

УДК 546.777

ХАЛЬКОГЕНИДЫ МОЛИБДЕНА

А. А. Опаловский и В. Е. Федоров

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	427
2. Низшие халькогениды молибдена	429
3. Диахалькогениды молибдена	433
4. Высшие халькогениды молибдена	449

1. ВВЕДЕНИЕ

Начало исследований по химии молибдена следует отнести к первой половине XIX столетия, когда Берцелиус получил и описал некоторые основные соединения молибдена. Как сам металл, так и различные его соединения находят широкое и разнообразное применение в технике и химической технологии. Однако ряд практических и теоретически важных соединений молибдена изучен далеко недостаточно. К ним можно отнести халькогениды молибдена, т. е. соединения молибдена с серой, селеном и теллуром.

Известно, что самый распространенный молибденсодержащий минерал — молибденит — обладает специфическими электрическими и фотоэлектрическими свойствами, является полупроводниковым материалом.

Области применения полупроводниковых материалов требуют от них самых разнообразных свойств. Именно поэтому в настоящее время проводятся интенсивные поиски новых полупроводниковых веществ с различными электрическими характеристиками. В частности, интересны полупроводники, обладающие высокими термоэлектрическими характеристиками, пригодные для эффективного термоэлектрического генерирования.

Вследствие того, что чем выше температура спая, тем выше к.п.д. термоэлемента, понятен особый интерес к тем материалам, которые обладают термоэлектрическим эффектом и сохраняют свои положительные свойства при высоких температурах. Таковы, прежде всего, высокоплавкие соединения. Известно также, что лучшие термоэлектрические материалы были получены на основе халькогенидов или их сплавов, включающих в свой состав металлы с большими атомными весами. Сказанное выше объясняется тот особый интерес, который проявляется в последнее время к халькогенидам вообще и к халькогенидам молибдена в частности.

Практическая значимость этих соединений обусловливает, в свою очередь, необходимость широкого фронта теоретических исследований, так как для получения полупроводниковых веществ с воспроизводимыми свойствами необходимо знание механизма их образования, а также исчерпывающая физико-химическая их характеристика. Характер химической связи, структура, валентное состояние, распределение электронной

плотности по связям, магнитные свойства, термодинамические и кинетические характеристики — основные направления при теоретическом исследовании термоэлектрических материалов, в том числе и халькогенидов молибдена.

Значительная интенсификация работ по физико-химическому исследованию халькогенидов молибдена в последние годы привела к получению ряда новых сведений, кардинально уточняющих и дополняющих старые работы, данные которых были недостаточны, а зачастую и ошибочны.

В известных монографиях и обзорах¹⁻⁴, посвященных химии и технологии молибдена и его соединений, данные о халькогенидах молибдена обычно ограничены лишь их упоминанием и некоторыми самыми общими сведениями, в большинстве своем устаревшими.

Авторы надеются, что предлагаемая работа, посвященная химии халькогенидов молибдена, устранит указанный недостаток и позволит читателю получить исчерпывающую, основанную на новейших данных, информацию об этом весьма интересном и перспективном классе химических соединений.

На основании анализа известных экспериментальных данных авторы рассмотрели пути исследования халькогенидов молибдена и определили наиболее перспективные и важные в теоретическом и практическом отношении области изучения этих соединений.

Известные в настоящее время халькогениды элементов подгруппы хрома приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА I

Халькогениды элементов подгруппы хрома¹⁻²⁰

Халькоген	Металл			
	Cr	Mo	W	U
S	Cr ₂ S, Cr ₇ C ₈ , Cr ₅ S ₆ , Cr ₃ S ₄ , Cr ₂ S ₃	Mo ₂ S ₃ , MoS ₂ , Mo ₂ S ₅ , MoS ₃ , (MoS ₄)	WS ₂ , WS ₃	U ₄ S ₃ , US, U ₂ S ₃ , U ₃ S ₅ , US ₂ , US ₃
Se	CrSe, Cr ₇ Se ₈ , Cr ₅ Se ₆ , Cr ₃ Se ₄ , Cr ₂ Se ₃	Mo ₂ Se ₃ , MoSe ₂ , Mo ₂ Se ₅ , MoSe ₃	WSe ₂ , WSe ₃	USe, U ₃ Se ₄ , U ₃ Se ₅ , U ₂ Se ₃ , US ₂ , US ₃
Te	CrTe, Cr ₇ Te ₈ , Cr ₅ Te ₆ , Cr ₃ Te ₄ , Cr ₂ Te ₃	Mo ₂ Te ₃ , MoTe ₂	WTe ₂	UTe, U ₃ Te ₄ , U ₂ Te ₃ , UTe ₂

Впервые способ получения и некоторые свойства сульфидов молибдена описал Берцелиус^{21, 22}.

Из всех халькогенидов молибдена наиболее устойчив дисульфид MoS₂. MoS₂ — самый важный сульфид молибдена и в практическом отношении. Он является основным промышленным источником для получения металлического молибдена и его соединений.

Дисульфид молибдена как природный, так и искусственный, применяется в качестве сухой смазки, входит в состав антифрикционных лаковых покрытий, позволяет получать высококачественные смазочные системы, способные работать на больших скоростях и при повышенных температурах (до 400°), что особенно важно в современной технике²³⁻³⁰.

Вторым соединением после дисульфида молибдена по практической значимости и изученности свойств следует считать трисульфид MoS₃, широко применяющийся в аналитической химии³¹.

Атом молибдена имеет незаполненные внутренние электронные оболочки, которые могут обуславливать катализическое действие. Легкость перехода из одного валентного состояния в другое позволяет молибдену функционировать как в качестве донора, так и акцептора электронов. Поэтому множество соединений молибдена используют в качестве катализаторов различных химических процессов. Важно то, что соединения молибдена отличаются высокой катализической активностью и селективностью, а также устойчивы против такого обычного яда катализаторов, каким является сера. Например, сульфиды молибдена нашли применение как катализаторы в реакциях типа конденсации, дегидратации и др.³²⁻³⁶

Из селенидов и теллуридов молибдена более других изучены MoSe_2 и MoTe_2 . Интерес к этим соединениям обусловлен прежде всего их полупроводниковыми свойствами.

Известны следующие оксихалькогенидные и галогенхалькогенидные соединения молибдена: MoO_2S ³⁷, $\text{MoO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoOS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁸, $2\text{MoS}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoS}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ³⁹, MoSCl_2 ⁴⁰, $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$ ⁴¹.

2. Низшие халькогениды молибдена

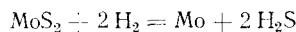
Из низших халькогенидов молибдена известны соединения, отвечающие составу полуторных Mo_2X_3 , со всеми халькогенами.

Первые сведения о получении и некоторых свойствах полугорного сульфида молибдена относятся к девяностым годам, когда Гишар⁴²⁻⁴⁴ выделил длинные серо-стальные иглы Mo_2S_3 путем кратковременного нагревания MoS_2 без доступа воздуха при высокой температуре. Продукты реакции подвергались обработке холодной разбавленной смесью азотной и соляной кислот.

Позднее Муттманн и Май⁴⁵ получили хорошо образующиеся голубовато-черные кристаллы Mo_2S_3 при нагревании предварительно прокипяченного в соляной кислоте MoS_2 в смеси с окисью и фторидом кальция. Кристаллы Mo_2S_3 выделялись из спека при его обработке концентрированной HCl с последующим отмучиванием избытка непрореагировавших веществ.

Из ранних работ следует упомянуть также низкотемпературный метод получения Mo_2S_3 , основанный на длительном действии сероводорода на сернокислый раствор Mo^{III} , приводящем к образованию черного осадка, который, по-видимому, представляет собой гидратированную форму сульфида Mo^{III} ⁴⁶.

По поводу образования полуторного сульфида молибдена из MoS_2 при его термическом разложении долгое время были самые противоречивые мнения. Так, Гишар⁴³⁻⁴⁴, а позднее Парравано и Малькуори⁴⁷ считали, что восстановление MoS_2 в водороде проходит до металла без образования промежуточных соединений:



В работах⁴⁸⁻⁵⁰ сообщалось, что термическая диссоциация MoS_2 в вакууме также не сопровождается образованием Mo_2S_3 .

Ввиду противоречивости сведений, а также из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных данных, вопрос о существовании Mo_2S_3 и температурном интервале его устойчивости долгое время оставался открытым. Окончательное решение вопроса оказалось возможным лишь недавно после получения новых точных данных о термическом

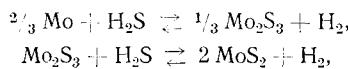
разложении MoS_2 , тензиметрических исследований и изучения некоторых физико-химических свойств Mo_2S_3 .

В настоящее время установлено, что термическое разложение MoS_2 не только в инертной атмосфере, но также в водороде и в вакууме сопровождается образованием в качестве промежуточного продукта реакции Mo_2S_3 , существование которого доказано химически и рентгенографически.

Зеликман и Беляевская⁵¹ показали, что в среде аргона MoS_2 при температурах 1650—1700° быстро разлагается с образованием низшего сульфида.

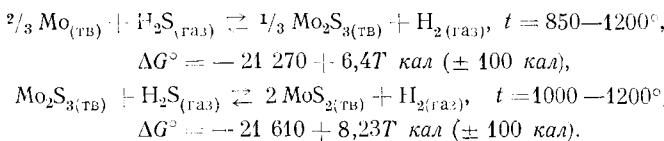
В работе⁵² методом Кнудсена измерено давление пара серы над Mo_2S_3 в равновесии с молибденом в интервале температур 1025—1150° и установлено, что в равновесии с металлическим молибденом и паром серы при этих температурах находится не MoS_2 , а Mo_2S_3 .

В работе⁵³ указано на ошибочность данных⁴⁷ по восстановлению MoS_2 в водороде при высоких температурах. Авторы⁵³ изучили равновесие в системе $\text{Mo}—\text{S}—\text{H}$ между газообразными ($\text{H}_2—\text{H}_2\text{S}$) и твердыми ($\text{Mo}—\text{Mo}_2\text{S}_3$ и $\text{Mo}_2\text{S}_3—\text{MoS}_2$) смесями в интервале температур 850—1200° методом циркуляции. Указанные равновесия описываются следующими уравнениями:

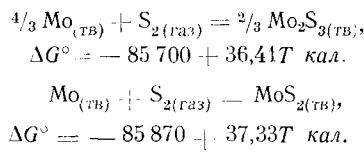


показывающими, что взаимодействие MoS_2 с водородом при высоких температурах сопровождается образованием в качестве промежуточного продукта Mo_2S_3 . Метод изучения этих равновесий заключается в том, что равновесие между газами и нагретыми твердыми телами устанавливается за счет циркуляции водорода над измельченными материалами^{54, 55}. Постоянство давления сероводорода определялось радиохимическим анализом его содержания в газовой фазе (при синтезе сульфидов вводилась радиоактивная сера).

Для рассматриваемых равновесий авторы⁵³ предлагают следующие уравнения свободной энергии:



Уравнения свободной энергии для образования каждого сульфида из двухатомной серы и молибдена представляются следующим образом:



Как установлено в работе⁵⁶, вакуумтермическая диссоциация дисульфида молибдена при 1280° приводит к образованию полуторного сульфида.

Термическое разложение MoS_2 проводили следующим образом⁵⁶. В хорошо очищенную и предварительно обезгаженную кварцевую ампулу загружали вещество в количестве нескольких граммов. Ампулу откачивали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$, запаивали и помеща-

ли в трубчатую печь с таким расчетом, чтобы один ее конец (с веществом) находился в печи, а другой выходил из печи и мог охлаждаться. Вещество нагревали до определенной температуры и выдерживали в течение нескольких часов. В холодном конце ампулы конденсировалась отгоняемая сера.

Нагревание MoS_2 при 1280 — 1300° приводит к образованию серо-стальных продуктов с сильным металлическим блеском, состав которых соответствует формуле $\text{Mo}_{1+x}\text{S}_2$, где x имеет переменное значение в зависимости от времени выдержки. Кристаллическая решетка таких фаз переменного состава основана на гексагональном MoS_2 с небольшими искажениями в направлении c .

При длительном нагревании MoS_2 в этих условиях образуется Mo_2S_3 .

Горох с сотрудниками⁵⁷ синтезировали Mo_2S_3 из элементов посредством нагревания стехиометрических количеств молибдена и серы в эвакуированной кварцевой ампуле до 500° и выдерживания при этой температуре в течение 6 часов, после чего температуру повышали до 900° , делали выдержку 14 часов, снова нагревали до 1400° и подвергали пятнадцатиминутной выдержке при этой температуре.

Mo_2S_3 диссоциирует на элементы при 1600° , т. е. в инертной атмосфере при нормальном давлении претерпевает термическое разложение до плавления⁵⁷. Нагревание Mo_2S_3 с серой вновь приводит к образованию MoS_2 ^{43, 44}.

Имеются данные, что полуторный сульфид молибдена образует нестехиометрическое соединение состава $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ ^{52, 58, 59}.

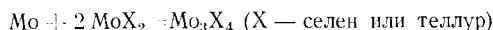
Низшие селенид и теллурид молибдена изучены менее сульфида.

Селенид Mo_2Se_3 получают сплавлением тонкорастертой смеси MoO_2 , K_2CO_3 и Se^* . Закрытый тигель со смесью вносят в нагретую до 800° печь, температуру печи повышают до 1200° и выдерживают смесь при этой температуре около часа до полного расплавления. Охлажденный расплав обрабатывают водой в атмосфере азота для растворения селенида калия. Остаток — порошок серо-стального цвета — представляет собой Mo_2Se_3 ⁶⁰.

Теллурид Mo_2Te_3 получают при вакуумной дистилляции сплава, который приготавливают нагреванием смеси молибдена и избытка теллура в эвакуированной запаянной кварцевой ампуле. После реакции избыток теллура отгоняют в верхний охлаждаемый конец ампулы, нагревая ее нижний конец с веществом в течение нескольких дней при 815 — 890° ⁶¹.

Недавние работы^{62, 63} по исследованию халькогенидов молибдена показали, что низшие селенид и теллурид молибдена являются соединениями переменного состава с небольшой областью гомогенности. Авторы^{62, 63} отмечают, что низшие селенид и теллурид молибдена по своему составу не соответствуют точно полуторным, а лучше отвечают формуле Mo_3X_4 (где X — селен или теллур).

