

Nb 7³ n

10

VII 2-164 1949

NbJ₅, TaJ₅ (P, Tm, Δ Hs)

Alexander K.M., Fairbrother F.

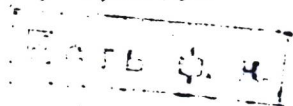
J. Chem. Soc., 1949, 2472-76.

The halides of columbium and tantalum.

II. The vapor pressure of tantalum
pentafluoride. (TaI₅)

Be,

CA, 1950, 44, 2879f



Tagg
(Nb 53)

Memo.

1956

Chaigneau M.

C. r. Acad. Sci, 1956, 242, N 2, n 263-265

О получении позудов нейтронов
действием расплавленного позуда
алюминия на окислы.

Получены позуды нейтронов и
трипозуды нейтронов.

1957

Меню.

№ 3 Крайне сл.

№ 2 О. Ч. Ден. Sci., 1957, 245, No 21,
1805-1806.

Дипломатический.

X- 58-13-42811

VII 2061

1958

Nb 74 (Ts)

Corbett J.D., Seabough P.X.

J. Inorg. and Nucl. Chem.,

1958, 6, n 3, 207-209.

Pfex, 1959, 4135.

сумь ср.к.

5

VII - 1945

Чижиков Д. М.,

1958

Гришко А. М.,

Докл. АН СССР, 1958, 122,
№ 2, 278-279

Получение и свойства
подфлюидного шлобид.

№ 35
№ 33

получение
и свойства

X-59-6-18749

1960

13В4. Подданный и некоторые его свойства. Емельянов В. С., Евстиухин А. И., Леонтьев Г. А. В сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 2. М., Атомиздат, 1960, 27—48.—Подтверждена возможность термич. диссоциации летучих йодидов Nb. В процессе термич. диссоциации происходит более чем двукратное уменьшение твердости и исчезает 2-я фаза на микрошлифах йодидного Nb, что говорит об его очистке. Кристаллизация при осаждении из газовой фазы зависит от т-ры нити. Твердость прутков, полученных при оптимальном режиме, колеблется по H_B от 56 до 61 кг/мм². Процесс осаждения идет даже в том случае, если только часть йода связана в йодид. Скорость роста возрастает пропорционально увеличению т-ры нити; при увеличении т-ры колбы максимум скорости роста нити наблюдается при 350—360°. Уменьшение скорости роста при дальнейшем подъеме т-ры объясняется пассивирующим действием образующегося низшего йодида. Опробована плавка йодидного Nb электронным пучком; при этом имела место дополнительная очистка. Р. А.

x.1961.13

№ 74

9 Б177. Кристаллическая структура α -тетрайодида ниобия. Dahl Lawrence F., Wampler Dale L. The crystal structure of α -niobium tetraiodide. «Acta crystallogr.», 1962, 15, № 9, 903—911 (англ.) 1962

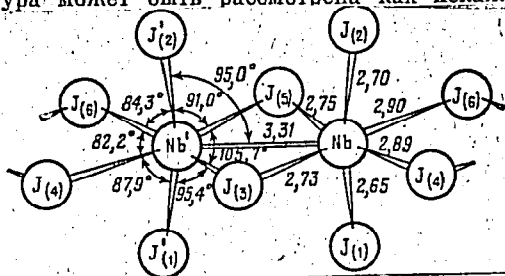
Рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессии, λ Mo-K) исследованы кристаллы α -NbJ₄.

Съемка производилась в запаянных капиллярах, наполненных сухим аргоном. Параметры ромбич. решетки: a 7,67, b 12,23, c 13,93 Å, $Z = 8$, Q (выч.) 5,64, ф. гр. $Cmc2_1$. Для определения структуры построены проекции Паттерсона и электронной плотности, уточнение производилось с помощью 3-мерного синтеза и методом наименьших квадратов до $R = 8,6\%$. Вводились анизотропные температурные факторы. Атомы Nb занимают позицию 8(b), атомы J — две позиции 8(b) и четыре позиции 4(a) на плоскости отражения. Структура состоит из бесконечных цепей, параллельных оси a и состоящих из искаженных октаэдров NbJ₆, объединенных друг с другом противоположными ребрами. В двух соседних октаэдрах атомы Nb смещены из центров октаэдров на 0,26 Å по направлению друг к другу. Этот сдвиг, а также наблюдающийся диамагнетизм α -NbJ₄ объяснен образованием слабой связи Nb — Nb (3,31 Å). Расстояния Nb — J₍₁₎ — Nb — J₍₂₎.

X. 1963. 9

сое
муд

короче, чем расстояния Nb — J в цепи, что совпадает с более высоким порядком этих связей. Найденная структура может быть рассмотрена как искаженная



гексагон. плотная упаковка атомов J, где атомы Nb занимают $\frac{1}{4}$ октаэдрич. пустот, образуя при этом бесконечные линейные цепи. Атомы J расположены в 4 слоях при $y = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ и $\frac{3}{4}$, атомы Nb — в октаэдрич. пустотах при $y = \frac{1}{8}$ и $\frac{5}{8}$. Отмечаются значительные величины амплитуд тепловых колебаний атомов, учет которых приводит к увеличению межатомных расстояний в среднем на 0,01 Å. Найдено, что α -NbJ₄ изоструктурен TaJ₄ (РЖХим, 1960, № 3, 7905). На основании одинакового окружения всех атомов Nb сделан вывод, что валентное состояние атома Nb равно 4+, а по 3+ и 5+.

