

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.76+546.92:546.06

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
В СИСТЕМЕ  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^1$

© 2020 г. Е. В. Фесик<sup>a, \*</sup>, Т. М. Буслаева<sup>a</sup>, Л. С. Тарасова<sup>b</sup>, В. П. Сиротинкин<sup>c</sup>

<sup>a</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Изучено термическое взаимодействие в системе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  ( $\text{Pt} : \text{W} = 1 : 2$ ) в атмосфере аргона, которое начинается при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ , протекает через ряд последовательных стадий и завершается при  $450^\circ\text{C}$ . Методами ТГ, ДТА, масс-спектрометрии, РФА, РФЭС и элементного анализа исследованы промежуточные продукты, образующиеся в твердой и газовой фазе. Конечный твердый продукт, полученный при  $542$  и  $550^\circ\text{C}$ , представлен твердым раствором на основе платины  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  с параметром ячейки  $a = 3.9261(6)$  и  $3.9262(3)$  Å соответственно, а также оксидными фазами вольфрама – гексагональной  $h\text{-WO}_3$  и моноклинной  $m\text{-WO}_3$ . Предложена реакция, описывающая взаимодействие компонентов в рассматриваемой системе. Полученные результаты могут быть положены в основу способов приготовления катализаторов на основе платины и вольфрама для различных химических процессов.

**Ключевые слова:** платина, вольфрам, биметаллические системы, порошки, твердые растворы

**DOI:** 10.31857/S0044457X20100050

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические сплавы на основе платины и вольфрама известны как катализаторы селективного каталитического восстановления водорода, окисления пропана, изомеризации *n*-гептана и др. процессов [1–4]. Их получают обычно методом “сухой” и/или “влажной” пропитки оксидного носителя растворами соединений-предшественников с последующей сушкой и прокаливанием в инертной, восстановительной или воздушной среде [1–4]. Изучение термических превращений соединений-предшественников и смесей прекурсоров имеет большое значение для установления возможности получения твердых продуктов разного состава и определения структуры, свойств, степени дисперсности [5–7].

В литературе имеются примеры изучения термолитиза соединений, представляющих собой соли комплексных аммиакатов платины и палладия с оксоанионами переходных металлов состава

$[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{M}'\text{O}_4]_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}; \text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$ ) [8, 9]. В частности, установлено, что термолитиз  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$  в атмосфере водорода приводит к образованию твердого раствора на основе платины  $\text{Pt}_{0.35}\text{Re}_{0.65}$  [8], а на воздухе в интервале температур  $370\text{--}444^\circ\text{C}$  – к образованию металлической платины [9]. В случае комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReO}_4]_2$  в атмосфере гелия до  $500^\circ\text{C}$  образуются  $\text{Pd}^0$  и аморфные оксиды рения, в атмосфере водорода выше  $300^\circ\text{C}$  – твердый раствор  $\text{Pd}_{0.33}\text{Re}_{0.67}$ . При нагревании  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$  происходит интенсивный окислительно-восстановительный процесс (тепловой взрыв) при  $\sim 200^\circ\text{C}$  с образованием рентгеноаморфных продуктов и в инертной, и в восстановительной атмосфере [8, 9]. Отмечено, что последующая выдержка продуктов термического разложения в инертной или восстановительной атмосфере при  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  не сопровождается их кристаллизацией. Согласно [10], при термическом разложении вольфраматов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$  в присутствии восстановителя (LiH) в атмосфере гелия при  $1273\text{ K}$  образуются сплавы Pd-W.

<sup>1</sup> Статья публикуется по итогам XXII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019, ИОНХ РАН, МИРЭА).

В продолжение проводимых нами исследований взаимодействия комплексных аммиаатов платины(II) и палладия(II) с аммонийными солями кислородсодержащих кислот элементов IV группы – моно- и дихроматами аммония [11–13] в настоящей работе мы поставили задачу выявить особенности взаимодействия в системе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  ( $\text{Pt} : \text{W} = 1 : 2$ ) в атмосфере аргона в интервале температур от 50 до 600°C и возможность получения металлических фаз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений в работе использовали  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированный из платинохлористоводородной кислоты (ТУ 2612-059-00196533-2002, ОАО “Красцветмет” им. В.Н. Гулидова) по методике [14], и коммерческий препарат  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., CAS 11120-25-5).

