

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

П. И. КРИПЯКЕВИЧ, Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ и О. С. ЗАРЕЧНЮК

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ
 Co_2MnSn И Ni_2MnSn**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 I 1954)

Тройные металлические соединения (интерметаллические фазы) со структурами типов CaF_2 , BiF_3 или соответствующими сверхструктурами найдены преимущественно в системах, содержащих элементы 15 ряда аналогов (N, P, As, Sb, Bi). В системах с оловом известны пока лишь следующие соединения указанных структурных типов: CuMgSn (1), $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}$ (2), Cu_2MnSn (3, 4), Ni_2MgSn (2) и $\text{Ag}_2\text{Mg}(\text{Mg}, \text{Sn}, \text{Ag})$ (5). С целью выяснения условий образования соединений этой группы мы исследовали рентгеноструктурным и микроструктурным методами системы $\text{Co} - \text{Mn} - \text{Sn}$ и $\text{Ni} - \text{Mn} - \text{Sn}$ в области составов MeMnSn , Me_2MnSn и MeMn_2Sn , где $\text{Me} = \text{Co}$ или Ni .

В каждой из систем нами были изготовлены (в криптольной печи из электролитических Co , Ni и Mn и олова чистого для анализа) 18 сплавов состава, указанного на рис. 1. В системе кобальт — марганец — олово однородными оказались Co_2MnSn и сплавы № 11, 15, 16; в системе никель — марганец — олово однородны Ni_2MnSn и сплав № 17. Предметом последующего изучения были только сплавы составов Co_2MnSn и Ni_2MnSn ; эти сплавы твердые, хрупкие, имеют серый цвет и металлический блеск. На рентгенограммах их порошков все линии принадлежат кубической гранецентрированной решетке с $a \approx 6 \text{ kX}$ (см. табл. 1); так как в исследуемых системах ни одна фаза не обладает кубической гранецентрированной структурой с указанным периодом (твердые растворы на основе Co и Ni имеют $a \approx 3,5 \div 3,6 \text{ kX}$), то сплавы Co_2MnSn и Ni_2MnSn следует считать тройными соединениями (промежуточными фазами). До настоящего времени в литературе не было указаний на существование тройных соединений в системах кобальт — марганец — олово и никель — марганец — олово.

Размеры элементарных ячеек Co_2MnSn и Ni_2MnSn того же порядка, что и у Cu_2MnSn и $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}$; поэтому для изучаемых нами сое-

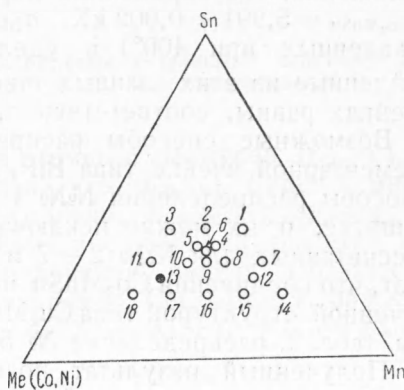


Рис. 1. Исследованные сплавы в системах $\text{Co} - \text{Mn} - \text{Sn}$ и $\text{Ni} - \text{Mn} - \text{Sn}$ (ат. %). Черный кружок — состав Me_2MnSn

Рентгенограммы порошка соединений Co_2MnSn и Ni_2MnSn (излучение Fe (неотфильтрованное*); диаметр камеры 57,4 мм)