З. Старикова

Nb-J Scabough P.W., Diss. Abstrs, 1961, 22, N3, 731 [1961]

"Physical properties of niobium iodides"

NbI₃

I/Nb	T-ра	Примеч
5,00	400°C	мал.
4,00	503	мал.
	417	фазовый переход (β-γ)
	348	ф- " - (α-β)
3,00	526	гипероморф.
2,67	(> 780°)	(мал.)
	273	
	1063K	

КВ 95

1963

16 Б241. Получение и кристаллическая структура пентайодида ниобия. Littke W., Brauer G. Darstellung und Kristallstruktur von Niobpentajodid. «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1963, 325, № 3—4, 122—129 (нем.; рез. англ.)

Крист.
стр.

Кристаллы NbJ_5 получены из элементов в эвакуированной запаянной кварцевой трубке при t -ре 400° на основе описанного ранее метода (РЖХим, 1958, № 14, 46193). Кристаллы — прозрачные пластинки с плоскостью двойникования (100), флуоресцирующие под действием рентгеновского излучения Cr-K_α , Fe-K_α , Cu-K_α , Mo-K_α . Проведены их гониометрич. и рентгенографич. (методы вращения, Вейссенберга $\lambda\text{Cu-K}_\alpha$) исследования. Параметры монокл. решетки: a 10,58, b 6,58, c 13,88 Å, β $109^\circ 14'$, $Z=4$, ф. гр. $P2_1/c$. Приведены параметры решетки в ромбич. (a 6,58, b 13,88, c 39,98 Å) и гексагон. установке (a 4,00, c 6,58 Å) ρ (пикн.) 5,32, ρ (выч.) 5,29. Вследствие невозможности построить проекции Паттерсона и Фурье из-за двой-

Х.1964.16

нирования кристаллов структура решена в предположении, что атомы J образуют плотнейшую гексагон. упаковку, в октаэдрич. пустотах которой расположены атомы Nb. Атомы Nb образуют двойные слои, параллельные (100). Координаты атомов: J в 4 (e) $x, 1/4, z$: (e_1) x 0,000, z 0,333; (e_2) 0,200, 0,133; (e_3) 0,400, 0,433; (e_4) 0,600, 0,233; (e_5) 0,800, 0,033; Nb $x, 1/2, z$ с $x=0,200$ и $z=0,300$.

Л. Ерман



N6Y ořzei na noke ořzeov 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4
 ΔH_5 ; $\Delta H(2)$ Chemistry. TID-4500
(40th. Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali.
for. 1964; distribut may 1965, p. 97

NBJ₂

oīrei na noke oīrei 1965

Feber R. e.

Rept LA-3164, UC-4

ΔMs; ΔM(2) Chemistry. TID-4500
(40th. Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali-
for. 1964; distribut may 1965. p 97

NbJ₃ отчет на науче отзетов 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, UC-4
ΔHs; ΔH(2) Chemistry. TID-4500
(40th. Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Cali.
for. 1964; distribut may 1965, p97

Nb Ty oīzei na nouke oīzeiob 1965

Feber R.C.

Rept LA-3164, 4C-4
 ΔH_s ; $\Delta H(r)$ Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Calif.
Ser. 1964; distribut may 1965, p. 97

N675-отчет на нове откритија 1965

Ferber R. C.

Rept LA-3164, UC-4

AMS; AM(?) Chemistry. TID-4500
(40th Ed.)

Los Alamos New Mexico, Univ. Calif.
Ser. 1964; distribut may 1965, p. 97

BQ-625-VII

1965

Nb₃I₈

The vaporization equilibrium for the system triniobium octaiodide-niobium metal. Mary Angela Kust (Iowa State Univ. of Sci. & Technol., Ames). *Univ. Microfilms* (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65-4618, 85 pp.; *Dissertation Abstr.* 25(11), 6215-16(1965)(Eng).
SNDC

C.A. 1965. 63.7

7694 ef

Nb_3I_8

$(\Delta H_{2981}^{\circ}, \Delta S_{298}^{\circ})$

Krist M.A.

1965

Diss. Abstr., 1965, 25, N11, 6215

Равновесное испарение в смеси

$Nb_3I_8 - Nb$

611-725°C

$Nb_3I_8(Tb) = 2NbI_3(r) + I_2(r) + Nb(Tb)$

$\lg K_p = -37,964 \cdot 10^3 / T - 33,987$

$\Delta H_{937}^{\circ} 173 \pm 5 \text{ ккал}; \Delta S_{937}^{\circ} 155,6 \pm 5 \text{ э.е.}$

на об

BP-VII-625

ΔH_{298}° 183 ккал; ΔS_{298}° 172 э.е.



1966

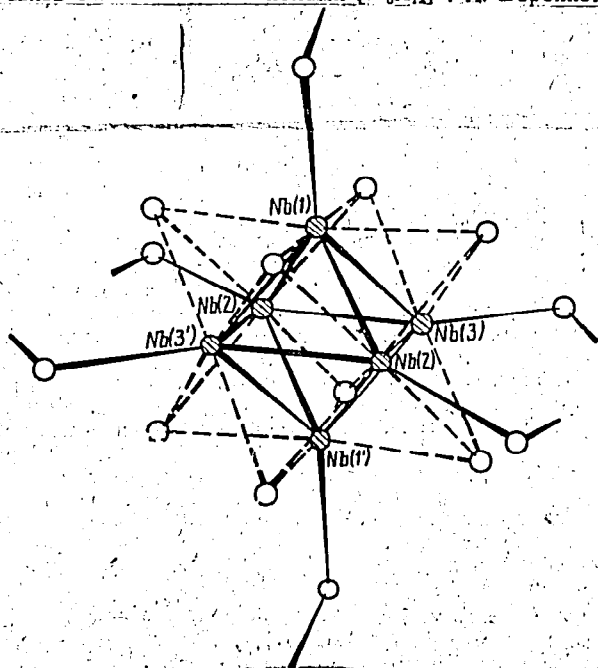
4 B272. Структурная характеристика нового ниобиевого субгалогенида Nb_6J_{11} , содержащего впервые обнаруженные группы $[M_6X_8]^n$ с нецелочисленным состоянием окисления металла. Bateman Linda Ratner, Blount John F., Dahl Lawrence F. Structural characterization of a new niobium subhalide, Nb_6J_{11} , containing the first known $(M_6X_8)^n$ group with nonintegral metal oxidation state. «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, 88, № 5, 1082—1084 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (фотографич. метод, λ Mo-K α кристаллов Nb_6J_{11} (или $NbJ_{1,83}$). Параметры ромбич. решетки: a 15,31, b 11,34, c 13,58 Å, ρ (выч.) 5,21, $Z=4$, ф. гр. $R\bar{3}m$. Структура решена методом прямого определения фаз и уточнена трехмерным методом наименьших квадратов (1087 независимых отражений) с учетом анизотропных тепловых факторов; $R(hkl)=0,098$. Структура построена из комплексных групп $[Nb_6J_8]^{3+}$, соединенных друг с другом в 3 взаимно

