

Львівський державний університет ім. І.Франка

На правах рукопису

СОЛОГУБ ОКСАНА ЛЕОНІДІВНА

ВЗАЄМОДІЯ ГОЛЬМІЮ І ГЕРМАНІЮ З ПЛАТИНОВИМИ
МЕТАЛАМИ, СРІБЛОМ І ЗОЛОТОМ
(ІЗОТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ ДІАГРАМ СТАНУ І
- КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ ТЕРНАРНИХ ГЕРМАНІДІВ)

02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1995





00778506 (X)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на

Львівського державного університету ім. І.Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: доктор хімічних наук, професор Бодак О.І.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

1. доктор хімічних наук, професор Кузьма Ю.Б.

(Львівський державний університет);

2. кандидат хімічних наук Муратова Л.О.

(Львівський державний медінститут)

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ Фізико-механічний інститут НАН України

(м. Львів)

Захист відбудеться 22 лютого 1995 р. в 17¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03 по хімічних науках у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І.Франка (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано 20 січня 1995 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р.Мокра

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

В С Т У П

Актуальність теми. Важливим завданням сучасної хімії є фундаментальні дослідження в галузі матеріалознавства, кінцева мета яких – створення матеріалів, які володіють якісно новими фізико-хімічними характеристиками порівняно з традиційними металічними матеріалами.

Особливо цікавими в цьому аспекті є рідкісноземельні метали (РЗМ), їх сплави та сполуки як з перехідними, так і з напівметалічними елементами, які проявляють специфічні магнітні, електричні, теплові та інші властивості. Платинові метали і матеріали на їх основі широко використовуються в органічному синтезі завдяки їх каталітичним властивостям. Сполуки і сплави германію володіють високими температурами топлення, жароміцністю, входять до складу важливих конструкційних матеріалів.

Незважаючи на значні успіхи в розвитку сучасного матеріалознавства немає загальної теорії металічних сплавів, яка б дозволяла прогнозувати властивості сплавів на основі відомих властивостей їх компонентів. Тому основою для пошуку нових матеріалів є дослідження діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів, фазовий склад сплавів. Встановлення взаємозв'язку складу, структури і властивостей кристалічних речовин створює можливість прогнозування галузей застосування нових сполук.

Мета роботи. Дослідження взаємодії компонентів в потрібних системах $\text{Ho}-(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Au})-\text{Ge}$ та вивчення кристалічної структури синтезованих сполук.

Основні завдання роботи:

- побудова ізотермічних перерізів діаграм стану потрібних систем $\text{Ho}-(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag})-\text{Ge}$ при 600°C та виявлення

взаємозв'язку між характером взаємодії і природою компонентів;

- визначення кристалічної структури нових тернарних германідів та їх кристалохімічний аналіз.

Наукове і практичне значення. Результати досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію металів, сприяють поглибленню уявлень про характер хімічної взаємодії в металічних системах, дозволяють намітити раціональний підхід до розробки нових матеріалів. Одержані результати можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства та кристалохімії.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в потрійних системах $\text{Ho}-(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag})-\text{Ge}$ при 600°C і побудовано відповідні ізотермічні перерізи. Виявлено 60 тернарних сполук, для 49 визначено кристалічну структуру.

Сполука $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ є першим представником нового структурного типу.

Системи $\text{R}-(\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{Ge}, \text{Sb})$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}-\text{Sm}, \text{Gd}-\text{Yb}$) досліджені частково на предмет утворення ізоструктурних сполук. Встановлено існування ще 35 нових тернарних германідів та 24 стибідів.

Апробація роботи. Основні результати роботи викладені на V Всесоюзній конференції з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1989), на конференції молодих вчених Московського університету (Москва, 1990), на VI Всесоюзній конференції молодих вчених і спеціалістів по фізичній хімії (Москва, 1990), на VIII Всесоюзній конференції з фізико-хімічного аналізу (Саратов, 1991), на VI конференції з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Львів, 1992).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 12 робіт.

Основні результати, що представлені до захисту: ізотермічні перерізи систем Ho-(Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt,Ag)-Ge при 600°C і, встановлені на їх основі, закономірності взаємодії Ho з платиновими металами, сріблом, золотом та германієм; кристалічні структури нових інтерметалічних сполук і кристалохімічні особливості досліджених сполук гольмів; Ho₄Ir₁₃Ge₉ - новий структурний тип інтерметалічних сполук (IMC); в результаті часткового дослідження систем R-M-(Ge,Sb) (R - РЗМ церієвої та ітрієвої підгрупи, M - Pd,Pt,Ag,Au) на предмет утворення ізоструктурних сполук виявлено існування 35 тернарних германідів (стр. тип Ce₂CuGe₆) та 24 тернарних стибідів (стр. тип HfCuSb₂).

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах Ho-(Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt,Ag,Au)-Ge, визначення кристалічної структури та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника. Зйомка монокристалів Ho₂OsGe₂, Ho₆Pd₈Ge₈, Ho₅Rh₄Ge₁₀ і HoPtGe₂ виконувалась к.х.н. Гладішевським Р.Є. у Женевському університеті; результати спільно обговорювались.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних в роботі літературних джерел та додатку. Дисертація викладена на 145 сторінках, містить 68 таблиць, 49 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 156 посилань.

З М І С Т Р О Б О Т И

У вступі обговорюється актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання дослідження.

У другому розділі зібрано літературні дані про подвійні системи Ho-(Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt,Ag,Au) т. (Ho,Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt,Ag,Au)-Ge та кристалічні структури сполук, що в них утворюються; приведено результати досліджень споріднених потрійних систем Ce-(Ru,Rh,Ag)-Ge, Sm-(Pd,Pt)-Ge, Ho-(Fe,Co,Ni,Cu)-Ge та кристалографічні характеристики відомих раніше сполук систем Ho-(платиновий метал, срібло, золото)-Ge.

В третьому розділі описана методика експериментальних досліджень. Для виготовлення сплавів використовували метали з таким вмістом основного компоненту: РЗМ - не менше 0,998; германій - 0,9999; стибій - 0,9999; рутеній, осмій, родій, іридій, паладій, платина, срібло, золото - 0,999 масової частки.

Зразки масою 0,5 г виготовляли сплавленням шихти в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал проводився в евакуйованих кварцевих ампулах в муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 600°C протягом ~500 годин.

