

УДК 546.719:546.94

В. И. Пехньо, О. Г. Янко, С. В. Волков, З. А. Фокина

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НОВЫХ ТИОСЕЛЕНОХЛОРИДОВ РЕНИЯ И ОСМИЯ\*

Изучен термический распад новых тиоселенохлоридов  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$ ,  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ ,  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ . Продукты термораспада идентифицированы химическим элементарным анализом, рентгенографически и ИК-спектроскопически. Установлены общие тенденции термораспада тиоселенохлоридов рения и осмия — последовательное уменьшение содержания хлора в продуктах распада с повышением температуры, сопровождающееся формированием в конечных тиоселенидах кластерных группировок  $[\text{Re}_3]$  и  $[\text{Os}_{10}]$ . Установлена роль селена в формировании кластерных структур рения и осмия.

Новые смешанные тиоселенохлориды рения и осмия, полученные нами в молекулярных расплавах серы в монохлориде селена и селена в монохлориде серы, имеют сложный состав  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$  (1),  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$  (2),  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$  (3),  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$  (4) [1]. На основании химического анализа, магнитных исследований, ИК-спектров были установлены фрагменты структур этих соединений, однако в связи с невозможностью получить монокристаллы, полная структура этих соединений не выяснена.

Изучение термического распада синтезированных нами новых тиоселенохлоридов рения и осмия дополнит данные о химическом их поведении и даст дополнительную информацию для выяснения их структуры на основании систематического исследования рядов однотипных продуктов распада.

Для выделения и последующего исследования твердых продуктов термолиза исходные соединения выдерживали при необходимой фиксированной температуре в течение 16—24 ч до достижения постоянного веса твердого остатка. В связи с высокой химической активностью газообразных продуктов термолиза (хлор, хлориды халькогенов) термическое исследование проводили в специальных кюветках при постоянном пониженном давлении. Полученные продукты идентифицировали химическим элементарным анализом, рентгенографически и ИК-спектроскопически.

Рений и осмий определяли гравиметрически в виде элементов после восстановления навесок продуктов в токе водорода при 1000 °С; селен — йодометрически в пробе образца, растворенной в концентрированной  $\text{HNO}_3$ ; серу — гравиметрически в форме  $\text{BaSO}_4$ , а хлор — аргентометрически после спекания образца со смесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ZnO}$ .

Рентгенограммы получены на приборе “ДРОН-0.5” в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении, ИК-спектры соединений записаны для суспензий образцов в вазелиновом масле на спектрофотометре “Specord M-80”. Термо-

граммы соединений записаны на приборе “Паулик—Паулик—Ердей” MOM Q—1500 в диапазоне 20—1000 °С (скорость нагревания образца 10 град/мин, навеска 0.3—0.5 г).

На термограммах тиоселенохлоридов рения зафиксированы три эндоэффекта и один экзоэффект, причем ни один из них не связан с плавлением (рис. 1 (1, 2)). Первые наиболее интенсивные эндоэффекты в области 185—275 °С (1) и 160—260 °С (2) состоят из двух близкорасположенных эффектов и отражают процессы, связанные с распадом соединений (1) и (2). Продуктами распада в этом температурном интервале являются черные порошки состава  $\text{Re}_4\text{S}_5\text{Se}_6\text{Cl}_5$  для (1) и  $\text{Re}_3\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_4$  для (2) (табл. 1). Образование новых кристаллических структур (табл. 2), изменение состава исследуемых соединений на термограммах должно проявиться в виде экзоэффектов. Однако образование новых соединений сопровождается визуально наблюдаемым процессом интенсивного испарения хлорпроизводных рения фиолетово-зеленого цвета, что приводит к общему отрицательному тепловому эффекту.

Последующее нагревание образцов сопровождается незначительными эндоэффектами в интервале 370—430 °С и 570—610 °С (1), 325—340 °С (2), при которых происходит дальнейшее разрушение тиоселенохлоридов рения с выделением оранжево-красных паров хлоридов серы и селена. Оставшиеся черные порошки имеют состав  $\text{Re}_6\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_8$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{Cl}$  при термолизе соединения 1 и  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{SeCl}_2$  при термолизе соединения 2 с иной, чем в исходных соединениях, кристаллической структурой (табл. 2). Как и в первом случае, образование новых соединений рения должно фиксироваться на термограммах экзоэффектами. Вместе с тем, в этих условиях параллельно испаряются выделяющиеся продукты термолиза — хлорпроизводные халькогенов, что приводит к общему отрицательному тепловому эффекту.