К смеси навесок исходных соединений, взятых в заданном соотношении, добавляли минимальное количество дистиллированной воды и тщательно перемешивали в выпарительной чашке. Затем смесь сушили до постоянной массы при температуре  $100 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Термогравиметрический анализ рассматриваемой смеси выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Образцы приготовленных смесей помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в токе аргона (40 мл/мин). Промежуточные продукты термического разложения для изучения их фазового и химического состава получали в проточном кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь, в токе аргона со скоростью 40 мл/мин при температурах, соответствующих эндо- и экзоэффектам на термограммах.

Рентгенограммы снимали на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием монохроматического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с длиной волны 1.54056 Å и линейной коррекцией длины волны 1.54433 Å (сканирование с шагом  $0.02^\circ$ , время набора импульсов 3 с, интервал углов  $2\theta = 5^\circ-80^\circ$ ). Для идентификации образовавшихся фаз проводили рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием автоматизированной базы данных Rspdfwin PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы Dicvol04 [15].

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) исследуемых порошков получали на рентгенофотоэлектронном спектрометре Omicron ESCA+ при возбуждении монохроматическим Al-излуче-

нием с энергией 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт. Давление в камере анализатора не превышало  $10^{-9}$  Торр. Энергия анализатора составляла 20 эВ. Положение линий элементов, входящих в состав поверхностного слоя, стандартизовали по пику C1s остаточных углеводородных загрязнений при получении порошков и из атмосферы, энергию связи которой принимали равной 285.0 эВ [16].

Элементный состав продуктов термолитиза смеси устанавливали, используя энергодисперсионный микроанализатор Analysis Station JED-2300 (JEOL Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Элементный CHNS-анализ проводили на элементном анализаторе Flash EA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A., Италия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термические свойства  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  хорошо изучены, и известно [5, 17], что в атмосфере гелия соединение термически устойчиво до 200°C, а в диапазоне температур 300–350°C  $\text{Pt}^{2+}$  восстанавливается до металлического состояния даже на воздухе.

Сведения о поведении вольфрамата  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при нагревании в разных атмосферах неоднозначны. С одной стороны, согласно [18], в атмосфере водорода он разлагается до металла с небольшими примесями оксидных фаз, с другой – приводятся данные о термическом разложении указанной соли на воздухе и в инертной атмосфере до оксида вольфрама(VI) [19–21]. По утверждению авторов [19–21], на воздухе образуется стехиометрический оксид вольфрама, а в атмосфере инертного газа – аммоний-оксидная бронза, которая далее переходит в суб-оксид вольфрама. В процессе разложения вода и аммиак выделяются в несколько этапов с различными стехиометрическими соотношениями [21].

Исходя из вышеизложенного, мы сочли целесообразным прежде, чем исследовать термическое взаимодействие в системе, обратиться к рассмотрению поведения исходной соли вольфрама  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}^2$  в процессе нагревания в инертной атмосфере. Полученная термограмма и масс-спектры продуктов в газовой фазе приведены на рис. 1.

На кривой ДСК наблюдаются три эндоэффекта с максимумами при 134.2, 210.7, 286.3°C и два экзоэффекта при 429.5 и 561.4°C (рис. 1а). Общая

<sup>2</sup> В дальнейшем будем представлять состав соли как  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Содержание водорода во взятом препарате составляет 1.47% (рассчитанное на три молекулы гидратной воды – 1.48%). Однако в соответствии с существующими представлениями [22, 23], протон входит в пустоты кристаллической структуры.

