

Михалічко О.Б.

*кандидат хімічних наук, завідувач лабораторії,
ТОВ «ФУКС МАСТИЛА Україна»*

Федина Л.О.

*кандидат хімічних наук, завідувач кафедри,
Львівський інститут економіки і туризму*

Федорчук А.О.

*доктор хімічних наук, професор,
Львівський національний університет
ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького*

Федина М.Ф.

*кандидат хімічних наук, завідувач кафедри,
Національний лісотехнічний університет України*

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОЇ ТЕТРАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$

У потрійних системах $R\text{-Cu-Ga}$, де R – рідкісноземельний метал, реалізується структурний тип (СТ) BaAl_4 , тоді як для систем $R\text{-Cu-Ge}$ характерним є утворення інтерметалідів зі структурою типу CeGa_2Al_2 . Обидва структурні типи є близькоспоріднені: CeGa_2Al_2 – впорядкована надструктура до СТ BaAl_4 . Ми вперше синтезували тетрарну фазу $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$, для якої методом порошку вивчили кристалічну структуру: встановили приналежність до СТ BaAl_4 , де позиції 4(d) і 4(f) заповнені атомами Купруму і Галію та Германію і Галію у співвідношенні 3:1 та 1:1, відповідно [1]. Тому цікавою є перевірка утворення ізоструктурної сполуки з Празеодимом, яка містила б у своєму складі як Галій, так і Германій.

Дифракційним рентгенівським методом порошку (дифрактотометр Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $\text{Cu K}\alpha_1$ – випромінювання, інтервал $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок сканування – $0,015^\circ$) вивчили кристалічну структуру нової тетрарної сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$.

Сплав масою 1 г виготовили в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 99,85 мас.% основного компонента). До шихти, яка відповідала складу $\text{Pr}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ga}_{30}\text{Ge}_{20}$, додали ~ 2 мас. % Ge. Як гетер використовували губчастий титан. Зразок гомогенізували при 870 К протягом 900 год у вакуумованій кварцовій ампулі з подальшим гартуванням у холодній воді. Профільні та структурні параметри уточнили методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки виконали з використанням комплексу програм WinCSD [2].

Зразок виявився двофазним і містив піки двох фаз – тетрарної сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ (98,98(2) мас.%) та Ge (1,02(1) мас.%) Структура інтерметаліду $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ належить до структурного типу BaAl_4 (символ Пірсона $tI10$, просторова група $I4/mmm$, $a = 4,17164(3)$, $c = 10,3275(1)$ Å, $V = 179,725(5)$ Å³; $R_I = 0,0481$, $R_P = 0,1327$). Координати, ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ наведені в таблиці 1, міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – у таблиці 2. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми двофазного зразка $\text{Pr}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ga}_{30}\text{Ge}_{20}$ зображено на рис. 1.

Таблиця 1

Координати, ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{ізо}}(\text{Å}^2)$
Pr	2(<i>e</i>)	0	0	0	0,99(3)
$M1^*$	4(<i>d</i>)	0	1/2	1/4	0,90(2)
$M2^{**}$	4(<i>f</i>)	0	0	0,3811(1)	0,98(5)

$$M1 = 0,750 \text{ Cu} + 0,250 \text{ Ga}; M2 = 0,500 \text{ Ga} + 0,500 \text{ Ge}$$

Координаційні многогранники у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ аналогічні до поліедрів вихідної структури типу BaAl_4 та ізоструктурної сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ (рис. 2): для атомів рідкісноземельного металу – гексагональні призми з шістьма додатковими атомами, для атомів статистичних сумішей $M1$ та $M2$ – тетрагональні антипризми з одним додатковим атомом і кубооктаедри, відповідно. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних радіусів компонентів, значного скорочення їх не виявили.

Таблиця 2

Міжатомні віддалі δ та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$

Атоми	δ , Å	КЧ	Атоми	δ , Å	КЧ
Pr – $8M2$	3,1950(5)	18	$M2 - M2$	2,455(2)	9
– $8M1$	3,3191(1)		– $4M1$	2,4869(7)	
– $2M2$	3,936(1)		– 4Pr	3,1950(5)	
$M1 - 4M2$	2,4869(7)	12			
– $4M1$	2,9498(1)				
– 4Pr	3,3191(1)				