hkl	Co_2MnSn		Ni_2MnSn		$I_{\text{набл.}}$ (Co_2MnSn и Ni_2MnSn)	$I_{\text{расч.}}(\text{Ni}_2\text{MnSn}^{****})$						
	$\sin^2 \vartheta$ набл.	$\sin^2 \vartheta$ расч.**	$\sin^2 \vartheta$ набл.	$\sin^2 \vartheta$ расч.**		№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 9
111	0,080	0,078	0,077	0,077	10	2,1	0,4	0,2	2,6	1,9	0,1	2,0
200	0,107	0,104	0,100	0,102	5	1,9	0,4	0,2	1,3	2,3	2,3	2,3
220	0,213	0,208	0,205	0,205	90	72	72	72	72	72	72	72
311	0,289	0,286	0,281	0,282	15	4,9	1,1	0,3	6,0	4,5	0,1	4,5
222	—	0,312	—	0,307	—	1,4	0,3	0,1	1,0	1,6	1,6	1,6
400	0,419	0,417	0,408	0,410	30	27	27	27	27	27	27	27
331	0,497	0,495	0,483	0,486	15	3,9	0,9	0,3	4,8	3,5	0,1	3,6
420	0,519	0,521	0,507	0,512	10	3,9	0,7	0,3	2,6	3,8	3,8	3,8
422	0,624	0,626	0,613	0,615	100***	100	100	100	100	100	100	100
511+333	0,703	0,704	0,689	0,691	15	8,5	1,6	0,7	10	7,7	0,3	7,8
440	0,833	0,834	0,818	0,819	75	96	96	96	96	96	96	96
531	0,910	0,911	0,894	0,896	40	29	6,6	2,1	35	27	0,8	28
600+442	0,935	0,938	0,924	0,922	10	33	5,1	1,3	14	27	27	27

* Линии β не приведены.

** Для Co_2MnSn $\sin^2 \vartheta = 0,0260(h^2 + k^2 + l^2)$. Для Ni_2MnSn $\sin^2 \vartheta = 0,0256(h^2 + k^2 + l^2)$.

*** Интенсивность наиболее сильной линии принята за 100.

**** Вычисление проведено с учетом абсорбционного фактора. Интенсивности, рассчитанные для Co_2MnSn , близки к рассчитанным для Ni_2MnSn .

динений наиболее вероятно структура типа BiF_3 или другие структуры с положением атомов (вообще), как у BiF_3 (во всех случаях число атомов в элементарной ячейке $N=16$). Чтобы проверить это предположение, мы определили периоды решетки прецизионным методом ($a_{\text{Co}_2\text{MnSn}} = 5,991 \pm 0,002$ кХ, $a_{\text{Ni}_2\text{MnSn}} = 6,045 \pm 0,002$ кХ для сплавов, закаленных при 400°) и удельный вес ($\gamma_{\text{Co}_2\text{MnSn}} = 8,9$; $\gamma_{\text{Ni}_2\text{MnSn}} = 8,1$); найденные из этих данных числа групп Me_2MnSn в элементарных ячейках равны, соответственно, 3,97 и 3,71, что отвечает $N \approx 16$.

Возможные способы распределения 8 атомов Me, 4Mn и 4Sn в элементарной ячейке типа BiF_3 и родственных приведены в табл. 2. Способы распределения №№ 1 и 8 не отвечают гранцентрированной решетке, и их можно исключить сразу. Сравнение интенсивностей, рассчитанных для №№ 2—7 и 9, с наблюдаемыми (табл. 1) показывает, что соединения Co_2MnSn и Ni_2MnSn обладают полностью упорядоченной структурой типа Cu_2MnAl , т. е. сверхструктурой к типу BiF_3 (см. табл. 2, распределение № 5).

Полученный результат позволяет сделать некоторые выводы об условиях образования тройных соединений со структурами, производными от типа BiF_3 . Известные до настоящего времени тройные соединения с такими структурами образуются в большинстве случаев в системах, где существуют родственные им двойные (например, Cu_5Sn со структурой типа $\alpha\text{-W}$). Найденные нами Co_2MnSn и Ni_2MnSn , наоборот, образуются в системах, где все двойные соединения имеют структуры, не связанные с типом Cu_2MnAl . На возникновение тройных соединений типа Cu_2MnAl , содержащих Mn и Sn, влияет положение третьего компонента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева: в системах с Cu, Ni и Co они существуют, в системе Fe—Mn—Sn соединения этого типа мы не нашли.

