

УДК 548.736.4

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-7>

Андрій СТЕЦЬКІВ

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, фармацевтичного аналізу та післядипломної освіти, Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

ORCID: 0000-0001-5166-5633

Scopus Author ID: 6506514434

Володимир ПАВЛЮК

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

ORCID: 0000-0003-1893-2706

Scopus Author ID: 7005030450

Бібліографічний опис статті: Стецьків, А., Павлюк, В. (2025). Фазові рівноваги у почетвірній системі La-Li-Ni-Ge за температури 400 °С. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 50–57, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-7>

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОЧЕТВІРНІЙ СИСТЕМІ La-Li-Ni-Ge ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 400 °С

У роботі за допомогою рентгенівського X-променевого, фазового і структурного аналізів та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії проведено вивчення взаємодії компонентів у системі La-Li-Ni-Ge в області LaGeLiGeNiGeGe.

Сплави отримували шляхом плавлення стехіометричних кількостей складових елементів, після чого відпалювали при температурі 400 °С на протязі 480 годин. Ідентифікацію, розрахунок та індексування дифрактограм, уточнення параметрів елементарних комірок виконували з використанням пакетів програм LATCON, POWDER CELL-2.3. та WinCSD. Визначення та уточнення кристалічної структури методом порошку виконували за допомогою програми FullPro.

Для експериментального визначення кількості Літію було використано метод полуменевої фотометрії. Для встановлення фазового складу цілого ряду отриманих зразків почетвірної системи використано метод енергодисперсивної рентгенівської спектроскопії (EDX).

У експериментально дослідженій ділянці вперше виявлено, що на перерізі між потрійними сполуками LaLiGe_2 та LaNiGe_2 спостерігаються обмежені тверді розчини заміщення складів $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_2$ ($x = 0-0.31$) (структурний тип CeNiSi_2 , символ Пірсона oS16, просторова група Cmcm , $a = 0.4307-0.4309$; $b = 1.6905-1.6919$; $c = 0.4237-0.4239$ нм) та $\text{LaLi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_2$ ($x = 0-0.32$) (структурний тип CaLiSi_2 , символ Пірсона oP16, просторова група Pnma , $a = 0.7851-0.7836$; $b = 0.4010-0.3997$; $c = 1.0884-1.0866$ нм). На основі тернарної фази La_2LiGe_6 встановлено мінімальну розчинність Нікелю і відповідно утворення при цьому твердого розчину складу $\text{La}_2\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}_6$ ($x = 0-0.24$) (структурний тип Pr_2LiGe_6 , символ Пірсона oS18, просторова група Cmcm , $a = 0.4187-0.4185$; $b = 2.1113-2.1110$; $c = 0.4391-0.4390$ нм).

Межі виявлених твердих розчинів було встановлено за графіками зміни об'єму елементарних комірок при заміщенні Літію на Нікель і навпаки. Підтверджено існування п'яти тернарних сполук (LaNiGe_2 , LaNiGe_3 , $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, LaLiGe_2 , La_2LiGe_6). Тернарні сполуки точкового складу у в області проведеного експерименту не утворюються.

Ключові слова: Лантан, Літій, Нікель, Германій, фазові рівноваги, синтез, структура, твердий розчин.

Andrij STETSKIV

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Pharmaceutical Analysis and Postgraduate Education, Ivano-Frankivsk National Medical University, 2 Halytska str., Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76018

ORCID: 0000-0001-5166-5633

Scopus Author ID: 6506514434

Volodymyr PAVLYUK*Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, 1 University str., Lviv, Ukraine, 79000***ORCID:** 0000-0003-1893-2706**Scopus Author ID:** 7005030450

To site this article: Stetskiv, A., Pavlyuk, V. (2024). Phazovi rivnovagi v pochetyrnyj systemi La-Li-Ni-Ge za temperaturi 400 °C [Phase equilibria in the quaternary system La-Li-Ni-Ge at a temperature of 400 °C]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 50–57, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2025-1-7>

PHASE EQUILIBRIA IN THE QUATERNARY SYSTEM LA-LI-NI-GE AT A TEMPERATURE OF 400 °C

In the work, using X-ray, phase and structural analyses and energy dispersion X-ray spectroscopy, the interaction of components in the La-Li-Ni-Ge system in the LaGe-LiGe-NiGe-Ge region was studied.

The alloys were obtained by melting stoichiometric amounts of constituent elements and then annealing at 400 °C for 480 hours. Identification, calculation and indexing of diffractograms, refinement of parameters of elementary cells was carried out using packages of LATSON, POWDER CELL-2.3 programs. and WinCSD. Determination and refinement of the crystal structure by the powder method was performed using the FullPro program.

For experimental determination of the amount of Lithium used the method of flame photometry. o confirm the phase composition of a number of the obtained system samples, the method of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) was used.

