

На правах рукопису

ДМИТРІВ ГРИГОРІЙ СТЕПАНОВИЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК
В СИСТЕМАХ Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn),
Zn-Li-(Al,Sn)

02.00.01 - неорганічна хімія

Автореферат
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського державного університету ім. Івана Франка

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: доктор хімічних наук Павлюк В.В.

НАУКОВИЙ КОНСУЛЬТАНТ: доктор хімічних наук, проф. Бодак О.І.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

1. доктор хімічних наук, професор Переш Є.Ю.

(Ужгородський державний університет)

2. кандидат хімічних наук Сиса Л.В.

(Волинський державний університет ім. Лесі Українки)

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ: Фізико-механічний інститут НАН України ім. Карпенка (м. Львів)

Захист відбудеться "20" червня 1996 р. о 17¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03 по хімічних науках у Львівському державному університеті ім. Івана Франка (290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6)

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

Автореферат розіслано "17" травня 1996 р.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00753669 (-)

Вчений секретар
спеціалізованої ради

І.Р.Мокра



ВСТУП

Актуальність проблеми. Поряд із значним прогресом хімії полімерних матеріалів залишається багато таких областей виробництва, де роль металів є провідною. І в цих областях найперспективнішим є використання інтерметалічних сполук та сплавів на їх основі.

Вирішення проблеми цілеспрямованого синтезу матеріалів з новими напередзаданими комплексами характеристик можливе при нагромадженні та глибокому аналізі експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів. Основним методом вивчення умов утворення сполук залишається побудова діаграм стану, які відображають характер взаємодії компонентів.

До цього часу основою металургії легких металів залишаються сплави на основі алюмінію та магнію, які домінують в технологіях конструкційних матеріалів та транспортобудуванні. Однак сьогоdnішній день вимагає надання цим сплавам меншої густини, зберігання експлуатаційних якостей в широкому інтервалі температур, що може бути вирішене при комплексному легуванні літійом та напівметалами четвертої групи. Значне місце в технологіях корозійностійких матеріалів продовжує займати цинк. Перспективним стає використання в металургії кальцію. Надзвичайно важливе значення для електронних технологій та приладобудування мають напівпровідникові матеріали на основі напівметалів IV-I групи, завдяки своїм унікальним електричним, магнітним та оптичним властивостям. Дуже перспективними є матеріали на основі сплавів літійу з алюмінієм, цинком, силіцієм та іншими металами у виробництві сучасних хімічних джерел струму.

На сьогоdnішній день трьохкомпонентні системи за участю

металів II-ї та III-ї груп, Літій та р-елементів IV-ї групи залишаються ще мало вивченими, тому об'єктом цієї дисертаційної роботи є дослідження взаємодії компонентів у цих системах.

Мета роботи. Дослідження взаємодії компонентів в потрійних системах Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn), Zn-Li-(Al,Sn) та вивчення кристалічної структури синтезованих сполук.

Основні завдання роботи. :

- Побудова ізотермічних перерізів діаграм стану систем Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn), Zn-Li-(Al,Sn) при 470 К.
- Визначення кристалічної структури сполук, які утворюються в цих системах, та їх кристалохімічний аналіз.

Наукова та практична цінність. На основі результатів експерименту встановлено деякі закономірності взаємодії Магнію, Кальцію, Алюмінію та Цинку з Літієм та р-елементами IV-ї групи, що сприяє нагромадженню експериментальних даних про умови утворення тернарних сполук та їх кристалічну структуру в досліджених нами і споріднених до них системах. Отримані дані можуть служити вихідною інформацією при ідентифікації фаз під час синтезу нових матеріалів.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в системах Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn), Zn-Li-Sn в повному концентраційному інтервалі та завершено дослідження системи Zn-Li-Al, яка до цього часу залишалась вивченою частково. Для всіх систем побудовано ізотермічні перерізи при 470 К. Вперше виявлено існування 23 тернарних сполук. Для 14 з них повністю визначена кристалічна структура, розшифровано та описано 3 нових структурних типи, для 9

Інтерметалідів встановлена симетрія та визначено періоди гратки. Для однієї сполуки, відомої раніше, нами переуточнена кристалічна структура.

Апробація роботи. Основні результати роботи викладено на VI-ій нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), I-ій Українсько-австрійсько-швейцарській школі "Інтерметаліди. Синтез, структура властивості." (Львів, 1994), XI-ій міжнародній конференції з сполук перехідних елементів (Вроцлав, 1994), Науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання." (Львів, 1995), II-ій Українсько-австрійсько-швейцарській школі "Інтерметаліди. Синтез, структура властивості." (Львів, 1995), Міжнародній школі "Симетрія, як основа структурного аналізу" (Санкт-Петербург, 1995), наукових конференціях Львівського університету (Львів, 1993, 1994, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 робіт.

Основні положення представлені до захисту.