ДОВ

X. 1967. 4

перпендикулярных направлениях мостиковыми атомами J, не входящими в комплекс (см. рис.). Атомы Nb образуют слегка искаженный октаэдр, вписанный в куб из атомов J. Последний в свою очередь вписан в октаэдр из 6 мостиковых атомов — J. Отмечено, что аналогичную конфигурацию имеют ионы $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ и $[\text{W}_6\text{X}_8]^{4+}$, в к-рых Mo и W обладают формальной валентностью 2+. В отличие от них атомы Nb в изученной структуре имеют ср. валентность +1,83 (+11/6); однако, из-за отклонения симметрии комплекса от O_h (истинная его симметрия $\bar{1}$) для разных атомов Nb предполагается различное состояние окисления (1+ для одного и 2+ для остальных пяти). В соответствии с симметрией $\bar{1}$ ребра октаэдра Nb—Nb, примыкающие к вершине Nb(1), неэквивалентны: 2,88 и 2,80; 2,94 и 2,72 Å. В базальной плоскости расстояние Nb—Nb 2,88 Å. Контакты J...J в пределах одного иона 3,88—4,24 Å и Nb—J 2,84—2,90 Å. Обсуждаются электронная конфигурация комплекса и его связь с аналогичными ионами $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^n$. А. Воронков



VII 4525

1966

Nb₆Ti₁₁, Ta₆Cl₁₅, W₆Br₁₆ (kp. emp.)

Schafer H., Schnering H. G. von,

Simon A., Giegling D., Bauer D.,

Siepmann R., Spreckelmeyer B.,

J. Less-Common Metals,

1966, 10, 2, 154-155

the

серб. р.к.

$\beta\text{-Nb}_3\text{I}_8$

Simon A. u.
Schnering H.G.v.

1966

7. Less-Common Metals

11, N1, 31

$\beta\text{-Nb}_3\text{Br}_8$ u $\beta\text{-Nb}_3\text{I}_8$

Получение, св-ва и
структура.

(См. Nb_3Br_8) I

A-1068 *1967*

$\text{VF}_5, \text{NbF}_5, \text{TaF}_5, \text{NbCl}_5, \text{TaCl}_5,$
 $\text{NbBr}_5, \text{NbI}_5, \text{TaI}_5, \text{CrF}_5, \text{MoF}_5, \text{ReF}_5,$
 $\text{RuF}_5, \text{OsF}_5, \text{RhF}_5, \text{IrF}_5, \text{PtF}_5, \text{MoCl}_5, \text{WCl}_5, \text{WBr}_5,$
 ReCl_5 (phis., him. sv-va)

Beveridge A.D., Clark H.C.,
Halogen Chem., 1967, 3, 179-225.
Pentahalides of the transition metals.

Be, M, J,

CA, 1968, 68, N16, 74687e

NbBr_5 , NbI_5 (ΔH_f) $\approx$ VII 100.

1967

TaI_5 (ΔH_f)

Schaefer H. Keine H.

M(φ)

Z. Anorg. Allg. Chem., 1967, 352 (5-6), 258.

Chemistry of niobium and tantalum
LIX. The enthalpy of formation of:
The halides NbBr_5 and NbI_5 . Ch., 1967, 67, 1033-1034

ВФ - 2706 - VII

1968

Nb₃J₈Nb₆J₁₁K_n,

ΔH

13 Б743. Равновесия испарения системы Nb_3J_8 (ТВ). — Nb_6J_{11} (ТВ). — Kust Mary Angela, Corbett John D., Friedman Robert M. The vaporization equilibria of the system Nb_3J_8 (s) — Nb_6J_{11} (s). «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 10, 2081—2086 (англ.)

Равновесие твердое — газ в системе Nb_3J_8 (I) — Nb_6J_{11} изучено методом транспирации (испарения в токе инертного газа с последующей конденсацией испарившихся продуктов) при 613—714°, а также статич. методом при 611—725°. Эксперим. зависимости $\lg P$ от $1/T$, где P — общее давление пара, в обоих случаях близки к линейным и удовлетворительно согласуются между собой. При нагревании протекают две р-ции: 7/15 Nb_3J_8

X: 1969. 13

(тв.) $\rightarrow 1/15 \text{ Nb}_6\text{J}_{11}$ (тв.) + NbJ_3 (г.) (1) и $4/5 \text{ Nb}_3\text{J}_8$ (тв.) $\rightarrow 2/5 \text{ Nb}_6\text{J}_{11}$ (тв.) + J_2 (г.) (2). Вычислены величины ΔH° и ΔS° , значения к-рых для р-ции (1) равны соотв. $57,1 \pm 1,8$ и $51,6 \pm 1,7$, а для р-ции (2) $59,3 \pm 2,9$ ккал и $52,1 \pm 1,7$ энтр. ед. При т-рах выше 700° в газовой фазе обнаружены неидентифицированные компоненты. При этих же т-рах NbJ_3 частично реагирует с кварцем с образованием Nb_3Si_3 . С. Огородников.

