

СПОРІДНЕНІСТЬ СТРУКТУР ТЕРНАРНИХ АРСЕНІДІВ КУПРУМУ ТА РЗМ

Федина Л.О.¹, Федорчук А.О.², Федина М.Ф.³

¹ Кафедра природничо-математичних дисциплін, Львівський інститут економіки і туризму, вул. Менцинського, 8, 79007 Львів, Україна

² Кафедра біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

³ Кафедра хімії, Національний лісотехнічний університет України, вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна, e-mail: fmf@ua.fm

Системи R-Cu-As досі систематично не вивчалися. У літературі відсутні дані про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем чи дослідження фазових рівноваг у певних областях. Окремі автори досліджували утворення сполук деяких складів на предмет утворення відомих структурних типів (табл.). Найбільшою кількістю представників вирізняється структурний тип (СТ) HfCuSi₂ (символ Пірсона (СП) *tP8*, просторова група (ПГ) *P4/nmm*): тернарні арсеніди з такою структурою не знайдені лише з Sc та Eu [1-3]. По чотири представники є у структурних типах CeCu_{1,5}In_{1,5} (СП *tP10*, ПГ *P4/nmm*) [1, 3] та SmNi₄P₂ (СП *oP42*, ПГ *Pnmm*)[4]. Ще десять структурних типів (Eu₇Cu₄₄As₂₃ (*cF296*, *Fm-3m*), CaCu₄P₂ (*tP8*, *R-3m*), CaBe₂Ge₂ (*tP10*, *P4/nmm*), CeCu_{1,09}As_{1,87} (*tI28*, *I4/mmm*), BaPd₂As₂ (*tI20*, *I4/mmm*), CeGa₂Al₂ (*tI10*, *P4/nmm*), Hf₂Co₄P₃ (*hP36*, *P-62m*), GdCuAs₂ (*mP8*, *P2₁/m*), Zr₂Ni₃P₃ (*oP32*, *Pnma*), ZrBeSi (*hP6*, *P6₃/mmc*)) зrealізовані в одній або двох системах [5-14]. Для всіх сполук автори повідомляють про вузькі області гомогенності. На сьогодні найбільше тернарних арсенідів Купруму виявлено для Ce (5), Eu (5) і Sm (4).

Всі відомі тернарні арсеніди Купруму і РЗМ утворюються у частині систем з вмістом рідкісноземельного металу не більше 33,3 ат. % R. Із РЗМ церієвої підгрупи сполуки RCu_{1+x}As₂ чи RCu_{2-x}As₂ вирізняються нестехіометричним складом і належать до структурних типів CeCu_{1,5}In_{1,5}, CeCu_{1,09}As_{1,87}, BaPd₂As₂, CaBe₂Ge₂ і CeGa₂Al₂.

Таблиця

Склади та структурні типи фаз у системах R-Cu-As

Склад	СТ	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
R ₇ Cu ₄₄ As ₂₃	Eu ₇ Cu ₄₄ As ₂₃								+								
RCu ₄ As ₂	CaCu ₄ P ₂								+								
RCu ₄ As ₂	SmNi ₄ P ₂				+	+	+	+									
RCu _{2-x} As ₂	CaBe ₂ Ge ₂				+				+								
RCu _{1,5} As ₂	CeCu _{1,5} In _{1,5}				+	+	+	+									
RCu _{1,09} As ₂	CeCu _{1,09} P _{1,87}				+												
RCu _{1+x} As ₂	BaPd ₂ As ₂			+													
RCu _{2-x} As ₂	CeGa ₂ Al ₂								+								
RCuAs ₂	HfCuSi ₂		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+
RCuAs ₂	GdCuAs ₂									+							
R ₂ Cu ₄ As ₃	Hf ₂ Co ₄ P ₃																+
R ₂ Cu ₃ As ₃	Zr ₂ Ni ₃ P ₃							+									
RCuAs	ZrBeSi								+							+	

Якщо аналізувати спорідненість структур тернарних інтерметалідів, що утворюються в системах *R*-Cu-As, згідно найближчого координаційного оточення (НКО) найменш електронегативних атомів [15] рідкісноземельного металу, то можна виділити декілька класів цих сполук, які характеризуються НКО у формі гексагональної чи пентагональної призми різного ступеня дефектності та з різною кількістю додаткових атомів. Ці поліедри зустрічаються як разом, так і поодиноці або з простішими НКО (рис. 1).