- результати дослідження взаємодії компонентів в системах $Mg-Li-Si$, $Ca-Li-(Si,Ge)$, $Al-Li-(Si,Ge,Sn)$; $Zn-Li-(Al,Sn)$;
- результати кристалохімічного аналізу структур досліджених ternарних сполук, серед яких 3 нових структурних типи;
- встановлені структурні особливості досліджених нових структурних типів інтерметалічних сполук.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах $Mg-Li-Si$, $Ca-Li-(Si,Ge)$, $Al-Li-(Si,Ge,Sn)$ та $Zn-Li-(Al,Sn)$, визначення кристалічної структури та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника та консультанта. Зломка монокрystalу

ZnLiAl виконувалась д-ром Степень-Дамм Ю. в Інституті низьких температур та структурних досліджень ПАН (Вроцлав, Польща); результати спільно обговорювались.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних в роботі літературних джерел. Дисертація викладена на 147 сторінках, містить 43 таблиці, 63 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 176 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обговорюється актуальність теми, ставиться мета та визначаються завдання досліджень.

В першому розділі зібрано літературні дані про діаграми стану подвійних систем, які оточують досліджені потрійні: Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn), Zn-Li-(Al,Sn) та кристалічні структури бінарних сполук; приведені дані про існуючі ізотермічні перерізи споріднених до досліджених систем та кристалічну структуру сполук, які в них утворюються; проведено класифікацію описаних інтерметалідів за систематикою П.І.Крип'якевича.

В другому розділі описано методику експериментального дослідження.

Для виготовлення сплавів використовували метали наступної чистоти: магній - 0,9991, кальцій - 0,995, алюміній - 0,9999, цинк - 0,9998, літій - 0,982, силіцій - 0,9999, германій - 0,9999, станум - 0,9998 масових часток основного компоненту.

Зразки масою 1 г виготовляли шляхом сплавлення шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Гомогенізуючий відпал проводився в танталових контейнерах, запая-

них в кварцеві ампули з попередньою евакуацією повітря в муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 470 К протягом 300-500 годин.

Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом, який використовували при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану досліджених систем (камери РКД-57.3, дифрактометр ДРОН-2.0). Вивчення структури сполук проводилось методами порошку (дифрактометри ДРОН-2.0 (FeK_α -випромінювання), ДРОН-3.0 (CuK_α -випромінювання), ДРОН-4.07 (CuK_α -випромінювання)), та монокристалу (камери РКВ-86, РКВ-86М, MoK - та CuK -випромінювання, РГНС-2, CuK -випромінювання, монокристальний дифрактометр КМ-4, MoK_α -випромінювання). Розрахунки при уточненні кристалічної структури сполук методом порошку проводились за допомогою комплексів програм CSD та DW3.2S, методом монокристалу - XTAI 3.2.

В третьому розділі приведені результати досліджень потрійних систем Mg-Li-Si , Ca-Li-(Si,Ge) , Al-Li-(Si,Ge,Sn) , Zn-Li-(Al,Sn) та визначення кристалічної структури сполук, які в них утворюються.

Діаграми фазових рівноваг

Система Mg-Li-Si досліджена на 86 зразках при 470 К (рис. 1). Підтверджено існування однієї сполуки і знайдено ще 3 інтерметаліди, для яких повністю визначено кристалічну структуру (табл.1).

Система Ca-Li-Si досліджена на 109 зразках при 470 К (рис. 1). Підтверджено існування 3 сполук, однак для CaLiSi_2 встановлена інша структура, ніж та, яка пропонувалась в літературі, що може бути наслідком поліморфного перетворення. Виявлено ще 4 нових інтерметаліди для 2 з яких повністю визначено кристалічну структуру (табл. 1).

Система Ca-Li-Ge досліджена на 122 зразках при 470 К (рис. 2). Підтверджено існування 3 сполук. Виявлено ще 8 нових інтерметалідів, для 4 з яких повністю визначено кристалічну структуру (табл. 1).

Система Al-Li-Si досліджена на 87 зразках при 470 К (рис. 2). Підтверджено існування 2 сполук. Виявлено ще 2 нових інтерметаліди, для 1 з яких повністю визначено кристалічну структуру (табл. 1).

Система Al-Li-Ge досліджена на 106 зразках при 470 К (рис. 3). Підтверджено існування 2 сполук. Виявлено ще 4 нових інтерметалідів, для 2 з яких повністю визначено кристалічну структуру (табл. 1).

Система Al-Li-Sn досліджена на 93 зразках при 470 К (рис. 3). Виявлено незначну розчинність Sn (до 5 ат.%) в бінарному алюмініді. Підтверджено існування 2 сполук, для 1 з яких повністю визначена кристалічна структура. Виявлено ще 1 новий інтерметалід, для якого визначено лише симетрію та періоди ґратки (табл. 1).

Система Zn-Li-Al досліджена на 128 зразках при 470 К (рис. 4). На перерізі 50 ат % Li виявлено значну розчинність Zn (до 25 ат.%) в бінарній сполуці $\text{Li}_{0,46-0,52}\text{Al}_{0,54-0,48}$, а також існування тернарної сполуки з широкою областю гомогенності. Підтверджено існування 2 сполук. При чому встановлено, що інтерметалід $\text{Zn}_{0,5-1,5}\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{1,5-0,5}$ ($x=0-0,06$) кристалізується не в структурному типі $\text{Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$, а в CuLiSi (табл. 1). Для твердого розчину та сполук з широкими областями гомогенності встановлені межі та порахована зміна періодів ґратки.

