

ТЕРМОЛИЗ СМЕСИ ТЕТРАММИНПАЛЛАДОХЛОРИДА И ГЕПТАМОЛИБДАТА АММОНИЯ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2024 г. Е. В. Фесик^{1,2,*}, Е. В. Гусева³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

³ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420111 Россия

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

Поступило в редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 23 декабря 2024 г.

Принято к печати 25 декабря 2024 г.

Представлены результаты термолитиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии в инертной атмосфере (Ar) в интервале температур 50–550°C установлены диапазоны образования промежуточных продуктов взаимодействия смеси и проведена их идентификация. Методом рентгенофазового анализа идентифицированы промежуточные и конечные продукты термолитиза. Последний представлен двумя фазами: твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ ($a = 3.8941 \text{ \AA}$) и MoO_3 . Показано, что присутствие иона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в смеси индуцирует восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Восстановителями является аммиак *in situ nascendi* и палладий. Образование твердого раствора проходит через образование металлических фаз – палладия и молибдена.

Ключевые слова: палладий, молибден, термолитиз, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044460X24110055, **EDN:** QXQMPJ

ВВЕДЕНИЕ

Совместное выделение двух или нескольких металлов с образованием металлических сплавов представляет как теоретический, так и практический интерес [1]. Актуальной задачей современного материаловедения является получение однофазных биметаллических сплавов как компонентов каталитических материалов. Их синтез включает в себя различные методики, схемы и оригинальные синтезы, способствующие получению новых высокоэффективных катализаторов [1, 2].

Биметаллические порошки на основе благородных металлов являются основными компонентами гетерогенного катализа, основанного на комбинированном действии различных металлов в химическом превращении [3, 4], где благородные металлы

являются активными участниками, а неблагородные, взаимодействуя с ними, изменяют свойства поверхности, улучшая каталитическую активность и повышая селективность и др. [5].

Катализаторы типа Pd–Mo рассматриваются в литературе для многих реакций, имеющих практическое значение [6–12], например, удаление NO_x в автомобильных выхлопах [13]. Так, Ганди с сотр. [14] были одними из первых, кто использовал молибден в качестве промотирующего компонента в автомобильных трехкомпонентных катализаторах [15, 16].

По нашему мнению, наиболее простым и надежным методом получения биметаллических сплавов на основе палладия как составляющих катализатора является термолитиз соответствующих соединений-предшественников.

Термолиз индивидуального $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ на воздухе или в инертной атмосфере завершается образованием металлического палладия [17]. В отношении термического разложения различных молибдатов аммония, полного согласия в описании стадийности и промежуточных продуктов, образующихся при их разложении, еще не достигнуто. В литературе имеются некоторые расхождения относительно промежуточных продуктов, образующихся при термическом превращении $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которое протекает в несколько стадий. Многие авторы отмечают, что при высоких температурах в присутствии образующихся оксидов, выделяющийся аммиак может окисляться [18–21].

Изучая термолиз двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ в инертной атмосфере (He) и водородсодержащей (43 об% H_2 + 57 об% He) смеси Губанов с сотр. [22], показали, что соединение термически устойчиво до 170 и 106°C соответственно. В инертной атмосфере в интервале температур 369–403°C образуется смесь MoO_2 и мелкодисперсного палладия, в водородсодержащей смеси в интервале 153–411°C диоксид молибдена восстанавливается водородом до металла с образованием твердого раствора $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$.

Ранее мы показали [23–25], что продукт взаимодействия смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pt:Mo = 12:7) в атмосфере аргона при 550°C представлен единственной фазой – твердым раствором Pt_xMo_y , [25]. Настоящая работа является продолжением наших систематических исследований взаимодействия комплексных аммиаков палладия(II)/платины(II) с аммонийными солями оксометаллатов элементов IVB группы. Цель ее – изучение термолиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Pd:Mo = 12:7)¹, анализ продуктов для установления возможности восстановления гептамолибдат-иона в присутствии ионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в инертной атмосфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для уточнения информации по термолизу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне нами были получены собственные данные в интервале температур от 50

до 550°C. На рис. 1 приведены термограмма рассматриваемого соединения и масс-спектры продуктов газовой фазы при нагревании в атмосфере аргона до 550°C.

Термогравиметрический анализ (ТГА) показал три хорошо разделенные стадии уменьшения массы с минимумами на кривой ДТГ (213.3, 241.1, 302.9°C), сопровождающиеся эндотермическими эффектами, отмеченными на кривой ДСК практически при тех же температурах (217.6, 244.6, 306.3°C). Слабый экзотермический эффект без потери масс зафиксирован при 307°C (рис. 1а).

