

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ СУРЬМА – ЛАНТАНОИДЫ И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Бадалова М.А.<sup>1</sup>, Тсюан Тсзингжи<sup>1</sup>, Самаров Ш.<sup>1</sup>, Махмудов Ф.А.<sup>2</sup>, Бадалов А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Таджикский технический университет имени М.С. Осими;*

<sup>2</sup>*Институт химии имени В.И. Никитина АН Республики. Таджикистан, г. Душанбе*

**Ключевые слова:** температура плавления, интерметаллиды, система сурьма – лантаноиды, закономерность, моделирование.

**Аннотация.** Флакс-методом получены интерметаллиды (ИМ) систем сурьма-лантаноиды составов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{LnSb}_2$ . Проведён системный анализ температуры плавления ИМ полуэмпирическим методом. Определены и/или уточнены данная характеристика ИМ, установлены закономерности её изменения в зависимости от природы лантаноидов и их математические модели.

Анализ работ, посвященных исследованию диаграммы состояния металлических систем лантаниды-сурьма показывает образование интерметаллидов (ИМ) следующих составов  $\text{Ln}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{LnSb}_2$ . Литературные сведения о температуре плавления ИМ систем лантаниды - сурьма (таблица 1) носят отрывочный характер, имеющиеся значения отличаются между собой, а для некоторых ИМ вовсе отсутствуют.

Интерметаллические соединения типа  $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ , которые относятся к фазе Цинтля, проявляют значительные магнитные, электрические свойства и являются термоэлементами. Из этой плеяды сплавов более подробно изучено структура соединений  $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$  и  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$  [1]. Авторами установлено, что фаза Цинтля состоит из 44 ионов  $\text{Ln}^{2+}$  ( $\text{Ln}$  –  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$ ) и двух остов из анионов сурьмы  $[\text{Sb}_4]^{4-}$ , состоящих из восьми  $[\text{Sb}_4]^{4-}$  в виде гантелей и 16  $\text{Sb}^{3-}$  анионов.

В данной работе приведены результаты системного анализа температуры плавления ИМ систем  $\text{Ln-Sb}$  составов  $\text{LnSb}_2$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ , где  $\text{Ln}$  –  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$  с целью определения и/или уточнения этой характеристики.

Нами, флакс-методом получены ИМ систем сурьма–лантаноиды составов  $\text{LnSb}_2$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ . В качестве высокотемпературного растворителя применено олово. Количественный состав ИМ определён микронзондовым анализатором марки JXA - 8100, JEOL (Japan).

Системный анализ температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ , К) ИМ проведён полуэмпирическим методом Н.С. Полуэктовым с сотрудниками [2], который учитывает особенности электронного строения лантаноидов. Расчет (Р) произведён по уравнению

$$T_{\text{пл,Ln}_y\text{Sb}_x} = T_{\text{пл,LaySbx}} + \alpha N_f + \beta S + \gamma L_{(\text{Ce-Eu})} (\gamma'' L_{(\text{Tb-Yb})}).$$

Отсутствующие в литературе сведения для ИМ  $(\text{La})^*$ ,  $(\text{Gd})^*$  и  $(\text{Lu})^*$  определены расчётными методами Карапетьянца М.Х. и Киреева В.А.. Эти данные являются базисными при проведении системного анализа температуры плавления ИМ всего ряда лантанидов.

Табл. 1. Температура плавления ИМ систем Ln-Sb: а – литература; Р – расчёт

Ln	LnSb <sub>2</sub>		LnSb		Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	
	(а)	Р	(а)	Р	(а)	Р
La	1382	1382	1812,1785, 2354	2353*	2063	2063
Ce	-	1560	2531, 2095	2384	1784	2078
Pr	1372	1671	2442	2403	2109	2089
Nd	1924	1709	2347	2416	2079	2092
Pm	-	1656	-	2428	-	2077
Sm	1646	1529	2197	2425	2068	2067
Eu	-	1324	-	2428	1851	2049
Gd	1051	1053	2403	2407	2023	2033
Tb	1011	973	2431	2393	2023	2048
Dy	962	935	2451, 2445	2384	2053	2062
Ho	942	927	2431	2383	2102	2067
Er	921	949	2315	2390	-	2077
Tm	914	979	2293	2406	-	2045
Yb	-	980*	1344	2429	1953	2016
Lu	1202	1202	2451	2453	1981	1983

Полученные сведения позволили провести системный анализ и установить закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Ln-Sb в зависимости от природы лантанидов (рисунки 1(а) и (б)).