Основним методом при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану був рентгенівський фазовий аналіз (камери РКД-57,3; СтК-випромінювання). Вивчення структури сполук проводилось методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0, FeK α -випромінювання; ДРОН-3.0 і HZG-4a, CuK α -випромінювання) та методом монокристалу (камери РКВ-86, MoK α -випромінювання; РТНС-2, CuK α -випромінювання; монокристалні дифрактометри Philips PW 1100, Nicolet R3, ДАРЧ).

У випадку дослідження кристалічної структури методом порошку розрахунки проводились з використанням пакету програм CSD. Обробка монокристалного експерименту здійснювалась

за допомогою програм XTAL 3.0, SHELTX і CSD.

В експериментальній частині роботи (розділ 4) приведені результати дослідження систем Ho-(платиновий метал, срібло, золото)-Ge, встановлення кристалічної структури сполук, знайдених в цих і в споріднених R-M-Ge і R-M-Sb.

Діаграми фазових рівноваг

Система Ho-Ru-Ge досліджена на 42 зразках при 600°C (рис.1). Підтверджено існування чотирьох сполук і виявлено 3 нові тернарні германіди, для яких визначена кристалічна структура (табл.1).

Система Ho-Ov-Ge досліджена на 40 зразках при 600°C (рис.1). В системі утворяться три сполуки (табл.1).

Система Ho-Rh-Ge досліджена в межах 0 - 0,50 ат. частки Rh на 87 зразках (рис.2). При 600°C в даному концентраційному інтервалі підтверджено існування восьми сполук і виявлено ще шість нових потрійних германідів (табл.1).

Система Ho-Ir-Ge досліджена на 85 сплавах при 600°C в межах 0 - 0,50 ат. частки Ir (рис.2). При температурі досліджень підтверджено існування п'яти сполук і виявлено ще 8 нових тернарних германідів (табл.1).

Система Ho-Pd-Ge досліджена на 83 зразках (рис.3). При 600°C підтверджено існування трьох раніше відомих сполук і виявлено сім нових тернарних германідів (табл.1). Бінарна сполука HoPd₃ розчиняє до 0,13 ат. частки Ge, решта сполук подвійних систем практично не розчиняють третій компонент.

Система Ho-Pt-Ge досліджена при 600°C на 90 зразках (рис.3). При температурі досліджень підтверджено існування одної сполуки і знайдено 10 нових.

Система Ho-Ag-Ge досліджена на 54 зразках. При 600°C виявлено одну тернарну сполуку: HoAgGe, для якої визначена

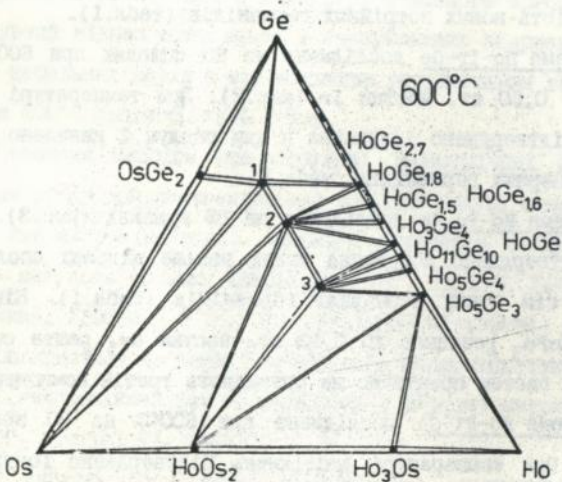
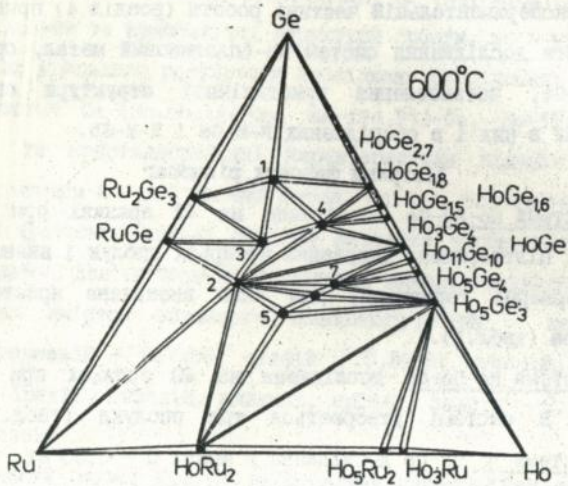


Рис. 1 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ho-Ru-Ge
(а) і Ho-Os-Ge (б) при 600°C

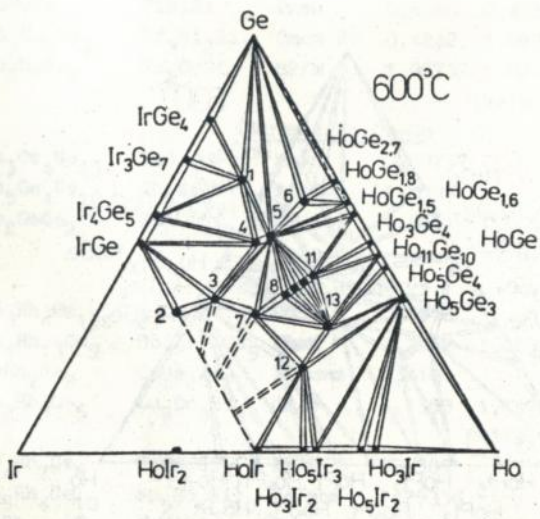
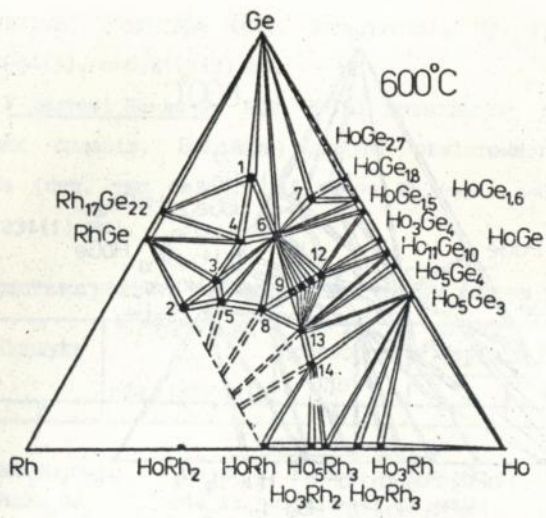