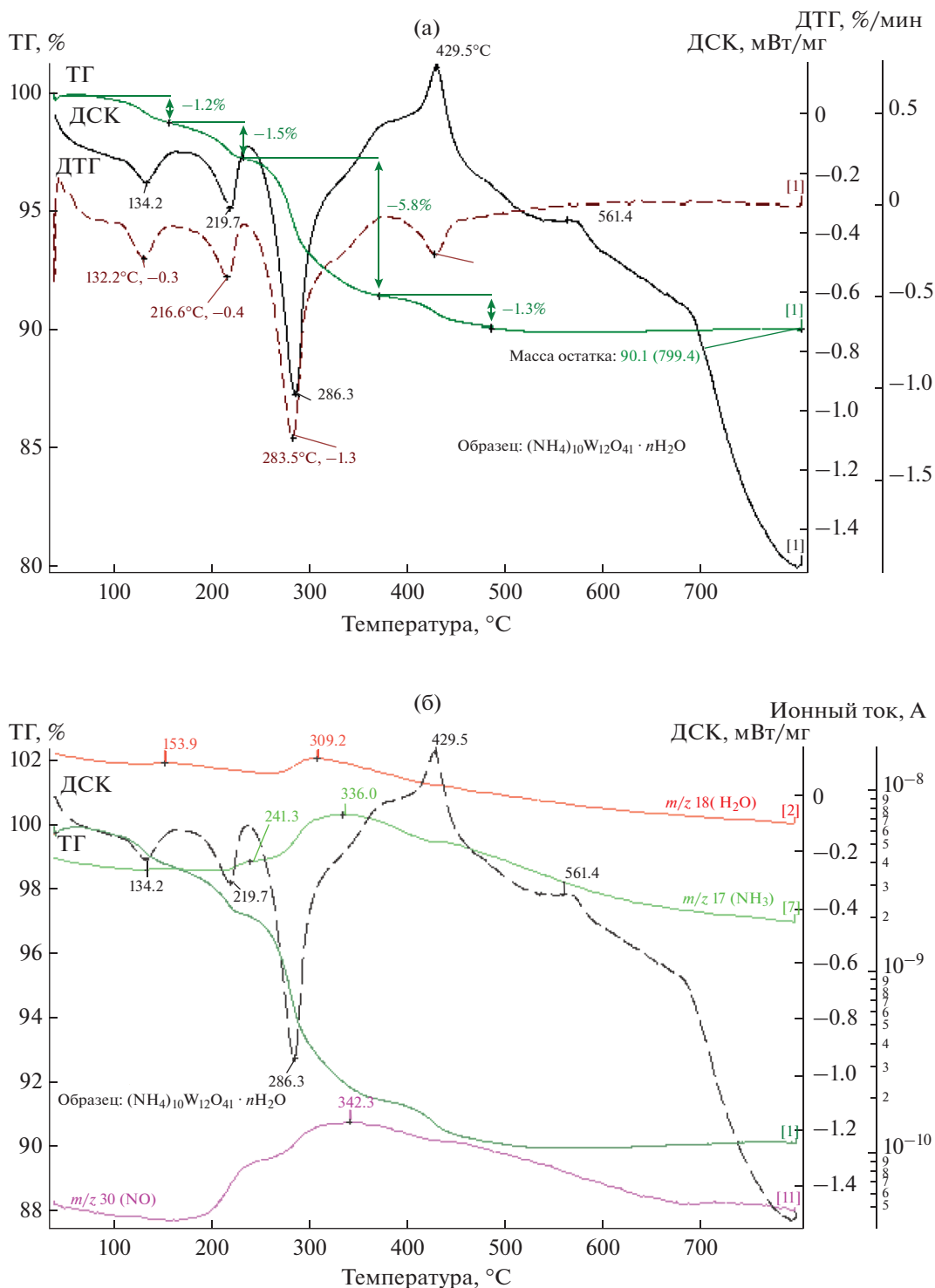
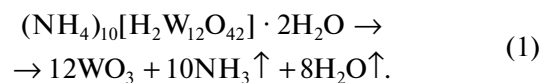
