

На правах рукописи

ЕВСТАФЬЕВ Владимир Кириллович

**НИЗШИЕ ЙОДИДЫ И ХАЛЬКОЙОДИДЫ МОЛИБДЕНА  
И НИОБИЯ, ТРОЙНЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ТАНТАЛА  
С МЕТАЛЛАМИ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ  
И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 — неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
**кандидата химических наук**

Новосибирск 2004

Работа выполнена в Институте неорганической химии  
им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Официальные оппоненты**

доктор химических наук, профессор  
Халдояниди Константин Афанасьевич

доктор химических наук, профессор  
Головнёв Николай Николаевич

**Ведущая организация**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук

Защита состоится 19 мая 2004 г. в 10.00  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Автореферат разослан **16** апреля 2004 г.

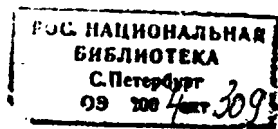
Учёный секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Достижения химии наряду с прогрессом в других науках — фундаментом развития современной человеческой цивилизации. Тугоплавкие металлы (Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re) представляют повышенный интерес во многих отраслях промышленности и в технике ввиду необычности свойств вновь создаваемых материалов на их основе. Они широко используются для получения сплавов особой прочности и коррозионной стойкости, в производстве специальных сталей, а также в других сферах человеческой деятельности, в частности, тантал — в костной и пластической хирургии, вследствие того, что не отторгается биологической тканью, при изготовлении ответственных узлов заводской химической аппаратуры, строительстве ускорительных соленоидов, в качестве эмиссионных катодов и т.д. Кроме самих металлов, в последние десятилетия все более пристальное внимание привлекают их соединения. Если до второй мировой войны изучалась, в основном, кислородная химия этих металлов в связи, прежде всего, с интересами металлургии и, в некоторой степени, сульфидная вследствие того, что встречающийся в природе минерал молибденит  $\text{MoS}_2$  нашел применение как твердая высокотемпературная смазка, то в послевоенные десятилетия развитие электроники и космической отрасли, другие запросы современной индустрии, а также теоретический интерес, вызванный, с одной стороны, желанием понять природу явления сверхпроводимости, с другой, к природе химической связи после обнаружения кластеров из атомов металла [1] (номера ссылок даны согласно их списку в диссертации) в невернеровских соединениях и особенно после открытия американским исследователем Коттоном кратных связей металл—металл в треугольном кластере  $\text{Re}_3$ , содержащемся в анионах  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{-3}$  [2] и четверной связи  $\text{Re—Re}$  в димерном ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{-2}$  [3, 4], стимулировали исследовательскую активность в изучении их безкислородной химии и, прежде всего, галогенидной и халькогенидной. Кроме сверхпроводящих состояний с высокими критическими температурами и магнитными полями, которые демонстрировали так называемые фазы Шевреля, например  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  15 К и ~600 кГц [5], халькогениды и галогениды явили миру удивительную загадку в виде соединений, в которых структурно эквивалентные атомы металлов имели нецелочисленную степень окисления +2,67 в  $\text{Nb}_3\text{F}_8$ ,  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  и  $\text{Nb}_3\text{X}_4$ , +2,33 в  $\text{Ta}_6\text{F}_{14}$ , +1,83 в  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  (здесь и далее, если специально не оговорено  $\Gamma = \text{Cl, Br, I; X = S, Se, Te}$ ) и т.д., что с позиций классической вернеровской координационной химии



казалось невероятным. Помимо перспектив в области сверхпроводимости, халькогениды могут быть прекрасными катализаторами промышленно важных процессов там, где другие катализаторы непригодны из-за серного отравления. Уже упомянутый  $\text{MoS}_2$  успешно применяется в процессе десульфирования нефти [6]. С кластерами молибдена, прежде всего тетраэдрическими, связаны надежды на получение искусственных ферментов типа ферредоксинов для фиксации атмосферного азота, не уступающих по эффективности природным. Галогениды молибдена также нашли практическое применение: дихлорид  $\text{MoCl}_2$  как узловой элемент кислородных сенсоров [7], а диiodид как исходный материал в приготовлении никель-молибденовых катализаторов гидрирования [8].

К 1972 г., когда представляемая работа начиналась, это направление в химии, получившее название химии кластерных соединений, было еще молодым, не более десяти лет от роду, если отсчет начинать со времени выхода в свет основополагающих работ Коттона, и бурно развивалось. Если хлоридная и бромидная кластерная химия молибдена интенсивно изучалась, то йодиды во многом еще оставались *terra incognita*.

Цель и задачи исследования. Работа делится на две части. Несмотря на кажущуюся разнородность, они объединены общей идеей поиска новых соединений с полезными физическими свойствами. Целью первой (гл. 3—6) было исследование низших халькогенидов молибдена и ниобия со связью металл—металл. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Уточнить методы синтеза низших йодидов молибдена и ниобия и по возможности разработать простые и надежные способы их получения, которые затем можно было бы использовать как самостоятельные объекты исследования, так и в качестве промежуточных продуктов.
2. Изучить взаимодействие полученных йодидов с халькогенами.
3. Выделить новые соединения, установить их состав и строение, изучить физико-химические свойства и оптимизировать способы синтеза.

