

УДК 542.91:546.96+548.737

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$   
И  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$** 

© 2007 О.А. Плюснина, В.А. Емельянов\*, И.А. Байдина, И.В. Корольков, С.А. Громилов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 24 марта 2006 г.

Синтезированы и исследованы методами ИК спектроскопии, РСА, РФА и ТГА двойные комплексные соли  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$  (I) и  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$  (II). Кристаллические фазы I и II изоструктурны (пространственная группа  $Cmc2_1$ ) и имеют следующие кристаллографические характеристики:  $a = 8,106$ ,  $b = 18,190(3)$  Å,  $c = 8,097$  Å,  $V = 1194,0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 3,077$  г/см<sup>3</sup> (I) и  $a = 8,116$ ,  $b = 18,135$ ,  $c = 8,062$ ,  $V = 1186,5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,600$  г/см<sup>3</sup> (II). Продуктом термолиза I в инертной атмосфере и атмосфере водорода является твердый раствор замещения  $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$  с параметром ГЦК ячейки  $a = 3,856(3)$  Å. Термолиз II приводит к образованию двухфазных смесей ограниченных твердых растворов металлов с ГПУ на основе Ru и с ГЦК на основе Pd.

**Ключевые слова:** комплексная соль, рутений, платина, палладий, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, твердый раствор замещения.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время возрос интерес к новым источникам и аккумуляторам энергии на основе высокодисперсных металлических катализаторов, нанесенных на углеродный носитель [1]. Сплавы, содержащие металлический рутений, показывают повышенную электрохимическую активность и устойчивость по отношению к монооксиду углерода [2].

Для получения соединений-предшественников металлических сплавов лучше всего использовать такие комплексы, которые стабильны в условиях проведения синтезов. Едва ли не единственным классом соединений рутения, устойчивых к окислительно-восстановительным превращениям в водных растворах, являются нитрозокомплексы [3], наиболее устойчивые и наименее токсичные из них — нитрозоаммины [4].

В литературе имеются данные по исследованию двойных комплексных солей (ДКС), содержащих нитрозосоединения рутения [5, 6]. Установлено, что при термолизе на воздухе ДКС  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_6]$  [7],  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{RuNOCl}_5]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \cdot [\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  [8], конечными продуктами являются диоксид рутения и соответствующий металл. Термолиз ДКС на основе бескислородного катиона  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  [9] в гелии привел к получению мелкодисперсных смесей чистых металлов, в водороде — к смеси неравновесных, пересыщенных твердых растворов.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование физико-химических характеристик ДКС, содержащих в своем составе катион *транс*-нитрозогидроксотетраамминокомплекса рутения и анионы тетрахлорокомплексов Pt и Pd, а также исследование продуктов их термического разложения в инертной атмосфере и в атмосфере водорода.

\* E-mail: eva@che.nsk.su

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  и  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  синтезировали по методикам, описанным в работе [10]. ИК спектр рутениевого комплекса соответствовал опубликованному в работе [11], дифрактограммы всех соединений совпадают с приведенными в банке дифракционных данных для поликристаллов PDF [12].

Двойные комплексы **I** и **II** осаждали при комнатной температуре смешением 0,05 М растворов  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$  и  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (**I**) либо  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  (**II**). Выпавший осадок через 20 мин отфильтровывали, промывали минимальным количеством воды, спиртом (80 %), ацетоном, сушили на воздухе. Выход ДКС составляет 93—94 %.

Анализ на сумму металлов проводили восстановлением в водороде. Полученный металлический порошок выдерживали в токе гелия при 400 °С в течение 30 мин, после чего охлаждали и взвешивали. Для **I** найдено  $53,60 \pm 0,60$  %, для  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$  вычислено 53,54 %. Для **II** найдено  $44,70 \pm 0,02$  %, для  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$  вычислено 44,68 %.

ИК спектры поликристаллических образцов в таблетках KBr записывали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 в области 3800—400  $\text{cm}^{-1}$ .