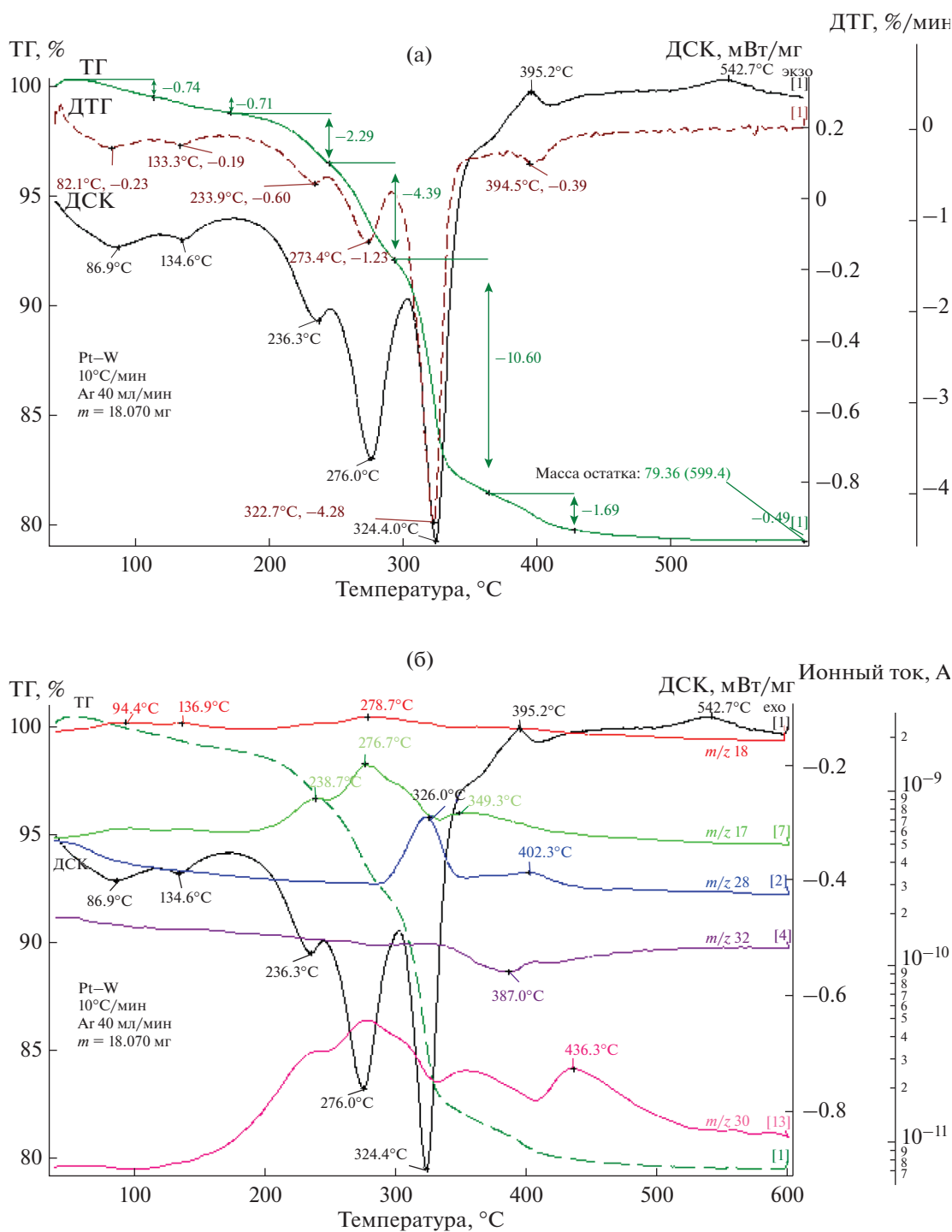