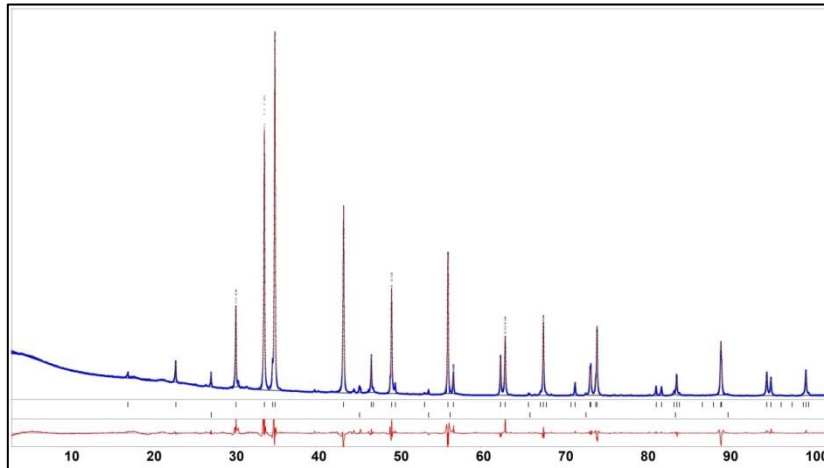


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{Pr}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ga}_{30}\text{Ge}_{20}$. Вертикальні риски вказують на положення відбить hkl сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ та Ge

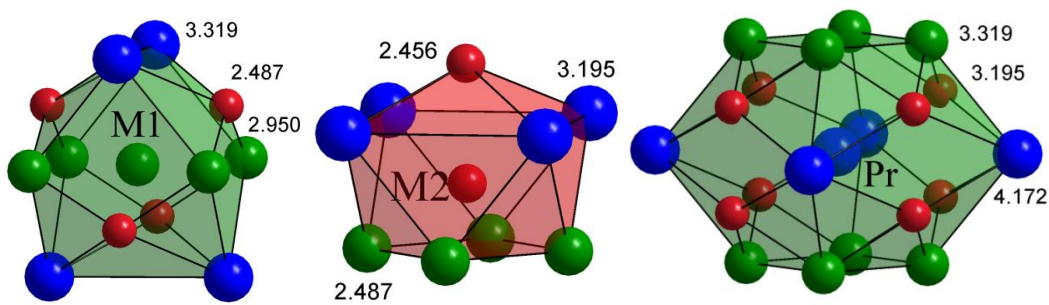
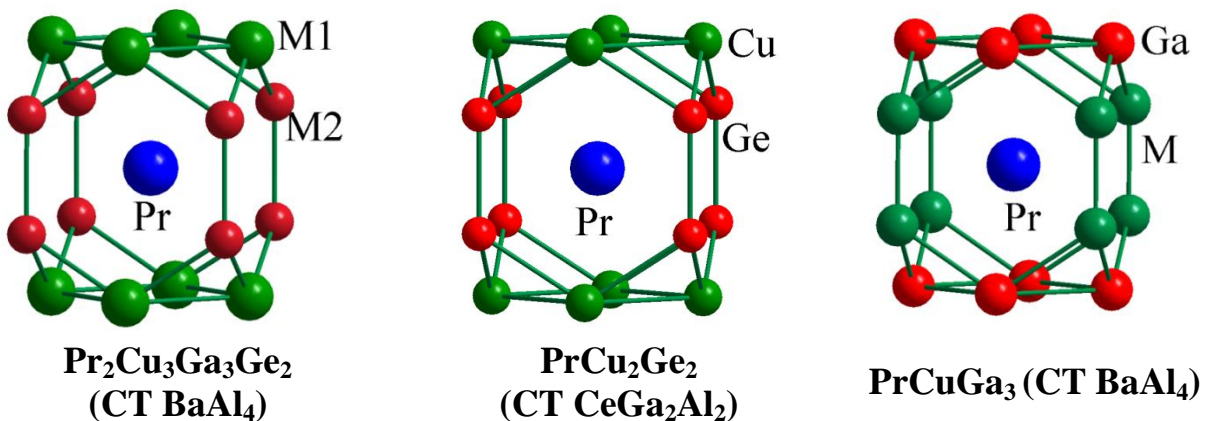


Рис. 2. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$

Додавання невеликої кількості германію не змінило складу одержаної тетрарної фази, яка є ізостехіометричною з раніше одержаною сполукою $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$, що може свідчити про відсутність помітної області гомогенності.



