

УДК 548.3

*Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ¹, Анатолій ФЕДОРЧУК², Оксана ЗЕЛІНСЬКА¹,
Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ¹*

ЗАКОНОМІРНОСТІ В КРИСТАЛІЧНІЙ БУДОВІ СПОЛУК СИСТЕМ U–{Fe, Co, Ni}–Ga

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та
біотехнологій імені С.З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

На підставі кристалохімічного аналізу тернарних інтерметалідів систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga виявлено, що структури сполук з великим вмістом Галію зберігають мотив укладки атомів, характерний для бінарних галідів Урану. Структури сполук з великим вмістом перехідного металу зберігають структурний мотив, властивий для бінарних інтерметалідів систем U–{Fe, Co, Ni}. В області еквіатомного співвідношення Галію та перехідного металу структури тернарних сполук містять фрагменти характерні для сполук подвійних систем. Структури тернарних інтерметалідів з великим вмістом перехідного металу мають ікосаедричне оточення атомів меншого розміру, а з великим вмістом Галію – тригонально-призматичне оточення атомів меншого розміру та належать до 5 і 10 класу за систематикою П.І. Крип'якевича, відповідно.

Ключові слова: кристалічна структура, інтерметалічна сполука, Галій, Уран, d-елемент.

Розвиток техніки ставить перед наукою завдання пошуку матеріалів із заздалегідь заданим комплексом фізичних, хімічних і механічних властивостей. Оптимально вирішувати завдання синтезу та використання матеріалів, регенерації металів і сплавів допомагають кристалохімічні дані. Кристалохімічні відомості є також основою для розвитку теоретичних уявлень про взаємодію компонентів металічних систем.

При систематичному дослідженні потрійних систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga [1] ми виявили, що тернарні сполуки цих систем здебільшого утворюються за концентрації Урану до 0,333 ат. частки, включно, за винятком сполуки $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$, яка містить 0,41 ат. частки U. Практично усі сполуки характеризуються незначними областями гомогенності, що зумовлено суттєвою відмінністю у фізико-хімічних характеристиках вихідних компонентів. Подібна закономірність простежується в

подвійних системах U–M та U–Ga, в яких бінарні сполуки утворюються в області великого вмісту Галію чи перехідного металу. Виняток становлять лише сполуки складу U_6M , які реалізуються при вмісті Урану $\sim 0,86$ ат. частки.

Кристалохімічний аналіз досліджених потрійних систем дав змогу виявити взаємозв'язок у кристалічній будові чистих компонентів, бінарних і тернарних сполук, які утворюються в цих системах.

Кристалічну структуру αU [2], модифікації, стабільної за умов дослідження, можна подати як укладання гофрованих шарів із атомів Урану вздовж напрямку [010] з найкоротшими відстанями між атомами $\delta_{U-U} = 0,258$ нм (рис. 1). При додаванні Галію у структурі відбувається кратне заміщення одного атома Урану на пари атомів Ga ($\delta_{Ga-Ga} = 0,249$ нм) з одночасним включенням додаткових атомів Галію (Ga2). Так отримуємо бінарну сполуку UGa. У цьому разі мотив розташування атомів Урану залишається незмінним з найкоротшими відстанями $\delta_{U-U} = 0,282$ нм. З подальшим додаванням Галію отримуємо сполуку U_3Ga_5 [3], в якій атоми Ga утворюють деформовані ромби зі стороною 0,270 нм, а загальний мотив розташування атомів Урану не змінюється, хоча прямих зв'язків між шарами Урану вже немає. Лише за співвідношенні U:Ga = 1:2 вихідне укладання атомів Урану руйнується й атоми Галію формують навколо себе симетричні тригональні призми, характерні для структури типу AlB_2 , що свідчить про посилення зв'язків U–Ga порівняно з U–U [4]. Структурний мотив набирає обрисів більш характерних для структури Галію, тобто в ній наявні гексагональні сітки, притаманні структурі чистого металу. При складі UGa_3 [5] атоми Урану практично не контактують між собою, а навколо них формується стійке оточення з атомів Галію, що характерне для структури типу $AuCu_3$. Тобто зі збільшенням вмісту Галію в системі спостерігається посилення хімічного зв'язку між атомами різного сорту, що зумовлює більшу хімічну стійкість зразків на повітрі.