Целью второй части работы (гл. 7—9) было исследование тройных теллуридов тантала с металлами семейства железа. Решались следующие конкретные задачи:

1. Изучить условия образования фаз необычного строения  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_2$ , незадолго до этого обнаруженных Вольфгангом Тремелом (Университет г. Мюнстер, Германия), и разработать надежные способы их синтеза.
2. Установить возможность образования твердых растворов между этими соединениями и установить границы их существования.

3. Определить возможность замещения атомов теллура атомами более легких халькогенов, прежде всего, селена.

4. Проверить возможность получения аналогичных фаз замещения с палладием, железом и другими металлами.

5. Исследовать физико-химические свойства новых соединений.

Научная новизна. В ходе проведенной работы были уточнены методы синтеза низших йодидов молибдена  $\text{MoI}_3$  и  $\text{MoI}_2$ , разработаны новые способы получения низших йодидов ниобия  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  и  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , на которые получены авторские свидетельства СССР. Общее количество впервые синтезированных соединений, индивидуальность которых была доказана как традиционными методами, так и прямым рентгеноструктурным, составила 18, они перечислены в табл. 3.

Во второй части работы были изучены условия образования  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_2$ , исходя из чего мы нашли способ их синтеза с практически 100 %-м выходом из дителлурида тантала и соответствующего переходного металла — никеля или кобальта. Важным вкладом в химию халькогенидов тантала стало обнаружение твердых растворов между  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{TaNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{Te}_2$ , с областью существования  $0 \leq x \leq 2$ , а также твердых растворов  $\text{TaNi}_2\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$ , с  $0 \leq y \leq 1$ , которые, будучи реализованы одновременно, образуют двумерное поле варибельности составов  $\text{TaNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$ , разделенное на две кристаллографические области переходом между пространственными группами  $Pnma$  и  $Pbam$ . Узловые предельные фазы этих твердых растворов  $\text{TaNi}_2\text{TeSe}$ ,  $\text{TaCo}_2\text{TeSe}$  и  $\text{TaNiCoTeSe}$  получены в виде монокристаллов, и рентгеноструктурным методом определено их строение.

Практическая значимость. Полученные в работе впервые синтезированные соединения и твердые растворы обогатили наши знания о галогенидах, халькогенидах и халькогалогенидах молибдена, ниобия и тантала. Они могут быть учтены при написании современных курсов неорганической химии в соответствующих разделах, посвященных обозначенным переходным металлам, и, несомненно, должны быть представлены в курсах по химии кластерных соединений. Разработанные способы синтеза низших йодидов молибдена и ниобия могут быть внедрены в промышленное производство, равно как и других впервые синтезированных соединений, полученных в работе. Эти способы и соединения, безусловно, могут быть использованы другими химиками мира в их лабораторных исследованиях.

### На защиту выносятся:

- усовершенствованные способы синтеза низших йодидов молибдена и ниобия:  $\text{MoI}_2$ ,  $\text{MoI}_3$ ,  $\text{Nb}_3\text{I}_8$ ,  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ ,
- усовершенствованные способы синтеза тройных теллуридов тантала:  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_2$ ,
- впервые полученные халькоидиды молибдена  $\text{Mo}_3\text{X}_7\text{I}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ );
- впервые синтезированные халькоидиды ниобия и тантала  $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{I}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{I} = \text{I}, \text{Vg}$ ) и  $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  с впервые обнаруженными для этих металлов тетраэдрическими кластерами  $\text{Nb}_4$  и  $\text{Ta}_4$ ;
- ранее неизвестные тройные теллуриды тантала  $\text{TaNi}_2\text{TeSe}$ ,  $\text{TaCo}_2\text{TeSe}$ ,  $\text{TaNiCoTeSe}$  и твердые растворы  $\text{TaNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$  с двучленным полем изменчивости состава  $0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 1$ .

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на всесоюзных и международных конференциях: XIII Всесоюзная студенческая научная конференция (Новосибирск, 1975), III Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама (Орджоникидзе, 1977), I Всесоюзное совещание по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1978), VIII Всесоюзная конференция по термическому анализу (Куйбышев, 1982), XXXI *Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* (Bochum, 10-12 Mfliz 1993).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 7 статьях, 2 авторских свидетельствах и тезисах 5 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 191 странице, содержит 49 рисунков и 41 таблицу. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 315 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и вытекающие из нее задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре**, гл. I, описаны понятия: кластер, кластерная группировка и другие узловые термины химии кластерных соединений, — дан краткий обзор истории зарождения и развития направления химии со связями металл—металл. Приведены литературные сведения о низших йодидах молибдена  $\text{MoI}_3$  и  $\text{MoI}_2$  и ниобия  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  и  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  на начало 1970-х годов. Описано также современное состояние их изученности, равно как

и других халькогалогенидных соединений, как уже известных, так и впервые синтезированных в работе. Дан краткий экскурс в область сверхпроводимости в свете ее взаимосвязи со структурой кластерных соединений. Вторая часть литературного обзора посвящена тройным теллуридам тантала — фазам со слоистой структурой с необычным расположением атомов гостевого металла (Ni, Co, Fe) внутри самого слоя металла-хозяина, а не между субслоями  $\{TaX_2\}$ , как в сульфидных и селенидных интеркалированных фазах.