Рис. 1. Термограмма  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и масс-спектры продуктов газовой фазы (б) в атмосфере аргона.

потеря массы образца составляет 9.9% ( $\Delta m_{\text{теор}} = 10.1\%$ ). Масса остатка составляет 90.1% ( $\Delta m_{\text{теор}} = 89.9\%$ ), что соответствует превращению  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{WO}_3$ . Разложение  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть описано уравнением (1):



Термограмма системы  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  и масс-спектры продуктов газовой фазы в аргона представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Термограмма системы [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] (а) и масс-спектры продуктов газовой фазы (б) в атмосфере аргона.

На кривой ДТГ выделяются шесть ступеней потери массы, которые сопровождаются семью эндотермическими эффектами на кривой ДСК, аналогично (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (рис. 2а). Очевидно, что термическая устойчивость системы [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] определяет-

ся (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] · 2H<sub>2</sub>O, поскольку, как и в случае индивидуального соединения, разложение начинается после 135°С, а формирование конечного продукта завершается при 450°С.

Данные термического и масс-спектрометрического анализа системы [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>–

**Таблица 1.** Данные термического и масс-спектрометрического анализа системы [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] (Pt : W = 1 : 2) и предполагаемые брутто-составы промежуточных твердых продуктов

Стадия	t, °C	t-эффект, °C		Δm, %		m/формула	Брутто-состав	
		ДТГ*	ДСК	эксп	теор		газовая фаза	твердая фаза
1	50–200	“–” 82.1	“–” 86.9	1.45	1.42	18/H <sub>2</sub> O	4H <sub>2</sub> O	Pt <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>38</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>34</sub> H <sub>106</sub>
		“–” 133.3	“–” 134.6					
2	200–300	“–” 233.9	“–” 236.3	6.68	6.86	17/NH <sub>3</sub>	12NH <sub>3</sub>	Pt <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>30</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>22</sub> H <sub>54</sub>
		“–” 273.4	“–” 276.0			18/H <sub>2</sub> O	8H <sub>2</sub> O	
3	300–600	Σ Δm <sub>1-2</sub>		8.1	8.3			Pt <sub>6</sub> W <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub>
		“–” 322.7	“–” 324.4	12.8	12.8	17/NH <sub>3</sub>	8NH <sub>3</sub>	
		“–” 394.5	“+” 395.2			18/H <sub>2</sub> O	15H <sub>2</sub> O	
			“+” 542.7			28/N <sub>2</sub>	7N <sub>2</sub>	
						32/O <sub>2</sub>	3/2O <sub>2</sub>	
		Σ Δm <sub>2-3</sub>		20.9	21.1			
		m тв. остатка		79.1	78.9			

\* Знаки “–” и “+” обозначают эндо- и экзотермические эффекты соответственно.

(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>] и предполагаемые брутто-составы промежуточных твердых продуктов приведены в табл. 1.

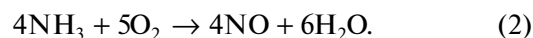
На первой и второй ступенях при незначительной потере массы происходит удаление четырех молекул H<sub>2</sub>O (Δm<sub>эксп</sub> = 1.45%, Δm<sub>теор</sub> = 1.42%). На кривой ДСК фиксируются эндоэффекты с соответствующими максимумами при температурах 89 и 137°C, а в масс-спектрах (рис. 2б) – сигналы воды.

Третья и четвертая ступени в интервале температур 150–300°C плохо разделены, сопровождаются двумя минимумами на кривой ДТГ при 234 и 273°C и двумя эндоэффектами на кривой ДСК с максимумами при 236 и 276°C. По данным масс-спектрометрии, в газовой фазе в указанном температурном интервале обнаруживаются сигналы аммиака и воды. Потеря массы здесь составляет Δm<sub>эксп</sub> = 6.68% (вычислено Δm<sub>теор</sub> = 6.86%), что соответствует удалению 12NH<sub>3</sub> и 8H<sub>2</sub>O.

Мы полагаем, что сдвоенный эндоэффект может указывать на образование новых фаз и существование в промежуточном продукте дегидратированного вольфрамата и промежуточных оксидов вольфрама, а также на протекание параллельных процессов, например на лигандную перегруппировку в комплексе платины(II).

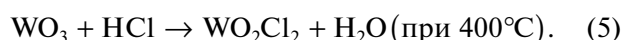
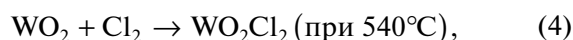
На последней ступени в интервале температур 300–500°C происходит окончательное формирование конечного продукта, сопровождаемое резкой потерей массы 12.8% (Δm<sub>теор</sub> = 12.8%) с максимумами эндо- и экзоэффектов при 324 и 395°C соответственно и удалением 8NH<sub>3</sub>, 15H<sub>2</sub>O, 7N<sub>2</sub> и 3/2O<sub>2</sub>.

В масс-спектрах продуктов газовой фазы присутствует NO (m/z = 30), образующийся при окислении аммиака по уравнению (2):



Этот факт хорошо согласуется с ранее полученными данными для систем [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (M = Pt, Pd) [11–13].

В то же время обращает на себя внимание отсутствие в масс-спектрах газовой фазы сигналов хлорсодержащих продуктов (Cl<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub>, HCl), что отличает рассматриваемую систему от описанных в работах [11–13]. Образование WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> здесь возможно по уравнениям (4) и/или (5) [23]:



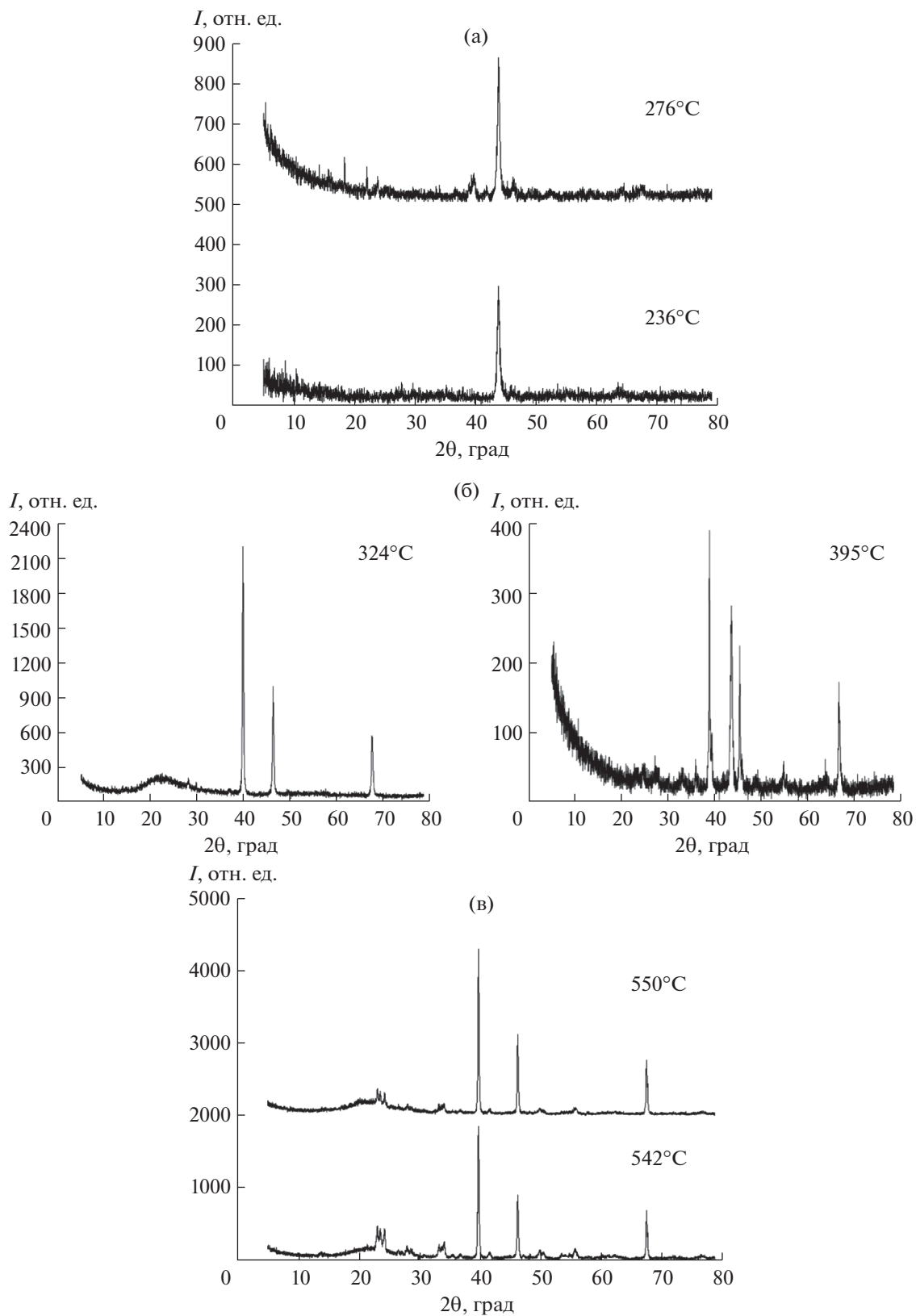
Вероятнее всего, WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на воздухе превращается в WO<sub>3</sub> [23]<sup>3</sup>.

Общая потеря массы составляет 20.9% (Δm<sub>теор</sub> = 21.1%), масса твердого остатка – 79.1% (Δm<sub>теор</sub> = 78.9%), содержание металлов в смеси – 66.9%, вычисленная масса остатка (6Pt + 6W + 6WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) – 78.9%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 1).

По данным элементного анализа, состав конечного продукта, полученного в аргоне при 550°C, описывается формулой Pt<sub>0.29</sub>W<sub>0.32</sub>O<sub>0.38</sub>. Содержание кислорода в образце, вероятно, указывает на присутствие в нем оксидных фаз вольфрама.

Дифрактограмма продукта термолитизации смеси при температуре 236°C содержит один пик с d = 2.07 (рис. 3а). РФА позволяет предположить, что в образце содержится метастабильная кубиче-

<sup>3</sup> Отсутствие хлоридных фаз подтверждается и РФА.



**Рис. 3** Рентгенограммы твердых продуктов взаимодействия в системе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  ( $\text{Pt} : \text{W} = 1 : 2$ ) в аргоне при  $236$  и  $276^\circ\text{C}$  (а),  $324$  и  $395^\circ\text{C}$  (б),  $542$  и  $550^\circ\text{C}$  (в).