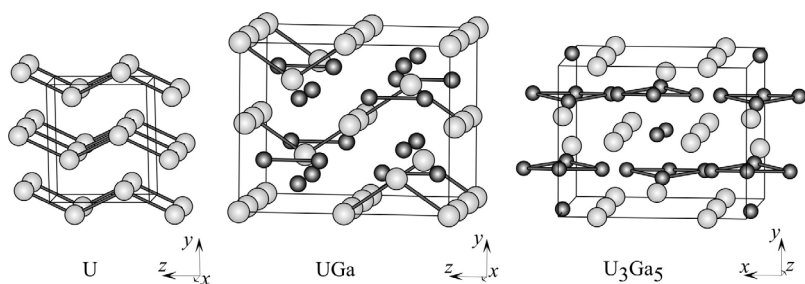


Рис. 1. Кристалічна структура сполук UGa та U_3Ga_5 як результат поступового включення атомів Галію в структуру Урану.

Щодо систем U–M [6], то варто зазначити, що збільшення вмісту M-компонента призводить до кардинальніших структурних змін. У випадку сполуки U_6M , з великим вмістом Урану, незначне додавання атомів металу призводить до руйнування структурного мотиву характерного для Урану з утворенням колон тетрагональних антипризм навколо атомів меншого розміру вздовж осі z (рис. 2). При співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука UCo, яка кристалізується у власному структурному типі, і які Крипякевич П.І. [7] розглядав як внутрішньо деформо-

вану похідну структури CsCl з ромбододакедричним оточенням атомів меншого розміру.

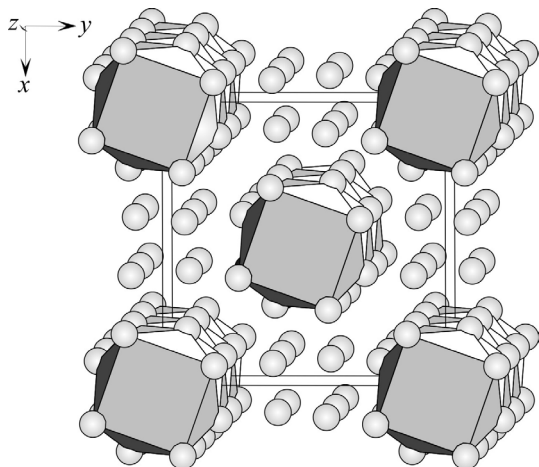


Рис. 2. Укладання тетрагональних антипризм з атомів Урану навколо атомів М-компонента в сполуках U_6M .

Із подальшим зменшенням вмісту Урану зміни структурного мотиву продовжуються, і структури сполук $U_{10}Ni_{13}$ [8] (рис. 3) та $U_{11}Ni_{16}$ [9] (рис. 4) вже характеризуються ікосаедричним оточенням атомів меншого розміру. Їх можна розглядати як споріднені до фаз Лавеса складу AB_2 (рис. 5) з поліедрами навколо атомів Урану такими, як і в структурі UNi_2 (структурний тип (стр. тип) $MgZn_2$), або дефектними, деформованими похідними.

За ще більшого вмісту атомів перехідного елемента утворюються сполуки зі структурою фаз Лавеса типу $MgZn_2$ або $MgCu_2$ та їм споріднених типів $AuBe_5$ і $CaCu_5$. Усі ці структури характеризуються ікосаедричним оточенням атомів меншого розміру і є типовими для систем перехідних металів з металічними компонентами більшого розміру атомів (рис. 5).

Щодо тернарних галідів у системах $U-M-Ga$, то варто зазначити, що структури сполук з великим вмістом Галію зберігають мотив укладання атомів, який характерний для бінарних галідів Урану, а структури сполук з великим вмістом перехідного металу зберігають структурний мотив, що характерно для сполук систем $U-M$. В області еквіатомного співвідношення атомів Галію та перехідного металу структури сполук містять фрагменти характерні для сполук обох систем.

На перерізі $\sim 0,25$ ат. частки Урану, що відповідає вмісту цього елемента в бінарній сполуці UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), у досліджених системах $U-\{Fe, Co, Ni\}-Ga$ спостерігаємо утворення тернарних сполук з найменшим вмістом перехідного металу і загальною формулою U_4MGa_{12} [10]. Їхню кристалічну структуру можна розглядати як результат часткового заповнення октаедричних пустот у найщільніший кубічний упакуванні бінарного інтерметаліда UGa_3 атомами перехідного металу: $4UGa_3 \square_4 \rightarrow U_4Ga_{12} \square_{16} \rightarrow U_4Ga_{12}M \square_{15}$ (рис. 6).

