

Львівський державний університет ім. І.Франка

на правах рукопису

БАБІЖЕЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР СТАНІСЛАВОВИЧ

**ВЗАЄМОДІЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ
ЦЕРІЄВОЇ ГРУПИ З НІКЕЛЕМ ТА ФОСФОРОМ**

02.00.01-неорганічна хімія

Автореферат
на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Львів-1995

546



00376022 (K)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Львівського державного університету ім. І.Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

доктор хімічних наук, професор Кузьма Ю.Б.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор Бодак О.І.
(Львівський державний університет ім.І.Франка)

кандидат хімічних наук, доцент Федина М.Ф.
(Львівський державний лісотехнічний університет)

ПРОВІДНА УСТАНОВА:

Фізико-механічний інститут НАН України

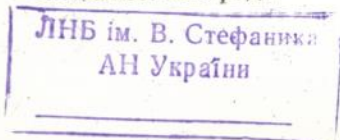
Захист відбудеться 7 вересня 1995р. о 12 год. на засіданні спеціалізованої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім.І.Франка (290005, м.Львів, вул Кирила і Мефодія, 6).

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

Автореферат розіслано "1" серпня 1995р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р.Мокра



ДВ. 32. 808

-1-

ВСТУП

Актуальність теми. Нагромадження експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дозволить проводити цілеспрямований пошук та прогнозування нових сполук з наперед заданим комплексом характеристик. Одним з важливих методів вивчення умов утворення сполук є побудова діаграм стану або їх ізотермічних перерізів, що відображають характер взаємодії компонентів. Джерелом матеріалів із цінними властивостями є рідкісноземельні метали та сплави на їх основі, які знаходять широке застосування в електротехнічній, металургійній, атомній та інших галузях промисловості. У складних композиціях поряд з РЗМ часто використовуються перехідні метали четвертого періоду (3d метали; М-компонент), та елементи середньої частини періодичної системи (В, Al, Si, P, Ga, Ge та інші; Х-компонент). Фосфіди перехідних металів характеризуються тугоплавкістю, корозійною і кислотостійкістю, високою твердістю та зносостійкістю. Розширення сфери їх застосування вимагає глибоких досліджень з хімії фосфору, вивчення структури і властивостей фосфідів. До теперішнього часу потрібні системи з участю фосфору та РЗМ мало вивчені, хоча синтезовано окремі фосфіди РЗМ і 3d-металів, встановлено їх кристалічну структуру. У зв'язку з цим, як теоретичне, так і практичне значення представляє систематичне дослідження систем фосфору із РЗМ та 3d-металами, з метою більш повного вивчення взаємодії цих елементів, виявлення нових тернарних фосфідів, визначення їх кристалічної структури.

В авторефераті використані наступні умовні скорочення та позначення: РЗМ, Ln- рідкісноземельний метал; R- компонент з найбільшим атомним радіусом; М- компонент з атомами середнього радіусу; Х- компонент з атомами найменшого радіусу; КЧ- координаційне

число; КМ- координаційний многогранник; СТ-структурний тип (після формули сполуки наводиться в дужках); ПГ- просторова група; $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - параметри елементарної комірки, нм, міжосьові кути, град.; δ - міжатомна віддаль, нм; мол.ч.-мольна частка.

Мета роботи: систематичне вивчення взаємодії елементів у системах $\{La, Ce, Nd, Sm, Eu\}-Ni-P$; синтез і визначення кристалічної структури тернарних фосфідів у досліджуваних та споріднених до них системах, дослідження електричних властивостей деяких фосфідів; встановлення взаємозв'язку між окремими структурними типами тернарних фосфідів рідкісноземельних та перехідних металів.

Основні завдання роботи.

- побудова ізотермічних перерізів потрібних систем $\{La, Ce, Nd, Sm, Eu\}-Ni-P$ та виявлення взаємозв'язку між характером взаємодії та природою компонентів.
- визначення кристалічної структури нових фосфідів РЗМ та нікелю та їх кристалохімічний аналіз.
- вивчення деяких фізичних властивостей окремих сполук.

Наукова новизна роботи. Вперше встановлені фазові рівноваги систем $\{La, Ce, Nd, Sm, Eu\}-Ni-P$ при 1070 К і 670 К в області 0-0.70 мол.ч. фосфору, побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану. Інші системи Ln-Ni-P досліджені на предмет утворення окремих сполук. Вперше виявлено існування 1 бінарної та 37 тернарних сполук, для 23 із них встановлено кристалічну структуру. Структури нових сполук належать до 19 структурних типів, 8 з яких є новими. Досліджено залежності опору та термоелектрорушійної сили від температури 5-ти тернарних фосфідів та Ln-спектр поглинання церію у сполуці $Ce_2Ni_{12}P_5$.

Наукова і практична цінність. Експериментальні дані, отримані в результаті проведеного дослідження, характеризують взаємодію

фосфору з рідкісноземельними металами церієвої групи та нікелем. Виявлені кристалохімічні особливості тернарних фосфідів РЗМ. Одержані експериментальні результати суттєво доповнюють неорганічну хімію фосфору, розширюють відомості про кристалохімічні закономірності фосфідів. Вони можуть бути використані як довідко вий матеріал в галузі матеріалознавства та при пошуку нових матеріалів.

Апробація роботи. Основні результати роботи викладені на Міжнародній науково-технічній конференції "Актуальні проблеми фундаментальних наук" (Москва 1991), 13 Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород 1992), VI нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів 1992), VI науково-технічному семінарі по фосфору "Наукові та матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Львів 1993), міжнародному семінарі з кристалохімії (Hirschegg, Австрія 1994 р.) та Eleventh International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wrocław, 1994, а також наукових конференціях Львівського держуніверситету ім. І.Франка (Львів 1991, 1992, 1993 р.).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 15 робіт.