В гл. 2 Материалы и методы перечислены основные использованные в работе реактивы, их качество, а также экспериментальные и расчетные методы и оборудование: элементный, дифференциальный термический, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, методы полнопрофильной обработки порошковых рентгенограмм, ИК-спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, измерение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, расчеты электронных состояний методом MOX, расширенным методом Хюккеля, но программе TB-LMTO-ASA [277—279] и другие.

Экспериментальная часть *включает в себя* гл. 3—6 (йодиды и халькойодиды молибдена и ниобия) и гл. 7—9 (тройные теллуриды тантала с металлами семейства железа). Гл. 3 посвящена изучению условий образования  $MoI_3$  и  $MoI_2$ . Показано, что взаимодействие между металлическим молибденом и йодом в запаянной кварцевой ампуле при 350 °C испытывает значительные кинетические затруднения ввиду отсутствия у молибдена летучих йодидов. Поэтому для завершения реакции необходимо промежуточное вскрытие ампулы, тщательное перетираание реакционной смеси и многосуточное, от 2 до 5 и более, нагревание. Но даже при этом условии элементный анализ: Mo — от 20,4 до 20,7 % при расчетном 20,13 %, — указывает на наличие в продукте некой примеси, которую Льюис с сотрудниками [20] трактуют как  $MoI_2$ , однако в диссертационной работе приводятся убедительные свидетельства в пользу того, что ее составляют оксиды либо в виде  $MoO_2$ , около 3 мол. %, либо в виде атомов замещения в структуре  $MoI_3$ . Поэтому в тех случаях, когда требуется чистый  $MoI_3$ , рекомендовано синтезировать его из  $Mo(CO)_6$  по реакции с йодом в кипящем бензольном растворе и использовать в свежеприготовленном виде из-за того, что он быстро окисляется кислородом воздуха. Дийодид  $MoI_2$  легко образуется при термическом разложении  $MoI_3$  в вакууме при 450 °C за несколько часов.

В гл. 4 дано описание впервые синтезированных халькойодидов  $Mo_3S_7I_4$ ,  $Mo_3Se_7I_4$  и  $Mo_3Te_7I_4$ . Первый из них представляет собой устойчивое на воздухе вещество темно-красного цвета, не растворяется в известных

растворителях ввиду полимерного строения, изоструктурен  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$ , с пикнометрической плотностью  $3,66 \text{ г·см}^{-3}$ , диамагнитный, выше  $400^\circ\text{C}$  в вакууме или токе инертного газа разлагается до  $\text{MoS}_2$ . Он получается при взаимодействии  $\text{MoI}_3$  или  $\text{MoI}_2$  с серой при  $350^\circ\text{C}$ , трисульфид молибдена с йодом или разложении в замкнутом объеме  $\text{MoS}_4\text{I}_2$  при той же температуре. Избыточные сера и йод отгонялись в вакууме при  $260^\circ\text{C}$ .  $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{I}_4$  и  $\text{Mo}_3\text{Te}_7\text{I}_4$  были получены нагреванием  $\text{MoI}_3$  и соответствующего халькогена в молярном соотношении 3:7,070 и 3:7,133 при  $260^\circ\text{C}$  в течение нескольких суток. В ходе этих исследований в качестве побочного результата были выделены новые халькогалогениды  $\text{MoS}_4\text{I}_2$ ,  $\text{MoS}_4\text{Br}_2$  и  $\text{MoSe}_4\text{Br}_2$ , получающиеся при кипячении в бензоле гексакарбонила молибдена с соответствующим халькогеном и галогеном, а также аммонийная соль  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}(\text{S}_2)_2\text{O}_2$  как продукт гидролиза  $\text{MoS}_4\text{I}_2$  водным аммиаком. Все указанные вещества охарактеризованы ИК-спектроскопически, методами ДТА и ДТГА, исследовано их химическое поведение.

В гл. 5 изучено образование низших йодидов ниобия  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  и  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  из простых реагентов, результаты находятся в согласии с литературными данными. Предлагается новый способ синтеза  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  из оксида ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  по обменно-восстановительной реакции в расплаве  $\text{AlI}_3$  с участием порошкообразного алюминия и из ниобатов по аналогичной реакции. Решена проблема получения чистого  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  (при синтезе из ниобия и йода или разложении  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  ему сопутствует примесь металлической Nb) путем мягкого восстановления  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  металлическим оловом при  $500^\circ\text{C}$ .

