

Ca - Cu

V 2349

1452

Ag_4Ca , Cu_4Ca , $\text{Ag, Cu, Cd}_3\text{Ca}$, Sn_3Ca , Zr_{10}Ca (Tm)

Asai H.

Kippon Kinzoku Gakkai-Shi (J. Japan Inst. Met.)
1952, 16, 633-5

Investigation of electrical contact materials.
III. Contact properties of some alloys containing 1, 0.8-7, 1.3% calcium.

CA, 1954, 5759h

Be.

F

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bp-225-V 1955
Bp-225-V

Benzil R. J.; et al.

(Cp) "Proc. Roy. Soc."
1955, A 232 N 1189

277-89

1961
Mg Ni₂, CaCu₅, U Ni₅, Mg Cu₂ (красн.
cup)

Dwight A.E.,
Trans. Amer. Soc. Metals,
1961, 53, 479-500 (Metal Park,
Ohio, 1961)
Pech, 1962, 235289 Me

~~IX-137~~ IX 1955

1964

$\text{CaMg}_2, \text{CaCu}_5 (\Delta F^\circ)$

Chiotti P., Curtis R.W.,
Worner P.F.

J. Less-Common Metals, 1964, 7, N2, 120-6.

Metal hydride reactions. II. Reaction of
hydrogen with CaMg_2 , CaCu_5 and
thermodynamic properties of the compounds.

RM, 1965, 2A-33 Be,

FOR b. b. Hn

M, M, D, FO

Ca - Cu - O Schmahl N.G.,
Minzel E.

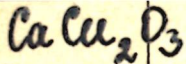
1965

мерлоди-
нашка

Z. Physik. Chem.,

47, N 5-6, 358-82

(Cu. Cr - Cu - O) I



1969

Энергия
решетки

11 Б915. Энергия решетки CaCu_2O_3 . Норре R. Zur Gitterenergie von CaCu_2O_3 . «Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1969, 370, № 3—4, 144—148 (нем.; рез. англ.)

Рассчитана маделунговская часть энергии решетки CaCu_2O_3 и 3 сходных структурных вариантов. Рассмотрены характерные особенности структурного типа, в котором кристаллизуется CaCu_2O_3 . Результаты расчета сопоставляются с маделунговскими частями энергий решеток CaO и CuO . Показано, что образование CaCu_2O_3 из окислов происходит «экзотермично». Разница энергий компонентов и продукта взаимодействия составляла около 15 ккал/мол. Максим. вклад в эту разницу обусловлен ионами Cu^{2+} (9 ккал/мол) и Ca^{2+} (4 ккал/мол). Вклады ионов O^{2-} сильно различаются. По сравнению

X. 1970.

11

с CaO (межатомное расстояние 2,40 А) ионы O^{2-} приобретают дополнительные соседние атомы Si , находящиеся на расстояниях 1,84 и 2,06 А соотв. С другой стороны, ионы O^{2-} теряют часть маделунговской энергии по сравнению с SiO_2 , поскольку вместо 4 коротких межатомных расстояний $\text{Si}-\text{O}$ (1,94 А) частично образуются гораздо большие межатомные расстояния $\text{Ca}-\text{O}$.

В. Д. Сальников

IX

$\text{Ca Mn Si}_4\text{O}_{10}$; $\text{Ca Co Si}_4\text{O}_{10}$;
 $\text{Ca Ni Si}_4\text{O}_{10}$; $\text{Ca Cu Si}_4\text{O}_{10}$.
abc.

1970.

IX 3161

Nicolini L., Porta P.

Gazz. chim. Ital., 1970, 100, n10, 923-930.

Preparation, X-ray and magnetic investigations of some silicates containing transition metal ions.

PX, 1971, 115428.

EC: Mf. H.



BP-IX-3561

1941

CaCu_5 ,
 CaCu , Ca_2Cu
 SrCu_5 , SrCu ,
 BaCu_{13} , BaCu

144351m Binary systems calcium-copper, strontium-copper,
 and barium-copper. Bruzzone, G. (Inst. Phys. Chem., Univ.
 Genoa, Genoa, Italy). *J. Less-Common Metals* 1971, 25(4),
 361-6 (Eng). The Ca-Cu, Sr-Cu, and Ba-Cu systems were
 examd. by thermal anal. and DTA, and the intermediate phases
 studied by x-ray diffraction. Compds. corresponding to the
 following compns. were obsd.: CaCu_5 (950°), CaCu (567°), Ca_2Cu
 (448°); SrCu_5 (845°), SrCu (586°); BaCu_{13} (670°), BaCu (570°).
 Only CaCu_5 and BaCu melt congruently.