B P - 2706 - VII

1968

Nb₃I₈

~~Vaporization~~ Vaporization equilibrium of the system Nb₃I₈(s)-Nb₆I₁₁(s). Kust, Mary Angela; Corbett, John D.; Friedman, Robert M. (Iowa State Univ., Ames, Iowa). *Inorg. Chem.* 1968, 7(10), 2081-6 (Eng). The equil. relating the solids Nb₃I₈ and Nb₆I₁₁ have been studied by the transpiration method from 613 to 714° and by a static method with a diaphragm gage from 611 to 725°. The I/Nb ratio in the gas phase is about 3.95 and substantially invariant over the range studied. The pressures obtained by the two different methods are in excellent agreement up to about 702° on the basis of a gas phase consisting of NbI₃, I₂, and I with the indicated const. compn. For the vaporization reaction $\frac{7}{15}\text{Nb}_3\text{I}_8(\text{s}) = \frac{1}{15}\text{Nb}_6\text{I}_{11}(\text{s}) + \text{NbI}_3(\text{g})$, $\Delta H^\circ_{937} = 57.1 \pm 1.8 \text{ kcal.}$, $\Delta S^\circ_{937} = 51.6 \pm 1.7 \text{ entropy units (eu)}$, and

 ΔH ΔS

C.A. 1968-69.24

for the reaction $\frac{4}{5}\text{Nb}_3\text{I}_8(s) = \frac{2}{5}\text{Nb}_8\text{I}_{11}(s) + \text{I}_2(g)$, these quantities are 59.3 ± 2.0 kcal. and 52.1 ± 1.7 eu, resp. An addnl. unidentified gaseous component begins to contribute to the equil. total pressures very far above 700° . At about the same point $\text{NbI}_3(g)$ begins to attack the Vycor container to form Nb_5Si_3 , while oxide from the glass is transported to the cooler sample, where it forms NbOI_2 . These reactions result in a slow drift of the total pressures to values about one-third higher than for the above equil.

RCHH

Nb 4₅

VII-4102

1969

*42998c Physicochemical study of niobium iodides. Grin'ko, A. M. (Inst. Elektrosvarki im. Patona, Kiev, USSR). *Ukr. Khim. Zh.* 1969, 35(4), 345-7 (Russ). Thermographs were obtained while heating Nb-I mixts. in sealed tubes. Between 179 and 470°, heat is liberated due to the production of NbI₅. An endothermic dip is present in this peak at 270-320° due to the melting of NbI₅. Based on the 2 areas, the approx. heats of melting and formation are 9 and 80 kcal./mole, resp. At 653°, the endothermic decompn. of NbI₅ begins. When heated at a pressure of 0.0001 mm. Hg, NbI₅ decomp. at ~200° to NbI₄, after which NbI₃ and NbI₂ are formed, at ~650° and 950°, resp. Metallic Nb is increasingly present above 700°, and the triiodide sublimates at 400-600°. The vapor pressure of I over NbI₅ at 607° is 1 atm.

John Howe Scott

 ΔH_m ΔH_f

C.A.

1969. 71.10

Nb 5

1977

Baker J. et al.

298 - 600 mb)
600 - 620 mb)

~~v. I, p. 559~~
v. II, p. 444

(coll. AG-I)

1978

№ 87

(Ис)

- 5 E533. Электрическая проводимость йодидов ниобия. Kawamura H., Shirotani I., Tachikawa K. Electrical conductivities of niobium iodides. «Techn. Rept ISSP», 1978, A, № 894, 19 pp., ill. (англ.)
- Соединения NbJ₅, NbJ₄, Nb₃J₈ имеют сильно анизотропную кристаллич. структуру, Nb₃J₈ — квазидвумерную, NbJ₄ — квазирономерную. Измерена проводимость σ этих соединений при т-рах $T=200-330^\circ\text{K}$ и давлениях P до 160 кбар. Анизотропия σ при комнатной т-ре в Nb₃J₈ ~ 2 в NbJ₄ ~ 5 . $\sigma(T)$ имеет полупроводн. характер. В NbJ₄ и Nb₃J₈ энергия активации уменьшается с давлением. При $P \approx 150$ кбар NbJ₄ переходит в металлич. фазу. Аналогичный переход в Nb₃J₈ предсказывается при $P \approx 210$ кбар. При комнатной т-ре измерена термо-э. д. с. NbJ₄ (0,8 мВ/град). Е. А. Андришин

Ф. 1979 № 5

9 E678. Вызванный давлением переход металл-ди-
электрик в квазиодномерном тетрайодиде ниобия. Ka-
w a m u r a H., Shirota n i i I., Tachikawa K.
Pressure induced insulator-metal transition in quasi one-
dimensional niobium tetraiodide. «Phys. Lett.», 1978,
A65, № 4, 335—336 (англ.)

Четырехзондовым методом измерена зависимость уд.
сопротивления ρ от давления P и т-ры T в NbJ_4 . Мо-
нокристаллы NbJ_4 размером $2 \times 0,3 \times 0,3$ мм выращива-
лись с помощью термич. разложения NbJ_5 . При $T =$
 $= 300^\circ \text{K}$ величина продольного ρ ($\rho_{||}$) составляет
300 ом·см. При низких P температурная зависимость
 $\rho_{||}(T)$ носит чисто активационный характер: $\rho_{||}(T) \sim$
 $\sim \exp(E_a/T)$. Найдена зависимость активационной энер-
гии E_a от P . При $P=0$ $E_a=0,12$ эв, при $P=100$ кбар
 $E_a=0,06$ эв. Приведена зависимость $\rho_{||}(P)$ при $T =$
 $= 300^\circ \text{K}$ и $\rho_{||}(T)$ при $P=150$ кбар. При $P \geq 150$ кбар
температурная зависимость удельного сопротивления
 $\rho_{||}(T)$ становится чисто металлической. Предполагает-
ся, что это обстоятельство связано с фазовым перехо-
дом металл — диэлектрик при высоких давлениях. Най-
дена сжимаемость NbJ_4 вдоль осей a , b и c при $P =$
 $= 200$ кбар: $b/b_0=0,81$, $a/a_0=c/c_0=0,905$. Обсуждается
природа фазового перехода металл—диэлектрик в
 NbJ_4 .

