

УДК 546.832.764.181.1

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.144>

Ольга ЖАК

НОВИЙ ТЕРНАРНИЙ ФОСФІД ГАФНІЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ Fe_2P

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua

Рентгеноструктурним методом полікристала вивчено кристалічну структуру нового тернарного фосфіду $Hf_3Ni_{3.6}P_{2.4}$: структурний тип Fe_2P , просторова група $R\bar{6}2m$, $a = 0,62592(2)$ нм, $c = 0,37147(1)$ нм, $R_1 = 0,0502$, $R_p = 0,0768$, $R_{wp} = 0,1073$. У структурі нового фосфіду атоми Hf, Ni та P упорядковано заселяють кристалографічні позиції 3f, 3g і 2d, відповідно, натомість у позиції 1a перебуває статистична суміш атомів нікелю та фосфору. Атомам фосфору та статистичної суміші притаманні координаційні поліедри у вигляді тригональних призм, утворених атомами гафнію та нікелю.

Ключові слова: кристалічна структура, нікель, гафній, фосфід.

Вступ

Діаграму фазових рівноваг системи Hf–Ni–P сьогодні не побудовано, проте відомо про утворення в цій системі семи тернарних фаз [1–9], зокрема, $HfNiP$ (структурний тип (СТ) $TiNiSi$), $Hf_2Ni_3P_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$), $HfNi_4P_2$ (СТ $ZrFe_4Si_2$), Hf_2NiP (надструктура до типу CrB), $Hf_2Ni_{0,85}P_2$ (СТ Zr_2NiAs_2), Hf_5NiP_3 (СТ Hf_5CoP_3) та Hf_4NiP (СТ Nb_4CoSi). Крім того, під час систематичного вивчення взаємодії компонентів системи Hf–Ni–P ми виявили утворення низки раніше невідомих тернарних фосфідів гафнію і нікелю, що виявилися ізоструктурними з відомими фосфідами цирконію та нікелю, серед яких $Hf_2Ni_{12}P_7$ (СТ $Zr_2Fe_{12}P_7$) [10] та $Hf_6Ni_{20}P_{13}$ (СТ $Zr_6Ni_{20}P_{13}$) [11], та повністю вивчено їхню кристалічну структуру.

У спорідненій потрійній системі Zr–Ni–P, діаграму фазових рівноваг якої побудовано за температури 1070 К в межах вмістів 0–0,67 мол. част. P [12], виявлено 12 тернарних фосфідів, для більшості з яких детально вивчено кристалічну структуру, а також трьох твердих розчинів на основі бінарних сполук $Zr_{14}P_9$, β -ZrP та Zr_2Ni [12, 13]. Ще один тернарний фосфід складу $Zr_9Ni_{12}P_4$ [14] синтезовано значно пізніше, ніж опубліковано ізотермічний переріз діаграми стану системи Zr–Ni–P, тому на діаграмі фазових рівноваг у праці [12] цю сполуку не наведено. Детальний опис системи Zr–Ni–P також наведено у праці [15].

Крім сполук зі структурами типів $Zr_2Fe_{12}P_7$ та $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, ізоструктурними в системах Zr–Ni–P і Hf–Ni–P є тернарні фосфіди, що кристалізуються у СТ $Zr_2Ni_3P_3$, $ZrFe_4Si_2$ та Zr_2NiP , а також фази Zr_4NiP та Hf_4NiP , які є упорядкованими граничними складами твердих розчинів на основі бінарного інтерметаліду Hf_2Ni і

належать до тернарного типу Nb_4CoSi [13]. Це свідчить про значну кристалохімічну схожість гафнію та цирконію, зумовлену однаковою будовою зовнішніх електронних рівнів цих елементів, а також дуже близькими величинами їхніх атомних радіусів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Zr}} = 0,1660$ нм [16]).

Під час систематичного дослідження потрійних сплавів системи Hf-Ni-P за вмісту 0,333 мол. част. фосфору ми виявили утворення раніше невідомого тернарного фосфіду гафнію та нікелю зі структурою типу Fe_2P . Результати детального вивчення його кристалічної структури є предметом цієї публікації.

