

УДК 748.736.4

**М. Ф. Федина** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;  
**Л. О. Федина** – кандидат хімічних наук, старший викладач Львівського інституту економіки і туризму;  
**А. О. Федорчук** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;  
**Я. О. Токайчук** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

## Дослідження кристалічної структури сполуки $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії  
ЛНУ ім. І. Франка*

Методом монокристала (дифрактометр Stoe IPDS II,  $\text{Mo K}_\alpha$ -випромінювання) вивчено кристалічну структуру сполуки  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  (структурний тип  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , пр. гр.  $I4/mmm$ , символ Пірсона  $tI10$ ,  $a = 4,3986(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,6364(7) \text{ \AA}$ ,  $R_F = 0,0622$ ;  $R_W = 0,0964$ ;  $Goof = 1,03$ ). Проаналізовано структурні взаємозв'язки дослідженої сполуки з окремими бінарними та тернарними германідами, що утворюються при 870 К у системі Pr–Cu–Ge.

**Ключові слова:** кристалічна структура, тернарна сполука, германід.

**Федина М. Ф., Федина Л. А., Федорчук А. А., Токайчук Я. А. Исследование кристаллической структуры соединения  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$ .** Методом монокристалла (дифрактометр Stoe IPDS II,  $\text{Mo K}_\alpha$ -ізлучення) изучено кристаллическая структура соединения  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  (структурный тип  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , пр. гр.  $I4/mmm$ , символ Пирсона  $tI10$ ,  $a = 4,3986(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,6364(7) \text{ \AA}$ ,  $R_F = 0,0622$ ;  $R_W = 0,0964$ ;  $Goof = 1,03$ ). Проанализированы структурные взаимосвязи исследованного соединения с отдельными бинарными и тернарными германидами, что образуются при 870 К в системе Pr–Cu–Ge.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, тернарное соединение, германид.

**Fedyna M. F., Fedyna L. O., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O. Investigation of the Crystal Structure of  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  Compound.** The crystal structure of  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  compound was studied by single crystal method (diffractometer Stoe IPDS II,  $\text{Mo K}_\alpha$ -radiation, structure type  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$ , space group  $I4/mmm$ , Pearson code  $tI10$ ,  $a = 4,3986(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,6364(7) \text{ \AA}$ ,  $R_F = 0,0622$ ;  $R_W = 0,0964$ ;  $Goof = 1,03$ ). The structural interrelations between studied compound and some binary and ternary phases which form at 870 K in the Pr–Cu–Ge system were discussed.

**Key words:** crystal structure, ternary compound, germanide.

### Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Сполуки зі структурою типу  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  утворюються в усіх досліджених нами потрійних системах R–Cu–Ge, де R – рідкісноземельний метал [1]. Методом порошку нами вивчено кристалічну структуру для тернарних германідів цього складу з Pr, Sm, Dy та Tm [2; 3]. Прецизійне визначення кристалічної структури сполуки  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  високочутливим методом монокристала дає змогу уточнити всі структурні параметри з високою точністю та провести перевірку даних, одержаних методом порошку.

**Матеріали і методи.** Монокристал у формі пластинки відібраний для досліджень зі сплаву складу  $\text{Pr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ge}_{60}$ , відпаленого при 870 К упродовж 2 місяців у вакуумованій кварцовій ампулі. Сплав масою 2 г виготовили сплавленням шихти з чистих компонентів (празеодину марки ПрМ1 із вмістом 0,9975 мас. частки Pr, міді марки МОК (0,9983 мас. частки Cu) та германію ГПЗ1 (0,9999 мас. частки Ge)) в електродуговій печі з вольфрамовим невитрачуванним електродом в атмосфері очищеного аргону під тиском 50–60 кПа на мідному водоохолоджуваному поді. Аргон додатково очищувався плавкою гетера – губчастого титану. Попередньо поверхня празеодину механічно очищався від оксидів.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Результати першого етапу досліджень методами Лауе, обертання та Вайсенберга вказали на тетрагональну сингонію, об'ємноцентровану гратку та дали змогу визначити наближені параметри комірки:  $a = 4,1 \text{ \AA}$ ,

$c = 10,2 \text{ \AA}$ . Масив експериментальних відбиттів для другого етапу досліджень отриманий на автоматичному монокристальному дифрактометрі Stoe IPDS II (Mo  $K_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Структуру встановлено прямими методами. Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури тернарної сполуки  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$  (комплекс програм *CSD* [4]) представлено у табл. 1, уточнені координати атомів та еквівалентні параметри теплового коливання атомів наведено у табл. 2, анізотропні параметри теплового коливання атомів – у табл. 3, а міжатомні відстані та координаційні числа атомів – у табл. 4.