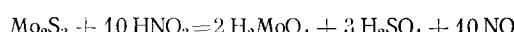
В результате проведенных термографических исследований, а также данных по вакуумтермическому разложению дихалькогенидов предложены следующие общие методы получения Mo_3Se_4 и Mo_3Te_4 : а) термическая диссоциация дихалькогенидов молибдена — MoSe_2 и MoTe_2 — в вакууме в определенных температурных интервалах; б) взаимодействие стехиометрических количеств элементов в эвакуированных кварцевых ампулах; в) взаимодействие металлического молибдена с соответствующим дихалькогенидом в эвакуированных кварцевых ампулах по реакции:



* Смесь сверху засыпают слоем карбоната калия.

Все эти реакции проводят в температурных интервалах, обеспечивающих разложение соответствующих дихалькогенидов до низших соединений, т. е. для селенидов при 1180—1240°, для теллуридов — при 770—920°.

По физическим и химическим свойствам низшие халькогениды молибдена очень сходны между собой. Это серые кристаллические вещества, сравнительно устойчивые к действию кислот. Mo_2S_3 при обычной температуре не реагирует с соляной и серной кислотами, а также с разбавленной смесью соляной и азотной кислот, но легко растворяется при нагревании в азотной кислоте с образованием молибденовой и серной кислот ^{42—44, 57}. Процесс растворения, по-видимому, обусловлен протеканием реакции



Аналогичное поведение характерно и для низшего селенида молибдена ⁶⁰.

Низший теллурид молибдена окисляется азотной кислотой до MoO_3 и TeO_2 , а кипящей серной кислотой разрушается с выделением SO_2 и продукта красно-вишневого цвета неизвестного состава ⁶¹.

Поведение низших халькогенидов молибдена при нагревании изучено недостаточно. О термической устойчивости Mo_2S_3 сказано выше настолько подробно, насколько позволяют имеющиеся литературные данные ^{47—53, 57}. Низшие селенид и теллурид молибдена в вакууме устойчивы соответственно до 1250° и 950°, выше которых они диссоциируют на элементы ^{61—63}.

Низший селенид молибдена, по данным Вендерхорста ⁶⁰, не изменяет состава при нагревании в токе H_2Se . Однако это утверждение вызывает сомнение в связи с последними результатами исследований по равновесию в системе $\text{Mo}-\text{S}-\text{H}$ ⁵³ в свойствах этих соединений.

Рис. 1. Структура Mo_2S_3 , спроектированная по оси b . Контуром выделена элементарная ячейка. Атомы при $y=1/4$ нарисованы легким контуром, при $y=3/4$ — толстым контуром:
1 — атом молибдена, 2 — атом серы

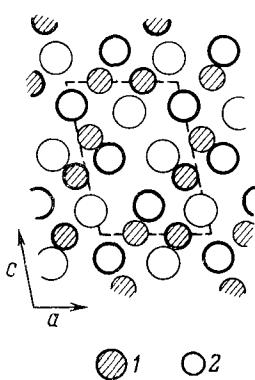
и большой аналогией в свойствах этих соединений.

Твердость Mo_2S_3 несколько выше твердости MoS_2 и равна пяти по шкале Мооса, удельный вес, определенный пикнометрическим способом, равен 5,75 $\text{г}/\text{см}^3$ ⁵⁷. Плотность низшего теллурида при 15° равна $7,35 \pm 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ ⁶¹.

Магнитные данные известны только для низшего теллурида молибдена. Он парамагнитен, удельная магнитная восприимчивость равна $+0,185 \cdot 10^{-6} \pm 0,002$ ⁶¹.

Определение кристаллической структуры Mo_2S_3 по методу порошка ⁵³ показало, что Mo_2S_3 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $c=10,9 \text{ \AA}$ и $c/a=1,27$. Однако позднее было показано ⁶⁴, что Mo_2S_3 обладает моноклинной сингонией с параметрами ячейки: $a=8,6335 \text{ \AA}$, $b=3,208 \text{ \AA}$, $c=6,092 \text{ \AA}$, $\beta=102^\circ 43$, $z=2$, пространственная группа $P2_1/m$, рассчитанная по рентгеновским данным плотность равна $5,806 \text{ г}/\text{см}^3$.

В структуре Mo_2S_3 каждый атом молибдена расположен на расстоянии 2,36 \AA от трех соседних атомов серы и на расстоянии 2,57 \AA от трех других атомов серы (рис. 1). Атомы молибдена в направлении b сдвинуты один относительно другого на 0,32 \AA и образуют зигзагообразные цепочки с расстоянием $\text{Mo}—\text{Mo}$, равным 2,85 \AA .



По данным ⁵⁷, Mo_2S_3 кристаллизуется в ромбической сингонии ромбодипирамидального класса симметрии ($3L^23PC$). Кристаллы Mo_2S_3 удлиненнопризматические, имеющие в поперечном сечении форму ромба с углами между смежными гранями, равными 40 и 140° . Кристаллическая решетка Mo_2S_3 подобна решетке Sb_2S_3 .

Кристаллическая структура низших селенида и теллурида молибдена исследована методом порошка. Mo_3Se_4 и Mo_3Te_4 изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии. Данные рентгенографических исследований ⁶⁵ приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Структурные данные Mo_3Se_4 и Mo_3Te_4

Соединение	Симметрия	Параметры решетки, Å			β	z	Плотность, г/см^3	
		a	b	c			рент.	пикн.
Mo_3Se_4	монохлин.	4,61	4,77	6,62	$93^\circ 09'$	1	6,88	6,75
Mo_3Te_4	монохлин.	4,87	5,09	7,04	$93^\circ 46'$	1	7,61	7,45

Следует отметить, что низшие халькогениды изучены недостаточно, особенно селенид и теллурид. Вероятно, одной из причин явилось то, что до последнего времени не было достаточно простых и надежных методов их получения. Разработанные недавно методы синтеза низших халькогенидов молибдена, несомненно, будут способствовать более интенсивному их изучению ^{57, 62, 63}.

Структурные данные по низшим халькогенидам молибдена ограничены изучением их по методу порошка. Представляется перспективным возможность получения монокристаллов этих соединений с целью проведения всесторонних структурных исследований.

Данные по химическим свойствам низших халькогенидов молибдена ограничены качественными характеристиками поведения этих соединений в некоторых кислотах. Очевидно, что изучение процессов их взаимодействия с некоторыми элементами, с рядом кислот и оснований, а также с солями как в растворе, так и в твердом состоянии, позволит получить интересные данные по свойствам этих соединений, а это, в свою очередь, откроет пути синтеза новых соединений молибдена.

3. Дихалькогениды молибдена

Дихалькогениды молибдена — самые устойчивые, наиболее полно изученные и наиболее практически важные соединения рассматриваемой группы.

Свойства MoS_2 описаны значительно полнее, чем MoSe_2 и MoTe_2 . Однако к последним соединениям в настоящее время проявляется особый интерес в связи с бурно развивающимися исследованиями полупроводников.

Дисульфид молибдена, молибденит, встречается в природе, но может быть получен и искусственно различными способами. MoSe_2 и MoTe_2 синтезированы только искусственным путем.

Из многочисленных методов получения дихалькогенидов молибдена рассмотрим наиболее общие и практически важные (рис. 2). Из рис. 2 видно, что для получения MoS_2 предложен ряд разнообразных методов, а MoSe_2 и MoTe_2 практически синтезируют лишь методом непосредственного взаимодействия элементов. Исключительное положение MoS_2

объясняется прежде всего степенью изученности методов синтеза MoS_2 , MoSe_2 и MoTe_2 . Не вызывает сомнения факт, что дальнейшее исследование MoSe_2 и MoTe_2 приведет к разработке новых методов их получения как аналогичных методам получения MoS_2 , так и оригинальных, специфических для каждого из рассматриваемых соединений.

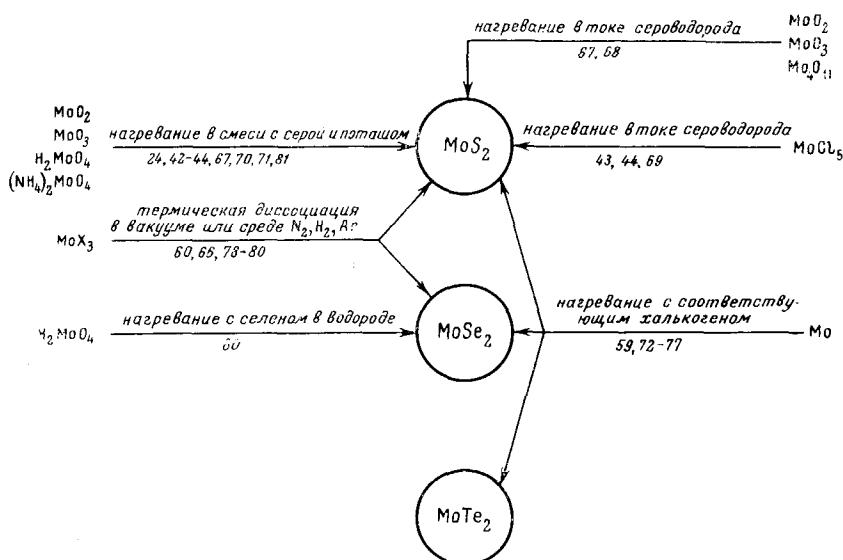


Рис. 2. Методы синтеза дихалькогенидов молибдена (под стрелками указаны ссылки на литературу)

Наиболее часто применяемый метод получения MoSe_2 и MoTe_2 — прямой синтез из элементов — привлекает исследователей, по-видимому, еще и потому, что позволяет получать наиболее чистые вещества, пригодные для исследования их полупроводниковых свойств без дополнительной очистки. Однако использование транспортных реакций ^{73, 77, 82}, позволяющих не только очищать вещества, но и получать их в форме монокристаллов, делает старые препартивные методы интересными и в настоящее время.

Кроме методов получения дихалькогенидов молибдена, указанных на рис. 2, следует остановиться на способе синтеза кристаллического MoS_2 , предложенном Шпенгером ⁸³. MoS_2 получается в результате взаимодействия металлического молибдена или его соединений (окислов молибдена, солей молибденовых кислот и др.) с серой или соединениями двухвалентной серы (например, H_2S , полисульфидами щелочных металлов и т. п.). Реакция протекает в щелочной среде при 300—500° и повышенном давлении в атмосфере, свободной от окисляющих агентов.

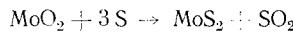
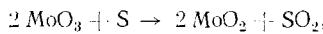
Известны методы получения дихалькогенидов молибдена и из газовой фазы. Так, MoS_2 можно получить непосредственным взаимодействием H_2S и CS_2 с молибденом ⁸⁴ или взаимодействием S и H_2S с летучими соединениями молибдена при нагревании ⁸⁵. Последний метод можно использовать и для получения MoSe_2 и MoTe_2 .

Из рассматриваемых методов получения дихалькогенидов молибдена наиболее часто применяются следующие: для получения MoS_2 — взаимодействие трехокиси молибдена с серой в расплаве карбоната калия ⁷⁰; для получения MoSe_2 и MoTe_2 — прямой синтез из элементов ^{59, 73-77}.

Метод получения MoS_2 сводится к взаимодействию чистой MoO_3 с серой в расплаве поташа, который играет двойную роль: служит растворителем серы и является флюсом, защищая образующийся продукт от окисления. Для получения MoS_2 четыре весовых части K_2CO_3 расплавляются с шестью весовыми частями серы в закрытой фарфоровой реторте при 700° . Реакцию ведут до тех пор, пока полностью не исчезнет SO_2 , после чего реторту с расплавом удаляют из печи и охлаждают. Добавляют одну весовую часть чистой MoO_3 (полученной возгонкой), реторту нагревают до 900° и выдерживают при этой температуре 30 минут. Операцию повторяют до тех пор, пока не будет добавлено шесть весовых частей MoO_3 . Вся масса при охлаждении затвердевает.

Избыток реагентов и примесей удаляют длительным кипячением в разбавленном растворе аммиака, последующим промыванием дистиллированной водой, кипячением в течение получаса в разбавленной соляной кислоте и тщательной промывкой последовательно водой, спиртом и эфиром. Полученный продукт высушивают в вакууме при 75° .

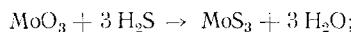
Реакция образования MoS_2 , по мнению Белла и Херферта⁸⁶, проходит в два этапа:



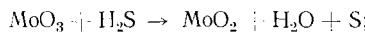
Получаемый дисульфид всегда содержит MoO_2 . Попытки авторов различными путями довести до конца вторую реакцию не привели к успеху, поэтому для удаления примеси непрореагировавшей MoO_2 они использовали способ обработки продукта в расплавленном KCNS (подобно способу, разработанному Мильбауером⁸⁷) с последующей обработкой разбавленными растворами аммиака и соляной кислоты. Эта операция практически полностью освобождает синтезированный дисульфид от MoO_2 , и продукт получается довольно чистым (содержание $\text{MoO}_2 < 0,01\%$).

Интересно отметить, что при взаимодействии различных окислов молибдена (например, MoO_3 , MoO_2 , Mo_4O_{11}) с сероводородом при 400 — 550° в конечном продукте наряду с MoS_2 всегда содержится некоторое количество MoO_2 ⁶⁸. Процесс протекает по-разному в зависимости от исходного вещества. В случае трехокиси молибдена возможны следующие реакции:

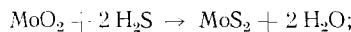
а) обмен кислорода с серой



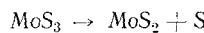
б) восстановление высшего окисла до MoO_2



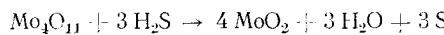
в) взаимодействие MoO_2 с сероводородом



г) разложение полученного ранее (а) сульфида при 400 — 500°



При взаимодействии Mo_4O_{11} с сероводородом реакция протекает следующим образом:



и далее по схеме (в). Если исходным веществом является MoO_2 , то взаимодействие с сероводородом, по-видимому, сводится только к реакции (в).

Во всех случаях продукты реакции содержат MoS_2 и MoO_2 , при этом сумма стехиометрических коэффициентов ($x+y$) в эмпирической формуле MoS_xO_y зачастую больше двух, что указывает на присутствие в них или элементарной серы или MoS_3 .