А. А. Гоголин

МВУ

Tt2

при высоких
давл.

(P)

до 150 кбар

фз, 1542, 119

1978

1980

№ 74

№ 72

3 Б843. Исследование условий обращения направ-
ления транспорта при осаждении ниобия из паров
его йодидов. Евстюхин А. И., Шулов В. А.,
Гаврилов И. И., Коленский И. Л., Кучеря-
вый С. И. «Металлургия и металловед. чист. мет.»
(Москва), 1980, № 14, 8—16

Получены оценочные значения энтальпии и энтро-
пии образования йодидов ниобия в газ. и тв. состоя-
ниях, позволившие провести термодинамич. анализ рав-
новесного состава газовой фазы в системе ниобий—

ΔH_f ; ΔS_f

х. 1981 № 3

Под при т-ре 200—2000°. Показано, что транспорт ниобия в системе ниобий—под осуществляется по р-циям $(\text{NbJ}_4) \rightleftharpoons [\text{Nb}] + 4\text{J}$; $(\text{NbJ}_2) \rightleftharpoons [\text{Nb}] + 2\text{J}$, причем градиенты парц. давл. тетраиодида и диiodида ниобия имеют разные знаки. Экспериментально получены значения т-ры подложки и испарителя, при к-рых наблюдается обращение направления транспорта ниобия при т-ре сырьа около 430°. Впервые определены константы в ур-нии закона действующих масс для р-ции диссоциации диiodида ниобия при т-рах 1000—1400°. Резюме

Nb_6I_{11}

1980

T_z ;

(+1)



1 Б482. Экспериментальное исследование физических и структурных свойств кластерных соединений Nb_6J_{11} и HNb_6J_{11} . Finley J., Imoto H., Simon A. Experimental investigation of the physical and structural properties of the cluster compounds Nb_6I_{11} and HNb_6I_{11} . «2. Vortragstag. Ges. Dtsch. Chem. Fachgruppe Festkörperchem., Stuttgart, 1980. Kurzref.» S. 1, s. a., 35 (англ.)

Проведено рентгенографич. (методы порошка и монокристалла) электрич. и магнитное исследование соединений Nb_6J_{11} (I) и HNb_6J_{11} (II), содержащих октаэдрич. кластеры Nb_6 . Для обоих соединений установлен переход в высокот-рные модификации (при t -рах: 275 К для I и 310 К для II), сопровождающийся переходом из нецентросимметрич. в центросимметрич. фазы с изменением ф. гр. от $P2_1cn$ до $Pscn$. С. В. Соболева

Х. 1982, 19АБ, N1.

1980

№ 75

12 Б391. Получение, структура и свойства новой модификации NbJ_5 . Krebs Bernt, Sinram Diethard. Darstellung, Struktur und Eigenschaften einer neuen Modifikation von NbJ_5 . «Z. Naturforsch.», 1980, В 35, № 1, 12—16 (нем.; рез. англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (дифрактометр, λMo , $\omega-2\theta$ -метод; 2728 отражений, анизотропное приближение, $R=0,049$) монокристаллов NbJ_5 (I), полученных из стехиометрич. смеси элементов при давл. 3—4 бар и т-ром градиенте 230—400°. Кристаллы I трикл., a 7,591, b 10,322, c 6,977 Å, α 90,93, β 116,17, γ 109,07°, ρ (выч.) 5,30, ρ (изм.) 5,28, $Z=2$, ф. гр. $\bar{P}1$ (тест на ацентричность не проводился). Структура I может быть интерпретирована как слабо искаженная плотнейшая упаковка ионов J, $2/5$ октаэдрич. пустот к-рой заселены атомами Nb. I содержит димерные группировки Nb_2J_{10} , межатомные расстояния Nb—J для мо-стиковых связей 2,933—2,939, для концевых 2,639—

Кристалл
структ.

2. 1980. N12

2,720 Å, при этом межатомные связи в димере располагаются в одной плоскости. Углы $JNbJ$ составляют 79,96—94,19, 102,42, 167,78—169,63°, расстояния $J—J$ 3,897—4,499 Å. Проведено сравнение I со структурами TaJ_5 , NbJ_4 , ZrJ_4 , изотипного $\beta-UCl_5$ (II). Взаимосвязь параметров решеток I и II задается матрицей: $a' = a + c$, $b' = b$, $c' = -c$, где a' , b' , c' — параметры решетки I. В ИК-спектрах I обнаружены полосы поглощения при 148, 202, 214 и 242 $см^{-1}$. Магнитные измерения показали диамагнетизм I в т-ном интервале 295—90 К, $\chi_g^\infty = -0.09 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$.

В. Б. Калинин

Nb_6J_{11}

1981

T_{tr} ;

3 Б932. Переходы с пересечением уровней в кластерных соединениях Nb_6J_{11} и HNb_6J_{11} . Finley J. J., Nohl H., Vogel E. E., Imoto H., Camley R. E., Zevin V., Andersen O. K., Simon A. Level-crossing transition in the cluster compounds Nb_6I_{11} and HNb_6I_{11} . «Phys. Rev. Lett.», 1981, 46, № 22, 1472—1475 (англ.)

