

хелатів є утворення іон-молекулярних асоціатів з однозарядними катіонами. Спектри у негативній області реєстрації іонів малоінформативні. Гексахлорзаміщений клатрохелат не утворює катіонів ні шляхом окиснення, ні за рахунок асоціації. Але, на відміну від клатрохелатів з донорними замісниками, він дає інформативний спектр у негативній області реєстрації іонів, де спостерігається продукт його одноелектронного відновлення  $M^-$ . Показано можливість застосування тетрафенілборатів лужних металів в якості матриць та іон-утворюючих добавок для MALDI MS, що є ефективним для дослідження речовин, які важко іонізуються. Розроблено методику для MS досліджень металокомплексів з акцепторними замісниками із застосуванням йон-утворюючих реагентів.

**SUMMARY** The peculiarities of ionization process of macrobicyclic tris-dioximates of iron (II) considering the influence of substituents have been emerged by MALDI mass spectroscopy technique. It was found that the cationic complex is ionized by heterolytic dissociation of the ion pair. The formation of the molecular ion by one-electron oxidation to  $M^+$  is characteristic for clathrochelates with donor substituents. For di-halogen substituted clathrochelates the main process is the formation of ion-molecular associates with single-charged cations. The spectra of negative ions are not informative. Hexahalogen-substituted clathrochelates do not form cations neither by oxidation nor by association. But unlike clathrochelates with donor substituents, they have informative spectra in the range of negative ions, where one-electron reduction products  $M^-$  are registered. We developed technique for MS study of metal complexes with acceptor substituents using ionizing additives and showed the possibility of application of tetraphenylborates salts of alkali metals as matrices and ionizing additives for MALDI MS for the study of hardy-ionized compounds.

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

Поступила 17.03.2011

УДК 546.28.72.667:548.3

## О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tm—Fe—Si ПРИ 800 °С

Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Tm—Fe—Si побудовано при 800 °С методами рентгенівського фазового та структурного аналізів. Встановлено, що бінарна сполука  $Tm_2Fe_{17}$  зі структурою типу  $Th_2Ni_{17}$  характеризується областю гомогенності 10.5—12.5 % ат. Tm. Часткове заміщення пар атомів  $Fe_2$  атомами Tm приводить до збільшення параметру  $a$  елементарної комірки та зменшення параметру  $c$ . Визначено, що розчинність Si в сполуці  $Tm_2Fe_{17}$  становить 15 % ат. вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm. Межі твердих розчинів на основі інших бінарних сполук систем Tm—Fe та Tm—Si не перевищують 5 % ат. Вісім тернарних

© О.І. Бардін, М. Дашкевич, Б.Д. Белан, М.Б. Маняко, Л.Б. Коваль, Р.Є. Гладішевський, 2011

1. Варзацький О.А., Волошин Я.З., Ткаченко Е.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 3. -С. 65—66.
2. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R. // Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties. -Amsterdam: Elsevier, 2002.
3. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Belov A.S. et al. // Inorg. Chem. -2008. -**47**, № 6. -P. 2155—2161.
4. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Palchik A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2006. -**359**, № 2. -P. 553—569.
5. Варзацький О.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Иваново, 2006.
6. Vincenti M., Irico A. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**214**, № 1. -P. 23—36.
7. Wang P., Ohanessian G., Wesdemiotis S. // Ibid. -2008. -**269**, № 1-2. -P. 34—45.
8. Mayeux C., Tammiku-Tau J., Massi L. et al. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. -2009. -**20**, № 9. -P. 1912—1924.
9. Gal G., Pierre-Charles Maria, Massi L. et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2007. -**267**, № 1-3. -P. 7—23.
10. Toshihiro Fujii // Mass Spectrom. Rev. -2000. -**19**, № 3. -P. 111—138.
11. Guangdi Wang, Cole R.B. // Anal. Chem. -1998. -**70**, № 5. -P. 873—881.
12. Juan Zhang, Knochenmuss R., Stevenson E. // Int. J. Mass Spectrom. -2002. -**213**, № 2-3. -P. 237—250.
13. Neubert H., Kevin A. Knights, Yolanda R. et al. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 22. -P. 8297—8303.
14. Ping Xiang, Yiming Lin, Peng Li et al. // J. Appl. Polymer Science. -2007. -**105**, № 2. -P. 859—864.
15. Sung-Seen Choi, Hye Min Lee, Soonmin Jang et al. // Int. J. Mass Spectrom. -2009. -**279**, № 1. -P. 53—58.
16. Jurg M. Daniel, Sebastian D. Friess, Sudha Rajagopalan et al. // Ibid. -2002. -**216**, № 1. -P. 1—27.
17. Грень А.И., Мазена А.В., Ракипов И.М. и др. // Масс-спектрометрия. -2008. -**5**, № 3. -С. 203—210.

сполук утворюються у системі Тм—Fe—Si при 800 °С. Кристалічну структуру сполуки ТмFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (тип ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>) визначено рентгенівським методом порошку, а структуру сполук ТмFe<sub>0,57(3)–0,47(5)</sub>Si<sub>2</sub> (тип CeNiSi<sub>2</sub>) і Тм<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub> (тип Sc<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>) — методом монокристалу.

*ВСТУП.* На сьогодні повністю побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану таких потрійних систем із рідкісноземельними металами (РЗМ), силіцієм і перехідними металами триади феруму: Sc—{Fe,Co,Ni}—Si, Y—{Fe,Co,Ni}—Si, La—{Fe,Co,Ni}—Si, Ce—{Fe,Co,Ni}—Si, Nd—Ni—Si, Gd—{Fe,Ni}—Si [1], Tb—{Fe,Co}—Si [2, 3]. Системи з участю інших РЗМ досліджувались лише на предмет утворення інтерметалічних сполук. Вивчення взаємодії компонентів у системі Тм—Fe—Si при 800 °С є продовженням систематичних досліджень систем РЗМ—перехідний метал—силіцій.