Система Ca-Li-Ge досліджена на 86 зразках при 470 К (рис. 4). Підтверджено існування сполуки $\text{Zn}_{1-2}\text{Li}_{3-2}\text{Sn}_{1+x}$

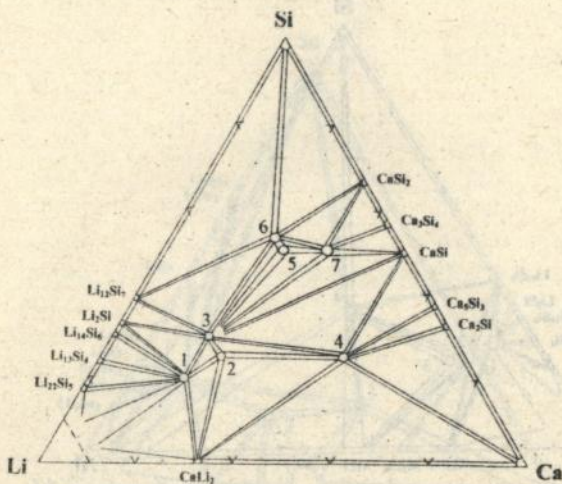
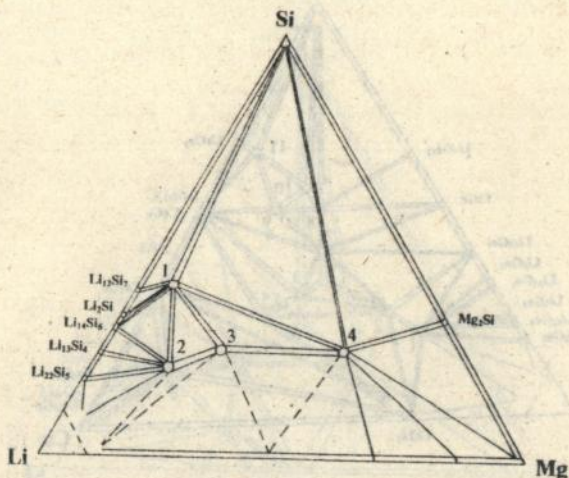


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Mg-Li-Si (а) та Ca-Li-Si (б) при 470 К (тут 1 далі номери сполук відповідають номерам сполук в табл. 1).

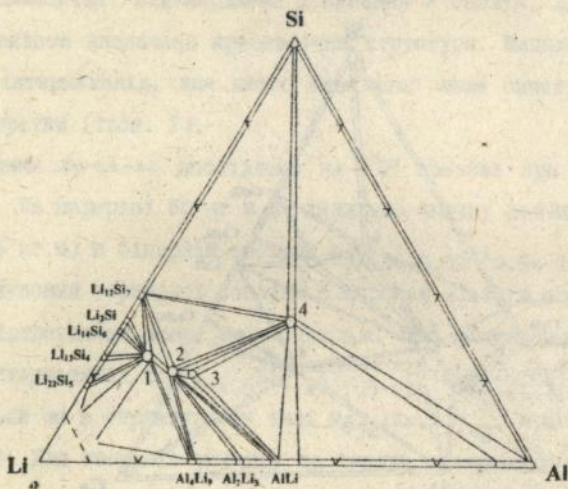
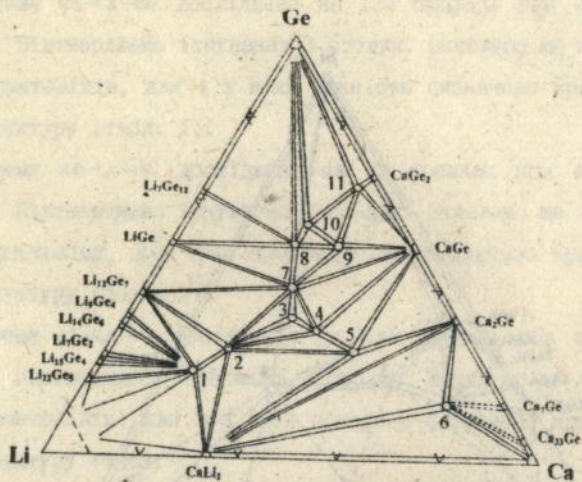


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ca-Li-Ge (а) та Al-Li-Si (б) при 470 К.

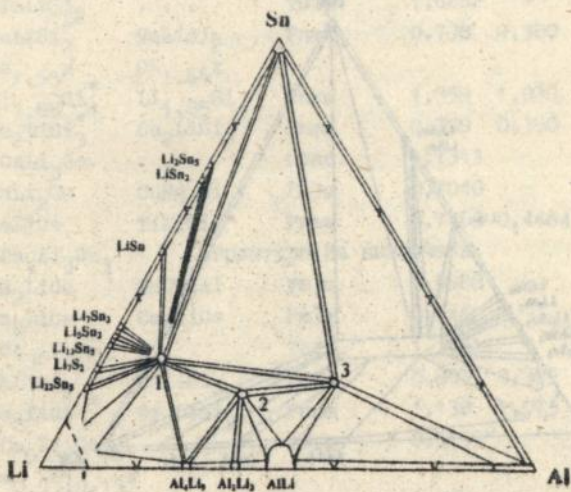
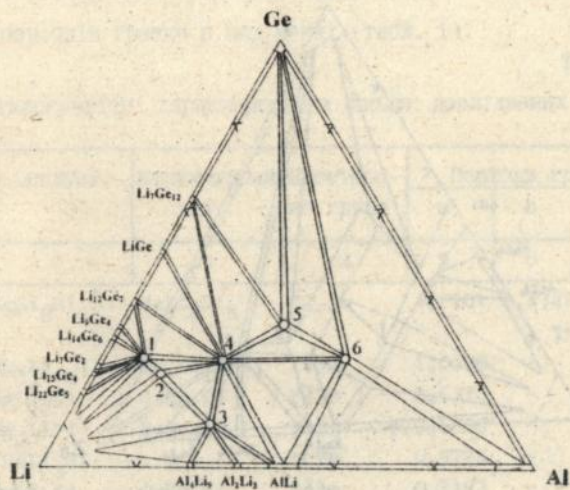


Рис. 3. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Li-Ge (а) та Al-Li-Sn (б) при 470 К.