ская фаза  $\beta\text{-W}$ , которая, вероятно, стабилизируется за счет вхождения в структуру некоторого количества атомов Pt. О возможности получения химическими методами фазы  $\beta\text{-W}$  при температурах ниже  $650^\circ\text{C}$  и необходимости присутствия некоторого количества примесных атомов для стабилизации структуры упоминается в работах [24, 25].

Согласно данным РФА, твердый продукт при температуре  $276^\circ\text{C}$  имеет в составе стабилизированную некоторым количеством атомов Pt кубическую фазу  $\beta\text{-W}$ , *trans* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и кубический твердый раствор на основе платины  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с  $a = 3.935(7) \text{ \AA}$  (рис. 3а). Промежуточный твердый продукт, полученный при температуре  $324^\circ\text{C}$ , представлен кубическим твердым раствором на основе платины  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с  $a = 3.9252(1) \text{ \AA}$  и оксидной фазой  $\text{WO}_3$  (рис. 3б).

Несмотря на то, что радиус W ( $r(\text{W}) = 1.40 \text{ \AA}$ ) несколько больше радиуса Pt ( $r(\text{Pt}) = 1.38 \text{ \AA}$ ) [26], параметр ячейки образовавшегося твердого раствора  $a = 3.9252(1) \text{ \AA}$  меньше параметра ячейки полученной в этих же условиях чистой платины Pt ( $a = 3.935(4) \text{ \AA}$ ). Подобное изменение параметра ячейки в твердых растворах  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  типично для таких сплавов [27].

В продукте, полученном при  $395^\circ\text{C}$ , присутствуют упорядоченные интерметаллические фазы  $\text{Pt}_x\text{W}_y$  (рис. 3б), что не противоречит литературным данным [28]. Следует отметить, что представленные результаты по фазовому составу продуктов реакций при  $236\text{--}395^\circ\text{C}$  вследствие присутствия аморфных составляющих и плохо закристаллизованных фаз во многом носят предположительный характер и требуют в дальнейшем более детального исследования.

В продуктах, полученных при  $542$  и  $550^\circ\text{C}$ , сохраняются кубические твердые растворы на основе платины  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с  $a = 3.9261(6)$  и  $3.9262(3) \text{ \AA}$  соответственно, гексагональная  $h\text{-WO}_3$  и моноклинная  $m\text{-WO}_3$  оксидные фазы (рис. 3в).

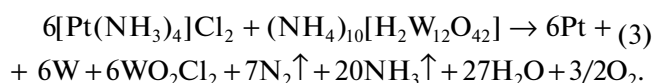
Исследование образцов методом РФЭС позволило выявить на поверхности металлические состояния платины  $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 71.8 \text{ эВ}$  и вольфрама  $E_{\text{св}}(\text{W}4f_{7/2}) = 31.0 \text{ эВ}$  [16]. Хотя линии спектра уширены как в случае платины, так и в случае вольфрама, выделить два или более состояний платины и вольфрама было бы некорректно по причине слабой интенсивности сигнала и неразрешенности линии.

Наблюдаемый пик кислорода  $\text{O}1s$  имеет сложную структуру и состоит из нескольких компонент:  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530.8, 532.1$  и  $533.3 \text{ эВ}$ . Первая компонента относится к кислороду в составе оксидов, а вторая и третья – к гидроксильной группе и воде соответственно, присутствие которых

на поверхности образца, возможно, объясняется адсорбцией воды из воздуха при подготовке образца к анализу.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что общая интенсивность линий  $\text{Pt}4f_{7/2}$  и  $\text{W}4f_{7/2}$  в спектрах образца достаточно низкая и соответствует концентрации платины и вольфрама  $0.12$  и  $0.01 \text{ ат. \%}$  соответственно. Такая низкая интенсивность линий  $\text{Pt}4f_{7/2}$  и  $\text{W}4f_{7/2}$  может быть обусловлена образованием крупных агрегатов (или частиц) платины и/или твердого раствора Pt-W. Вольфрам, не вошедший в состав твердого раствора, находится в виде оксидов, что подтверждается данными РФА.