Основні результати представлені до захисту:

- Ізотермічні перерізи діаграм стану систем {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P при 1070 К та 670 К в області 0-0,70 мол.ч. фосфору.
- Дані про кристалічні структури 47 сполук, які належать до 19 структурних типів, 8 з яких - нові.
- Електричні властивості деяких тернарних фосфідів.
- Виявлені кристалохімічні закономірності в структурах тернарних фосфідів РЗМ.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах {La,Ce,Nd,

Sm,Eu}-Ni-P, визначення кристалічної структури, вивчення фізичних властивостей та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно, згідно з вказівками наукового керівника. Досліди по поміру Ln- спектрів поглинання сполуки $Ce_2Ni_{12}P_5$ виконані д. фіз.-мат. наук Щербою І.Д на кафедрі рентгенометалофізики Львівського держуніверситету ім.І Франка і спільно обговорені.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних в роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 176 сторінках, містить 42 таблиці та 52 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 202 назви.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, ставиться мета і визначаються завдання досліджень.

У **другому розділі** зібрано та обговорено літературні дані про діаграми стану і кристалічну структуру сполук подвійних систем {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni, та {La,Ce,Nd,Sm,Eu,Ni}-P. Наведені раніше відомі кристалохімічні характеристики і описані структурні типи тернарних фосфідів РЗМ церієвої групи та нікелю.

Методика експериментальних досліджень описана у **третьому розділі**. Для виготовлення зразків використовували компактні метали такої чистоти (масові частки основного компоненту): РЗМ чистотою не менше 0,995; нікель електролітичний- 0,9996; червоний фосфор - 0,99989. З метою синтезу зразків для встановлення фазових рівноваг в досліджуваних системах ми використовували такі методи: зразки із вмістом фосфору 0-0,25 мол.ч. переплавляли в електродуговій печі із вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. При вмісті 0,25-0,33 мол. ч. фосфору зразки спікали в вакуумованих кварцевих ампулах при

поступовому (100 К за годину) збільшенні температури до 1070 К (зразки із вмістом до 0,33 мол.ч. РЗМ), або 670 К (зразки із вищим вмістом РЗМ). Після спікання при цих температурах зразки повільно охолоджували і переплавляли в електродуговій печі. При вмісті 0,33-0,70 мол.ч. фосфору, зразки лише спікали у вакуумованих кварцевих ампулах при температурі 1070 К. Маса зразків, які використовували для рентгенофазових досліджень складала 2 г. При приготуванні зразків у всіх випадках брали фосфор з незначним надлишком (0,02 г). Гомогенізуючий відпал проводили не менше 500 годин у вакуумованих кварцевих ампулах у муфельній печі при температурі 1070 К (для зразків із вмістом РЗМ до 0,33 мол.ч.) або 670 К (для зразків із вищим вмістом РЗМ); після відпалу зразки гартували у холодній воді не розбиваючи ампул. Для одержання монокристалів тернарних фосфідів РЗМ та нікелю використовували синтез із розплаву олова. Рентгенофазовий аналіз проводили порівнюючи порошкограми досліджуваних сплавів з порошкограмами відомих бінарних і тернарних сполук та чистих компонентів. Порошкограми знімали в камерах РКД- 57,3 (СгК-випромінювання). Кристалічну структуру досліджували методами монокристалу і порошку. На першому етапі монокристалного дослідження використовували методи Лауе, обертання (камера РКВ-86, МоК або СuК), фотографування оберненої ґратки (камера КФОР, МоК) і Вайсенберга (гоніометр РГНС-2, СuК-випромінювання). Інтенсивність відбить монокристалу вимірювали на дифрактометрах ДАРЧ-1, SIEMENS-P3, CAD-4 а інтенсивність відбить в методі порошку вимірювали на дифрактометрі ДРОН-3М (СuК_α-випромінювання). Питомий електроопір визначали двоохондовим методом, а диференційна термо-е.р.с. по відношенню до міді. Спектри поглинання одержані на рентгенівському спектрографі оригінальної конструкції кафедри рентгенометалофізи-

ки Львівського держуніверситету ім. І.Франка. Всі розрахунки виконано на ПК "Електроніка МС 0585" та IBM PC/AT за допомогою пакету програм CSD.

У четвертому розділі наведено результати досліджень потрійних систем {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P при 1070 К та 670 К; синтезу монокристалів тернарних фосфідів; вивчення кристалічних структур сполук, знайдених у цих і споріднених системах; дослідження деяких фізичних властивостей тернарних фосфідів.

Результати експерименту

Система La-Ni-P досліджена на 190 зразках в інтервалі концентрацій 0-0,75 мол.ч. фосфору при 1070 К (область 0-0,33 мол.ч. La) і при 670 К (0,33-1,00 мол.ч. La)(рис 1,а). Час відпалу не менше 800 годин. Підтверджено існування чотирьох раніше відомих фосфідів: LaNi_2P_2 , LaNiP , $\text{La}_3\text{Ni}_7\text{P}_3$, LaNi_5P_3 . Фосфід $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ в наших умовах синтезу не одержано. Крім вказаних сполук синтезовано ще 5 нових фосфідів і для трьох із них ($\text{LaNi}_{10}\text{P}_4$, $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$, $\text{La}_3\text{Ni}_{12}\text{P}_7$), методом монокристалу встановлено кристалічну структуру. Сполуку $\text{La}_3\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ виявлено в зразках, які не пройшли термічної обробки.