Подвійні системи, що оточують досліджувану потрійну, вивчені повністю [4—6]. У системі Fe—Si утворюється сім бінарних сполук: Fe<sub>1,72</sub>Si<sub>0,28</sub> (структурний тип (СТ) CsCl), Fe<sub>3</sub>Si (СТ BiF<sub>3</sub>), Fe<sub>2</sub>Si (СТ Ni<sub>2</sub>Al), Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), FeSi (СТ FeSi), FeSi<sub>2</sub> (метастабільна, СТ CaF<sub>2</sub>) та Fe<sub>0,92</sub>Si<sub>2</sub> (BTM, СТ Fe<sub>0,92</sub>Si<sub>2</sub>). При взаємодії тулію з силіцієм утворюються три бінарні сполуки: ТмSi<sub>1,67</sub> (СТ AlB<sub>2</sub>), ТмSi (СТ CrB) та Тм<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). Згідно з діаграмою стану [5] у системі Тм—Fe існують такі сполуки: Тм<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>), Тм<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> (СТ Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>), ТмFe<sub>3</sub> (СТ PuNi<sub>3</sub>) та ТмFe<sub>2</sub> (СТ MgCu<sub>2</sub>). Система Тм—Fe—Si досліджувалась багатьма авторами на предмет утворення сполук [7, 8]. Крім цього, взаємодія компонентів у системі Тм—Fe—Si при 800 °С у повному концентраційному інтервалі вивчалась авторами роботи [9]. Відповідно до [7, 9] у системі утворюються сполуки ТмFe<sub>10</sub>Si<sub>2</sub> (СТ ThMn<sub>12</sub>), ТмFe<sub>4,42</sub>Si<sub>1,52</sub> (СТ ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>), Тм<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4,9</sub> (СТ Sc<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>4,9</sub>), Тм<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Si<sub>9</sub> (СТ Yb<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Si<sub>4,5</sub>), ТмFe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (СТ CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>), Тм<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (СТ U<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>), Тм<sub>2,4</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>7</sub> (СТ Ho<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>), ТмFe<sub>0,33</sub>Si<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>), Тм<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (СТ Hf<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>), Тм<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub> (СТ Sc<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>), Тм<sub>3</sub>FeSi<sub>3</sub> (СТ Sc<sub>3</sub>NiSi<sub>3</sub>).

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для синтезу сплавів системи Тм—Fe—Si масою 2 г використано компактні метали: Тм (>99,8 % мас.), Fe (99,99 % мас.) та Si (99,9999 % мас.). Зразки виготовляли сплавленням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері аргону, очищеного титановим гетером. Відпал сплавів проводили при 800 °С у вакуумованих кварцевих ампулах; час відпалу становив 336 год. Відпалені сплави загартовували в холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Основним методом дослідження був рентгенівський фазовий аналіз [10]. Порошкограми (дебаєграми) отримували в камерах типу РКД-57.3 (проміння CrK). Для повного визначення кристалічної структури методом порошку використано масиви дифракційних даних, одержаних на автоматичному дифрактометрі HZG-4a (проміння FeK<sub>α</sub>) та ДРОН-2.0М (проміння FeK<sub>α</sub>) з наступним уточненням параметрів структури методом Рітвельда за допомогою програми DBWS-9807 [11]. Перший етап дослідження монокристалу проводили фотографічними методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK). Експериментальні масиви відбить для другого етапу досліджень отримували на монокристальному дифрактомері КМ-4 CCD. Розрахунки проводили за допомогою програм SHELX-97 [12] та WinCSD [13]. Для графічного зображення структур використовували програму ATOMS [14].

*РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.* З метою перевірки літературних відомостей та одержання еталонних рентгенограм бінарних сполук проведено рентгенографічне дослідження шести сплавів систем Тм—Fe та Тм—Si. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що сполука Тм<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> при 800 °С характеризується змінним складом та існує в області 10,5—12,5 % ат. Тм (рис. 1, а, б) [15]. Сплав складу Тм<sub>14,5</sub>Fe<sub>85,5</sub> є двофазним і містить, крім основної фази зі структурою типу Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, 39 % мас. фази зі структурою типу Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> (рис. 1, в). Результати уточнення структури сполуки Тм<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> для сплаву Тм<sub>10,5</sub>Fe<sub>89,5</sub> подано в табл. 1, 2. Вакансії (16 %) у положенні 2b атомів Тм компенсуються парами атомів Fe в положенні 4e.

Графік зміни параметрів елементарної комірки в області гомогенності сполуки Тм<sub>2-x</sub>Fe<sub>17+2x</sub> приведений на рис. 2.

У системі Тм—Si нами підтверджено існування бінарних сполук Тм<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (СТ Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, *a* = 0,82664(3), *c* = 0,61890(5) нм, *R*<sub>p</sub> = 0,0911), ТмSi (СТ CrB, *a* = 0,41813(3), *b* = 1,03406(6), *c* = 0,37743(2) нм, *R*<sub>p</sub> = 0,1240) та ТмSi<sub>1,74</sub> (СТ AlB<sub>2</sub>, *a* = 0,37680(1), *c* = 0,40702(2) нм, *R*<sub>p</sub> = 0,0970).

Еталонні рентгенограми бінарних сполук системи Fe—Si були отримані раніше [2].

