

Львівський державний університет ім. І.Франка

На правах рукопису

Опайнич Ігор Михайлович

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА
СПОЛУК В СИСТЕМАХ $\text{Ce-(Fe, Ni)}-\{\text{Mg, Zn}\}$ ТА Ce-Zn-Ge

02.00.01. - неорганічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1996



00753672 (U)

AB 35.010

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

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: доктор хімічних наук Павлюк В.В.

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

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

1. Доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник
Томашик В.М. (Інститут фізики напівпровідників НАН України,
м. Київ).
2. Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Завалій І.Ю. (Фізико-механічний інститут НАН України, м.
Львів).

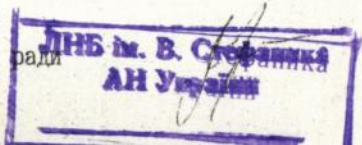
ПРОВІДНА УСТАНОВА: Державний університет "Львівська політех-
ніка", м. Львів.

Захист відбудеться "20" травня 1996 р. о 15¹⁵ год
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03. з
хімічних наук у Львівському державному університеті ім.
І.Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і
Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

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

Автореферат розіслано "17" травня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради



І.Р.Мокра

В С Т У П

Актуальність теми. З розвитком сучасної техніки і технології постає завдання пошуку матеріалів з якісно новими характеристиками. Особливе місце тут займають сплави на основі перехідних металів, леговані рідкісноземельними металами (РЗМ).

Сплави, до складу яких входять перехідні метали (М), РЗМ, елементи головних підгруп II-IV груп періодичної системи, характеризуються високою механічною міцністю і термічною стійкістю, володіють унікальними магнітними і електричними властивостями. Завдяки цьому вони застосовуються в машинобудуванні, електроніці, радіо- і електротехніці. Здатність до поглинання водню сполук систем РЗМ-перехідний метал відкриває перспективи застосування цих сплавів у генераторах водню. Можливо легування Zn та Mg сплавів систем РЗМ-М приведе до покращення адсорбції водню.

Незважаючи на те, що сплави з цинком та магнієм знайшли своє застосування в техніці, діаграми стану систем типу РЗМ-М-(Mg,Zn) залишаються у більшості випадків непобудованими, і природа хімічної взаємодії елементів у цих сполуках невідомою.

Дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури сполук в системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) та Ce-Zn-Ge дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів у системах даного типу і умови утворення та існування фаз, що буде цінною інформацією для пошуку нових перспективних матеріалів.

Мета роботи. Дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) та Ce-Zn-Ge, встановлення кристалічної структури тернарних інтерметалічних спо-

лук, що утворюються та їх кристалохімічний аналіз.

Основні завдання роботи:

- дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) та Ce-Zn-Ge при 470K;
- визначення кристалічної структури нових тернарних інтерметалідів з цинком та магнієм;
- встановлення кристалохімічних закономірностей у будові досліджених нових структурних типів.

Наукова новизна роботи. Вперше досліджено фазові рівноваги в системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) та Ce-Zn-Ge при 470K в повному концентраційному інтервалі та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану. Знайдено 23 тернарні сполуки і для 16 з них встановлено кристалічну структуру. Три інтерметаліди належать до нових структурних типів. Досліджено структуру однієї бінарної сполуки.

Наукова і практична цінність. Результати даного дослідження мають фундаментальне і прикладне значення. Отримані експериментальні результати дають можливість встановити певні особливості утворення фаз в системах $R_3M-M-(Mg,Zn)$ та $R_3M-X-Zn$. Вони можуть бути використані як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі кристалохімії і матеріалознавства, металургії і хімічної технології, а також як база даних для встановлення закономірностей утворення інтерметалічних сполук і пошуку нових матеріалів.

Апробація роботи. Звітна наукова конференція Львівського державного університету ім. І.Франка, Львів 1994 р.; XI Міжнародна конференція по сполуках перехідних елементів, Вроцлав (Польща) 1994 р.; Звітна наукова конференція Львівського державного університету ім. І.Франка, Львів 1995 р.
Трьохстороння українсько-австрійсько-швейцарська школа

"Інтерметалічні сполуки. Синтез структура і властивості", Львів 1995 р.; Науково-практична конференція "Львівські хімічні читання", Львів 1995 р.; VI Міжнародна конференція по кристалохімії інтерметалічних сполук, Львів 1995 р.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 8 робіт.

Основні положення представлені до захисту:

- результати дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах $\text{Ce}-(\text{Fe}, \text{Ni})-(\text{Mg}, \text{Zn})$ та Ce-Zn-Ge при 470К;
- встановлені особливості кристалічної структури тернарних інтерметалідів з цинком та магнієм;
- кристалохімічні закономірності у будові структури досліджених нових структурних типів.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню взаємодії компонентів в потрійних системах $\text{Ce}-(\text{Fe}, \text{Ni})-(\text{Mg}, \text{Zn})$ та Ce-Zn-Ge , визначення кристалічної структури та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника та консультанта. З'яомка монокристалів $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$, CeNi_2Zn , $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$, $\text{Ce}_4\text{Zn}_8\text{Ge}_{11-x}$ та CeMg_3 виконувалась д-р Черни Р. у Женевському університеті (Швейцарія); результати спільно обговорювались.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел. Вона викладена на 182 сторінках, містить 66 таблиць, 69 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 265 назв.