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УНТЦ, грант № 376.

В интервале 770—920 °С (1) и 660—680 °С (2) на термограммах отмечаются экзоэффекты. Превращения, которые происходят при этих температурах, характеризуются общим положительным тепловым балансом, что обусловлено образованием новых соединений состава  $\text{ReSSe}$  для 1 и  $\text{Re}_3\text{S}_4\text{SeCl}$  для 2.

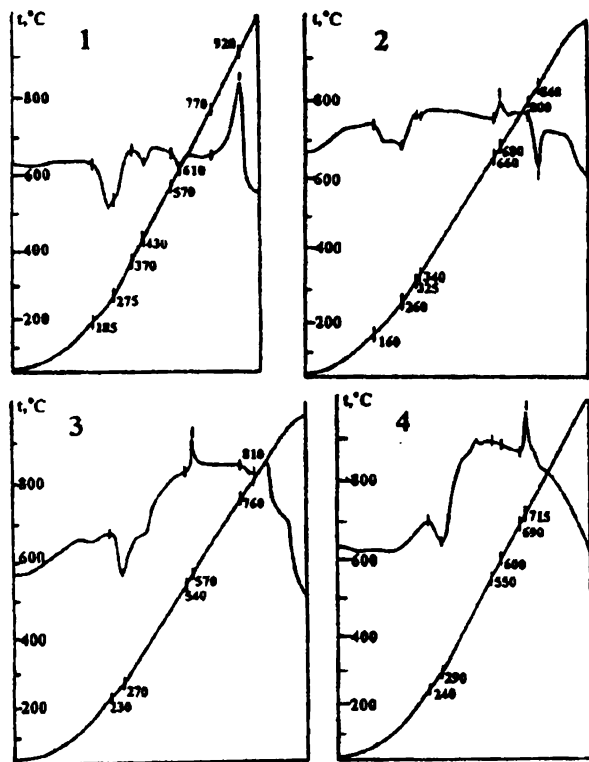
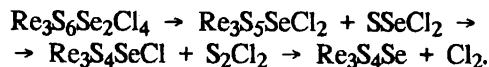
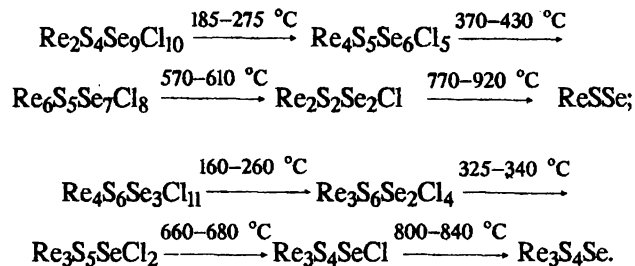


Рис. 1. Термограммы: 1 —  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$ ; 2 —  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ ; 3 —  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$ ; 4 —  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ .

Систематические исследования термического разложения тиоселенохлоридов рения позволили установить общую закономерность этих превращений, связанную с последовательным уменьшением содержания хлора и образованием конечных тиоселенидов рения. При этом существенные изменения происходят в интервале 160—275 °С, где наблюдаются значительные тепловые эффекты. Так, для соединения 2 при этих температурах формируется группировка  $[\text{Re}_3]$ . Этот температурный интервал совпадает с установленными ранее условиями синтеза трехъядерного кластерного комплекса рения состава  $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$  [2] и смешанного по халькогену комплекса  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{Se}_2\text{Cl}_7$  [3]. Кластерное ядро  $[\text{Re}_3]$  в продуктах термораспада соединения 2, по-видимому, находится в окружении группировок  $\mu_3\text{-S}^{2-}$ ,  $\mu\text{-S}_2^{2-}$ ,  $\mu\text{-SSe}^{2-}$ . Это окружение с повышением температуры разрушается и условная схема термораспада может быть следующей:



Конечный продукт процесса — тиоселенид рения, предположительно кластерного строения. Термические превращения исходных соединений можно представить следующими схемами:



Термограммы соединений (3, 4) не содержат эффектов, связанных с плавлением, и отличаются от вышеописанных термограмм для соединений рения в области низких температур нагрева (рис. 1 (3, 4)). Наблюдается постепенный подъем дифференциальной кривой без четко выраженного экзоэффекта, что может быть связано с сохранением основной структуры и потерей относительно слабо-связанных Cl-содержащих фрагментов.