Рис. 2 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ho-Rh-Ge (а) і Ho-Ir-Ge (б) при 600°C

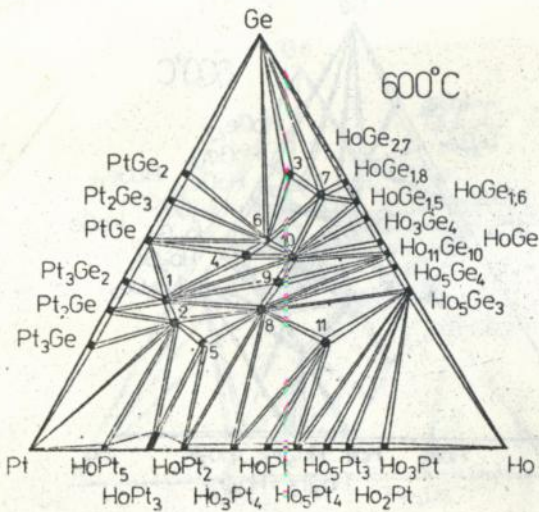
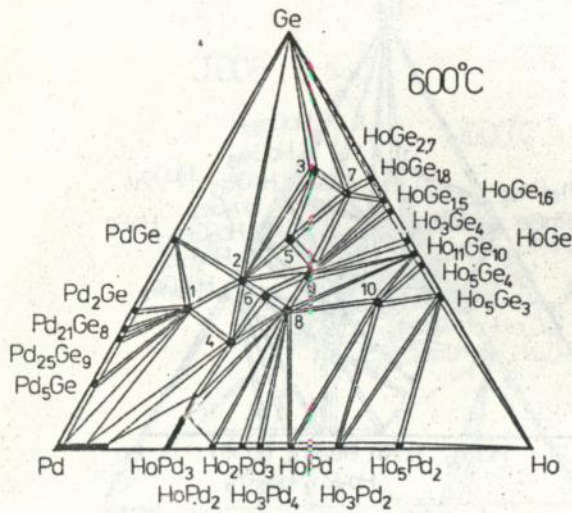


Рис. 3 Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ho-Pd-Ge (а) і Ho-Pt-Ge (б) при 600°C

кристалічна структура (стр. тип $ZrNiAl$, пр. група $R\bar{6}2m$, $a=0,7084(3)$, $c=0,4179(3)$ нм)

У системі $Ho-Au-Ge$ при $600^\circ C$ проводилось дослідження окремих сплавів. Виявлено сполуку еквіатомного складу: $HoAuGe$ (стр. тип $CaIn_2$, пр. група $R\bar{6}_3/mmc$, $a=0,44015(5)$, $c=0,7231(1)$ нм).

Таблиця 1
Кристалографічні характеристики сполук систем $Ho-M-Ge$

№ П/П	Сполука	Структурний тип або сингонія	Просторова група	Періоди ґратки, нм		
				а	б	с
1	2	3	4	5	6	7

Система $Ho-Ru-Ge$

1.	$Ho_3Ru_4Ge_{13}$	$Y_3Co_4Ge_{13}$	$Pm\bar{3}n$	0,8945		
2.	$HoRu_2Ge_2$	$CeGa_2Al_2$	$I4/mmm$	0,4218		0,9805
3.	$Ho_2Ru_3Ge_5$	$U_2Co_3Si_5$	$Ibam$	0,9771	1,241	0,5706
4.	$HoRu_{0,28}Ge_2$	$CeNiSi_2$	$Cmcm$	0,4105	1,5701	0,4008
5.	$HoRuGe$	$TiNiSi$	$Prma$	0,6980	0,4351	0,7281
6.	$Ho_3Ru_2Ge_3$	$Hf_3Ni_2Si_3$	$Cmcm$	0,4242	1,0731	1,3840
7.	Ho_2RuGe_2	Sc_2CoSi_2	$B2/m$	1,06732	1,020	0,4259

$$\gamma=118,0^\circ$$

Система $Ho-Os-Ge$

1.	$Ho_3Os_4Ge_{13}$	$Y_3Co_4Ge_{13}$	$Pm\bar{3}n$	0,89737		
2.	$Ho_5Os_4Ge_{10}$	$Sc_5Co_4Si_{10}$	$P4/mbm$	1,2984		0,42820
3.	Ho_2OsGe_2	Sc_2CoSi_2	$B2/m$	1,0691	1,0050	0,42618

$$\gamma=118,07^\circ$$

Система $Ho-Rh-Ge$

1.	$Ho_3Rh_4Ge_{13}$	$Y_3Co_4Ge_{13}$	$Pm\bar{3}n$	0,8916		
2.	$Ho_4Rh_{13}Ge_9$	$Ho_4Ir_{13}Ge_9$	$Pmmn$	0,3962	1,1034	1,9203
3.	$HoRh_2Ge_2$	$CeGa_2Al_2$	$I4/mmm$	0,4101		1,0196
4.	$Ho_2Rh_3Ge_5$	$Lu_2Co_3Si_5$	$O2/c$	1,1353	1,1976	0,5813
5.	$Ho_4Rh_7Ge_6$	$U_4Re_7Si_6$	$Im\bar{3}m$	0,8305		
6.	$Ho_5Rh_4Ge_{10}$	$Sc_5Co_4Si_{10}$	$P4/mbm$	1,29336		0,42596
7.	$HoRh_{0,28}Ge_2$	$CeNiSi_2$	$Cmcm$	0,4107	1,584	0,3988
8.	$HoRhGe$	$TiNiSi$	$Prma$	0,6864	0,4272	0,7516
9.	$Ho_3Rh_2Ge_3$	$Hf_3Ni_2Si_3$	$Cmcm$	0,425	1,026	1,488