З М І С Т Р О Б О Т И

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

У першому розділі представлено літературні дані про діаграми стану подвійних систем $\text{Ce}-(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ge})$, $\text{Fe}-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{Ni}-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{Zn}-\text{Ge}$ і кристалічні структури бінарних сполук, які утворюються в цих системах. Також приведено відомості про дослідженість потрійних систем типу $\text{R}-\text{R}'-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{R}-\text{M}-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{R}-\text{X}-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{M}-\text{M}'-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{M}-\text{X}-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{X}-\text{X}'-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $\text{R}-\text{Mg}-\text{Zn}$, $\text{M}-\text{Mg}-\text{Zn}$ та $\text{X}-\text{Mg}-\text{Zn}$. Описано структурні типи тернарних інтерметалідів цинку та магнію, які найчастіше зустрічаються в описаних потрійних системах. Проведено аналіз взаємодії цинку та магнію з іншими компонентами у подвійних та потрійних системах а також особливостей кристалічних структур сполук.

У другому розділі описано методику експериментальних досліджень. Для виготовлення сплавів використовували метали наступної чистоти (масові частки основного компоненту): церій - 0.9997, нікель - 0.9999, залізо - 0.9998, германій - 0.9999, магній - 0.9998, цинк - 0.9998.

Зразки виготовляли сплавленням шихти, яка складалася із наважок чистих компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону при тиску 1.1 атм. Оскільки до складу сплавів входить легколетючий елемент Zn , то його давали в надлишку (не більше 0.5 мас. % в залежності від його вмісту в сплаві). Гомогенізуючий відпал проводили в вакуумованих кварцевих ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 470 К протягом 1500 годин.

Рентгенівський фазовий аналіз (камери РКД-57.3, CuK -випромінювання) був основним методом, який використовували при побудові ізотермічних перерізів діаграм стану досліджених систем. Вивчення кристалічної структури сполук про-

входилися методами монокристалу (камери РКВ-86, РКВ-86М (MoK- та CuK- випромінювання), РГНС-2 (CuK- випромінювання) автоматичні монокристалні дифрактометри STOE STAD14 та Philips PW1100 (MoK α - випромінювання)) та порошку (дифрактометр ДРОН-4.07 (CuK α - випромінювання) з покроковою реєстрацією дифракційної картини).

Розрахунки проводили на ЕОМ IBM PC/AT з допомогою комплексів програм XTAL3.2, DBW3.2S, LATCON, та TREOR90.

Третій розділ присвячено результатам дослідження трійних систем Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) та Ce-Zn-Ge при 470K і вивченню кристалічних структур сполук, знайдених у цих і в споріднених з ними системах.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Система Ce-Ni-Zn. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 470 K (рис.1) побудований на основі дослідження 99 сплавів в повному концентраційному інтервалі. В системі Ce-Ni-Zn знайдено 5 нових тернарних сполук (табл.1). На основі бінарних сполук CeNi₅, Ce₂Ni₇, CeNi₃, CeNi₂, CeNi, CeZn₅, CeZn виявлено утворення протяжних твердих розчинів заміщення.

Система Ce-Ni-Mg досліджена на 84 сплавах при 470 K в повному концентраційному інтервалі (рис.2). В системі Ce-Ni-Mg знайдено 4 нові тернарні сполуки (табл.1). На основі бінарних сполук CeNi₅, Ce₂Ni₇, CeNi₃, CeNi₂ виявлено утворення твердих розчинів заміщення.

Система Ce-Fe-Zn. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 470 K (рис.3) в повному концентраційному інтервалі побудований за даними рентгенофазового дослідження 72 сплавів. В системі Ce-Fe-Zn знайдено 2 нові тернарні сполуки (табл.1). Розчинність Zn у сполуці CeFe₂ становить 5 ат. %.

Система **Ce-Fe-Mg** досліджена на 62 сплавах. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 470 К в повному концентраційному інтервалі приведено на рис.4. В системі **Ce-Fe-Mg** знайдено 2 нові тернарні сполуки (табл.1). На основі бінарної сполуки $CeFe_2$ виявлено утворення твердого розчину заміщення. Розчинність **Mg** становить 5 ат. %.

Система **Ce-Zn-Ce**. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 470 К (рис.5) побудований на 68 сплавах в повному концентраційному інтервалі. В системі **Ce-Zn-Ce** знайдено 8 нових тернарних сполук (табл.1).

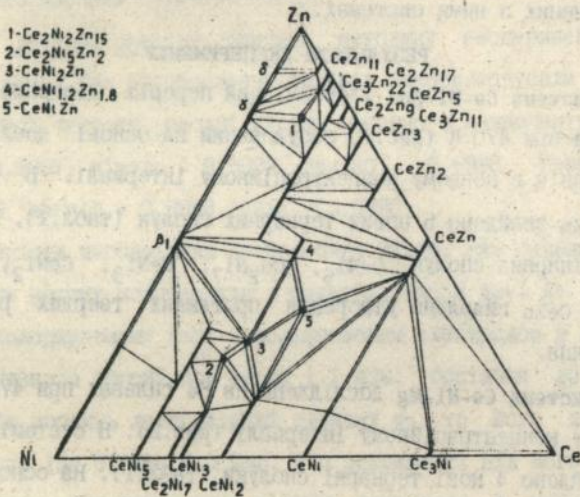


Рис.1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи **Ce-Ni-Zn** при 470 К.

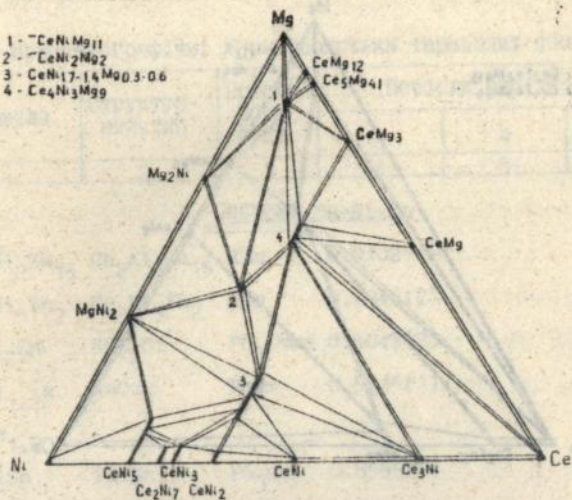


Рис.2. Изотермичний переріз діаграми стану системи Ce-Ni-Mg при 470 К.