Методика експерименту

Для синтезу зразків для дослідження використано методику двократного спікання шихти з вихідних компонентів (порошки гафнію, нікелю та червоного фосфору, усі чистотою не менше 0,9998 масової частки основного компонента) [10, 11]. Порошки вихідних компонентів зважували у відповідних співвідношеннях, ретельно перемішували та пресували у сталевій пресформі під тиском 5 МПа. Наважку розраховували на 1 г маси зразка. У всіх випадках для компенсації втрат фосфору додавали його надлишок (близько 0,02 ат. част.). Спресовані брикети запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі з автоматичним регулюванням температури за поступового (~200 град/добу) підвищення температури до 1070 К, за цієї температури зразки витримували протягом 100–150 год. Потім зразки повільно охолоджували разом із піччю, ампули розбивали, спечені брикети ретельно перетирали, потім знову спресовували, запаювали в ампули і повторно спікали за 1070 К протягом 1000–1200 год. Гомогенізовані зразки гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Усі зразки досліджували дифрактометрично за допомогою порошкового дифрактометра STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором за схемою модифікованої геометрії Гінье, метод на проходження (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання, увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна, $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів $6^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ із кроком $0,015^\circ 2\theta$, крок детектора $0,480^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 200 с). Рентгенівський фазовий та структурний аналіз виконано за допомогою комплексу програм WinCSD [17].

Результати дослідження та їхнє обговорення

У зразку вихідного складу $\text{Hf}_{0,33}\text{Ni}_{0,40}\text{P}_{0,27}$ виявлено головну фазу, відбиття якої проіндексували в гексагональній сингонії (ПГ $P-62m$) з параметрами комірки, наведеними в табл. 1. Аналіз літературних даних дав підстави припустити ізоструктурність цієї фази з відомим тернарним фосфідом цирконію $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$ [12] (або $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$ [18]), якому автори вказаних праць приписують структуру типу Fe_2P із статистичним розподілом атомів нікелю і фосфору у кристалографічних позиціях. Ми уточнили координати, коефіцієнти заповнення позицій і параметри теплового зміщення атомів в ізотропному наближенні у структурі нового фосфіду гафнію та нікелю рентгеноструктурним методом полікрystalа, використавши координати атомів у структурі фосфіду $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$ [18] як вихідну модель. Для обчислень використали комплекс програм WinCSD [17]. Кристалографічні характеристики й умови дослідження структури нового фосфіду наведено в табл. 1, а кінцеві координати, коефіцієнти заповнення позицій і параметри теплового зміщення атомів – у табл. 2. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ зображено на рис. 1.

Таблиця 1

Кристалграфічні характеристики та умови уточнення структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 1

Crystal data and structure refinement details for the phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Структурний тип	Fe_2P	
Просторова група, кількість формульних одиниць, Z	$P-62m$, $Z = 1$	
Параметри комірки: a , нм	0,62592(2)	
c , нм	0,37147(1)	
Об'єм елементарної комірки, V , нм ³	0,12603(1)	
Обчислена густина, г/см ³	10,8341(8)	
Абсорбційний коефіцієнт, см ⁻¹	1273,91	
Дифрактометр	STOE STADI P	
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$\text{CuK}\alpha_1$, 0,154056	
Спосіб уточнення	Повнопрофільний	
Кількість атомів у комірці / атомних позицій	9 / 4	
Кількість відбиттів / параметрів для уточнення	48 / 9	
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	110,64	0,534
Кінцеві R -фактори:	R_1	0,0502
	R_p	0,0768
	R_{wp}	0,1073
Напрямок і параметр текстурування	[1 0 1]	0,53(1)