В связи с тем, что дисульфид молибдена в последнее время широко применяется в технике в качестве смазки, встает вопрос о методах получения достаточно чистого MoS_2 , содержащего не более 0,2% примесей. Особенно вредной примесью является кварц, который содержится в молибденитовых концентратах в количестве 5—7%. Поэтому получение чистого MoS_2 , пригодного для целей смазки, из природных концентратов сопряжено с многочисленными переработками, что значительно удорожает получаемый продукт²⁴. Применение флотационно-выщелачивающей химической очистки в сочетании с помолом молибденита в шаровых мельницах позволяет получать довольно чистый (99,8%) MoS_2 из природных молибденитовых концентратов⁸⁸.

Однако выгоднее получать чистый MoS_2 искусственным путем. Предложенный в работе⁸¹ метод синтеза MoS_2 путем взаимодействия MoO_3 или CaMoO_4 с серой в расплаве соды при 700° позволяет получать продукт с теоретическим соотношением элементов.

Прямой синтез дихалькогенидов молибдена из элементов проводят следующим образом. Хорошо перемешанные стехиометрические количества чистых порошкообразных элементов помещают в предварительно очищенную и тщательно отожженную в вакууме кварцевую ампулу. Ампулу откачивают до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст., запаивают и подвергают термической обработке, которая должна обеспечить завершение реакции и дать гомогенный продукт. Нагревание ампулы с реакционной смесью проводят медленно в печи, имеющей плавную регулировку температуры. У различных авторов термическая обработка различается температурой и временем выдержки, что хорошо иллюстрируется данными табл. 3.

Очевидно, что более высокая температура при синтезе обеспечивает более быстрое завершение реакции и лучшую гомогенизацию продукта. Однако при высокотемпературных синтезах возможны взрывы ампул. Поэтому прямой синтез из элементов выгоднее проводить, если это возможно, при низких температурах, как было предложено для бездетонационного синтеза соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ⁸⁹. Конечно, в этом случае для получения гомогенного продукта время термической обработки сильно увеличивается.

ТАБЛИЦА 3

Условия синтеза дихалькогенидов молибдена из элементов в эвакуированных кварцевых ампулах

Синтезируемое соединение	Условия термической обработки		Ссылки на литературу
	температура, °С	время выдержки, час.	
MoSe_2	700 I обжиг	100	74
MoSe_2 MoTe_2	600—700 II обжиг 1000—1200	10—15	73
MoTe_2^*	1100	5—10	75
MoTe_2^*	460	16	61
MoTe_2^{**}	580 640 780 640 775 600	20 24 48 40 24 2 дня	77
MoTe_2			

* После реакции продукт дробили, просеивали через сито 125 меш и отжигали в вакууме в течение 48 часов при 600°.

** При синтезе MoTe_2 брали избыток теллура, который после реакции отгоняли в вакууме при 580—815°.

Все дихалькогениды молибдена являются кристаллическими веществами.

Как известно, ионы S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} обладают большими радиусами (1,82; 1,93; 2,11 Å соответственно⁹⁰), а, следовательно, и легкой способностью поляризоваться. С другой стороны, ион Mo^{4+} , имеющий ионный радиус 0,65 Å⁹⁰, является сильно поляризующим ионом. При таких условиях, когда анион легко поляризуется, а катион обладает сильными поляризующими свойствами, в соединениях типа AX_2 появляются слоистые структуры⁹¹, которые характеризуются тем, что слой атомов катиона располагается между двумя слоями атомов аниона, в результате чего образуются пакеты из тройных слоев. Связи внутри тройных слоев значительно сильнее, чем между двумя трехслойными пакетами. Дихалькогениды молибдена служат представителями именно такого типа слоистых структур.

Природный молибденит образует обычно плоские, тонкие, очень гибкие, мягкие, жирные на ощупь, похожие на графит листочки или чешуйки голубовато-серого цвета. Он кристаллизуется в гексагональной сингонии^{92, 93}. Пространственная группа $P6_3/mmc - D_{6h}^4$. Элементарная ячейка содержит две молекулы MoS_2 и характеризуется следующими данными⁹⁴:

$$a_0 = 3,16 \text{ Å}, c_0 = 12,32 \text{ Å}, a_0/c_0 = 1 : 3,899$$

Кристаллическая структура молибденита типично слоистая. Слои ионов молибдена располагаются между двумя слоями ионов серы параллельно плоскости (0001). Ионы в слоях соединены сильными связями, а силы сцепления между такими тройными пакетами очень слабы и носят, по-видимому, ван-дер-ваальсовский характер.

Этим объясняются такие свойства молибденита, как исключительная легкость расщепления в направлении, перпендикулярном оси с [спайность весьма совершенная по (0001), преобладающая пластинчатая форма].

Координационное число молибдена в MoS_2 равно шести. Однако в силу особенности строения электронной оболочки молибдена ему соответствует не октаэдр, а тригональная призма. Атом молибдена окружен шестью атомами серы по вершинам правильной равнобедренной тригональной призмы (рис. 3).

Слоистый характер структуры MoS_2 можно нагляднее представить по⁹⁵ в виде чередующихся слоев тригональных призм с ионами Mo^{4+} в центрах с пустыми слоями из октаэдров (рис. 4). Гексагональная ось с перпендикулярна треугольной поверхности призмы. В MoS_2 расстояние $Mo - S$ равно 2,35 Å, расстояние $S - S$ между двумя соседними слоями равно 3,66 Å, а расстояние $S - S$ в тригональной призме много меньше и равно 2,98 Å⁹⁶.

Синтетические MoS_2 , $MoSe_2$ и $MoTe_2$ кристаллизуются в голубовато-серые таблетки или листочки, и реже в тонкие иголочки длиной несколько миллиметров^{70, 73, 75}.

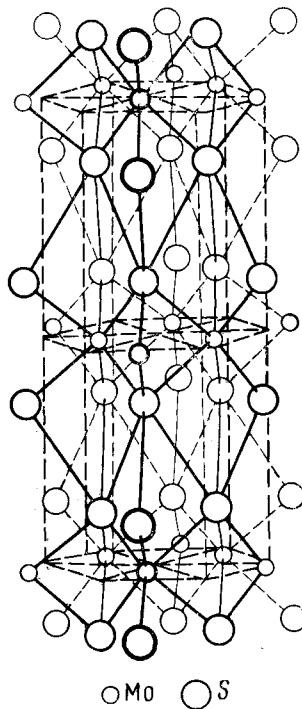


Рис. 3. Структура гексагонального дисульфида молибдена MoS_2

Кристаллическая структура синтетического MoS_2 долгое время оставалась неясной, так как получение дисульфида подтверждалось в основных данными химического анализа или, в некоторых случаях, микроскопическим путем. Несмотря на то, что полученный из элементов в железной трубке препарат⁷² рентгенографически показал структуру естественного молибденита, идентичность природных кристаллов с искусственными, полученными другими методами^{67, 69, 70}, не была установлена. Были высказаны предположения о существовании тригональной морфологии искусственных кристаллов MoS_2 ^{92, 97}.

Предполагаемый ранее полиморфизм MoS_2 был доказан в 1957 г., когда Белл и Херферт⁸⁶ получили рентгенограмму синтетического дисульфида молибдена, структурно отличающегося от природного молибденита.

В настоящее время известно, что MoS_2 может существовать по крайней мере в двух, а возможно и в трех полиморфных состояниях^{75, 86, 98–100}.

Белл и Херферт⁸⁶, впервые описавшие новую кристаллическую форму синтетического MoS_2 , полученного по методу де Шультена⁷⁰, на основании рентгенографических исследований заключили, что искусственный MoS_2 , в отличие от природного гексагонального молибденита, имеет тригональную симметрию с ромбоэдрической элементарной ячейкой с параметрами

$a = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 12,32 \times 1,5 \text{ \AA}$, то есть при неизменности параметра a , параметр c увеличился в 1,5 раза по сравнению с гексагональной формой природного дисульфида.

Авторы⁸⁶ объяснили это различие следующим образом. Поскольку межатомные расстояния равны в обоих модификациях, т.е. структуры отличаются расположением атомов серы в пакетах, а именно: в гексагональной форме атом молибдена находится в центре треугольной призмы с тремя верхними атомами серы непосредственно над тремя нижними (рис. 5a), в ромбоэдрической форме — один слой атомов серы в пакете (например, верхний) повернут относительно другого (нижнего) на 60° (рис. 5b), что при более тщательном рассмотрении структуры приводит к октаэдрической координации атома молибдена⁹⁹.

Таким образом, для новой модификации MoS_2 они предложили структуру с центром симметрии, которая описывается пространственной группой $\bar{R}\bar{3}m - D_{3d}^5$, т.е. структуру типа CdCl_2 , где взаимная ориентация тройных слоев осуществляется так, что только четвертый слой анионов повторяет первый, пятый — второй и т.д.

Однако эта структура недостаточно точно соответствовала действительности ввиду больших расхождений между теоретическими и экспериментальными интенсивностями отражения.

Позднее новая ромбоэдрическая структура MoS_2 была пересмотрена и уточнена. В работе⁹⁸ предложена для нее схема с треугольно-призма-

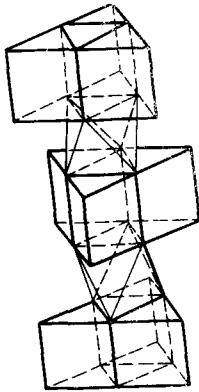


Рис. 4. Структура MoS_2 ⁹⁵

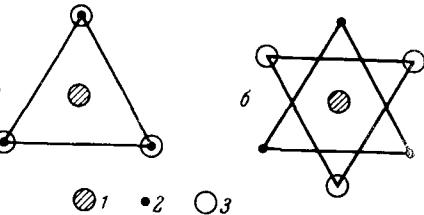


Рис. 5. Координация атомов молибдена в дисульфиде молибдена⁸⁶: а — природный гексагональный MoS_2 ; б — синтетический ромбоэдрический MoS_2 . 1 — атом молибдена, 2 — нижние атомы серы, 3 — верхние атомы серы

тической координацией молибдена (рис. 6). Указанная структура может быть описана пространственной группой $R\bar{3}m - C_{3v}^5$ с расположением атомов:

3 атома молибдена — в 3 (a):	$00z$	$c z = 0,000$
3 атома серы I — в 3 (a):		$c z = 1/4,001/4$
3 атома серы II — в 3 (a):		$c z = 5/12,005/12$

Эта схема ромбоэдрической модификации дисульфида молибдена хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Семилетов⁹⁹ подтвердил это теоретически. Он показал, что структура типа CdCl_2 , предложенная Беллом и Херфертом⁸⁶ для ромбоэдрического MoS_2 , ошибочна, и построил модель структуры с расположением атома молибдена в тригональной призме (а не в октаэдре, как должно быть по Беллу и Херферту).

По Семилетову⁹⁹, ромбоэдрическая модификация получается из гексагональной путем поворота на 60° целых трехслойных пакетов, а не одного из слоев одного и того же пакета, что приводит к структуре, не обладающей центром симметрии, с пространственной группой $R\bar{3}m - C_{3v}^5$.

К такому же заключению приходят Кноп и Дональд⁷⁵. Они рассматривают обе слоистые структуры, состоящие из гексагональных слоев атомов молибдена и серы, расположенных параллельно основной плоскости, как отличающиеся друг от друга по последовательности периодов смещения пакетов по отношению один к другому, а именно:

...AMA BHB/AMA BHB/AMA... для гексагональной формы,
...APA CMC BHB/APA CMC BHB/APA... для ромбоэдрической формы,

где A, B, C относятся к слоям серы, а M, H, P — к слоям молибдена. Однако в обоих случаях они дают тригонально-призматическую координацию атомов молибдена с ближайшими атомами серы.

Таким образом, в гексагональном MoS_2 с параметром $c = 12,32 \text{ \AA}$ имеются два трехслойных пакета, а в ромбоэдрическом дисульфиде, параметр решетки которого в 1,5 раза больше, т. е. относится как 3:2, расположено три пакета.

По-видимому, ромбоэдрическая форма MoS_2 неустойчива и при продолжительном нагревании переходит в устойчивую гексагональную⁷⁹.

Изучение химических связей в молибдените, где атом Mo^{IV} имеет координационное число шесть, приводит к заключению, что шесть атомов серы образуют вокруг молибдена не октаэдр, а, в силу особенности строения электронной оболочки атома молибдена, треугольную призму с отношением осей, равным единице, и углами $\text{S} - \text{Mo} - \text{S}$, разными 82 и 136° ^{92, 101–103}. В образовании связей участвуют dsp -орбиты. По мнению большинства исследователей, здесь имеет место d^4sp -гибридизация, т. е. в образовании химической связи участвуют $4d$, $5s$ и $5p$ электроны центрального атома, а единственная из неучаствующих в связи $4d$ -орбита (пятая ячейка) атома молибдена занята двумя электронами (одной не-подделенной парой)^{104–106}.

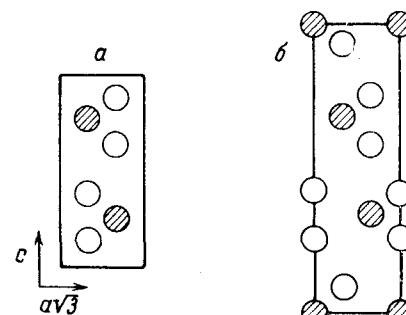


Рис. 6. Полиморфные структуры MoS_2 ⁹⁸:
а — гексагональная форма; б — ромбоэдрическая форма

Баринский и Вайнштейн¹⁰⁴ подтверждают d^4sp -гибридизацию исследованием тонкой структуры рентгеновских L -спектров поглощения и испускания молибдена в MoS_2 . Кноп и Дональд⁷⁵ считают, что магнитные свойства MoS_2 подтверждают такую связь; это, по их мнению, вытекает из диамагнетизма и заметной анизотропии диамагнетизма кристаллов MoS_2 , в которых отрицательная восприимчивость в направлении, параллельном гексагональной оси, почти вдвое больше, чем в направлении, перпендикулярном оси. Сильная температурная зависимость магнитных свойств кристаллов молибденита^{107–109}, а также значительная электропроводность в направлении, перпендикулярном гексагональной оси (т. е. вдоль основной плоскости)¹¹⁰, объясняется существованием сильно делокализованных подвижных π -электронов внутри слоев, что можно понять, исходя из d^4sp -орбитальной конфигурации атома молибдена.