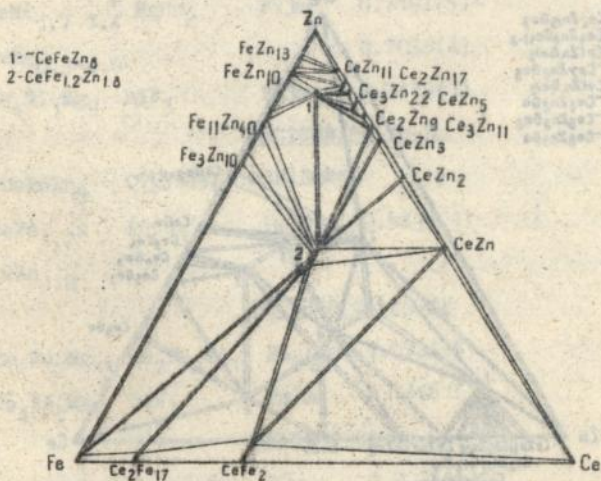


Рис.3. Изотермичний переріз діаграми стану системи Ce-Fe-Zn при 470 К.

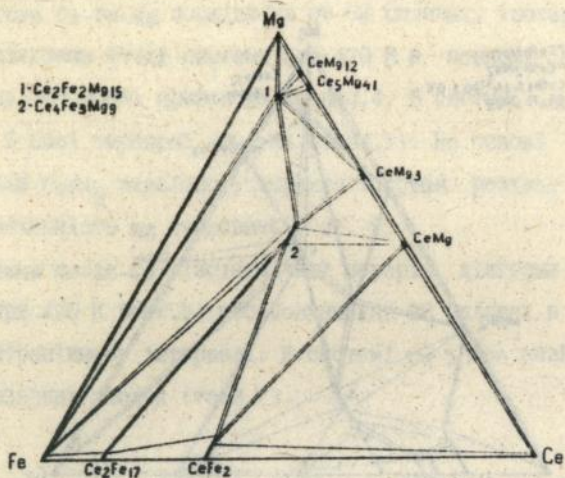


Рис.4. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Fe-Mg при 470 К.

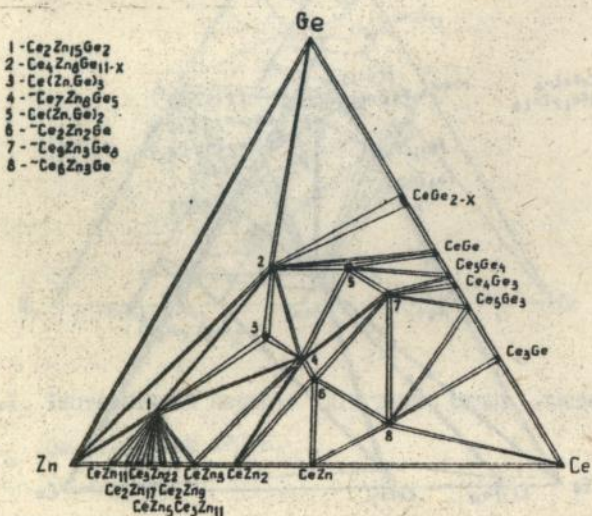


Рис.5. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ce-Zn-Ge при 470 К.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук

Формула	Структурний тип	Просторова група	Періоди решітки, нм		
			a	b	c
1	2	3	4	5	6

Система Ce-Ni-Zn

$Ce_2Ni_2Zn_{15}$	$Ce_2Al_2Co_{15}$	$R\bar{3}m$	0.9102(1)		1.3308(2)
$Ce_2Ni_5Zn_2$	$Ce_2Ni_5Zn_2$	$R\bar{3}m$	0.4945(2)		3.6777(1)
$CeNi_2Zn$	YRh_2Si	$P6_3/mmc$	0.5045(2)		1.6434(6)
$CeNi_{1.2} \times$ $\times Zn_{1.8}$	$AuCu_3$	$Fm\bar{3}m$	0.5415(1)		
$CeNiZn$	$YLiSn$	$P6_3mc$	0.8559(3)		0.7378(2)

Система Ce-Ni-Mg

$\sim CeNiMg_{11}$	структура невідома				
$\sim CeNi_2Mg_2$	структура невідома				
$CeNi_{1.7-1.4} \times$ $\times Mg_{0.3-0.6}$	$MgCu_2$	$Fd\bar{3}m$	0.7197(5)+ 0.7038(4)		
$Ce_4Ni_3Mg_9$	BiF_3	$Fm\bar{3}m$	0.7449(1)		

Система Ce-Fe-Zn

$\sim CeFeZn_8$	структура невідома				
$CeFe_{1.2} \times$ $\times Zn_{1.8}$	$AuCu_3$	$Fm\bar{3}m$	0.5415(1)		

Система Ce-Fe-Mg

$Ce_2Fe_2Mg_{15}$	$Ce_2Fe_2Mg_{15}$	$P6_3/mmc$	1.0324(5)		1.0280(4)
$Ce_4Fe_3Mg_9$	BiF_3	$Fm\bar{3}m$	0.74461(1)		