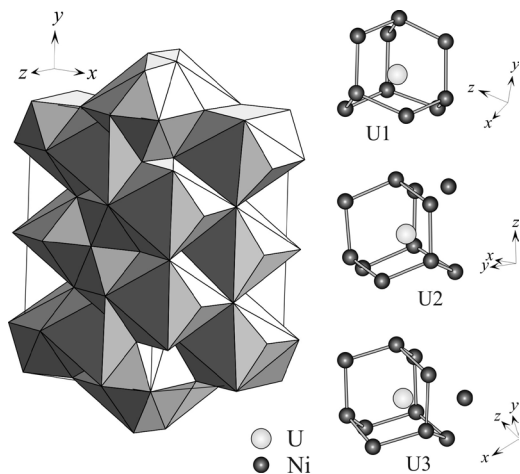


Рис. 3. Укладання поліедрів найближчого координаційного оточення атомів Урану в структурі сполуки $U_{10}Ni_{13}$.

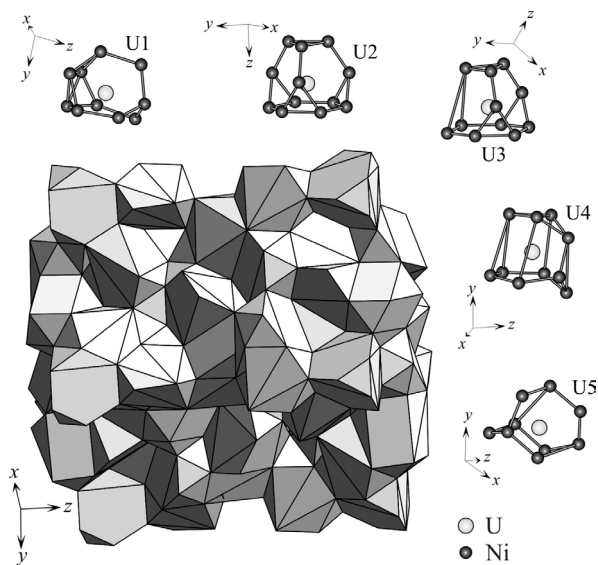


Рис. 4. Укладання поліедрів найближчого координаційного оточення атомів Урану в структурі сполуки $U_{11}Ni_{16}$.

Структурно спорідненими зі сполуками U_4Mg_{12} є й дві інші серії збагачених Галієм інтерметалідів Урану та перехідних металів, UMg_5 [11] і U_2Mg_8 [10]. Кристалічну структуру цих сполук можна подати як укладання шарів кубооктаедрів складу UGa_{12} , характерних для сполуки UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), вздовж осі z .

Простір між шарами кубооктадрів, утворений внаслідок розщеплення позицій атомів Ga, що лежать в площинах, перпендикулярних до напрямку [001], заповнюють атоми М-компонента (рис. 7).

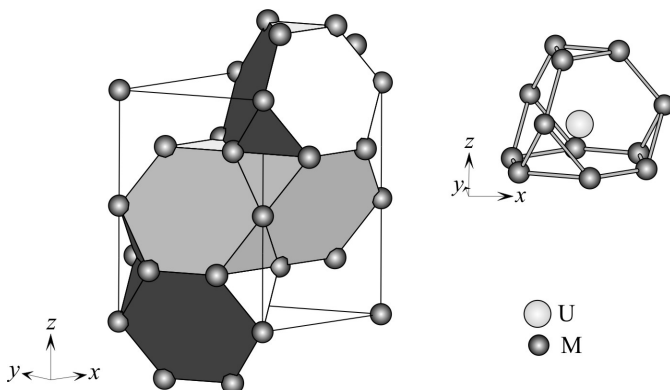


Рис. 5. Найближче координаційне оточення атомів Урану в структурі сполуки UNi_2 .

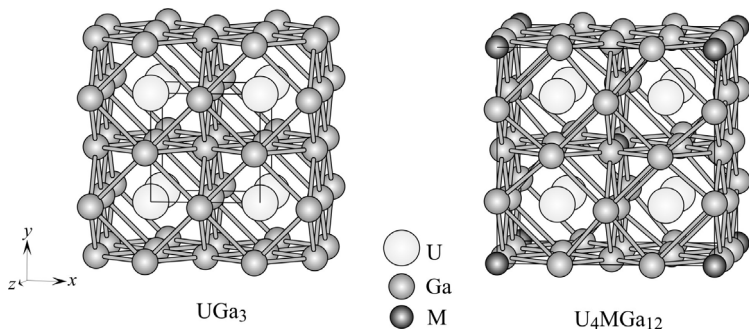


Рис. 6. Структура сполук U_4MGa_{12} (стр. тип Y_4RuGa_{12}) як похідна від бінарного інтерметаліда UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$).