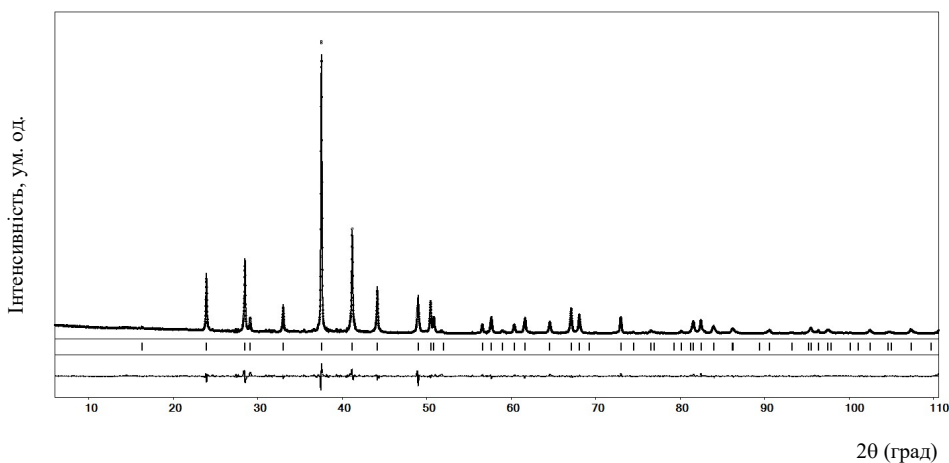


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) дифрактограми фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ та різницева діаграма (внизу) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання).

Fig.1. Observed (points), calculated (solid line) and difference X-ray diffraction patterns of the phosphide $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation).

Як видно з табл. 2, у структурі нового тернарного фосфіду атоми гафнію, нікелю і фосфору впорядковано займають позиції, відповідно, *3f*, *3g* і *2d*, натомість у положенні *1a* міститься статистична суміш атомів нікелю і фосфору ($G = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$). Тому розрахований склад сполуки описує формула $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$, а структура нового фосфіду належить до типу Fe_2P з частково упорядкованим розташуванням атомів.

На рис. 2, *a* зображено проекцію структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ на площину *ab* та координаційні поліедри атомів. Найбільші за розміром атоми гафнію містяться у центрах пентагональних призм, утворених атомами нікелю та фосфору, з додатковими атомами навпроти усіх прямокутних граней (координаційне число (КЧ) = 16). Атоми Ni1 центрують деформовані ромбічні призми з чотирма додатковими атомами навпроти прямокутних граней (КЧ = 12), натомість атоми статистичної суміші Ni2 ($G = 64\% \text{ Ni} + 36\% \text{ P}$) та атоми фосфору містяться у центрах тригональних призм з трьома додатковими атомами, утвореними тільки атомами металів, відповідно, їхні КЧ дорівнюють 9.

Таблиця 2

 Координати* і параметри теплового зміщення атомів у структурі фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 2

 Atomic positional and isotropic displacement parameters for the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ structure

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^2, \text{nm}^2$
Ni1	<i>3g</i>	0,2583(3)	0	1/2	0,70(6)
Hf	<i>3f</i>	0,6024(1)	0	0	0,59(2)
P	<i>2d</i>	1/3	2/3	1/2	0,72(13)
Ni2**	<i>1a</i>	0	0	0	0,65(10)

Примітки.

*Координати атомів стандартизовано за програмою STRUCTURE TIDY[19],

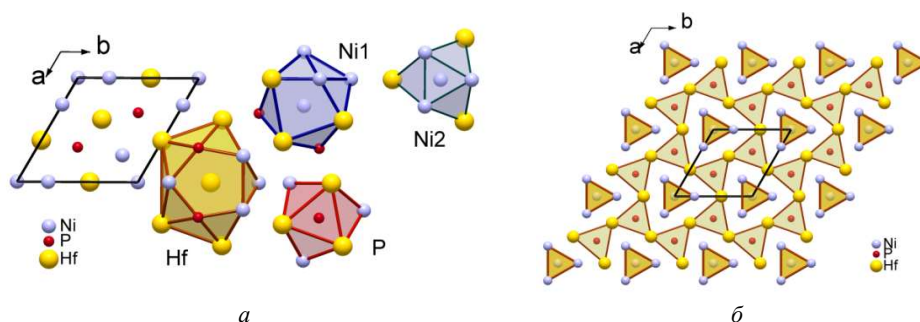
 **Заповнення позиції Ni2: $G = 0,64(1) \text{ Ni} + 0,36(1) \text{ P}$.