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Структуры решены методом тяжелого атома, все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [13]. Атомы водорода заданы геометрически в идеализированных позициях. Уточнение проведено в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Кристаллографические характеристики и основные показатели уточнения представлены в табл. 1, координаты атомов с величинами эквивалентных тепловых колебаний — в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	<b>I</b>	<b>II</b>
Температура, К	293(2)	293(2)
$a, b, c, \text{Å}$	8,1064(14), 18,190(3), 8,0972(15)	8,1159(2), 18,1345(4), 8,0617(2)
Пространственная группа	$Cmc2(1)$	$Cmc2(1)$
$Z$	4	4
$V, \text{Å}^3$	1194,0(4)	1186,50(5)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,077	2,600
Коэффициент поглощения, $\text{мм}^{-1}$	13,844	3,669
$F(000)$	1016	888
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	2,24—34,99	3,74—26,01
Диапазон $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 11,$ $-13 \leq k \leq 28,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-9 \leq h \leq 10,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-9 \leq l \leq 6$
Число измеренных рефлексов	5778	3242
Число независимых рефлексов	2642 [ $R(\text{int}) = 0,0696$ ]	1006 [ $R(\text{int}) = 0,0278$ ]
Область съемки по $\theta$ , град.	34,99	24,98
Полнота сбора данных	96,5 %	98,9 %
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	
Число уточняемых параметров	73	77
$S$ -фактор по $F^2$	0,850	1,111
$R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0455$	$R1 = 0,0147$
	$wR2 = 0,0852$	$wR2 = 0,0339$
$R$ -фактор (все данные)	$R1 = 0,0648$	$R1 = 0,0155$
	$wR2 = 0,0877$	$wR2 = 0,0341$

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры ( $\text{Å}^2$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$
<b>I</b>				
Ru	0,5000	0,12216(4)	-0,21198(14)	0,0207(3)
Pt	0,0000	0,123021(19)	0,312637(16)	0,02559(15)
Cl(1)	0,2837(2)	0,12679(10)	0,3106(4)	0,0362(4)
Cl(2)	0,0000	0,07081(15)	0,0522(4)	0,0353(7)
Cl(3)	0,0000	0,17113(14)	0,5804(4)	0,0340(6)
N	0,5000	0,1854(5)	-0,3719(11)	0,027(2)
O	0,5000	0,2340(4)	-0,4652(11)	0,039(2)
O(1)	0,5000	0,0557(4)	-0,0209(9)	0,0308(19)
N(1)	0,3156(10)	0,0536(3)	-0,3095(9)	0,0349(17)
N(2)	0,3123(9)	0,1816(4)	-0,0927(9)	0,0350(16)
<b>II</b>				
Ru	0,0000	0,122376(15)	0,43789(4)	0,01629(12)
Pd	0,0000	0,378332(16)	0,41320(3)	0,02030(13)
Cl(1)	0,28285(10)	0,37296(4)	0,41652(15)	0,0315(2)
Cl(2)	0,0000	0,43118(6)	0,67376(16)	0,0302(3)
Cl(3)	0,0000	0,32922(5)	0,14451(17)	0,0285(3)
O	0,0000	0,23559(17)	0,6888(4)	0,0354(9)
N	0,0000	0,18628(17)	0,5993(4)	0,0206(8)
O(1)	0,0000	0,0550(2)	0,2487(6)	0,0274(9)
N(1)	-0,1825(4)	0,05349(12)	0,5356(4)	0,0273(6)
N(2)	0,1890(4)	0,18156(13)	0,3171(4)	0,0284(6)

Термическое разложение двойных комплексов исследовали на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых атмосферах (воздух, гелий). Навеску вещества (~100 мг) помещали в кварцевый тигель и нагревали со скоростью 10 °С/мин в токе гелия.

Рентгендифрактометрические исследования поликристаллов ДКС и продуктов их термолитза проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-SEIFERT-RM4 ( $R = 192$  мм,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Дифрактограммы ДКС полностью проиндексированы по данным исследования отобранных монокристаллов. Для уточнения параметров элементарных ячеек (далее ПЭЯ) продуктов термолитза использовали программу полнопрофильного уточнения PowderCell 2.4 [14] (профили пиков описывали асимметричной функцией Лоренца, область углов  $2\theta$  30—145°).

#### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Фазы **I** и **II** изоструктурны, их кристаллические структуры построены из комплексных катионов

$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$  (рис. 1) и комплексных анионов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  ( $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ). Координационный полиэдр рутения слегка искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся четыре атома азота. В обеих структурах расстояния до них лежат в узком интервале Ru—N 2,092—2,100 Å. Нитрозо- и гидроксогруппы, занимающие аксиальные позиции, а также атом Ru, лежат в плоскости  $m$ . Длины связей Ru—O и валентные углы Ru—N—O изменяются в пределах 1,954—1,963 Å, 170,6—172,2° соответственно. Отклонения валентных углов от 90° на атоме Ru не превышают 6,5°. Атом рутения смещен из экваториальной плоскости  $N_4$  в сторону NO-группы на 0,12 Å.