Із наступним збільшенням вмісту перехідного металу реалізується сполука $UNiGa_3$ [12] з тетрагональною структурою типу $BaNiSn_3$, що походить від типу $BaAl_4$. Автор праці [13] розглядає ці типи як похідні від структури $AuCu_3$, що можуть бути отримані з вихідної внаслідок розщеплення позицій, зайнятих атомами меншого розміру, в горизонтальній площині кубооктаедра, або внаслідок включення додаткових атомів у структуру типу $AuCu_3$ (рис. 8).

Інтерметалід $UNi_{5-x}Ga_x$, який утворюється за ще більшого вмісту М-компонента і має гексагональну структуру типу $CaCu_5$, споріднений з вищезгаданими тетрагональними структурами [14]. Його структуру можна подати як результат включення додаткових атомів у структуру типу $BaAl_4$ [15] (рис. 9). Інші представники ікосаед-

ричних структур, виявлені в досліджених системах, похідні від типу CaCu_5 і їх можна описати за аналогією.

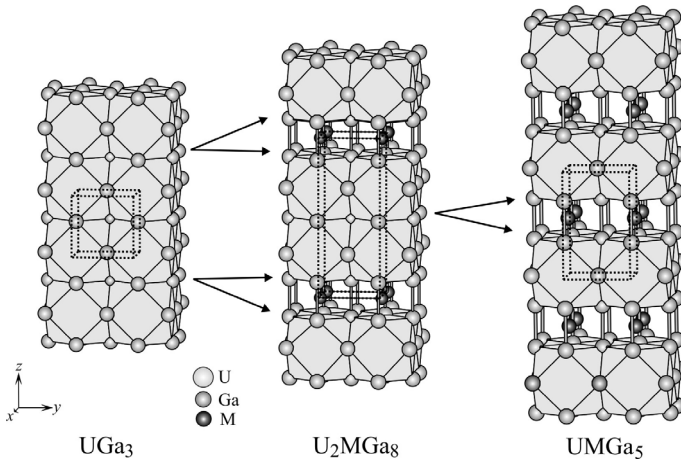


Рис. 7. Взаємозв'язок між структурами сполук UGa_3 , U_2MGa_8 та UMGa_5 .

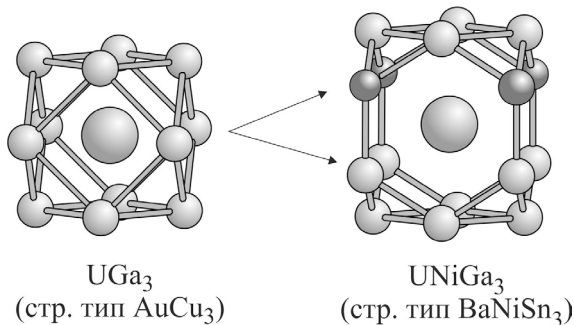


Рис. 8. Утворення поліедра атома найбільшого розміру у структурі типу BaAl_4 з кубооктаедра, характерного для структури типу AuCu_3 .

При малому вмісті Урану та еквіатомному співвідношенні атомів меншого розміру у системі з Ферумом спостерігаємо утворення сполуки $\text{UF}_{6,41-5,63}\text{Ga}_{5,59-6,37}$ [16] зі структурою типу ScFe_6Ga_6 . Її можна розглядати як похідну від ікосаедричних структур, і, завдяки координаційному оточенню атома найбільшого розміру, як похідну від структури типу BaAl_4 (рис. 10).

Найближче координаційне оточення атомів Урану у структурі $\text{U}_{0,88}\text{Ni}_{3,76}\text{Ga}_{1,91}$ [17], яка утворюється при невеликому вмісті Урану і великому вмісті М-компонента, має вигляд деформованих гексагональних призм з двома додатковими атомами навпроти базисних граней та п'ятьма – навпроти бокових граней (рис. 11). За таких умов структуру сполуки $\text{U}_{0,88}\text{Ni}_{3,76}\text{Ga}_{1,91}$ можна розглядати як деформовану дефектну похідну від згаданої структури UM_6Ga_6 .