$$\beta=119,05^\circ$$

1	2	3	4	5	6	7
10.	$\sim\text{Ho}_{3+x}\text{Rh}_2^x$ $\times\text{Ge}_{3+x}$	ромбічна		0,423	1,024	10,2
11.	Ho_2RhGe_2	So_2CoSi_2	B2/m	1,0465	1,0771	0,4267 $\gamma=118,2^\circ$
12.	$\sim\text{Ho}_{2+x}\text{Rh}^x$ $\times\text{Ge}_{2+x}$	МОНОКЛІННА		1,042	6,3	0,428 $\gamma=117^\circ$
13.	$\text{Ho}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_2$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_2$	Prima	0,55367	0,7726	1,3165
14.	$\sim\text{Ho}_5\text{Rh}_3\text{Ge}_2$	структура невідома				
<u>Система Ho-Ir-Ge</u>						
1.	$\text{Ho}_3\text{Ir}_4\text{Ge}_{13}$	$\text{Y}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$	$\text{Pm}\bar{3}n$	0,8931		
2.	$\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$	$\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$	Pmmn	0,3954	1,1186	1,9301
3.	$\text{Ho}_4\text{Ir}_7\text{Ge}_6$	$\text{U}_4\text{Re}_7\text{Si}_6$	$\text{Im}\bar{3}m$	0,8311		
4.	HoIrGe_2	UlrGe_2	Immm	0,4244	1,595	0,8804
5.	$\text{Ho}_5\text{Ir}_4\text{Ge}_{10}$	$\text{So}_5\text{Co}_4\text{Si}_{10}$	$\text{P4}/\text{mbm}$	1,2878		0,4286
6.	$\text{HoIr}_{0,28}\text{Ge}_2$	CeNiSi_2	Cmcm	0,4108	1,585	0,3988
7.	HoIrGe	TiNiSi	Prima	0,6801	0,4252	0,7595
8.	$\text{Ho}_3\text{Ir}_2\text{Ge}_3$	$\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$	Cmcm	0,423	1,024	1,485
9.	$\sim\text{Ho}_{3+x}\text{Ir}_2^x$ $\times\text{Ge}_{3+x}$	ромбічна		0,424	1,025	10,2
10.	Ho_2IrGe_2	So_2CoSi_2	B2/m	1,047	1,079	0,428 $\gamma=118^\circ$
11.	$\sim\text{Ho}_{2+x}\text{Ir}^x$ $\times\text{Ge}_{2+x}$	МОНОКЛІННА		1,042	6,3	0,428 $\gamma=117^\circ$
12.	$\sim\text{Ho}_5\text{Ir}_3\text{Ge}_2$	структура невідома				
13.	$\sim\text{Ho}_5\text{Ir}_2\text{Ge}_3$	структура невідома				
<u>Система Ho-Pd-Ge</u>						
структура невідома						
1.	$\sim\text{HoPd}_5\text{Ge}_3$	CeGa_2Al_2	$\text{I4}/\text{mmm}$	0,4220		1,0018
2.	HoPd_2Ge_2	Ce_2CuGe_6	$\text{Amn}2$	0,4080	0,4007	2,140
3.	Ho_2PdGe_6	YPd_2Si	Prima	0,7321	0,6045	0,5563
4.	HoPd_2Ge	NdIrGe_2	Immm	0,4234	1,597	0,8715
5.	HoPdGe_2	$\text{Gd}_6\text{Cu}_8\text{Ge}_8$	Immm	0,42348	0,68373	1,4093
6.	$\text{Ho}_6\text{Pd}_8\text{Ge}_8$	CeNiSi_2	Cmcm	0,4107	1,5924	0,3979
7.	$\text{HoPd}_{0,22}\text{Ge}_2$	KHg_2	Imma	0,4358	0,6922	0,7546
8.	HoPdGe	AlB_2	$\text{P6}/\text{mmm}$	0,4237-		0,3828-
9.	$\text{HoPd}_{0,8-0,6}^x$ $\times\text{Ge}_{1,2-1,4}$	$\text{Er}_{26}\text{Ge}_{23}$	$\text{P4}/\text{nmn}$	0,4276		0,3721
10.	$\text{Ho}_{26}(\text{Pd},\text{Ge})_{23}$			1,4523		1,0318
<u>Система Ho-Pt-Ge</u>						
1.	$\sim\text{HoPt}_5\text{Ge}_3$	структура невідома				

1	2	3	4	5	6	7
2.	$\text{Ho}_2\text{Pt}_1\text{Ge}_4$	$\text{Ce}_2\text{Pt}_7\text{Ge}_4$	Prma	1,984	0,4062	1,1427
3.	$\text{Ho}_2\text{Pt}_2\text{Ge}_6$	Ce_2CuGe_6	Amn2	0,40441	0,40026	2,1571
4.	$\sim\text{Ho}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$	структура невідома				
5.	HoPt_2Ge	Yl_2Si	Prma	0,7218	0,6036	0,5453
6.	HoPtGe_2	NdIrGe_2	Immm	0,4292	0,8702	1,6172
7.	$\text{HoPt}_{0,22}\text{Ge}_2$	CeNiSi_2	Cmcm	0,4102	1,592	0,3951
8.	HoPtGe	TiNiSi	Prma	0,6949	0,4328	0,7535
9.	$\sim\text{Ho}_3\text{Pt}_2\text{Ge}_4$	структура невідома				
10.	$\text{Ho}(\text{Pt},\text{Ge})_2$	AlB_2	$\text{P6}/\text{mm}$	0,4227		0,3822
11.	Ho_2PtGe	CrB	Cmcm	0,4022	1,0864	0,4282

* Номер сполуки в таблиці відповідає номеру сполуки на
рисунок ізотермічного перерізу діаграми стану

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК

В досліджених системах $\text{Ho}-(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ag}, \text{Au})-\text{Ge}$ та інших споріднених системах знайдено 119 сполук, для 23 з них підтверджено, а для 85 вперше визначено кристалічну структуру. Кристалічні структури досліджених тернарних германідів належать до 22 структурних типів, один з яких є новим для ІМС. Нижче наведені дані для сполук з повністю уточненою структурою.

Структурний тип $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ (метод монокристалу) - пр. група $\text{R}\bar{3}\text{m}$, $a=0,3954(3)$, $b=1,1186(3)$, $c=1,9301(6)$ нм, $Z=2$, $R=0,0296$. Координати атомів приведені в табл.2. Координаційні многогранники (к.м.) атомів гольмію є 20-вершинники, іридію - тетрагональна призма з п'ятьма додатковими атомами і деформований кубооктаєдр, германію - тригональна призма з трьома додатковими атомами (рис.4).