Система Ce-Zn-Ge

$Ce_2Zn_{15}Ge_2$	$Ce_2Al_2Co_{15}$	$R\bar{3}m$	0.9021(6)		1.3787(9)
$Ce_4Zn_8 \times$ $\times Ge_{11-x}$	$Ce_4Zn_8 \times$ $\times Ge_{11-x}$	$P4/nmm$	0.59468(6)		2.4740(3)

1	2	3	4	5	6
CeZn _{1.8} ^x	AuCu ₃	Pm $\bar{3}m$	0.5420(1)		
xGe _{1.2}					
\sim Ce ₇ Zn ₈ Ge ₅	структура невідома				
CeZn _{1.3} ^x	α -ThSi ₂	I4 ₁ /amd	0.4231(1)		1.4219(6)
xGe _{0.7}					
\sim Ce ₂ Zn ₂ Ge	структура невідома				
\sim Ce ₉ Zn ₃ Ge ₈	структура невідома				
\sim Ce ₆ Zn ₃ Ge	структура невідома				
<u>Інші системи</u>					
La ₂ Ni ₅ Zn ₂	Ce ₂ Ni ₅ Zn ₂	R $\bar{3}m$	0.5121(3)		3.7272(4)
Sm ₄ Fe ₅ Zn ₇	BiF ₃	Fm $\bar{3}m$	0.72462(6)		

КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК

В досліджених системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn). Ce-Zn-Ge та інших споріднених системах знайдено 23 тернарні сполуки і для 16 з них встановлено кристалічну структуру. Три інтерметаліди належать до нових структурних типів. Досліджено будову однієї бінарної сполуки. Нижче приведені дані для сполук з повністю уточненою кристалічною структурою.

Структурний тип Ce₂Ni₅Zn₂ (метод монокристалу) - пр. група R $\bar{3}m$, a=0.4945(2) нм, c=3.6777(4) нм, R=0.044. Координати і теплові параметри атомів: Ce1, 0 0 z, z=0.05012(4), B=1.02(5); Ce2, 0 0 z, z=0.14656(4), B=1.11(5); Zn1, 0 0 1/2, B=1.4(1); Zn2, 1/2 0 0, B=1.33(9); Ni1, 0 0 z, z=0.27795(8), B=1.04(9); Ni2, 0 0 z, z=0.38833(9), B=1.2(1); Ni3, x \bar{x} z, x=0.5001(3), z=0.10975(4), B=0.97(8). Проекцію елементарної комірки сполуки Ce₂Ni₅Zn₂ на площину XY та координатні многогранники атомів зображено на рис.6. В сис-

темі La-Ni-Zn знайдено ізоструктурну сполуку $\text{La}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$.

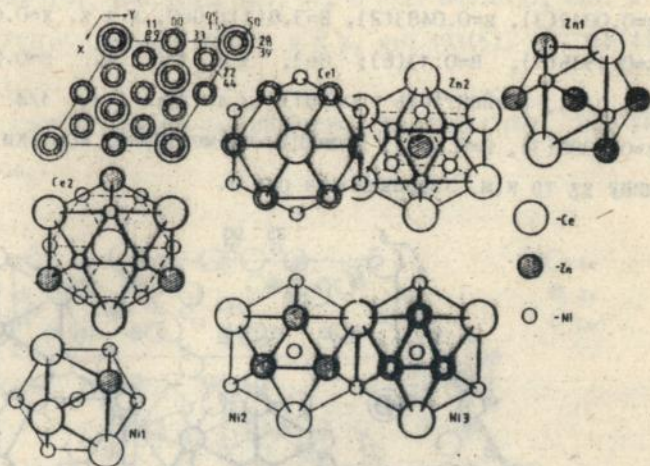


Рис.6. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$ на площину xy та координаційні многогранники атомів.

Структурний тип $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{Mg}_{15}$. (метод порошку) - пр. група $R\bar{6}_3/mno$, $a=1.0324(5)$ нм, $c=1.0280(4)$ нм, $R=0.0651$. Координати і теплові параметри атомів: $\text{Ce}1$, $0\ 0\ 1/4$, $B=0.4(1)$; $\text{Ce}2$, $1/3\ 2/3\ 3/4$, $B=0.4(1)$; Fe , $1/3\ 2/3\ z$, $z=0.11000(3)$, $B=0.8(3)$; $\text{Mg}1$, $1/2\ 0\ 0$, $B=0.9(3)$; $\text{Mg}2$, $x\ y\ 1/4$, $x=0.33333(2)$, $y=0.00000(2)$, $B=0.9(3)$; $\text{Mg}3$, $x\ 2x\ 0$, $x=0.16666(3)$, $B=0.9(3)$. Проекцію елементарної комірки на площину xy та к.м. зображено на рис.7.

Структурний тип $\text{Ce}_4\text{Zn}_8\text{Ge}_{11-x}$ ($x=1.02$) (метод монокристалу) - пр. група $R4/m\bar{m}$, $a=0.59468(6)$ нм, $c=2.4740(3)$ нм, $R=0.051$. Координати і теплові параметри атомів: $\text{Ce}1$, $3/4\ 1/4\ z$, $z=0.3556(4)$, $B=0.8(1)$; $\text{Ce}2$, $1/4\ 1/4\ z$, $z=0.1422(4)$, $B=0.5(1)$; $\text{Ce}3$, $1/4\ 1/4\ z$, $z=0.8574(4)$, $B=0.6(1)$; $\text{Zn}1$, $x\ x\ z$, $x=0.0074(3)$, $z=0.2472(5)$, $B=0.95(8)$; $\text{Zn}2$, $3/4\ 1/4\ z$,

$z=0.1861(5)$, $B=0.9(2)$; Zn3, $1/4 \ 1/4 \ z$, $z=0.3192(5)$, $B=0.3(2)$; Zn4, $1/4 \ 1/4 \ z$, $z=0.6919(5)$, $B=0.1(2)$; Ge1, $x \ x \ z$, $x=0.0012(3)$, $z=0.0483(2)$, $B=3.8(1)$; Ge2, $x \ x \ z$, $x=0.0419(3)$, $z=0.4515(1)$, $B=0.13(6)$; Ge3, $3/4 \ 1/4 \ z$, $z=0.0886(7)$, $B=4.2(5)$, (зайнятість позиції $0.49(2)$); Ge4, $1/4 \ 1/4 \ z$, $z=0.5888(3)$, $B=0.1(1)$. Проекцію елементарної комірки на площину xz та к.м. зображено на рис.8.

