

Tc-P

Tc-As

TcP₃

1982

16 Б416. Синтез и структура трифосфидов технеция и рения. Изотипные полифосфиды с металлическими цепями. Preparation and structure of technetium triphosphide and rhenium triphosphide, isotypic polyphosphides with metal chains. Rühl Reinhold, Jereschko Wolfgang. «Acta crystallogr.», 1982, B38, № 11, 2734--2788 (англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием элементов при $t = 1220^\circ\text{K}$ в присутствии N_2 или в флюсе Sn) и рентгенографич. исследование (методы порошка и прецедент) новых соединений TcP₃ (I) и ReP₃ (II). Соединения I и II изоструктурны и характеризуются параметрами ромбич. решеток: I a 15,359 Å, b 3,092, c 5,142, ρ (выч.) 5,22; II a 15,354, b 3,122, c 5,130; Z 4, ф. гр. $R\bar{3}m$. Определение структуры проведено для I (дифрактометр, синхротронный МНК, R 0,022 для 99% отражений). Атомы Tc в структуре находятся в октаэдрич. координации (Tc—P 2,348—2,362 Å); октаэдры Tc³⁺P₆

Синтез
и

структура

(41)

X. 1983, 19, N10.

соединяются вершинами и ребрами в гофрированные слои, перпендикулярные оси a . Сильное взаимодействие типа металл — металл ($Tc^{3+}—Tc^{3+}$ 3,092 Å) через общие ребра октаэдров объясняют металлич. блеск кристаллов I и II и их диамагнетизм. Структуры I, II, также как и структуры соединений TX_2 и TX_4 ($X=P, As, Sb, S, Se$), содержат параллельные плоскости (011) гофрированные сетки, содержащие гексагоны и пентагоны из атомов X. Отношение числа пентагонов к числу гексагонов в этих сетках в соединениях TX_2 , TX_3 и TX_4 равно, соотв., 4:0, 3:1 и 2:2.

С. В. Соболева

Tc_3P

TcP_4 и др.

схемы,
кристал.
структура

Х. 1983, 19, № 4

От 15209

1982

7 4 Б451. Синтез и кристаллическая структура фосфидов технеция. Preparation and crystal structures of technetium phosphides. Rühl R., Jeitschko W., Schwoschau K. «J. Solid State Chem.», 1982, 44, № 1, 134—140 (англ.)

Рентгенографическое исследование (метод порошка) системы $Tc-P$ выявило существование 6 фаз: Tc_3P (I), TcP_4 (II), $TcP_{\sim 6,7}$, $TcP_{\sim 1,2}$, $TcP_{\sim 2,0}$ и $TcP_{\sim 3,0}$, синтезированных взаимодействием ^{99}Tc с красным P во флюсе Pb с использованием J_2 в качестве носителя при t -ре 1220 К. Для I установлен структурный тип Mn_3P (Fe_3P) с параметрами тетрагон. решетки: a 9,568, c 4,736 Å, ρ (выч.) 10,04, Z 8, ф. гр. $I \bar{4}$; для II — структурный тип ReP_4 с параметрами ромбич. решетки: a 6,238, b 9,215, c 10,837 Å, ρ (выч.) 4,75, Z 8, ф. гр. $Pbca$. Проведено рентгенографич. уточнение (дифрактометр, МНК, изотропное уточнение) структур I (R 0,039 для 1698 отражений) и II (R 0,031 для 1848 отражений). Меж-

Атомные расстояния в I: Tc — P 2,387 — 2,655 Å, Tc — Tc 2,620 — 3,231; в II: Tc — P 2,334 — 2,530, Tc — Tc 3,002. Проведено детальное сравнение структур I и II со структурами ряда других простых фосфидов (Nb_3P , Zr_3P , ReP_4). Приведены значения $\bar{I}$, $d(hkl)$ рентгенограмм порошка I и II значения I , d еще 4 синтезированных фаз системы Tc — P.

С. В. Соболева



TcP_3 , TcP_4
 T_3P

1983

6 Б2032. Синтез и кристаллическая структура фосфидов технеция. Preparation and crystal structures of technetium phosphides. Rühl R., Jeitschko W., Schwocha K. «Solid State Chem., 1982. Proc. 2 Eur. Conf., Veldhoven, 7—9 June, 1982». Amsterdam e. a., 1983, 707—708 (англ.)

Проведен рентгеноструктурный анализ (для Tc_3P R 0,039 по 1698 отражениям, для TcP_4 R 0,031 по 1848 отражениям, для TcP_3 R 0,022 по 996 отражениям) фосфидов Tc, синтезированных при 1220 К с использованием олова в кач-ве флюса и йода как минерализатора. Кристаллы Tc_3P тетрагон., a 9,568, c 4,736 Å, структурный тип Fe_3P . Кристаллы TcP_4 ромбич., a 6,238, b 9,215, c 10,837 Å, изоструктурны ReP_4 . Кристаллы TcP_3 (I) ромбич., a 15,359, b 3,092, c 5,142 Å, ф. гр. $R\bar{3}m$. В структуре I атомы Tc находятся в октаэдрах из атомов P. Октаэдры объединены по ребрам и вер-

синтез,
кристал-
структура

х. 1984, 19, № 6

шинам в бесконечные двумерные гофрированные слои. Атомы Р координированы четырьмя атомами Тс и Р в разном соотношении. Т. обр. формальные степени окисления Р(2-), (1-), (0), Тс(3+). Углы в полиэдрах Тс сильно искажены.