Сполуки HoM_2Ge_2 ($M=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$). Для сполук HoRu_2Ge_2 і HoPd_2Ge_2 проведено повне дослідження кристалічної структури методом порошку (стр. тип CeGa_2Al_2 , пр. група $\text{I4}/\text{mm}$, $R=0,064$ і $R=0,073$ відповідно). Координати атомів для

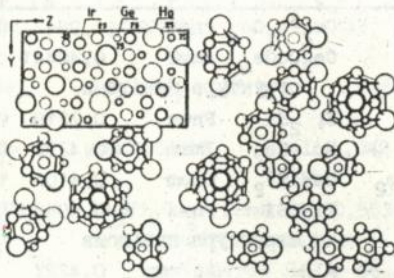


Рис.4 Проекція елементарної комірки $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ на площину yz і к.м. атомів

HoPd_2Ge_2 : 2Ho в 2(a), 0 0 0, $V_1=0,23(4)$; 4Pd в 4(d), 0 1/2 1/4, $V_1=0,11(2)$; 4Ge в 4(e), 0 0 0, 3761(10), $V_1=0,25(4)$.

Сполуки HoM_xGe_2 ($M=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Кристалічна структура сполуки $\text{HoPd}_{0,22}\text{Ge}_2$ визначена методом порошку (стр. тип CeNiSi_2 , пр. група Cmcm , $R=0,074$). Координати атомів: 4Ho в 4(o), 0 у 1/4, $y=0,1020(13)$, $V_1=1,0(2)$; 0,88Pd в 4(o), $y=0,300(6)$, $V_1=2,3(17)$; 4Ge в 4(o) $y=0,745(2)$, $V_1=1,9(9)$; 4Ge в 4(o), $y=0,440(3)$, $V_1=2,9(17)$.

Сполуки $\text{Ho}_3\text{M}_4\text{Ge}_{13}$ ($M=\text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Ir}$). Дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Ho}_3\text{Os}_4\text{Ge}_{13}$ здійснювали методом порошку (стр. тип $\text{Y}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$, пр. група $\text{Fm}\bar{3}n$, $R=0,063$). Параметри атомів: 6Ho в 6(d), 1/4 1/2 0, $V_1=0,5(3)$; 8Os в 8(e), 1/4 1/4 1/4, $V_1=0,23(10)$; 2Ge1 в 2(a) 0 0 0, $V_1=2,4(9)$; 7,99Ge2 в 24(k), x у 0, $x=0,351(3)$, $y=0,151(5)$, $V_1=0,8(11)$; 15,99Ge3 в 24(k), x у 0, $x=0,292(2)$, $y=0,152(2)$, $V_1=0,5(5)$.

Таблиця 2

Координати атомів в структурі $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{ЭКВ.}} \cdot 10^2$ (Å^3)
Ho1	3/4	1/4	0,5194(1)	0,67(5)
Ho2	1/4	0,0591(1)	0,79255(8)	0,77(3)
Ho3	1/4	1/4	0,9784(1)	0,74(5)
Ir1	1/4	0,1265(1)	0,14175(6)	0,49(3)
Ir2	3/4	0,0673(1)	0,66441(6)	0,48(3)
Ir3	3/4	1/4	0,22724(9)	0,50(4)
Ir4	3/4	1/4	0,8585(1)	1,18(5)
Ir5	1/4	1/4	0,65750(9)	0,52(4)
Ir6	3/4	0,0497(1)	0,04578(6)	0,52(2)
Ir7	1/4	0,0589(1)	0,45979(6)	0,50(3)
Ir8	3/4	0,1227(1)	0,35460(6)	0,50(3)
Ge1	1/4	1/4	0,3988(2)	0,54(11)
Ge2	3/4	1/4	0,0998(2)	0,66(11)
Ge3	1/4	0,0705(3)	0,5840(2)	0,61(8)
Ge4	1/4	0,1195(3)	0,2686(2)	0,48(7)
Ge5	3/4	1/4	0,7352(2)	0,67(11)
Ge6	3/4	0,0646(3)	0,9183(2)	0,62(7)

Сполуки $\text{Ho}_3\text{M}_2\text{Ge}_3$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$). Кристалічна структура сполуки $\text{Ho}_3\text{Ru}_2\text{Ge}_3$ визначена методом мнокристалу (стр. тип $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$, пр. група Cmcm , $R=0,037$). Уточнені координати атомів: 8Ho1 в 8(f), 0-у z, $y=0,57829(8)$, $z=0,38661(7)$, $V_1=0,62(3)$; 4Ho2 в 4(o), 0 у 1/4, $y=0,8555(1)$, $V_1=0,81(3)$; 8Ru в 8(f), $y=0,2873(2)$, $z=0,4173(1)$, $V_1=0,66(4)$; 8Ge1 в 8(f), $y=0,8844(2)$, $z=0,0400(2)$, $V_1=0,75(5)$; 4Ge2 в 4(o), $y=0,1631(3)$, $V_1=0,82(7)$.

Сполуки HoMGe ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}$). Для сполуки HoRuGe проведено повне дослідження кристалічної структури методом мнокристалу (стр. тип TiNiSi , пр. група Pnma , $R=0,027$). Координати атомів: 4Ho в 4(o), x 1/4 z, $x=0,00850(9)$,

$z=0,69089(8)$, $V_1=0,47(2)$; 4Ru в 4(о), $x=3/4 z$, $x=0,1562(3)$,
 $z=0,9362(1)$, $V_1=0,48(2)$; 4Ge в 4(о), $z=1/4 z$, $x=0,2042(2)$,
 $z=0,1071(2)$, $V_1=0,55(3)$.

Структурний тип Se_2CuGe_6 . Кристалічна структура сполуки Ho_2PdGe_6 досліджена методом порошку, пр. група $Am\bar{2}$, $R=0,116$. Уточнені параметри атомів: 2Ho1 в 2(a), 0 0 z, $z=0$, $V_1=0,8(12)$; 2Ho2 в 2(a) $z=0,666(2)$, $V_1=2,1(7)$; 2Pd в 2(b) $1/2$ 0 z, $z=0,230(5)$, $V_1=0,4(9)$; 2Ge1 в 2(a), $z=0,276(6)$, $V_1=1,4(14)$; 2Ge2 в 2(a), $z=0,385(6)$, $V_1=1,7(16)$; 2Ge3 в 2(b), $z=0,555(11)$, $V_1=2,3(19)$; 2Ge4 в 2(b), $z=0,123(4)$, $V_1=1,0(18)$; 2Ge5 в 2(b), $z=0,894(5)$, $V_1=2,5(14)$; 2Ge6 в 2(b), $z=0,779(7)$, $V_1=0,6(15)$.

Ізоструктурні сполуки виявлені в системах R-Pd-Ge (R=Y, La-Sm, Gd-Dy, Er-Yb), R-Pt-Ge (R=Y, Ce-Sm, Gd-Yb), R-Ag-Ge (R=La-Sm, Gd), R-Au-Ge (R=Ce-Sm, Gd).