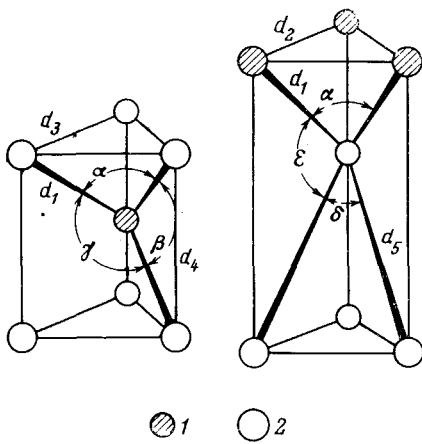


Рис. 7. Координация атомов молибдена и теллура в дителлуриде молибдена: 1 — атомы молибдена; 2 — атомы теллура

$d_1(\text{Mo—Te}) = 2,716 \text{ \AA}$
 $d_2(\text{Mo—Mo}) = d_3(\text{Te—Te}) = a_0 = 3,5182 \text{ \AA}$
 $d_4(\text{Te—Te}) = 3,603 \text{ \AA}$
 $d_5(\text{Te—Te}) = 3,945 \text{ \AA}$
 $d_6(\text{Mo—Mo между слоями}) = 7,276 \text{ \AA}$
 $\text{Te—Mo—Te} = \alpha(\text{Mo—Te—Mo}) = 80,74^\circ$
 $\beta(\text{Te—Mo—Te}) = 83,10^\circ$
 $\gamma(\text{Te—Mo—Te}) = 135,95^\circ$
 $\delta(\text{Te—Te—Te}) = 52,96^\circ$
 $\epsilon(\text{Mo—Te—Te}) = 100,59^\circ$

$83,5^\circ$; $\gamma 134,95 \pm 0,60^\circ$ и $133,9^\circ$, что соответствует d^4sp -гибридизации¹⁰¹.

Диселенид и дителлурид молибдена считают структурно изоморфными дисульфиду молибдена. В связи с тем, что MoS_2 обладает полиморфизмом, структурные данные для MoSe_2 и MoTe_2 , полученных различными способами, следует считать неполными.

ТАБЛИЦА 4

Структурные характеристики диселенида и дителлурида молибдена

Соединение	Параметры решетки \AA		Плотность вещества, г/см^3		Межатомные расстояния Mo—X, \AA	Объем элементарной ячейки \AA^3	Ссылки на литературу
	a_0	c_0	$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$			
MoSe_2	3,288	12,900	6,98	6,9	2,49	120,8	73
	3,284	12,88	7,0	6,9			74
	3,288	12,931	6,96				111
	3,289	12,921					118
MoTe_2	3,517	13,949	7,8	7,7	2,71	149,4	73
	3,518	13,974	7,78	7,68		149,79	75
	3,519	13,964	7,78	7,8			76
			7,78	6,85			77
				7,60			61

Интересно, что при термической диссоциации трисульфида молибдена или тиомолибдата аммония в определенных условиях получаются продукты состава MoX_{2+x} или иначе $Mo_{1-x}S_2$ ^{78, 79, 112}. С возрастанием температуры разложения x уменьшается. Такие продукты рассматриваются как твердые растворы вычитания, основанные на гексагональном MoS_2 с беспорядком в кристаллической решетке: чем выше значение x , тем большее искажение структуры в направлении оси c . При температуре $>800^\circ$ происходит уиорядочение структуры, и получается стехиометрический дисульфид молибдена.

Дихалькогениды молибдена обладают полупроводниковыми свойствами. Для сравнения качества различных термоэлектрических материалов пользуются параметром добротности, который вычисляют по формуле¹¹³:

$$Z = \frac{a^2 \sigma}{\kappa},$$

где a — коэффициент термо-э.д.с., σ — удельная электропроводность, κ — удельная теплопроводность.

В то же время к.п.д. термоэлектрического элемента возрастает с повышением температуры горячего спая¹¹⁴.

Следовательно, для получения больших термоэлектрических эффектов требуются материалы с высоким коэффициентом термоэлектродвижущей силы и низкой теплопроводностью, способные сохранять эти свойства при высоких температурах.

ТАБЛИЦА 5

Электрические и термоэлектрические свойства дихалькогенидов молибдена

Соединение	Удельная электропроводность ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	Удельное электростатическое сопротивление ($\text{ом} \cdot \text{см}$)	Коэффициент термо-э.д.с. ($\text{мВ/}^\circ\text{C}$)	Э.д. т. при 25°C , мкВ	Параметр добротности при 100°C	Тип приодимости	Совпадение
MoS_2	—	—	72,7 (средняя в интервале $20-80^\circ$)	—	—	—	115
	$4,2-9,0 \cdot 10^{-3}$ в интервале $18^\circ-500^\circ$	—	—	—	—	P	120
	—	—	—	$1,75 \cdot 10^{-3}$	—	—	119
$MoSe_2$	—	$3,4 \cdot 10^3$ при 25° $1,76 \cdot 10^6$ при -196°	900	0,025	$1,92 \cdot 10^{-4}$	n	73
	$1,23 \cdot 10^{-4}$ при 22° $2,50 \cdot 10^{-4}$ при 62°	—	610-400 (в интервале $25-150^\circ$)	—	—	P	74
	—	$20,0$ при 100° $1,0$ при 600°	— — 900 при 100° $+190$ при 600°	— — —	— — —	n при 100° n при 600°	118
$MoTe$	—	$8,5 \cdot 10^3$ при 25° $1,3 \cdot 10^6$ при -196°	780	0,020	$3,65 \cdot 10^{-4}$	n	73
	—	$25,0$ при 100° $0,1$ при 600°	— — 300 при 100° $+101$ при 600°	— — —	— — —	—	118

В табл. 5 приведены электрические и термоэлектрические характеристики дихалькогенидов молибдена.

Интересные исследования в структурном и термоэлектрическом отношении проведены в композиционных системах $W_{x/2}Mo_{x/2}Ta_{1-x}Se_2$ и $W_{x/2}Mo_{x/2}Ta_{1-x}Se_yTa_{2-y}$ ¹¹⁶. Показано, что композиции первой системы при $x \leq 0,65$ имеют пространственную группу типа $CdCl_2 - D_{3d}^5$, затем наблюдается узкая двухфазная область с приблизительно одинаковой интенсивностью обоих типов, и при $x > 0,8$ все композиции кристаллизуются в пространственной группе типа $MoS_2 - D_{6h}^4$. Сравнены пикнометрические и рентгенографические плотности композиций данной системы.

Структурное изучение системы $W_x Mo_{1-x} Se_2$ показало линейную зависимость параметров решетки (a , c , c/a , $\rho_{\text{рент.}}$) от x : с последующим замещением молибдена вольфрамом a уменьшается, c — растет (табл. 6). Все композиции этой системы кристаллизуются по типу MoS_2 .

ТАБЛИЦА 6

Параметры решеток композиций системы $W_x Mo_{1-x} Se_2$

Композиция	a , Å	c , Å	c/a	$\rho_{\text{рент.}}$, с/см^3	Объем элементарной ячейки Å ³
$MoSe_2$	3,289	12,930	3,931	6,959	121,128
$Mo_{0,85} W_{0,15} Se_2$	3,289	12,935	3,933	7,318	121,175
$Mo_{0,75} W_{0,25} Se_2$	3,288	12,941	3,936	7,560	121,157
$Mo_{0,65} W_{0,35} Se_2$	3,288	12,945	3,937	7,799	121,195
$Mo_{0,25} W_{0,75} Se_2$	3,287	12,965	3,944	8,754	121,308
WSe_2	3,286	12,976	3,949	9,353	121,337

Для композиций рассматриваемых систем приведены термоэлектрические характеристики. Поскольку механизм проводимости в $MoSe_2$ электронный (*n*-тип), а в WSe_2 — дырочный (*p*-тип), то твердые растворы этих отличающихся по типу проводимости соединений показывают высокое электрическое сопротивление, обусловленное компенсацией двух противоположных механизмов проводимости. $TaSe_2$ имеет сравнительно высокую электропроводность и относится к металлоподобным проводникам^{73,117}. Брикснер и Тейфер¹¹⁶ показали, что, варьируя содержание отдельных компонентов в композициях системы $W_{x/2} Mo_{x/2} Ta_{1-x} Se_2$, можно найти оптимальные значения интересующих исследователя параметров.

В работе⁷⁷ указывается, что твердые растворы, отвечающие общей формуле $(Mo, W) (Se, Te)_2$, с присадками ниобия или тантала могут работать в качестве термоэлектрических материалов в области температур 200—400°.

Большой интерес для исследований термоэлектрических материалов представляет проблема получения веществ с возможно низким значением теплопроводности. Как показали Иоффе с сотрудниками¹²¹, этого можно достичнуть, если термоэлектрический материал сплавить с изоморфным элементом или сплавом. В этом случае в твердом растворе двух изоморфных кристаллов нарушается периодичность решетки ближнего порядка, что приводит к значительному рассеиванию фононов. Такое нарушение ближнего порядка кристаллической решетки вещества (при сохранении периодичности дальнего порядка) дает сильное уменьшение теплопроводности при очень малом изменении подвижности носителей заряда, что приводит к значительному увеличению параметра добротности.

В работе¹¹⁶ сделана попытка получить такие сплавы на основе системы $W_x Mo_{1-x} Se_2$. Результаты измерения теплопроводности этих композиций показывают, что теплопроводность сплава двух изоморфных веществ WSe_2 и $MoSe_2$ ниже, чем теплопроводность любого из его компонентов, и достигает наименьшей величины при замещении половины атомов вольфрама молибденом.

Изучение различных сплавов дихалькогенидов молибдена MoS_2 , $MoSe_2$ и $MoTe_2$ со структурно изоморфными халькогенидами вольфрама, а также с присадками металлов соседних групп периодической системы (например, ниобия, тантала, рения и др.) для целей термоэлект-

ричества является весьма перспективной проблемой химии халькогенидов молибдена.

Для молибденита MoS_2 измерен коэффициент удельной теплопроводности, равный $\kappa = 4,75 \cdot 10^{-4}$ кал/см · град · сек при температуре 80° ¹¹⁹. Так как теплопроводность полупроводниковых веществ имеет огромное значение для определения пригодности и качества материала, подобные данные представляют большой интерес.

В полупроводниках теплопроводность складывается из переноса тепла волнами теплового движения молекул решетки (или фононами) $\kappa_\text{ф}$ и из переноса энергии свободными зарядами (или электронами) $\kappa_\text{эл}$. Однако основную роль играет фононная теплопроводность, поскольку та часть теплопроводности, которая определяется диффузией электронов, для полупроводниковых материалов незначительна.

Электронная составляющая теплопроводности $\kappa_\text{эл}$ в полупроводниках с одним знаком носителей тока определяется законом Видемана — Франца:

$$\kappa_\text{эл} = \frac{k^2}{e^2} A \sigma T,$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, A — коэффициент (в невырожденном случае равный 2), σ — удельная электропроводность, T — абсолютная температура.

Для молибденита при $T = 353^\circ \text{K}$ найдено значение $\sigma = 4,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и вычислена электронная теплопроводность $\kappa_\text{эл} = 0,0557 \cdot 10^{-4}$ кал/см · град · сек¹¹⁹. Следовательно, фононная теплопроводность равна $\kappa_\text{ф} = \kappa - \kappa_\text{эл} = 4,75 \cdot 10^{-4} - 0,0577 \cdot 10^{-4} = 4,69 \cdot 10^{-4}$ кал/см · град · сек, что превышает электронную теплопроводность примерно в 84 раза. Отсюда ясно видно, что основной вклад в механизм теплопроводности MoS_2 вносят колебания решетки.

Дебаевская температура для MoS_2 равна $\Theta = 209^\circ \text{K}$ ¹¹⁹. Диэлектрическая проницаемость MoS_2 при 196° равна $\epsilon = 7,6$ ¹²².

Электропроводность молибденита измерена в большом диапазоне температур: от 100 до 500°K ¹¹⁰. Показано, что удельная электропроводность вдоль основной плоскости, т. е. в направлении, перпендикулярном оси c ($\sigma \perp$), примерно в 10^3 раз больше удельной электропроводности в направлении, параллельном гексагональной оси ($\sigma \parallel$). Подчинение закону Ома осуществляется при прохождении тока в обоих направлениях при температуре порядка 420°K , тогда как при комнатной температуре по обоим направлениям закон Ома не соблюдается (рис. 8).

Результаты измерения электропроводности в кристаллах молибденита при высоких температурах указывают на электронный характер проводимости¹¹⁰. Механизм электронной проводимости в MoS_2 подтверждается и измерениями поверхностной проводимости тонких пластинок молибденита, отколотых от природных кристаллов. Поверхностная проводимость возрастает в атмосфере паров аммиака и падает в атмосфере паров HNO_3 . По-видимому, адсорбция паров этих веществ вызывает изменение подвижности и концентрации носителей зарядов^{123—125}.

Исследование магнитных свойств MoS_2 подтверждает наличие свободных электронов в плоскостях кристалла. Была найдена значительная анизотропия ($\sim 72\%$) диамагнетизма кристаллов молибденита: восприимчивость в направлении, параллельном гексагональной оси, равна $\chi_\parallel = 87,1 \cdot 10^{-6}$, а восприимчивость в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, $\chi_\perp = -44,3 \cdot 10^{-6}$ ¹⁰⁷. Такое увеличение диамагнетизма в направлении, перпендикулярном к основной плоскости, получается за счет присутствия свободных электронов, которые совершенно

свободны в плоскости основания, но имеют ограниченную подвижность в перпендикулярном направлении. Подобный диамагнетизм свободных электронов был установлен ранее для графита^{126, 127}.

Еще более убедительные данные в пользу этого были получены при измерении магнитных свойств MoS_2 при различных температурах^{108, 109}. Известно, что восприимчивость свободных электронов очень чувствительна к изменению температуры. В случае слабых магнитных полей и

не очень низких температур диамагнитная восприимчивость электронного газа равна¹²⁸:

$$(\chi_e)_{\text{диг}} = \frac{nN\mu_B^2}{3kT},$$

где n — число свободных электронов в единице объема; N — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Результаты измерений температурной зависимости восприимчивости молибденита показывают, что наблюдаемая электронная восприимчивость MoS_2 равна диамагнитной восприимчивости свободного электронного газа, имеющего электронную плотность 0,3 электрона на атом¹⁰⁸. Температурная зависимость диамагнитной анизотропии напоминает поведение монокристаллов графита при нагревании¹²⁹.