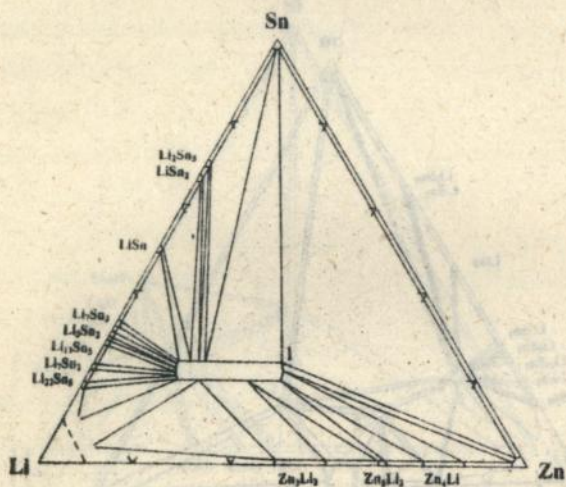
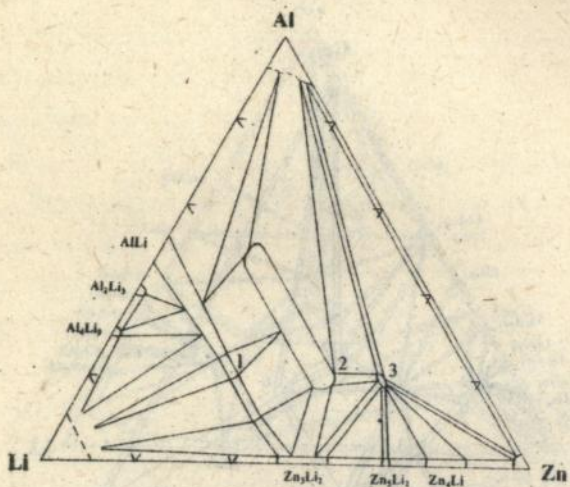


Рис. 4. Изотермичні перерізи діаграм стану систем Zn-Li-Al (а) та Zn-Li-Sn (б) при 470 К.

($x=0-0,05$), для якої визначено межі області гомогенності та зміну періодів ґратки в цих межах (табл. 1).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук досліджених систем

№ п/п	Сполука	Структурний тип	Просторо- ва група	Періоди ґратки		
				a	b	c
1	2	3	4	5	6	7
1	$MgLi_8Si_6^*$	$MgLi_8Si_6$	$P2_1/m$	1,2701	0,4347	1,0507 $\gamma=107,58^\circ$
2	$Mg_3Li_{12}Si_4$	$Mg_3Li_{12}Si_4$	$I\bar{4}3d$	1,0688	-	-
3	$MgLi_2Si$	$CuHg_2Ti$	$F\bar{4}3m$	0,6370	-	-
4	Mg_2LiSi	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0,6388	-	-
1	$\sim CaLi_3Si$. . .	тетр.	0,9724	-	0,7972
2	$CaLi_2Si$	$CuHg_2Ti$	$F\bar{4}3m$	0,7123	-	-
3	$\sim Ca_2Li_5Si_3$. . .	тетр.	1,1072	-	0,8708
4	Ca_2LiSi	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0,7139	-	-
5	$\sim CaLiSi_2$. . .	тетр.	1,6262	-	0,3779
5	$CaLiSi_2^*$	$CaLiSi_2$	$Pnma$	0,798	0,380	1,069
6	$Ca_{1,65}x$ $Li_{1,85}Si_4^*$	$Ca_{1,65}x$ $Li_{1,85}Si_4$	$Pnmm$	1,358	1,030	0,437
7	Ca_2LiSi_3	Ca_2LiSi_3	$Pnma$	0,798	0,380	1,069
1	$\sim CaLi_3Ge$. . .	гекс.	1,7313	-	0,5248
2	$CaLi_2Ge$	$CuHg_2Ti$	$F\bar{4}3m$	0,7040	-	-
3	$CaLiGe$	$TiNiSi$	$Pnma$	0,7469	0,4484	0,8539
4	$\sim Ca_4Li_3Ge_3$	структура не визначена				
5	Ca_2LiGe	$MnCu_2Al$	$Fm\bar{3}m$	0,6988	-	-
6	Ca_6LiGe	Ca_6LiGe	$Fm\bar{3}m$	0,9419	-	-
7	$\sim Ca_3Li_3Ge_4$. . .	тетр.	1,1922	-	0,764
8	$CaLiGe_2^*$	$CaLiSi_2$	$Pnma$	0,807	0,393	1,077
9	$Ca_2LiGe_3^*$	Ca_2LiSi_3	$Pnmm$	1,138	1,073	0,443
10	$\sim Ca_5Li_4Ge_{11}$. . .	тетр.	0,5155	-	1,3923
11	$Ca_{0,9}Li_{10,13}x$ $Ge_{1,97}$	$GaLiGe$	$P6_3mc$	0,398	-	1,019
1	$Al_{0,7}Li_{5,3}Si_2^*$	Na_3As	$P6_3/mmc$	0,4359	-	0,8136
2	$Al_3Li_{12}Si_4$	$Mg_3Li_{12}Si_4$	$I\bar{4}3d$	1,0620	-	-
3	$AlLi_3Si$	структура не визначена				
4	$AlLiSi^*$	$AlLiSi$	$F\bar{4}3m$	0,593	-	-