На первой стадии термолиза (50–230°C) убыль массы составляет 5.5% (вычислено $\Delta m_{\text{теор}} = 5.7\%$), что соответствует удалению двух молекул воды и двух молекул аммиака, присутствие которых в продуктах газовой фазы подтверждается данными масс-спектрометрии (рис. 1б). Следовательно, процесс дегидратации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере протекает одновременно с началом термодеструкции и начинается при температуре выше 200°C.

На второй стадии термолиза (230–300°C) процессы дегидратации и деструкции продолжают с эндотермическим характером и имеют максимум на кривой ДСК при 244.4°C. Потеря массы на данной стадии составляет 2.5% (вычислено $\Delta m_{\text{теор}} = 2.8\%$) и соответствует удалению молекул воды и аммиака, сигналы которых зафиксированы в указанном интервале температур (рис. 1б).

Третья стадия термолиза (300–550°C) на кривой ДСК описывается мощным эндотермическим эффектом с максимумом при 302.9°C и незначительным экзотермическим эффектом при 307°C, отвечающим полной термодеструкции $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным масс-спектрометрии, на данной стадии фиксируется максимальное количество продуктов газовой фазы (рис. 1б), при этом теряется 7.7% исходной массы ($\Delta m_{\text{теор}} = 7.7\%$), что соответствует удалению 2.5 молекул воды и 3 молекул аммиака.

Вероятно, экзотермический эффект может быть связан с процессами формирования и частичного восстановления оксидов молибдена, выделяющимся аммиаком по уравнению (1):



¹ Соотношение металлов в смеси Pd:Mo/Pt:Mo = 12:7 соответствует 63:37 ат%, поскольку максимальная растворимость молибдена в палладии – 39 ат%, в платине – 40 ат% [16].