Сказанное выше позволяет утверждать, что в MoS_2 , где связь между атомами молибдена и серы ковалентная, вдоль основной плоскости образуются связи с

Рис. 8. Зависимость электропроводности кристаллов молибденита от напряжения¹¹⁰: 1 — σ при комнатной температуре; 2 — σ при комнатной температуре; 3 — σ при температуре $\sim 420^\circ\text{K}$; 4 — σ при температуре $\sim 420^\circ\text{K}$

частично металлическим характером, что хорошо согласуется с данными электрических и магнитных измерений кристаллов молибденита.

Для MoTe_2 удельная магнитная восприимчивость равна $0,345 \cdot 10^{-6}$ ⁶¹.

Иследовано влияние давления на электрическое сопротивление MoS_2 ¹³⁰. При $P=20$ килобар и 296°K электрическое сопротивление MoS_2 равно 300—600 ом. При увеличении давления сопротивление сильно уменьшается. Никаких фазовых переходов до 500 килобар не наблюдается¹³⁰.

Изучены оптические свойства монокристаллов MoS_2 ^{131—134} и MoTe_2 ¹³⁵. Исследования проводили на очень тонких кристаллах (толщина кристаллов MoS_2 100 Å, MoTe_2 200—1000 Å), полученных расщеплением по плоскостям склонности. Оптические спектры дают ценные сведения об энергии связи и возбужденном состоянии в кристалле. Из обсуждения спектров MoS_2 и MoTe_2 сделан вывод о ковалентном характере связей в этих кристаллах.

Дихалькогениды молибдена довольно устойчивые соединения. Температура плавления молибденита долгое время считалась равной 1185⁹⁷. Зеликман и Беляевская⁵¹, подвергая MoS_2 быстрому и кратковременному (2—3 минуты) нагреванию, нашли, что плавление образцов MoS_2 начинается при 1650—1700°, при этом дисульфид молибдена интенсивно разлагается с образованием низшего сульфида. Однако Кэн-

ион¹³⁶ считает, что и эта температура является заниженной вследствие взаимодействия материала с графитовым сосудом, применявшимся при исследовании в работе⁵¹. Автор¹³⁶, нагревая образцы MoS_2 в вакууме в молибденовых тиглях, не наблюдал плавления при десятиминутной выдержке при $1800 \pm 20^\circ$. Он сделал заключение, что если MoS_2 подчиняется правилу Таммана, т. е. температура начала замедленного скания равна приблизительно $\frac{1}{2} T_{\text{пл}}$, то точка плавления MoS_2 находится около 2375° .

Ввиду противоречивости данных^{51, 135} вопрос о температуре плавления MoS_2 требует дальнейших исследований. Однако очевидно, что приведенные экспериментальные результаты в работах^{51, 135} ошибочны. Как недавно показано⁵³, при нагревании в вакууме MoS_2 разлагается до плавления, и при достаточном времени выдержки уже при 1289° диссоциации MoS_2 сопровождается образованием полуторного сульфида. При 1400° термическое разложение MoS_2 идет до металлического молибдена¹³⁷. При нагревании MoS_2 до температуры выше 1000° происходит скание материала, и поверхность MoS_2 покрывается плотной труднопроницаемой коркой, затрудняющей диссоциацию^{53, 135}. Вероятно, это обстоятельство явилось причиной ошибочных результатов⁵¹.

При тщательном рассмотрении данных⁵¹ можно заметить, что диссоциации MoS_2 в инертной среде тепло начиняется по 1350° , но что указывает химический анализ продуктом нагревания, то, по рентгенограммам, не отличавшимся от результатов склерометрического анализа, видно, что продукты диссоциации состоят из образующегося молибдена. Вероятно, здесь имеет место смешение фазы $\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$, оснований на гексагональном молибдите, которой ссыпаны в работе⁵¹. Авторы⁵¹ сделали ошибку об отсутствии склонности к превращению MoS_2 до 1350° по данным кризисов нагревания, сказав по выражению, что, по-видимому, объясняется незначительной склонностью диссоцииации сульфида молибдена и, следовательно, не изучалась термическая склонность к эффектом.

Необходимо подчеркнуть, что как склерометрическое, так и диссоциации халькогенидов, особенно при высоких температурах, протекает довольно медленно. Это нужно иметь в виду при рассмотрении различных разновидностей халькогенидных системах. Вот почему к данным^{51, 136}, полученным при кратковременных выдержках, следует относиться критически.

MoSe_2 и MoTe_2 при нагревании в вакууме соответственно до температур 1170 и 750° диссоциируют с образованием низших халькогенидов^{51, 62}.

Для MoS_2 известны термодинамические характеристики^{139–141}. Смит с сотрудниками¹⁴⁰ калориметрически определили и рассчитали некоторые термодинамические величины для твердого MoS_2 при низких температурах. Данные представлены в табл. 7.

В работе⁵³ рассчитаны свободная энергия и теплота образования MoS_2 из элементов:

$$\Delta G_{298}^0 = -78\,420 \text{ кал}, \quad \Delta H_{298}^0 = -91\,340 \text{ кал}.$$

Дихалькогениды молибдена при комнатной температуре на воздухе вполне устойчивы, однако дителлурид в тонкоизмельченном состоянии, по данным⁷⁶, постепенно окисляется.

Все соединения при нагревании на воздухе сгорают с образованием MoO_3 и соответствующего окисла халькогена.

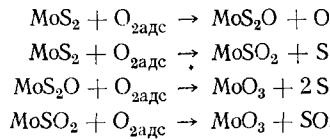
Поскольку реакция окисления MoS_2 широко применяется в практике промышленной переработки молибденитовых концентратов, была изу-

ТАБЛИЦА 7

Сглаженные значения молярных термодинамических функций для твердого MoS_2

$T, ^\circ\text{K}$	$c_p, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$	$S_T^0, \text{энтр. ед}$	$-\frac{(Z_T^0 - H_0^0)}{T}, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$	$\frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T}, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$
20	0,28	0,140	0,055	0,085
30	0,63	0,315	0,110	0,205
40	1,12	0,560	0,190	0,37
50	1,74	0,870	0,290	0,58
60	2,46	1,25	0,420	0,83
70	3,24	1,69	0,570	1,12
80	4,07	2,17	0,740	1,43
90	4,97	2,71	0,930	1,78

чена кинетика окисления молибденита при температурах 400, 500 и 600° ^{142, 143}. Авторы¹⁴² считают, что в диапазоне температур 400—600° дисульфид молибдена окисляется кислородом до MoO_3 , минуя стадию образования MoO_2 . Механизм процесса окисления MoS_2 , вероятно, идет по такой схеме:



Первоначальный акт взаимодействия MoS_2 с кислородом состоит в адсорбции молекул кислорода на поверхности молибденита. Возникновение промежуточных соединений типа окисисульфидов облегчается наличием на поверхности MoS_2 , являющегося полупроводником, активных центров со свободными валентностями¹⁴⁴. При температуре выше 600° имеет место реакция вторичного взаимодействия MoS_2 с MoO_3 с образованием MoO_2 ¹⁴².

Нагревание в отсутствие воздуха дает различные результаты в зависимости от условий проведения опыта, о чем уже говорилось выше довольно подробно. Как видно из данных различных авторов, вопрос о термической диссоциации дихалькогенидов молибдена в различных условиях еще не совсем ясен. Принимая во внимание то обстоятельство, что большинство этих исследований проведено сравнительно давно, проблема поведения халькогенидов молибдена при нагревании остается нерешенной и требует повторения экспериментов на современном уровне.

Диселенид молибдена, по данным Вендехорста⁶⁰, при нагревании в водороде не дает низшего селенида, а медленно восстанавливается до металла, если температура достаточно высока.

Ни один халькогенид типа MoX_2 перевести в более богатое халькогеном соединение путем совместного нагревания их с соответствующим халькогеном не удавалось^{42—44, 60, 61}. По-видимому, соединения типа MoX_3 во всех случаях термодинамически неустойчивы, как это установили Бильц и Кёхер¹⁴⁵ для MoS_3 , и реакцию $\text{MoX}_3 \rightarrow \text{MoX}_2 + \text{X}$ следует считать необратимой. Однако в литературе встречаются сообщения о возможности получения трисульфида молибдена именно путем взаимодействия дисульфида с элементарной серой⁵³.

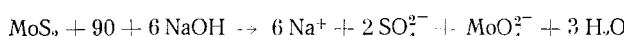
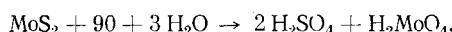
В химическом отношении MoS_2 довольно инертен. В воде он нерастворим при кипячении. Взаимодействие с галогенами сводится к следующему. Фтор реагирует с кристаллическим MoS_2 при слабом нагревании с воспламенением⁴²⁻⁴⁴. Хлор до 400° реагирует очень медленно, образуя MoCl_5 и промежуточные соединения MoSCl_2 и MoOCl_4 . Термодинамически более выгодно протекает хлорирование дисульфида смесью $\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ с образованием MoO_2Cl_2 . Реакция заметно протекает в присутствии окислов азота или паров азотной кислоты уже при 170° ⁴⁰. Пары брома реагируют очень медленно. Состав продуктов реакции не установлен⁴⁶.

Если в качестве фторирующего агента применяют SF_4 , то молибден может окисляться до пятивалентного состояния. Так, взаимодействие SF_4 с MoS_2 при 350° дает MoF_4 ⁴⁷, а со смесью $2\text{NaF} + \text{MoS}_2$ при 400° приводит к образованию соединения состава NaMoF_6 ⁴⁸.

SOCl_2 не действует на MoS_2 даже при нагревании в течение нескольких дней⁴⁹. Газообразный хлористый водород не взаимодействует с MoS_2 вплоть до температуры красного каления⁴²⁻⁴⁴. Жидкий безводный фтористый водород также не реагирует с дисульфидом в интервале температур от -18 до -7° ⁵⁰.

Однако MoS_2 полностью растворим в царской водке, разлагается при кипячении в концентрированной серной кислоте, окисляется до MoO_3 в азотной кислоте.

Водные растворы кислот, щелочей и солей взаимодействуют с дисульфидом молибдена по-разному. Щелочные растворы с $\text{pH} 10$ наиболее активно окисляют и растворяют MoS_2 ⁵¹. В кислых, нейтральных и слабощелочных растворах процесс окисления MoS_2 ослаблен⁵¹. Это подтверждается также работой⁵², где исследовалось анодное растворение молибденита в 0,5—5%-ных растворах H_2SO_4 и NaOH . Результаты показывают, что MoS_2 практически нерастворим в этих растворах в отсутствие тока, но растворим электрохимически. Скорость растворения увеличивается с ростом силы тока, увеличением концентрации NaOH и уменьшением концентрации H_2SO_4 . Вероятно, окисление проходит по следующим реакциям:



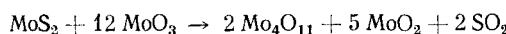
В водных растворах 3 N Na_2CO_3 и 8 N HCl до температур порядка 90° MoS_2 практически нерастворим⁵³.

Взаимодействие тонкодисперсного MoS_2 с водяным паром в интервале температур $200-500^\circ$ показало, что при $200-300^\circ$ образуются небольшие количества H_2 и следы SO_2 , а при $400-500^\circ$ — следы H_2 и измеримые количества SO_2 . Газообразные продукты взаимодействия идентифицировались масс-спектроскопически⁵⁴.

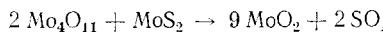
Изучено взаимодействие MoS_2 с MoO_3 в интервале температур $400-700^\circ$ в инертной атмосфере, в вакууме и при атмосферном давлении SO_2 ¹⁵⁵⁻¹⁵⁹. MoS_2 реагирует с MoO_3 с образованием двуокиси молибдена:



Взаимодействие начинается уже при 400° , и с повышением температуры скорость реакции быстро растет. При температурах ниже 550° продукты реакции содержат, кроме MoO_2 , промежуточный окисел Mo_4O_{11} , который образуется по схеме:

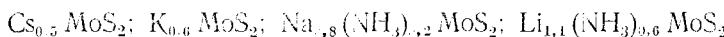


Этот окисел взаимодействует далее с дисульфидом с образованием MoO_2 :



Результаты исследований подтверждены химическим и рентгенографическим анализами.

Дисульфид молибдена легко реагирует в твердом состоянии со щелочными и щелочноземельными металлами, растворенными в жидким аммиаке¹⁶⁰. Из растворов, содержащих в избытке щелочные металлы, можно выделить после фильтрования, промывки жидким аммиаком и удаления оставшегося аммиака в вакууме при комнатной температуре черные однородные соединения следующего состава:



Два последние соединения не теряют аммиак при выдерживании в течение длительного времени в вакууме при комнатной температуре.

Все соединения крайне чувствительны к огню и воздуху. Соединения калия и цезия на воздухе тлеют, с водой легко реагируют с образованием сульфида и водорода, который содержит очень незначительное количество сероводорода. При нагревании в вакууме происходит незначительное отщепление щелочного металла. При 100° препараты заметно разлагаются и дают новые соединения, ствечающие поляризованной форме типа $\text{K}^+(\text{MoS}_2)^-$.

Такие соединения рассматриваются как соединения внедрения, в которых между слоями дисульфида молибдена внедряются слои атомов щелочных или щелочноземельных металлов. При незначительном увеличении межатомных расстояний Mo-Mo расстояние между слоями сильно возрастает.

Взаимодействие жидкого аммиака с MoS_2 описано и в работе¹⁶¹. Под влиянием ионов NH_3^+ и NH_2^- , содержащихся в жидком аммиаке, при низких температурах происходит возмущение уровней в дисульфиде молибдена, что было показано снятием ИК спектра поглощения тонких слоев MoS_2 . Адсорбция аммиака приводит к глубоким изменениям механических свойств твердого тела.

В работах¹⁶²⁻¹⁶⁴ изучена адсорбция на MoS_2 аргона, криктона и органических веществ.