На оба способа получены авторские свидетельства СССР.

Для  $\beta\text{-Nb}_3\text{I}_8$  обнаружен неизвестный ранее фазовый переход в районе  $900^\circ\text{C}$ . При исследовании химических свойств  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  и  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  впервые были выделены неизвестные ранее соединения: квазиодномерный гийодид  $\text{NbS}_4\text{I}_{0,33}$ , неструктурный описанному в литературе селеновому аналогу, и  $\text{Nb}_3\text{TeI}_7$  — продукт замещения «шапочного»  $\gamma$ -атома йода в структуре  $\text{Nb}_3\text{I}_8$  (рис. I).

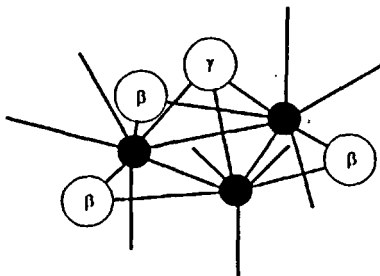
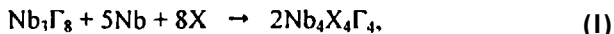


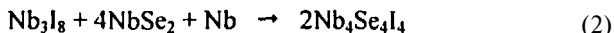
Рис. I. Строение кластерной группировки  $[\text{Nb}_3\text{I}_8]^{2+}$ : ● — ниобий; ○ — йод

Важным результатом работы (гл. 6) стало обнаружение серии новых кубановых халькогалогенидов  $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Г}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{Г} = \text{I}, \text{Br}$ ), содержащих ранее неизвестный тетраэдрический кластер  $\text{Nb}_4$ . Они были получены как по реакции





так и из простых веществ в градиенте температур 880—850 °С в запаянных кварцевых ампулах в течение 2 сут. Так как природа исходных реагентов в термодинамически равновесных условиях значения не имеет,  $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  был синтезирован и по реакции



в тех же условиях. Но даже строгое соблюдение стехиометрии не обеспечивало однофазного продукта: при температурах выше 800 °С примесной фазой был  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ , а ниже 700 °С —  $\text{NbSe}_2$ . Использование температурного градиента позволило разделить продукты на две зоны, одна из которых состояла из чистого  $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ . Рентгенограмма новой фазы была проиндексирована в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки  $a = 10.782(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ввч}} = 6,332 \text{ г-см}^{-3}$ , Фёдоровская группа  $F\bar{4}3m$ .  $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  оказался изоструктурным титгалогенидам молибдена  $\text{Mo}_4\text{S}_4\Gamma_4$  ( $\Gamma = \text{Cl, Br, I}$ ), синтезированным группой французских исследователей несколькими годами ранее [126, 127]. Его структура была уточнена методом полнопрофильного анализа С.Д. Кириком (рис. 2).

$\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  построен из кластерных группировок  $[\text{Nb}_4\text{Se}_4]$ , в которых ниобий и селен занимают противоположные вершины куба, причем атомы Nb смещены по направлению к центру на 0,719(5) Å и образуют

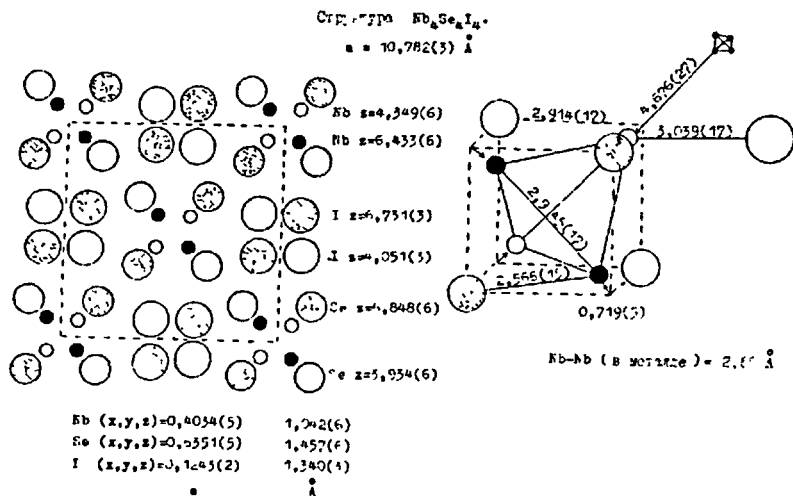


Рис. 2 Расположение атомов в элементарной ячейке  $\text{Nb}_4\text{Se}_4\text{I}_4$  и строение кластерной группировки  $[\text{Nb}_4\text{Se}_4]$

тетраэдрический кластер с длиной связи Nb—Nb = 2,95(2) Å. Атомы селена располагаются над гранями тетраэдра Nb<sub>4</sub> и координируются к трем ближайшим атомам ниобия, которые находятся в октаэдрическом окружении NbSe<sub>3</sub>I<sub>3</sub>. Структурную формулу можно отобразить как  $\{[\text{Nb}_4\text{Se}^{\gamma}_4]^{17}_{12/3}\}_\infty$ . Фрагменты [Nb<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>] и I<sub>4</sub> образуют решетку типа NaCl. Структуру Nb<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>I<sub>4</sub> можно описать и как квазишпинельную, в которой роль анионной кислородной подрешетки выполняет подрешетка, составленная из атомов селена и йода. Ниобий занимает половину октаэдрических пустот. Nb<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>I<sub>4</sub> представляет собой устойчивое на воздухе черное вещество, нерастворимое в известных растворителях вследствие полимерной природы, обладает слабым парамагнетизмом +0,15·10<sup>-6</sup> ед. СГС при комнатной температуре, обусловленным либо парамагнитной примесью, либо особенностями электронного строения.

