

## ВИЩІ ПОТРІЙНІ ФОСФІДИ Та

Смоляк О.<sup>1</sup>, Ломницька Я.<sup>1</sup>

Кафедра аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка,  
Львів, вул. Кирила і Мефодія 6  
o\_smolyak@ukr.net

Досить повно досліджені потрійні системи двох перехідних 3*d*- або 3*d*- і 4*d*-металів з Фосфором, побудовані діаграми фазових рівноваг переважно при 1070 К та розшифровані кристалічні структури тернарних сполук. Менше досліджені системи з 5*d*-металами, зокрема ті, що містять Та. Нами досліджені системи Та-Ті-Р, Та-Мн-Р, та системи, які містять Fe, Co, Ni, на предмет утворення вищих фосфідів.

Зразки синтезували спіканням порошків металів та червоного фосфору високої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах при 1070 К. Зразки з вмістом до 0,35 мол. частки Р після спікання переплавляли в електродуговій печі. Усі зразки гомогенізували відпалом при 1070 К (800 год). Дослідження проводили методами рентгенівського аналізу, для обчислень використовували комплекси програм CSD та Fullprof.

У системі Та-Р відомий вищий фосфід ТаР<sub>2</sub> зі структурою типу OsGe<sub>2</sub>. Ми синтезували зразки складу ТаР<sub>2</sub> при 870, 1070 та 1170 К, однак при 1070 та 1170 К не отримали цієї бінарної сполуки, а лише ТаР. Дифосфід ТаР<sub>2</sub> отримали при 870 К (прост. група *C2/m*, *a*=8,87000(2), *b*=3,26700(2), *c*=7,49700(3),  $\beta$ =119,400(2)°).

У системах Та-(Ті, Cr, Mn)-Р, які досліджені нами у повному концентраційному інтервалі при 1070 К, та у системах Та-(Fe, Co, Ni)-Р отримали сполуки Та<sub>1-*x*</sub>М'<sub>*x*</sub>Р<sub>2</sub> структурного типу OsGe<sub>2</sub>, вміст 3*d*-металу в яких 0,03-0,05 мол. частки (табл.). Тому ці фосфіди можна вважати стабілізованою 3*d*- металом бінарною сполукою ТаР<sub>2</sub> при 1070 К.

Таблиця. Тернарні фосфіди Та<sub>1-*x*</sub>М'<sub>*x*</sub>Р<sub>2</sub> структурного типу OsGe<sub>2</sub>

Сполука	Періоди ґраток, Å			$\beta$ , °
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Та <sub>0,93(3)</sub> Ті <sub>0,07(3)</sub> Р <sub>2</sub>	8,8556(9)	3,2654(4)	7,4846(8)	119,307(2)
Та <sub>0,91(2)</sub> Мн <sub>0,09(2)</sub> Р <sub>2</sub>	8,8591(3)	3,2667(1)	7,4873(2)	119,310(1)
Та <sub>0,83(5)</sub> Fe <sub>0,17(5)</sub> Р <sub>2</sub>	8,855(2)	3,2634(5)	7,482(1)	119,33(1)
Та <sub>0,82(4)</sub> Со <sub>0,18(4)</sub> Р <sub>2</sub>	8,862(2)	3,2674(6)	7,486(2)	119,33(2)
Та <sub>0,91(1)</sub> Ni <sub>0,09(1)</sub> Р <sub>2</sub>	8,85716(5)	3,26529(3)	7,48572(4)	119,310(1)

Позиція атома металу в структурі цих вищих фосфідів заповнена статистичною сумішшю Та/М' (М' – Ті, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Помітної області гомогенності сполуки не мають. У структурі сполук Та<sub>1-*x*</sub>М'<sub>*x*</sub>Р<sub>2</sub> атоми Фосфору мають більше координаційне число та більші поліедри, ніж атоми металу, яким властивий поліедр у формі тригональної призми з атомів Фосфору з центрованими боковими гранями. Тригональні призми з атомів металу сполучаються між собою по двох гранях у суцільні колони. Ці колони зміщені вздовж осі *z* на половину комірки (рис.).

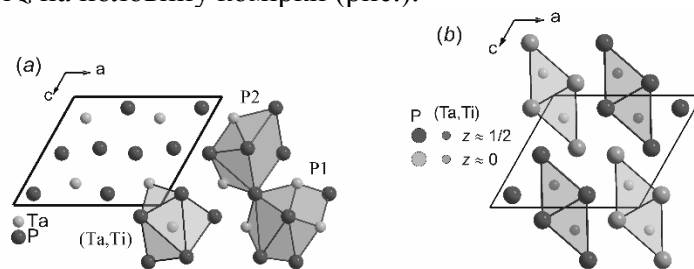


Рис. Проекція структури сполуки Та<sub>1-*x*</sub>Ті<sub>*x*</sub>Р<sub>2</sub> (СТ OsGe<sub>2</sub>) на площину *xz* (*ac*) і координаційні поліедри атомів (а) та укладка тригональних призм атомів металу (б)