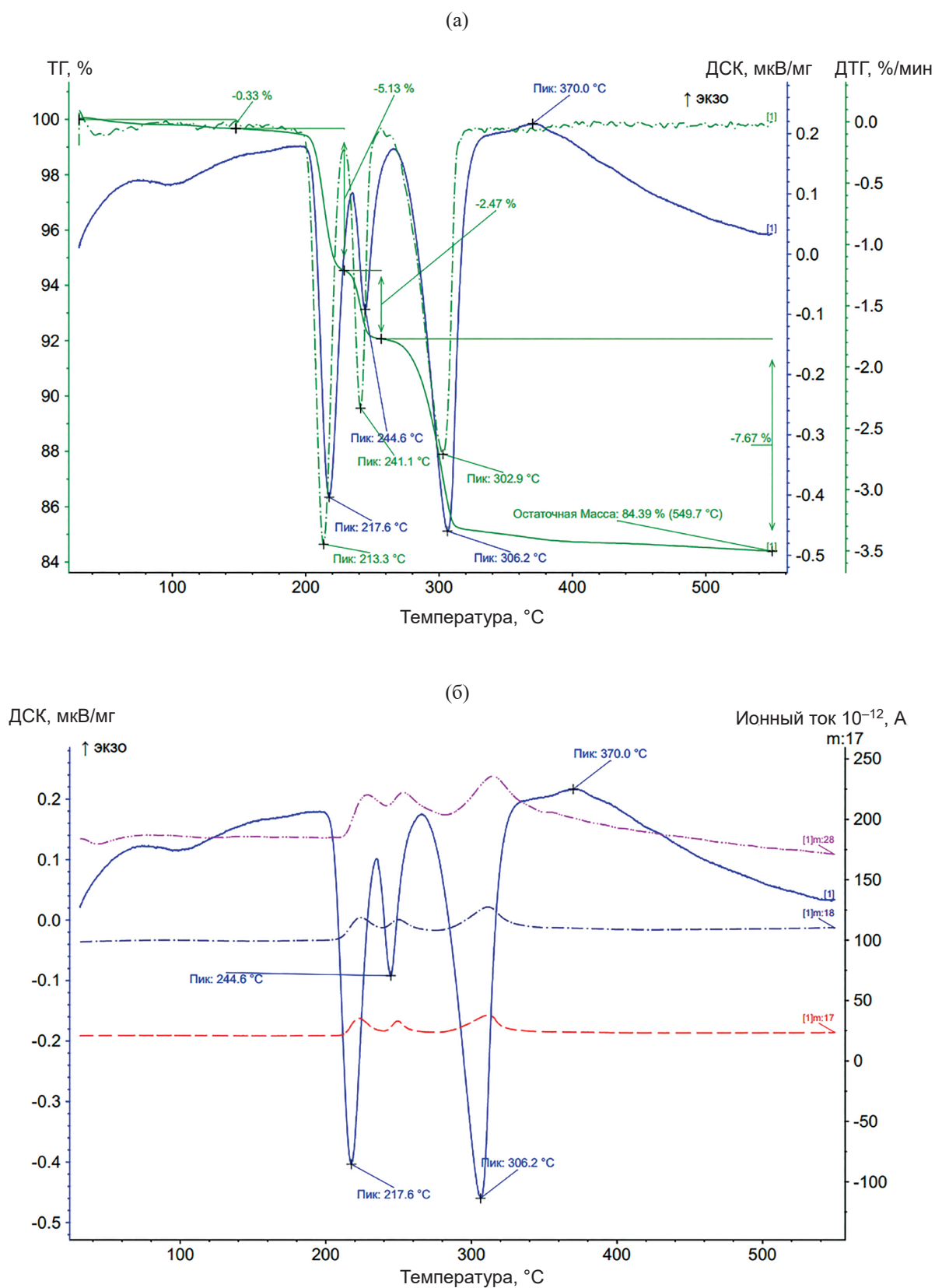


Рис. 1. Термограмма $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона (а) и масс-спектры образующейся газовой фазы (б).

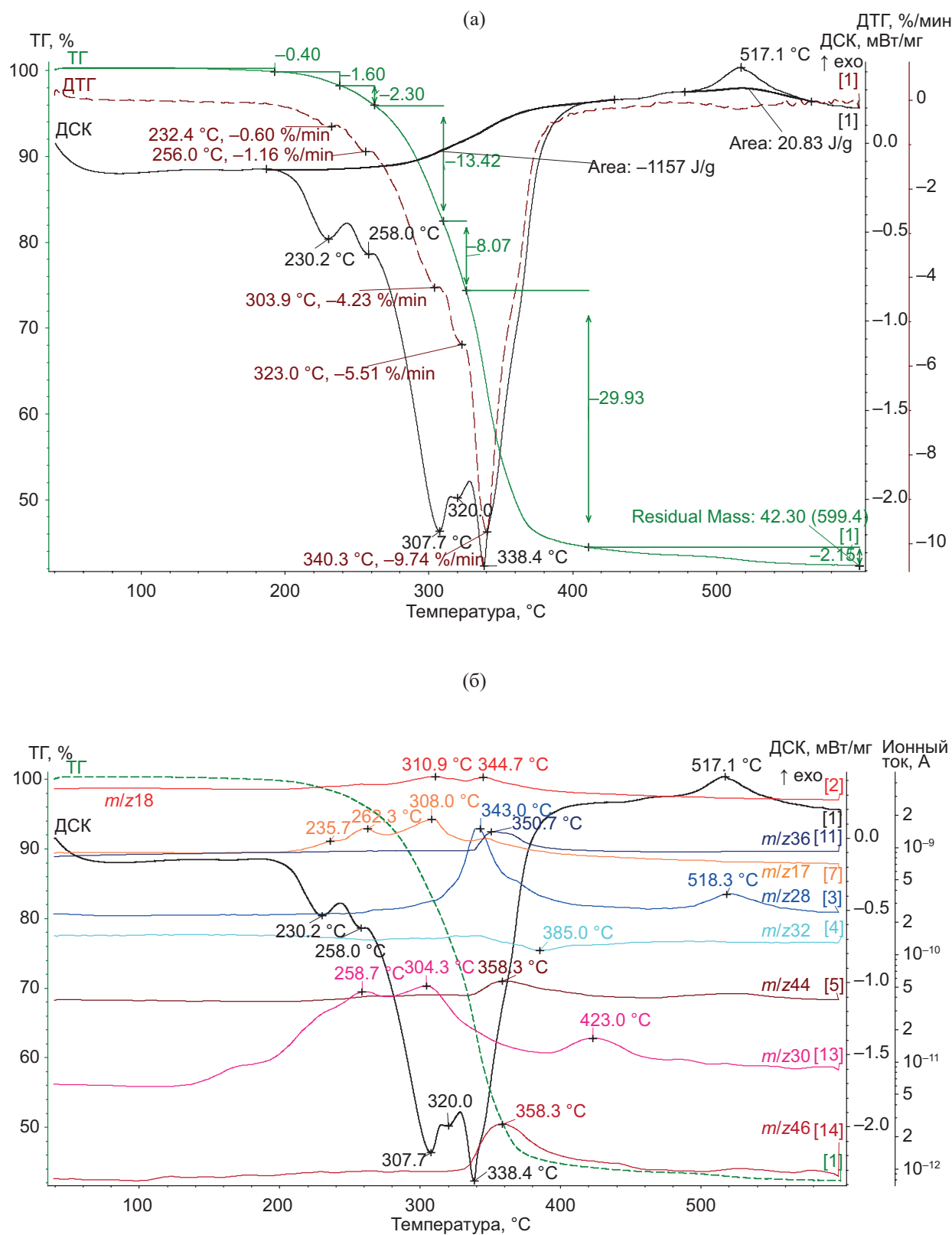


Рис. 2. Термограмма смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pt:Mo = 12:7) в атмосфере аргона (а) и масс-спектры образующейся газовой фазы (б).