Рис. 2. Проекція структури фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ на площину *ab*, координаційні поліедри атомів (*a*) та спосіб укладання тригональних призм у структурі (*b*).

Fig 2. Projection of the $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ structure onto *ab*-plane, coordination polyhedra of the atoms (*a*), and mode of the trigonal prisms packing in the structure (*b*).

Міжатомні відстані у структурі нового фосфіду $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ наведено у табл. 3. Простежується добре узгодження між сумами атомних радіусів компонентів ($r_{\text{Hf}} = 0,1564$ нм, $r_{\text{Ni}} = 0,1246$ нм, $r_{\text{P}} = 0,110$ нм [16]) та міжатомними відстанями. Найбільше скорочення відстаней, простежене між атомами Hf та статистичної суміші Ni2 ($\delta = 0,24886(3)$ нм), не перевищує 10 % від суми атомних радіусів компонентів (з урахуванням складу статистичної суміші). Зауважимо, що такі відстані типові для тернарних фосфідів перехідних і рідкісноземельних металів з вмістом фосфору до 0,33 мол. част. [20], а їхні величини свідчать про невеликий внесок ковалентної взаємодії між атомами металів і фосфору з переважанням загалом металевого типу зв'язку у сполуках.

Таблиця 3

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа атомів (КЧ) у структурі $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$

Table 3

Interatomic distances (δ) and coordination numbers (CN's) of atoms in the structure of $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$					
АТОМИ		δ , нм	АТОМИ		δ , нм
Hf (CN = 16)	- 1Ni2	0,24886(3)	Ni1 (CN = 12)	- 2P	0,2356(1)
	- 4P	0,26694(3)		- 2Ni2	0,24634(7)
	- 2Ni1	0,28430(8)		- 2Ni1	0,2803(1)
	- 4Ni1	0,28696(8)		- 2Hf	0,28430(8)
P (CN = 9)	- 4Hf	0,33207(4)	- 4Hf	0,28696(8)	
	- 3Ni1	0,2356(1)	Ni2	- 6Ni1	0,24634(7)
	- 6Hf	0,26694(3)	(CN = 9)	- 3Hf	0,24886(3)

Синтезований нами тернарний фосфід $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$ із структурою типу Fe_2P (надструктурою до цього типу є упорядкований тернарний тип ZrNiAl), так само як і виявлені раніше фосфіди $\text{Hf}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ (СТ $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$) [10] та $\text{Hf}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ (СТ $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$) [11], належить до гомологічної серії плоских двошарових гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд, що дорівнює 2:1. Усі атоми у таких структурах містяться у двох паралельних площинах, що розташовані на відстані половини найкоротшого періоду (параметр елементарної комірки $c \sim 0,36\text{--}0,40$ нм) [20].

У структурах представників цієї гомологічної серії можна виділити композиційні фрагменти, утворені тригональними призмами з атомів R - і M -компонентів, які центровані X -атомами (R , M , X – відповідно, атоми найбільшого, середнього та найменшого розміру, в нашому випадку це атоми Hf, Ni та P). Склад таких структурних фрагментів описується загальною формулою $R_{n(n-1)/2}M_{(n+1)(n+2)/2}X_{n(n+1)/2}$, де n – ціле додатне число [20]. Першим членом цієї серії є структура бінарного фосфіду Fe_2P , до цього ж типу належить структура фосфіду нікелю Ni_2P .