Система Тм—Fe—Si вивчалась на 104 подвійних і потрійних сплавах. Згідно з діаграмою фазових рівноваг, у системі Тм—Fe—Si при 800 °С

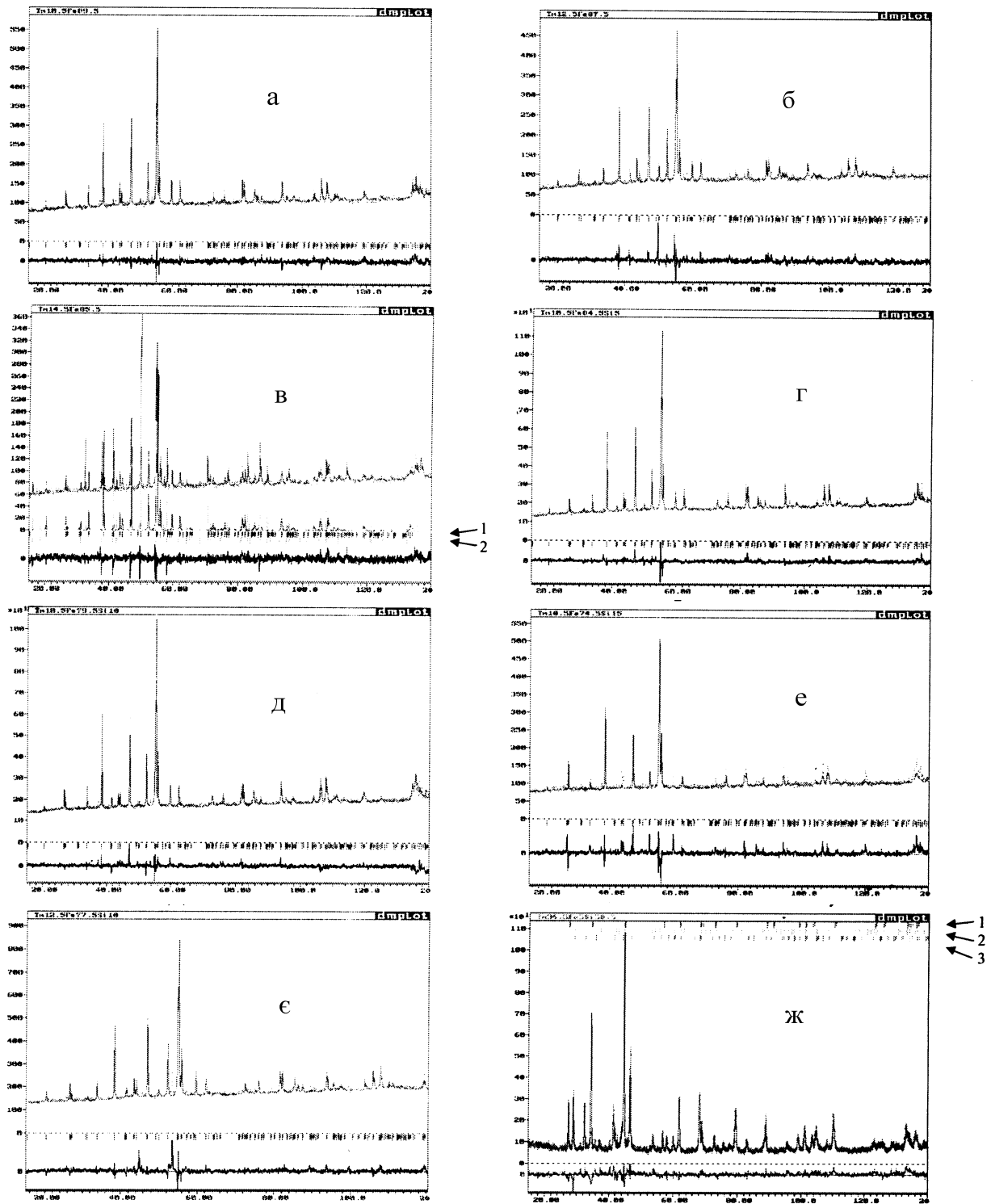


Рис. 1. Спостережувані (крапки), розраховані (суцільні лінії) та різниці (внизу рисунку) дифрактограми сплавів  $Tm_{10.5}Fe_{89.5}$  (а);  $Tm_{12.5}Fe_{87.5}$  (б);  $Tm_{14.5}Fe_{85.5}$  (в: 1 —  $Th_2Ni_{17}$ , 2 —  $Th_6Mn_{23}$ );  $Tm_{10.5}Fe_{84.5}Si_5$  (г);  $Tm_{10.5}Fe_{79.5}Si_{10}$  (д);  $Tm_{10.5}Fe_{74.5}Si_{15}$  (е);  $Tm_{12.5}Fe_{77.5}Si_{10}$  (є);  $Tm_{36.5}Fe_5Si_{58.5}$  (ж: 1 —  $AlB_2$ , 2 —  $CrB$ , 3 —  $CeNiSi_2$ ) (дифрактометр HZG-4a, проміння  $FeK_{\alpha}$ ).

Т а б л и ц я 1

Результати уточнення структури сполуки  $Tm_2Fe_{17}$  для сплаву  $Tm_{10.5}Fe_{89.5}$  (метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння  $FeK_{\alpha}$ )

Параметри	Значення параметрів
Уточнений склад сполуки	$Tm_{1.84}Fe_{17.32}$
Просторова група	$P6_3/mmc$
Параметри комірки $a, c$ , нм	0.84052(2), 0.82797(3)
Об'єм комірки $V$ , нм <sup>3</sup>	0.50657(3)
Кількість формульних одиниць $Z$	2
Густина $D_X$ , г/см <sup>3</sup>	8.380
Параметр текстури $G$ [напряг]	1.07(1) [0 1 0]
Фактор достовірності $R_B$	0.1500
Параметри ширини піків $U, V, W$	-0.004(3), 0.036(6), 0.002(2)
Параметр змішування $\eta$	1.01(3)
Параметр асиметрії піків $C_M$	-0.22(2)
Кількість уточнених параметрів	16
Фактори достовірності $R_p, R_{wp}$	0.0322, 0.0416
Фактор добротності $S$	0.44

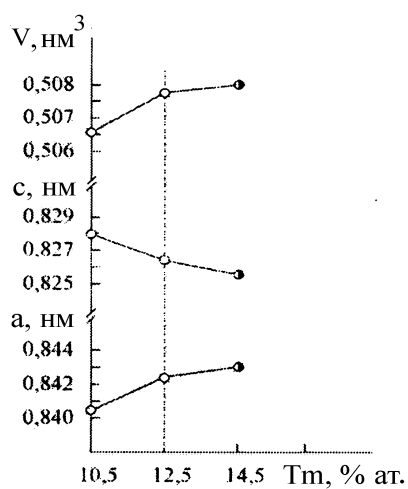


Рис. 2. Зміна параметрів комірки в області гомогенності сполуки  $Tm_{2+x}Fe_{17-x}$ .