Таблиця 1

**Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{PrCu}_2\text{Ge}_2$**

Структурний тип	$\text{CeGa}_2\text{Al}_2$
Просторова група	$I4/mmm$
Символ Пірсона	$tI10$
Параметри елементарної комірки: $a, \text{ \AA}$ $c, \text{ \AA}$	4,3986(11) 10,6364(7)
Об'єм елементарної комірки $V, \text{ \AA}^3$	205,79(11)
Кількість формульних одиниць, $Z$	2
Розрахована густина $D_x, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	6,6673
Випромінювання, довжина хвилі $\lambda, \text{ \AA}$	Mo $K_{\alpha}, 0,71073$
Інтервал кутів $\theta$ для визначення параметрів комірки, $^{\circ}$	4–30
Коефіцієнт абсорбції $\mu, \text{ мм}^{-1}$	37,15
Форма кристала	пластинка
Розміри кристала, мм	$0,07 \times 0,06 \times 0,03$
Колір кристала	сірий з металічним блиском
Метод сканування	$\varphi$ -осцилювання
Кількість відбиттів: заміряних	1351
незалежних	155
з $I > 2\sigma(I)$	140
Фактор достовірності усереднення, $R_{\text{int}}$	0,097
Граничне значення кута $\theta, ^{\circ}$	34,5
Інтервал $h, k, l$	$-5 \div 7, -5 \div 6, -13 \div 16$
Уточнення за	$F^2$
Фактори достовірності: $R(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0622
$wR(F^2)$	0,0964
$Goof$	1,03
Кількість відбиттів, використаних при уточненні	140
Кількість уточнюваних параметрів	10
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,050P)^2]$ , де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Коефіцієнт екстинкції	0,018(6)
Різниця електронна густина: $\Delta\rho_{\text{мін.}}, e\cdot\text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{макс.}}, e\cdot\text{\AA}^{-3}$	-1,306 2,567

Таблиця 2

**Координати атомів та еквівалентні параметри теплового  
коливання атомів у структурі сполуки PrCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>**

Атом	ПСТ	Координати атомів			$U_{\text{екв}}, \text{Å}^2$
		$x$	$y$	$z$	
Pr	$2a$	0	0	0	0,0072(7)
Ge	$4e$	0	0	0,3836(4)	0,0114(7)
Cu	$4d$	0	1/2	1/4	0,0079(7)

Таблиця 3

**Анізотропні параметри теплового коливання атомів ( $\text{Å}^2$ )  
у структурі сполуки PrCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>**

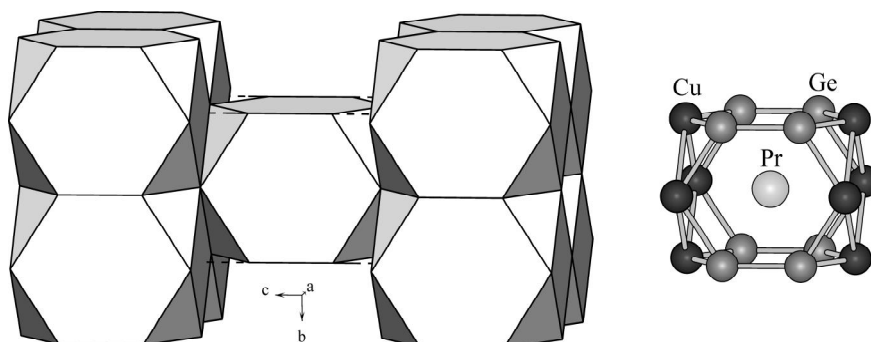
Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pr	0,0055(8)	0,0055(8)	0,0105(10)	0	0	0
Ge	0,0117(11)	0,0117(11)	0,010(15)	0	0	0
Cu	0,0075(11)	0,0075(11)	0,0087(13)	0	0	0

Таблиця 4

**Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа (КЧ) атомів  
у структурі сполуки PrCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>**

Атоми		$\delta, \text{Å}$	КЧ
Pr	- 8Ge	3,347(2)	22
	- 8Cu	3,451(1)	
	- 2Ge	4,081(4)	
	- 4Pr	4,399(2)	
Cu	- 4Ge	2,619(2)	12
	- 4Cu	3,110(1)	
	- 4Pr	3,451(3)	
Ge	- 1Ge	2,475(6)	9
	- 4Cu	2,619(2)	
	- 4Pr	3,347(2)	

Координаційний многогранник атомів Празеодиму – двадцятидвохвершинник, Cu – деформований кубооктаедр, а Ge – тетрагональна антипризма (4 атоми R та 4 атоми Cu), одна з граней якої центрована атомом Ge. Якщо розглядати координаційне оточення атомів із найменшим значенням електронегативності, то структура дослідженої сполуки описується просторовим укладанням гексагональних призм із чотирма додатковими атомами навпроти бічних граней (рис. 1).