Система Ce-Ni-P досліджена на 220 зразках в інтервалі концентрацій 0-0,75 мол.ч. фосфору при 1070 К (область 0-0,33 мол.ч. Ce) і при 670 К (область 0,33-1,00 мол.ч. Ce) (рис 1,б). В системі при температурі дослідження підтверджено існування чотирьох раніше відомих фосфідів: CeNi_2P_2 , CeNiP , $\text{Ce}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ та $\text{Ce}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$. За наших умов синтезу ми не отримали фосфиду $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$. Крім раніше відомих фосфідів вперше виявлено 10 нових тернарних сполук, і для трьох із них ($\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$, $\text{Ce}_6\text{Ni}_{15}\text{P}_{10}$, $\text{Ce}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$) методом монокристалу повністю досліджено кристалічну структуру. Сполука $\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$, яка не відображена на ізотермічних розрізах діагра-

ми стану, отримана із зразків, що не пройшли термічну обробку, а також із розплаву олова.

Система Nd-Ni-P досліджена на 170 зразках при 1070 К (область 0-0,33 мол. ч. Nd) і при 670 К (область 0,33-1,00 мол.ч. Nd) (рис. 2, а). Гомогенізуючий відпал проводили не менше 800 годин. В процесі дослідження підтверджено існування раніше відомих сполук: NdNi_2P_2 , $\text{Nd}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, $\text{Nd}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, $\text{Nd}_3\text{Ni}_7\text{P}_5$ та $\text{Nd}_2\text{Ni}_7\text{P}_4$. Крім раніше відомих сполук отримано 7 нових фосфідів: $\text{Nd}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{30}$, $\text{Nd}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$, $\text{Nd}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$, $\sim\text{NdNi}_{11}\text{P}_5$, $\sim\text{Nd}_5\text{Ni}_{13}\text{P}_6$, $\sim\text{NdNi}_2\text{P}$. Методом синтезу із розплаву олова плавленого зразка складу $\text{Nd}_{0.18}\text{Ni}_{0.54}\text{P}_{0.28}$ при 1470 К одержано монокристали сполуки $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$

Система Sm-Ni-P досліджена на 180 зразках при 1070К (область 0-0,33 мол.ч. Sm) і при 670 К (0,33-1,00 мол.ч. Sm) (рис. 2,б). Підтверджено існування фосфідів: SmNi_2P_2 , SmNiP , $\text{Sm}_3\text{Ni}_7\text{P}_5$, $\text{Sm}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, $\text{Sm}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, SmNi_4P_2 . Крім раніше відомих сполук вперше виявлено 4 нових фосфідів: $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{41.6}\text{P}_{30}$, $\text{Sm}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$, $\sim\text{Sm}_5\text{Ni}_{13}\text{P}_6$, $\sim\text{SmNi}_2\text{P}$. Сполука $\text{Sm}_{15}\text{Ni}_{28}\text{P}_{21}$ існує лише в зразках які не пройшли термічної обробки.

Система Eu-Ni-P досліджена на 170 зразках (рис.3). Гомогенізуючий відпал проводили для зразків, що містять 0-0,25 мол.ч. Eu при 1070 К, а для зразків із більшим вмістом Eu при 670 К не менше 1000 годин. В системі Eu-Ni виявлено нову бінарну сполуку EuNi_2 . Нами підтверджені літературні дані про відомі раніше тернарні сполуки: EuNi_2P_2 , EuNi_5P_3 . Сполука $\text{Eu}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ нами не виявлена. Крім вказаних сполук отримано 9 нових фосфідів: EuNiP , $\text{Eu}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{30}$, $\text{Eu}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, $\text{Eu}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$, $\text{Eu}_2\text{Ni}_7\text{P}_4$, $\text{Eu}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$, $\sim\text{Eu}_5\text{Ni}_{13}\text{P}_6$, $\sim\text{EuNi}_{10}\text{P}_4$, $\sim\text{EuNi}_{11}\text{P}_5$.

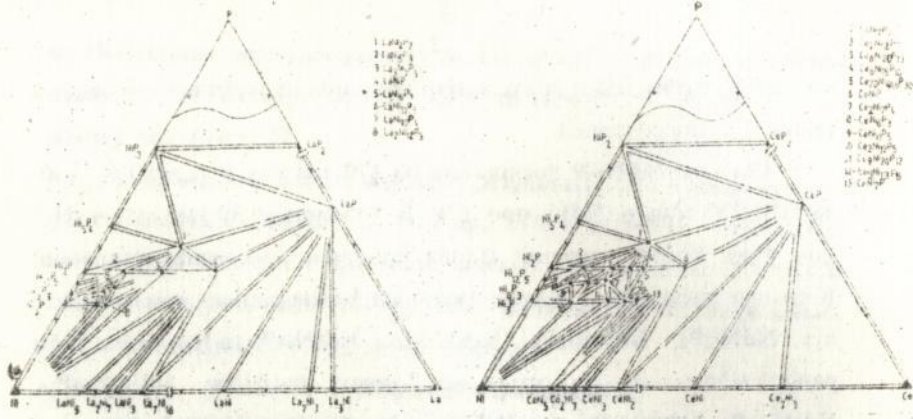


Рис. 1. Ізотермічні розрізи діаграм стану систем La-Ni-P(a) і Ce-Ni-P (б) при 1070 К (область 0-0,33 мол.ч. Ln) і при 670 К (0,33-1,00 мол.ч. Ln).

