

1. Malygin A. A., Malkov A. A., Dubrovskii S. D. The Chemical Bases of Surface Modification Technology of Silica and Alumina by Molecular Layering. In Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Eds. A. Dabrowski and V. A. Tertykh, -Amsterdam: Elsevier, 1996. -Vol. 99, Ch. 1-8. -P. 213—236.
2. Morrow B. A., Lang S. J Gay I. D. // Langmuir. -1994. -10. -P. 756—760.
3. Павлов В. В., Тьортых В. А., Чуйко О. О., Богатирьов В. М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1979. -№ 8. -С. 639—641.
4. Богатырев В. М., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 8. -С. 831—835.
5. Стрелко В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. -М.: Атомиздат, 1977.
6. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
7. Воронин Е. Ф., Гулько В. М., Пахлов Е. М., Чуйко А. А. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема // Сб. "Химия, физика и технология поверхности". -Киев: Наук. думка, 1993. -Вып. 1. -С. 105—117.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 14.07.98

УДК 541

О. А. Лозова, Д. Г. Кеворков, В. В. Павлюк

ИЗОТЕРМИЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Li—Ti—Bi ПРИ 470 К

За допомогою рентгенівського фазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi при 470 К. Встановлено існування нових тернарних сполук. Інтерметалід Li_2TiBi кристалізується в структурному типі MnCu_2Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$; $a = 0.6663(3)$ нм). Кристалічна структура інтерметаліду LiTiBi повністю не визначена, встановлено, що вона належить до ромбічної сингонії.

Для дослідження фазових рівноваг у системі Li—Ti—Bi при 470 К було виготовлено 40 сплавів. Зразки готували шляхом сплавлення наважок чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону під тиском $1.1 \cdot 10^5$ Па. Склад зразків контролювали шляхом порівняння мас шихти і сплаву. Термічна обробка полягала в гомогенізуючому відпалі сплавів, поміщених у танталові контейнери, запаяні у кварцові ампули із наступною евакуацією повітря, при температурі 470 К протягом 400 год. Після відпалу зразки гартували в холодній воді. Сплави зберігали під шаром очищеного індиферентного масла.

Рентгенофазовий аналіз проводили шляхом порівняння дифрактограм, одержаних на порошковому дифрактометрі "ДРОН-2.0" (FeK_α -випромінювання), з еталонними дифрактограмами компонентів, бінарних та тернарних сполук. Періоди ґратки уточнювали за допомогою програми "Latcon". Для уточнення структури експеримент проводився на дифрактометрі "Siemens" (кроковий метод ресстрації дифрактограм, крок сканування 0.02° кутів 2θ , час сканування в точці — 8 с). Розрахунки проведено за допомогою програм "Rietveld analyses" [1].

Дослідження подвійних систем Li—Bi і Ti—Bi не проводили, оскільки вони достатньо вивчені та описані в літературі [2, 3]. Кристалографічні

характеристики подвійних сполук, які утворюються в системах Li—Bi і Ti—Bi, приведені в табл. 1 [4].

Т а б л и ц я 1

Кристалографічні характеристики бінарних сполук у системах Li—Bi і Ti—Bi

Сполука	Структурний тип	Просторова група або сингонія	Параметри ґратки, нм	
			a	c
LiBi	AuCu	$P4/mmm$	0.3361	0.4247
Li_3Bi	BiF_3	$Fm\bar{3}m$	0.6708	
Ti_2Bi	Cu_2Sb	$P4/mmm$	0.4050	1.450
Ti_3Bi		Тетрагональна	0.6020	0.8204

Т а б л и ц я 2

Параметри атомів у структурі еполуки Li_2TiBi

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B_e
Li*	8 (c)	1/4	1/4	1/4	2.0
Ti	4 (b)	1/2	0	0	1.4(2)
Bi	4 (a)	0	0	0	1.1(3)

* Тепловий параметр Li не уточнювали.

© О. А. Лозова, Д. Г. Кеворков, В. В. Павлюк, 2000

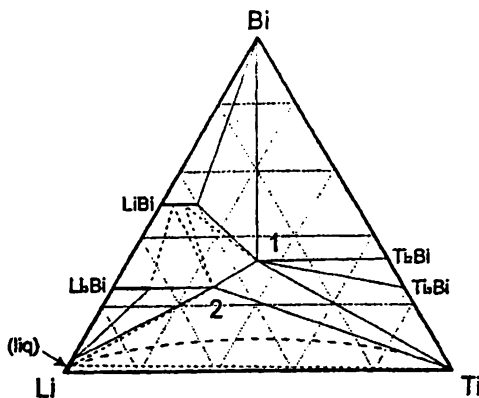


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi при 470 К: 1 — LiTiBi; 2 — Li₂TiBi.