Сполуки $Ho(M, Ge)_2$ (M=Pd, Pt). Кристалічна структура уточнена для сполуки $HoPd_{0,6}Ge_{1,4}$ методом порошку (стр. тип AIE_2 , пр. група $R6/mmm$, $R=0,056$). Координати атомів: Ho в 1(a) 0 0 0, $V_1=0,10(5)$; 2(0,3Pd + 0,7Ge) в 2(d), $1/3$ $2/3$ $1/2$, $V_1=0,3(2)$.

Сполуки $Ho_5M_4Ge_{10}$ (M=Os, Rh, Ir). Для сполук $Ho_5Os_4Ge_{10}$ і $Ho_5Rh_4Ge_{10}$ проведене повне дослідження кристалічної структури методом монокристалу (стр. тип $So_5Co_4Si_{10}$, пр. група $R4/m\bar{2}$, $R=0,036$ для $Ho_5Os_4Ge_{10}$ і $R=0,055$ для $Ho_5Rh_4Ge_{10}$). Координати атомів для $Ho_5Os_4Ge_{10}$: 2Ho1 в 2(a), 0 0 0, $V_1=0,57(4)$; 4Ho2 в 4(h), x у $1/2$, $x=0,1727(1)$, $y=0,6727(1)$, $V_1=0,53(4)$; 4Ho3 в 4(h), $x=0,3833(2)$, $y=0,8833(2)$, $V_1=0,69(4)$; 8Os в 8(i) x у 0 $x=0,2529(1)$, $y=0,5187(1)$, $V_1=0,49(3)$; 4Ge1 в 4(g), x у 0, $x=0,0679(3)$, $y=0,5679(3)$, $V_1=0,47(7)$; 8Ge2 в 8(i), $x=0,1629(3)$, $y=0,1983(3)$.

$V_1=0,80(6)$; $8Ge_3$ в $8(j)$, x у $1/2$, $x=0,1585(3)$, $y=0,0098(5)$,
 $V_1=0,71(6)$.

Сполука $HoAgGe$. Кристалічну структуру сполуки визначали методом порошку (стр. тип $ZrNiAl$, пр. група $R\bar{6}2m$, $R=0,058$). Координати атомів: $3Ho$ в $3(g)$, x 0 $1/2$, $x=0,5883(10)$, $V_1=1,7(3)$; $3Ag$ в $3(f)$, x 0 0 , $x=0,255(2)$, $V_1=2,0(5)$; Ge_1 в $1(b)$, 0 0 $1/2$, $V_1=2,8(8)$; $2Ge_2$ в $2(o)$, $1/3$ $2/3$ 0 , $V_1=2,7(7)$.

Сполуки Ho_2MGe_2 ($M=Ru, Os, Rh, Ir$). Кристалічна структура досліджена для Ho_2OsGe_2 методом монокристалу (стр. тип So_2CoSi_2 , пр. група $B2/m$, $R=0,055$). Параметри атомів: $4Ho_1$ в $4(i)$ x 0 z , $x=0,9968(3)$, $z=0,3253(3)$, $V_1=0,69(8)$; $4Ho_2$ в $4(i)$, $x=0,1843(3)$, $z=0,1130(3)$, $V_1=0,86(9)$; $4Os$ в $4(i)$ $x=0,2710(2)$, $z=0,6320(2)$, $V_1=0,86(7)$; $4Ge_1$ в $4(i)$, $x=0,3585(6)$, $z=0,4386(6)$, $V_1=0,8(2)$; $4Ge_2$ в $4(i)$, $x=0,4876(6)$, $z=0,1251(6)$, $V_1=0,8(2)$.

Сполука $Ho_6Pd_8Ge_8$. Кристалічна структура досліджена методом монокристалу (стр. тип $Gd_6Cu_8Ge_8$, пр. група $Immm$, $R=0,058$). Параметри атомів: $4Ho_1$ в $4(j)$, $1/2$ 0 z , $V_1=0,76(6)$; $2Ho_2$ в $2(a)$, 0 0 0 , $V_1=0,98(9)$; $8Pd$ в $8(1)$ 0 y z , $y=0,3050(4)$, $z=0,3297(2)$, $V_1=2,6(1)$; $4Ge_1$ в $4(i)$ 0 0 z , $z=0,2176(3)$, $V_1=1,6(2)$; $4Ge_2$ в $4(h)$, 0 y $1/2$, $y=0,1880(8)$, $V_1=1,3(1)$.

Сполуки $HoMGe_2$ ($M=Pd, Ir, Pt$). Кристалічна структура визначена для сполуки $HoPtGe_2$ методом монокристалу (стр. тип $NdIrGe_2$, пр. група $Immm$, $R=0,033$). Уточнені координати атомів: $4Ho_1$ в $4(i)$, 0 0 z , $z=0,2024(2)$; $4Ho_2$ в $4(g)$, 0 y 0 , $y=0,2368(9)$; $8Pt$ в $8(1)$, 0 y z , $y=0,2491(1)$, $z=0,35253(9)$; $8Ge_1$ в $8(1)$, $y=0,4394(2)$, $z=0,1993(3)$; $4Ge_2$ в $4(j)$, $1/2$ 0 z , $z=0,0746(4)$; $4Ge_3$ в $4(i)$, $z=0,4248(4)$.

Сполуки $RNSb_2$ ($R=Y, La-Sm, Gd-Tm$; $M=Pd, Ag, Au$). Криста-

лічна структура уточнена для сполуки CeAgSb_2 (стр. тип HfCuSi_2 , пр. група $R4/nmm$, $R=0,024$). Параметри атомів: Sb1 в 2(a), $3/4 \ 1/4 \ 0$, $B_1=1,46(3)$; Ag в 2(b), $3/4 \ 1/4 \ 1/2$, $B_1=1,79(3)$; Ce в 2(c), $1/4 \ 1/4 \ z$, $z=0,23788(4)$, $B_1=1,18(2)$; Sb2 в 2(c), $z=0,67363(5)$, $B_1=1,22(2)$.

Ізоструктурні сполуки виявлені в системах R-Pd-Sb (R=La-Sm; Gd,Tb), R-Ag-Sb (Y,La,Pr-Sm,Gd-Tm), R-Au-Sb (R=La-Sm).