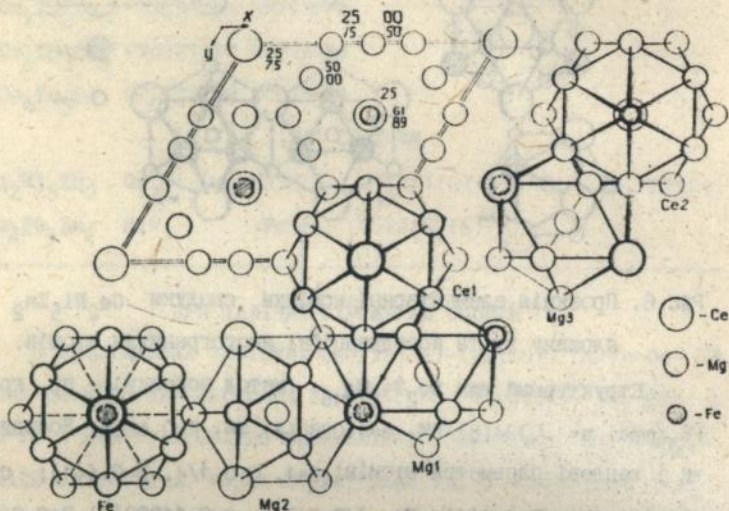


Рис.7. Проекція елементарної комірки сполуки $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ на площину xy та координаційні многогранники атомів.

Сполука $Ce_2Ni_2Zn_{15}$. Кристалічна структура сполуки досліджувалася методом монокристалу і порошку (стр. тип. $Ce_2Al_2Co_{15}$; пр. група $R\bar{3}m$; $a=0.9102(2)$ нм, $c=1.3308(5)$ нм, $R=0.118$ (метод монокристалу); $a=0.9080(3)$ нм, $c=1.394(3)$ нм, $R=0.084$ (метод порошку). Координати і теплові параметри атомів (метод монокристалу): Ce, $0 \ 0 \ z$, $z=0.3351(5)$, $B=0.2(1)$; Ni, $0 \ 0 \ z$, $z=0.0978(9)$, $B=0.7(4)$; Zn1, $1/2 \ 0 \ 1/2$, $B=0.7(3)$; Zn2, $x \ 0 \ 0$, $x=0.7058(8)$, $B=1.3(3)$; Zn3, $x \ x \ z$, $x=0.4977(5)$,

$z=0.1554(7)$, $B=1.1(2)$. Координати і теплові параметри атомів (метод порошку): Ce, $0\ 0\ z$, $z=0.3341(7)$, $B=0.7(2)$; Ni, $0\ 0\ z$, $z=0.1021(9)$, $B=0.9(3)$; Zn1, $1/2\ 0\ 1/2$, $B=1.0(3)$; Zn2, $x\ 0\ 0$, $x=0.713(2)$, $B=0.9(4)$; Zn3, $x\ \bar{x}\ z$, $x=0.493(5)$, $z=0.158(4)$, $B=1.1(4)$.

В системі Ce-Zn-Ge знайдено ізоструктурну сполуку $Ce_2Zn_{15}Ge_2$.

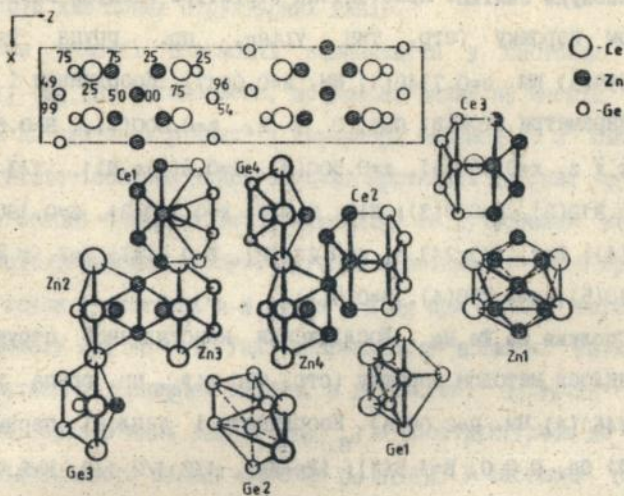


Рис.8. Проекція елементарної комірки сполуки $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ ($x=1.02$) на площину XZ та координаційні многогранники атомів.

Сполука $CeNi_2Zn$. Повне дослідження кристалічної структури сполуки проведено методом монокристалу (стр. тип YRh_2Si , пр. група $R\bar{6}_3/mno$, $a=0.5045(2)$ нм, $c=1.6434(6)$ нм, $R=0.032$). Координати і теплові параметри атомів: Ce1, $1/3\ 2/3\ 1/4$, $B=2.36(9)$; Ce2, $1/3\ 2/3\ z$, $z=0.03980(9)$, $B=1.49(5)$; Zn1, $0\ 0\ 0$, $B=1.6(1)$; Zn2, $0\ 0\ 1/4$, $B=1.8(2)$; Zn3, $2/3\ 2/3\ 3/4$, $B=2.1(2)$; Ni, $x\ 2\bar{x}\ z$, $x=0.1674(3)$, $z=0.12573(9)$,

$V=1.07(7)$.