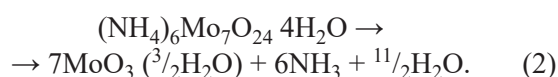
Эти два предположения подтверждаются появлением сигнала азота ($m/z = 28$) в масс-спектре, которое наблюдалось уже при 213.3°C. Образование азота может свидетельствовать о том, что самовосстановление $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не связано ни с одной из трех стадий, а «размазано» по всему температурному диапазону.

Общая потеря массы составила 15.6% ($\Delta m_{\text{теор}} = 16.2\%$). Масса твердого остатка – 84.4% ($\Delta m_{\text{теор}} = 83.8\%$). Содержание молибдена в $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 54.4%. Остаточная масса в пересчете на MoO_3 составляет 81.6%. По данным термического анализа, брутто-формула твердого продукта может быть представлена формулой $\text{Mo}_7\text{O}_{22.5}\text{H}_3$ ($\text{MoO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$). Экспериментальное значение массы твердого остатка (84.3%) несколько больше, чем вычисленное для MoO_3 (81.6%), вероятно, температуры 550°C недостаточно для полного удаления воды. По данным РФА, конечный твердый продукт термолитиза при 550°C представлен единственной фазой – MoO_3 (ICDD 05-0508).

Принимая во внимание, что влияние кристаллической структуры и реакционной среды на процессы удаления аммиака и дегидратации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осложняется полиморфным фазовым превращением, характерным для аммонийных солей, стадии удаления NH_3 и H_2O в общем случае обратимы.

Однако при высоких температурах особенно в присутствии образующихся оксидов молибдена часть NH_3 может окисляться, поэтому конечный состав образующихся летучих соединений может зависеть от эффективного контакта между газообразными и твердыми продуктами в ходе реакции.

Термолиз $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аргоне до 550°C в настоящей работе можно описать общим уравнением реакции (2):



Термолиз смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$ или 63:37 ат%) в атмосфере аргона в интервале температур 50–600°C протекает в шесть стадий, сопровождающихся эндо- (230, 258, 307, 320, 338°C) и экзотермическим (370°C) эффектами (рис. 2). Отметим, что для смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) мы наблюдали только эндоэффекты [25].

Термическое превращение смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ начинается после 200°C, также как и в случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, что связано с термической устойчивостью $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В табл. 1 приведены данные термического анализа

Таблица 1. Данные термического анализа смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$) и предполагаемые брутто-составы промежуточных твердых продуктов и газовой фазы.

№ стадии	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эф}}, ^\circ\text{C}$		$\Delta m, \%$		$m/\text{формула}$	Брутто-формула	
		ДТГ	ДСК	эксп.	выч.		газовая фаза	твердая фаза
1	190–260	–232 –256	–230 –258	4.3	4.5	17/ NH_3 18/ H_2O	8 NH_3 3 H_2O	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{H}_{146}\text{N}_{46}\text{O}_{25}\text{Cl}_{24}$
2	260–330	–304 –232	–307 –320	21.5	21.5	17/ NH_3 18/ H_2O 28/ N_2	26 NH_3 16 H_2O 6 N_2	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_9\text{Cl}_{24}$
$\Sigma\Delta m_{1-2}$				25.8	26.0			
3	330–400	–340	–338	29.9	24.0	18/ H_2O 28/ N_2 36/ HCl	6 H_2O N_2 24 HCl	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_3$
$\Sigma\Delta m_{2-3}$				55.7	50.0			
4	400–600	–	517	2.1	2.0	28/ N_2	3 N_2	$\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{O}_3$
$\Sigma\Delta m_{3-4}$				57.8	52.0			
Масса твердого остатка				42.2	48.0			

смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$) и предполагаемые брутто-составы промежуточных продуктов газовой и твердой фазы.

Незначительная потеря массы 4.3% ($\Delta m_{\text{выч}} = 4.5\%$), соответствующая удалению 8 молекул аммиака и 3 молекул воды, наблюдается на кривой ДТГ при 232 и 256°C и сопровождается двумя эндоэффектами на кривой ДСК с минимумами при 230 и 258°C соответственно. Эти данные указывают на сложный двухступенчатый характер процесса, что подтверждается сложным профилем пиков на кривой ДТГ.