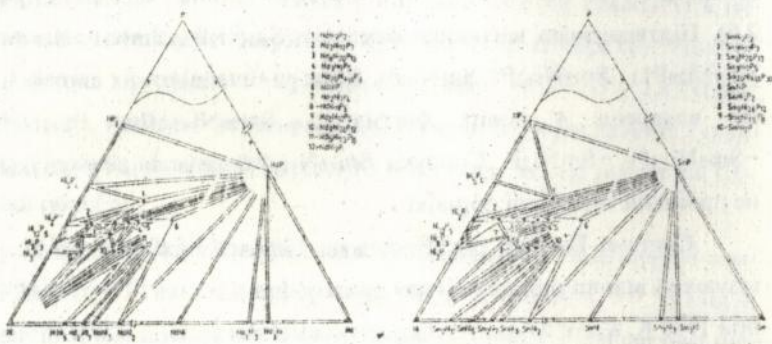


Рис. 2. Ізотермічні розрізи діаграм стану систем Nd-Ni-P (a) та Sm-Ni-P (б) при 1070 К (область 0-0,33 мол.ч. Ln) і при 670 К (0,33-1,00 мол.ч. Ln).

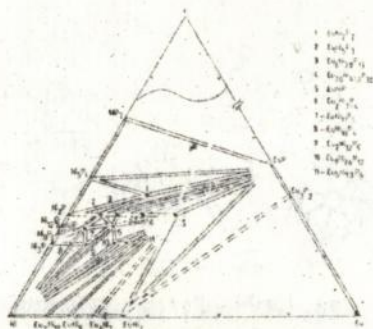


Рис. 3. Ізотермічний розріз діаграми стану системи Eu-Ni-P при 1070 К (область 0-0,25 мол.ч. Eu) і при 670 К (0,25-1,00 мол.ч. Eu).

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК.

В досліджених нами системах {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P вперше виявлено існування 1 бінарної та 37 тернарних сполук, для 23 із них встановлено кристалічну структуру. Структури нових сполук належать до 19 СТ, 8 із яких є новими і вперше встановлені автором. В зв'язку з тим, що усі нові СТ характеризуються великою кількістю атомів різного сорту, координати атомів та їх теплові параметри в авторефераті не наведені. Ці дані містить дисертаційна робота.

Структурний тип $La_3Ni_{12}P_7$ (рис.4). Структура визначена методом монокристалу: ПГ $Cmc2_1$, $Z=2$, $a=0.3806(3)$, $b=3.030(2)$, $c=1.0730(7)$, $R=0.038$ (дифрактометр ДАРЧ-і, MoK_{α} , 240 рефлексів hkl).

Структурний тип $La_2Ni_{12}P_5$ (рис.5): ПГ $P2_1/m$, $Z=2$, $a=1.0911(3)$; $b=0.3696(2)$; $c=1.3174(4)$; $\beta=108,02(2)^\circ$. $R=0,028$. Структура визначена методом монокристалу (дифрактометр ДАРЧ- 1, MoK_{α} , 1214 рефлексів hkl). Виявлені ізоструктурні сполуки $Ln_2Ni_{12}P_5$ (Ln-Ce,Pr,Nd,Eu).

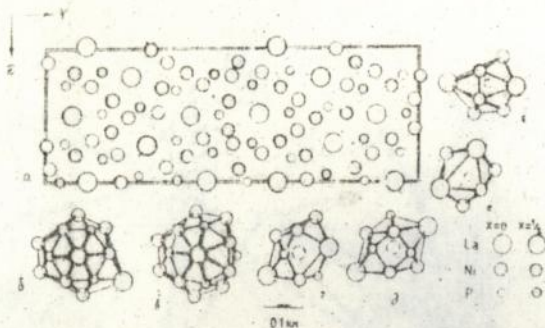


Рис. 4. Проекція структури $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ на площину YZ (а) та характерні КМ: б - $[\text{La}_1\text{La}_3\text{Ni}_{11}\text{P}_6]$, в - $[\text{La}_2\text{La}_2\text{Ni}_{14}\text{P}_7]$, г - $[\text{Ni}_3\text{La}_3\text{Ni}_6\text{P}_3]$, д- $[\text{Ni}_7\text{La}_2\text{Ni}_6\text{P}_3]$, е- $[\text{P}_3\text{La}_4\text{Ni}_5]$, є- $[\text{P}_4\text{La}_3\text{Ni}_7]$

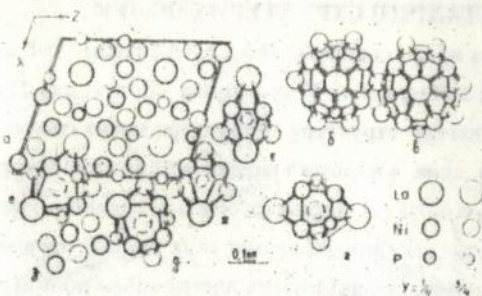


Рис. 5. Проекція структури $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ на площину XZ (а) та характерні КМ : б- $[\text{La}_1\text{La}_2\text{Ni}_{14}\text{P}_4]$, в- $[\text{La}_2\text{La}_2\text{Ni}_{14}\text{P}_7]$, г- $[\text{Ni}_1\text{La}_2\text{Ni}_7\text{P}_3]$, д- $[\text{Ni}_7\text{La}_2\text{Ni}_8\text{P}_2]$, е- $[\text{Ni}_9\text{La}_3\text{Ni}_5\text{P}_4]$, є- $[\text{P}_2\text{La}_3\text{Ni}_6]$, ж- $[\text{P}_3\text{La}_2\text{Ni}_7]$, з- фрагмент структури нікелю.

Структурний тип $\text{LaNi}_{10}\text{P}_4$ (рис.6). Структура визначена методом монокристалу: ПГ Pnma , $a=0,9310(9)$, $b=0,3706(5)$, $c=2,234(3)$, $R=0,038$, (дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α , 214 рефлексів hkl).