1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Al}_{0,7}\text{Li}_{*5,3}\text{Ge}_2$	Na_3As	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	0,4380	-	0,8162
2	AlLiGe	AlLiSi	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	0,5989	-	-
3	AlLi_2Ge	CuHg_2Ti	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	0,5975	-	-
4	Al_2LiGe	MnCu_2Al	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,5998	-	-
5	$\sim\text{Al}_2\text{Li}_9\text{Ge}_3$. . .	тетр.	0,6211	-	1,115
6	$\sim\text{Al}_3\text{Li}_6\text{Ge}$. . .	тетр.	0,8166	-	0,4424
1	$\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Sn}^*$	CaF_2	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	0,6576	-	-
2	AlLi_5Sn_2	AlLi_5Sn_2	$\text{P4}_2/\text{nm}$	0,6596	-	0,6502
3	$\text{Al}_5\text{Li}_3\text{Sn}_2$. . .	тетр.	0,9111	-	1,913
1	$\text{Zn}_{0,6-0,8}\text{Li}_x$			0,6257-	-	-
	$\text{Al}_{0,4-0,2}$	NaTl	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0,6213		
2	$\text{Zn}_{0,5-1,5}\text{Li}_{1+x}^x$			1,4017-	-	-
	$\text{Al}_{1,5-0,5}$	CuLiSi	$\text{Im}\bar{3}$	1,3904		
3	Zn_3LiAl	структура не визначена				
1	$\text{Zn}_{1-2}\text{Li}_{3-2}^x$			0,6307-		
	Sn_{1+x}	CuHg_2Ti	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	0,6449		

* - Літературні дані

Кристалічна структура сполук

Із всіх 39 знайдених сполук нами повністю встановлена кристалічна структура для 15 інтерметалідів і частково для 9; для 13 сполук, описаних раніше, підтверджена кристалічна структура. Усі сполуки, які були знайдені нами вперше і ті для яких нами переуточнена кристалічна структура кристалізуються в 8 структурних типах, 3 з яких є новими.

Структурний тип $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ - пр. гр. $\text{I}\bar{4}3\text{d}$, $a=1,0688(3)$ нм ($1,0620(4)$ нм для $\text{Al}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$). $Z=4$, $R=0,077$ ($0,074$ для $\text{Al}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$). Параметри атомів приведені в табл. 2. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ на площину XY і координатні многогранники (к.м.) атомів зображені на рис. 5. К.м. атомів Li - 13-вершинник, атоми Mg - деформований кубооктаедр, Si - деформований ікосаедр.

Параметри атомів в структурі сполуки $Mg_3Li_{12}Si_4$

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Mg	12(a)	3/8	0	1/4	2,3(5)
Li	48(e)	0,113(4)	0,148(4)	0,955(6)	3,0
Si	16(e)	0,2105(6)	0,2105(6)	0,2105(6)	1,8(3)

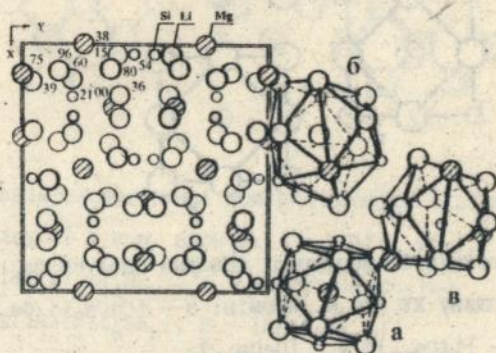


Рис. 5. Проекція елементарної комірки сполуки $Mg_3Li_{12}Si_4$ на площину XY і к.м. атомів: а - $[MgL_8Si_4]$, б - $[LiMg_2Li_8Si_3]$, в - $[SiMg_3Li_9]$.

Структурний тип Ca_6LiGe - пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=0,9419(3)$ нм, $Z=4$, $R=0,080$. Параметри атомів приведені в табл. 3. Проекція елементарної комірки сполуки Ca_6LiGe на площину XY і к.м. атомів зображені на рис. 6. К.м. для атомів всіх сортів є дванадцятивершинники, які можна розглядати як ромбододекаедри в яких відсутні атоми, що повинні були б знаходитись над і під центральним атомом.