утворюються вісім тернарних сполук (рис. 3, табл. 3). З них сім були відомі раніше, а сполука приблизного складу  $Tm_4Fe_3Si_{13}$  (структура не визначена) знайдена вперше.

Нами встановлено, що розчинність Si у сполуці  $Tm_2Fe_{17}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$ ) становить 15 % ат. вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm:  $a = 0.84052(2)$ — $0.83768(7)$ ,  $c = 0.82797(3)$ — $0.82651(9)$  нм (табл. 4).

Т а б л и ц я 2

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень (КЗП) у структурі  $Tm_{1.84}Fe_{17.32}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$ , СП  $hP38$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a = 0.84052(2)$ ,  $c = 0.82797(3)$  нм,  $Z=2$ )

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		x	y	z	
Tm1	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm2	2b	0	0	1/4	0.84(1)
Fe1	12k	0.162(3)	0.324(3)	0.011(1)	1
Fe2	12j	0.371(1)	0.0387(8)	1/4	1
Fe3	6g	1/2	0	0	1
Fe4	4f	1/3	2/3	0.613(1)	1
Fe5	4e	0	0	0.1051(2)	0.16(1)

На рис. 1,  $z-e$  приведено дифрактограми сплавів із вмістом 5, 10 та 15 % ат. Si відповідно. Область гомогенності фази  $Tm_2Fe_{17-x}Si_x$  підтверджено результатами рентгеноструктурного дослідження сплаву з вмістом силіцію 10 % ат. на ізоконцентраті 12.5 % ат. тулію (рис. 1,  $e$ ). Досліджено магнітні властивості сплавів в області гомогенності твердого розчину на основі сполуки  $Tm_2Fe_{17}$  [16, 17].

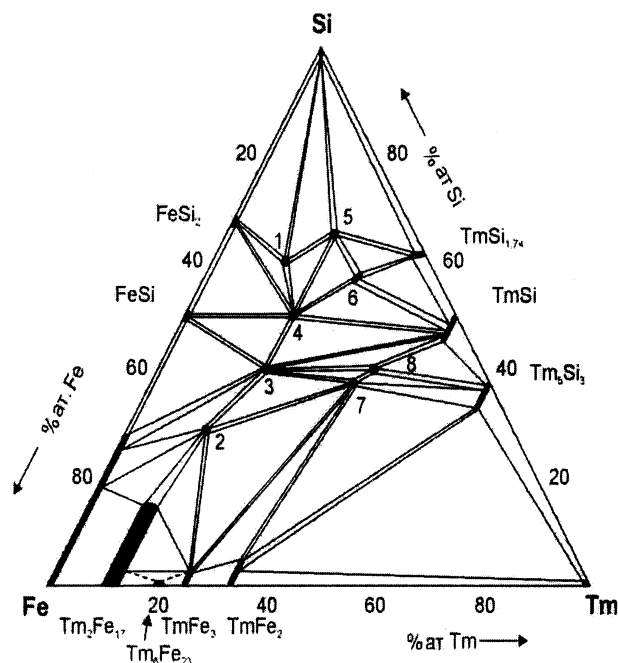


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Tm—Fe—Si при 800 °C: 1 —  $Tm_2Fe_4Si_9$ ; 2 —  $TmFe_4Si_2$ ; 3 —  $TmFe_2Si_2$ ; 4 —  $Tm_2Fe_3Si_5$ ; 5 —  $\sim Tm_4Fe_3Si_{13}$ ; 6 —  $TmFe_{0.57-0.47}Si_2$ ; 7 —  $Tm_3Fe_2Si_3$ ; 8 —  $Tm_2FeSi_2$ .

Т а б л и ц я 3

## Кристаллографічні характеристики сполук системи Tm—Fe—Si

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>9</sub>	Y <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>9</sub>	<i>hP</i> 16	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	0.3923	—	0.1540
TmFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	ZrFe <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	<i>tP</i> 14	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	0.71223(3)	—	0.37844(2)
TmFe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>tI</i> 10	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	0.38803(4)	—	0.9899(1)
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	Sc <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	<i>tP</i> 40	<i>P</i> 4/ <i>mnc</i>	1.3067	—	0.5407
~Tm <sub>4</sub> Fe <sub>3</sub> Si <sub>13</sub>	...	...	...	...	...	...
TmFe <sub>0.57-0.47</sub> Si <sub>2</sub>	CeNiSi <sub>2</sub>	<i>oS</i> 16	<i>C</i> mcm	0.40009(8)– 0.39843(5)	1.5508(3)– 1.5518(2)	0.38837(8)– 0.38725(5)
Tm <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Hf <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	<i>oS</i> 32	<i>C</i> mcm	0.40650(4)	1.0367(1)	1.3472(2)
Tm <sub>2</sub> FeSi <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> CoSi <sub>2</sub>	<i>mS</i> 20	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	1.0353(2)	0.4115(1)	0.9832(2)

$$\beta = 118.49(3)^\circ$$

П р и м і т к а. Виділено результати, отримані у цій роботі.