Сполуки $\text{Ho}_{2+x}\text{MGe}_{2+x}$, $\text{Ho}_{3+x}\text{MGe}_{3+x}$ (M=Rh,Ir). Виконано перший етап (методи Лауе, обертання, Вайсенберга) дослідження монокристалів $\text{Ho}_{2+x}\text{RhGe}_{2+x}$ (монокл., $a=1,042(6)$, $b=6,3(5)$, $c=0,428(5)$, $\gamma=117^\circ$), $\text{Ho}_{2+x}\text{IrGe}_{2+x}$ (монокл., $a=1,042(5)$, $b=6,3(6)$, $c=0,428(4)$, $\gamma=117^\circ$), $\text{Ho}_{3+x}\text{RhGe}_{3+x}$ (ромб., $a=0,423(4)$, $b=1,024(6)$, $c=10,2(7)$), $\text{Ho}_{3+x}\text{IrGe}_{3+x}$ (ромб., $a=0,424(2)$, $b=1,025(6)$, $c=10,2(8)$).

В обговоренні результатів розглядаються особливості взаємодії гольмію і германію з платиновими металами, сріблом і золотом, порівняні вивчені системи з Ho-(Fe,Co,Ni,Cu)-Ge і R-M-Ge; проведено аналіз кристалічних структур і розглянуто види спорідненості германідів гольмію.

Досліджені системи відрізняються між собою по характеру взаємодії. Заміна M-компоненту в межах одного періоду відчутно впливає на кількість сполук, що утворюються: Ru(7)→Rh(14)→Pd(10) і Os(3)→Ir(13)→Pt(11). Максимум припадає на середнього члена кожної тріади, хоча системи Ho-(Rh,Ir)-Ge досліджені лише в межах 0 - 0,50 ат. частки Rh(Ir). Крім відмінностей, у системах виявлено багато спільного. Найбільш подібні системи Ho-(Rh,Ir)-Ge, в них утворюється 11 ізоструктурних сполук; у системах Ho-(Ru,Rh)-Ge - 6, а в Ho-(Pd,Pt)-Ge і Ho-(Ru,Ir)-Ge - по 5 сполук. Всі сполуки систе-

ми Ho-Os-Ge мають аналоги у системах з Rh і Ir.

Порівняння вивчених систем з Ho-(Fe,Co,Ni,Cu)-Ge показало, що Ho-(Rh,Ir)-Ge і Ho-(Pd,Pt)-Ge мають багато спільного із системами, які містять замість платинового металу їх електронні аналоги Co і Ni. Взаємодія в Ho-Cu-Ge набагато складніша ніж, у Ho-(Ag, Au)-Ge, де знайдено по одній сполуці еквіатомного складу. Цікавим є факт, що системи Ho-(Ru,Os)-Ge є більш подібними до Ho-Co-Ge, ніж до Ho-Fe-Ge: германіди системи Ho-Os-Ge ізоструктурні сполукам в Ho-Co-Ge і жодного ізоструктурного германіду не знайдено із сполуками системи Ho-Fe-Ge; в системах Ho-(Co,Ru)-Ge виявлено 6 ізоструктурних сполук, а в Ho-(Fe,Ru)-Ge - тільки 2.

Аналіз систем R-M-Ge показав, що системи Ho найбільш подібні до потрійних систем Dy і Er - сусідів по Періодичній системі.

Потрійні германіди Ho кристалізуються у 21 відомому структурному типі. Найпоширенішими є стр. тип CeNiSi_2 (5 представників), $\text{Y}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$ (4), TiNiSi (4), Sc_2CoSi_2 (4), NdIrGe_2 (3), $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$ (3), CeGa_2Al_2 (3), причому останній реалізується лише для сполук з металами V періоду.

Структура $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$, новий структурний тип ІМС, по класифікації Крип'якевича належить до класу № 10 (к.м. - тригональна призма). На рис.5 показана укладка тригональних призм в структурі $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$, які утворюють блоки двох типів, що характерні для стр. типів YNi_5Si_3 і $\text{Y}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$.

Для сполук еквіатомного складу спостерігається морфотропний перехід: TiNiSi (HoRuGe, HoRhGe, HoIrGe, HoPtGe) → KbGe_2 (HoPdGe) → ZrNiAl (HoAgGe) → CaIn_2 (HoAuGe). Структури HoPtGe₂ і Ho₅Rh₄Ge₁₀ є гібридами фрагментів типів Alb_2 , CeGa_2Al_2 , AuCu_3 , CsCl . Сполуки типів TiNiSi , $\text{Hf}_3\text{Ni}_2\text{Si}_3$ і

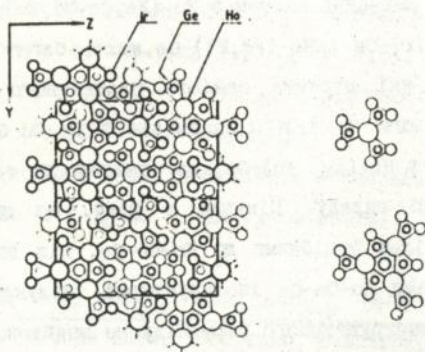


Рис.5 Укладка тригональних призм в структурі $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$

So_2CoSi_2 є членами серії структур з формулою $\text{R}_{n+2}\text{M}_2\text{Ge}_{n+2}$.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу досліджено взаємодію Ho і Ge з платиновими металами, Ag і Au. Вперше в повному концентраційному інтервалі побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ho-(Ru,Os,Rh,Ir, Pd,Pt,Ag)-Ge при 600°C . Системи Ho-(Rh,Ir)-Ge досліджені в межах 0 - 0,50 ат. частки Rh і Ir.

2. У досліджених системах підтверджено існування 23 потрійних сполук, знайдено 37 тернарних германідів.

3. Методами монокристалу і порошку визначено кристалічну структуру для 49 сполук Ho. Ще 35 германідів зі структурою Ce_2CuGe_6 і 24 стибіди із структурою NiCuSi_2 одержано в споріднених системах. Сполука $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ - перший представник нового структурного типу (пр. група $\text{R}\bar{3}m$, $a=0,3962(4)$, $b=1,1034(5)$, $c=1,9203(4)$ нм, $Z=2$).

4. Проведено порівняння досліджених систем між собою. Вста-

новлено, що заміна М-компоненту спричиняє утворення різної кількості сполук; максимум припадає на системи з Rh і Ir.