Сполука $CeNi_{1.2}Zn_{1.8}$. Кристалічна структура сполуки визначена методом порошку (стр. тип $AuCu_3$, пр. група $Fm\bar{3}m$, $a=0.5417(2)$ нм, $R=0.0645$). Координати і теплові параметри атомів: Ce, 0 0 0, $V=0.3(3)$; (Ni+Zn), 0 1/2 1/2, $V=0.9(4)$.

В системах Ce-Fe-Zn та Ce-Zn-Ge знайдено ізоструктурні сполуки $CeFe_{1.2}Zn_{1.8}$ і $CeZn_{1.8}Ge_{1.2}$.

Сполука $CeNiZn$. Кристалічна структура сполуки визначена методом порошку (стр. тип $YLiSn$, пр. група $R\bar{6}_3mo$, $a=0.8559(3)$ нм, $c=0.7348(1)$ нм, $R=0.0917$). Координати і теплові параметри атомів: Ce1, 0 0 z, $z=0.000(7)$, $V=0.6(2)$; Ce2, $x \bar{x} z$, $x=0.561(5)$, $z=0.000(9)$, $V=0.6(3)$; Ni1, 1/3 2/3 z, $z=0.812(2)$, $V=0.9(3)$; Ni2, $x \bar{x} z$, $x=0.130(2)$, $z=0.180(3)$, $V=0.9(4)$; Zn1, 1/3 2/3 z, $z=0.219(2)$, $V=0.9(4)$; Zn2, $x \bar{x} z$, $x=0.170(5)$, $z=0.758(4)$, $V=0.9(3)$.

Сполука $Ce_4Fe_3Mg_9$. Дослідження кристалічної структури проводилося методом порошку (стр. тип BiF_3 , пр. група $Fm\bar{3}m$, $a=0.74461(1)$ нм, $R=0.0796$). Координати і теплові параметри атомів: Ce, 0 0 0, $V=1.5(1)$; (Fe+Mg), 1/2 1/2 1/2, $V=2.9(4)$; (Fe+Mg), 1/4 1/4 1/4, $V=3.2(3)$.

В системі Ce-Ni-Mg знайдено ізоструктурну сполуку $Ce_4Ni_3Mg_9$.

Сполука $CeZn_{1.5}Ge_{0.7}$. Дослідження кристалічної структури сполуки проводилося методом порошку (стр. тип $\alpha-ThSi_2$, пр. група $I4_1/amd$, $a=0.4231(1)$ нм, $c=1.4219(6)$ нм, $R=0.0839$). Координати і теплові параметри атомів: Ce, 0 3/4 1/8, $V=1.5(1)$; (Zn+Ge), 0 1/4 z, $z=0.4589(6)$, $V=2.9(4)$.

Сполука $CeMg_3$. Вперше методом монокристалу досліджено кристалічну структуру сполуки $CeMg_3$ (стр. тип BiF_3 , пр. група $Fm\bar{3}m$, $a=0.7448(1)$ нм, $R=0.019$). Координати і теплові па-

раметри атомів: Ce, 0 0 0, $V=0.0142(5)$; Mg1, $1/4 \ 1/4 \ 1/4$,
 $V=0.0194(9)$; Mg2, $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, $V=0.017(2)$.

У четвертому розділі обговорено результати експерименту: проведено порівняння досліджених систем між собою та з спорідненими, розглянуто особливості кристалохімічної будови досліджених тернарних сполук та виведено формули гомологічних серій для нових структурних типів.

При аналізі взаємодії компонентів у системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) встановлено, що заміна цинку на магній приводить до суттєвої різниці у характері взаємодії, а саме - відсутність ізоструктурних сполук, протяжних твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів та утворення меншої кількості тернарних сполук. Суттєві відмінності спостерігаються також у системах R-M-Zn та R-M-Mg при заміні перехідного металу (Ni на Fe). Так, наприклад, у системі Ce-Ni-Zn утворюється 5 тернарних сполук, а у системі Ce-Fe-Zn - 2 сполуки, одна з яких $(\text{CeFe}_{1.2}\text{Zn}_{1.8})$ є ізоструктурною до сполуки відповідного складу системи Ce-Ni-Zn. У системах Ce-M-Mg при заміні Ni на Fe також зустрічається лише одна ізоструктурна сполука $\text{Ce}_4\text{M}_3\text{Mg}_9$. Такі відмінності у досліджених системах, очевидно, зумовлені природою взаємодіючих компонентів, а саме їх електронною будовою, розміром атома, кристалографічними та термодинамічними параметрами. Наступним фактором впливу є характер взаємодії компонентів у подвійних системах, що обмежують досліджувані потрійні. Так, наприклад, у подвійних системах (Ni,Fe)-Zn здатність до заміщення перехідного металу цинком обумовлена незначною відмінністю розмірного фактора ($r_{\text{Ni}}=0.124$ нм; $r_{\text{Fe}}=0.126$ нм; $r_{\text{Zn}}=0.139$ нм), близькістю електронної будови (d-метали), але відмін-

ність у кристалохімічних характеристиках (Ni - кубічна гра-
нецентрована, Fe - кубічна об'ємцентрована, Zn - найщільні-
ше упакована гексагональна решітка) приводить до обмеження
заміщення. Ця закономірність спостерігається в потрійних
системах, де утворюються тверді розчини заміщення на основі
бінарних сполук. У подвійних системах {Fe, Ni}-Mg існує знач-
но більша різниця в характеристиках взаємодіючих атомів, що
приводить до відсутності розчинності Mg в Fe або Ni та змен-
шення протяжності твердих розчинів на основі бінарних сполук
у потрійних системах з церієм.