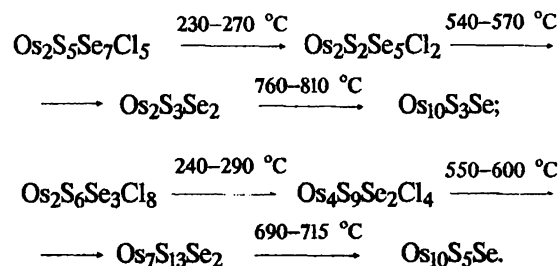
Хорошо выраженный эндотермический эффект на обеих термограммах в интервале 230—290 °С обусловлен интенсивным разложением тиоселенохлоридов осмия, выделением газообразных хлоридов серы и селена, что приводит к общему отрицательному тепловому эффекту, и образованием черных порошков состава  $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Se}_5\text{Cl}_2$  для 3 и  $\text{Os}_4\text{S}_9\text{Se}_2\text{Cl}_4$  для 4 (табл. 1) с иной, чем в исходных соединениях, кристаллической структурой (табл. 2). Дальнейшее нагревание сопровождается плавным подъемом дифференциальной кривой, который достигает максимума в интервале 500—600 °С.

В области 340—600 °С для обоих соединений наблюдается выделение газообразных серу-селенхлорсодержащих продуктов; в области 600—900 °С разложение соединений продолжается. Конечными продуктами термического разложения тиоселенохлоридов осмия являются  $\text{Os}_{10}\text{S}_3\text{Se}$  для 3 и  $\text{Os}_{10}\text{S}_5\text{Se}$  для 4.

Исследование термического разложения тиоселенохлоридов осмия позволило установить идентичность превращений в этих соединениях. Большую часть хлора оба тиоселенохлорида теряют до 300 °С (табл. 1), когда, по-видимому, происходит существенное разрушение структуры (эндозффекты при 230—290 °С). Последующая потеря хлора заканчивается около 600 °С образованием тиоселенидов осмия, которые при дальнейшем нагревании теряют серу и селен. Конечные тиоселениды состава  $\text{Os}_{10}\text{S}_3\text{Se}$  и  $\text{Os}_{10}\text{S}_5\text{Se}$ , по-видимому, кластерного строения с ядром  $[\text{Os}_{10}]$ , что установлено для карбонильных соединений  $[\text{Os}_{10}(\text{CO})_{26}]^{2-}$ ,  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  [4]. На основании анализа термограмм трудно установить температуры начала формирования кластерного ядра  $[\text{Os}_{10}]$ , возможно, это эффекты при 700—900 °С.

Соединение	<i>t</i> -интервал распада, °С	M, %		S, %		Se, %		Cl, %	
		Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Re <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>9</sub> Cl <sub>10</sub>	—	23.9	23.79	7.9	8.19	45.8	45.37	22.6	22.65
Re <sub>4</sub> S <sub>5</sub> Se <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	185—275	47.7	47.88	10.4	10.30	30.2	30.43	11.7	11.39
Re <sub>6</sub> S <sub>5</sub> Se <sub>7</sub> Cl <sub>8</sub>	370—430	53.0	52.86	7.4	7.58	26.3	26.14	13.3	13.42
Re <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Cl	570—610	60.4	59.13	9.9	10.18	24.1	25.06	5.6	5.63
ReSSe	770—920	62.1	62.66	11.8	10.79	26.1	26.55	—	—
Re <sub>4</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> Cl <sub>11</sub>	—	48.2	47.63	12.1	12.30	15.1	15.14	24.6	24.93
Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	160—260	54.2	54.17	17.8	18.31	14.8	15.02	13.2	13.50
Re <sub>3</sub> S <sub>5</sub> SeCl <sub>2</sub>	325—340	65.3	64.30	17.9	18.45	8.9	9.08	7.9	8.17
Re <sub>3</sub> S <sub>4</sub> SeCl	660—680	68.1	69.72	16.8	16.01	10.6	9.85	4.5	4.42
Re <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Se	800—840	74.2	72.95	15.7	16.75	10.1	10.30	—	—
Os <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Se <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub>	—	30.2	29.95	12.7	12.62	43.1	43.48	14.0	13.95
Os <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	230—270	41.6	41.81	7.9	7.05	42.6	43.35	7.9	7.79
Os <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	540—570	59.1	59.97	14.7	15.16	26.2	24.87	—	—
Os <sub>10</sub> S <sub>3</sub> Se	760—810	91.6	91.57	4.7	4.63	3.7	3.80	—	—
Os <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>	—	35.3	34.80	17.4	17.60	21.8	21.65	25.5	25.95
Os <sub>4</sub> S <sub>9</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	240—290	56.7	56.40	21.7	21.39	11.3	11.70	10.3	10.51
Os <sub>7</sub> S <sub>13</sub> Se <sub>2</sub>	550—600	69.6	69.85	22.1	21.87	8.3	8.28	—	—
Os <sub>10</sub> S <sub>5</sub> Se	690—715	89.2	88.83	7.3	7.49	3.5	3.68	—	—