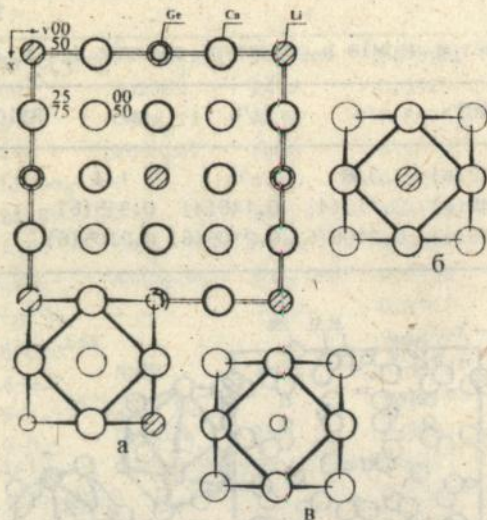


Рис. 6. Проекція елементарної комірки сполуки Ca_6LiGe на площину XY і к.м. атомів: а - $[\text{CaCa}_8\text{Li}_2\text{Ge}_2]$, б - $[\text{LiCa}_{12}]$, в - $[\text{GeCa}_{12}]$.

Таблиця 3.

Параметри атомів в структурі сполуки Ca_6LiGe

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Ca	24(d)	0	1/4	1/4	1,5(2)
Li	4(b)	1/2	1/2	1/2	2,0
Ge	4(a)	0	0	0	1,7(5)

Структурний тип AlLi_5Sn_2 - пр. гр. $F4_2/mnm$, $a=0,6596(3)$; $c=0,6502(2)$ нм, $Z=2$, $R=0,060$. Параметри атомів приведені в табл. 4. Проекція елементарної комірки сполуки AlLi_5Sn_2 на площину XY і к.м. атомів зображені на рис. 7. К.м. атомів всіх сортів є ідентичні - деформовані вздовж осі 4-го порядку ромбододекаедри.

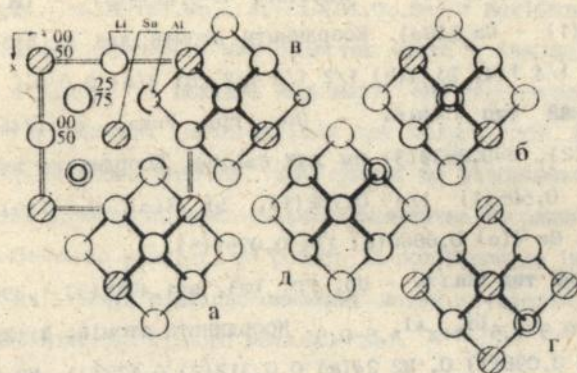


Рис. 7. Проекція елементарної комірки сполуки AlLi_5Sn_2 на площину XY і к.м. атомів: а - $[\text{AlLi}_{10}\text{Sn}_4]$, б - $[\text{Li}_1\text{Al}_2\text{Li}_8\text{Sn}_4]$, в - $[\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Li}_8\text{Sn}_4]$, г - $[\text{Li}_3\text{Al}_2\text{Li}_6\text{Sn}_6]$, д - $[\text{SnAl}_2\text{Li}_{12}]$.

Таблиця 4.

Параметри атомів в структурі сполуки AlLi_5Sn_2

АТОМ	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$V \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Al	2(a)	1/4	3/4	1/4	0,6(3)
Li1	2(b)	3/4	1/4	1/4	2,0
Li2	4(с)	1/4	1/4	1/4	2,0
Li3	4(г)	0	0	0	2,0
Sn	4(д)	1/2	1/2	1/2	1,0(2)

Структурний тип CuHg_2Ti - пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a=0,6370(2)$ нм для MgLi_2Si , ($a=0,5975(4)$) - AlLi_2Ge ; $a=0,7123(2)$ - CaLi_2Si ; $a=0,7040(3)$ - CaLi_2Ge . Координати атомів для MgLi_2Si : Mg 4(d) 3/4 3/4 3/4, Li1 4(b) 1/2 1/2 1/2, Li2 4(с) 1/4 1/4 1/4, Si 4(a) 0 0 0.

Структурний тип $MnCu_2Al$ - пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=0,6388(2)$ нм для Mg_2LiSi , ($a=0,5998(3)$ - Al_2LiGe ; $a=0,7139(2)$ - Ca_2LiSi ; $a=0,6988(1)$ - Ca_2LiGe). Координати атомів для Mg_2LiSi : Mg 8(c) 1/4 1/4 1/4, Li 4(b) 1/2 1/2 1/2, Si 4(a) 0 0 0.

Структурний тип $TiNiSi$ - пр. гр. $Pnma$, $a=0,7469(7)$, $b=0,4484(2)$, $c=0,8539(3)$ нм для $CaLiGe$. Координати атомів: Ca 4(c) 0,505(1) 1/4 0,702(1), Li 4(e) 0,261(9) 1/4 0,123(6), Ge 4(o) 0,6860(6) 1/4 0,0757(5).

Структурний тип $CuLiSi$ - пр. гр. $Im\bar{3}$, $a=1,4017(3)-1,3904(3)$ нм для $Zn_{0,5-1,5}Li_{1+x}Al_{1,5-0,5}$. Координати атомів: M1(Zn+Al) 12(e) 1/2 0,096(1) 0, M2 24(g) 0 0,312(2) 0,177(2), M3 24(g) 0,154(1) 0,094(2) 0, M4 48(h) 0,406(2) 0,191(2) 0,158(2), Li1 12(e) 1/2 0 0,196(1) Li2 16(f) 0,187(1) 0,187(1) 0,187(1), Li3 24(g) 0,302(2) 0 0,118(2).