In the experimentally studied area, for the first time, it was found that on the section between the triple compounds of LaLiGe₂ and LaNiGe₂, there are limited solid solutions of substitution of LaLi_{1-x}Ni_xGe₂ compounds (x = 0–0.31) (structural type SeNiSi₂, Pearson symbol oS16, space group Cmc21, a = 0.4307–0.4309; b = 1.6905–1.6919; c = 0.4237–0.4239 nm) and LaLi_{1-x}Ni_xGe₂ (x = 0–0.32) (structural type CaLiSi₂, Pearson symbol oP16, space group Pnma, a = 0.7851–0.7836; b = 0.4010–0.3997; c = 1.0884–1.0866 nm). Based on the ternary phase of the La₂LiGe₆, the minimum solubility of Nickel was established and, accordingly, the formation of a solid solution of the composition of La₂Li_{1-x}Ni_xGe₆ (x = 0–0.24) (structural type Pr₂LiGe₆, Pearson symbol oS18, space group Cmmm, a = 0.4187–0.4185; b = 2.1113–2.1110; c = 0.4391–0.4390 nm).

The boundaries of the detected solid solutions were established according to the graphs of the change in the volume of elementary cells when replacing Lithium with Nickel and vice versa. The existence of five ternary compounds (LaNiGe₂, LaNiGe₃, LaNi_{0.5}Ge_{1.5}, LaLiGe₂, La₂LiGe₆) is confirmed. Quaternary compounds of point composition are not formed in the region of the experiment.

Key words: Lanthanum, Lithium, Nickel, Germanium, phase equilibria, synthesis, structure, solid solution.

Актуальність проблеми. Інтерметаліди, зокрема сполуки, що містять рідкісноземельні (РЗМ, R), d-метали (Mn, Fe, Co, Ni) та p-елементи IVA групи періодичної системи, привертають особливу увагу, що пояснюється наявністю в них цікавих ефектів і властивостей (важкі ферміони, Кондо-системи, співіснування магнетизму та надпровідності) (Laffargue, 1999; Schobinger Papamantellos, 2001; Mudryk, 2001).

Такі сполуки цікаві не тільки з точки зору теорії фундаментального магнетизму, а й як стартовий матеріал для високоякісних постійних магнітів. Інтерметаліди широко застосовують у водневій енергетиці, а різноманітні фази на основі рідкісноземельних металів та Нікелю проявляють цікаві магнітні, каталітичні, гідрогенсорбційні та електрохімічні властивості і є перспективними для використання у ролі накопичувачів водню та електродних матеріалів у металогідридних акумуляторах.

Сучасні літературні дані вказують на певну кількість сполук Силіцію, Германію та Стануму з лужними та рідкісноземельними металами (Павлюк, 1993; Матвіїшин, 2009). Дані елементи – напівпровідникові елементарні речовини. Для напівпровідникової техніки представляють найбільший інтерес тверді розчини заміщення на основі Германію і Силіцію. Завдяки електронній будові Силіцій, крім того, використовується для виготовлення сонячних батарей і входить до складу жароміцних і кислотоотривких сплавів.

Германій застосовують у радіоелектроніці й електротехніці як напівпровідник, в ядерній техніці, приладобудуванні, машинобудуванні й металургії. Кристалічний Германій є надзвичайно важливим напівпровідниковим матеріалом із шириною забороненої зони 0,66 еВ. Велику частину сплавів Стануму використовують для виготовлення підшипників, фольги,

бронзи, проводів. Крім того, цей метал широко використовують для нанесення антикорозійного покриття на залізні вироби.

Однак, незважаючи на вищенаведені факти, почетвірні системи, до складу яких входять рідкісноземельні метали, Літій, перехідні метали та елементи IVA групи не досліджувалися на предмет утворення сполук, і, відповідно, їх фізико-хімічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Фазові рівноваги тернарної системи La-Li-Ge було представлено в роботі (Pavlyuk, 2013) і ґрунтуються на дослідженні 77 зразків, відпалених при 400 °С, методами рентгенівського аналізу та електронної мікроскопії. При вивченні системи в області концентрацій від 30 до 100 атомних відсотків Ge, було підтверджено існування наступних тернарних сполук і уточнені їх кристалографічні параметри: La_2LiGe_6 (*Cmmm*, структурний тип Pr_2LiGe_6), LaLiGe_2 (*Pnma*, структурний тип CaLiSi_2), $\text{La}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ (*Cmcm*, структурний тип $\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$), $\text{Li}_8\text{La}_7\text{Ge}_{10}$ (*Cmmm*, новий структурний тип), $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$

(*Immm*, структурний тип $\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$), $\text{La}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ (*Immm*, структурний тип $\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$) і La_4LiGe_4 (*Pnma*, структурний тип Tm_4LiGe_4).