Геометрия комплексного катиона  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$  в ДКС (см. рис. 1 и табл. 3) практиче-

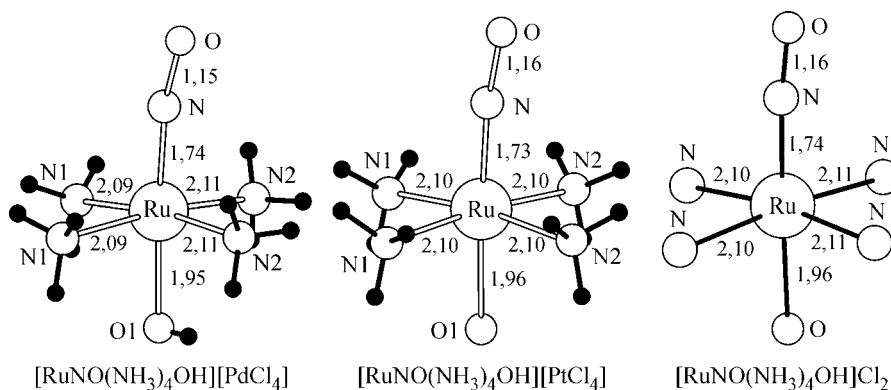


Рис. 1. Геометрия комплексного катиона  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+}$  в разных структурах

Т а б л и ц а 3

## Межатомные расстояния и валентные углы в ДКС I и II

I		II	
Расстояние	<i>d</i>	Расстояние	<i>d</i>
Pt—Cl(1)	2,3008(17)	Pd—Cl(1)	2,2978(9)
Pt—Cl(2)	2,313(3)	Pd—Cl(2)	2,3088(13)
Pt—Cl(3)	2,338(3)	Pd—Cl(3)	2,3420(14)
Ru—N	1,732(9)	Ru—N	1,742(3)
Ru—O(1)	1,963(7)	Ru—O(1)	1,954(4)
Ru—N(1)	2,100(7)	Ru—N(1)	2,092(3)
Ru—N(2)	2,101(7)	Ru—N(2)	2,110(3)
N—O	1,162(10)	N—O	1,149(4)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Cl(1)#—Pt—Cl(1)	176,49(10)	Cl(1)#—Pd—Cl(1)	174,96(4)
Cl(1)—Pt—Cl(2)	90,33(8)	Cl(1)—Pd—Cl(2)	90,40(3)
Cl(1)—Pt—Cl(3)	89,73(8)	Cl(1)—Pd—Cl(3)	89,69(3)
Cl(2)—Pt—Cl(3)	177,73(11)	Cl(2)—Pd—Cl(3)	177,83(4)
N—Ru—O(1)	176,4(4)	N—Ru—O(1)	177,00(19)
N—Ru—N(1)	96,5(3)	N—Ru—N(1)	96,67(11)
O(1)—Ru—N(1)	86,0(2)	O(1)—Ru—N(1)	85,44(13)
N(1)—Ru—N(1)#	90,7(4)	N(1)—Ru—N(1)#	90,19(16)
N(1)—Ru—N(2)#	173,4(3)	N(1)—Ru—N(2)#	172,88(11)
N—Ru—N(2)	90,1(3)	N—Ru—N(2)	90,36(10)
O(1)—Ru—N(2)	87,4(3)	O(1)—Ru—N(2)	87,58(13)
N(1)—Ru—N(2)	87,9(3)	N(1)—Ru—N(2)	87,85(10)
N(2)#—Ru—N(2)	92,8(4)	N(2)#—Ru—N(2)	93,27(15)
O—N—Ru	172,2(8)	O—N—Ru	170,6(3)

# Атом размножен элементом симметрии.

ски не отличается от таковой в исходной хлоридной соли [15]. Это находит отражение и в близости полос валентных колебаний связей Ru—NO, Ru—NH<sub>3</sub> и Ru—OH (табл. 4). Сдвиги валентных и деформационных колебаний NH<sub>3</sub> и OH в низкочастотную область в ИК спектрах ДКС связаны с образованием многочисленных водородных связей между амино- и гидроксо-группами и координированными хлорид-ионами.