Аналізуючи структури знайдених інтерметалідів в систе-
мах Ce-M-(Mg, Zn) встановлено, що вони в основному кристалі-
зуються в структурних типах, які є надструктурами, або спо-
віднені до бінарних сполук систем РЗМ-перехідний метал. На-
приклад, $CeNi_2Zn$ (стр. тип YRh_2Si) є надструктурою до $CeNi_3$,
 $Ce_2Ni_2Zn_{15}$ (стр. тип $Ce_2Al_2Co_{15}$) - до Ce_2Zn_{17} (стр. тип
 Th_2Zn_{17}), $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ - до Th_2Ni_{17} , $Ce_2Ni_5Zn_2$ - до Er_2Co_7 .
Слід відмітити, що як в системах з Zn так і в системах з Mg
не утворюються сполуки з малим координаційним числом для
атомів, тобто відсутні тригональні призми, тетрагональні
антипризми, октаедри. Встановлено, що координація атомів Zn
та Mg у цих сполуках є подібною до координації перехідних
металів. Координаційні числа для атомів Zn, Mg, Ni, і Fe
рівні 12 (ікосаедри, кубооктаедри) або 14 (ромбододекаедри).
Для атомів Ce характерні великі многогранники з к.ч.=20 і
вище. З метою встановити, як себе поводить Zn в системах
РЗМ-Zn-X (де X - p-елементи) було досліджено систему Ce-Zn-
Ce. Дана система характеризується утворенням більшої кіль-
кості сполук, в структурах яких атом Zn проявляє себе як пе-
рехідний метал, а для атомів Ce характерна координація атома

меншого розміру.

При кристалохімічному аналізі сполуки $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ встановлено, що її структура базується на фрагментах структур α -Po та $BaAl_4$, які утворюють гомологічну серію, що описується загальною формулою $R_{m+n}M_{4m}X_{1+4n}$. Для сполуки $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ $l=6$, $n=4$, $m=4$. Із таких же фрагментів, але з іншим способом заповнення простору комірки, складається структура сполуки інтерметаліду UNi_2Si_3 . Для цієї сполуки $l=4$, $m=2$, $n=2$. Спосіб укладки фрагментів більш простих типів α -Po та $BaAl_4$ в структурах $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ та UNi_2Si_3 представлено на рис.9.

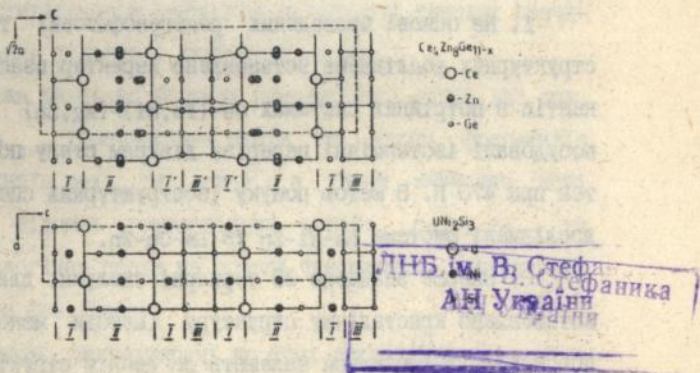


Рис.9. Спосіб укладки фрагментів більш простих типів α -Po та $BaAl_4$ в структурах $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ та UNi_2Si_3 (I - $BaAl_4$, II - деформований $BaAl_4$, III - α -Po, I' - деформований + дефектний $BaAl_4$, III' - деформований α -Po)..

Як відомо, структурний тип $CaCu_5$, який є поширеним для

сполук систем РЗМ-перехідний метал, а також фази Лавеса складу R_2X_4 ($MgZn_2$, $MgCu_2$ та їх надструктури відповідно Mg_2Cu_3Si , Mg_2Ni_3Si), можуть заповнювати простір складних структур із різним співвідношенням та способом укладки фрагментів RX_5 та R_2X_4 . В залежності від того, які вихідні типи викладають простір структури, може утворюватись чотири гомологічних серії. Кожна серія ділиться на дві вітки: гексагональну і ромбоєдричну. В досліджуваних системах нами знайдено сполуки складів $Ce_2Ni_5Zn_2$, $La_2Ni_5Zn_2$, які належать до ромбоєдричної вітки, гомологічна серія якої описується формулою $R_{2+n}M_{4+3n}X_{2n}$ ($n=2$). Із гексагональної вітки нами одержано сполуку складу $CeNi_2Zn$ (стр. тип YRh_2Si). Формула гомологічної серії $R_{2+n}M_{3+3n}X_{1+2n}$ ($n=1$).

В И С Н О В К И

1. На основі проведених рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень встановлено характер взаємодії компонентів в потрійних системах $Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn)$ і $Ce-Zn-Ge$, побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем при 470 К. З метою пошуку ізоструктурних сполук частково досліджені системи $La-Ni-Zn$ та $La-Cu-Zn$.

2. Вперше знайдено 23 тернарні сполуки; для 16 із яких встановлено кристалічну структуру (методи монокристалу та порошку). Їх структури належать до десяти структурних типів, три з яких не мають аналогів серед відомих сполук: $Ce_2Ni_5Zn_2$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a=0.4945(2)$ нм, $c=3.6777(1)$ нм), $Ce_2Fe_2Mg_{15}$ (пр. гр. $R\bar{6}_3/mnc$, $a=1.0324(5)$ нм, $c=1.0280(4)$ нм), $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ (пр. гр. $P4/nmm$ $a=0.59468(6)$ нм, $c=2.4740(3)$ нм), а сім є раніше відомими: $Ce_2Al_2Co_{15}$, YRh_2Si , $YLiSi$, $AuCu_3$, $MgCu_2$, BiP_3 , $\alpha-ThSi_2$.