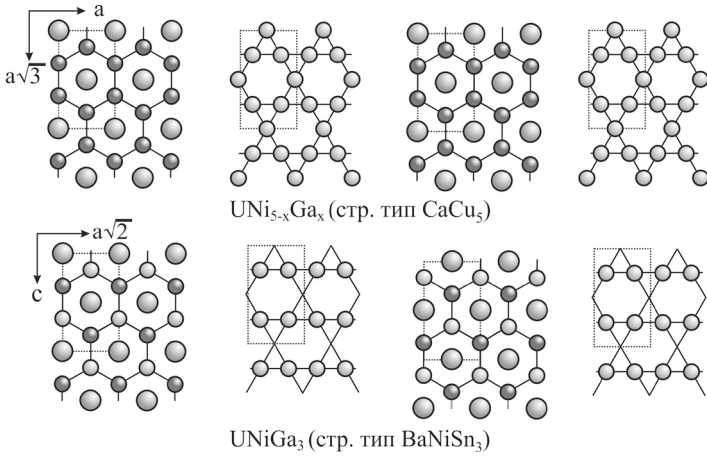


Рис. 9. Укладання шарів у структурах типів $CaCu_5$ та $BaAl_4$.

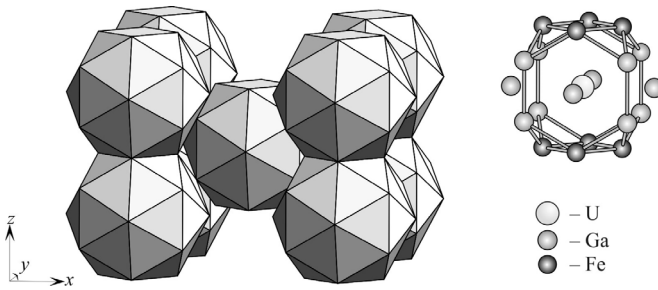


Рис. 10. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі $UFe_{6,41-5,63}Ga_{5,9-6,37}$.

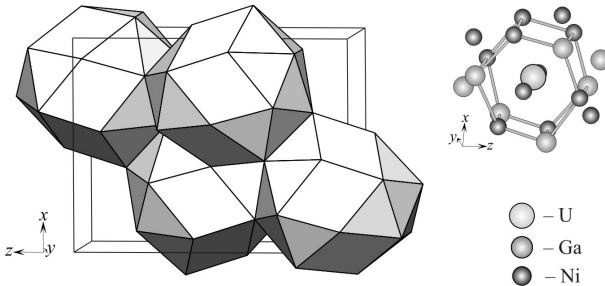


Рис. 11. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $U_{0,88}Ni_{3,76}Ga_{1,91}$.

При еквіатомному співвідношенні усіх трьох компонентів кристалізуються сполуки $UMGa$ [18] з гексагональною структурою типу $ZrNiAl$. За укладанням кубо-

октаєдрів ці сполуки можна розглядати як споріднені з бінарним інтерметалідом UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), а за укладкою пентагональних призм (рис. 12) як споріднені зі сполукою $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$ (стр. тип. Mo_2FeB_2) [19] (рис. 13).

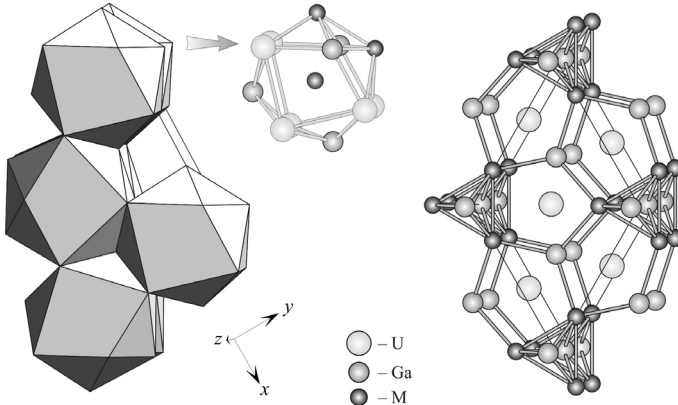


Рис. 12. Укладання кубооктаєдрів або пентагональних призм у структурі сполук $UMGa$.

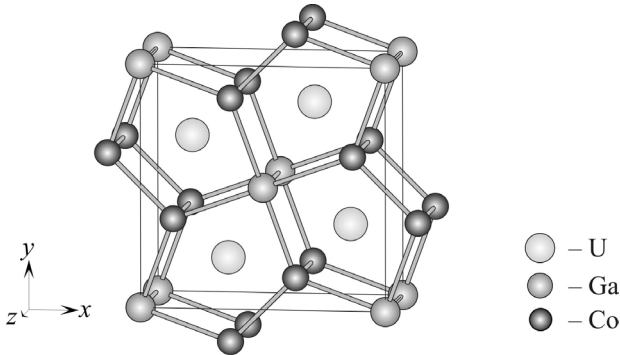


Рис. 13. Укладання пентагональних призм у структурі сполуки $U_{2,068}Co_2Ga_{0,932}$.