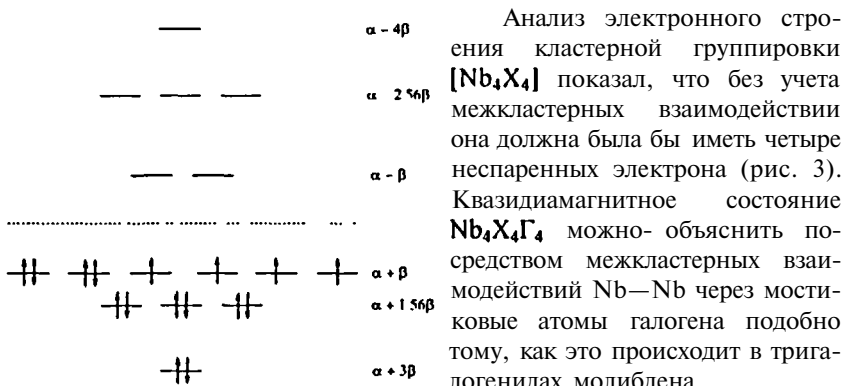


Рис. 3. Структура молекулярных орбиталей Nb<sub>4</sub>X<sub>4</sub>, рассчитанная в приближении МОХ

Другие кубановые халькогалогениды Nb<sub>4</sub>S<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, Nb<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> и Nb<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> были синтезированы по реакции (1) при 700 °С, но выделить их в чистом виде не удалось вследствие их низкой термической устойчивости, которая уменьшается от селена к сере и от йода к бром, то есть по мере увеличения электроотрицательности элементов. По этой причине не удалось получить хлоридные и кислородные аналоги. Тантал образует изоструктурный ниобиевому Ta<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>I<sub>4</sub>, элементарная «ячейка» которого неожиданно оказалась меньше (табл. 1). Сделан анализ закономерностей изменения параметров элементарной ячейки. Полученные соединения охарактеризованы методами ДТА и ДТГА.

Параметры элементарной ячейки  $Nb_4X_4\Gamma_4$  ( $X = S, Se; \Gamma = I, Br$ ),  $Ta_4Se_4I_4$  в сравнении с  $Mo_4S_4\Gamma_4$  ( $\Gamma = Cl, Br, I$ )

Халькогалогениды	$a, \text{Å}$
$Nb_4Sc_4I_4$	10,782(3)
$Nb_4S_4I_4$	10,639(3)
$Nb_4Se_4Br_4$	10,368(3)
$Nb_4S_4Br_4$	10,193(3)
$Ta_4Sc_4I_4$	10,732(1)
$Mo_4S_4Cl_4$	9,68 из [127]
$Mo_4S_4Br_4$	9,95 из [127]
$Mo_4S_4I_4$	10,33 из [127]

В гл. 7 проанализированы причины образования примесных фаз при синтезе  $TaNi_2Te_2$  и  $TaCo_2Te_2$ . Сделан вывод, что их источником являются реакции летучих йодидов  $TaI_4$  и  $TaI_3$  со стенками кварцевой ампулы. Поэтому было решено синтез указанных соединений проводить без транспортного агента. Чистые  $TaNi_2Te_2$  и  $TaCo_2Te_2$  были получены путем взаимодействия  $TaTe_2$  с соответствующим металлом при  $700^\circ\text{C}$  в течение 11 сут.

В гл. 8 проведен анализ электронного строения  $TaNi_2Te_2$  и  $TaCo_2Te_2$ , и сделано заключение, что между ними возможно образование твердых растворов (рис. 4). Они, в самом деле, были найдены:  $TaNi_{2-x}Co_xTe_2$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Параметры их элементарной ячейки были вычислены из порошковых рентгенограмм и представлены на рис. 5.