Координационный квадрат комплексного аниона плоский в пределах 0,05 Å, зеркальная плоскость *m* проходит через атомы Pt(Pd), Cl(2) и Cl(3). Расстояния Pt—Cl лежат в интервале 2,301—2,338 Å (в K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> — 2,309 Å [ICSD, N 60110] [16]). Длины связей Pd—Cl изменяются в более широком интервале 2,298—2,342 Å (в K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> — 2,298 Å [17]).

Проекция структуры II вдоль направления Z приведена на рис. 2. Квадратная координация центральных атомов в обоих анионах дополняется до 4+1 атомами кислорода нитрозогрупп на одинаковом расстоянии Pd(Pt)...O 3,44 Å. Кратчайшие расстояния Ru...Pd(Pt) равны 4,64 Å.

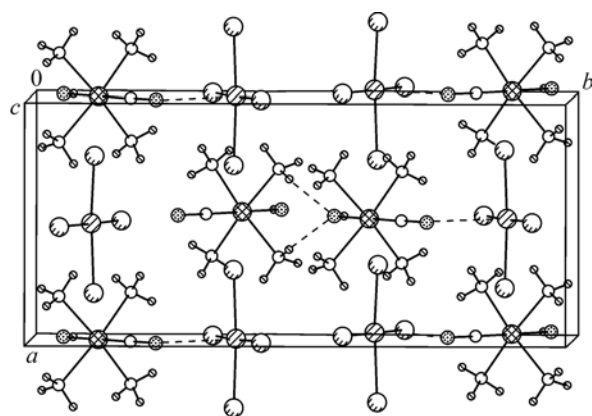
## ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 3, а представлена термогравиграмма I в атмосфере гелия. Разрушение комплекса начинается при температуре 250 °С и происходит в три плохо разделенные ступени с несимметричными максимумами эндотермических эффектов при 265, 303 и 366 °С. Мы исследовали продукт, полученный нагреванием исходного комплекса до 315 °С и медленным охлаждением

Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах соединений I и II и промежуточных продуктов термоллиза в атмосфере гелия

Отнесение	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH] Cl <sub>2</sub> [11]	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH] [PtCl <sub>4</sub> ]	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH] [PdCl <sub>4</sub> ]	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] (продукт термоллиза I)	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] (продукт термоллиза II)	[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ] [19]
$\nu(\text{OH})$	3465	3492	3487	—	—	—
$\nu(\text{NH}_3)$	3250	3304	3302	3291	3285	3300
		3262	3260			3252
$\nu(\text{NO})$	3080	3185	3184	3198	3182	3210
		1860	1854			1893
$\delta_d(\text{NH}_3)$	1850	1631	1632	1626	1618	1618
$\delta_s(\text{NH}_3)$	1525	1562	1562	1535	1541	1560
		1320	1319			
$\rho(\text{NH}_2) ?$	1290	1298	1298	1292	1290	1290
		—	—			
$\delta(\text{OH})$	965	1017	1019	—	—	—
$\rho(\text{NH}_3)$	848	831	824	817	797	801
		—	—	787	767	767
$\nu(\text{Ru—NO})$	628	636	638	608	608	612
		626	608			
$\delta(\text{Ru—NO})$	591	592	593	588	587	591
		565	573			
$\nu(\text{Ru—OH})$	495	480	481	488	486	486
$\nu(\text{Ru—NH}_3)$	473					

до комнатной температуры в атмосфере гелия. На дифрактограмме продукта часть дифракционных отражений относится к металлической платине. Уточнение ПЭЯ исключает вхождение рутения в ее кристаллическую структуру. Помимо этого, продукт содержит вторую фазу, которая индицируется по данным монокристалльного исследования *транс*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], опубликованным нами в [18]. ИК спектр продукта в основном соответствует приведенному в работе [19] для этого комплекса (табл. 4). Отметим, что это соединение является одним из наиболее устойчивых комплексов нитрозорутения и образуется при термоллизе [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][RuNOCl<sub>5</sub>] (225 °С [8]), [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (260 °С [20]), [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub> (310 °С [21]) и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[RuNOCl<sub>5</sub>] (320—330 °С [22]). Потеря массы по отношению к исходному соединению I составила 15,9 % (рассчитано на [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] + Pt 15,6 %).