Пентагональні призми з атомів меншого розміру можна виділити і в структурі сполуки $U_4Ni_{11}Ga_{20}$ [20] (рис. 14), однак вона містить додаткові атоми порівняно з структурами попередніх сполук.

Сполуки $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$ і $U_5Co_{11}Ga_{21}$ [21] можна розглядати як споріднені зі сполуками системи U–Ga, зокрема UGa_3 (стр. тип $AuCu_3$), так і систем U–M, зокрема зі структурами типів $CaCu_5$, $ThMn_{12}$ і Th_2Zn_{17} . За координацією найменш електронегативного атома (тут Урану), структуру сполуки $U_5Co_{11}Ga_{21}$ можна розглядати як укладання полієдрів характерних для структури $ThMn_{12}$ (U1 – гексагональна призма з вісьмома додатковими атомами – шість проти бокових граней і два проти базисних граней), структури Th_2Zn_{17} (U3 – гексагональна призма з сімома додатковими атомами – шість проти бокових граней і одним проти базисної грані) та струк-

тури CaCu_5 ($\text{U}2$ – гексагональна призма з шістьма додатковими атомами проти бокових граней) (рис. 15). Усі три структурні типи мають представників серед бінарних і тернарних сполук у досліджених системах, що свідчить про їхню спорідненість.

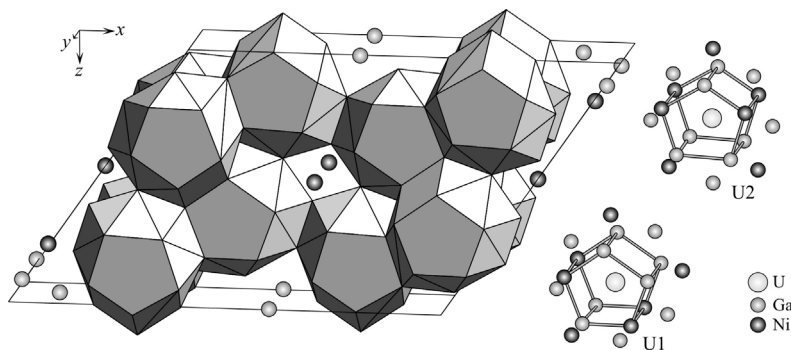


Рис. 14. Укладання пентагональних призм з додатковими атомами в структурі $\text{U}_4\text{Ni}_{11}\text{Ga}_{20}$.

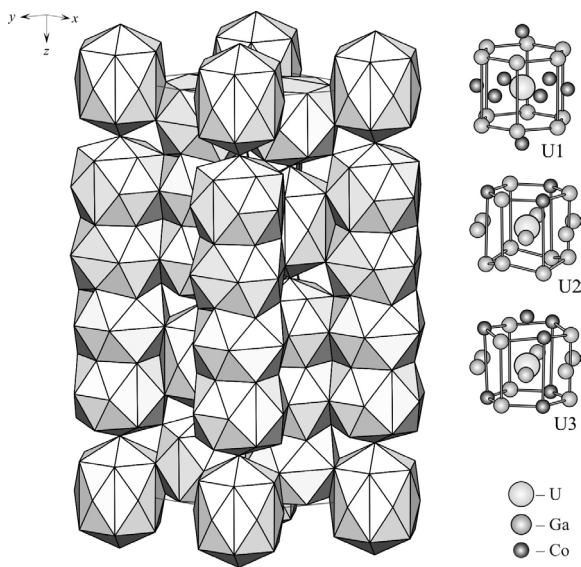


Рис. 15. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $\text{U}_5\text{Co}_{11}\text{Ga}_{21}$

Найближче координаційне оточення атомів Урану в сполуці $\text{U}_{11}\text{Co}_{17}\text{Ga}_{32}$ має аналогічні або дефектні многогранники та поліедри з меншим координаційним числом, які походять від кубооктаедрів. Отож, зі збільшенням вмісту Галію сполуки переходять від ікосаедричного до кубооктаедричного оточення для атомів Урану (рис. 16).