Таким образом, схематически процесс термического разложения исследуемых соединений можно представить в виде:



Характер ИК-спектров как исходных тиоселенохлоридов, так и продуктов, образующихся при их нагревании, довольно сложен. Наблюдаемый факт обусловлен с одной стороны низкой симметрией исследуемых соединений, о чем свидетельствуют данные РФА, с другой — возможным перекрыванием областей поглощения, отвечающих колебаниям предполагаемых группировок. Для отнесения ИК-спектров принимали во внимание химический состав соединений, характер продуктов термораспада, последовательное уменьшение содержания хлора при термических превращениях. Сопоставление спектров, записанных в одинаковых условиях (концентрация, толщина слоя), позволило проследить за

изменениями интенсивности полос поглощения, что также было использовано при их интерпретации. Исходя из условий синтеза, данных химического анализа исходных соединений, а также продуктов их термического превращения, следует ожидать проявления полос поглощения, обусловленных колебаниями связей: (M—M), (M—Cl), (M—E) (где M — Re, Os; E — S, Se), (E—Cl), (—S—S—), (—S—Se—) и (—Se—Se—). Частоты этих колебаний не являются характеристичными, однако можно определить достаточно четко область их расположения в ИК-спектрах, что дает возможность предполагать наличие в соединениях определенных структурных фрагментов.

ИК-спектры исходных тиоселенохлоридов рения отличаются, вместе с тем они подобны для продуктов их термораспада, что может свидетельствовать об однотипности последних. Например, ИК-спектры продуктов термораспада при 160—275 °С содержат полосы поглощения при 250, 280, 310—320 и 350 см<sup>-1</sup> (рис. 2 (2, 7)). Конечные продукты термораспада имеют сходные ИК-спектры: в них зафиксированы полосы поглощения в области 250, 280—290, 330—350, 400, 470 см<sup>-1</sup> (рис. 2 (5, 10)). Наличие в исходных соединениях сильных полос поглощения при 300 и 320 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых уменьшается с повышением температуры и отсутствует в конечных продуктах — ReSSe и Re<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se, позволяет отнести их к валентным коле-

## Результаты рентгенофазового анализа соединений рения и осмия

Re <sub>4</sub> S <sub>5</sub> Se <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>		Re <sub>6</sub> S <sub>5</sub> Se <sub>7</sub> Cl <sub>8</sub>		Re <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Cl		ReSSe		Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>		Re <sub>3</sub> S <sub>5</sub> SeCl <sub>2</sub>		Re <sub>3</sub> S <sub>4</sub> SeCl	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
7.2546	50	8.3457	46	6.5108	85	7.5634	30	8.2680	25	6.3256	50	6.1764	86
6.8624	67	7.6945	77	2.8226	70	6.9156	45	7.6284	25	6.1936	63	5.9455	45
6.5108	39	7.2310	100	2.5150	43	6.5588	64	7.4368	25	6.1086	63	2.8191	100
4.0584	39	7.0252	85	2.4947	48	2.8139	30	4.1713	38	2.8122	100	2.7632	86
2.8139	100	6.9158	85	2.4384	43	2.0713	48	2.8088	100	2.6984	38	2.7385	82
2.4423	44	6.6075	54	2.0060	87	1.9976	96	2.4552	38	2.6595	33	2.4333	64
2.4295	44	4.1141	54	1.9811	100	1.9770	100	2.4359	44	2.4410	50	2.3559	36
2.0941	39	2.8053	92	1.6340	30					2.4169	42	2.1081	36
		2.4232	46							2.3383	25		