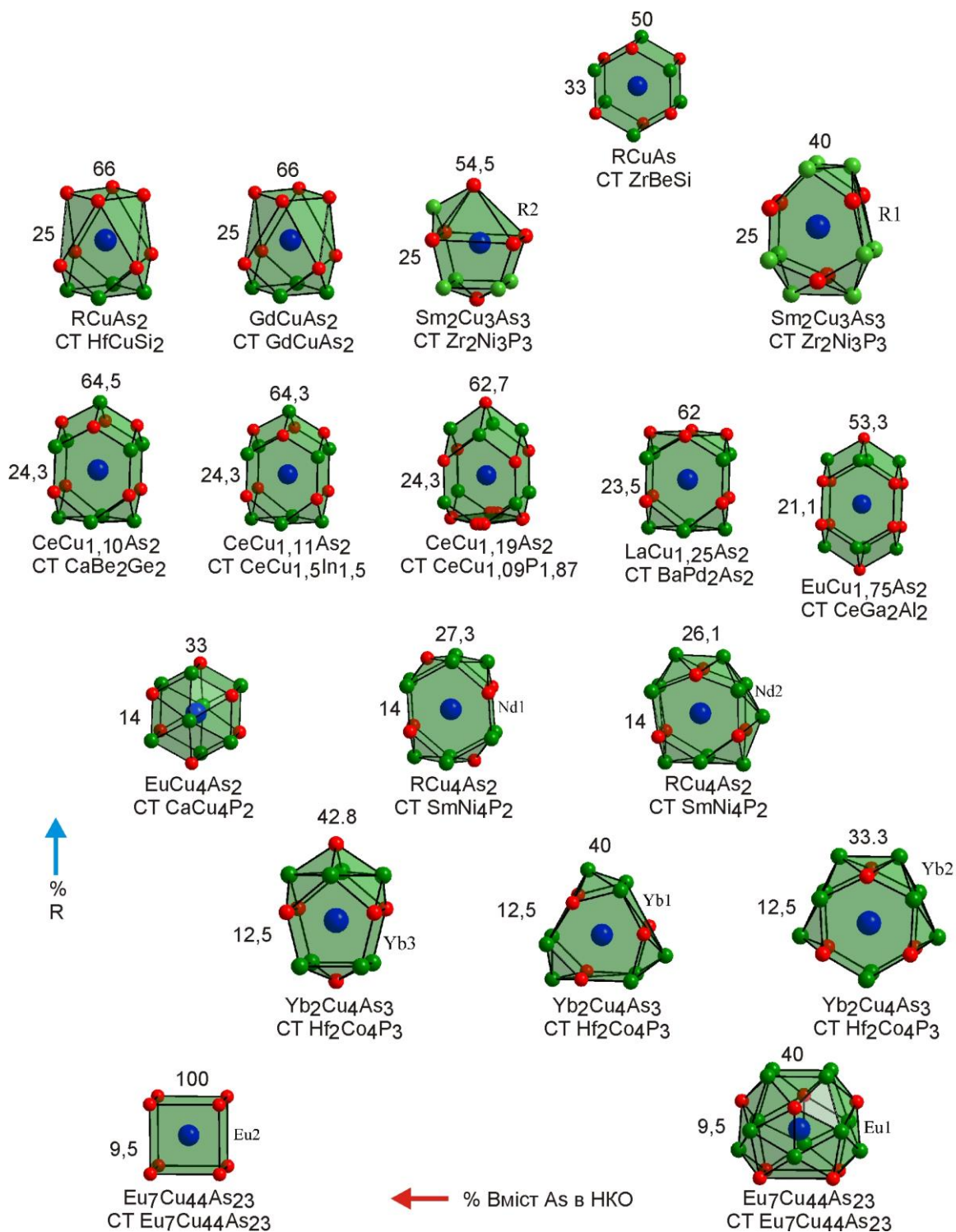


Рис. 1. Спорідненість структур тернарних арсенідів Купруму та рідкісноземельних елементів згідно НКО найменш електронегативних атомів