Далее в интервале температур 260–330°C на кривой ТГ наблюдается резкая потеря массы 21.5% ($\Delta m_{\text{выч}} = 21.5\%$), соответствующая удалению 26 молекул аммиака, 16 молекул воды и 6 молекул азота и сопровождающаяся сопряженным эндоэффектом с двумя температурными минимумами (307, 320°C).

В температурном интервале 330–400°C на кривой ДСК фиксируется интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 338°C, сопровождающийся высокой (5.51%/мин) скоростью потери исходной массы с минимумом при 340°C на кривой ТГ. Потеря составляет 29.9% ($\Delta m_{\text{выч}} = 24.0\%$) и соответствует удалению 24 молекул HCl , 6 молекул воды и молекулы азота. Появление этих сигналов в спектрах продуктов газовой фазы может указывать на преимущественное разложение соли палладия и его полное восстановление на этой стадии ($\Delta H = 433.5 \pm 13$ Дж/г). Суммарная потеря массы на второй и третьей стадиях составляет 55.7% ($\Delta m_{\text{выч}} = 50\%$) и сопровождается поглощением большого количества тепла ($\Delta H = 1157$ Дж/г). Такой большой тепловой эффект может быть связан с образованием новых связей и продуктов в твердой и газовой фазе.

В рассматриваемом температурном диапазоне в газовой фазе фиксируются сигналы оксидов азота NO ($m/z = 30$), N_2O ($m/z = 44$) и NO_2 ($m/z = 46$), появление которых, возможно, связано с окислением выделяющегося аммиака в газовой фазе следовыми количествами кислорода в аргоне. На участие кислорода в протекающих процессах указывает и снижение значений ионного тока в масс-спектре для частицы с $m/z = 32$ в этом же температурном диапазоне.

На заключительной стадии в интервале 400–600°C наблюдается выделение незначительного количества тепла ($\Delta H = -20.83$ Дж/г), что отмечено пиком с

максимумом при 517°C на кривой ДСК и незначительным уменьшением массы на 2.1% ($\Delta m_{\text{выч}} = 2.0\%$), соответствующим удалению 3 молекул азота, присутствие которого в продуктах газовой фазы указывает на продолжающееся восстановление в процессе термолiza.

Общая потеря массы образца составляет 57.8% ($\Delta m_{\text{выч}} = 52.0\%$), масса твердого остатка – 42.2% ($\Delta m_{\text{выч}} = 48.0\%$). Содержание металлов в смеси составляет 46.5%. По данным термического анализа, брутто-состав конечного твердого продукта можно представить брутто-формулой $\text{Pd}_{12}\text{Mo}_7\text{O}_3$, которую можно выразить составом $12\text{Pd} + 6\text{Mo} + \text{MoO}_3$. Меньшее значение экспериментальной массы остатка по сравнению с вычисленным может быть связано с частичным переходом MoO_3 в газовую фазу, поскольку при температурах выше 500°C, по данным Gmelin, начинается его возгонка [26].

По данным РФА продуктов термолiza смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}:\text{Mo} = 12:7$), промежуточный твердый продукт при 230°C представлен двумя фазами – $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и *trans*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, тогда как в смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в указанном температурном интервале мы также наблюдали деструкцию с удалением воды и аммиака, но, к сожалению, состав твердого продукта определить не удалось [25].

Интересно отметить, что продукт, полученный при 256°C, по данным РФА, представлен тремя фазами: $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и Mo . Присутствие последнего не противоречит данным работ [27, 28], в которых показано, что при повышении температуры немного выше 200°C в присутствии аммиака MoO_3 может частично восстанавливаться до MoO_2 и Mo . Следует отметить, что сигналы азота ($m/z = 28$) в масс-спектрах продуктов газовой фазы при термолize $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ мы наблюдали во всем температурном диапазоне, тогда как в случае смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ они появились только при температуре выше 250°C. Это может указывать на процессы восстановления молибдена выделяющимся аммиаком в присутствии иона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Полученные при 307 и 320°C промежуточные твердые продукты представлены аморфными фазами оксидов молибдена и твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$. Отметим, что в смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ продукт, полученный при 278°C, содержит одну