С использованием рентгенографич., термодинамич. и магнетохим. данных, а также данных расчета МО рассмотрены фазовые переходы в Nb_6J_{11} и HNb_6J_{11} , характеризующиеся одновременным изменением крист. структуры и спинового состояния (вследствие, пересечения энергетич. уровней). С. Ш. Шильштейн



(+1)

X. 1982, 19, N3.

Nb₆J₁₁

1981

T_c;

3 E544. Переход с пересечением уровней в кластерных соединениях Nb₆J₁₁ и HNb₆J₁₁. Level-crossing transition in the cluster compounds Nb₆I₁₁ and HNb₆I₁₁. Finley J. J., Nohl H., Vogel E. E., Imoto H., Camley R. E., Zevin V., Andersen O. K., Simon A. «Phys. Rev. Lett.», 1981, 46, № 22, 1472—1475 (англ.)

Экспериментально обнаружен и исследован связанный электронный и структурный переход в кластерных соединениях Nb₆J₁₁ и HNb₆J₁₁. По структуре они аналогичны фазам Шевреля (тесно связанные кластеры Nb₆J₈ или HNb₆J₈, расположенные далеко друг от друга и соединенные избыточными атомами J). d-Электроны локализованы на кластерах и обладают локализованными спинами. При переходе (T_c=274 К в Nb₆J₁₁ и 324 К в HNb₆J₁₁) происходит понижение симметрии решетки и одновременно пересечение электронных термов; экспериментально обнаружена λ-аномалия в теплоемкости, появление новых рефлексов в рассеянии рентгеновских лучей и заметное изменение магн. восприимчиво-

⊠
(H) HNb₆J₁₁

Ф. 1982, 18 N3

сти. Переход по существу является переходом «высоко-спиновое — низкоспиновое состояние»: вследствие изменения энергетич. уровней кластера состояние со спином $S=3/2$ в Nb_6J_{11} и $S=1$ в $\text{HNb}_6\text{J}_{11}$ переходит при понижении T -ры соответственно в $S=1/2$ и $S=0$. Прямой расчет энергетич. уровней кластера подтверждает эту картину перехода и позволяет хорошо описать эксперим. данные, в частности, поведение магн. восприимчивости.

Д. Хомский

Nb₆I₁₁

1981

Ср;
4 E491. Связанный с пересечением уровней с разным спином переход в кластерных соединениях Nb₆I₁₁ и HNb₆I₁₁. Spin crossover transition in the cluster compounds Nb₆I₁₁ and HNb₆I₁₁. Finley J. J., Camley R. E., Vogel E. E., Zevin V., Gmelin E. «Phys. Rev. B: Condens. Matter.», 1981, 24, № 3, 1323—1332 (англ.)

Исследуются уд. теплоемкости и магн. восприимчивость кластерных соединений Nb₆J₁₁ и HNb₆J₁₁. Измерение уд. теплоемкостей указывает на фазовые переходы (ФП) при $T_c = 274$ и 324 К соответственно; а недавние данные по рассеянию рентгеновских лучей свидетельствуют о структурном характере рассматриваемых ФП. Из данных по магн. восприимчивости следует, что при ФП снимается вырождение основного электронного состояния кластера, аналогично эффекту Яна — Теллера. В отличие от последнего в кластерных соединениях наблюдается не обычное расщепление

(41)

Ср. 1982, 18, № 4.

Nb₆J₁₁

1981

6 Б908. Переход с пересечением спинов в кластерных соединениях Nb₆J₁₁ и HNb₆J₁₁. Finley J. J., Camley R. E., Vogel E. E., Zevin V., Gmelin E. Spin crossover transition in the cluster compounds Nb₆J₁₁ and HNb₆J₁₁. «Phys. Rev. B: Condens. Matter», 1981, 24, № 3, 1323—1332 (англ.)

В интервале т-р 150—450 К измерения уд. теплоемкости показали наличие пика при 274К у порошкообразного образца Nb₆J₁₁ (I) и двух пиков при 324 и 385К у другого кластерного соединения HNb₆J₁₁ (II). Формы всех пиков характеризуют фазовые переходы (ФП) 2-го рода. Второй пик у II отвечает выпадению гидрида NbH_x, где $0,7 \leq x \leq 0,9$. Сравнение с лит. данными по рентгенографич. изучению показывает, что оба первых пика отвечают структурному ФП с деформацией кластеров. В полях до 10 Гс в интервале т-р 10—700К измерены магнитные восприимчивости (χ) на монокристаллах I и порошках II. В области 40—170К χ для I подчиняется закону Кюри—Вейсса с основным состоянием $S=1/2$. Выше 274К χ также при-

Ср;

(71) ☒

X. 1982, 19, N 6.

близительно подчиняется этому закону с $S=3/2$.
 В области 170—274К вырожденность основного элект-
 ронного состояния кластера уменьшается при ФП.
 В II поведение χ также подтверждает структурный
 ФП от высокот-рного триплета к синглету. В области
 324—400 К $\partial\chi/\partial T > 0$. Сопоставление с теор. предска-
 заниями показывает, что в отличие от ФП обычного
 кооперативного эффекта Яна—Теллера, в данном слу-
 чае вырождение основных состояний происходит вслед-
 ствие пересечения электронных уровней, начинающего-
 ся из-за деформации исходной структуры. В рамках
 теории среднего поля предложена модель восприимчи-
 вости системы с двумя уровнями. Предположено, что
 аналогичный ФП можно вызвать действием одного
 давления.

В. А. Ступников

Nb_6J_{11}

1982

12 Б776. Структурное исследование фазовых переходов, сопровождающихся изменением спина, в кластерных соединениях Nb_6J_{11} и HNb_6J_{11} Imoto Hideo, Simon Arndt. Structural study of the spin-crossover transition in the cluster compounds Nb_6J_{11} and HNb_6J_{11} . «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 1, 308—319 (англ.)