У цій системі встановлено утворення твердого розчину включення складу $\text{La}_5\text{Li}_x\text{Ge}_3$, який кристалізується за рахунок часткового включення (до $x = 0.5$) атомів Літію в порожнини подвійної фази La_5Ge_3 .

Область незмішування Літію та Лантану простягається у потрійну систему до 20 ат.% Ge, що досить добре узгоджується із літературними даними для інших рідкісноземельних металів.

Ізотермічний переріз трикомпонентної системи La-Ni-Ge за температури 250 °С досліджували у праці (Zhuang, 2013) методами рентгенівської порошкової дифракції, термічного аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Він складається з 27 однофазних, 59 двофазних і 33 трифазних областей. Існування восьми потрійних сполук, а саме La_8NiGe_5 , $\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{Ge}_6$, La_3NiGe_2 , $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$, La_2NiGe_3 , LaNiGe_2 , LaNi_2Ge_2 , $\text{La}_{15}\text{NiGe}_9$ при цій температурі було

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем La-Li-Ge, La-Ni-Ge та Ge-Li-Ni

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LaLiGe_2	CaLiSi_2	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.78512	0.4010	1.0884	Pavlyuk, 2013
LaLi_2Ge	Cr_2AlC	<i>hP8</i>	$P6_3/mmc$	0.4556	0.4556	0.7759	Schuster, 1974
$\text{La}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$	$\text{Ce}_2\text{Li}_2\text{Ge}_3$	<i>oS28</i>	<i>Cmcm</i>	0.45117	1.8993	0.70243	Pavlyuk, 2013
$\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$	$\text{Ce}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$	<i>oI78</i>	<i>Immm</i>	0.45239	0.69899	5.3038	Pavlyuk, 2013; Jung, 2012
La_4LiGe_4	Tm_4LiGe_4	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	0.76194	1.5521	0.81696	Pavlyuk, 2013; Fornasini 2012; Nam, 2013
$\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$	$\text{La}_7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$	<i>oS50</i>	<i>Cmmm</i>	0.69742	3.4018	0.45156	Pavlyuk, 2013; Fornasini 2012
$\text{La}_3\text{Li}_4\text{Ge}_4$	$\text{Gd}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	0.45117	0.69267	1.4994	Pavlyuk, 2013; Fornasini 2012
$\text{La}_3\text{Li}_x\text{Ge}_3$ ($x = 0-0.5$)	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	$P6_3/mcm$	0.895308	0.895308	0.68920	Pavlyuk, 2013
La_2LiGe_6	Pr_2LiGe_6	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	0.41871	2.11132	0.43912	Pavlyuk, 2013
LaNiGe_2	CeNiSi_2	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4299	1.6879	0.4231	Zhuang, 2005; Morozkin, 1998
La_3NiGe_2	Gd_3NiSi_2	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	1.2041	0.4358	1.1871	Zhuang, 2005
La_5NiGe_3	Hf_5CuSn_3	<i>hP18</i>	$P6_3/mcm$	0.8950	0.8950	0.7042	Guloy, 1993
La_8NiGe_5	La_8NiGe_5	<i>oP112</i>	<i>Pmmn</i>	1.5586	1.8384	1.1351	Zhuang, 2005
$\text{La}_{15}\text{NiGe}_9$	$\text{La}_{15}\text{FeGe}_9$	<i>hP50</i>	$P6_3/mc$	1.5500	1.5500	0.6873	Zhuang, 2005
La_2NiGe_3	AlB_2	<i>hP3</i>	$P6/mmm$	0.4195	0.4195	0.4336	Zhuang, 2005
LaNi_2Ge_2	CeAl_2Ga_2	<i>tI10</i>	$I4/mmm$	0.41848	0.41848	0.99000	Zhuang, 2005; Morozkin, 1998
$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$	$\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$	<i>oI22</i>	<i>Immm</i>	0.42234	0.42295	2.4156	Zhuang, 2005
$\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{Ge}_6$	$\text{La}_{11}\text{Ni}_4\text{Ge}_6$	<i>mS42</i>	$C12/m1$	1.8637	$\begin{matrix} 0.4384 \\ \beta = 106.13^\circ \end{matrix}$	1.4191	Zhuang, 2005
LaNi_9Ge_4	$\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$	<i>tI56</i>	$I4/mcm$	0.7987	0.7987	1.1790	Gold, 2012
LaNiGe_3	BaNiSn	<i>tI10</i>	$I4mm$	0.4403	0.4403	0.9681	Anand, 2008
Ge_6LiNi_6	Ge_6LiNi_6	<i>hP39</i>	$P6/mmm$	0.8734	$\begin{matrix} 0.8734 \\ \gamma = 120^\circ \end{matrix}$	0.7797	Buchholz, 1981

підтверджено. Максимальна розчинність Германію в Ni і LaNi_5 становить близько 12 і 16 ат. % відповідно.