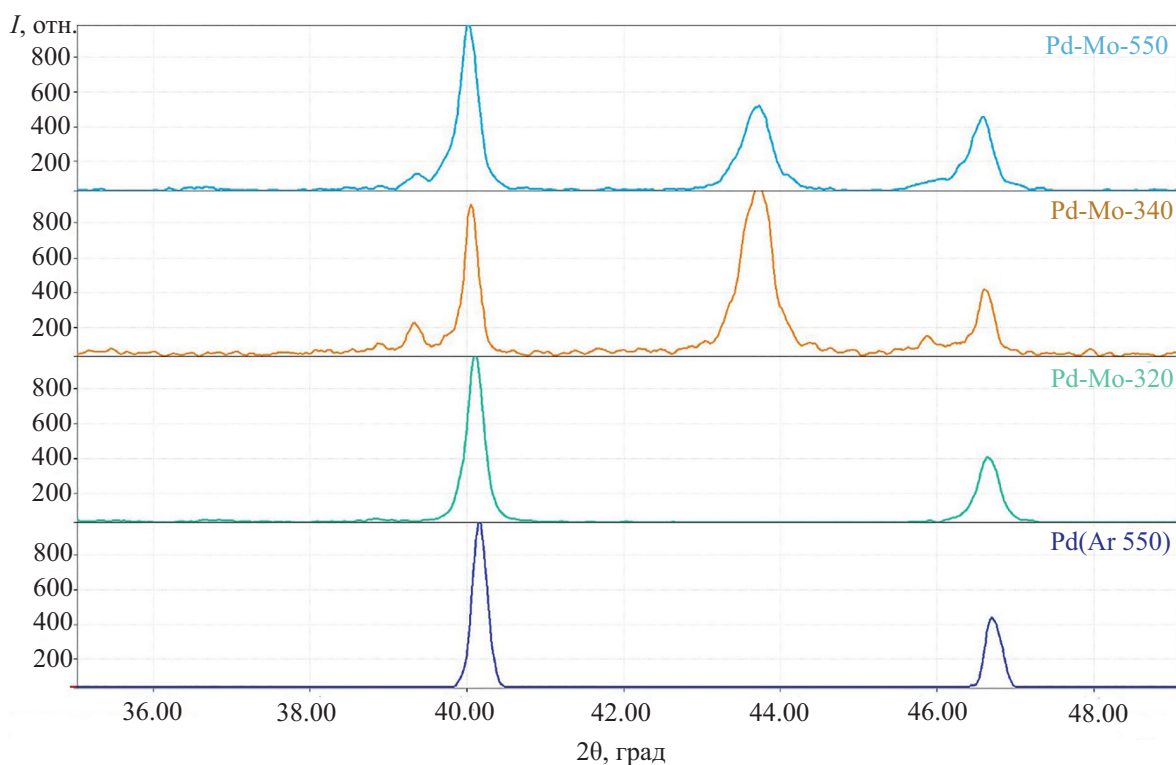


Рис. 3. Данные РФА палладия и продуктов термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7).

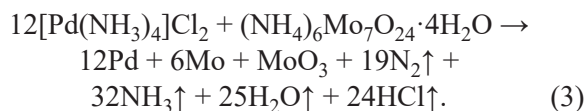
фазу – твердый раствор $\text{Pt}_{1-x}\text{Mo}_x$. Промежуточный твердый продукт, полученный при 340°C, представлен двумя фазами – твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и MoO_3 .

По данным РФА, конечный твердый продукт, полученный в аргоне при 550°C, представлен двумя фазами – твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ ($a = 3.8941 \text{ \AA}$) и MoO_3 , что хорошо согласуется с данными термического анализа, тогда как в смеси с платиной продукт представлен только твердым продуктом – $\text{Pt}_{1-x}\text{Mo}_x$.

На рис. 3 представлено наложение дифракционных спектров палладия, полученного нами в ходе термического разложения исходного $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, и промежуточных продуктов термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7) при разных температурах.

Смещение пиков в сторону меньших углов свидетельствует об увеличении параметра элементарной ячейки согласно правилу Вегарда, так как атомный радиус Mo ($r = 139 \text{ пм}$) больше радиуса Pd ($r = 137 \text{ пм}$), что согласуется с литературными данными для систем Pd–Mo [12, 29]. Это также

может указывать на то, что в процессе термоллиза смеси часть молибдена восстанавливается, образуя твердый раствор на основе палладия. Молибден, не вошедший в состав твердого раствора, присутствует в продуктах в виде оксида молибдена. Следовательно, по результатам проведенных исследований, процесс термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Pd:Mo = 12:7) в твердой фазе в инертной атмосфере в интервале температур от 50 до 550°C может быть описан уравнением (3):



ВЫВОДЫ

Подводя итоги, можно сказать, что при термоллизе индивидуального $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере может иметь место незначительное самовосстановление, на что указывает присутствие азота

($m/z = 28$) в масс-спектре продуктов газовой фазы во всем температурном диапазоне, однако, по данным РФА, процесс заканчивается образованием MoO_3 .