Структуру типу Fe_2P , крім сполуки $\text{Hf}_3\text{Ni}_{3,6}\text{P}_{2,4}$, має також тернарний фосфід цирконію та нікелю $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Зауважимо, що спочатку сполуці з найменшим вмістом фосфору у системі Zr-Ni-P приписали приблизний склад $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$ [18], пізніше у праці [12] для неї подали уточнений склад $\text{Zr}_3\text{Ni}_{4,5}\text{P}_{1,5}$. Автори [12] пропонують два варіанти розташування атомів у правильних системах точок просторової групи $P-62m$. В обох випадках атоми Zr займають позицію $3f$ з найбільшим координаційним числом 16, атоми Ni в першій моделі займають позиції $3g$ (КЧ 12) і $1a$ (КЧ 9), атоми P – позицію $2d$ (КЧ 9). У цьому разі склад сполуки описується формулою $\text{Zr}_3\text{Ni}_4\text{P}_2$.

У другій моделі автори припускають статистичне розташування атомів Ni і P в обох положеннях 1*a* та 2*d*, оскільки координаційні характеристики цих позицій однакові (тригональні призми з атомів металів з додатковими атомами навпроти прямокутних граней), тоді склад сполуки можна записати як Zr₃Ni_{4,5}P_{1,5}. Розрахувавши теоретичні інтенсивності для обох моделей, автори отримали однакові величини факторів розбіжності ($R = 0,11$), проте надали перевагу другому варіанту, ґрунтуючись на геометрії структури.

Отримані результати уточнення коефіцієнтів заповнення позицій у структурі тернарного фосфіду гафнію і нікелю дещо відрізняються від розглянутих моделей. Зокрема, атоми Фосфору повністю заселяють позицію 2*d*, натомість у позиції 1*a* містяться атоми статистичної суміші 64(1)% Ni + 36(1)% P, відповідно склад цієї сполуки описує формула Hf₃Ni_{3,6}P_{2,4}.

Як зазначено вище, у структурі типу Fe₂P можна виділити два однакових структурних фрагменти складу M_3X ($n = 1$), зміщених один щодо іншого на половину періоду *c*, тобто на половину висоти тригональної призми [20]. У структурі тернарного фосфіду Hf₃Ni_{3,6}P_{2,4} такі фрагменти будуть мати різний склад: [Hf₃P] та [Ni_{1,3}Ni₂], тобто в центрах тригональних призм, утворених атомами Гафнію, містяться тільки атоми Фосфору, а в призмах, утворених атомами Нікелю (Ni₁), розташовані атоми статистичної суміші (Ni₂ = 64 % Ni + 36 % P), як це зображено на рис. 3, б.

Цікаво зазначити, що серед тернарних сполук спорідненої системи Y–Ni–P [21], а розміри атома Ітрію досить близькі до розмірів атомів цирконію та гафнію ($r_Y = 0,1776$ нм [16]), також відомі фосфіди, ізоструктурні з тернарними фосфідами цирконію і гафнію, зокрема, зі структурами типів Zr₂Fe₁₂P₇ та Zr₆Ni₂₀P₁₃. Суттєвою відмінністю системи Y–Ni–P є те, що серед тернарних фосфідів ітрію та нікелю відомі аж п'ять представників гомологічної серії гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд = 2:1, а саме Y₂Ni₁₂P₇, Y₆Ni₂₀P₁₃, Y₆Ni_{14,92}P_{10,18}, Y₂₀Ni₄₂P_{30,34} та ~Y₁₅Ni₂₈P₂₁ [21].

Висновки

Проведене дослідження дало змогу виявити існування у системі Hf–Ni–P нового тернарного фосфіду Hf₃Ni_{3,6}P_{2,4} зі структурою типу Fe₂P (надструктурою до нього є тип ZrNiAl), до цього ж типу належить структура раніше відомого фосфіду Zr₃Ni_{4,5}P_{1,5}. Тернарні фосфіди Hf₃Ni_{3,6}P_{2,4}, Hf₂Ni₁₂P₇ та Hf₆Ni₂₀P₁₃ є представниками перших трьох членів гомологічної серії гексагональних структур із співвідношенням метал : металоїд = 2:1. Представники цієї серії також реалізуються у спорідненій системі Zr–Ni–P. Разом з цими фосфідами всього у потрійних системах Hf–Ni–P та Zr–Ni–P виявлено утворення семи пар ізоструктурних тернарних фаз, що підтверджує значну кристалохімічну подібність гафнію та цирконію, дає змогу прогнозувати можливе існування інших, наразі невідомих тернарних фосфідів гафнію і нікелю, пошук яких буде завданням подальших досліджень.