Структурний тип $MnTi$ - пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=0,6257-0,6213$ для $Zn_{0,6-0,8}LiAl_{0,4-0,2}$.

В четвертому розділі проводиться обговорення результатів дослідження: розглядаються особливості взаємодії компонентів у досліджених та споріднених до них системах, аналізуються кристалічні структури сполук та види спорідненості між ними.

Досліджені системи відрізняються між собою за характером взаємодії компонентів, що пояснюється відмінностями в електронній будові та розмірним фактором. Так окреме місце займають системи на основі Цинку, в яких спостерігається утворення твердого розчину та сполук із значними областями гомогенності, особливо це стосується системи Zn-Li-Al, в якій Zn та Al є дуже близькими за своїми характеристиками. Серед інших досліджених систем окремо слід виділити системи на основі Кальцію. При незначному вмісті компоненту з міні-

маленьким радіусом (Si, Ge) взаємодія компонентів в системах Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn) є подібною: сполуки, які утворюються в цих областях часто є ізоструктурними (фази Гейслера та похідні від них). При збільшенні вмісту Si(Ge) в системах Ca-Li-(Si,Ge) все більше стає відчутний вплив розмірного фактору. Для сполук що утворюються в цих областях характерна тригонально-призматична координація атомів найменшого розміру, що робить їх подібними до інтерметалідів на основі рідкісноземелиних металів (аналогом РЗМ є Ca, аналогом перехідного металу - Li).

Серед тернарних сполук, які утворюються в досліджених системах, найбільш поширеними є фази Гейслера та похідні від них структури віднімання (структурні типи CuHg_2Ti , MnCu_2Al , AlLiSi_6 , NaTi , CaF_2). Два нових структурних типи також споріднені з цими фазами: AlLi_5Sn_2 є тетрагонально-деформованою похідною з незначною відмінністю періодів a і c , а для структури Ca_6LiGe в певному аспекті структура фаз Гейслера є структурною одиницею - $a' = a\sqrt{2}$. У системах на основі Магнію, Алюмінію та Цинку зустрічаються сполуки з ікосаедричною координацією атомів найменшого розміру. Серед цих структур - новий структурний тип $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ (надструктура до $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$), який розглядається як укладка деформованих ікосаедрів $[\text{SiMg}_3\text{Li}_9]$.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою методів рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів встановлено характер фізико-хімічної взаємодії компонентів в потрійних системах Mg-Li-Si, Ca-Li-(Si,Ge), Al-Li-(Si,Ge,Sn), Zn-Li-(Al,Sn) в повному концентраційному інтервалі. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 470 К. В

- темах виявлено існування 39 сполук, 23 з яких - вперше.
- За даними методів рентгеноструктурного аналізу визначена кристалічна структура 14 нових сполук. Вони кристалізуються в 7 структурних типах, 3 з яких є новими: AlLi_5Sn_2 (пр. гр. $P4_2/nnm$, $a=0,6596(3)$, $c=0,6502(2)$ нм), $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a=1,0688(3)$ нм), Ca_6LiGe (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=0,9419(3)$ нм) та 4 відомих раніше: CuHg_2Ti , MnCu_2Al , TiNiSi , NaTl .
 - Використовуючи методи рентгеноструктурного дослідження монокристалів переуточнено кристалічну структуру раніше відомого інтерметаліду $\text{Zn}_{0,5-1,5}\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{1,5-0,5}$ і встановлено, що він кристалізується в структурному типі CuLiSi , а не $\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$, як пропонувалося в літературі.
 - При аналізі взаємодії компонентів виявлено, що Mg та Ca в потрійних системах з Літієм та р-елементами IV групи поведуть себе по-різному, внаслідок впливу розмірного фактору, на відміну від елементів головної підгрупи III-1 групи: при концентрації x-компоненту до 25 ат. % кристалічні структури сполук, які утворюються в системах Mg-Li-Si та Ca-Li-{Si,Ge} характеризуються ромбододекаедричною координацією усіх атомів (виняток - $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$), аналогічно як 1 в системах Al-Li-{Si,Ge,Sn} (окрім сполук структурного типу Na_3As), (фази Гейслера та споріднені до них структури), а при збільшенні концентрації x-компоненту сполуки утворюються лише в системах Ca-Li-{Si,Ge}, при чому для них характерна тригонально-призматична координація атомів Si та Ge, що робить їх подібними до інтерметалідів рідкісноземельних металів.
 - Утворення тернарних сполук з широкими областями гомогенності та твердого розчину значної протяжності виявлено у

системах Zn-Li-(Al,Sn), що пов'язано з меншою відмінністю у характеристиках атомів.

6. На основі аналізу кристалічних структур сполук, які утворюються в досліджених системах та споріднених до них, встановлено, що вони за своїми кристалографічними характеристиками поділяються на 4 групи: сполуки кубічної сингонії з ромбододекадричною координацією атомів усіх розмірів (фази Гейслера), їх деформовані похідні та споріднені структури; сполуки кубічної сингонії з ікосаедричною координацією атомів найменшого розміру; сполуки ромбічної сингонії з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру та три-, тетра-, пента- чи гексагонально-призматичною координацією атомів проміжного чи найбільшого розміру; сполуки тригональної та гексагональної сингоній з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру та складними координаційними многогранниками, основним елементом яких є гексагональна призма, для атомів більшого розміру.