T_{tr} ;

В т-рном диапазоне 110—350 К исследована крист. структура кластерных соединений Nb_6J_{11} и HNb_6J_{11} . Показано, что магнитные переходы дублетного спинового состояния в кватерное для Nb_6J_{11} и синглетного в триплетное для HNb_6J_{11} сопровождаются одинаковыми структурными фазовыми переходами λ -типа, приводящими к изменению пространственной группы от $P2_1/cn$ к $Pscn$, при 274 (Nb_6J_{11}) и 324 К (HNb_6J_{11}).
По резюме



(H)

X. 1982, 19, № 12.

Nb₆J₁₁

1983

6 Б3229. Исследование при высоком давлении кластерного соединения Nb₆J₁₁. High pressure study of the cluster compound Nb₆J₁₁. Wu M. K., Chū C. W., Disalvo F. J., Tarascon J. M. «High Pressure Sci. and Technol. Proc. 9 AIRAPT Int. High Pressure Conf., Albany, N. Y., 24—29 July, 1983. Pt 3». New York e. a. 1984, 125—127 (англ.)

В аппарате высокого давл. с наковальнями Бриджмена (в кач-ве среды, передающей давл., использован стеатит), в диапазонах т-р 300—1,2 К и давл. 1—150 кбар, исследованы барич. и т-рные зависимости электросопротивления R (на частоте 37 Гц) кластерного соединения Nb₆J₁₁. В зависимости R от т-ры при 1 кбар в районе $T_p = 268$ К наблюдается изменение наклона, приписываемое структурному фазовому переходу (аномалии, по лит. данным, наблюдаются и при магн., термич. и рентгеновских исследованиях при 274 К и давл. 1 бар). С ростом давл. T_p понижается

T_p ;

х. 1985, 19, N 6

до 200 К при 150 кбар, активац. энергии обеих фаз также понижаются и сближаются. Величина R при 300 К понижается на 3 порядка при изменении давл. от 1 до 60 кбар, и далее на 60% падает при давл. 150 кбар. Однако при этом давл. соединение остается полупроводником, хотя и с очень маленькой щелью.

В. А. Ступников



Nb₆I₁₁
DNb₆I₁₁

1984

18 Б2040. Nb₆I₁₁, DNb₆I₁₁ и HNb₆I₁₁: исследование нейтронографическим методом порошка и методом неупругого рассеяния нейтронов. Nb₆I₁₁, DNb₆I₁₁, and HNb₆I₁₁: a powder neutron diffraction and inelastic scattering study. Fitch Andrew N., Barrett S. Andrew, Fender Brian E. F., Simon Arndt. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1984, № 4, 501—505 (англ.)

Проведено исследование структуры DNb₆I₁₁ нейтронографич. методом (λ 2,41 А, Ге-монокроматор с $2\theta = 90^\circ$, многодетекторный дифрактометр с $2\theta_{\max} = 100^\circ$) и спектров неупругого рассеяния нейтронов на Nb₆I₁₁, HNb₂I₁₁ и DNb₆I₁₁ (спектрометр с Ве-фильтром на «горячем» источнике, $\Delta E = 50—300$ мэВ). Ромбич. решетка низкосимм. формы DNb₆I₁₁ (комн. т-ра) описывается ф. гр. $P2_1cn$, a 11,293, b 15,440, c 13,453 А. Атомы D смещены на 0,37 А из центров тяжести Nb-октаэдров, что приводит к различию длин связей Nb—D (1.77—2.40 А).

структура

2.1984, 19, №18

Длина связей Nb—Nb 2,80—3,07, Nb—J` 2,71—3,24 Å. В спектрах неупругого рассеяния $\text{HNb}_6\text{J}_{11}$ наблюдается широкая сильная линия с энергией 135 мэВ, обусловленная деформацией связей Nb—H. Большая ширина пика связывается с различием длин этих связей.

С. Ш. Шильштейн

Nb I₄ (2)

Dec. 18673

1984

100: 74934n Thermodynamic properties of the niobium-iodine system. Hinode, Hirohumi; Wakihara, Masataka; Kamiya, Shigeki; Saeki, Masanobu; Taniguchi, Masao (Dep. Chem. Eng., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan 152). *Chem. Lett.* 1984, (1), 63-6 (Eng). Equil. vapor pressures of Nb-I system were measured by using a Bourdon's gauge at 293-1050 K. By considering the main gaseous species of the Nb-I system at high temps., the std. Gibbs' energy functions, $\Delta G^\circ = -21.0 \times 10^3 + 10.1T$ ($T = 850-1000$ K), were calcd. for the reaction $\text{Nb(s)} + 2\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NbI}_4(\text{g})$ from both the partial pressures and material balances.

$\Delta F, K_p;$

c. A. 1984, 100, N 10

Nb 94

Cm. 18673

1984

13 Б3047. Термодинамические свойства системы Nb—J. Thermodynamic properties of the Nb—J system. Hinode Hirohumi, Wakiyara Masataka, Kamiya Shigeki, Saeki Masanobu, Taniguchi Masao. «Chem. Lett.», 1984, № 1, 63—66 (англ.).

При t -рах от 293 до 1050 К с использованием трубки Брудона измерены равновесные давл. паров в системе Nb—J. По результатам измерений давл. паров и состава системы рассчитаны стандартная энергия Гиббса р-ций $\text{Nb (тв.)} + 2\text{J}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons \text{NbJ}_4$, составляющая при t -рах от 850 до 1000 К $-21,0 \cdot 10^3 + 10,1 T$ (T — абс. температура).