Re <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Se		Os <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>		Os <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>		Os <sub>10</sub> S <sub>3</sub> Se		Os <sub>4</sub> S <sub>9</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>		Os <sub>7</sub> S <sub>13</sub> Se <sub>2</sub>		Os <sub>10</sub> S <sub>5</sub> Se	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %
6.4635	84	8.7577	25	3.7447	31	2.3559	31	4.0511	63	3.2550	63	2.8226	17
6.0259	33	4.1713	38	2.8105	100	2.1511	36	2.8070	100	2.8139	88	2.3559	21
2.8139	30	4.0953	31	2.4643	44	2.0668	100	2.5356	42	1.9910	61	2.1511	22
2.4359	29	3.9689	38	2.4436	44	1.5926	27	2.4500	53	1.7021	100	2.0758	100
2.1610	30	3.3634	31	1.8393	31	1.3645	33	2.4182	47	1.6271	24	1.7039	22
2.0187	77	2.9593	31	1.6894	56	1.2282	35	2.2400	42	1.2945	24	1.5926	15
1.9411	100	2.8019	100	1.6735	63	1.1532	39	2.0932	32	1.2620	29	1.3645	19
		2.4487	31	1.6595	44	1.1400	28	1.8455	37	1.0874	32	1.2276	19
												1.1532	25
												1.1400	15

баниям связи (Re—Cl) [5—6]. Появление в спектрах продуктов термолитиза усиливающихся по интенсивности полос поглощения в области 330—350, 400 см<sup>-1</sup>, свидетельствует о формировании новых структур. Максимальные значения интенсивности поглощения этих полос достигаются для ReSSe и Re<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se, что позволяет отнести их следующим образом: 470 (-S—S-), 400 (-S—Se-), 330—350 (Re—S), 280 см<sup>-1</sup> (Re—Se) из-за наличия этих фрагментов в конечных продуктах термораспада.

ИК-спектры тиоселенохлоридов осмия 3, 4 и продуктов их термораспада однотипны, содержат одинаковые наборы полос поглощения, что позволяет с учетом изменения химического состава с повышением температуры, сделать их отнесение. Так, интенсивность полос при 380 и 440 см<sup>-1</sup> с повышением температуры до 230—290 °C последовательно уменьшается (рис. 3, 2, б), в спектрах продуктов распада при 540—600 °C они отсутствуют (рис. 3 (3, 7)). Учитывая этот факт и состав исследуемых продуктов, они могут быть отнесены к валентным колебаниям связей (Se—Cl), (S—Cl), расположенных в спектрах молекул S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SSeCl<sub>2</sub> в той же области [7].

Полоса поглощения 320 см<sup>-1</sup> сохраняет высокую интенсивность при 230—290 °C, однако исчезает в спектрах продуктов Os<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> и Os<sub>7</sub>S<sub>13</sub>Se<sub>2</sub> (540—600 °C), где полностью отсутствует хлор. Значение этой частоты близко к валентным колебаниям связи (Os—Cl) в комплексах осмия [8], что позволяет сделать соответствующее отнесение. Полосы 280—290, 330—350, 405 см<sup>-1</sup>, как и в тиоселенидах рения, могут быть отнесены к валентным колебаниям связей (-Se—Se-); (Os—Se), (Os—S) [9]; (-S—Se-).

Сопоставление результатов термических исследований и ИК-спектров позволяет установить закономерности термопревращений тиоселенохлоридов рения и осмия. Общей тенденцией является последовательное уменьшение содержания хлора в продуктах распада с повышением температуры, которое сопровождается формированием кластерных центров [Re<sub>3</sub>] и [Os<sub>10</sub>]. Конечными продуктами термораспада являются тиоселениды рения и осмия: Re<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>, Re<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Se, Os<sub>10</sub>S<sub>3</sub>Se, Os<sub>10</sub>S<sub>5</sub>Se.

Вместе с тем, термические превращения тиоселенохлоридов осмия и рения имеют и свои особенности. Характер термических превращений в сое-

динениях рения различен. Распад тиоселенохлорида  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$  начинается при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  и сопровождается потерей слабосвязанных (S-Cl)- и (Se-Cl)-фрагментов, частичным разрушением (Re-Cl) связей и структурной перестройкой с формированием кластера  $[\text{Re}_3]$ . Эта группировка наблюдается уже при  $260^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании разрушаются связи (Re-Cl), формируются и разрушаются цепочечные фрагменты (-S-S-), (-S-Se-), (-Se-Se-) и связи рений—халькоген.