Гексагональна призма зі всіма нецентрованими гранями формується навколо атомів Європію та Ітербію у структурі типу $ZrBeSi$ для сполук екваіомного складу, тоді як у сполуці $EuCu_4As_2$ (СТ $CaCu_4P_2$) навпроти базових гексагонів з'являються два додаткові атоми, які їх центрують. Гексагональні призми з трьома додатковими атомами, що центрують через одну бічні грані, утворюються у структурі сполуки $Yb_2Cu_4As_3$ (СТ $Hf_2Co_4P_3$) у комбінації з такими ж призмами, але вже з чотирма центрованими суміжними боковими гранями та пентагональними призмами з чотирма додатковими атомами навпроти трьох бокових граней та ребра між ними. Дещо інший тип центрування трьох бічних чотирикутних граней гексагональних призм спостерігається в структурі тернарного арсеніду $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$). НКО у структурі сполук $LaCu_{1,25}As_2$ (СТ $BaPd_2As_2$) та RCu_4As_2 (СТ $SmNi_4P_2$) вирізняється гексагональними призмами з двома парами центрованих бічних суміжних граней, які в останній структурі формуються з гексагональними призмами з п'ятьма центрованими бічними гранями. Схоже НКО формується і в дефектних тернарних арсенідах, що належать до структурних типів $CeCu_{1,5}In_{1,5}$, $CeCu_{1,09}As_{1,87}$, $CaBe_2Ge_2$ та $CeGa_2Al_2$, які відрізняються тим, що крім чотирьох центрованих бічних суміжних граней, мають один або два додаткові атоми навпроти ребра між цими гранями. У структурі фази з найменшим вмістом РЗМ (СТ $Eu_7Cu_{44}As_{23}$) поліедри навколо найменш електронегативних атомів Європію також є у формі деформованих гексагональних призм з чотирма додатковими атомами навпроти двох пар бічних суміжних граней та містять по два додаткові атоми різного сорту також навпроти базових граней. Інший сорт атомів Європію у цій структурі вирізняється НКО у формі кубів.

До структур з найменшим НКО з усіх тернарних арсенідів можна віднести структури сполук $RCuAs_2$, що належать до СТ $HfCuSi_2$ та його моноклінно деформованої похідної $GdCuAs_2$ і сполуки $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$). Для сполук $RCuAs_2$ навколо атомів R -компонента формуються тетрагональні деформовані призми зі всіма центрованими бічними гранями, які також можна розглядати як гексагональні (-4) дефектні призми з чотирма центрованими бічними гранями аналогічно до структури сполуки $LaCu_{1,25}As_2$ (СТ $BaPd_2As_2$). Для тернарної сполуки $Sm_2Cu_3As_3$ (СТ $Zr_2Ni_3P_3$) можна виділити два види поліедрів навколо найменш електронегативних атомів Самарію: гексагональні призми з трьома центрованими гранями та тетрагональні призми з додатковими атомами навпроти обидвох базових граней та одного з ребер. Цей поліедр також можна розглядати як дефектну (-1) пентагональну призму з двома додатковими атомами.

Для тернарних арсенідів Купруму та РЗМ простежується залежність між вмістом Арсену у сполуці та НКО: зі збільшенням вмісту As поліедри дещо спрощуються, що може бути викликано посиленням ковалентної складової у зв'язку.

Література

1. *Brylak M., Möller M.H., Jeitschko W.* Ternary arsenided $ACuAs_2$ and ternary antimonides AAs_2 (A =Rare-Earth Elements and Uranium) with $HfCuSi_2$ -type structure // *J. Solid State Chem.* –1995. – Vol. 115. – P.305-308.
2. *Jemetio J.P.F., Doert Th., Rademacher O., Böttcher P.* Single crystal structure determination of ternary rare earth compounds $LnCu_{1+x}As_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – Bd. 628. – S.2175.