Т а б л и ц я 4

Результати рентгенофазового аналізу сплавів системи Tm—Fe—Si в області гомогенності сполуки Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub>

Сплав	СТ фази	а		<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>p</sub>
		нм			
Tm <sub>10.5</sub> Fe <sub>89.5</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0.84052(2)	0.82797(3)	0.50657(3)	0.0322
Tm <sub>10.5</sub> Fe <sub>84.5</sub> Si <sub>5</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0.83919(2)	0.82696(3)	0.50436(3)	0.0296
Tm <sub>10.5</sub> Fe <sub>79.5</sub> Si <sub>10</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0.83894(2)	0.82732(3)	0.50427(2)	0.0290
Tm <sub>10.5</sub> Fe <sub>74.5</sub> Si <sub>15</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0.83768(7)	0.82651(9)	0.50227(8)	0.0428
Tm <sub>12.5</sub> Fe <sub>77.5</sub> Si <sub>10</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	0.84007(5)	0.82592(6)	0.50478(6)	0.0334

Результати уточнення кристалічної структури фази Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub> для сплавів із вмістом 5 і 15 % ат. Si вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm представлені в табл. 5—7. Атоми силіцію утворюють статистичні суміші з атомами феруму в трьох положеннях (ПСТ 12*k*, 12*j* та 6*g*), тоді як положення, що формують пари атомів (ПСТ 4*f* та 4*e*), зайняті виключно атомами феруму.

Заміщення атомів Fe на атоми Si в сполуці Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (рис. 4) призводить до зменшення параметрів та об'єму елементарної комірки. Атоми Si частково заміщають атоми Fe лише в положеннях, які не формують пари. Таким чином, у структурах досліджених сполук ефективний радіус атома Si є меншим за радіус атома Fe. Якщо за ефективний радіус атома Fe прийняти значення його атомного радіуса  $r_a = 0.126$  нм, то значення ефективного

радіуса атома Si повинно знаходитися між його атомним і ковалентним радіусами:  $r_a = 0.132$  та  $r_k = 0.111$  нм відповідно. Збільшення вмісту тулю супроводжується збільшенням параметра елементарної комірки *a* та зменшенням параметра *c*. Атоми Tm заміщають пари атомів Fe, які орієнтовані вздовж кристаллографічного напрямку [0 0 1].

На основі інших сполук системи Tm—Fe утворюються тверді розчини заміщення феруму на силіцій протяжністю до 5 % ат. Незначною розчинністю тре-

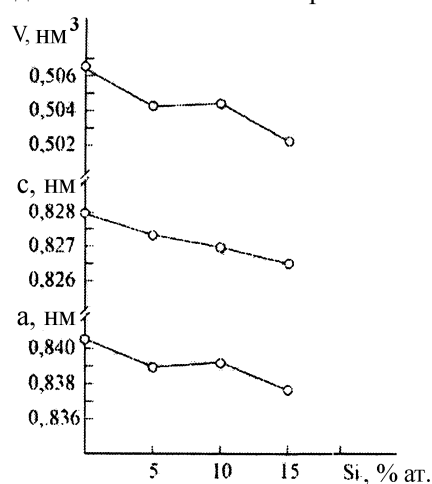


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки в області твердого розчину Si в сполуці Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> вздовж ізоконцентрати 10.5 % ат. Tm.

Т а б л и ц я 5

Результати уточнення структури фази  $Tm_2Fe_{17-x}Si_x$  для сплавів  $Tm_{10.5}Fe_{84.5}Si_5$  та  $Tm_{10.5}Fe_{74.5}Si_{15}$  (метод порошку, дифрактометр HZG-4а, проміння  $FeK_{\alpha}$ )

Параметри	$Tm_{10.5}Fe_{84.5}Si_5$	$Tm_{10.5}Fe_{74.5}Si_{15}$
Уточнений склад сполуки	$Tm_{1.90}Fe_{15.64}Si_{1.56}$	$Tm_{1.81}Fe_{13.85}Si_{3.21}$
Просторова група	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Параметри комірки $a, c$ , нм	0.83919(2), 0.82696(3)	0.83764(3), 0.82667(4)
Об'єм комірки $V$ , нм <sup>3</sup>	0.50436(5)	0.50231(3)
Кількість формульних одиниць $Z$	2	2
Густина $D_x$ , г·см <sup>-3</sup>	8.160	7.913
Параметр текстури $G$ [напрям]	0.973(5) [0 1 0]	1.018(5) [0 1 0]
Фактор достовірності $R_B$	0.1566	0.1313
Параметри ширини піків $U, V, W$	0.013(3), 0.001(6), 0.013(2)	0.007(8), 0.016(9), 0.013(2)
Параметр змішування $\eta$	0.88(2)	0.94(2)
Параметр асиметрії піків $C_M$	-0.18(2)	-0.24(2)
Кількість уточнених параметрів	21	20
Фактор достовірності $R_p, R_{wp}$	0.0296, 0.0391	0.0349, 0.0457
Фактор добротності $S$	0.54	0.46

Т а б л и ц я 6

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі  $Tm_{1.90}Fe_{15.64}Si_{1.56}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$ , СП  $hP38$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a = 0.83919(2)$ ,  $c = 0.82696(3)$  нм,  $Z = 2$ )

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		$x$	$y$	$z$	
Tm1	2d	1/3	2/3	3/4	0.09(9)
Tm2	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm3	2b	0	0	1/4	0.81(6)
Fe1	12k	0.167(2)	0.335(2)	0.014(7)	0.82(8)
Si1	12k	0.167(2)	0.335(2)	0.014(7)	0.18(8)
Fe2	12j	0.368(2)	0.037(8)	1/4	0.96(3)
Si2	12j	0.368(1)	0.032(2)	1/4	0.04(3)
Fe3	6g	1/2	0	0	0.92(7)
Si3	6g	1/2	0	0	0.08(7)
Fe4	4f	1/3	2/3	0.602(2)	0.91(5)
Fe5	4e	0	0	0.0734	0.19(8)

того компонента характеризуються і бінарні сполуки системи Tm—Si (табл. 8). На рис. 1, *ж* приведена дифрактограма сплаву складу  $Tm_{36.5}Fe_5Si_{58.5}$ .

При побудові ізотермічного перерізу діаграми стану системи Tm—Fe—Si при 800 °С нами вста-

новлено, що сполука зі структурою типу  $ZrFe_4Si_2$  утворюється при стехіометричному складі  $TmFe_4Si_2$  (СП  $tP14$ , ПГ  $P4_2/mmm$ ) з параметрами елементарної комірки  $a = 0.71223(3)$ ,  $c = 0.37844(2)$  нм. Результати уточнення кристалічної структури приведені в роботі [18].