При термоллизе смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}/\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) в атмосфере аргона имеет место восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ в присутствии $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, которые индуцируют² [30] восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ аммиаком *in statu nascendi* и образующимся палладием/платиной при относительно невысоких температурах, что способствует образованию биметаллической фазы. Конечный твердый продукт термоллиза смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pd}/\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) представлен твердым раствором $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и MoO_3 , тогда как продукт смеси термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($\text{Pt}:\text{Mo} = 12:7$) представлен единственной фазой – Pt_xMo_y .

Одинаковые продукты в твердой ($\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ и Pt_xMo_y) и газовой фазе (NH_3 , H_2O , HCl и N_2) указывают на аналогию протекания реакции смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Присутствие в продуктах газовой фазы азота ($m/z = 28$) может означать, что при взаимодействии смесей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет место процесс восстановления металлов, на что указывает формирование биметаллических твердых растворов, содержащих благородный и неблагородный металлы. В качестве восстановителя выступает аммиак *in statu nascendi*, первоначально инициирующий восстановление палладия/платины, которые далее в присутствии аммиака индуцируют восстановление ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ с образованием биметаллического сплава, т. е. восстановление неблагородного тугоплавкого металла облегчается присутствием благородного металла.

Присутствие MoO_3 в конечном продукте, можно объяснить некоторой незавершенностью процесса восстановления иона $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ иона, поскольку он сопряжен с диффузионными затруднениями и протекает не на всю глубину зерна.

Полученные результаты могут быть положены в основу приготовления биметаллических мате-

риалов, например, гетерогенных катализаторов на основе палладия, которые применяются в неорганических и органических реакциях в химической промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, синтезированный из дихлорида палладия ($\text{Pd} = 59.903\%$, ТУ 2625-058-00196533-2002, ОАО «Красцветмет» им. В. Н. Гулидова) по методике [31] и коммерческий препарат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ГОСТ 3665-78, Реахим). Смесью гомогенизировали в выпарительной чашке и сушили до постоянной массы при температуре 100–110°C.

Термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (NETZSCH), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Навеску смеси помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в токе аргона (40 мл/мин). Точечные эксперименты для получения твердых промежуточных продуктов при температурах, соответствующих эндо- и экзоэффектам на термограммах, и изучение фазового и химического состава проводили в проточном кварцевом реакторе при скорости нагрева 10 град/мин в токе аргона 40 мл/мин.

Фазовый состав полученных образцов при различных температурах снимали на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, США) с использованием монохроматического излучения CuK_{α} с длиной волны 1.54056 Å и линейной коррекцией длины волны 1.54433 Å (сканирование с шагом 2°, время набора импульсов – 3 с, интервал углов $2\theta = 5-80^\circ$). Для идентификации образовавшихся фаз проводили рентгенофазовый анализ с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04 [33].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