7. Виявлено види спорідненості між новими структурними типами, дослідженими нами, та відомими раніше. Структурний тип $AlLi_5Sn_2$ є тетрагонально-деформованою похідною від фаз Гейслера. Структурний тип Ca_6LiGe є надструктурою до типу Ca_7Ge і споріднений до фаз Гейслера, які можна розглядати як структурні одиниці нового типу ($a' = a\sqrt{2}$). Структурний тип $Mg_3Li_{12}Si_4$ є надструктурою до типу $Ca_{15}Si_4$, в якому правильна система точок 12(a) зайнята атомами Mg, а правильна система точок 48(e) - атомами Li.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Павлюк В.В., Бодак О.И., Дмитрив Г.С. Взаимодействие компонентов в системах Li-(Mg,Al)-Si. // Укр. хим. журн.

1992. Т.52. №9. С.735-737.

2. Павлюк В.В., Дмитрів Г.С., Бодак О.І. Фазові рівноваги у системі Li-Al-Ge при 470 К. // Докл. АН України. 1993. №3. С.84-86.
3. Павлюк В.В., Дмитрів Г.С., Бодак О.І. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Al-Sn при 470 К. // Докл. АН України. 1993. №7. С.73-75.
4. Павлюк В.В., Дмитрів Г.С., Бодак О.І. Кристаллическая структура соединений Li_2CaGe и $LiCa_2Ge$. // Неорган. материалы. 1993. Т.29. №5. С.725-726.
5. Павлюк В.В., Дмитрів Г.С., Бодак О.І. Кристаллическая структура соединения $LiCa_6Ge$. // Неорган. материалы. 1993. Т.29. №5. С.727-728.
6. Дмитрів Г.С., Павлюк В.В., Бодак О.І. Кристалічна структура сполуки $CaLiGe$. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 1994. Вип.33. С.26-29.
7. Павлюк В.В., Дмитрів Г.С., Стародуб П.К. Кристаллические структуры соединений систем Li-M-X (M=Mg, Al, X=Si, Ge, Sn). // Тезиси докладов VI совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Львов, 21-25 сентября 1992 г. С.210.
8. Pavlyuk V.V., Orainych I.M., Dmytriv G.S., Bodak O.I. Investigation of the Ce-Ni-Mg and Li-Zn-Sn Systems. // Eleventh International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wroclaw, July 5-8, 1994. P.105.
9. Дмитрів Г.С. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li-Zn-Al при 470 К. // Тези доповідей науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання". Львів, 26 травня 1995. С.108.
10. Dmytriv G.S., Pavlyuk V.V. Crystal Structure of The

Li_2CaSi and LiCa_2Si Compounds. // Sixth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. L'viv, September 26-29, 1995. P.70.

А Н Н О Т А Ц И Я

Дмитрив Г.С. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Mg-Li-Si , Ca-Li-(Si,Ge) , Al-Li-(Si,Ge,Sn) , Zn-Li-(Al,Sn) .

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Львовский государственный университет им. Ивана Франка, Львов, 1996.

Защита 10 работ, которые содержат результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах Mg-Li-Si , Ca-Li-(Si,Ge) , Al-Li-(Si,Ge,Sn) , Zn-Li-(Al,Sn) . Для всех систем построены изотермические сечения диаграмм состояния при 470 К. Обнаружено 39 тернарных соединений. Методами рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура 15 интерметаллидов.

Описано три новых структурных типа ИМС: $\text{Mg}_3\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ - пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a=1,0688(3)$ нм, $Z=4$, Ca_6LiGe - пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a=0,9419(3)$ нм, $Z=4$, AlLi_5Sn_2 - пр. гр. $P4_2/nm$, $a=0,6596(3)$, $c=0,6502(2)$ нм, $Z=2$.

S U M M A R Y

Dmytriv G.S. Phase equilibria and crystal structure of compounds in the Mg-Li-Si , Ca-Li-(Si,Ge) , Al-Li-(Si,Ge,Sn) , Zn-Li-(Al,Sn) systems.

10 scientific works which contain the results of the investigation of interaction of the components in the ternary systems Mg-Li-Si , Ca-Li-(Si,Ge) , Al-Li-(Si,Ge,Sn) , Zn-Li-(Al,Sn) are defended. Isothermal sections of the phase dia-

gram at 470K have been built for all systems. 39 ternary compounds are observed. The crystal structure of 15 intermetallic compounds have been determined by the X-ray methods.

3 new structure types of IMC have been described: $Mg_3Li_{12}Si_4$ - space group $I\bar{4}3d$, $a=1,0688(3)$ nm, $Z=4$, Ca_6LiGe - space group $Fm\bar{3}m$, $a=0,9419(3)$ nm, $Z=4$, $AlLi_5Sn_2$ - space group $R4_2/nmm$, $a=0,6596(3)$, $c=0,6502(2)$ nm, $Z=2$.

Ключові слова: ізотермічний переріз, діаграма стану, кристалічна структура, структурний тип, магній, кальцій, алюміній, цинк.

Підписано до друку 13.05.96. Формат 60x84/16. Папір друк.МІ.
Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.
Обл.-вид. арк. 1,7. Тираж 100. Замовлення 92.

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

486643

AB 35.009

AB 35.009