У роботі (Buchholz, 1983) авторами методом монокристалу за допомогою автоматичного дифрактометру Enraf-Nonius CAD4 виявлено утворення тернарного інтерметаліду Ge_6LiNi_6 , який кристалізується у власному структурному типі.

Кристалографічні характеристики потрійних сполук, утворення яких спостерігається у вищезгаданих системах наведено в таблиці 1.

Мета нашої роботи – експериментальний аналіз взаємодії елементів і проведення фазового аналізу для тетрарної системи La-Li-Ni-Ge у розрізі LaGeLiGeNiGeGe при температурі відпау 400 °C.

Виклад основного матеріалу дослідження. Для побудови діаграми стану нами було виготовлено 33 сплави. Синтез зразків виконували методом електродугового сплавляння шихти вихідних компонентів (із наступним вмістом основних компонентів: La – 99.8 %, Li – 99.6 %, Ni – 99.97 %, Ge – 99.99 %). Наважку чистих компонентів сплавляли у електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. У якості гетеру нами було застосовано губчастий титан. Для контролю втрат шихти під час плавлення проводили повторне зважування сплавів, причому втрати не були більшими 1.5 % для отриманих зразків.

Сплави відпалювали за температури 400 °C у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 480 годин з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за допомогою автоматичних дифрактометрів URD-6 (Cu $K\alpha$ -випромінювання) та STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) у кроковому режимі зйомки. Ідентифікували фази порівнянням дифрактограм досліджуваних зразків з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів та сполук, що існують у відповідних подвійних і потрійних системах (програми LATCON (Schwarzenbach, 1966) та PowderCell (Kraus, 1999)).

Розрахунок та індексування дифрактограм, уточнення значень кристалічних ґраток виконували з використанням пакета програми WinCSD (Akselrud, 2014). Визначення кристалічної структури методом порошку проходило

за допомогою програми FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1998). Якісний і кількісний склад фаз визначали за допомогою спектрального методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) з рентгенівським мікроаналізатором REMMA-102-02.

На жаль, Літій досліджувати класичними рентгенівськими спектральними методами не вдається, тому вміст даного елементу у сплавах визначали за допомогою емісійної полуменевої фотометрії. Нами для робіт по уточненню складів підготованих зразків було застосовано полуменевий фотометр Carl Zeiss Flapho-4.

У полум'я пропан-повітря нами вводилися розчини проб і стандартних розчинів отриманих зразків. Із спектру емісії інтерференційним світлофільтром виділяли характерні для Літію лінії ($\lambda = 768$ нм), за інтенсивністю цих ліній встановлювали концентрацію лужного металу у пробі. У полум'ї випромінює лише частина атомів, які перейшли у збуджений стан. Інтенсивність світла, що випромінюється збудженими атомами, пропорційна до кількості атомів, які його випромінюють, а кількість атомів пропорційна до концентрації речовини у розчині. Для проведення таких експериментальних дій нами з приготованих і відпалених сплавів, які мали масу менше 0.15 г було підготовлено розчини, розчинивши зразки у 20 cm^3 хлоридної кислоти із концентрацією 1 моль на 1 dm^3 . Отримані дані вмісту Літію у досліджуваних розчинах визначали у mg/dm^3 , що дало змогу перевести в масові відсотки лужний метал у сплавах.

У результаті проведення рентгенофазового, рентгеноструктурного, металографічного аналізів, дослідження мікроструктури синтезованих зразків нами вивчено і побудовано діаграму стану системи LaLiNiGe в області LaGeLiGeNiGeGe при 400 °C, яку представлено на рис. 1 (для гіпотетичних рівноваги використано пунктир). Для уточнення меж фазових полів використано мікроструктурний та локальний рентгеноспектральний аналізи, фотографії мікрошліфів для сплавів LaNiGe_2 та $\text{LaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ge}_2$ показано на рис. 2 (а, б).

У досліджуваній області нами підтверджено літературні дані щодо існування тернарних сполук LaNiGe_2 , LaNiGe_3 і $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$ із системи LaNiGe та LaLiGe_2 і La_2LiGe_6 із системи LaLiGe .