Структурний тип $\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$ ($x=0.5$) (рис.7). Структура виз-

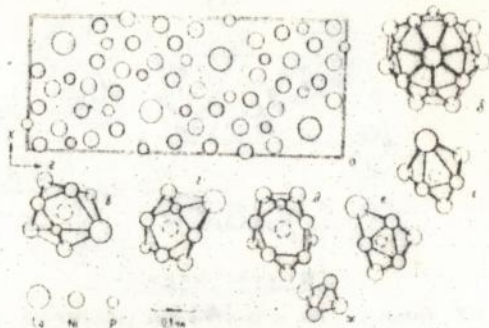


Рис. 6. Проекція структури $\text{LaNi}_{10}\text{P}_4$ на площину XZ (а) та характерні КМ: б- $[\text{LaLa}_2\text{Ni}_{14}\text{P}_7]$, в- $[\text{Ni}_6\text{La}_2\text{Ni}_7\text{P}_3]$, г- $[\text{Ni}_4\text{LaNi}_8\text{P}_3]$, д- $[\text{Ni}_5\text{Ni}_{11}\text{P}_4]$, е- $[\text{P}_2\text{LaNi}_8]$, є- $[\text{P}_3\text{La}_2\text{Ni}_7]$, ж- $[\text{PNi}_4]$.

начена методом монокристалу: ПГ $C2/m$, $a=2.4702(9)$, $b=0.3785(5)$, $c=1.01619(6)$, $\beta=105.2(2)^\circ$, $Z=8$, $R=0.067$ (дифрактометр Syntex P21, MoK_α , 508 рефлексів hkl).

Структурний тип $\text{Ce}_6\text{Ni}_{15}\text{P}_{10}$. Структура визначена методом монокристалу: ПГ $R\bar{6}_3/m$, $a=1.6637(5)$, $c=0.3878(1)$, $Z=2$, $R=0.042$, (монокристалний дифрактометр SIEMENS P3, MoK_α , 514 рефлексів hkl).

Структурний тип $\text{Ce}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$ (рис.8). Структура визначена методом монокристалу: ПГ $R\bar{6}m2$, $a=1.4260(10)$, $c=0.3863(3)$, $Z=1$, $R=0.069$; (дифрактометр SIEMENS P3, (MoK_α , 656 рефлексів hkl). Виявлені ізоструктурні сполуки $\text{Ln}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$ (Ln-Pr, Nd, Sm, Eu).

Структурний тип $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{41.6}\text{P}_{30}$ (рис.9). Структура визначена методом монокристалу: ПГ $R\bar{6}_3/m$, $a=2.0448(9)$, $c=0.3899(3)$, $Z=1$, $R=0.046$, (дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α , 237 рефлексів hkl. Виявлені ізоструктурні сполуки $\text{Ln}_{20}\text{Ni}_{42}\text{P}_{30}$ (Ln-Ce, Nd, Eu).

Структурний тип $\text{Tb}_{15}\text{Ni}_{26}\text{P}_{21}$ (рис. 10). Структура визначена методом монокристалу: ПГ $R\bar{6}_3/m$, $a=2.417(1)$, $c=0.3825(1)$, $R=0.044$, $Z=1$ (дифрактометр ДАРЧ-1, MoK_α , 261 рефлексів hkl). Виявлено ізо-

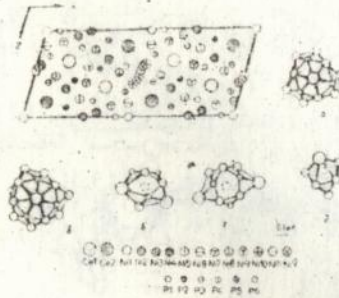


Рис. 7. Проекція структури $CeNi_{5-x}P_3$ ($x=0,1$) на площину XZ та характерні КМ: а - $[Ce1Ce_2Ni_{12}P_6]$, б - $[Ce_2Ce_2Ni_{14}P_7]$, в - $[Ni1Ce_3Ni_5P_4]$, г - $[Ni_5Ce_2Ni_8P_5]$, д- $[P1Ce_2Ni_7]$.

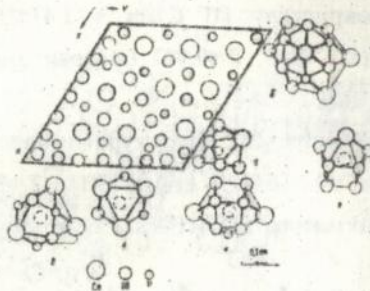


Рис.8. Проекція структури $Ce_9Ni_{26}P_{12}$ на площину XY (а) та характерні КМ : б- $[Ce1Ce_4Ni_{12}P_4]$, в- $[Ni_4Ce_6NiP_2]$, г- $[Ni_3Ce_2Ni_8]$, д- $[Ni_7Ce_4Ni_4P_4]$, е- $[Ni_6Ce_2Ni_{10}P]$, є- $[P_2Ce_2Ni_7]$.

структурну сполуку $Sm_{15}Ni_{28}P_{21}$

Фізичні властивості окремих тернарних сполук.

Експериментальний спектр поглинання Се у сполуці $Ce_2Ni_{12}P_5$ наведено на рис. 11. Наявність додаткового максимуму В свідчить про те що іони Се перебувають у валентно-нестабільному стані



Рис.9. Проекція структури $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{41.6}\text{P}_{30}$ на площину XY (а) та характерні КМ: б- $[\text{Sm}_1\text{Sm}_8\text{Ni}_6\text{P}_6]$, в- $[\text{Ni}_3\text{Sm}_6\text{P}_3]$, г- $[\text{Ni}_6\text{Sm}_4\text{Ni}_4\text{P}_4]$, д- $[\text{Ni}_7\text{SmNi}_{10}\text{P}_3]$, е- $[\text{Ni}_8\text{Ni}_{11}\text{P}_3]$, є- $[\text{P}_2\text{Sm}_6\text{Ni}_3]$.