Углекислый и сернистый газы не взаимодействуют с дисульфидом молибдена при низких температурах. Заметная реакция MoS_2 с CO_2 и SO_2 протекает лишь при температуре выше 500°, а около 800° наблюдается резкое увеличение скорости реакции. Конечным продуктом этих реакций является MoO_2 ¹⁶⁵.

Основное взаимодействие MoS_2 с углекислым газом выражается следующим уравнением:



Кроме этих продуктов, получается небольшое количество COS , S и MoO_3 , что обусловлено протеканием побочных процессов.

Взаимодействие дисульфида с сернистым газом протекает по уравнению:



Эта реакция завершается практически полностью при 1100°.

Халькогениды молибдена, подобно другим переходным металлам, способны образовывать тройные фазы. Нагревание MoS_2 с сульфидами металлов группы железа при 500—1300° в инертной атмосфере (аргон, азот) или в среде сероводорода приводит к образованию нового класса устойчивых кристаллических соединений типа AMoS_y , где A — металл

группы железа (Fe, Co, Ni), а $y=2,5-3$. Кристаллы $\text{FeMoS}_{2,5}$ обладают сильно выраженным ферромагнитными свойствами¹⁶⁶.

Термоэлектрический материал состава Ag_2MoX_3 (где X — селен или теллур) получают взаимодействием компонентов при $700-1100^\circ$ ¹⁶⁷. Однако изучение растворимости меди и серебра в MoS_2 путем нагревания компонентов при 800° в эвакуированных ампулах не дало положительных результатов. Соединения, подобные Cu_xNbS_2 ($\sim 0,6 \leq x \leq 0,8$), для дисульфида молибдена приготовить не удалось¹⁶⁸.

При соосаждении таллия с сульфидом MoS_3 методом физико-химического анализа установлено образование рентгеноаморфного соединения TiMoS_2 ^{169, 170}.

Для молибдена известен ряд смешанных халькогенидов¹⁷¹.

О химическом поведении MoSe_2 имеются весьма ограниченные сведения. Он нерастворим в концентрированной горячей соляной кислоте, но хорошо растворяется в концентрированной горячей серной кислоте с выделением SO_2 . Диселений совершенно не растворяется в аммиаке, сульфидах и селенидах щелочных металлов и очень незначительно растворяется при длительном кипячении в концентрированных щелочах⁶⁰.

Химические свойства MoTe_2 изучены еще меньше. Вода, соляная и серная кислоты не реагируют с MoTe_2 при кипячении, в то время как разбавленная азотная кислота даже на холюде разрушает виталурит⁹¹. Тонко измельченный порошок MoTe_2 постепенно окисляется кислородом воздуха при комнатной температуре⁷⁶.

4. Высшие халькогениды молибдена

А. Халькогениды Mo^V

Для пятивалентного молибдена известны только сульфид и селенид. Мавров и Николю¹⁷² получили Mo_2S_5 и описали его свойства. Их метод получения сводится к следующему.

Раствор, содержащий 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в 150 мл воды, сти-вали с таким количеством концентрированной серной кислоты, чтобы концентрация H_2SO_4 была равна 20%. Кислый раствор восстанавливали металлическим цинком до темно-красного окрашивания, затем разбавляли равным количеством воды, фильтровали и насыщали сероводородом. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали горячей водой до исчезновения кислой реакции и затем промывали спиртом. Осадок отмывали от свободной серы путем много-кратного взбалтывания с сероуглеродом и промывали на фильтре эфи-ром. Влажный коричнево-черный осадок высушивали при $68-75^\circ$, при этом он становился темно-коричневым. Получаемое соединение отвечает формуле $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Препараты получаются довольно чистые, если осадок хорошо промывают горячей водой (до отрицательной реакции на H_2SO_4) и сероуглеродом и долго сушат на воздушной бане при $68-75^\circ$ в тонко растертом состоянии.

$\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ совершенно нерастворим в воде. При кипячении со щелочами и аммиаком он растворяется с коричнево-желтым окрашиванием и выделением сероводорода. В сульфидах щелочных металлов $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяется хорошо, особенно при нагревании. При охлаждении из растворов выделяется оранжево-желтый осадок. При нагревании с концентрированной соляной кислотой соединение растворяется с зеленым окрашиванием, а с концентрированной серной кислотой образуется красно-желтая жидкость, которая постепенно окрашивается в зеленый цвет с выделением свободной серы и сернистого газа.

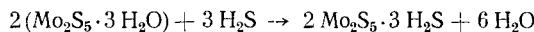
При нагревании на воздухе до $135-140^\circ$ $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ теряет одну молекулу воды и дает соединение $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако при дальней-

шем нагревании до 195—200° на воздухе это соединение частично окисляется.

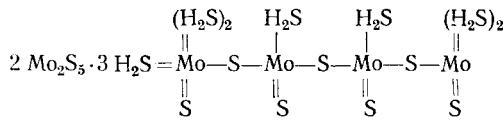
Очень осторожным нагреванием $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в токе углекислого газа удается получить коричнево-черный Mo_2S_5 . Нагревание производят так, чтобы кончик пламени горелки не касался трубки, в которой находится соединение.

Сульфид, полученный таким образом, иногда содержит в себе незначительное количество гидратной воды, удалить которую очень трудно, так как при более высокой температуре соединение окисляется и затем горит, а нагревание в токе водорода уже при очень низкой температуре приводит к частичному восстановлению до MoS_2 .

При попытке обезвоживания $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нагреванием в токе сероводорода авторы¹⁷² получили соединение коричнево-черного цвета, отвечающее формуле $2\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$, которое образуется, очевидно, в результате замещения воды сероводородом по уравнению:



Для этого вещества предложена следующая структурная модель:



Соединение нерастворимо в воде и соляной кислоте, очень трудно растворяется с зеленоватым окрашиванием при кипячении в серной кислоте, а при кипячении со щелочами и сульфидами щелочных металлов растворяется с желтым окрашиванием раствора и выделением темно-зеленой массы, которая голубеет на воздухе.

Подобным образом Вендехорст⁶⁰ получил и селенид Mo^{VI} . Осадок селенида разлагается при сушке даже в токе азота, поэтому он анализировался влажным. Атомное отношение $\text{Mo} : \text{Se} = 2 : 5$ показывает, что полученное вещество является селенидом Mo^{VI} .

По своим химическим свойствам селенид напоминает соответствующий сульфид, но еще более неустойчив. При растворении в щелочах, сульфидах и кислотах наблюдается интенсивное окрашивание растворов.

Б. Халькогениды Mo^{VI}

Наиболее старый способ получения MoS_3 и MoSe_3 состоит в разложении кислотами растворов соответственно тио- или селеномолибдатов.

Так, Берцелиус²¹ впервые получил темно-коричневый осадок MoS_3 путем насыщения сероводородом концентрированного раствора молибдата щелочного металла и последующего разложения образовавшегося тиомолибдата кислотой. Подобным же образом получен и MoSe_3 ¹⁷³.

Вендехорст⁶⁰ получил MoSe_3 насыщением селеноводородом раствора, содержащего 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 10 мл концентрированной серной кислоты в 50 мл воды. Избыток H_2Se удаляли с помощью тока азота. Черный мелкозернистый осадок MoSe_3 промывали последовательно ледяной водой, спиртом и эфиром и сушили в токе азота при медленном нагревании.

Полученные таким образом MoS_3 и MoSe_3 всегда содержат избыток халькогена^{60, 174, 175}. Для получения сульфида в более чистом виде предварительно получают водный раствор чистого тиомолибдата (например,

тетратиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, который затем разлагают действием кислоты (например, серной). В связи с этим интересен метод получения чистых растворов H_2MoS_4 путем пропускания разбавленных водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ через колонки с анионитом в H^+ -форме¹⁷⁶.

Так называемый «кристаллический»* трисульфид молибдена получают в виде мелких блестящих черных листочков, похожих на графит, из солей тиомолибденовой кислоты с некоторыми органическими соединениями [например, пиперазином, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2(\text{MoS}_4)$], разлагая их разбавленной соляной или уксусной кислотой¹⁷⁷.

Трисульфид молибдена получается при высокотемпературном взаимодействии KCNS с MoO_3 ¹⁷⁸⁻¹⁸¹.

Другой метод получения MoS_3 сухим путем заключается в термическом разложении тетратиомолибдата аммония в температурном интервале 190—200° в вакууме или инертной среде^{78, 79, 182}.

В работах^{79, 112} отмечается, что при разложении $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ при температуре ~1000° получается стехиометрический MoS_2 , а ниже 800° — гомогенные фазы MoS_{2+x} ($x=0-0,5$), которые имеют искаженную структуру MoS_2 . Искажение растет с увеличением x в направлении c , а параметр решетки a остается постоянным. Измерение плотности таких продуктов показывает, что их следует рассматривать как MoS_2 с недостатком металла, т. е. им лучше приписывать формулу $\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ ⁷⁹.

При любом из указанных выше способов получения трисульфид молибдена всегда содержит некоторый избыток серы и соответствует формуле MoS_{3+x} , где $0 < x < 1$ и зависит от метода получения: значение x при мокром методе достигает величины 0,7; при сухом методе эта величина ниже⁷⁸.

Такие соединения рассматриваются или как полисульфиды, состав которых выражается, например, формулами $\text{MoS}_3 \cdot \text{S}_2$ или $\text{MoS}_3 \cdot \text{S}_3$ ¹⁸³, или же как фазы переменного состава на основе MoS_3 с примесью некоторого количества химически несвязанной серы⁷⁸.

В работах¹⁸⁴⁻¹⁸⁸, однако, утверждается, что можно получить трисульфид молибдена состава, точно соответствующего формуле $\text{MoS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Для этого предварительно готовят раствор 15 N сульфида аммония или 2 N сульфида натрия путем насыщения сероводородом соответствующей гидроокиси при температуре ниже комнатной, а затем полученным реагентом обрабатывают раствор молибдата аммония. Образовавшийся раствор тиосоли $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ разлагают избытком разбавленной (6 N или 2 N) соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора и выпадения осадка сульфида молибдена. Смесь нагревают до кипения, дают осадку отстояться и фильтруют, промывая последовательно водой, спиртом, эфиром, а затем просасывают воздух в течение 15 минут. Осадок, высушенный в течение 30 минут в вакуумном экскаваторе, по данным авторов, точно соответствует формуле $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что позволяет применять этот метод для количественного определения молибдена.

Подобным приемом возможно получение MoSe_3 ^{189, 190}.

Термическая диссоциация воздушно-сухого препарата $\text{MoS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ протекает следующим образом (рис. 9). При 80—120° потеря веса составляет 1—2 %. При 170—290° потеря в весе соответствует двум молекулам воды. В области 290—390° безводный MoS_3 устойчив, а при повышении температуры окисляется до MoO_3 , которая при 800° возгоняется¹⁸⁷.

При нагревании в неокисляющей атмосфере (например, в среде азота) халькогениды Mo^{VI} диспропорционируют на дихалькогенид и сво-

* Рентгеноаморфный, согласно данным⁷⁸.

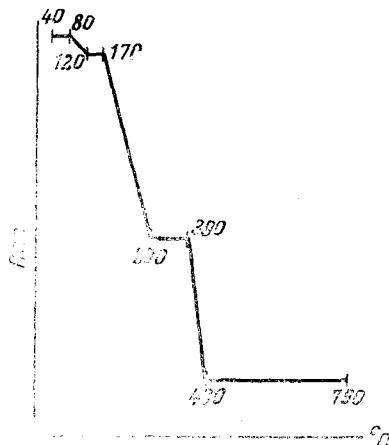


Рис. 9. Кривая термической диссоциации $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁷

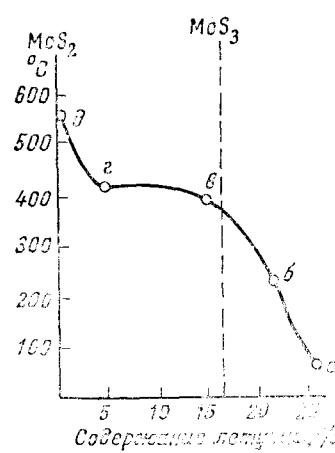


Рис. 10. Политерма разложения образца трисульфида молибдена⁷⁸

бодный халькоген. Термическое разложение MoS_3 в атмосфере азота сводится к следующему⁷⁸: при нагревании ярспарата состава $\text{MoS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 250° происходит потеря гигроскопической и испаряющейся связанный воды вместе с частью избыточной серы (рис. 10, участок $a-b$). Далее, в интервале температур $250-400^\circ$ сначала удаляется избыточная сера из состава MoS_3 сера, затем разлагается основная масса MoS_3 с одновременным испарением серы, образующейся при этом разложении (рис. 10, участок $b-c-d$). В результате образуется ногая фаза переменного состава (с избытком серы) на основе MoS_2 , которая при дальнейшем нагревании до $900-1000^\circ$ постепенно теряет серу, приближаясь по составу к дисульфиду молибдена (рис. 10, участок $e-f$).

Кристаллизация MoS_2 начинается уже при 350° , причем процесс кристаллизации дисульфида, образующегося в результате термического разложения MoS_3 , идет с образованием гексагональной формы MoS_2 . Предположения⁷⁸ о первоначальной кристаллизации ромбодирической модификации, которая при повышении температуры переходит в более устойчивую гексагональную, не подтверждены⁷⁹.

Давление пара серы при нагревании MoS_3 измерено в интервале температур $350-500^\circ$ ^{80, 191}. Эти данные приведены ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	355	390	418	475	480	500
Давление, мм рт.ст.	4,0	28,8	178,6	250	313	980

Относительную обратимости процесса $\text{MoS}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 + \text{S}$ не существует единого мнения¹⁹². Долгое время считалось, что разложение MoS_3 обратимо, и в интервале температур $350-400^\circ$ осуществляется равновесие с дисульфилем⁸⁰. Однако Бильц и Кёхер¹⁴⁵ указали на термодинамическую неустойчивость MoS_3 . Несмотря на это некоторые исследователи склонны предполагать, что получить MoS_3 путем совместного нагревания MoS_2 с серой возможно, если вести реакцию в течение нескольких дней при 400° ⁵³. Вероятно, подбирая условия синтеза, подобную реакцию можно осуществить.