Определенные нами периоды решетки Co_2MnSn и Ni_2MnSn меньше, чем у Cu_2MnSn ($a = 6,15$ кХ (4)), так как r_{Co} и r_{Ni} меньше, чем

№	Положения атомов				Пространственная группа	Структурный тип
	(A) $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	(B) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00$	(C) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	(D) $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$		
1	8Me+4Mn+4Sn статистич.				$O_h^3 - Im\bar{3}m$	α -W
2	4Sn	8Me+4Mn статистич.			$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	BiF ₃ со статистич. распределением атомов в положениях F
3	4Mn	8Me+4Sn статистич.				
4	4Me	4Me+4Mn+4Sn стат.				
5	4Sn	4Mn	8Me		$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	Cu ₂ MnAl со статистич. распред. атомов в положениях Cu
6	4Sn	4Me	4Me+4Mn стат.			
7	4Mn	4Me	4Me+4Sn стат.			
8	4Me	4Me	4Mn+4Sn стат.		$O_h^4 - Pm\bar{3}m$	CsCl со статистическ. распред. атомов в одном из положений
9	4Sn	4Me	4Me	4Mn	$T_d^2 - F\bar{4}3m$	Отдельный структурн тип

* Все остальные способы распределения идентичны указанным, например распределение 4Sn в B и 8Me+4Mn статистически в A, C, D тождественно № 2.

r_{Cu} . Принимая во внимание значения атомных радиусов ($r_{Co} = 1,25$; $r_{Ni} = 1,24$ кX⁽⁶⁾), следовало бы ожидать, что a_{Co_2MnSn} будет немного больше a_{Ni_2MnSn} ; в действительности, однако, $a_{Co_2MnSn} < a_{Ni_2MnSn}$ (см. выше). Интересно отметить, что увеличение периода решетки при переходе от соединения кобальта к соединению никеля наблюдается также в некоторых других случаях, например $CeCo_2$ ($a = 7,155$ кX) — $CeNi_2$ ($a = 7,189$ кX)⁽⁷⁾ и $CoSi_2$ ($a = 5,365$ кX) — $NiSi_2$ ($a = 5,395$ кX)⁽⁸⁾.

Таблица 3

Междуат. расстояния	Co ₂ MnSn	Ni ₂ MnSn	Ni ₂ MgSn
Me—Mn, Me—Sn, Me—Mg	2,594	2,617	2,640
Me—Me, Mn—Sn, Mg—Sn	2,995	3,023	3,049
Mn—Mn, Sn—Sn, Mg—Mg	4,236	4,274	4,311

Междуатомные расстояния в структурах соединений Co₂MnSn, Ni₂MnSn, а также Ni₂MgSn⁽²⁾ приведены в табл. 3. Несмотря на различие атомных радиусов Mn (1,30 кX) и Mg (1,60 кX), междуатомные расстояния в Ni₂MnSn и Ni₂MgSn довольно близки друг к другу.

Сравнивая d_{Ni-Mn} и d_{Ni-Mg} с соответствующими суммами атомных радиусов, видим, что в первом случае имеет место увеличение расстояния на 0,08 кХ, а во втором — сокращение на 0,20 кХ.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
23 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. И. Крипьякевич, Е. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин, ДАН, 75, 205 (1950). ² P. Rahlfs, Strukturber., 5, 123 (1940). ³ F. A. Hames, D. S. Eppelsheimer, J. Metals, 1, 354 (1949). ⁴ S. Valentiner, Structure Reports, 11, 118 (1951). ⁵ G. V. Raynor, B. R. T. Frost, J. Inst. Met., 75, 777 (1949). ⁶ Г. Б. Бокий, ДАН, 89, 459 (1953). ⁷ R. Vogel, W. Fülling, Chem. Zbl., 118, 1163 (1947). ⁸ K. Schubert, H. Pfisterer, Zs, Metallkunde, 41, 433 (1950).