Нами повністю визначено кристалічну структуру сполуки  $TmFe_{1-x}Si_2$  методом монокристалу (дифрактометр КМ-4 CCD, проміння  $MoK_{\alpha}$ ) [19]. Результати уточнення представлені в табл. 9, 10. Структура сполуки  $TmFe_{1-x}Si_2$  належить до структурного типу  $CeNiSi_2$ , просторова група  $Smct$ . Досліджено два монокристали зі сплавів різного складу. Уточнення структури показало, що в обох випадках положення атомів перехідного металу частко-

во вакантне, зайнятість якого становить від 57 до 47 %. Міжатомні віддалі в структурах досліджених кристалів подано в табл. 11.

Таким чином, сполука  $TmFe_{1-x}Si_2$  має невелику область гомогенності (2.5 % ат. Fe,  $Tm_{28}Fe_{16}Si_{56}$ —

Т а б л и ц я 7

Координати атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурі  $Tm_{1.81}Fe_{13.85}Si_{3.21}$  (СТ  $Th_2Ni_{17}$ , СП  $hP38$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ,  $a = 0.83764(3)$ ,  $c = 0.82667(4)$  нм,  $Z = 2$ )

Атом	ПСТ	Координати атомів			КЗП
		$x$	$y$	$z$	
Tm1	2d	1/3	2/3	3/4	0.13(1)
Tm2	2c	1/3	2/3	1/4	1
Tm3	2b	0	0	1/4	0.84(9)
Fe1	12k	0.167(4)	0.334(4)	0.015(7)	0.61(4)
Si1	12k	0.167(4)	0.334(4)	0.015(7)	0.39(4)
Fe2	12j	0.366(4)	0.036(1)	1/4	0.88(5)
Si2	12j	0.366(4)	0.036(1)	1/4	0.12(5)
Fe3	6g	1/2	0	0	0.95(2)
Si3	6g	1/2	0	0	0.05(2)
Fe4	4f	1/3	2/3	0.599(2)	0.87(5)
Fe5	4e	0	0	0.099(2)	0.16(9)

Т а б л и ц я 8

Результати рентгенофазового аналізу зразків системи Tm—Fe—Si із вмістом Fe до 5 % ат.

Сплав	СТ фази	Вміст, % мас.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
			нм		
Tm <sub>62.5</sub> Si <sub>37.5</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	100	0.82664(3)	—	0.61890(5)
Tm <sub>62.5</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>32.5</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	100	0.82622(5)	—	0.61871(5)
Tm <sub>50</sub> Si <sub>50</sub>	CrB	100	0.41813(3)	1.03406(6)	0.37743(2)
Tm <sub>50</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>45</sub>	CrB	96	0.41797(5)	1.03385(9)	0.37738(4)
Tm <sub>38</sub> Si <sub>62</sub>	AlB <sub>2</sub>	100	0.37680(1)	—	0.40702(2)
	AlB <sub>2</sub>	54	0.37677(2)	—	0.40730(3)
Tm <sub>36.5</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>58.5</sub>	CrB	7	0.4118(2)	1.0354(5)	0.3771(2)
	CeNiSi <sub>2</sub>	39	0.39866(5)	1.5471(3)	0.38716(5)

Т а б л и ц я 9

Результати уточнення структури сполуки TmFe<sub>1-x</sub>Si<sub>2</sub> (СТ CeNiSi<sub>2</sub>, СП оS16, ПГ Стст)

Уточнений склад	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	<i>R</i>	wR
	нм					
TmFe <sub>0.57(3)</sub> Si <sub>2</sub>	0.40009(8)	1.5508(3)	0.38837(8)	0.24096(8)	0.0237	0.0707
TmFe <sub>0.47(5)</sub> Si <sub>2</sub>	0.39843(5)	1.5518(2)	0.38725(5)	0.23943(5)	0.0439	0.1151

Т а б л и ц я 10

Координати та параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення положень у структурах TmFe<sub>0.57(3)</sub>Si<sub>2</sub> та TmFe<sub>0.47(5)</sub>Si<sub>2</sub>

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>екв</sub> <sup>'</sup> , ·10 <sup>2</sup> , нм	КЗП	Атом	<i>U</i> <sub>11</sub> , ·10 <sup>2</sup>	<i>U</i> <sub>22</sub> , ·10 <sup>2</sup>	<i>U</i> <sub>33</sub> , ·10 <sup>2</sup>
								нм		
Tm	4с	0	0.39763(4)	1/4	0.0095(6)	1	Tm	0.0077(6)	0.0091(7)	0.0119(7)
			0.39759(6)		0.0112(8)			0.0135(10)	0.0163(11)	0.0039(9)
Fe	4с	0	0.1945(4)	1/4	0.033(3)	0.57(3)	Fe	0.039(4)	0.014(3)	0.047(5)
			0.1951(7)		0.027(4)			0.028(6)	0.025(7)	0.027(6)
Si1	4с	0	0.0476(4)	1/4	0.0146(11)	1	Si1	0.011(2)	0.013(2)	0.020(3)
			0.0470(7)		0.0111(16)			0.011(3)	0.016(4)	0.005(3)
Si2	4с	0	0.7505(5)	1/4	0.0335(19)	1	Si2	0.033(3)	0.009(3)	0.059(5)
			0.7500(8)		0.029(3)			0.035(6)	0.017(5)	0.034(7)

П р и м і т к а.  $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ .

Tm<sub>29</sub>Fe<sub>13.5</sub>Si<sub>57.5</sub>), у межах якої співвідношення Tm/Si залишається постійним. Із зростанням кількості вакансій два короткі періоди *a* та *c* зменшуються, тоді як параметр *b* дещо збільшується. Така зміна пов'язана із деформацією координаційного многогранника атомів феруму (рис. 5). Атом феруму знаходиться в центрі тетрагональної антипризми складу Si<sub>4</sub>Tm<sub>4</sub>, квадратна грань якої з атомів Tm центрована додатковим атомом Si. Тобто контактні відстані існують між атомом феруму та п'ятьма атомами силіцію, які формують тетрагональну піраміду. Збільшення кількості вакансій призводить до зменшення віддалей до атомів в основі піраміди (параметри *a* і *c*), тоді як відстань до її вершини дещо збільшується (виключно параметр *b*).