В связи с этим представляет интерес работа¹⁹³ по получению триселенида тантала путем прямого синтеза из элементов. Авторы¹⁹³ считают

ют, что при очень медленном охлаждении (~ 250 часов) продуктов реакции, нагретых до 820° , диссоциирующий при температуре 780° триселенид тантала может образоваться согласно уравнению



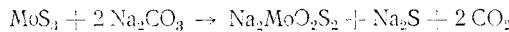
Авторы¹⁹³ получили также трисульфид тантала путем недельного нагревания дисульфида с элементарной серой при 450 — 500° .

Интересно заметить, что трисульфид вольфрама был получен при нагревании дисульфида в парах серы¹⁹⁴. Принимая во внимание большее сходство халькогенидов молибдена и вольфрама, получение подобного результата в случае халькогенидов молибдена кажется вполне вероятным.

Халькогениды Mo^{VI} при нагревании в водороде восстанавливаются до дихалькогенидов. В среде селеноводорода MoSe₃ не изменяет состава⁶⁰. При нагревании на воздухе сухой MoSe₃ устойчив до 410° , при повышении температуры происходит окисление до MoO₃¹⁹⁰.

Халькогениды Mo^{VI} рентгеноаморфны. Химическая связь в MoS₃ осуществляется, по-видимому, за счет $d^3s^2p^3$ -гибридизации¹⁶⁴.

MoS₃ легко растворяется в царской водке, сульфидах аммония и в сульфатах щелочных металлов, а также в щелочах при нагревании²¹. При сплавлении трисульфида с содой реакция проходит по уравнению³⁷



MoSe₃ уже на ходу растворяется в селенидах и сульфидах щелочных металлов, в концентрированных растворах щелочей и даже в концентрированном растворе аммиака. В концентрированной серной кислоте триселенид молибдена растворяется при нагревании⁶⁰.

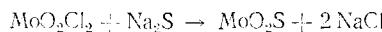
Интересно отметить, что растворение MoSe₃, подобно халькогенидам пятого элемента молибдена, почти всегда сопровождается окрашиванием растворов в густые тона.

Триселенид молибдена — довольно неустойчивое соединение. Оно легко реагирует со многими окислителями, однако с органическими кислотами не взаимодействует⁶⁰.

Трителлурид молибдена до настоящего времени не получен. По-видимому, это соединение еще более неустойчиво, чем MoSe₃.

Магнитная восприимчивость при 15° иороникообразного MoS₃ равна $-0,361 \cdot 10^{-6}$ ¹⁹⁵.

Для ионтивалентного молибдена известны окиссульфиды. Соединение состава MoO₂S получено взаимодействием MoO₂Cl₂ с Na₂S в спиртовой среде по реакции³⁷



MoO₂Cl₂ получают пропусканием на MoO₃ сухого газообразного хлористого водорода при 180° ; спиртовой раствор оксихлорида хранят в атмосфере углекислого газа. Коричнево-черный осадок MoO₂S, похожий на MoS₃, отфильтровывают, хорсюю промывают водой (до исчезновения щелочной реакции) и высушивают в вакууме.

В работе¹⁹⁶ сообщено о получении MoOS₂ термической диссоциацией $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ в атмосфере азота при 300 — 400° . Как позднее установлено, разложение окситиомолибдата аммония в этих условиях не дает окиссульфида⁶⁸. В качестве конечного продукта реакции получается дисульфид молибдена с примесью MoO₂. Автор⁶⁸ подтверждает такой вывод данными не только химического анализа, на чем основывались

в работе¹⁹⁶, но и рентгенографическими и термографическими исследованиями.

Известны также окисульфиды $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{MoS}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoS}_3 \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ ³⁹. Метод получения этих соединений состоит во взаимодействии растворов Na_2MoO_4 и Na_2S с последующей нейтрализацией соляной кислотой до $\text{pH} 4,5$. Затем смесь нагревают до 90° и делают часовую выдержку при постоянном перемешивании, после чего раствор с осадком выдерживают еще 12 часов в термостате при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Соединения промывают спиртом, эфиром и сушат при 140° .

Следует особо отметить, что при этих синтезах огромную роль играет атомное отношение $\text{Mo} : \text{S}$. Так, светло-коричневый окисульфид состава $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ получается при значении $\text{Mo} : \text{S} = 1 : 2$ и $1 : 1$, а зеленоватый $\text{MoS}_3 \cdot 5 \text{MoO}_3 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ — при значении $\text{Mo} : \text{S} = 2 : 1$, $1,75 : 1$ и $1,5 : 1$. При исходных отношениях $\text{Mo} : \text{S} = 1 : 3$ и более образуется MoS_3 .

Оксисульфиды $\text{MoO}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoOS}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ получены путем насыщения сероводородом раствора молибдата при $\text{pH} 8,6$ в течение получаса и 12 часов соответственно с последующей промывкой осадка спиртом и высушиванием. При их нагревании до 200° происходит потеря почти всей кристаллизационной воды, а при более высокой температуре начинается их разложение³⁸.

Для триселенида молибдена окисоединения не получены.

Из галогенхалькогенидов молибдена получены только два соединения $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$ и MoSCl_2 . Первое из них получается при пропускании пара S_2Cl_2 в слабом токе углекислого газа над раскаленным порошком металлического молибдена. $\text{Mo}_5\text{S}_8\text{Cl}_9$ образуется в виде красно-коричневого аморфного сублимата, устойчивого на воздухе. Вещество нерастворимо в воде и щелочах, но полностью растворяется в концентрированной азотной кислоте⁴¹.

Соединение MoSCl_2 обнаружено в продуктах хлорирования дисульфида молибдена при температуре $\sim 400^\circ$ ⁴⁰.

Описаны сульфиды, более богатые серой, чем трисульфид молибдена^{21, 197, 198}. Так, сульфиды приблизительного состава MoS_4 и MoS_6 получаются при разложении тиомолибдатов щелочных металлов кислотами (соляной или серной). Соединения нерастворимы при обычных температурах в воде и кислотах, но растворяются в щелочах и сульфидах щелочных металлов. Авторы¹⁹⁸ рассматривают такие высшие сульфиды как ангидриды пертиокислот молибдена. Однако, ввиду недостаточности экспериментальных данных, физико-химические свойства этих продуктов почти совсем не изучены и гомогенность фаз не установлена.

* * *

Химия переходных металлов в настоящее время развивается очень бурно. Получен ряд новых данных, интересных не только в практическом отношении, но и имеющих большое значение с теоретической точки зрения. Именно поэтому халькогениды такого типичного переходного элемента, как молибдена, представляют несомненный теоретический интерес, и детальное изучение их позволяет надеяться на получение новых практически важных результатов.

Изучение электрических, термоэлектрических, магнитных, термодинамических и других свойств халькогенидов переходных металлов показало, что системы «переходный металл — халькоген» весьма сложны. Склонность халькогенидов к образованию соединений нестехиометрического состава поставила задачу выяснения причин этого отклонения,

поскольку даже незначительные изменения в составе приводят к существенному изменению некоторых физических свойств. Так как нестехиометрия соединений является результатом дефектов кристаллической решетки, исследования халькогенидов направлены в первую очередь на определение кристаллической структуры, на выяснение точного характера взаимосвязи между химическими примесями и дефектами решетки, между строением молекул и физическими свойствами вещества.

Кристаллическая структура халькогенидов молибдена наиболее полно изучена только для соединений четырехвалентного молибдена. Однако полиморфизм MoS_2 и различные интерпретации этого явления лишний раз подчеркивают недостаточность наших знаний в этой области.

О структуре Mo_2S_3 имеются немногочисленные и противоречивые данные. Структурное изучение низших селенида и теллурида молибдена ограничено методом порошка. Поэтому детальные структурные исследования низших халькогенидов молибдена являются одной из первоочередных задач.

Данные о нестехиометричности фаз в системах молибден — халькоген подтверждают необходимость глубокого изучения нестехиометрических халькогенидов молибдена.

Детальное определение структуры соединений и дефектов решетки, областей и условий существования фаз требует применения современных методов физико-химического изучения диаграмм состояния. Летучесть компонентов, разложение соединений до плавления создают дополнительные трудности в изучении систем молибден — халькоген. Однако без знания физико-химических данных невозможно правильно выбрать метод синтеза, особенно при получении материалов, пригодных для полупроводниковых целей. Поэтому дальнейшее исследование халькогенидов молибдена должно быть направлено прежде всего на глубокое изучение физико-химических свойств систем, включающих в свой состав эти соединения.

Поскольку дихалькогениды молибдена широко исследуются как термоэлектрические материалы, изучение их в этом направлении весьма перспективно. Хороших термоэлектрических свойств можно ожидать от различных сплавов MoS_2 , $MoSe_2$ и $MoTe_2$ с другими халькогенидами переходных металлов.

Известные соединения молибдена из класса халькогенидов, окси-халькогенидов и галогенхалькогенидов являются, по нашему мнению, лишь первыми их представителями. Известно, что молибден относится к числу довольно реакционноспособных элементов. Многообразие его химических свойств, которое выражается прежде всего в способности легко изменять свою валентность, заставляет думать, что систематические исследования халькогенидов молибдена приведут к получению целого ряда новых соединений, не только интересных в теоретическом отношении, но и важных в практическом применении.

Особенно реакционноспособными должны быть соединения низших валентностей молибдена. Окисление молибдена до более высоких валентностей открывает широкую перспективу для синтеза новых смешанных соединений.

Различные соединения молибдена оказываются наиболее устойчивыми при различных степенях окисления. Так, в соединениях с кислородом и фтором для молибдена наиболее устойчивая валентность — шесть (MoO_3 и MoF_6), с хлором — пять ($MoCl_5$), с серой — четыре (MoS_2), с бромом и иодом, по-видимому, наиболее устойчивая валентность еще ниже. Такая селективность валентности молибдена в соединениях с различными неметаллами может быть использована для по-

лучения новых устойчивых смешанных соединений различной степени окисления.

Совсем недостаточно исследованы химические свойства халькогенидов молибдена. Поведение соединений в щелочах и кислотах описано только качественно. Такому интересному вопросу, как растворимость в солях, почти совсем не уделяно внимания. А между тем именно здесь можно получить интересные результаты, найти возможные пути синтеза новых соединений, установить механизм некоторых важных для химии молибдена реакций.

Представляет большой интерес проведение реакций в неводных растворителях. Использование таких растворителей, как жидкое NH_3 , SO_2 , N_2O_4 , NOCl , HF , Br , межгалоидные соединения и т. п., безусловно, даст богатый материал для теоретических исследований и позволит установить пути синтеза соединений со специальными заданными специфическими свойствами.

Изучение поглощения халькогенидов молибдена при нагревании приобретает особое значение в связи с возможностью их использования в термоэлектрических устройствах. Поэтому крайне необходим глубокий термографический анализ халькогенидов молибдена в различных средах.

Сказанное, несомненно, не исчерпывает всех задач, стоящих перед химией халькогенидов молибдена. Однако перечисленные вопросы наиболее актуальны, и их решение позволяет надеяться на получение данных, весьма перспективных как с теоретической, так и с практической точек зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, М., 1952, стр. 452—463.
2. D. H. Killefer, A. Linz, Molybdenum compounds. Their chemistry and technology, New York—London, Interscience, Publ., 1952.
3. G. L. Miller, Ind. Chem., 33, 509 (1957).
4. K. Агге, И. Ванек, Вольфрам и молибден, перев. с чешского, Изд. «Энергия», М., 1964.
5. Cmolin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., System № 53, Molybdän, Berlin, 1935, стр. 182—192.
6. P. Pascal, Nouvelle tritie de chimie minérale, t. XIV, Paris, 1959.
7. F. Jellinek, Arkiv Kemi, **20**, 447 (1933).
8. P. Ehrlich, Ztschr. anorg. Chem., **257**, 247 (1948).
9. Д. М. Чижиков, В. Н. Счастливый, Селен и селениды, Изд. «Наука», М., 1964.
10. С. А. Щукарев, М. Н. Морозов, Х. Дамен, ЖХХ, **30**, 2102 (1960).
11. Е. Я. Роде, Б. А. Мебедев, Ж. неорг. химии, **9**, 2068 (1964).
12. F. Jellinek, Acta Cryst., **10**, 620 (1957).
13. F. Jellinek, Oesterreich. Chem. Ztg., **60**, 311 (1959).
14. M. Chevreton, E. F. Bertaut, C. r., **253**, 145 (1961).
15. M. Chevreton, E. F. Bertaut, F. Jellinek, Acta Cryst., **16**, 431 (1963).
16. M. Picon, I. Flahaut, C. r., **240**, 535 (1955).
17. M. Picon, I. Flahaut, C. r., **241**, 655 (1955).
18. M. Picon, I. Flahaut, C. r., **244**, 1777 (1958).
19. Дж. Кап, Е. Рабинович, Химия урана, т. I, М., ИЛ, 1954, стр. 270—275.
20. L. K. Matson, J. W. Moody, R. C. Himes, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 795 (1963).
21. J. J. Berzelius, Pogg. Ann., **7**, 261 (1826).
22. J. J. Berzelius, Ann. Chim. Phys., [2], **29**, 369 (1825).
23. E. Tschauter, Maschinenmarkt, **64**, 8 (1958).
24. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, ЖПХ, **33**, 49 (1960).
25. W. Uhlig, Metall, **2**, 88 (1955).
26. S. Maciaszek, Chemik, **18**, 20 (1965).
27. G. J. C. Vineall, Motor, **107**, 827 (1955).