Таким образом, при нагревании I в интервале температур 250—330 °С в инертной атмосфере во внутренней сфере рутения происходит замещение двух молекул аммиака и гидроксогруппы тремя хлорид-ионами, доно-

Рис. 2. Фрагмент структуры, схема кратчайших водородных связей и дополнительная координация атомов палладия (4+1) в структуре [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH][PdCl<sub>4</sub>]

Рис. 2. Фрагмент структуры, схема кратчайших водородных связей и дополнительная координация атомов палладия (4+1) в структуре [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH][PdCl<sub>4</sub>]

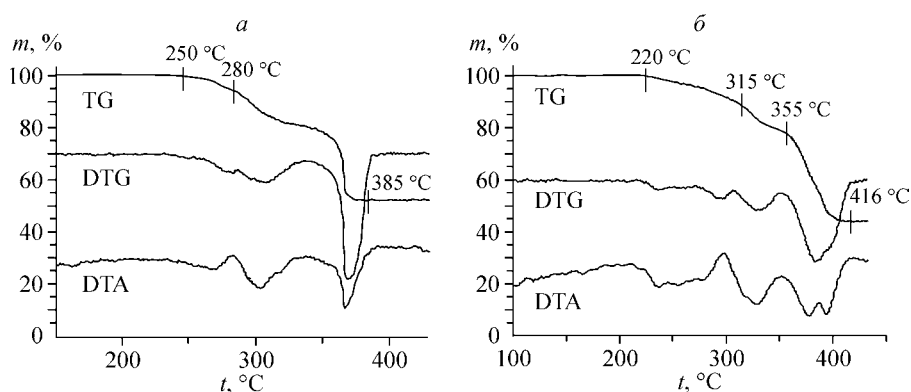
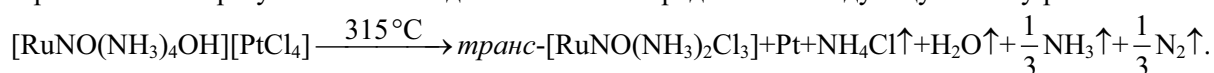


Рис. 3. Термогравиметрические кривые I (а) и II (б) в атмосфере гелия

ром которых является тетрахлоороплатинат-ион. Платина при этом восстанавливается выделяющимся аммиаком, продуктом окисления которого в этих условиях обычно является молекулярный азот. По результатам исследования можно предложить следующую схему разложения:



Последняя стадия термолитиза I (330—385 °C) протекает с наиболее выраженным эндотермическим эффектом. По данным РФА, конечным продуктом разложения является однофазный твердый раствор замещения  $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$  (потеря массы составила 46,8 %, рассчитано на сумму металлов 46,5 %). Такой же твердый раствор получается и при нагревании I в токе водорода. Согласно фазовой диаграмме Pt—Ru [23], полученная фаза попадает в область ограниченных твердых растворов, построенных на основе ГЦК ячейки Pt. На рис. 4 приведена дифрактограмма продукта, полученного при восстановлении I в токе водорода при 1000 °C (растворимость Ru в Pt при 1000 °C может достигать 62 %). Полнопрофильное уточнение (использована функция Лоренца,  $R_p = 6,2\%$ ) привело к параметру  $a = 3,856(3) \text{ \AA}$ . Это значение ПЭЯ для  $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$  близко к  $a = 3,8636 \text{ \AA}$ , измеренному для фазы  $\text{Pt}_{0,48}\text{Ru}_{0,52}$ , полученной нагреванием смеси  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  до 250 °C в  $\text{H}_2/\text{Ar}$  [24]. В этой работе был получен мелкодисперсный порошок с размерами области когерентного рассеяния около 150 Å (полуширина рефлекса (111)  $2,5^\circ 2\theta$ ). В нашем образце полуширина рефлекса (111) составляет  $0,15^\circ 2\theta$ , что сравнимо с аналогичной величиной эталона. Это не позволяет провести точную оценку размера ОКР, но свидетельствует о значительно большем совершенстве кристаллов. В обоих случаях значения  $V/Z$  (объем, приходящийся на один атом) неплохо укладываются на прямую, соединяющую эти величины для чистых металлов (врезка на рис. 4).