(T_m)

(+2) ☒

C. A. 1941. 45. 2. V

$CdZn_4(OH)_8Cl_2$, $Cd_3Co(OH)_6Cl_2$, 1973
 $ZnCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$; $NiCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$; $CoCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$,
 $CdCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$; $MgCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$; $CaCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ (ΔH_f , ΔH)
 $CdCu_2(OH)_4Cl_2$; $Cd_9Ni_4(OH)_{20}Cl_6$; $Cd_7Mg_2(OH)_{14}Cl_4$,
 $Cd_4Mn(OH)_7Cl_3$ (ΔH) IX 4512

Lieu Ah-Dong, Ramamurthy P, Secco E.A.
Can. J. Chem., 1973, 51, 1423, 3882-3888 (amr)
Studies on metal hydroxy compounds XIV. Thermal
analyses, calorimetry, and decomposition kinetics of
heterocationic hydroxy chloride compounds

P.H. Xu et al., 1974
115692

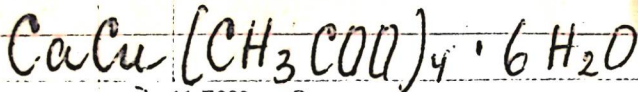
115692

$\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1975

(cp.) 66552b Hindered rotation of methyl groups in calcium copper(II) acetate hexahydrate and calcium copper(II) acetate- d_3 hexahydrate at low temperatures. Numasawa, Yoichiro; Kitaguchi, Hisao; Watanabe, Takashi (Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1975, 38(5), 1415-19 (Eng). The sp. heat of $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [17787-39-2] was measured between 0.3 and 8°K. The Schottky anomaly, is due to the hindered rotation of CH_3 groups. The validity of the present hypothesis was evidenced by the sp. heat measurements of the deuterated sample $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [55901-18-3] between 0.25 and 1.0°K. From the sp. heat measurements, energy splitting $\Delta E/k_B$ is estd. as $2.57 \pm 0.02^\circ\text{K}$ for $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.24 \pm 0.03^\circ\text{K}$ for $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

C.A. 1975, 23, N8



1975

11 E289. Заторможенное вращение метильных групп в $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах. Numasawa Yoichiro, Kitaguchi Hisao, Watanabe Takashi. Hindered rotation of methyl groups in $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at low temperatures. «J. Phys. Soc. Jap.», 1975, 38, № 5, 1415—1419 (англ.)

Теплоемкость $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ измерена в интервале т-р от 0,3 до 8° К. Обнаружена аномалия типа Шоттки, которая объяснена заторможенным вращением групп CH_3 . Для доказательства справедливости этого объяснения проведены измерения теплоемкости $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале т-р от 0,25 до 1,0° К.

Ф. 1975 N11

$CuCuF_4$ (76)