3. *Jemetio J.-P., Doert Th., Böttcher P.* Refinement of the crystal structure of five ternary arsenides, YCuAs_2 , TbCuAs_2 , DyCuAs_2 , ErCuAs_2 and TmCuAs_2 // *Z. Kristallogr. NCS* – 2002. – Vol. 217. – P. 455-457.
4. *Демчина Р., Федина М., Орищин С.* LnCu_4P_2 та LnCu_4As_2 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$): нові тернарні фосфіди та арсеніди зі структурою типу SmNi_4P_2 // Збірн. наук. праць XII наук. конф. “Львівські хім. читання-2009”. Львів, 1 – 4 червня 2009. – 2009. – С. Н11.
5. *Jemetio J.-P., Doert Th., Rademacher O., Böttcher P.* On $\text{LnCu}_{1+\delta}\text{As}_2$ compounds: Single crystal structure determination of $\text{NdCu}_{1.06}\text{As}_2$, $\text{SmCu}_{1.05}\text{As}_2$, HoCuAs_2 , and YbCuAs_2 // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 338. – P.93-98.
6. *Wang M., McDonald R., Mar A.* Nonstoichiometric rare-earth copper arsenides $\text{RECu}_{1+x}\text{As}_2$ ($\text{RE}=\text{La, Ce, Pr}$). // *J. Solid State Chem.* – 1999. – Vol. 147. – P. 140-145.
7. *Demchyna R., Prots Y., Grin Y., Kuz'ma Y.B.* New arsenides $\text{CeCu}_{1.19}\text{As}_2$ and LaAgAs_2 // VIII Intern. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds, L'viv, 25-28 September 2002. – 2002. – P. 86.
8. *Dünner J., Mewis A.* Synthese und Kristallstruktur von ACu_4As_2 (A: Ca-Ba, Eu) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1999. – Bd. 625. – S. 625-628.
9. *Dünner J., Mewis A., Roepke M., Michels G.* Neue ternäre Kupferpnictide mit modifizierten BaAl_4 -Strukturen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1995. – Bd. 621. – S.1523-1530.
10. *Mewis A.* ABX-Verbindungen mit Ni_2In -Struktur. Darstellung und Struktur der Verbindungen CaCuP(As) , SrCuP(As) und EuCuAs // *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem* – 1978. – Bd. 33. – S. 983-986.
11. *Charkin D. O., Demchyna R., ProtsYu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Schnelle W., Plokhikh I.V., Kazakov S. M., Abakumov A. M., Batuk D., Verchenko V. Yu., Tsirlin A. A., Curfs C., Grin Yu., Shevelkov A. V.* Two new arsenides, $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ and $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, with a new filled variety of the BaHg_{11} structure // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol.53. – P.11173-11184.
12. *Rutzinger D., Bartsch C., Doert T., Ruck M.* Incommensurately modulated lanthanide coinagemetal diarsenides. II. GdCuAs_2 , $\text{GdAu}_{1-d}\text{As}_2$ and $\text{TbAu}_{1-d}\text{As}_2$ - New distortion variants of the HfCuSi_2 type with irregularly stacked zigzag chains of arsenic atoms // *Acta Crystallogr. B.* – 2009. – Vol. 65. – P. 527-534.
13. *Demchyna R. O., Kuz'ma Yu. B., Burkhardt U., Schnelle W., Grin Yu.* Arsenide $\text{Yb}_2\text{Cu}_4\text{As}_3$: Crystal structure and electronic state of ytterbium // *Inorg. Materials* – 2003. – Vol. 39. – № 11. – P. 1112-1116.
14. *Jemetio J.P.F., Doert Th.* $\text{Sm}_2\text{Cu}_3\text{As}_3$ – ein ternäres Lanthanoidarsenid mit $\text{Zr}_2\text{Ni}_3\text{P}_3$ Struktur// *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2004. – Bd. 21. – S. 165.
15. *Федорчук А., Федина М., Китик І.* Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. – Чернівці: Видавничий дім “Родовід”, 2013. – 198с.