Термолитиз соединения II в атмосфере гелия в целом протекает схожим образом (см. рис. 3, б), однако при детальном анализе можно заметить несколько существенных отличий на кривых ДТА I и II. Первая ступень потери массы начинается при более низкой температуре 220 °C и не дает выраженного максимума эндотермического эффекта (интервал 230—277 °C). Вторая стадия протекает приблизительно в том же интервале температур 300—350 °C, что и для I, но максимум эффекта наблюдается при 327 °C (на кривой ДТА I при этой температуре проявляется плечо). Продукт, полученный нагреванием исходного комплекса до 315 °C и медленным охлаждением до комнатной температуры в атмосфере гелия, содержит фазы металлического палладия и *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , что в принципе подтверждают и данные ИК спектроскопии (см. табл. 4). Однако ИК спектр этого продукта содержит "лишнюю" линию  $1068 \text{ см}^{-1}$  средней интенсивности. Потеря массы по отношению к исходному соединению II составила 19,6 %, что несколько больше, чем рассчитано на  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3] + \text{Pd}$  (18,6 %). Это позволяет предположить, что приготовленный образец содержит продукты дальнейшего распада *транс*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ , не обнаруженные нами в процессе термолитиза соединения I.

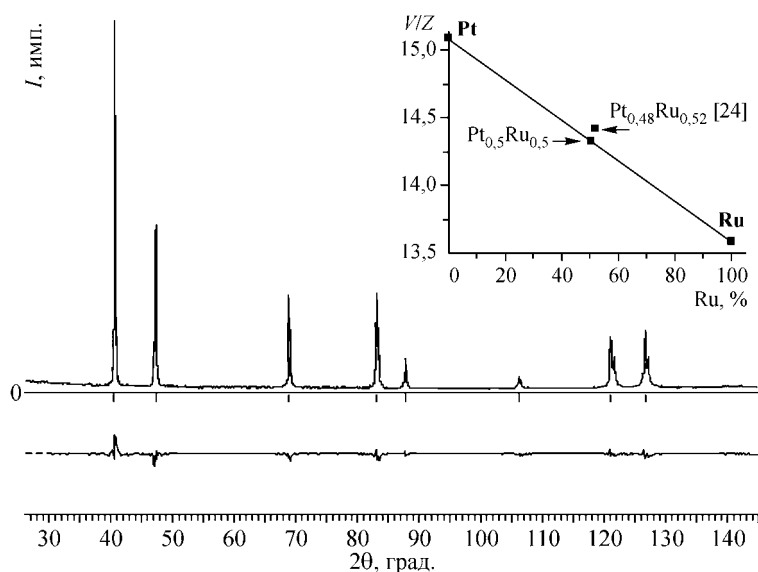


Рис. 4. Дифрактограмма твердого раствора  $Pt_{0,5}Ru_{0,5}$ , полученного при термоллизе  $[RuNO(NH_3)_4OH][PtCl_4]$  ( $H_2$ ,  $1000\text{ }^\circ C$ ).

На врезке приведена зависимость параметра  $V/Z$  от состава фазы. Внизу показана разностная кривая, полученная в результате полнопрофильного уточнения

Действительно, разложение диаминокомплекса нитрозорутения в смеси с палладием на первый взгляд принципиально отличается от его разложения в смеси с платиной. Оно протекает в две ступени с максимумами эндотермических эффектов при  $378$  и  $395\text{ }^\circ C$ . Согласно [18], соединение *транс*- $[RuNO(NH_3)_2Cl_3]$  в атмосфере гелия также разлагается в две ступени, образуя при  $367\text{ }^\circ C$   $[RuNOCl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$ , а при  $401\text{ }^\circ C$  — эквимольную смесь  $Ru + RuO_2$ . Одной из наиболее интенсивных полос в ИК спектре полиамидодихлоронитрозорутения является линия крутильных колебаний амидогрупп  $1068\text{ см}^{-1}$ , которая обнаруживается и в ИК спектре нашего промежуточного продукта, представляющего в основном *транс*- $[RuNO(NH_3)_2Cl_3]$ . Таким образом, можно утверждать, что в присутствии палладия на первой стадии разложения диаминокомплекса нитрозорутения также образуется соединение  $[RuNOCl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$ . Однако, по сравнению с термоллизом индивидуального *транс*- $[RuNO(NH_3)_2Cl_3]$ , интервал между ступенями оказался заметно сужен, а в присутствии платины (см. рис. 3, а) эти ступени совсем не разделяются. Тем не менее, положение максимума и наличие плеча на кривой ДТА I в интервале температуры  $366\text{—}385\text{ }^\circ C$  позволяют полагать, что разложение диамина нитрозорутения в смеси с платиной протекает по тому же механизму, как и в смеси с палладием.