Подяка

Автор вдячна ст. наук. співроб. П.Ю. Демченку (міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу ЛНУ імені Івана Франка) за допомогу в отриманні дифрактограм зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды гафния со структурой типа TiNiSi // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 103–104.
2. Kleinke H., Franzen H.F. Synthesis, crystal structure, and properties of HfM'P (M' = Fe, Co, Ni) in comparison to ZrNiP // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1893–1900. (doi:10.1002/zaac.19966221114).
3. El Ghadraoui E.H., Pivan J.Y., Guerin R. et al. Preparation, structure, and properties of new ternary arsenides and phosphides: Ni₃Zr₂P₃, Ni₃Zr₂As₃, Ni₃Hf₂P₃, and Ni₃Hf₂As₃ // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105. P. 187–196. (doi:10.1016/0022-5088(85)90406-0).
4. Pivan J.Y., Guerin R., El Ghadraoui E.H., et al. Tetrahedral Ni₄ clusters in a marcasite-type host structure: The preparation and crystal structure of MNi₄X₂ compounds (X = P, As; M = Zr, Hf, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // J. Less-Common Met. 1989. Vol. 153. P. 285–292. (doi:10.1016/0022-5088(89)90123-9).
5. Kleinke H., Franzen H.F. Structure and properties of the new phosphides M₂M'P (M = Zr, Hf; M' = Co, Ni) and their relations to ZrNi and HfNi // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 131. P. 379–386. (doi:10.1006/jssc.1997.7405).
6. Kleinke H., Franzen H.F. Hf₂NiP: The planned modification of an intermetallic phase by (formal) substitution of nickel by phosphorus // Angew. Chem. 1997. Vol. 36. P. 513–516. (doi:10.1002/anie.199705131).
7. Kleinke H., Franzen H.F. HfNi_xP – Intercalation of Ni into the three-dimensional compound HfP // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. Vol. 622. P. 1342–1348. (doi:10.1002/zaac.19966220812).
8. Kleinke H., Franzen H.F. Intercalation of nickel into the new ternary phosphide Hf₅Ni₃P // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 1030–1035.
9. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb₄CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1022–1024.
10. Жак О., Швед О., Бабіжецький В. Кристалічна структура нового фосфіду Hf₂Ni₁₂P₇ // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 93–99.
11. Жак О., Дзевенко М., Швед О. Новий фосфід Hf₆Ni₂₀P₁₃ та його кристалічна структура // Праці НТШ. Хімічні науки. 2016. Т. XLIV. С. 14–20.
12. Ломницька Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Взаємодія компонентів у системі Zr–Ni–P // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 1991. Вип. 31. С. 24–28.
13. Ломницькая Я.Ф., Кузьма Ю.Б. Новые фосфиды со структурой типа Nb₄CoSi // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1022–1024.
14. Kleinke H., Franzen H. F. Zr₉Co₂P₄ and Zr₉Ni₂P₄: a new 3D structure type, consisting of edge- and vertex-condensed Zr₆ octahedra // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 5272–5277. (doi: 10.1021/ic960214a).
15. Жак О. Уточнення кристалічної структури сполуки ZrNi_{0,8}P_{2-x} // Праці НТШ. Хімічні науки. 2017. Т. XLVIII. С. 90–97.
16. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin–New-York: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.
17. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. (doi:10.1107/S1600576714001058).
18. Ломницькая Я. Ф. Кристаллическая структура соединения Zr₃Ni₄P₂ // Вестник Львов. ун-та. Серія хім. 1984. Вип. 25. С. 23–24.
19. Gelato L.M., Parthé E. STRUCTURE TIDY – a Computer Program to Standardize Crystal Structure Data // J. Appl. Crystallogr. 1987. Vol. 20. P. 139–143. (doi: 10.1107/ S0021889887086965).
20. Kuz'ma Yu.B., Chykhrij S.I. Phosphides // in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1996. Vol. 23. P. 285–434.