Анализ данных, полученных в настоящей работе, дает основание предположить, что термическое взаимодействие в системе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  может быть описано уравнением (5):



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукт взаимодействия в системе  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$  ( $\text{Pt} : \text{W} = 1 : 2$ ) в атмосфере аргона при  $550^\circ\text{C}$  представлен тремя фазами: твердыми растворами на основе платины  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  с параметром ячейки  $a = 3.9261(6)$  и  $3.9262(3) \text{ \AA}$  (для Pt  $a = 3.935(4) \text{ \AA}$ ), а также гексагональным  $h\text{-WO}_3$  и моноклинным  $m\text{-WO}_3$ . Образование твердого раствора  $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$  указывает на возможность восстановления ионов  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  аммиаком до металлического состояния в присутствии  $\text{Pt}^{2+}$  в инертной атмосфере, что согласуется с ранее полученными нами данными [11, 13].

Эти результаты могут быть положены в основу способов приготовления катализаторов на основе платины и вольфрама для различных химических процессов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РГУ-МИРЭА по инициативному проекту ИТХТ-123.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 8. P. 718. [Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Ново-

- торцев В.М.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.]  
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432?locatt>
2. *Zhang X., Wang X., Zhao X. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. № 15. P. 419.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.030>
  3. *Wu X., Zhou Zh., Weng D. et al.* // J. Environ. Sci. 2012. V. 24. № 3. P. 458.
  4. *Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S. et al.* // Proc. Eng. 2015. V. 113. P. 62.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.291>
  5. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 2. P. 412. [*Печенюк С.И., Домонов Д.П.* // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 2. С. 419.]  
<https://doi.org/10.1134/S0022476611020259>
  6. *Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 3. P. 308. [*Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижжаев А.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 308.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030038>
  7. *Soloveva A.Yu., Eremenko N.K., Obraztsova I.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 444. [*Соловьева А.Ю., Еременко Н.А., Образцова И.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 416.].  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
  8. *Korolkov I.V., Zadesenets A.V., Gromilov S.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. № 3. P. 489. [*Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 3. С. 503.]  
<https://doi.org/10.1007/s10947-006-0327-3>
  9. *Zadesenets A.V., Khranenko S.P., Shubin Yu.V. et al.* // Russ. J. Coord Chem. 2006. V. 32. № 5. P. 374. [*Задесенец А.В., Храненко С.П., Шубин Ю.В. и др.* // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 5. С. 389.]
  10. *Khranenko S.P., Sukhih A.S., Komarov B.Yu. et al.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 3. P. 472. [*Храненко С.П., Сухих А.С., Комаров В.Ю. и др.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 3. С. 472.]  
[https://doi.org/10.26902/JSC\\_id52880](https://doi.org/10.26902/JSC_id52880)
  11. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al.* // Neorg. Mater. 2017. V. 53. № 10. P. 1033. [*Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 78.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517100065>
  12. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al.* // Neorg. Mater. 2018. V. 54. № 12. P. 1299. [*Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1363.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168518120038>
  13. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Mel'nikova T.I. et al.* // J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 6. P. 1011. [*Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 803.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060098>
  14. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / Отв. ред. акад. Черняев. И.И. М.: Наука, 1964. 339 с.
  15. *Boultif A., Louer D.* // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 724.
  16. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. [https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri\\_ex\\_dat&Elm=W](https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrchQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=W)
  17. *Lucia R. Raddi de Araujo, Martin Schmal* // Appl. Catal., A: Gen. 2000. V. 203. № 2. P. 275.
  18. *Fouad N.E., Nohman A.K.H., Zaki M.I.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 343. P. 139.
  19. *Kalpakli A.O., Arabaci A., Kahruman C.I. et al.* // Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 2013. V. 37. P. 106.
  20. *Singh V., Sharma I.B.* // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. P. 15277.
  21. *Fait M.J.G., Moukhina E., Feist M. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 637. № 10. P. 38.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.05.009>
  22. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2008. Т. 2. 667 с.
  23. Неорганическая химия / Под ред. Третьякова Ю.Д. Т. 3. Кн. 1. М.: Издательский центр "Академия", 2007. 352 с.
  24. *Morcom W.R., Worrell W.L., Sell H.G. et al.* // Metallurg. Transact. 1974. V. 5. P. 155.
  25. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988. Т. 3. 564 с.
  26. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
  27. *Люо Н.Л.* // J. Less-Common. Met. 1968. V. 15. P. 299.
  28. *Knapp A.G.* // Platinum Metals Rev. 1980. V. 24. P. 64.