Резюме

X. 1984, 19, N 13

Nb₆J₁₁

1984

3 E726. Изучение кластерного соединения Nb₆J₁₁ под высоким давлением.. High pressure study of the cluster compound Nb₆J₁₁. Wu M. K., Chu C. W., Disalvo F. J., Tarascon J. M. «High Pressure Sci. and Technol. Proc. 9 AIRAPT Int. High Pressure Conf., Albany, N. Y., 24—29 July, 1983, Pt 3». New York e. a., 1984, 125—127 (англ.)

Методом измерения электросопротивления R исследованы фазовые превращения упорядоченного соединения Nb₆J₁₁, содержащего кластеры Nb₆J₈, при давлениях до 150 кбар и т-рах от комнатной до 1,2 К. Т-ра T_c-фазового перехода, равная при атмосферном давлении 274 К, с повышением давления снижается. Величина R резко уменьшается при повышении давления — на 3 порядка при 60 кбар по сравнению с атмосферным. Этот эффект указывает на сильное перекрытие атомных орбиталей между кластерами Nb₆J₈ вследствие уменьшения межкластерного расстояния. Падение R сопровождается значительным сужением энергетич. щели, хотя она и не достигает нуля, т. е. соединение не переходит в металлич. фазу.

А. И. Коломийцев

T_c:

ср. 1985, 18, №3

№ 75

1985

Чикамов Н. Д., Моченова И. П.

Тит,
ком-
мор-
рвзм.

Воронеж. ун-т. Воронеж,
1985, 9 с., ил. Библиогр. 5 назв.
(Ручпись деп. в ОНЦУТЭ
г. Черкассы 24 июня
1985 г., N 627хп-85 деп.).

(сер. Та 25; I)

NB 75

Om. 21412

1985

Loose W., Monheim B.,
Schäfer H.,

P3;

Z. anorg. und allg. Chem.,
1985, 522, N3, 108-116.

NBZ₄

1985

Monheim Bertiam,
Schäfer Harald.

4fM;

Z. anorg. und allg.
Chem., 1985, 520, N. 1,
87-92.

(see NB-BZ₄; I)

NBJ₅

1985

Monheim Bertram,
Schäfer Harald.

(ΔH_{soln})

Z. anorg. und allg.
Chem., 1985, 520, N1,
87-92.

(see NBB₂₄; I)

N67

1988

Milpert Klaus,
Miller Miroslaw.

(p), $\Delta_2 H$, High Temp.-High
 $\Delta_2 S$, $\Delta_{diss} H$, Pressures 1988, 20,
 $\Delta_{diss} S$; (2), 231-8.
($\bullet$, NaDyJ₄; I)

Nb₃I₈

1994

1 БЗ015. Теплоемкость и термодинамические функции Nb₃I₈ в интервале 8.5—300.6 К /Амитин Е. Б., Миненков Ю. Ф., Пауков И. Е., Сысоев С. В., Голубенко А. Н. //Ж. физ. химии .—1994 .—68 ,№ 7 .—С. 1332—1333 .—Рус.

Р вакуумном адиабатич. калориметре измерены теплоемкости Nb₃I₈ в интервале 8,5—300,6 К. По полученным данным определены значения энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

(Ср)

сделать К/К

Х. 1995, №1

Nb₃I₈(K)

1994

C_p
8.5 - 300.6

121: 309520z Heat capacity and thermodynamic functions of Nb₃I₈ over 8.5 - 300.6 K. Amitin, E. B.; Minenkov, Yu. F.; Paukov, I. E.; Sysoev, S. V.; Golubenko, A. N. (Inst. Neorg. Khim., Novosibirsk, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1994, 68(7), 1332-3 (Russ). The heat capacity of Nb₃I₈ was detd. in the range 8.5 - 300.6 K by a vacuum adiabatic calorimeter. Using the heat capacity data entropy, enthalpy and Gibbs free energy functions values were calcd.

ЖФХ, 1994, 68, №7, 1332-1333

(C_p, S, H-H°, ΔG)

C.A. 1994, 121, N 26

d. Nb₂O₅

(OM. 40548)

1997

128: 209507b Thermodynamic parameters of niobium tetraoxide between 7 and 740 K. Stenin, Yu. G.; Karpova, T. D.; Berzovskii, G. A.; Sysoev, S. V.; Golubenko, A. N. (Inst. Neorg. Khim., RAN, Novosibirsk, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1997, 71(11), 1941-1944 (Russ), MAIK Nauka. The heat capacity of α -NbO₂ was measured in the temp. range 7-300 K using a vacuum adiabatic calorimeter. The enthalpy difference ($H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$) of α -, β - and γ -NbO₂ were measured at 335-740 K using a mixing calorimeter. The std. values of heat capacity, enthalpy, entropy and free energy function of NbO₂ were calcd.

Gp, HT-H₂O,
J

ЖФХ, 1997, 71, 1941-1944

(511)

CA 1998, 122, N 17

1998

CM. 40549

F: Nb3I8

P: 1

130:257871 Thermodynamic functions of niobium
iodide Nb3I8 in the range 8 1016.8 K. Sysoev, S.
V.; Stenin, Yu. G.; Karpova, T. D.; Golubenko, A.

Cp,

M-H

N. Titov, V. A.; Berezovskii, G. A. (Inst. Neorg. Khim., Ross. Akad. Nauk Si Otd., Novosibirsk, Russia). Zh. Fiz. Khim., 72(12), 2155-2157 (Russian) 1998 Enthalpy changes values $H_0(T) - H_0(298.15 \text{ K})$ of cryst. Nb_3I_8 are measured i the temp. range 358.4-1016.8 K by the method of mixing calorimetry.

The isobaric heat capacity of this compd. is measured in the temp. range 81.5 K. in addn. to early obtained values for the temp. range 8.5-300.6 K. Th smoothed values of $C_{p0}(T)$ for Nb_3I_8 (cryst) in the temp. range 8.5-1016.8 obtained by joint treatment of both sets of exptl. results. The std. val enthalpy changes, entropy and Gibbs energy are calcd.