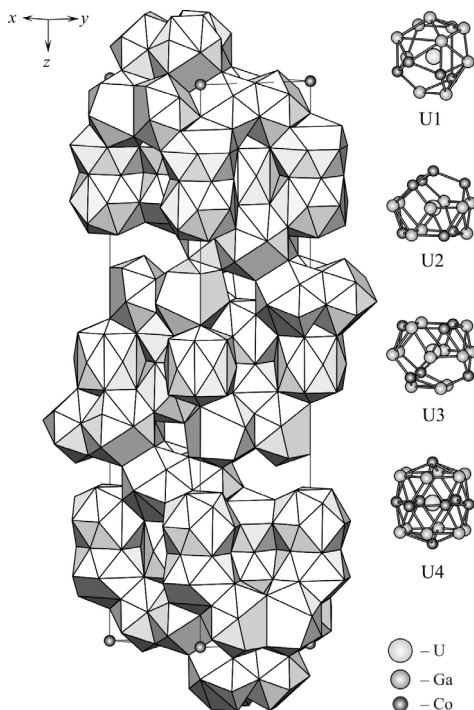


Рис. 16. Укладання поліедрів навколо атомів Урану в структурі сполуки $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$.

За класифікацією структурних типів, яку запропонував П.І. Крип'якевич, і яка заснована на координації атома меншого розміру [7], структури досліджених у цій праці бінарних і тернарних галідів належать до семи класів. Найпоширеніша – ікосаедрична (клас 5) та тригонально-призматична (клас 10) координація атомів найменшого розміру.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зелінський А.В. Взаємодія компонентів у потрійних системах U–{Fe, Co, Ni}–Ga: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня кандидата хім. наук: спец. 02.00.01. Неорганічна хімія – Львів, 2010. – 20 с.
2. Ellinger F.H., Elliott R.O., Cramer E.M. The plutonium – uranium system // J. Nucl. Mater. – 1959. – Vol. 1. – P. 233–243.
3. Dayan D., Kimmel G., Dariel M.P. Share-like transformation in β -stabilized U – 1.5 at.% Ga alloy; structure of the intermetallic compound U_3Ga_5 // J. Nucl. Mater. – 1985. – Vol. 135(1). – P. 40–45.
4. Андреев А.В., Белов К.П., Дерягин А.В., Казей З.А., Левитин Р.З., Меновски А., Попов Ю.Ф., Силантьев В.И. Кристаллическая структура, магнитные и магнитоупругие свойства соединения UGa_2 // Журн. exper. и теор. физики. – 1978. – Т. 75, Вып. 6(12). – С. 2351–2361.
5. Okamoto H. Ga–U (Gallium–Uranium) // J. Phase Equilibria. – 1993. – Vol. 14(1). – P. 125–126.

6. Binary Alloy Phase Diagrams: in 3 vol. / [Eds. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak]. – Materials Park, OH: ASM, 1990. – 3589 p.
7. *Крипякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений – М.: Наука, 1977. – 290 с.
8. *Perricone A., Noël H.* Characterization of the new uranium-nicel alloy $U_{10}Ni_{13}$ // *J. Nuclear Mat.* – 2001. – Vol. 299. – P. 260–263.
9. *Зелінський А., Гладішевський С., Гринь Ю., Аксельруд Л., Федорчук А.* Кристалічна структура сполуки $U_{11}Ni_{16}$ // *Вісн. держ. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 1997. – № 332. – С. 10–12.
10. *Зелінський А., Федорчук А., Зелінська О., Ноель А.* Нові інтерметалічні сполуки з високим вмістом Галію в системах U–M–Ga // *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2007. – Вип. 48. – С. 72–77.
11. *Grin Yu.N., Rogl P., Hiebl K.* Structural chemistry and magnetic behaviour of ternary uranium gallides $U(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)Ga_5$ // *J. Less-Common Met.* – 1986. – Vol. 121. – P. 497–505.
12. *Zolnierek Z., Szulc E.* Magnetic and electrical properties of the tetragonal $U(Cu, Ni)_{2-x}Ga_{2+x}$ phases // *J. Alloys Compd.* – 1992. – Vol. 187. – P. 255–262.
13. *Федорчук А.О.* Інтерметаліди Галію та рідкісноземельних елементів. Синтез, структура, властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук: спец. 02.00.01 Неорганічна хімія - Львів, 2007. – 36 с.
14. *Zelinsky A., Grin Yu.N., Hiebl K., Rogl P., Noël H., Hilscher G., Schaudy G.* $U(Ni_{1-x}Ga_x)_5$ novel compounds with $CaCu_5$ -type: crystal structure and magnetism // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1995. – Vol. 139. – P. 23–32.
15. *Заречнюк О.С.* Синтез и кристаллохимия алюминидов: автореф. дис. на соиск. науч. степени докт. хім. наук: спец. 02.00.01 Неорганическая химия – М., 1983. – 44 с.
16. *Зелінський А., Федорчук А., Бодак О.* Монокристалне дослідження сполуки UFe_6Ga_6 // *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2004. – Вип. 44. – С. 49–53.
17. *Зелінський А., Печарський В., Гринь Ю., Гібль К., Рогль П.* Синтез та кристалічна структура нової тернарної сполуки UNi_4Ga_2 // *Вісн. Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2001. – Вип. 40. – С. 107–111.
18. *Dwight A.E., Mueller M.H., Conner R.A., Downey J.W., Knott H.* Ternary compounds with the Fe_2P -type structure // *Trans. Met. Soc. AIME.* – 1968. – Vol. 242. – P. 2075–2080.
19. *Зелінський А.В., Федорчук А.А.* Кристаллическая структура соединения $U_{2+x}Co_2Ga_{1-x}$ // *Неорган. материалы.* – 1995. – Т. 31, № 11. – С. 1491.
20. *Grin Yu.N., Rogl P.* The crystal structure of $U_4Ni_{11}Ga_{20}$ and of isotypic $U_4Pd_{11}Ga_{20}$ and $U_4Pt_{11}Ga_{20}$ compounds // *J. Nucl. Mater.* – 1986. – Vol. 137. – P. 89–93.
21. *Zelinskiy A.V., Noël H., Tougait O., Bodak O.I., Akselrud L.G.* Crystal structure of the new ternary compound $U_{11}Co_{17}Ga_{32}$ and $U_{17}Co_{43}Ga_{47}$ // *IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 20-24 September 2005: Coll. Abs.* – Lviv, 2005. – P. 92.