28. A. Sonntag, Macchine, **10**, 331 (1955).
29. E. Schanter, Draht., **5**, 351 (1954).
30. F. G. Paul, Tecn. industr., **13**, 383 (1964).
31. Аналитическая химия молибдена, под ред. А. И. Бусева. Изд. АН СССР, 1962.
32. S. Landa, O. Weisser, J. Mostecky, Chem. listy, **52**, 60 (1958).
33. R. L. Wilson, C. Kemball, J. of Catalysis, **3**, 426 (1964).
34. O. Weisser, J. Mostecky, S. Landa, Brennstoff-Chem., **44**, 286 (1963).
35. G. Heinicke, H. Narens, Ztschr. anorg. Chem., **324**, 185 (1963).
36. S. Landa, J. Mostecky, Чехосл. пат., 107495 (15/VI—1963); C. A., **60**, P3937.
37. H. ter Muelen, Chem. Weekbl., **22**, 219 (1925).
38. D. V. Ramana Rao, J. Sci. and Ind. Res., **14B**, 38 (1954).
39. А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман, В. В. Тарасов, Ж. неорг. химии, **6**, 1994 (1961).
40. И. А. Глухов, Изв. отд. естеств. наук АН ТаджССР, **24**, 21 (1957).
41. E. F. Smith, V. Oberholzer, Ztschr. anorg. Chem., **5**, 66 (1894).
42. M. Guichard, C. r., **129**, 1239 (1899).
43. M. Guichard, C. r., **130**, 137 (1900).
44. M. Guichard, Ann. Chim. Phys., [7], **23**, 552 (1901).
45. W. Muthmann, A. Mai, Ann. Chem., **355**, 111 (1907).
46. W. Wardlaw, N. D. Sylverster, J. Chem. Soc., **1923**, 975.
47. N. Parravano, G. Malquori, Atti. Accad. Lincei., [6], **7**, 109 (1928).
48. M. Picon, C. r., **189**, 96 (1929).
49. K. Montoro, Atti. Accad. Lincei., [6], **9**, 331 (1929).
50. M. Guichard, Bull. Soc. chim., [4], **51**, 563 (1932).
51. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, Ж. неорг. химии, **1**, 2239 (1956).
52. C. L. McCabe, J. Metals, **7**, 61 (1955).
53. J. R. Stubbles, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc., **56**, 1460 (1960).
54. C. B. Alcock, Int. J. Appl. Rad. Isotopes, **3**, 135 (1958).
55. C. B. Alcock, F. D. Richardson, Nature, **168**, 661 (1952).
56. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, ДАН, **163**, 900 (1965).
57. А. В. Горюх, Л. Н. Русанов, А. А. Савинская, ДАН, **156**, 541 (1964).
58. N. Morimoto, G. Kullerud, Carnegie Inst. Washington Yearboock, 1961, стр. 143—144.
59. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Труды I семинара по химии и техническому применению халькогенидов, Киев, 1965 (в печати).
60. E. Wendehorst, Ztschr. anorg. Chem., **173**, 268 (1928).
61. A. Moretto, Ann. Chim., **19** (11), 130 (1944).
62. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, Неорганические материалы **2**, 259 (1966).
63. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, Там же, **2**, 462 (1966).
64. F. Jellinek, Nature, **192**, 1065 (1961).
65. В. В. Бакакин, Ю. И. Миронов, А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Изв. СО АН СССР, сер. хим. (в печати).
66. E. Wendehorst, Ztschr. analyt. Chem., **73**, 452 (1928).
67. L. Svanberg, H. Struve, J. prakt. Chem., **44**, 304 (1848).
68. W. Romanowski, Roczn. chem., **37**, 1077 (1963).
69. H. Arctowski, Ztschr. anorg. Chem., **8**, 220 (1895).
70. A. de Schulten, Bull. Soc. Min. France, **12**, 545 (1889).
71. E. Tiede, H. Lemke, Ber., **B3**, 582 (1938).
72. A. E. von Arkel, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **45**, 442 (1926).
73. L. H. Brügel, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 257 (1962).
74. И. М. Украинский, А. В. Новоселова, ДАН, **139**, 1136 (1961).
75. O. Kipor, D. Donald, Canad. J. Chem., **39**, 897 (1961).
76. D. Ruutinen, R. E. Newnham, Acta Cryst., **14**, 691 (1961).
77. H. Guenpoc, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD265, 121 (1961).
78. Е. Я. Роде, Б. А. Лебедев, Ж. неорг. химии, **6**, 1189 (1961).
79. J. C. Wiidervanek, F. Jellinek, Ztschr. anorg. Chem., **328**, 309 (1964).
80. N. Parravano, G. Malquori, Atti. Accad. Lincei., [6], **7**, 19 (1928).
81. А. Н. Зеликман, З. М. Лянина, Чистые материалы и полупроводники, М., Металлургиздат, 1959, стр. 336.
82. Г. Шефер, Химические транспортные реакции, перев. с нем. под ред. Н. П. Лужной, М., Изд. «Мир», 1964.
83. G. Spengler, Пат. ФРГ 1008271 (24.10.1957); РЖХим., **1959**, 12396П.
84. F. P. Bowden, G. W. Rowe, Engineer, **204**, 667 (1957).
85. J. Lagrenaudie, Bull. Soc. franc. mineral. et cryst., **79**, 567 (1956).
86. R. E. Bell, R. E. Herfert, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3351 (1957).
87. J. Milbauer, Ztschr. anorg. Chem., **42**, 441 (1904).
88. E. Borbash, Canad. Mining J., **82**, 66 (1961).
89. A. Reinsman, M. Bergenblit, J. Phys. Chem., **67**, 22 (1963).

90. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960, стр. 164.
91. В. Гольдшмидт, Основные идеи геохимии, Госхимиздат, М., 1933.
92. R. G. Dickinson, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1465 (1923).
93. O. Hassel, *Ztschr. Kristallogr.*, **61**, 92 (1925).
94. W. L. Bragg, *Atomic Structure of Minerals*, New York — London, 1937, стр. 77.
95. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 125.
96. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Second Ed. Vol. I, Intersci. Publ., New York — London, Sydney, 1963, стр. 280.
97. Дж. Д. Денни и др., Система минералогии, т. I, ИЛ, М., 1950, стр. 392.
98. F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature*, **185**, 376 (1960).
99. С. А. Семилетов, Кристаллография, **6**, 536 (1961).
100. А. Н. Зеликман, Ю. Д. Чистяков, Г. В. Иденбаум, О. Е. Крейн. Там же, **6**, 389 (1961).
101. R. Hultgren, *Phys. Rev.*, **40**, 891 (1932).
102. G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940).
103. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 111.
104. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1387 (1957).
105. R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, Second Ed. Cambridge University Press, 1964, стр. 160.
106. Tang An Chin, Lin Jo Chuang, *J. Chinese Chem. Soc.*, **18**, 54 (1951).
107. A. K. Dutta, *Indian J. Phys.*, **18**, 249 (1944).
108. A. K. Dutta, *Indian J. Phys.*, **19**, 225 (1945).
109. A. K. Dutta, *Nature*, **156**, 240 (1945).
110. A. K. Dutta, *Nature*, **159**, 477 (1947).
111. P. B. James, M. T. Lavid, *Acta Cryst.*, **16**, 1183 (1963).
112. J. Mering, A. Levialdi, *C. r.*, **213**, 798 (1941).
113. Г. Гольдшмидт, Применения термоэлектричества, Физматгиз, М., 1963, стр. 20.
114. А. Ф. Иоффе, Полупроводниковые термозлементы, Изд. АН СССР, 1960, стр. 49.
115. J. Weiss, J. Koenigsberger, *Ann. Phys.*, [4], **35**, 19 (1911).
116. L. H. Brügel, G. Teufel, *Inorg. Chem.*, **2**, 992 (1963).
117. І. А. Асланов, Ю. М. Украинский, Ю. П. Симанов, *Ж. неорг. химии*, **8**, 1801 (1963).
118. W. T. Hicks, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1058 (1964).
119. S. A. Salam, *Proc. Math. and Phys. Soc. U. A. R.*, **24**, 41 (1960).
120. R. Mansfield, S. A. Salam, *Proc. Phys. Soc.*, **66B**, 377 (1953).
121. А. Ф. Иоффе, С. В. Айрапетянц, А. В. Иоффе, Н. В. Коломеец, Л. С. Стильбанс, ДАН, **106**, 981 (1956).
122. J. Lagrenaudie, *J. Phys. radium*, **15**, 229 (1954).
123. I. Nakada, *J. Appl. Phys. (Japan)*, **26**, 571 (1957).
124. I. Nakada, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.*, **5**, 162 (1955).
125. I. Nakada, *J. Phys. Chim. (Japan)*, **11**, 1122 (1956).
126. K. S. Krishnan, *Nature*, **133**, 174 (1934).
127. B. C. Guha, B. P. Roy, *Indian J. Phys.*, **8**, 345 (1934).
128. С. В. Вонсовский. Современное учение о магнетизме. Гостехтеориздат, 1953, стр. 109.
129. N. Ganguli, K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc.*, **A177**, 168 (1941).
130. S. Minomura, H. G. Drickamer, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3043 (1963).
131. R. F. Frindt, A. D. Yoffe, *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 69 (1963).
132. J. L. Brebner, *J. Phys. and Chem. Solids*, **25**, 1427 (1964).
133. В. В. Соболев, Оптика и спектроскопия, **18**, 334 (1965).
134. B. L. Evans, P. A. Young, *Proc. Roy. Soc.*, **A284**, 402 (1965).
135. R. F. Frindt, *J. Phys. and Chem. Solids*, **24**, 1107 (1963).
136. P. Cannon, *Nature*, **183**, 1612 (1959).
137. W. G. Scholz, D. V. Doane, G. A. Timmons, *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **221**, 356 (1961).
138. R. R. M. Johnston, A. J. W. Moore, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3399 (1964).
139. C. T. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 486 (1937).
140. D. F. Smith, D. Brown, A. S. Dworkin, D. J. Tasman, van E. R. Artsdalen, Там же, **78**, 1533 (1956).
141. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. III, Металлургиздат, М., 1963, стр. 84—91.
142. А. Н. Зеликман, Л. В. Беляевская, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2245 (1956).
143. А. А. Бабаджан, Тр. Ин-та металлург. Урал. фил. АН СССР, **1**, 44 (1957).
144. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
145. W. Biltz, A. Köcher, *Ztschr. anorg. Chem.*, **248**, 172 (1941).

146. C. W. Blomstrand, J. prakt. Chem., **82**, 436 (1861).
147. A. L. Oppegard, W. C. Smith, E. L. Muetterties, V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3835 (1960).
148. R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., **1961**, 2496.
149. H. B. North, C. B. Copover, Am. J. Sci., [4], **40**, 640 (1915).
150. G. Gore, J. Am. Chem. Soc., **22**, 395 (1869).
151. E. С. Усатая, Зап. Всес. минерал. общ., **81**, 298 (1952).
152. Н. И. Янг, В. Г. Соколова, Там же, **88**, 72 (1959).
153. Б. С. Христофоров, Л. Н. Гвоздева, З. М. Архипова, Там же, **83**, 58 (1954).
154. P. Cannon, F. J. Norton, Nature, **203**, 750 (1964).
155. I. Galateanu, Rev. Chim. (Bucharest), **7**, 531 (1956).
156. А. Н. Зеликман, Ж. неорг. химии, **1**, 2778 (1956).
157. I. Galateanu, Rev. Chim. (Bucharest), **8**, 363 (1957).
158. А. Н. Зеликман, ДАН, **100**, 1083 (1955).
159. Франц. пат., кл. C01g, № 1357784 (2.03.1964); РЖХим., **1965**, 14Л132П.
160. W. Ridolfi, H. H. Sick, Angew. Chem., **71**, 127 (1959).
161. P. Cannon, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **58**, 126 (1961).
162. E. V. Ballou, S. Ross, J. Phys. Chem., **57**, 653 (1953).
163. P. Cannon, J. Phys. Chim., **64**, 1285 (1960).
164. A. J. Croszek, Nature, **204**, 680 (1964).
165. М. А. Самедов, П. Ф. Рза-заде, Тр. Ин-та химии АН АзербССР, **13**, 5, (1954).
166. W. L. Alderson, J. T. Maynard, Ам. пат. 2770527 (13.11.1956); РЖХим., **1958**, 57980П.
167. L. H. Brixner, Ам. пат., кл. 252—62.3, № 3116253 (31.12.1963); РЖХим., **1965**, 14Л95П.
168. K. Koerits, Acta cryst., **16**, 432 (1963).
169. Н. А. Руднев, Г. И. Малофеева, Talanta, **11**, 531 (1964).
170. Н. А. Руднев, В сб. Современные методы анализа, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 262.
171. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, ДАН, **163**, 1163 (1965).
172. F. Mawrow, M. Nikolow, Ztschr. anorg. Chem., **95**, 188 (1916).
173. H. Uelmann, Ann. Chem., **116**, 125 (1860).
174. L. Moser, K. Atynski, Monatsh., **45**, 241 (1924).
175. R. F. Weinland, K. Sommer, Ztschr. anorg. Chem., **15**, 43 (1897).
176. R. Bock, P. Langrock, Naturwiss., **49**, 279 (1962).
177. L. Debucquet, L. Velluz, Bull. Soc. Chim. France, **51**, 1571 (1932).
178. J. Milbauer, Ztschr. anorg. Chem., **42**, 433 (1904).
179. L. Moser, M. Behr, Там же, **134**, 49 (1924).
180. E. Wendorf, Там же, **144**, 319 (1925).
181. L. Dede, T. Becker, Там же, **152**, 185 (1926).
182. P. Giovanni, Ricerca Scinet., **A3**, 1137 (1963).
183. F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem., **65**, 25 (1924).
184. I. K. Taimni, R. P. Aggarwal, Proc. Natl. Acad. Sci. India, **20A**, 48 (1951).
185. I. K. Taimni, R. P. Aggarwal, Analyt. chim. acta, **9**, 116 (1953).
186. I. K. Taimni, R. P. Aggarwal, Там же, **9**, 203 (1953).
187. I. K. Taimni, S. N. Tandon, Там же, **22**, 34 (1960).
188. I. K. Taimni, G. B. S. Salaria, Там же, **13**, 28 (1955).
189. I. K. Taimni, R. Rakshpal, Там же, **25**, 438 (1961).
190. I. K. Taimni, R. Rakshpal, J. prakt. Chem., **27**, 171 (1965).
191. A. G. Prenner, I. Brockmöller, Ztschr. Phys. Chem., **81**, 151 (1913).
192. F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes, J. Iron and Steel Inst., **171**, 165 (1952).
193. Л. А. Асланов, Ю. П. Симанов, А. В. Новоселова, Ю. М. Украинский, Ж. неорг. химии, **8**, 2635 (1963).
194. А. Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, т. II, Физматгиз, М., 1962, стр. 455.
195. S. Meyer, Wied. Ann., **69**, 241 (1899).
196. G. Spengler, A. Weber, Chem. Ber., **92**, 2163 (1959).
197. G. Krüss, Ann. Chem., **225**, 40 (1884).
198. В. Д. Пономарев, Е. А. Букетов, Геология. Горное дело. Металлургия. Сб. научных трудов Казахского горно-мет. ин-та, 1959, № 16, стр. 369.