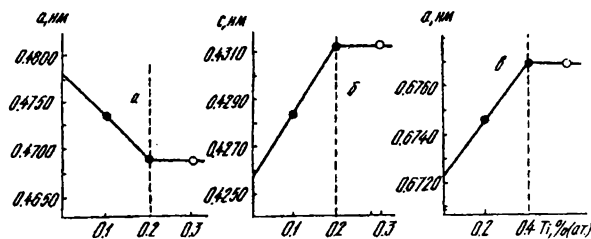


Рис. 2. Зміна параметрів ґратки для твердих розчинів BiLi_{1-x}Ti_x (а, б) і BiLi_{3-x}Ti_x (в): • — однофазний, о — двофазний зразки.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi показано на рис. 1. Ця система характеризується наявністю області незмішуваності Li і Ti, яка простягається в потрійну область до 9 % (ат.) Bi. Було встановлено існування двох тернарних сполук складу LiTiBi та Li₂TiBi.

Сполука Li₂TiBi належить до фаз Гейслера, кристалізується в структурному типі MnCu₂Al (просторова група *Fm3m*, *a* = 0.6663(3) нм). Параметри атомів в структурі Li₂TiBi приведені в табл. 2.

Дифрактограма сполуки LiTiBi була проіндексована в ромбічній сингонії, періоди

Львівський державний університет ім. І. Франка

ґратки для цієї сполуки складають: *a* = 0.9698(6), *b* = 0.8484(5), *c* = 0.7889(4) нм.

В системі Li—Ti—Bi спостерігається розчинність Ti в бінарних інтерметалідах LiBi і Li₃Bi. Ця розчинність складає 10 % (ат.) Ti і відбувається шляхом заміщення атомів Li на Ti. Зміну параметрів ґратки в області існування твердих розчинів BiLi_{1-x}Ti_x (*x* = 0–0.2) та BiLi_{3-x}Ti_x (*x* = 0–0.4) показано на рис. 2.

Порівняння дослідженої системи із раніше вивченими Li—T—X (де T — перехідні метали, X — *p*-елементи) показує, що ця система теж характеризується утворенням невеликої кількості тернарних сполук. Відмінність полягає у наявності твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів. Утворення твердих розчинів, очевидно, зумовлено невеликою різницею між атомними радіусами Li та Ti.

РЕЗЮМЕ. С помощью рентгенофазового анализа построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li—Ti—Bi при 470 К. Установлено существование новых тернарных соединений. Интерметаллид Li₂TiBi кристаллизуется в структурном типе MnCu₂Al (пр. гр. *Fm3m*; *a* = 0.6663(3) нм). Кристаллическая структура интерметаллида LiTiBi полностью не определена, установлено, что она принадлежит к ромбической сингонии.

SUMMARY. An isothermal section of phase diagram for the Li—Ti—Bi system at 470 K has been constructed using X-ray phase analysis. The existence of two new ternary compounds has been established. The intermetallide Li₂TiBi crystallizes in the structure type MnCu₂Al (space group *Fm3m*; *a* = 0.6663(3) nm). The crystal structure of the intermetallide LiTiBi has not been determined completely; it has been found to belong to rhombic crystal system.

1. Wiles D. B., Sakthivel A., Young R. A. Program DBW 3.2S for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Atlanta, Georgia, Institute of Technology. -1998.
2. Ternary Alloys: binary alloys, quaternary alloys; Evaluated constitutional data, phase diagrams, crystal structures and applications of Lithium alloy system / Ed. G. Effenberg, F. Aldmger, O. Bodak, Assoc. Ed. W. Pavlyuk. -VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69469. -Weinheim. -1995. -Vol. 14-15.
3. Massalski T. B. // Amer. Soc. Met. -1986. -1-2.
4. Villars P., Calvert L. D. // Ibid. -1983. -1-3.

Надійшла 25.11.98

УДК 546.87+546.23+546.15

Д. П. Белоцький, С. Г. Дремлюженко, С. М. Куликовська, Г. І. Червенюк, Б. О. Мартинюк ФАЗОВА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ Bi—Se—I

Досліджено фазові рівноваги в системі Bi—Se—I. Вивчено розрізи BiI₃—Se, BiSeI—Se та перетини, перпендикулярні сторонам концентраційного трикутника Bi—I та Bi—Se, в області розшарування. Взаємна нерозчинність компонентів

© Д. П. Белоцький, С. Г. Дремлюженко, С. М. Куликовська, Г. І. Червенюк, Б. О. Мартинюк, 2000