3. Розшифрована кристалічна структура (метод монокрис-

талу) бінарної сполуки CeMg_3 (стр. тип VF_3 , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}m$, $a=0.7448(1)$ нм).

4. Проведено систематику потрійних систем з Mg та Zn. За природою компонентів потрійні системи можна поділити на такі групи: $R-R'-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $R-M-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $R-X-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $M-M'-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $M-X-(\text{Mg}, \text{Zn})$, $X-X'-(\text{Mg}, \text{Zn})$.

5. Встановлено, що за характером хімічної взаємодії у тернарних інтерметалідах цинк подібний до перехідних металів. Для нього, як і для d-елементів, характерне утворення координаційних многогранників типу ікоседр або ромбододекаедр з к.ч.=12 і 14. Для Mg найбільш характерне к.ч.=14.

6. При порівнянні вивчених систем з раніше дослідженими типу $R-M-X$ (X - p-елемент 4-го періоду), встановлено, що із зростанням відмінностей у електронній будові атомів від Zn до Ge спостерігається зменшення пртяжності твердих розчинів і збільшення кількості тернарних сполук.

7. Вперше виведено формулу гомологічної серії для сполуки $\text{Ce}_4\text{Zn}_8\text{Ge}_{11-x}$ (гомологічна серія на основі фрагментів структурних типів BaAl_4 та $\alpha\text{-Po}$), а також знайдено нові представники відомих гомологічних серій: $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{Zn}_2$ та CeNi_2Zn (гомологічна серія на основі фрагментів структурних типів CaCu_5 та фаз Лавеса).

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Опайнич І.М., Бодак О.І., Павлик В.В. Дослідження розрізу $\text{CeNi}_{2-x}\text{Mg}_x$ ($x=0-1.2$) в системі Ce-Ni-Mg при 670 К // Вісник Львів. ун-ту. 1994. Сер. хім. Вип.33. С.42-44.
2. Pavlyuk V.V., Opainych 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.

3. Opainyoh I.M., Pavlyuk V.V., Bodak O.I., Starodub P.K. Investigation of the Ce-Fe-Mg and Ce-Fe-Zn systems at 200°C // Sixth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 26-29 September 1995. Lviv, 1995. P.45.
4. Pavlyuk V.V., Opainyoh I.M., Bodak O.I. et al. Rhombohedral $Ce_2Ni_5Zn_2$ and Hexagonal $CeNi_2Zn$: the First Ternary Compounds from the Ce-Ni-Zn System // Acta Cryst. 1995. Sec.O. V.51. P.2464-2466.
5. Опайнич І.М., Кривуля Л.В. Кристалічна структура сполук $Ce_4Ni_3Mg_9$, $Ce_4Fe_3Mg_9$ та $Sm_4Fe_5Zn_7$ // Тези доповідей науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання" 26 травня 1995 року. -Львів: Вид-во ЛДУ, 1995. С.98.
6. Опайнич І.М., Павлюк В.В., Бодак О.І., Бедрій С.И. Нові тернарні інтерметаліди $CeNi_{1.2}Zn_{1.8}$ та $CeFe_{1.2}Zn_{1.8}$ // Тези доповідей науково-практичної конференції "Львівські хімічні читання" 26 травня 1995 року. -Львів: Вид-во ЛДУ, 1995. С.99.
7. Опайнич И.М., Павлюк В.В., Бодак О.И. Новые тернарные интерметаллиды со структурой типа VF_3 // Неорганические материалы. 1996. №2. С.178-179.
8. Pavlyuk V.V., Opainyoh I.M., Bodak O.I. et al. Crystal structure of cerium magnesium, $CeMg_3$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1996. V.211. P.220.

А Н Н О Т А Ц И Я

Опайнич И.М. Фазовые равновесия и кристаллическая структура соединений в системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) и Ce-Zn-Ce.

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

436646

Защищается 8 научных работ, которые содержат результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) и Ce-Zn-Ge. Построены изотермические сечения диаграм состояния тройных систем Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) и Ce-Zn-Ge при 470 К. Впервые синтезировано 23 тернарных соединения для 16 из которых определена кристаллическая структура. Структуры соединений принадлежат к десяти структурным типам, три из которых: $Ce_2Ni_5Zn_2$, $Ce_2Fe_2Mg_{15}$, $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ не имеют аналогов среди известных соединений.

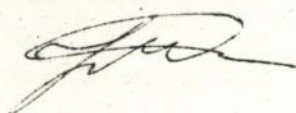
S U M M A R Y

Orainych I.M. Phase equilibria and crystal structure of compounds in the systems Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) and Ce-Zn-Ge.

Dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences on a speciality 02.00.01 - inorganic chemistry, L'viv state university, L'viv, 1996.

8 scientific works, which contain results of research of components interaction in the ternary systems Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) and Ce-Zn-Ge, are defended. Isothermal sections of the phase diagrams of ternary systems Ce-(Fe,Ni)-(Mg,Zn) and Ce-Zn-Ge at 470 K are build. 23 new ternary compounds were discovered. Crystal structure of 16 compounds wer determined. The crystal structure of compounds belong to ten structure types, three of which: $Ce_2Ni_5Zn_2$, $Ce_2Fe_2Mg_{15}$, $Ce_4Zn_8Ge_{11-x}$ have no analogues among known compounds.

Ключові слова: діаграма стану, ізотермічний переріз, кристалічна структура, структурний тип, цинк, магній, церій, перехідні метали.



Підписано до друку 07.05.96. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.

Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.

Обл.-вид. арк. 1,7. Тираж 100. Замовлення 90.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету

Ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.