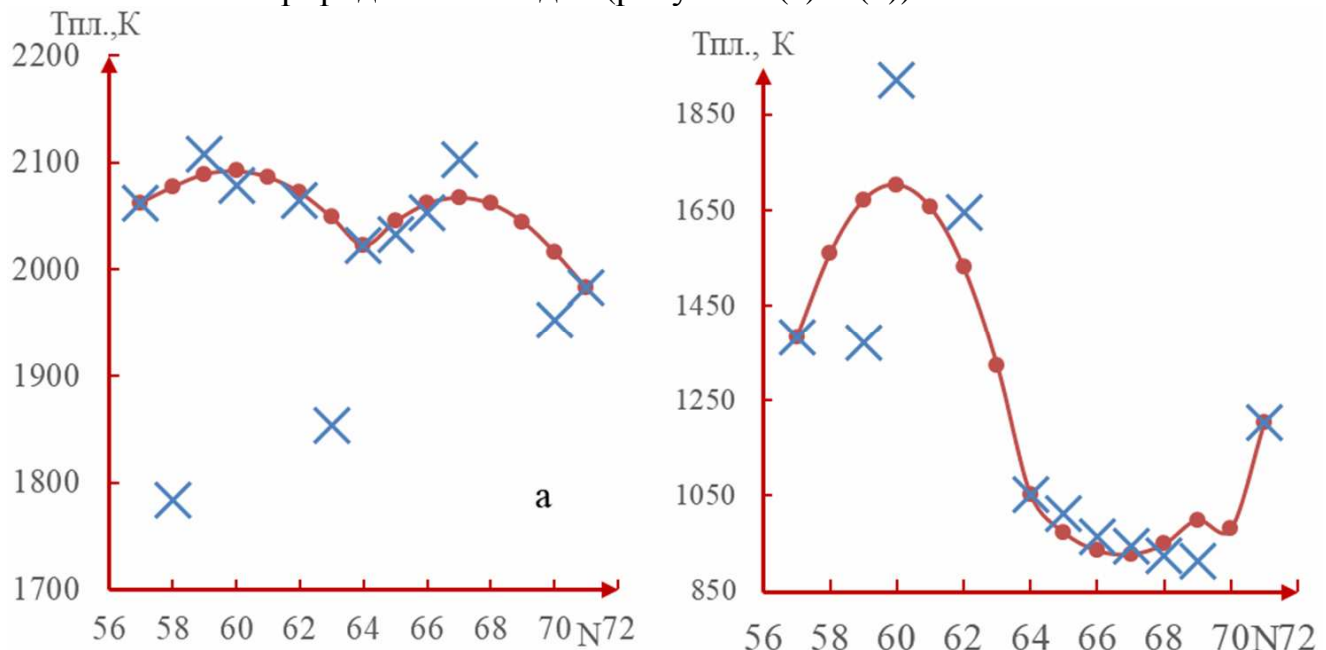


Рис. 1. График зависимости температуры плавления ИМ составов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (а) и LnSb<sub>2</sub> (б) от природы лантанидов (N): × - литература; • - расчет.

Математическая обработка закономерностей изменения температуры плавления ИМ систем Ln – Sb проведена по стандартной программе MICROSOFT EXCEL отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп лантанидов. Полученные

уравнения этих закономерностей приведены в таблице 2. Расчёты произведены без учёта температуры плавления для ИМ систем европий - сурьма и иттербий - сурьма, которые выпадают из общих закономерностей.

Табл. 2. Уравнения закономерности изменения температуры плавления ИМ систем лантаниды - сурьма от порядкового номера лантанидов

ИМ	Ln	Вид уравнение	R <sup>2*</sup>	Примечание: Ln – лантаниды (а) – цериевой -; (б) – иттриевой подгрупп; R <sup>2</sup> – степень достоверности; x – порядковый номер лантанида; y – температура плавления ИМ; П – полиномиальная.
Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	(а)	$y = -3,8501x^2 + 460,35x - 11669$	0,991	
	(б)	$y = -5,1429x^2 + 688,57x - 20981$	0,998	
LnSb	(а)	$y = -3,536x^2 + 434,74x - 10938$	0,998	
	(б)	$y = 3,4381x^2 - 457x + 17570$	0,996	
LnSb <sub>2</sub>	(а)	$y = 15,883x^2 - 2122,5x + 71830$	1,000	
	(б)	$y = -38,395x^2 + 4599,1x - 136024$	1,000	

#### Список литературы

1. Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of A11Sb10 (A=Yb,Ca) / Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – 180(4). – P.1414-1420.
2. Мешков, З.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / З.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Коорд. хим. – 1986. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 481-484.

#### Сведения об авторах:

*Бадалова Мамлакат Абдулхайровна* – старший препеподаватель кафедры АСОИиУ, ТТУ им. М.С. Осими, г.Душанбе;

*Самаров Шамситдин* – к.ф.-м. н., доцент кафедры высшей математики ТТУ им. М.С. Осими, г.Душанбе;

*Quan Jingzhi* – аспирант ТТУ им. М.С. Осими, г.Душанбе;

*Махмудов Фарход Абдухоликович* – к.х.н., с.н.с., Институт химии АН РТ, г.Душанбе;

*Бадалов Абдулхайр* – д.х.н., профессор кафедры ОиНХ, ТТУ им. М.С. Осими, г.Душанбе.

### REGULARITIES OF CHANGING THE TEMPERATURE OF MELTING INTERMETALLID SYSTEMS OF ANTIMONY – LANTHANIDES AND THEIR MODELING

*Badalova M.A., Quan Jingzhi, Samarov S., Makhmudov F.A., Badalov A.*

**Keywords:** melting point, intermetallic compounds, antimony– lanthanide system, regularity, modeling.

**Abstract.** The flux method has been used to obtain intermetallic compounds (IM) for antimony-lanthanide systems of compositions Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, LnSb, and LnSb<sub>2</sub>. A system analysis of the melting point of IM by semi-empirical method was performed. This characteristic of IM was determined and / or refined, the laws of its change depending on the nature of the lanthanides and their mathematical models were established.