Нами повністю визначено кристалічну структуру сполуки Tm<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub> методом монокристалу (дифрактометр КМ-4 CCD, проміння MoK<sub>α</sub>). Результати уточнення представлені в табл. 12.

Координати атомів у структурі сполуки Tm<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> не уточнювались. Сплав Tm<sub>33.3</sub>Fe<sub>26.7</sub>Si<sub>40</sub> (дифрактометр ДРОН-2.0М, проміння FeK<sub>α</sub>) містить 73 % мас. фази Tm<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>

Т а б л и ц я 11

Міжатомні віддалі (нм) у структурі сполуки  $TmFe_{1-x}Si_2$

Атоми	$TmFe_{0.57(3)}Si_2$	$TmFe_{0.47(5)}Si_2$	Атоми	$TmFe_{0.57(3)}Si_2$	$TmFe_{0.47(5)}Si_2$
Tm–4Si1	0.2915(2)	0.2908(3)	Fe–4 Tm	0.3132(3)	0.3128(5)
Tm–2Si2	0.3008(6)	0.2999(9)	Fe–1Tm	0.3151(6)	0.3143(11)
Tm–2Si2	0.3008(6)	0.3036(9)	Si1–1Fe	0.2278(7)	0.2297(12)
Tm–2Si1	0.3067(5)	0.3057(8)	Si1–2Si1	0.2439(8)	0.2425(12)
Tm–4Fe	0.3132(3)	0.3128(5)	Si1–4Tm	0.2915(2)	0.2908(3)
Tm–1Fe	0.3151(6)	0.3143(11)	Si1–2Tm	0.3067(5)	0.3057(8)
Tm–2Tm	0.3722(1)	0.3722(2)	Si2–2Fe	0.2121(4)	0.2116(6)
Tm–2Tm	0.3884(1)	0.3876(1)	Si2–2Fe	0.2181(4)	0.2167(6)
Tm–2Tm	0.4001(1)	0.3984(1)	Si2–4Si2	0.2788(4)	0.2778(3)
Fe–2Si2	0.2121(4)	0.2116(6)	Si2–2Tm	0.3008(6)	0.2999(9)
Fe–2Si2	0.2181(4)	0.2167(6)	Si2–2Tm	0.3034(5)	0.3036(9)
Fe–1Si1	0.2278(7)	0.2297(12)			

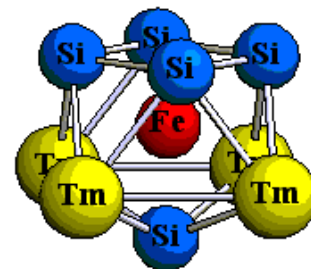


Рис. 5. Тетрагональна антипризма  $FeSi_4Tm_4$  з додатковим атомом Si у структурі сполуки  $TmFe_{1-x}Si$ .

$Sc_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$ ,  $Tm_{2.4}Fe_2Si_7$  (СТ  $Ho_3Co_2Si_7$ ) та  $Tm_3FeSi_3$  (СТ  $Sc_3NiSi_3$ ).

РЕЗЮМЕ. Изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Tm—Fe—Si построено при 800 °С методами рентгеновского фазового и структурного анализов. Установлено, что соединение  $Tm_2Fe_{17}$  со структурой типа  $Th_2Ni_{17}$  характеризуется областью гомогенности 10.5—12.5 % ат. Tm. Частичное замещение пар атомов  $Fe_2$  атомами Tm приводит к увеличению параметра  $a$  элементарной ячейки и уменьшению параметра  $c$ . Установлено, что растворимость Si в соединении  $Tm_2Fe_{17}$  составляет 15 % ат. вдоль изоконцентра- ты 10.5 % ат. Tm. Границы твердых растворов на основе других соединений систем Tm—Fe и Tm—Si не превышают 5 % ат. Восемь тройных соединений образуются в системе Tm—Fe—Si при 800 °С. Кристаллическая структура соединения  $TmFe_4Si_2$  (тип  $ZrFe_4Si_2$ ) определена рентгеновским методом порошка, а структура соединений  $TmFe_{0.57(3)-0.47(5)}Si_2$  (тип  $CeNiSi_2$ ) и  $Tm_2FeSi_2$  (тип  $Sc_2CoSi_2$ ) — методом монокристалла.

Т а б л и ц я 12

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки  $Tm_2FeSi_2$  (СТ  $Sc_2CoSi_2$ , СП  $mS20$ , ПГ  $C2/m$ ,  $a = 1.0353(2)$ ,  $b = 0.4115(1)$ ,  $c = 0.9832(2)$  нм,  $\beta = 118.49(3)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $R = 0.0409$ ,  $wR = 0.1039$ )

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{екв}} \cdot 10^2 \text{ нм}^2$
Tm1	4i	–0.0008(1)	0	0.3266(1)	0.007(1)
Tm2	4i	0.1883(1)	0	0.1086(1)	0.008(1)
Fe	4i	0.2711(2)	0	0.6293(2)	0.008(1)
Si1	4i	0.3529(3)	0	0.4372(4)	0.007(1)
Si2	4i	0.4948(4)	0	0.1235(4)	0.009(1)

зі структурою типу  $Hf_3Ni_2Si_3$  (СП  $oS32$ , ПГ  $Cmcm$ ,  $a = 0.40650(4)$ ,  $b = 1.0367(1)$ ,  $c = 1.3472(2)$  нм) та 27 % мас. фази  $TmFe_2Si_2$  зі структурою типу  $CeAl_2Ga_2$  (СП  $tI10$ , ПГ  $I4/mmm$ ,  $a = 0.38803(4)$ ,  $c = 0.9899(1)$  нм).