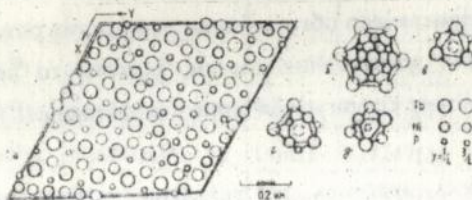


Рис. 10. Проекція структури $\text{Tb}_{15}\text{Ni}_{28}\text{P}_{21}$ на площину XY (а), та характерні КМ: б- $[\text{Tb}_4\text{Tb}_8\text{Ni}_6\text{P}_6]$, в- $[\text{Ni}_1\text{Tb}_6\text{P}_3]$, г- $[\text{Ni}_5\text{Tb}_4\text{Ni}_4\text{P}_4]$, д- $[\text{P}_5\text{Tb}_4\text{Ni}_5]$.

Питомий електроопір сполук $\text{Ln}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ (Ln-La, Ce, Pr, Nd, Eu) монотонно зростає із збільшенням температури. Значення абсолютної термо-е.р.с. для всіх фосфідів (за виключенням $\text{Eu}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ в інтервалі температур 80- 100 К) від'ємні і зростом температури зменшуються.

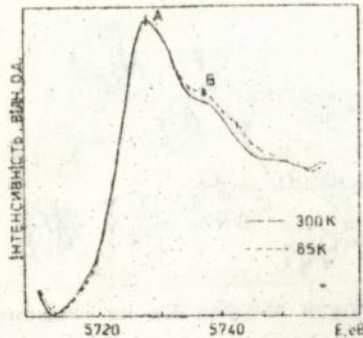


Рис.11 Рентгенівський L_{III} -спектр поглинання церію у сполуці $Ce_2Ni_{12}P_5$.

П'ятий розділ присвячено обговоренню отриманих результатів: проведено порівняння досліджених систем, розглянуто кристалохімічні особливості нових структурних типів і спорідненість їх з відомими структурами.

У досліджуваних системах не виявлено твердих розчинів значної протяжності і областей гомогенності у тернарних фосфідів. Більшість сполук утворюється при вмісті фосфору до 0,33 мол. ч. При заміні L_n кількість сполук дещо змінюється, хоча не так значно, як це спостерігали у системах $Tb-(Cr, Fe, Co, Ni, Cu)-P$ коли проходила заміна перехідного металу. Сполуки які утворюються у вивчених нами системах, при вмісті 0-0,50 мол.ч. P, належать до 2 класів структурних типів: 1- Сполуки із тригонально-призматичною координацією атомів фосфору (до цієї групи належать всі фосфіди із вмістом 0- 0,33 мол.ч. P включно). 2- Сполуки із тетрагонально-антипризматичною координацією атомів P (фосфіди СТ $CeGa_2Al_2$).

У потрійних системах L_n-Ni-P на ізоконцентраті 0,33 мол.ч. фосфору утворюється ряд сполук, для яких характерні спільні структурні особливості: атоми із найменшим радіусом у проєкції на пло-

Таблиця.

Кристаллографічні характеристики нових тернарних фосфілів
з відомими типами кристалічних структур.

Сполука	СТ	ПГ	a	b	c
Ce ₂₀ Ni ₄₂ P ₃₀	Sm ₂₀ Ni _{41.6} P ₃₀	P6 ₃ /m	2,0454(3)	---	0,3892(1)
Ce ₂ Ni ₇ P ₄	Nd ₂ Ni ₇ P ₄	Pnm2 ₁	0,3769(1)	0,9219(2)	0,0414(3)
Ce ₂ Ni ₁₂ P ₅	La ₂ Ni ₁₂ P ₅	P2 ₁ /m	1,0803(4)	0,3683(2)	1,3161(4)
				β=167,74(3)	
Nd ₂₀ Ni ₄₂ P ₃₀	Sm ₂₀ Ni _{41.6} P ₃₀	P6 ₃ /m	2,0750(4)	---	0,3898(9)
Nd ₂ Ni ₁₂ P ₅	La ₂ Ni ₁₂ P ₅	P2 ₁ /m	1,0816(7)	0,3677(2)	1,3142(5)
				β=107,7(3)	
Nd ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	Ce ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	P $\bar{6}$ ₂	1,4312(5)	---	0,3874(2)
Nd ₅ Ni ₁₉ P ₁₂	Sc ₅ Co ₁₉ P ₁₂	P $\bar{6}$ ₂	1,2458(7)	---	0,3834(8)
Sm ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	Ce ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	P $\bar{6}$ ₂	1,4247(3)	---	0,3847(2)
Sm ₁₅ Ni ₂₈ P ₂₁	Tb ₁₅ Ni ₂₈ P ₂₁	P6 ₃ /m	2,4535(8)	---	0,3880(7)
EuNiP	YbPtP	P $\bar{6}$ ₂	0,3939(1)	---	0,8175(2)
Eu ₂₀ Ni ₄₂ P ₃₀	Sm ₂₀ Ni _{41.6} P ₃₀	P6 ₃ /m	2,0675(8)	---	0,3947(6)
Eu ₆ Ni ₂₀ P ₁₃	Zr ₆ Ni ₂₀ P ₁₃	P $\bar{6}$	1,2765(2)	---	0,3799(1)
Eu ₂ Ni ₇ P ₄	Nd ₂ Ni ₇ P ₄	Pnm2 ₁	0,3743(3)	0,9214(5)	1,0390(6)
Eu ₂ Ni ₁₂ P ₅	La ₂ Ni ₁₂ P ₅	P2 ₁ /m	1,0783(4)	0,3666(2)	1,3207(3)
				β=107,82(2)	
Eu ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	Ce ₉ Ni ₂₆ P ₁₂	P $\bar{6}$ ₂	1,4236(3)	---	0,3840(8)