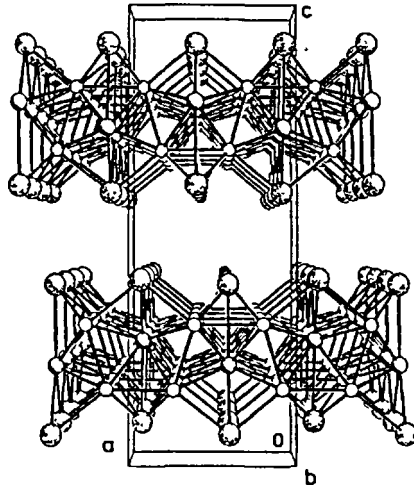


Рис. 4. Структура  $TaNi_2Te_2$ ; проекция в юль оси  $b$

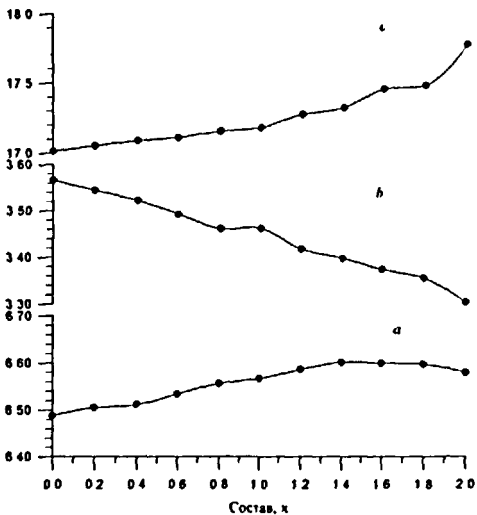


Рис. 5 Кривые изменения параметров элементарной ячейки  $TaNi_{2-x}Co_xTe_2$ , Å, в зависимости от состава

Для  $TaNiCoTe_2$  ( $x = 1$ ) были выращены монокристаллы в кварцевой ампуле при  $900^\circ C$  (транспортный агент — йод), и проведено их рентгеновское исследование. Как и следовало ожидать, параметры элементарной ячейки оказались промежуточными между  $TaNi_2Te_2$  и  $TaCo_2Te_2$  (табл. 2). Проверена возможность образования аналогичных твердых

растворов  $TaNi_{2-x}Fe_xTe_2$ ,  $TaCo_{2-x}Fe_xTe_2$ ,  $TaNi_{2-x}Pd_xTe_2$  и  $TaCo_{2-x}Pd_xTe_2$ .

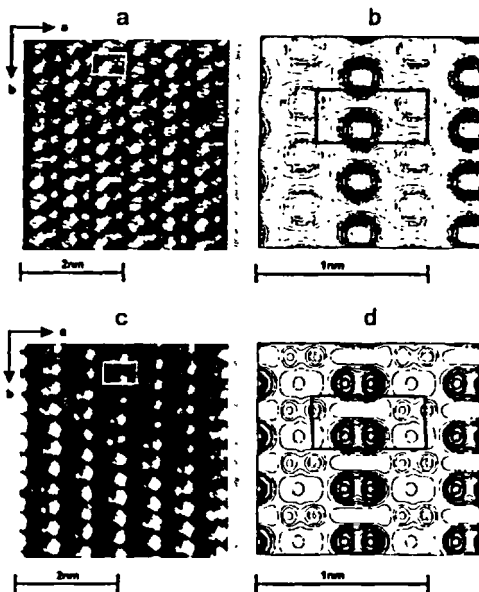
Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки  $TaM_2Te_2$  и  $TaM_2TeSe$  ( $M = Ni, Co$ ),

Соединение	Пр. гр.	Z	a, Å	b, Å	c, Å
$TaNi_2Te_2$	<i>Pnma</i>	4	6,488(1)	3,566(1)	17,014(3)
$TaNiCoTe_2$	<i>Pnma</i>	4	6,567(1)	3,463(1)	17,185(3)
$TaCo_2Te_2$	<i>Pnma</i>	8	17,781(3)	6,608(1)	6,579(1)
$TaNi_2TeSe$	<i>Pnma</i>	4	6,505(1)	3,502(1)	16,409(3)
$TaNiCoTeSe$	<i>Pbam</i>	4	6,571(1)	3,387(1)	16,395(3)
$TaCo_2TeSe$	<i>Pbam</i>	4	6,549(1)	3,390(1)	16,444(3)

Гл. 9 посвящена описанию твердых растворов, образующихся путем замещения части атомов теллура на селен,  $TaM_2Te_2Se$ , с областью существования  $0 < y \leq 1$ , где  $M_2 = Ni_2, Co_2, NiCo$ . Были выращены монокристаллы  $TaNi_2TeSe$ ,  $TaCo_2TeSe$  и  $TaNiCoTeSe$  и проведен их рентгеноструктурный анализ, который показал, что селен замещает теллур в позициях, где он четырехкоординирован. Определены параметры этих твердых растворов в зависимости от состава. Оказалось,

что в районе  $y = 0,5$  кобальтовые фазы испытывают структурным переход между пространственными группами  $Pnma$  и  $Pbam$ . Наблюдается он и между  $TaNi_2TeSe$  и  $TaNiCoTeSe$ . Все полученные тройные теллуриды представляют собой черные пластинчатые кристаллы либо черные икристые порошки, обладают металлической проводимостью. Для  $TaNi_2Te_2$  и  $TaCo_2Te_2$  сделаны снимки поверхности на сканирующем туннельном микроскопе (рис. 6).