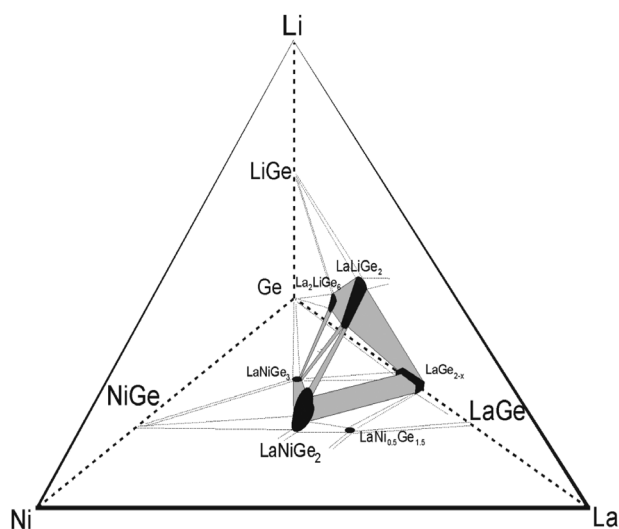
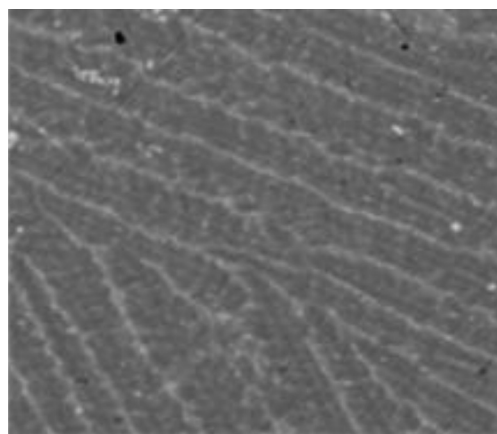
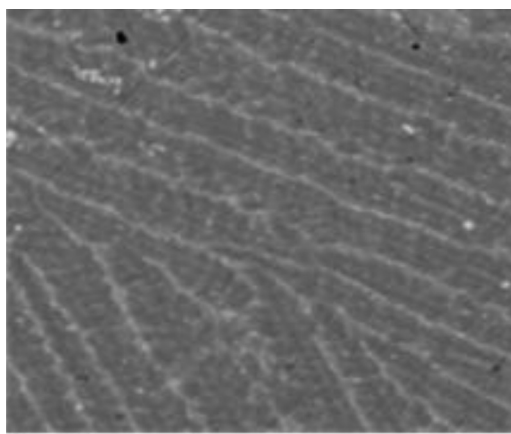


Рис. 1. Проекція діаграми стану почетвірної системи LaLiNiGe при 400 °C на сторону концентраційного тетраедра LaLiNi



а

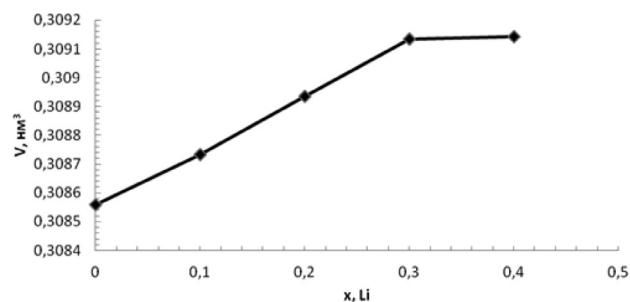


б

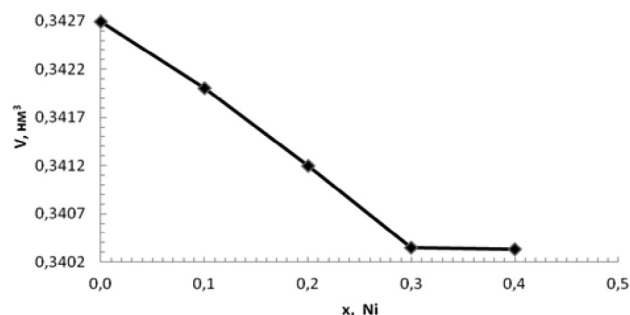
Рис. 2. Електронні мікрофотографії сплавів LaNiGe₂ (а) та LaLi_{0.2}Ni_{0.8}Ge₂ (б)

Виявлено, що LaNiGe₂ розчиняє Літій до 7.5 ат.%, а розчинність Нікелю у LaLiGe₂ є дещо вища і становить близько 7.75 ат.%. Для встановлення границь отриманих твердих розчинів було побудовано графіки змінювання об'єму елементарних ґраток (рис. 3, а, б), а область однорідності для розчину LaLi_хNi_{1-х}Ge₂ підтверджена як методом порошку, так і мікροструктурно. Незначна розчинність Нікелю (близько 3 ат.%) також спостерігається у тернарній фазі La₂LiGe₆ (рис. 3, в). При аналізі вищезгаданих твердих розчинів спостерігається лінійний характер зміни об'єму ґраток і цей факт повністю відповідає правилу Вегарда.

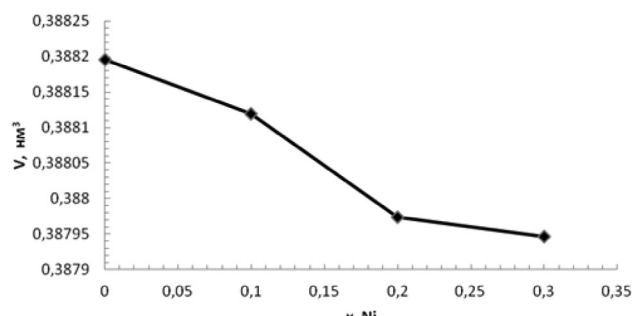
Склад сплавів, кристалічні характеристики та періоди ґратки виявлених розчинів приведені в табл. 2.