² Метод восстановления, индуцированный благородными металлами (NMIR).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 8. С. 718; Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 8. P. 718. doi 10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 28. doi 10.1021/cr500208k
3. Tang Y., Wei Y., Wang Z., Zhang S., Li Y., Nguyen L., Li Y., Zhou Y., Shen W., Tao F.F., Hu P. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 7283. doi 10.1021/jacs.8b10910
4. Tang Y., Zhang S., Rawal T.B., Nguyen L., Iwasawa Y., Acharya S.R., Liu J., Hong S., Rahman T.S., Tao F. // Nano Lett. 2020. Vol. 20. P. 6255. doi 10.1021/acs.nanolett.0c00852
5. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kieley C.J., Hutchings G.J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8099. doi 10.1039/C2CS35296F
6. Han M., Zhang X., Fan J., Zhao S., Lu L., Xu D., Dai Z. // Chem. Cat. Chem. 2020. P. 1. doi 10.1002/cctc.202000443
7. Gupta P., Toksha B., Ruhaman M. // Chem. Rec. 2024. Vol. 24. P. e202300295. doi 10.1002/tcr.202300295
8. Dylla A.G., Stevenson K.J. // ECS Trans. 2010. Vol. 33. N 1. P. 1809. doi 10.1149/1.3484670
9. Cao C., Yang G., Song W., Ju X., Hu Q., Yao J. // J. Power Sour. 2014. Vol. 272. P. 1030. doi 10.1016/j.jpowsour.2014.09.049
10. Dallago R.M., Baibich I.M. // J. Braz. Chem. Soc. 2009. Vol. 20. N 5. 873. doi 10.1590/S0103-50532009000500011
11. Kakati N., Maiti J., H. Lee S., Yoon Y.S. // Inter. J. Hydr. Energ. 2012. Vol. 37. N 24. P. 19055. doi 10.1016/j.ijhydene.2012.09.083
12. Fathirad F., Mostafavi A., Afzali D. // Inter. J. Hydr. Energ. 2017. Vol. 42. N 5. P. 3215. doi 10.1016/j.ijhydene.2016.09.138
13. Tonetto G.M., Ferreira M.L., Damiani D.E. // J. Mol. Catal. (A). 2003. Vol. 193. N 1–2. P. 121. doi 10.1016/s1381-1169(02)00444-2
14. Gandhi H., Yao H., Stepien H. // ACS Symp. Ser. 1982. N 178. P. 143.
15. Cockeram B.V. // Metallurg. Mater. Trans. (A). 2005. Vol. 36. N 7. P. 1777. doi 10.1007/s11661-005-0042-2
16. Majumdar S., Sharma I., Samajdar I., Bhargava P. // Metall Mater Trans. 2008. Vol. 39. N 3. P. 431. doi 10.1007/s11663-008-9152-8
17. Смирнов И.И., Рюмин А.И., Блохина М.И. // ЖНХ. 1985. Т. 30. № 12. С. 3139; Smirnov I.I., Ryumin A.I., Blokhina M.L. // J. Inorg. Chem. 1985. Vol. 30. N 12. P. 3139.
18. Зеликман А.Н. Молибден. М.: Metallurgiya, 1970. 440 с.
19. Chithambararaj A., Bhagya Mathi D., Rajeswari Yogamalar N., Chandra Bose A. // Mater. Res. Expr. 2015. Vol. 2. N 5. Art. no. 055004. doi 10.1088/2053-1591/2/5/055004
20. Beidunkiewicz A., Krawczyk M., Gabriel-Polrolniczak U., Figiel P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. Vol. 116. P. 715. doi 10.1007/s10973-013-3582-5
21. Thomazeau C., Martin V., Afanasiev P. // Appl. Catal. (A). 2000. Vol. 199. P. 61. doi 10.1016/s0926-860x(99)00523-2
22. Gubanov A.I., Filatov E.Yu., Semitut E.Yu., Smolentsev A.I., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Korenev S.V. // Thermochim. Acta. 2013. Vol. 556. P. 100. doi 10.1016/j.tca.2013.03.036
23. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С., Лаптенкова А.В. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 6. С. 803; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S., Laptenkova A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. Vol. 93. N 6. P. 1011. doi 10.1134/S0036024419060098
24. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 12. С. 1363. doi 10.1134/S0002337X18120035; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S. // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54. N 12. P. 1299. doi 10.1134/S0020168518120038
25. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 929. doi 10.31857/S0044460X20060133; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I., Tarasova L.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 1020. doi 10.1134/S1070363220060134
26. Gmelin S. Handbuch der anorganischen Chemie, mit 13, system-nummer 53. Berlin, 1935.
27. Гузеева Т.И., Красильников В.А., Андреев Г.Г., Левшанов А.С., Ворошилов В.А., Макаров Ф.В. // Изв. Томск. политех. унив. 2004. Т. 307. № 2. С. 108.
28. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Кузнецов В.Я. // Неорг. матер. 2020. Т. 56. № 11. С. 1175. doi 10.31857/S0002337X2011010X; Orlov V.M., Osaulyenko R.N., Kuznetsov V.Ya. // Inorg. mater. 2020. Vol. 56. N 11. P. 1113. doi 10.1134/S0020168520110102
29. Sarkar A., Murugan A.V., Manthiram A. // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. N 31. P. 12037. doi 10.1021/jp801824g
30. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak P.J., Wells P.P., Kieley C.J., Hutchings G.J. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. N 24. P. 8099. doi 10.1039/c2cs35296f
31. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.
32. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 724. doi 10.1107/S0021889804014876

Thermolysis of a Mixture of Tetramminepalladochloride and Ammonium Heptamolybdate in an Inert Atmosphere

E. V. Fesik^{1,2,*} and E. V. Guseva³

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

² D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

³ Kazan National Research Technological University, Kazan, 420111 Russia

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

Received October 17, 2024; revised December 23, 2024; accepted December 25, 2024

The results of thermolysis of a mixture of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are presented. Thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry in an inert atmosphere (Ar) in the temperature range of 50–550°C were used to establish the ranges of formation of intermediate products of the mixture interaction and to identify them. The intermediate and final products of thermolysis were identified by X-ray phase analysis. The latter is represented by two phases: a solid solution $\text{Pd}_{1-x}\text{Mo}_x$ and MoO_3 . It was shown that the presence of the $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ion in the mixture induces the reduction of $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ions. Ammonia *in statu nascendi* and palladium are the reducing agents. The formation of the solid solution occurs through the formation of metallic phases – palladium and molybdenum.

Keywords: palladium, molybdenum, thermolysis, solid solutions