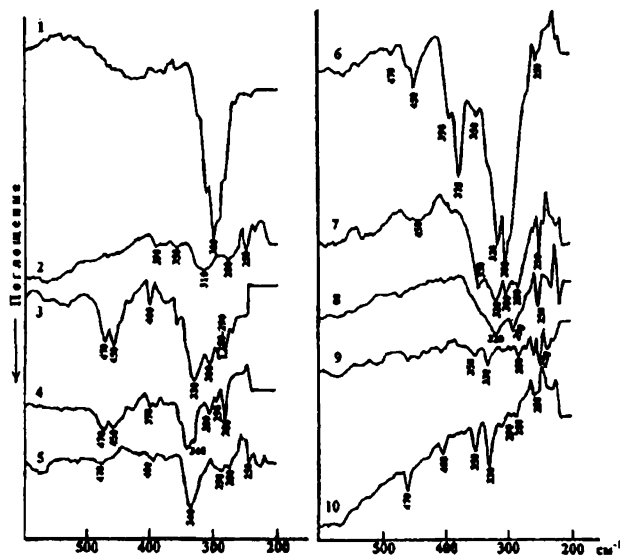


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: 1 —  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$ ; 2 —  $\text{Re}_4\text{S}_9\text{Se}_6\text{Cl}_5$ ; 3 —  $\text{Re}_4\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_8$ ; 4 —  $\text{Re}_2\text{S}_2\text{Se}_2\text{Cl}$ ; 5 —  $\text{ReSSe}$ ; 6 —  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$ ; 7 —  $\text{Re}_3\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_4$ ; 8 —  $\text{Re}_3\text{S}_5\text{SeCl}_2$ ; 9 —  $\text{Re}_3\text{S}_4\text{SeCl}$ ; 10 —  $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}$ .

ИК-спектры и термограмма для  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$  свидетельствуют о том, что характер термопревращений для этого соединения отличается от процессов, проходящих в соединениях 2—4. Так, распад начинается со структурных изменений, вызванных разрывом связей (Re-Cl). На термограмме отсутствует широкая область с положительным тепловым балансом, которая особенно четко проявляется для соединений осмия, и связана с формированием связей металл—металл. Вместе с тем, в области  $770\text{—}920^\circ\text{C}$  отмечен резкий экзоэффект, не связанный с существенным изменением состава и характера ИК-спектров. Возможно, выделение тепла в этом относительно узком температурном интервале вызвано образованием связей рений—рений и формированием кластера  $[\text{Re}_3]$ . ИК-спектры конечных тиоселенидов  $\text{Re}_3\text{S}_3\text{Se}_3$  и  $\text{Re}_3\text{S}_4\text{Se}$  схожи, однако в первом интенсивность поглощения при  $280\text{—}290\text{ см}^{-1}$  (Re-Se, Se-Se) существенно выше, что связано с высоким содержанием в соединении селена (табл. I).

Последовательность превращений тиоселенохлоридов рения при нагревании можно, предположительно, объяснить, исходя из особенностей струк-

туры, в основе которой лежит  $\text{Re}_3$ -треугольник, где атомы рения связаны мостиковыми  $\mu\text{-S}_2^{2-}$  и шапочными  $\mu_3\text{-S}_2^{2-}$  фрагментами [2]. Атомы серы мостиков  $\mu\text{-S}_2^{2-}$ , лежащие вне плоскости треугольника  $\text{Re}_3$ , связаны менее прочно и с повышением температуры легко отщепляются, разрушаются также связи (Re-Cl). Если предположить, что связь (Re-Se) достаточно прочна, и появление атомов селена в  $\mu\text{-SSe}^{2-}$  фрагменте может его упрочнить, то конечные тиоселениды могут иметь структуру:  $\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SSe})_2(\mu\text{-Se})$  и  $\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SSe})(\mu\text{-S})_2$  соответственно. Интересно, что присутствие атомов селена в мостиковых фрагментах повышает термическую устойчивость структуры  $[\text{Re}_3]$ , так как в соединении  $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{Cl}_6]\text{Cl}$  при нагревании до  $315^\circ\text{C}$  она уже не сохраняется [10].