**Рис. 1.** Укладання поліедрів найближчого координаційного оточення найменш електронегативних атомів (Празеодиму) у структурі сполуки PrCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

Крім дослідженого германіду у потрійній системі Pr–Cu–Ge при 870 К реалізуються структурні типи CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>CuGe<sub>6</sub>, Ce<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub>, CeNiSi<sub>2</sub>, Gd<sub>6</sub>Cu<sub>8</sub>Ge<sub>8</sub> та AlB<sub>2</sub> [1]. Якщо їх розглядати за координаційним оточенням атомів рідкісноземельного металу (у цьому випадку ці атоми є найбільшими за

розміром та характеризуються найменшими значеннями електронегативності) [5], то найщільнішим заповненням простору вирізняється структура  $AlB_2$ , в якій статистичні суміші з атомів Германію та Купруму утворюють гексагональні призми навколо атомів Pr. У структурі сполуки  $PrCu_{0,78}Ge_2$  (СТ  $CeNiSi_2$ ) можна виділити гексагональні призми з двома, а в  $PrCu_2Ge_2$  – з чотирма додатковими атомами (рис. 2). Таким чином, названі структури можна розглядати як структури включення до СТ  $AlB_2$ . Ще одна структура включення  $CaCu_5$  (із шістьма додатковими атомами навколо кожної з граней) реалізується у подвійній системі Pr-Cu.

Міжатомні відстані добре корелюють із сумами атомних радіусів компонентів, суттєвого їх скорочення не спостерігається.

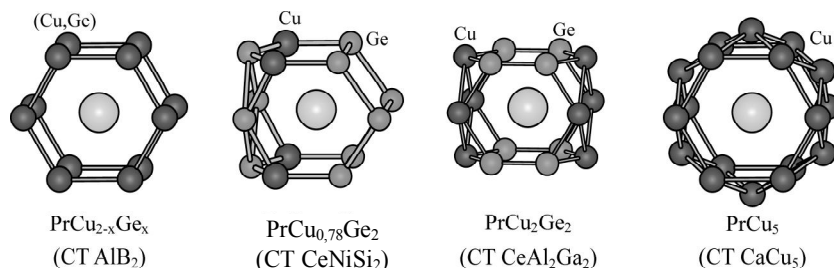


Рис. 2. Структурні взаємозв'язки для германідів Празеодиму і Купруму, які кристалізуються у структурних типах  $AlB_2$ ,  $CeNiSi_2$ ,  $CeAl_2Ga_2$  та  $CaCu_5$

#### Література

1. Федина Л. О. Взаємодія Празеодиму, Самарію, Диспрозію і Тулію з Купрумом та Германієм чи Стибієм: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т.– Л., 2006.– 20 с.
2. Федина Л., Бодак О., Токайчук Я., Федорчук А., Федина М., Мокра І. Кристалічна структура тернарних германідів  $RCu_2Ge_2$  (R – Pr, Sm, Dy) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.– 2004.– Вип. 44.– С. 44–48.
3. Fedyna L. O., Bodak O. I., Tokajchuk Ya. O., Fedyna M. F., Mokra I. R. Ternary system Tm–Cu–Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds // J. Alloys Comp.– 2004.– Vol. 367.– P. 70–75.
4. Akselrud L. G., Grin Yu. M., Pecharsky V. K., Zavalij P. Yu., Fundamensky V. S. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Coll. Abstr. 12-th Europ. Crystallogr. Meeting. Moscow, 20–29 August 1989.– 1989.– Vol. 3.– P. 155.
5. Федорчук А. О. Інтерметаліди Галію та рідкісноземельних елементів. Синтез, структура, властивості: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.01 / Львів. нац. ун-т.– Л., 2007.– 32 с.

Адреса для листування:  
79049, Львів, вул Вернадського, 34/105.  
Тел. 223-60-39

Статтю подано до редколегії  
17.09.2008 р.