визначені площини перпендикулярну короткому періоду, утворюють слабо деформовану двохвимірну гексагональну сітку. Атоми в структурах розміщені у двох плоских сітках, що перпендикулярні осі шостого порядку і віддалені одна від другої на половину короткого періоду; всі структури можна розглядати як укладку з'єднаних ребрами триго-

нальних призм із атомів металів. Атоми фосфору (X-компоненту) центрують в тригональній призмі, причому P-P зв'язки відсутні; осі тригональних призм в структурах орієнтовані паралельно і співпадають з напрямком короткого періоду. Досліджені нами структури фосфідів $\text{Ce}_6\text{Ni}_{15}\text{P}_{10}$, $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{41.6}\text{P}_{30}$ і $\text{Tb}_{15}\text{Ni}_{28}\text{P}_{21}$ разом із структурами сполук Fe_2P , $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, $\text{Y}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$, $\text{Nd}_3\text{Ni}_7\text{P}_5$ утворюють гомологічний ряд, в якому склад кожного члена цього ряду описується формулою $R_{m(m-1)}M_{(m+1)(m+2)}X_{m(m+1)+1}$. У випадку деформації вихідної гексагональної сітки і з'єднання фрагментів складу $R_{m(m-1)/2}M_{(m+1)(m+2)/2}X_{m(m+1)+1/2}$ між собою у вигляді прямих чи зигзагоподібних ланцюгів, можуть появлятися структури ромбічної або моноклінної сингонії (LaCo_5P_3 , $\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$, YCo_5P_3). При зменшенні вмісту фосфору можливі два варіанти змін у структурах: 1- заміна фосфору на нікель у тригональних призмах блоків ряду $R_{m(m-1)/2}M_{(m+1)(m+2)/2}X_{m(m+1)+1/2}$ (структура типу $\text{Ce}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$); 2. Інший спосіб укладки тригональних призм, з утворенням нових композиційних фрагментів ($\text{La}_3\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, $\text{LaNi}_{10}\text{P}_4$, $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$).

Нами проведений аналіз міжатомних віддалей в сполуках систем $\{\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}\}$ -Ni-P. Середні міжатомні віддалі у структурах цих сполук практично рівні сумам атомних радіусів елементів. Однак у деяких випадках спостерігається скорочення величини міжатомних віддалей до 12 % від суми атомних радіусів компонентів що свідчить, очевидно, про наявність ковалентної складової у зв'язках цих сполук.

Порівняння об'ємів елементарних комірок тернарних фосфідів в рядах ізоструктурних сполук церієвої підгрупи дало змогу якісно оцінити валентний стан атомів РЗМ. Наявність мінімуму для сполук церію та максимуму у сполук європію може свідчити про змінну валентність Ce (3-4) та Eu (2-3). Це добре узгоджується з даними

ЛШ-спектроскопії для $\text{Ce}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$.

ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу вперше систематично досліджено взаємодію компонентів у потрійних системах $\{\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}\}\text{-Ni-P}$ в області 0-0,70 мол. ч. фосфору. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 1070 К (область 0-0,33 мол.ч. Ln, із Eu 0-0,25 мол.ч.), та 670 К (область 0,33 - 1,00 мол. ч. Ln, із Eu 0,25-1,00 мол.ч.). У досліджуваних системах існує 59 тернарних сполук, із них 34 виявлено вперше; для 23 сполук досліджуваних систем встановлена кристалічна структура.
2. Методом монокристалу встановлені нові типи кристалічної структури: $\text{LaNi}_{10}\text{P}_4$, $\text{La}_3\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, $\text{La}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$, $\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$ ($x=0,1$), $\text{Ce}_6\text{Ni}_{15}\text{P}_{10}$, $\text{Ce}_9\text{NiP}_{12}$, $\text{Sm}_{20}\text{Ni}_{41,6}\text{P}_{30}$, $\text{Tb}_{15}\text{Ni}_{28}\text{P}_{21}$.
3. Методом порошку встановлено кристалічну структуру двієї тернарних сполук: $\text{Ln}_2\text{Ni}_7\text{P}_4$ (Ln-Ce, Eu), $\text{Eu}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ і EuNiP , та однієї бінарної сполуки - EuNi_2 .
4. Досліджено залежність питомого електроопору і диференційної термо-електрорушійної сили від температури для 5 сполук $\text{Ln}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ (Ln- La, Ce, Pr, Nd, Eu) в інтервалі 78-350 К. Поміряно ЛШ-адсорбційні спектри для сполуки $\text{Ce}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ при 300 К та 85 К. Методом синтезу із розплаву олова вперше отримані монокристали сполук: $\text{CeNi}_{5-x}\text{P}_3$ ($x=0,1$) та $\text{Nd}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$.
5. Встановлено, що всі досліджені нами нові структурні типи належать до класу сполук із тригонально-призматичною координацією атомів Р. Збільшення вмісту фосфору приводить до зміни з'єднання фрагментів тригональних призм між собою.
6. Розглянено взаємозв'язок структур тернарних фосфідів нікелю і

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

РЗМ та їх спорідненість із іншими СТ бінарних і тернарних сполук. Проведено аналіз міжатомних віддалей в структурах тернарних фосфідів. Зроблено оцінку валентного стану атомів РЗМ в тернарних фосфідах рідкісноземельних металів церієвої групи та нікелю.