В гл. 10 обсуждены полученные результаты, новые соединения сведены в табл.3.

Рис. 6 СТМ изображения  $TaNi_2Te_2$ : а — при  $U = -200$  мВ и  $I = 1$  нА; с — при  $U = -50$  мВ и  $I = 1$  нА; б, д — диаграммы плотности поверхностного заряда, выполненные ЛМТО методом. Прямоугольниками выделены элементарные ячейки

Таблица 3

Новые соединения, полученные в работе

Соединения	Условия синтеза		
	реакция	$T, ^\circ C$	время, сут
1	2	3	4
$Mo_3S_7I_4$	$3MoS_3 + 2I_2$ , а также 4.2-4.4	350	2
$Mo_3Se_7I_4$	$3MoI_3 + 7Se$	260	2
$Mo_7Te_7I_4$	$3MoI_3 + 7Te$	260	10
$MoS_4I_2$	$Mo(CO)_6 + 10S + I_2$ в бензоле	кипячение	8 ч
$MoS_4Br_2$	$Mo(CO)_6 + 10S + 7Br_2$ в бензоле	кипячение	8 ч
$MoSe_4Br_2$	$Mo(CO)_6 + 4Se + 7Br_2$ в бензоле	кипячение	8 ч
$(NH_4)_2MoS_4O_2$	гидролиз $MoS_4I_2$ в $NH_4OH$	$\sim 90$	30 мин

1	2	3	4
$NbS_4I_{0,33}$	$Nb_3I_8 + 12S; Nb + 4S + \text{изб. } I_2$	350—400	1—10
$Nb_3TeI_7$	$3Nb + Te + 7I$	600	2
$Nb_4Se_4I_4$	$4Nb + 4Se + 2I_2$ , а также 6.2-6.3	880—850	2
$Nb_4S_4I_4$	$Nb_3I_8 + 5Nb + 8S$	700	2
$Nb_4Se_4Br_4$	$Nb_3Br_8 + 5Nb + 8Se$	700	2
$Nb_4S_4Br_4$	$Nb_3Br_8 + 5Nb + 8S$	700	2
$Ta_4Se_4I_4$	$2TaSe_2 + 2Ta + 2I_2$	800	3
$TaNiCoTe_2$	из простых веществ	900—950	2—7
$TaNi_2TeSe$	из простых веществ	900—950	2—7
$TaCo_2TeSe$	из простых веществ	900—950	2—7
$TaNiCoTeSe$	из простых веществ	900—950	2—7

## Выводы

1. Изучено образование трийодида молибдена из простых реагентов в запаянной ампуле при 350 °С и по реакции гексакарбонила молибдена с йодом при кипячении в бензольном растворе. Показано, что в первом случае получаемый продукт содержит примесь оксидов, во втором свежеприготовленный  $MoI_3$  достаточно чист, но при контакте с кислородом воздуха быстро окисляется, в связи с чем рекомендовано использовать его свежеприготовленным либо хранить в запаянных стеклянных ампулах.
2. Разработаны новые способы приготовления низших йодидов ниобия  $Nb_3I_8$  и  $Nb_6I_{11}$ , на которые получены авторские свидетельства СССР.
3. Впервые синтезированы кластерные халькогениды  $Mo_3S_7I_4$ ,  $Mo_3Se_7I_4$  и  $Mo_3Te_7I_4$ , изоструктурные известным фазам этой серии  $Mo_3X_7\Gamma_4$ , где X = S, Se;  $\Gamma = Cl, Br$ .
4. Получены другие неизвестные ранее тио- и селеногалогениды  $MoS_4I_2$ ,  $MoS_4Br_2$ ,  $MoSe_4Br_2$  и аммонийная соль  $(NH_4)_2Mo(S_2)_2O_2$ . На основании физико-химических свойств и ИК-спектра предложено их строение  $Mo(X_2)_2^{\beta}\Gamma_2^{\alpha}$ .
5. При взаимодействии  $Nb_3I_8$  с серой, а также по реакции из простых веществ получен новый тиойодид  $NbS_4I_{0,33}$ , изоструктурный описанному в литературе селенойодиду  $NbSe_4I_{0,33}$ .