а



б



в

Рис. 3. Змінювання об'єму елементарних ґраток розчинів LaLi_хNi_{1-х}Ge₂ (0 ≤ x ≤ 0.31) (а), LaLi_{1-х}Ni_хGe₂ (0 ≤ x ≤ 0.32) (б) і La₂Li_{1-х}Ni_хGe₆ (0 ≤ x ≤ 0.24) (в)

Таблиця 2

Протяжність та параметри елементарної комірки твердих розчинів системи La-Li-Ni-Ge

Сполука	Структурний тип	Символ Пірсона	Просторова група	Параметри ґратки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
LaLi _{<i>x</i>} Ni _{1-<i>x</i>} Ge ₂ (<i>x</i> = 0–0.31)						
LaNiGe ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4307	1.6905	0.4237
LaLi _{0.1} Ni _{0.9} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4308	1.6909	0.4238
LaLi _{0.2} Ni _{0.8} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4308	1.6914	0.4239
LaLi _{0.3} Ni _{0.7} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4309	1.6919	0.4239
LaLi _{0.4} Ni _{0.6} Ge ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	0.4309	1.6919	0.4239
LaLi _{1-<i>x</i>} Ni _{<i>x</i>} Ge ₂ (<i>x</i> = 0–0.32)						
LaLiGe ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.7851	0.4010	1.0884
LaLi _{0.9} Ni _{0.1} Ge ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.7846	0.4006	1.0881
LaLi _{0.8} Ni _{0.2} Ge ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.7841	0.4001	1.0876
LaLi _{0.7} Ni _{0.3} Ge ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.7837	0.3997	1.0868
LaLi _{0.6} Ni _{0.4} Ge ₂	CaLiSi ₂	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	0.7836	0.3996	1.0866
La ₂ Li _{1-<i>x</i>} Ni _{<i>x</i>} Ge ₆ (<i>x</i> = 0–0.24)						
La ₂ LiGe ₆	Pr ₂ LiGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	0.4187	2.1113	0.4391
La ₂ Li _{0.9} Ni _{0.1} Ge ₆	Pr ₂ LiGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	0.4186	2.1112	0.4390
La ₂ Li _{0.8} Ni _{0.2} Ge ₆	Pr ₂ LiGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	0.4186	2.1111	0.4390
La ₂ Li _{0.7} Ni _{0.3} Ge ₆	Pr ₂ LiGe ₆	<i>oS18</i>	<i>Cmmm</i>	0.4185	2.1110	0.4389

Висновки. За допомогою цілого ряду експериментальних методів побудовано діаграму фазових рівноваг системи LaLiNiGe в області LaGeLiGeNiGeGe за температури 400 °C. За характером взаємодії компонентів досліджувана нами система подібна до раніше вивченої LaLiNiSi (Stetskiv, 2024) і теж немає у проаналізованій області точкових почетвірних сполук. За умов експерименту виявлено існування трьох твердих розчинів заміщення наступних складів: LaLi_xNi_{1-x}Ge₂ (*x* = 0–0.31), LaLi_{1-x}Ni_xGe₂ (*x* = 0–0.32) та La₂Li_{1-x}Ni_xGe₆ (*x* = 0–0.24).

Нами було встановлено, що розширення кількості складників у експериментально вивчених системах не призводить до утворення нових тетрарних сполук, але за цих обставин спостерігається утворення твердих розчинів заміщення.

Варто зазначити, що на взаємодію компонентів у подвійних, потрійних чи

багатокомпонентних системах впливають наступні фактори:

- співвідношення атомних радіусів компонентів (розмірний фактор);
- електронна конфігурація;
- електронегативність;
- термодинамічні та інші фізико-хімічні властивості компонентів.