РОБОТИ ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кузьма Ю.Б., Чихрій С.И., Бабижецкий В.С. Взаимодействие редкоземельных и переходных металлов с фосфором. //Тез. докл. Актуальные проблемы фундаментальных наук. Москва. 1991. с.15.
2. Кузьма Ю.Б., Бабижецкий В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В. Синтез і кристалічна структура нових тернарних сполук фосфору з нікелем і рідкісноземельними металами // Тез. допов. 13 Української конференції з неорганічної хімії. Ужгород. 1992. С. 60.
3. Кузьма Ю.Б., Бабижецкий В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В. Новые тернарные фосфиды редкоземельных металлов цериевой группы и никеля. // Тез. докл. VI совещания по кристаллохимии неорганич. и коорд. соединений. Львов. 1992. с. 194.
4. Бабижецкий В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. Синтез и кристаллическая структура новых фосфидов $Ln_9Ni_{26}P_{12}$ (Ln- Ce, Pr, Nd, Eu). // Ж. Неорг. Химии. 1992. Т.37. Вып. 12. С. 2660-2662.
5. Бабижецкий В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. Новый фосфид $CeNi_{15-x}P_3$ ($x=0,1$) и его кристаллическая структура. // Кристаллография. 1992. Т.37. Вып. 4. С. 1024-1027.
6. Бабижецкий В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. Кристалічна структура нового фосфіду $La_3Ni_{12}P_7$. // Доповіді АН України. 1992. №9. С. 116-118.
7. Бабижецкий В.С., Кузьма Ю.Б., Чихрій С.И., Орищин С.В. Новый фосфид $LaNi_{10}P_4$ та його структура. // Доповіді АН України. 1992. №5. С.113-115

8. Бабіжецький В.С., Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. Взаємодія фосфору і нікелю з рідкісноземельними металами першої групи. // Тези доповідей VI наук.-техн. семінару по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук." Львів. 1993 р. С.57.
9. Бабіжецький В.С., Гореленко Ю.К., Михальський Я.Ф., Кузьма Ю.Б., Орищин С.В. Магнітні та електричні властивості фосфідів $La_2Ni_{12}P_5$ (Ln-La,Ce,Pr,Nd,Eu). // Тези доповідей VI наук.-техн. семінару по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук." 1993 р. С.68.
10. Чихрій С.И., Бабіжецький В.С., Орищин С.В., Аксельруд Л.Г., Кузьма Ю.Б. $Sm_{20}Ni_{41.6}P_{30}$ и $Tb_{15}Ni_{28}P_{21}$ - новые представители гомологической серии гексагональных структур. // Кристаллография. 1993. Т.38. Вып.4. с.262-265.
11. Бабіжецький В.С., Чихрій С.И., Орищин С.В., Кузьма Ю.Б. Синтез та структура нових фосфідів рідкісноземельних металів та нікелю. // Укр. Хім. Журн. 1993. Т.59. № 3. С.240-242
12. Kuz'ma Yu.B., Babizhet'sky V.S., Chykhriy S.I., Oryshchyn S.V. and Pecharsky V.K. Preparation and crystal structure of the $La_2Ni_{12}P_5$ and isotopic ternary lanthanoid-nickel phosphides. // Z. anorg. allg. Chem. 1993 B. 619.S.587- 593.
13. Бабіжецький В.С., Кузьма Ю.Б., Системи La-Ni-P и Ce-Ni-P. // Ж. Неорг. Хімії. 1994. Т.39. Вып 2. С.322-327.
14. Бабіжецький В.С., Кузьма Ю.Б. Нові сполуки системи Eu-Ni та їх кристалічна структура. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 1994. Вп.п. 33. С. 3-4.
15. Chykhriy S.I., Babizhetskyj V.S., Orychyn S.V., Kuz'ma Yu. B. Diagrams and new compounds ternary systems Ln-M-X (Ln= Rare Earth Metal; M-Fe,Ni,Cu; X-P,Sb,Bi). // Eleventh International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wroclaw. 1994.

P.91. P-82R(c).

SUMMARY

V.S.Babizhetskyy. Interaktion of cerium subgroup elements with nickel and phosphorus.

Thesis for obtaining PhD degree on speciality 02.00.01- inorganic chemistry, Lviv State University, Lviv, 1995.

15 papers presenting results of investigation of the ternary systems {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P are maintained. Isothermal sections of phase diagrams of {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P at 1070K (0.33. part of rare-earth element (RE)) and at 670K (0.33-1.00 at part of RE) have been built. One binary and 37 ternary compounds have been first synthesized, for 23 ternary compounds crystal structure has been solved. Electrical resistivity, differential thermo-electrical power and L_{III} -absorbtion spectra have been measured for $Ce_2Ni_{12}P_5$.

АННОТАЦИЯ

Бабижецкий В.С. Взаимодействие металлов цериевой группы с никелем и фосфором.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия, Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1995.

Защищается 15 научных работ, которые содержат результаты исследования взаимодействия в тройных системах {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P. Построены изотермические сечения диаграмм состояния {La,Ce,Nd,Sm,Eu}-Ni-P при 1070 К (0-0.33 мол. доли редкоземельного металла (РЗМ)) и 670 К (0.33-1.00 мол. доли РЗМ). Впервые синтезировано 1 бинарное и 37 тернарных соединений, для 23 из них определена кристаллическая структура. Исследована температурная зависимость удельного электросопротивления, дифференциальной термо-э.д.с.; измерены L_{III} -адсорбционные спектры для соединения $Ce_2Ni_{12}P_5$.

Ключові слова: ізотермічний переріз, фосфіди, кристалічна структура, фізичні властивості.

Підписано до друку 18.07.95. Формат 60x84/16. Папір друк. № 1.
Друк. офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.
Обл. вид. арк. 1,6. Тираж 100. Зап. 201.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.

286963

AB 32.808

AB 32.808