21. Zhak O., Stoyko S., Babizhetskyy V. et al. Interaction of yttrium with nickel and phosphorus: Phase diagram and structural chemistry // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 207. P. 87–93. (doi:10.1016/j.jssc.2013.09.005).

SUMMARY

Olha ZHAK

NEW TERNARY HAFNIUM PHOSPHIDE WITH THE Fe₂P CRYSTAL STRUCTURE

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olha.zhak@lnu.edu.ua*

Crystal structure of the new ternary phosphide Hf₃Ni_{3.6}P_{2.4} has been studied by powder X-ray method: Fe₂P type structure, space group *P*-62*m*, *a* = 0.62592(2) nm, *c* = 0.37147(1) nm, *R*_T = 0.0502, *R*_P = 0.0768, *R*_{wP} = 0.1073.

Starting materials for the synthesis of the samples were powders of hafnium, nickel, and red phosphorus, all with the purity not less than 99.98 mass %. Mixtures of the constituents in the certain ratio were pressed into pellets. The pellets were placed within evacuated fused silica tubes which were slowly heated to 1070 K (100 K per day), kept at this temperature during 100–150 h, and then cooled to room temperature by shutting off the furnace. The sintered samples were grounded, pressed again into pellets, and then were annealed within evacuated fused silica tubes at 1070 K during 1000–1200 h, and then quenched in cold water without breaking the tubes. All samples have been studied by X-ray phase and structural analysis using STOE STADI P diffractometer (Cu *K*_{α1}-radiation). For all calculations the WinCSD software was used.

Crystal structure of the new ternary phosphide Hf₃Ni_{3.6}P_{2.4} was found to be isotypic with the earlier known ternary phosphide of zirconium and nickel Zr₃Ni_{4.5}P_{1.5} (Fe₂P- type structure). In the Hf₃Ni_{3.6}P_{2.4} structure the crystallographic sites 3*f*, 3*g* and 2*d* are occupied by the Hf, Ni and P atoms, respectively, whereas in the 1*a* position there is statistic mixture of the Ni and P atoms (*G* = 64% Ni + 36% P).

Interatomic distances in the structure of the Hf₃Ni_{3.6}P_{2.4} phosphide are nearly the same as the respective sum of the atomic radii of the components. The shortest distances are observed between atoms of hafnium and statistic mixture of Ni and P atoms (*δ* = 0.24886(3) nm), though distances reducing in this case are less than 10 % of the sum of the respective atomic radii values, that indicates the predominance of the metallic type of bonding.

The phosphide Hf₃Ni_{3.6}P_{2.4} belongs to the family of the flat hexagonal two-net structures with a metal/non-metal ratio equal or close to 2. The general chemical formula of the homologous series may be written as *R*_{*n*(*n*-1)}*M*_{(*n*+1)(*n*+2)}*X*_{*n*(*n*+1)+1}, where *R*, *M*, *X* – atoms of the largest, middle and smallest size, respectively, and in general case the compound composition could be described by the formula (*R*,*M*)₂*X*. Structure of the Fe₂P-type is the first member of this series with *n* = 1, and the structural unit has the composition *M*₃*X*. The two composition units are shifted with respect to each other by 1/2 of the trigonal prism height along *c*-direction. Earlier known phosphides Hf₂Ni₁₂P₇ and Hf₆Ni₂₀P₁₃ are the second and third members of the homologous series.

Keywords: crystal structure, nickel, hafnium, phosphide.

Стаття надійшла: 31.07.2019.
Після доопрацювання: 25.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.