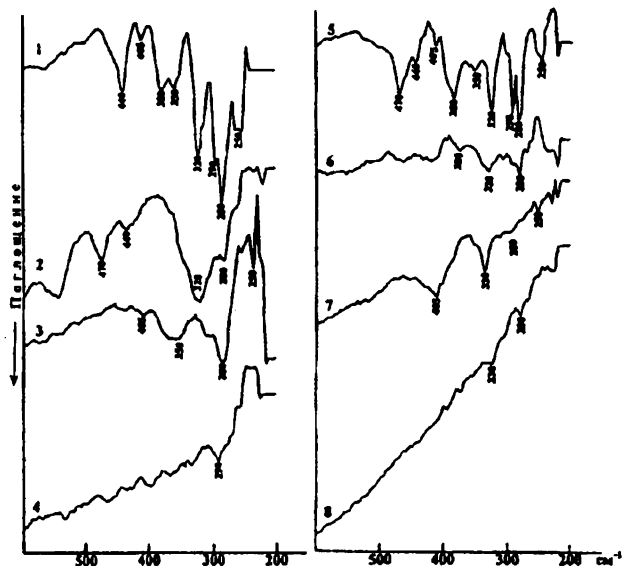
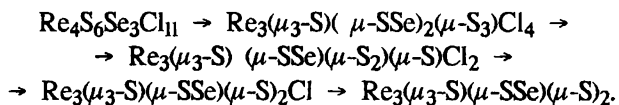


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: 1 —  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ ; 2 —  $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Se}_3\text{Cl}_2$ ; 3 —  $\text{Os}_2\text{S}_3\text{Se}_2$ ; 4 —  $\text{Os}_{10}\text{S}_3\text{Se}$ ; 5 —  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ ; 6 —  $\text{Os}_4\text{S}_9\text{Se}_2\text{Cl}_4$ ; 7 —  $\text{Os}_7\text{S}_{13}\text{Se}_2$ ; 8 —  $\text{Os}_{10}\text{S}_5\text{Se}$ .

В тиоселенохлориде  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$  и продуктах его распада содержание селена существенно (в 2—3 раза) выше, чем в соединении 2 (см. табл. I), что затрудняет образование связей рений—рений. Формирование структуры с кластером  $[\text{Re}_3]$  становится возможным при высоких температурах ( $770^\circ\text{C}$ ) и вызывает резкий экзотермический эффект на термограмме (рис. 1 (л)).

Исходя из приведенного выше, предположительную схему термических превращений соединения 2 можно представить следующим образом:



Анализуя характер термического превращения обоих соединений осмия, можно отметить общие тенденции. Их распад начинается при температурах  $\sim 100^\circ\text{C}$  и на первой стадии сопровождается потерей, по-видимому, слабосвязанных серу-, селен-, хлорсодержащих фрагментов, а также формированием новых структур, в которых хорошо прослеживаются связи ( $-\text{S}-\text{S}-$ ), ( $-\text{Se}-\text{Se}-$ ), ( $\text{Os}-\text{Cl}$ ), ( $\text{Os}-\text{S}$ ), ( $\text{Os}-\text{Se}$ ). Дальнейшее преобразование связано с полным разрушением связей ( $\text{Os}-\text{Cl}$ ), образованием связей ( $\text{Os}-\text{Os}$ ), что сказывается на общем положительном тепловом балансе процессов термопревращения соединений 3, 4.

Способность осмия образовывать связи металл—металл хорошо проявляется в карбонилах, для которых известны кластерные соединения с металлоостовами, содержащими от 2 до 20 атомов металла [4]. По-видимому, и в случае соединения 4 при постепенном нагревании происходит ступенчатое формирование кластерных структур, начиная с  $[\text{Os}_2]$ , через промежуточные  $[\text{Os}_4]$  ( $290^\circ\text{C}$ ) и  $[\text{Os}_7]$  ( $600^\circ\text{C}$ ), и заканчивая  $[\text{Os}_{10}]$  ( $715^\circ\text{C}$ ), чем и можно объяснить плавный подъем дифференциальной кривой на термограмме (рис. 1, 4).