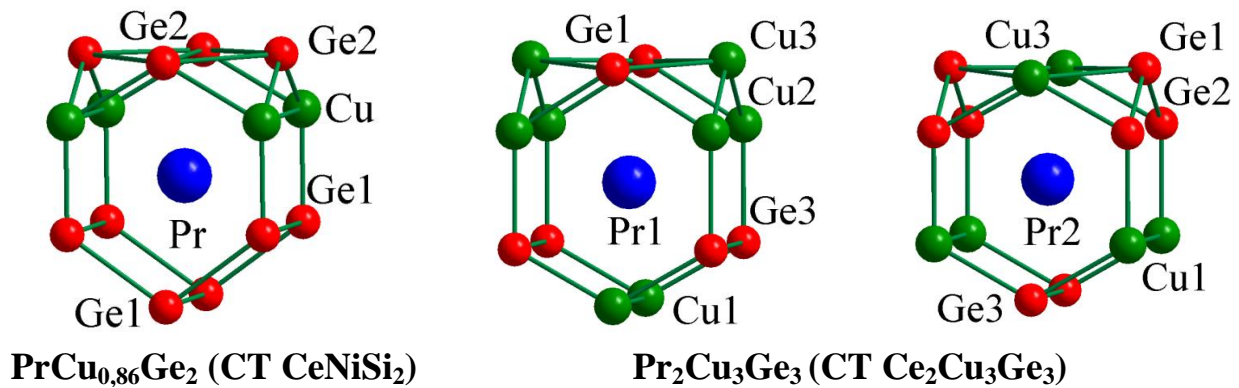


Рис. 3. Найближче координаційне оточення атомів з найменшою електронегативністю у структурах сполук $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$, PrCu_2Ge_2 , PrCuGa_3 , $\text{PrCu}_{0,86}\text{Ge}_2$ та $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_3$

Якщо розглядати структуру нової сполуки $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ за координацією атомів з найменшою електронегативністю [3], то навколо атомів Празеодиму можна виділити найближче координаційне оточення (НКО) у формі гексагональної призми з чотирма додатковими атомами, які центрують по дві спарені бокові грані (рис. 3).

Представляє інтерес також розподіл атомів у вершинах координаційного поліедра: як і у тернарному германіді PrCu_2Ge_2 (CT CeGa_2Al_2) [4] у структурі $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ атоми *X*-компонента (*p*-елемента) займають вісім вершин у гексагональній призмі, тоді як атоми *M*-компонента чи статистичної суміші з переважаючою його долею центрують бокові грані та разом з двома парами атомів у вершинах гексагональної призми утворюють плоскі квадратні грані. У структурі тернарного галіду PrCuGa_3 [5] спостерігається зворотній розподіл атомів. У системі Pr-Cu-Ge утворюється також близькоспоріднена сполука $\text{PrCu}_{0,86}\text{Ge}_2$ (CT CeNiSi_2) [6], для якої НКО формується у формі гексагональної призми з лише двома центрованими гранями, розподіл атомів у вершинах призми якої є проміжним між фазами $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ та PrCuGe_3 . Ще інший розподіл атомів спостерігається для тернарного германіду празеодиму $\text{Pr}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_3$ зі структурою типу $\text{Ce}_2\text{Cu}_3\text{Ge}_3$ – три пари атомів Германію для одного сорту атомів Pr утворюють правильну тригональну призму, бокові грані якої центровані трьома або парою атомів Купруму. Для атомів Pr2 розташування атомів є зворотнім. Тому точне прогнозування формування координаційного поліедра атомами певного сорту є маловірогідним, значний вплив тут виявляють як хімічна природа компонентів, так і особливості кристалічної структури.

Список використаних джерел:

1. Михалічко О. Б., Федина Л. О., Федорчук А. О., Федина М. Ф. Кристалічна структура тетрарної сполуки $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ //Матер. III Міжн. наук.-практ. конф. «Перспективи розвитку сучасної науки». – Херсон: Видавничий дім «Гельветика», 2016. – С. 22-25.
2. Akselrud L. G., Zavalii P. Yu., Grin Yu. N., *et al.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mat. Sci. Forum – 1993. – Vol. 133-136. – P. 335-340.
3. Федорчук А., Федина М., Кітик І. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук // Чернівці: Видавничий дім «Родовід». – 2013. – 198 с.

4. Федина Л., Бодак О., Токайчук Я., Федорчук А., Федина М., Мокра І. Кристалічна структура тернарних германідів RCu_2Ge_2 ($R = Pr, Sm, Dy$) // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2004. – В. 44. – С. 44-48.

5. Grin Y., Niebl K., Rogl P., Noel H. Magnetic behaviour and structural chemistry of ternary gallides $RECu_xGa_{4-x}$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) // J. Less-Common Met. – 1990. – Vol. 162. – P. 371-377.

6. Федина Л., Федина М., Федорчук А., Токайчук Я. Сполуки зі структурою типу $CeNiSi_2$ у системах $\{Pr, Sm, Dy\}$ -Cu-Ge // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 60-68.

7. Коник М.Б. Кристалічна структура сполуки $Ce_2Cu_3Ge_3$ // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1988. – Вип. 29. – С. 62-63.