И. В. Лапина



Tc_2As_3

CM 21 678

1984

19 B2021. Арсенид технеция Tc_2As_3 : соединение со сверхструктурой Mo_2As_3 , возникающей вследствие связи металл—металл. Technetium arsenide Tc_2As_3 : a compound with a superstructure of Mo_2As_3 attributed to differences in metal—metal bonding. Jeitschko W., Dietrich L. H. «J. Solid State Chem.», 1985, 57, № 1: Metal—Metal Bonding Solid State Clusters and Extended Arrays. Symp., St. Louis, Miss., Apr. 9—10, 1984, 59—67 (англ.)

Проведен РСтА (λMo , 3104 отражения, R 0,047) Tc_2As_3 (I). Кристаллы трикл., a 6,574, b 6,632, c 8,023 Å, α 95,69, β 102,03, γ 104,31°, ρ (выч.) 8,59, Z 4, ф. гр. $P\bar{1}$. Структура I родственна Re_3P_4 , часть атомов As имеет тетраэдрич. окружение, часть — в виде квадратной пирамиды. Координац. полиэдр Tc — искаженный октаэдр. Расстояния As—Tc 2,437—2,706, Tc—Tc 2,925—3,594 Å. В сравнении с Mo_2As_3 , структура I обнаруживает незначит. искажение: позиции As близки в обеих структурах, тогда как атомы Tc попарно сближаются друг с другом. Сделано предположение о принадлежности I к диамагнетикам. Приведена рентгенограмма I, полученная в камере Гинье (λCu). С. С. Мешалкин

Кристал-
структура

X. 1985, 19, N 19.

Tc_2As_3

1985

Dietrich L. H., Zeitschko W.

VIII. Int. Conf. Solid Com-
Kpaccce. - pouhds Transit. Elem.
ceoppekue. Vienna, Apr. 9-13, 1985.

Extended Abstr. Vienna,
1985, P 4A6/1-P4A6/3.

(see Tc_2P_3 ; I)

Tc_2P_3

1985

20 Б2023. Кристаллические структуры Tc_2P_3 и Tc_2As_3 . The crystal structure of Tc_2P_3 and Tc_2As_3 . Dietrich L. H., Jeitschko W. «VIII. Int. Conf. Solid Compounds Transit. Elem., Vienna, Apr. 9—13, 1985. Extended Abstr.» Vienna, 1985, P4A6/1—P4A6/3 (англ.)

Проведен РСТА Tc_2P_3 (I) и Tc_2As_3 (II) [1790 (I), 3104 (II) отражений, R 0,049 (I), R 0,053 (II)]. Параметры триклин. решеток I, II: a 6,266, 6,574, b 6,325, 6,632, c 7,683, 8,023 Å, α 95,79, 95,69, β 101,76, 102,03, γ 104,34, 104,31, Z 4, ф. гр. $P\bar{1}$. Структуры принадлежат к новому СТ, к-рый отличается от монокл. структуры Mo_2As_3 искажениями вызванными различиями в системе связей металл-металл. $TcAs_6$ и TcP_6 -октаэдры соединены ребрами. Связи Tc—Tc образуют бесконечную двумерную сеть, где каждый Tc имеет 4 контакта средн. длины 3,020 Å и один 3,538 и 3,594 Å, для структуры II, в то время как в Mo_2As_3 5 ближайших контактов Mo—Mo на расстояниях от 2,942 до 3,235 Å. Отличие объясняется тем, что добавочный валентный электрон Tc поступает на антисвязывающую орбиталь.

А. Ю. Шашков

кристал.
структура

44

х. 1986, 19, № 20

Tc_2P_3

1986

24 Б2044. Tc_2P_3 со структурой типа Tc_2As_3 и структурное уточнение Mo_2As_3 . Tc_2P_3 with Tc_2As_3 -type structure and structure refinement of Mo_2As_3 . Dietrich L. H., Jeitschko W. «J. Solid State Chem.», 1986, 63, № 3, 377—385 (англ.)

Осуществлен синтез и РСТА (λMo , анизотропный МНК) кристаллов Tc_2P_3 (I, R 0,035 для 1790 отражений) и Mo_2As_3 (II, R 0,031 для 893 отражений). Параметры решеток: I трикл., a 6,266; b 6,325; c 7,683 Å, α 95,79°, β 101,76°, γ 104,34°, ф. гр. $P1$; II монокл., a 13,361, b 3,2337; c 9,6385 Å, β 124,57°, ф. гр. $C2/m$. Структура I изотипна с Tc_2As_3 и представляет собой сверхструктуру от монокл. II. Атомы Tc в I и Mo в II находятся в октаэдрич. координации (в I Tc—P 2,289—2,728, в II Mo—As 2,512—2,611 Å). Октаэдры соединяются ребрами в 3-мерный каркас. Плотный характер структур обуславливает наличие в них метал-

X. 1986, 19, N 24

лич. связей (в I Тс—Тс 2,801—3,350, в II Мо—Мо 2,953—3,258 Å). В структуре II в направлении оси *b* металлич. константы Мо—Мо все имеют одинаковое значение, а в структуре I в этом направлении короткие контакты чередуются с более длинными. Предполагается, что при нагревании трикл. I переходит в монокл. фазу со структурой II. Приведены значения $10^4/d^2$, *J*, *hkl* рентгенограммы порошка I.

С. В. Соболева