5. Проведено порівняльний аналіз вивчених систем зі спорідненими системами. Виявлено подібність Ho-(Rh,Ir)-Ge і Ho-(Pd,Pt)-Ge по характеру взаємодії з системами, що містять їх електронні аналоги Co і Ni. Системи Ho-(Ag,Au)-Ge значно відрізняються від Ho-Cu-Ge; Ho-(Ru,Os)-Ge мають багато спільного із системою Ho-Co-Ge.

6. Проведено кристалохімічний аналіз структурного типу $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ і встановлено, що він складається з фрагментів структур YNi_5Si_3 і $\text{Y}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$. Розглянуто взаємозв'язок між структурами із загальною формулою HoM_xGe_2 ($0 < x \leq 1$): $\text{Ho}_{n+2}\text{M}_2\text{Ge}_{n+2}$.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Оленич Р.Р., Сологуб О.Л. Нові германіди рутенію і рідкісноземельних металів//Вісник Львівського політехнічного інституту. 1990. В.241. С.8-9.
2. Бодак О.И., Сологуб О.Л., Завалий П.Д., Заводник В.В. Кристаллическая структура соединения $\text{Ho}_5\text{Os}_4\text{Ge}_{10}$ //Известия АН СССР. Металлы. 1991. № 6. С. 168-169.
3. Бодак О.И., Сологуб О.Л. Новые тернарные германиды гольмия и палладия//Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т.27. № 12. С. 2558-2560.
4. Сологуб О.Л., Процик О.С. Система Ho-Ag-Ge//Вісник Львівського держуніверситету. 1991. Вип.31. С. 31-34.
5. Бодак О.И., Сологуб О.Л. Система Ho-Os-Ge//Ж. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2401-2404.
6. Сологуб О.Л., Бодак О.И. Физико-химический анализ системы Ho-Ru-Ge//Тез. докл. VIII Всесоюзного совещания по физ.-

- хим. анализу. Саратов, 1991. С. 81.
7. Gladyshevskii R.E., Sologub O.L., Parte E. New ternary holmium - transition metal - germanides: Ho_2OsGe_2 of Sc_2CoSi_2 type and $\text{Ho}_3\text{Pd}_4\text{Ge}_4$ of $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$ //J. Alloys and Compounds. 1991. V. 176. P. 329-335.
 8. Gladyshevskii R.E., Parte E., Sologub O.L., Salamakha P.S. Crystal structure of holmium digermanium, HoPtGe_2 with YIrGe_2 type//Z. Kristallographie. 1992. V.203. P.21-22.
 9. Gladyshevskii R.E., Parte E., Sologub O.L., Salamakha P.S. Crystal structure of pentaholmium tetrarhodium deoagermanium, $\text{Ho}_5\text{Rh}_4\text{Ge}_{10}$ with $\text{Sc}_5\text{Co}_4\text{Si}_{10}$ type//Z. Kristallographie. 1992. V.203. P.23-24.
 10. Sologub O.L., Prots' Yu.M., Salamakha P.S., Peoharskii V.K., Bodak O.I. Crystal structure of the compound $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ //J. Alloys and Compounds. 1993. V.202. P.13-15.
 11. Sologub O.L., Prots Yu.M., Salamakha P.S., Bodak O.I. New ternary holmium-ruthenium germanides HoRuGe and $\text{Ho}_3\text{Ru}_2\text{Ge}_2$ //J. Alloys and Compounds. 1994. V.209. P.107-109.
 12. Sologub O., Hiebl K., Rogl P., Noel H., Bodak O. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds RETSb_2 with RE =rare earth and T =Ni, Pd, Cu and Au//J. Alloys and Compounds. 1994. V.210. P. 153-157.

А Н Н О Т А Ц И Я

Сологуб О.Л. Взаимодействие гольмия и германия с платиновыми металлами, серебром и золотом (изотермические сечения диаграм состояния и кристаллические структуры ternary соединений).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая хи-

мия, Львовский государственный университет, Львов, 1995.

Защищается 12 научных работ, которые содержат результаты исследований взаимодействия компонентов в тройных системах Ho-(Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt,Ag,Au)-Ge. Установлены фазовые равновесия в тернарных системах Ho-(Ru,Os,Pd,Pt,Ag)-Ge в полном концентрационном интервале и Ho-(Rh,Ir)-Ge (0 - 0,50 ат. доли платинового металла) при 600°C. Обнаружено 60 тернарных германидов. Методами рентгеновского анализа исследована кристаллическая структура 49 соединений. 35 соединений обнаружено в системах R-(Pd,Pt,Cu,Ag,Au)-Ge, 24 - в системах R-(Pd,Ag,Au)-Sb.

Кристаллическая структура $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$ (новый структурный тип ИМС, пр. группа $R\bar{3}m$, $a=0,3954(3)$, $b=1,1186(3)$, $c=1,9301(6)$ нм, $Z=2$) определена методом монокристалла (автоматический четырехкружный монокристалльный дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α -излучение, $R=0,0296$ для 925 независимых рефлексов).

S U M M A R Y

Sologub O.L. Interaction of holmium and germanium with platinum metals, silver and gold (isothermal sections of the phase diagrams and crystal structures of ternary compounds).

12 scientific works which contain the results of the investigation of the components in the ternary systems Ho-(Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt, Ag,Au)-Ge. Phase equilibria have been established in the ternary systems Ho-(Ru,Os,Pd,Pt,Ag)-Ge at the whole concentration range and Ho-(Rh,Ir)-Ge (0 - 0,50 at p. of platinum metal) at 600°C. 60 ternary germanides are observed. The crystal structure of 49 compounds have been studied by the X-ray diffraction methods. 35 compounds have been found in the systems R-(Pd,Pt,Cu,Ag,Au)-Ge, 24 - in the systems R-(Pd,Ag,Au)-Sb. The crystal structure of $\text{Ho}_4\text{Ir}_{13}\text{Ge}_9$

456404

(a new structure type of $\text{Au}_2\text{Pt}_2\text{Ge}_2$, space group $Fm\bar{3}m$, No. 228) has been determined by single crystal X-ray diffraction analysis (DARTCH-1, automated four-circle single crystal diffractometer, $\text{MoK}\alpha$ -radiation, $R=0,0296$ for 925 independent reflexions).

Ключові слова: ізотермічний переріз, кристалічна структура, гольмій, платинові метали, срібло, золото, германіди.

Солов'я