В случае соединения 3 термопревращения в интервале  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ , по-видимому, имеют несколько иной механизм. Возможно, это связано с тем, что 3 содержит больше селена, чем 4, и пока в продуктах термораспада селена достаточно много, это затрудняет формирование кластера более высокого порядка. Учитывая, что подобная картина наблюдается и в соединениях 1 и 2, очевидна роль селена в формировании кластерных структур рения и осмия.

Преобразования в соединениях 3 и 4 при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  сопровождается уменьшением содержания халькогена и, следовательно, частичным разрушением связей ( $\text{Os}-\text{S}$ ), ( $\text{Os}-\text{Se}$ ), что

облегчает формирование кластерного металлоостова  $[\text{Os}_{10}]$ .

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено термічний розпад нових тіоселенохлоридів  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ ,  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$  та  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$ . Продукти термічного розпаду охарактеризовано хімічним елементарним аналізом, рентгенографічним та ІЧ-спектроскопічним методами. Установлено загальні тенденції термічного розпаду тіоселенохлоридів ренію та осмію — поступове зменшення вмісту хлору в продуктах розпаду при підвищенні температури, що супроводжується формуванням у кінцевих тіоселенідах кластерних груп  $[\text{Re}_3]$  та  $[\text{Os}_{10}]$ . Установлено роль селену в формуванні кластерних структур ренію та осмію.

**SUMMARY.** The thermal decomposition of new thioselenochlorides  $\text{Re}_2\text{S}_4\text{Se}_9\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Os}_2\text{S}_5\text{Se}_7\text{Cl}_5$ ,  $\text{Re}_4\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_{11}$  and  $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_3\text{Cl}_8$  has been studied. The thermal decomposition products have been identified by chemical elementary analysis, X-ray and IR spectroscopy. The general trends of the thermal decomposition of rhenium and osmium thioselenochlorides have been established: systematic decrease in the chlorine content of decomposition products with rising temperature, which is accompanied by the formation of the clusters  $[\text{Re}_3]$  and  $[\text{Os}_{10}]$ . The role of selenium in the formation of rhenium and osmium cluster structures has been established.

1. Янко О. Г., Фокина З. А., Пехньо В. И., Волков С. В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7. -С. 3—7.
2. Тилошенко Н. И., Колесниченко В. Л., Волков С. В. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 8. -С. 1062—1066.
3. Волков С. В., Пехньо В. И., Фокина З. А., Янко О. Г. // Тез. докл. Всероссийс. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений, 21—25 июня 1999 г. -Иваново. -С. 124.
4. Johnson Brian F. G., Gade Lutz H., Lewis Jack, Wong Wing-Tak // Mater. Chem. and Phys. -1991. -29, № 1-4. -P. 85—96.
5. Kelly D. A., Good M. L. // Spectrochim. acta. -1972. -28A, № 8. -P. 1529—1536.
6. Woodware L. A., Ware M. J. // Ibid. -1964. -20A, № 4. -P. 711—720.
7. Фокина З. А., Графов А. В., Ищенко А. А. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 8. -С. 805—809.
8. Пехньо В. И., Фокина З. А., Волков С. В. // Журн. неорган. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1214—1219.
9. Cristiani F., Devillanova F. A., Diaz A., Verani G. // Spectrochim. acta. -1983. -39A, № 11. -P. 955—957.
10. Колесниченко В. Л., Шаравская С. П., Янко О. Г., Волков С. В. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 7. -С. 1091—1095.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.99

УДК 548.736:546.185'311'821

Н. В. Стусь, М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний

## БУДОВА ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ТИПУ $\text{M}^1\text{TiOPO}_4$ ( $\text{M}^1$ — Li, Na, K, Rb)

Проведено порівняння структурних характеристик сполук ряду  $\text{M}^1\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M}^1$  — Li, Na, K, Rb). Простежено вплив характеру полієдру лужного металу на будову фосфатно-титанатного каркасу. Фазові переходи у сполуках  $\text{M}^1\text{TiOPO}_4$ , відбуваються, як правило, за рахунок більш рухомої підґратки лужного металу. Розглянуто можливість формування твердих розчинів  $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{TiOPO}_4$ .

Подвійні фосфати одно- та полівалентних металів є сполуками з цінними оптичними та елект-

рофізичними властивостями. Сполуки складу  $\text{M}^1\text{TiOPO}_4$  відомі для  $\text{M}^1$  — Li, Na, K, Rb, Tl, Cs. У

© Н. В. Стусь, М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний, 2000