6. Обнаружена группа новых кубановых соединений  $\text{Nb}_4\text{X}_4\text{Г}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{Г} = \text{Br}, \text{I}$ ), содержащих ранее не встречавшийся тетраэдрический кластер  $\text{Nb}_4$ , и аналогичный селеноидид тантала  $\text{Ta}_4\text{Se}_4\text{I}_4$ . Определены параметры их кубических элементарных ячеек и показана изоструктурность тиагалогенидам молибдена  $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Г}_4$  ( $\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).
7. Найдены условия синтеза тройных теллуридов тантала  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_2$  в химически чистом состоянии.
8. Обнаружены твердые растворы  $\text{TaNi}_{2-x}\text{Co}_x\text{Te}_2$ , для которых определена зависимость параметров элементарной ячейки от состава. Проведено рентгеноструктурное исследование монокристалла  $\text{TaNiCoTe}_2$ .
9. Установлено, что половина атомов теллура способна замещаться на селен с образованием твердых растворов  $\text{TaNi}_2\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$  и  $\text{TaCo}_2\text{Te}_{2-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), разделенных на две кристаллографические области пространственными группами  $Pnma$  и  $Pbam$ . Для них также определены параметры элементарной ячейки в зависимости от состава.
10. Получены монокристаллы для точек  $\text{TaNi}_2\text{TeSe}$  и  $\text{TaCo}_2\text{TeSe}$  и проведен их рентгеноструктурный анализ. Синтезирована и структурно охарактеризована «центральная» точка изученных твердых растворов  $\text{TaNiCoTeSe}$ , представляющая интересный случай эквивалентного сочетания пяти элементов в неорганическом соединении.
11. Всего получено 18 новых соединений (табл. 3). При их изучении были использованы как традиционные методы исследования: РФА, ИК, ДТА, ДТГА, — так и современные: РСА, сканирующей электронной микроскопии и расчета электронных состояний. Для  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_4$  получены кинетические кривые и вычислены параметры уравнения Аррениуса.

#### Список публикаций по теме диссертации

1. *Евстафьев Д.К.* Взаимодействие йодидов молибдена с халькогенами // Материалы 13-й Всесоюзной студенческой научной конференции. Новосибирск, 1975. С. 27.
2. *Фёдоров В.Е., Мажара А.П., Евстафьев В.К.* Исследование йодидов молибдена // 3-е Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама. Орджоникидзе, 1977. Тезисы докладов. С. 78.
3. *Мажара А.П., Евстафьев В.К., Фёдоров В.Е., Опаловский А.А.* Методы синтеза и физико-химические свойства халькогенгалогенидов молибдена // 1-е Всесоюзное совещание по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1978. Тезисы докладов. С. 61.

4. Федоров В.Е., Мажара А.Л., Евстафьев В.К., С.Д. Кирик. Изучение йодидов молибдена и их взаимодействие с халькогенами // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 14, вып. 6. С. 56—62.
5. Фёдоров В.Е., Евстафьев В.К., Мажара А.П. Новые халькогенгалогениды молибдена // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 4, вып. 2. С. 47—50.
6. Фёдоров В.Е., Евстафьев В.К. Получение тийодида ниобия  $\text{NbS}_4\text{I}_{0.33}(\text{Nb}_3\text{S}_{12}\text{I})$  // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 12, вып. 5. С. 79—81.
7. Федоров В.Е., Евстафьев В.К., Кирик С.Д., Мищенко А.В. Получение, структура и свойства новых халькогенгалогенидов ниобия  $\text{NbXY}$  // Журнал неорганической химии. 1981. № 26, вып. 10. С. 2701—2707.
8. Фёдоров В.Е., Евстафьев В.К. Процессы взаимодействия ниобия с халькогенами // 8-я Всесоюзная конференция по термическому анализу. Куйбышев, 1982. Тезисы докладов. С. 106—107.
9. А.с. 945077 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 01 G 33/00. Способ получения триниобий октайодида / Федоров В.Е., Евстафьев В.К. Заявл. 16.01.81. Оpubл. 23.07.82. Бюл. № 27.
10. А.с. 966013 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 01 G 33/00. Способ получения низшего йодида ниобия  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  / Федоров В.Е., Губин С.П., Евстафьев В.К. Заявл. 13.03.81. Оpubл. 15.10. 82. Бюл. № 38.
11. Evstafyev V.K., Neuhausen J., Tremel W.  $\text{TaCo}_2\text{SeTe}$ , ein quarternäres Chalcogenid des Tantal mit Schichtstruktur // 31 Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie. Bochum, 10-12 März 1993. S. 15.
12. Neuhausen J., Evstafyev V.K., Kremer R.K., Tremel W.  $\text{TaNi}_2\text{OsTe}_3$ , eine Verbindung mit „aufgefüllter“  $\text{TaFe}_{1+x}\text{Te}_3$ -strukture // Chemische Berichte. 1994. B. 127. S. 1621—1624.
13. Evslq/iev V.K., Neuhausen J., Finckh E.W., Tremel W. Metal-rich mixed chalcogenides  $\text{TaNi}_2\text{Q}_2$  (Q = Se, Te): synthesis, structure and electronic properties // J. of Materials Chemistry. 1998. V. 8, No. 8. P. 1809—1813.
14. Neuhausen J., Evstafyev V.K., Block Th., Finckh E.W., Tremel W, Augustin L, Fuchs H., Voss D., Krüger P., Mazur A., Pollmann J. Scanning probe microscopy study of the metal-rich layered chalcogenides  $\text{TaM}_2\text{Te}_2$  (M = Co, Ni) // Chemistry of Materials. 1998. V. 10, No. 12. P. 3870—3878.



Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 09.04.2004

Формат 60 × 84/16 Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100. Заказ № 42

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

Проект Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090









77-22