SUMMARY

Anatoliy ZELINSKIY¹, Anatoliy FEDORCHUK², Oksana ZELINSKA¹,
Roman GLADYSHEVSKI¹

REGULARITIES IN CRYSTAL STRUCTURES OF THE COMPOUNDS
IN THE U–{Fe, Co, Ni}–Ga SYSTEMS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Meфodiyа St. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua*

²*S.Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine*

On the basis of crystallochemical analysis of the ternary intermetallides in U–{Fe, Co, Ni}–Ga systems it was found that structures of the compounds with high content of gallium keep the motif of atoms packing typical for binary gallides of uranium. Structures of the compounds with high content of transition metal keep the structural motif proper for binary intermetallics of the systems U–{Fe, Co, Ni}. In the region of equiatomic ratio of gallium and transition metal the structures of ternary compounds contain fragments typical for the compounds of binary systems. Crystal structures of ternary compounds with high amount of transition metal have icosahedral coordination of smaller atoms, and with high amount of gallium – trigonal-prismatic coordination of smaller atoms, and belong to the fifth and tenth class according to the systematics of P.I. Kripyakevych, respectively.

Keywords: crystal structure, intermetallic compound, gallium, uranium, d-elements.

РЕЗЮМЕ

**Анатолій ЗЕЛИНСКИЙ¹, Анатолій ФЕДОРЧУК², Оксана ЗЕЛИНСКАЯ¹,
Роман ГЛАДЫШЕВСКИЙ¹**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ U–{Fe, Co, Ni}–Ga

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирила и Мефодия 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: a_zelinskiy@franko.lviv.ua*

²*Львовский национальный университет ветеринарной медицины и
биотехнологий имени С.З. Гжицкого,
ул. Пекарская 50, 79010 Львов, Украина*

На основании кристаллохимического анализа тернарных интерметаллидов систем U–{Fe, Co, Ni}–Ga установлено, что структуры соединений с большим содержанием Gallia сохраняют мотив укладки атомов, характерный для бинарных галлидов Урана. Структуры соединений с большим содержанием переходного металла сохраняют структурный мотив, свойственный бинарным интерметаллидам систем U–{Fe, Co, Ni}. В области эквиатомного соотношения Gallia и переходного металла структуры тернарных соединений содержат фрагменты характерные для соединений двойных систем. Структуры тернарных интерметаллидов с большим содержанием переходного металла имеют икосаэдрическое окружение атомов меньшего размера, а с большим содержанием Gallia – тригонально-призматическое окружение атомов меньшего размера и принадлежат к 5 и 10 классу по систематике П.И. Крипякевича, соответственно.

Ключевые слова: кристаллическая структура, интерметаллическое соединение, галлий, уран, d-элемент.

Надійшла 22.10.2012.
Після доопрацювання 04.01.2013.
Прийнята до друку 20.02.2013.