Металлический сплав состава  $Pd_{0,5}Ru_{0,5}$ , согласно фазовой диаграмме  $Pd\text{—}Ru$  [23], попадает в двухфазную область. Нам также не удалось получить твердый раствор этого состава — по данным РФА продуктами разложения II в атмосфере He ( $450\text{ }^\circ C$ ) являются две металлические фазы с параметрами элементарных ячеек, близкими к чистым Ru и Pd. Аналогичный результат мы получили при термоллизе этого комплекса в атмосфере водорода при  $250\text{ }^\circ C$ .

Весьма любопытным является тот факт, что конечными продуктами термоллиза I и II в атмосфере гелия являются металлические порошки, в то время как в отсутствие фазы платины или палладия соединение  $[RuNOCl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$  дает смесь рутения и его диоксида. Это означает, что платина и палладий, образующиеся на более ранней стадии термоллиза, являются катализаторами разложения комплекса  $[RuNOCl(\mu-NH_2)(\mu-Cl)]_n$  по иному пути, приводящему к восстановлению рутения, а не к его диспропорционированию. Отметим, что разложение ДКС  $[RuNO(NH_3)_4OH][PdCl_4]$  на воздухе, проведенное в [8], привело к образованию металлического палладия и диоксида рутения.

Авторы выражают благодарность М.А. Ильину за консультации по нитрозоамминокомплексам рутения, П.Е. Плюснину за помощь при проведении термических исследований и Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурного исследования монокристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. – 2001. – **1**, N 1. – P. 5 – 39.
2. Pozio A., Silva R.F., Franchesco M.D. et al. // Electrochim. Acta. – 2002. – **48**. – P. 255.
3. Емельянов В.А., Храненко С.П., Беляев А.В. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 3. – С. 404 – 410.
4. Clarke M.J. // Coord. Chem. Rew. – 2002. – **232**. – P. 69 – 93.
5. Сеницын Н.М., Кокунова В.Н., Светлов А.А. // Журн. неорган. химии. – 1982. – **27**, № 9. – С. 2335 – 2342.
6. Сеницын Н.М., Кокунова В.Н., Светлов А.А. // Там же. – 1988. – **33**, № 9. – С. 2340 – 2346.
7. Сеницын Н.М., Кокунова В.Н., Новицкий Г.Г. // Там же. – 1985. – **30**, № 11. – С. 2870 – 2875.
8. Кокунова В.Н., Кравченко В.В. // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 9. – С. 686 – 689.
9. Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2002. – **47**, № 11. – С. 1812 – 1816.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / под ред. И.И. Черняева – М.: Наука, 1964.
11. Mercer E.E., McAlister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. – 1966. – **5**, N 11. – P. 1881 – 1886.
12. The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File 2001 (ICDD/JCPDS PDF 2001).
13. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany: University of Göttingen, 1997.
14. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **9**. – P. 301 – 303.
15. Bottomley F. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1974. – **15**. – P. 1600 – 1605.
16. Ohba S., Sato S., Saito Y. // Acta Crystallogr. B. – 1983. – **39**. – P. 49 – 53.
17. Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 1994. – **39**, № 12. – С. 2017 – 2021.
18. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А., Корольков И.В. // IV Национ. кристаллохимич. конф.: Тез. докл. – Черноголовка, 2006. – С. 159 – 160.
19. Светлов А.А., Сеницын Н.М., Кравченко В.В. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **32**, № 4. – С. 953 – 960.
20. Сеницын Н.М., Светлов А.А. // Координац. химия. – 1977. – **3**, № 4. – С. 593 – 598.
21. Сеницын Н.М., Светлов А.А. // Там же. – 1976. – **2**, № 10. – С. 1381 – 1395.
22. Сеницын Н.М., Светлов А.А., Брыкова Н.В. // Там же. – 1976. – **2**, № 5. – С. 662 – 670.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т. 3, кн. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 2001.
24. Chu D., Gilman S. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – **143**, N 5. – P. 1685 – 1690.