ВИСНОВКИ. Порівнюючи одержані нами результати вивчення взаємодії компонентів у системі Tm—Fe—Si при 800 °С з результатами авторів роботи [9], можна зробити висновок, що використаний ними багатоступеневий відпал сплавів впливає на характер взаємодії. Крім того, при температурі дослідження 800 °С нами не підтверджено сполук  $TmFe_{10}Si_2$  (СТ  $ThMn_{12}$ ),  $Tm_{0.6}Fe_2Si_{4.9}$  (СТ

$Th_2Ni_{17}$  характеризується областю гомогенності 10.5—12.5 % ат. Tm. Частичное замещение пар атомов  $Fe_2$  атомами Tm приводит к увеличению параметра  $a$  элементарной ячейки и уменьшению параметра  $c$ . Установлено, что растворимость Si в соединении  $Tm_2Fe_{17}$  составляет 15 % ат. вдоль изоконцентра- ты 10.5 % ат. Tm. Границы твердых растворов на основе других соединений систем Tm—Fe и Tm—Si не превышают 5 % ат. Восемь тройных соединений образуются в системе Tm—Fe—Si при 800 °С. Кристаллическая структура соединения  $TmFe_4Si_2$  (тип  $ZrFe_4Si_2$ ) определена рентгеновским методом порошка, а структура соединений  $TmFe_{0.57(3)-0.47(5)}Si_2$  (тип  $CeNiSi_2$ ) и  $Tm_2FeSi_2$  (тип  $Sc_2CoSi_2$ ) — методом монокристалла.

SUMMARY. The isothermal section of the phase diagram of the ternary system Tm—Fe—Si was constructed by means of X-ray phase and structural analysis at 800 °С. It was established that the binary compound  $Th_2Fe_{17}$  with a  $Th_2Ni_{17}$ -type structure is characterized by a homogeneity range 10.5—12.5 % at. Tm. Partial replacement of  $Fe_2$  dumb-bells by Tm atoms leads to the increase of the cell parameter  $a$  and decrease of the parameter  $c$ . It was determined that the solubility of Si in the compound  $Tm_2Fe_{17}$  is up to 15 % at. along the line 10.5 % at. Tm. The ranges of solid solutions based on other compounds of the Tm—Fe and Tm—Si systems do not exceed 5 % at. Eight ternary compounds are formed in the system Tm—Fe—Si at 800 °С. The crystal structure of the compound  $TmFe_4Si_2$  (type  $ZrFe_4Si_2$ ) was determined by means of X-ray powder diffraction, whereas the structures of  $TmFe_{0.57(3)-0.47(5)}Si_2$  (type  $CeNiSi_2$ ) and  $Tm_2FeSi_2$  (type  $Sc_2CoSi_2$ ) were determined from X-ray single-crystal diffraction data.



1. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. Справочник. -Львов: Вищ. шк., 1985.
2. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. et al. // Coll. Abst. VIII Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). -September 25–28, 2002. -P. 52.
3. Kryvulya L., Belan B., Bodak O. // Coll. Abst. 14 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements, Linz (Austria). -July 6–11, 2003. -P. O1—O3.
4. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Ed. -Bonn (Germany): Crystal Impact (Distributor), 2001.
5. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 2000.
6. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1986. -Vol. 1–4.
7. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park (OH): American Soc. for Metals, 1997. -Vol. 1–2.
8. Gladyshevskii E.I., Bodak O.I., Pecharsky V.K. Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Ternary Rare-Earth Systems with Metallic Elements. In: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth / Eds. K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring. -Amsterdam: Elsevier, 1990. -Vol. 13, Ch. 88.
9. Muller M., Schmidt H., Braun H.F. // J. Alloys Compd. -1997. -257. -P. 205—210.
10. Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. -Л.: Недра, 1975.
11. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBW3.2s for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1995.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
13. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. // Proc. 12 Europ. Crystallogr. Meet. -M.: Nauka, 1989. -Vol. 3.
14. Dowty E. ATOMS. A Computer Program for Displaying Atomic Structures. -Kingsport, TN, 1999.
15. Бардин О.И., Прокоп'як Н.М., Романюк Г.В. та ін. // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорган. хімії. -Львів, 15–19 вересня 2008 р. -С. 227.
16. Bardin O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Coll. Abstr. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compd. Lviv (Ukraine). 30 May–2 June 2010. -P. 10.
17. Bardyn O., Belan B., Gladyshevskii R. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -3, № 3–4.
18. Bardin O., Belan B., Manyako M., Gladyshevskii R. // Ibid. -2009. -2, № 3–4. -P. 211—214.
19. Бардин О., Белан Б., Степень-Дамм Ю., Гладышевський Р. // Зб. наук. праць 12 наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2009", 1–4 червня 2009 р. -Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. -С. Н74.

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
 Інститут низьких температур і структурних досліджень  
 ім. В. Тржебятівського Польської академії наук, Вроцлав  
 Інститут загальної та неорганічної хімії  
 ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 11.01.2011

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков

## ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ГИДРАТАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Mn-КЛИНОПТИЛОЛИТА

Предложено обобщение уравнения изотермы Ленгмюра для описания изотермы адсорбции в системе, в которой существует несколько типов адсорбционных центров, при допущении, что на каждом центре может адсорбироваться не более одной молекулы и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на различных центрах, отсутствует. Уравнение применено к экспериментально измеренной изотерме адсорбции воды на активных центрах — ионах  $Mn^{2+}$ , локализованных в 8- и 10-членных каналах структуры клиноптилолита.

**ВВЕДЕНИЕ.** При обработке изотерм адсорбции и ионного обмена в координатах классического уравнения Ленгмюра адсорбция (ионный обмен) часто описывается двумя пересекающимися

прямыми с различным наклоном относительно оси абсцисс. Это может свидетельствовать о наличии на поверхности исследуемого вещества двух типов активных центров, характеризующихся раз-

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, В.Е. Поляков, 2011