Таким чином, можна стверджувати, що при утворенні розчинів заміщення у системі LaLiNiGe вирішальну роль грає розмірний чинник. У ній атоми лужного металу заміщають атоми перехідного через близькість за величинами їх ефективних радіусів. Наявність двох компонентів із такими близькими розмірними характеристиками визначає взаємодію елементів у почетвірних системах і зумовлює важкість утворення у них точкових сполук.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Laffargue D., Bourée F., Chevalier B., Etourneau A., Roisnel T. Magnetic structure of the antiferromagnetic Kondo stannide Ce₂Ni₂Sn. *Phys. B*. 1999. Vol. 259/261. P. 46–47. doi:10.1016/s0921-4526(98)00734-0
2. Schobinger Papamantellos P., André G., Rodriguez Carvajal J., Buschow K. H. J., Durivault L. Magnetic ordering of CeNi_{0.78}Sn₂ and Ce₃Ni₅Sn₇ compounds by neutron diffraction. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 325. P. 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01358-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01358-5)
3. Mudryk Y. S., Kaczorowski D., Romaka L. P., Bodak O. I., Grytsiv A. V., et al. Physical properties and superconductivity of skutterudite-related Yb₃Co_{4.3}Sn_{12.7} and Yb₃Co₄Ge₁₃. *J. Phys.: Condens. Matter* 2001. Vol. 12. P. 7391–7402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/33/319>
4. Павлюк В. В., Бодак О. І., Кеворков Д. Г., Печарський В. К. Дослідження твердих розчинів LaLi_xCu_{2-x}Si₂ та LaLi_xCu_{2-x}Ge₂ в системах {La, Ce}-Li-Cu-{Si, Ge} при 470 К. *Доп. АН України*. 1993. № 9. С. 87–89.

5. Матвійшин Р.І. Взаємодія Ербію із перехідними металами (Co, Ni), Літієм та р-елементами IV групи (Si, Ge). *Автореф. дис. канд. хім. наук. Львів*, 2009.
6. Pavlyuk V., Stetskiy A., Rozdzyńska-Kielbik B. The isothermal section of the phase diagram of Li – La – Ge system at 400 °C. *Intermetallics*. 2013. Vol. 43, P. 29-37. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.002>
7. Schuster H. U., Czybulka A. Die phase Li_2CeGe . *Z. Naturforsch.* 1974. Bd. 29B. S. 9-10. <https://doi.org/10.1515/znb-1974-9-1012>
8. Jung Y., Nam G., Jeon J., Kim Y., You T.S. Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 196. P. 543-549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.034>
9. Fornasini M. L., Palenzona A., Pani M. Crystal chemical features of ternary phases in the R–Li–Ge (R – rare earth element) systems. *Intermetallics*. 2012. Vol. 31. P. 114–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.011>
10. Nam G., Jeon J., Kim Y., Kang S.K., You T.S. Combined effect of chemical pressure and valence electron concentration through the electron-deficient Li substitution on the RE_4LiGe_4 (RE = La, Ce, Pr, and Sm) system. *J. of Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 205. P. 10–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2013.06.027>
11. Zhuang Y., Hu Z., Liu J., Lü J., Yan J. The 523 K isothermal section of La–Ni–Ge ternary system phase diagram. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 387. P. 239-242. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.065>
12. Morozkin A. V., Seropegin Yu. D., Gribov A. V., Sviridov I. A., Kurenbaeva J. M. Analysis of the melting temperatures of RTX_2 (CeNiSi₂ structure) and RT_2X_2 (CeGa₂Al₂ structure) compounds [R = La, Ce, Sm, Er, Tm; T = Fe, Co, Ni; X = Si, Ge]. *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 264. P. 190–196. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00231-4)
13. Guloy A. M., J. D. Corbett. The Lanthanum–Germanium System. Nineteen Isostructural Interstitial Compounds of the La_3Ge_3 . *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32. P. 3532–3540. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00068a025>
14. Gold C., Scheidt E. W., Gross P., Peyker L., Eickerling G. Interplay between crystal field splitting and Kondo effect in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. Vol. 24. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/35/355601>
15. Anand V. K., Hossain Z., Geibel C. Magnetic and transport properties of PrTGe_3 (T = Ni, Rh). *Solid State Commun.* 2008. Vol. 146. P. 335–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.023>
16. Buchholz W., Schuster H. U. Intermetallische Phasen mit B35-Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu LiFe_6Ge_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. Vol. 482. P. 40–48.
17. Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. *Lausanne: University of Lausanne*, 1966.
18. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. *Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
19. Akselrud L. G., Grin Yu. N. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Fppl Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
20. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d; *Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France*, 1998.
21. Stetskiy A. O., Havryshchuk L. M. Interaction of components in the La–Li–Ni–Si system at a temperature of 400 °C. *SWorldJournal*. 2024. Issue 24, Part 2. P. 60–67. URL: <https://www.sworldjournal.com/index.php/swj/issue/view/swj24-02/swj24-02>

REFERENCES:

1. Laffargue, D., Bourée, F., Chevalier, B., Etourneau, A., & Roisnel, T. (1999). Magnetic structure of the antiferromagnetic Kondo stannide $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$. *Phys. B*, 259/261, 46–47. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00734-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00734-0)
2. Schobinger Papamantellos, P., André, G., Rodriguez Carvajal, J., Buschow, K. H. J., & Durivault, L. (2001). Magnetic ordering of $\text{CeNi}_{0.78}\text{Sn}_2$ and $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ compounds by neutron diffraction. *J. Alloys Compd.*, 325, 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01358-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01358-5)
3. Mudryk, Y. S., Kaczorowski, D., Romaka, L. P., Bodak, O. I., Grytsiv, A. V., et al. (2001). Physical properties and superconductivity of skutterudite-related $\text{Yb}_3\text{Co}_{4.3}\text{Sn}_{12.7}$ and $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Ge}_{13}$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 7391–7402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/33/319>
4. Pavlyuk, V. V., Bodak, O. I., Kevorkov, D. G., & Pecharsky, V. K. (1993). Doslidzhennya tverdykh rozchyniv $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Si}_2$ ta $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Ge}_2$ v systemakh {La, Ce}–Li–Cu–{Si, Ge} pry 470 K [Investigation of $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Si}_2$ and $\text{LaLi}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Ge}_2$ solid solutions in the {La, Ce}–Li–Cu–{Si, Ge} systems at 470 K]. *Dop. AN of Ukraine*, 9, 87–89 (in Ukrainian).
5. Matviyishyn, R. I. (2009). Vzaemodia Erbiu z perehidnimi metalami (Co, Ni), Litiem ta p-elementami IV grupi [Interaction of Erbium with transition metals (Co, Ni), Lithium and p-elements of group IV (Si, Ge)]. *Avtoref. dis.... k-ta khim. nauk*. Lviv. (in Ukrainian).
6. Pavlyuk, V., Stetskiy, A., & Rozdzyńska-Kielbik, B. (2013). The isothermal section of the phase diagram of Li–La–Ge system at 400 °C. *Intermetallics*, 43, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.002>

7. Schuster, H. U., & Czybulka, A. (1974). Die phase Li_2CeGe . *Z. Naturforsch.*, 29B, 9–10. <https://doi.org/10.1515/znb-1974-9-1012>
8. Jung, Y., Nam, G., Jeon, J., Kim, Y., & You, T.S. (2012). Crystal structure and chemical bonding of novel Li-containing polar intermetallic compound $\text{La}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$. *J. of Solid State Chemistry*, 196, 543–549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.034>
9. Fornasini, M. L., Palenzona, A., & Pani, M. (2012). Crystal chemical features of ternary phases in the $R\text{--Li--Ge}$ (R – rare earth element) systems. *Intermetallics*, 31, 114–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.011>
10. Nam, G., Jeon, J., Kim, Y., Kang, S. K., & You, T.S. (2013). Combined effect of chemical pressure and valence electron concentration through the electron-deficient Li substitution on the $RE_4\text{LiGe}_4$ ($RE = \text{La, Ce, Pr, and Sm}$) system. *J. of Solid State Chemistry*, 205, 10–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2013.06.027>
11. Zhuang, Y., Hu, Z., Liu, J., Lü, J., & Yan, J. (2005). The 523 K isothermal section of La–Ni–Ge ternary system phase diagram. *J. Alloys Compd.*, 387, 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.065>
12. Morozkin, A. V., Seropegin, Yu. D., Gribanov, A. V., Sviridov, I. A., & Kurenbaeva, J. M. (1998). Analysis of the melting temperatures of RTX_2 (CeNiSi_2 structure) and RT_2X_2 (CeGa_2Al_2 structure) compounds [$R = \text{La, Ce, Sm, Er, Tm}$; $T = \text{Fe, Co, Ni}$; $X = \text{Si, Ge}$]. *J. Alloys Compd.*, 264, 190–196. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00231-4)
13. Guloy, A. M., & Corbett, J. D. (1993). The Lanthanum-Germanium System. Nineteen Isostructural Interstitial Compounds of the La_5Ge_3 . *Inorg. Chem.*, 32, 3532–3540. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00068a025>
14. Gold, C., Scheidt, E. W., Gross, P., Peyker, L., & Eickerling, G. (2012). Interplay between crystal field splitting and Kondo effect in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24, 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/35/355601>
15. Anand, V. K., Hossain, Z., & Geibel, C. (2008). Magnetic and transport properties of PrTGe_3 ($T = \text{Ni, Rh}$). *Solid State Commun.*, 146, 335–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.023>
16. Buchholz, W., & Schuster, H. U. (1981). Intermetallische Phasen mit B_{35} -Überstruktur und Verwandtschaftsbeziehung zu LiFe_6Ge_6 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 482, 40–48.
17. Schwarzenbach, D. (1966). Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: University of Lausanne.
18. Kraus, W., & Nolze, G. (1999). PowderCell for Windows. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing.
19. Akselrud, L. G., & Grin, Yu. N. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallogr.*, 47, 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
20. Rodriguez-Carvajal, J. (1998). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, version 3.5d. Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France.
21. Stetskiv, A. O., & Havryshchuk, L. M. (2024). Interaction of components in the La–Li–Ni–Si system at a temperature of 400 °C. *SWorldJournal*, 24(2), 60–67. Retrieved from <https://www.sworldjournal.com/index.php/swj/issue/view/swj24-02/swj24-02>