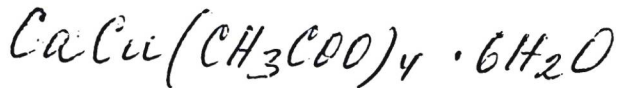
ΔH_f

⊗

(41) Cu_xF_y

($\Delta H_m, P, \Delta H S, D_2$)
 2. A, 1978, 22,
 NR

88: 12712p Thermochemistry of the copper fluorides. Ehlert, T. C.; Wang, J. S. (Chem. Dep., Marquette Univ., Milwaukee, Wis.). *J. Phys. Chem.* 1977, 81(22), 2069-73 (Eng). Identification of the solid phases and vapor species of the Cu-F system at high temps. and the measurement of their thermochem. properties were performed by the application of mass spectrometry, x-ray diffraction and thermal anal. Solid CuF_2 [7789-19-7] is stable in the presence of Cu or Pt up to its melting point at 1109 ± 5 K. The heat of fusion is 13 ± 2 kcal mol⁻¹. The heat of the sublimation at 298 K is 65.0 ± 0.5 kcal mol⁻¹. The vapor pressure of $CuF_2(c)$ is given by $R \ln P_{atm} - (65.17 \pm 0.67)10^3/T + 39.64 \pm 0.72$. The $\Delta H_{f298}(CuF_2, g)$ is -63.8 ± 1.3 kcal mol⁻¹. The thermal expansion coeffs. of CuF_2 between 300 and 1000 K is $\alpha_a = (1.9 \pm 0.6)10^{-5}$ K⁻¹, $\alpha_b = (0.7 \pm 0.5)10^{-5}$ K⁻¹, $\alpha_c = (1.2 \pm 0.8)10^{-5}$ K⁻¹, and $\alpha_v = (3.9 \pm 0.9)10^{-5}$ K⁻¹. The thermal expansion of the unit cell is anisotropic. $(CuF)_{1-5}(g)$ formed when CuF_2 is heated in the presence of Cu but no evidence for $CuF(c)$ was found. At 298 K $\Delta H_f(CuF, g)$ is 1.1 ± 3 kcal mol⁻¹. At 900 K the heat of formation of $Cu_2F_2(g)$, $Cu_3F_3(g)$, $Cu_4F_4(g)$, and $Cu_5F_5(g)$ are -48.8 ± 1.4 , -112.7 ± 1.6 , -177.2 ± 1.7 , and -229 ± 3 kcal mol⁻¹, resp. $D(Cu-F)$ and $D(FCu-F)$ are 98.8 ± 3 and 84 ± 4 kcal. mol⁻¹, resp. No evidence was found for the formation of CuF_3 by the reaction of CuF_2 and F_2 at temps. ranging from ambient to 1200 K. At 900 K $\Delta H_f(CaCuF_4, c)$ is -241.9 ± 3 kcal mol⁻¹.



1977

87: 192848y The phase transition in calcium copper tetraacetate hexahydrate and calcium copper tetraacetate-d₃ hexahydrate. Numasawa, Yoichiro; Watanabe, Takashi (Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1977, 43(4), 1451-2 (Eng). The difference between antiferromagnets $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is studied. The Neel temps. are 30.1 ± 0.5 mK for $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 28.8 ± 0.5 mK for $\text{CaCu}(\text{CD}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, resp. Anisotropy $g\mu_B H_A$ is estd. to be 5.0 ± 0.5 mK consistent in both cases by comparison with Lines' calcn. (1970).

(T_{Neel})

C. A., 1977, 87, N24

1979

4 Б783. Электрохимическое определение термодинамических параметров образования бинарных сплавов (Ca, Cu) в интервале 800—1300 К с помощью ячейки с твердым электролитом CaF_2 . Notin M., Cunat C., Hertz J. Determination electrochimique, par pile a electrolyte solide CaF_2 , des proprietes thermodynamiques de formation des alliages binaires (Ca, Cu) entre 800 et 1300 K. «Thermochim. acta», 1979, 33, 175—185 (франц.; рез. англ.)

Для определения термодинамич. св-в сплавов $\text{Ca} + \text{Cu}$ в интервале 800—1300 К использована электрохим. ячейка $(-)\text{Cu}|\text{CaCu}_x||\text{CaF}_2||\text{Ca}|\text{Fe}(+)$, (1). Точечные медный и железный электроды контактировали с пластиной тв. электролита CaF_2 , к-рая была размещена на плоском электроде большой площади из смеси

CaCu_2
(сплав)

($\Delta H, \Delta G$)

2.1980, IV

$\text{Ni} + \text{NiO}$. В процессе деполяризации металлич. электродов на их поверхности происходило восстановление кальция и образование цепи (1). По величинам э. д. с. цепи рассчитаны парц. энергии Габбса р-рения Са в сплаве CaCu_x . Вычислены энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH) процесса $0,15 \text{ Ca } (\beta) + 0,85 \text{ Cu } (\text{тв.}) = \text{Ca}_{0,15}\text{Cu}_{0,85} (\gamma)$; величины $-\Delta G \pm 300$ Дж/моль) равны 8975, 8625, 8350, 8150 и 8100 при т-рах 800, 900, 1000, 1100 и 1150 К, значение ΔH составило $-10\,500 \pm \pm 1000$ Дж/моль при 900 К. Даны аналитич. зависимости ΔG от состава сплава при 900 и 983 К.

П. М. Чукуров

$\text{CaCu}(\text{CO}_3)$.

1979

Rosenberg, Philip E., et al.

Geochim. Cosmochim. Acta
1979, 43(7), 957-57

(AGF)

•
am. $\text{CaFe}(\text{CO}_3)$ -I

1979

 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaO}$

92: 65481b Copper(I) sulfide-zinc sulfide-calcium oxide system. Toguzov, M. Z.; Kopylov, N. I.; Yarygin, V. I.; Minkevich, S. M. (USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1979, 24(12), 3354-7 (Russ). The systems $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaO}$ and $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{CaO}$ were studied by DTA, microscopy, and electron microprobe anal. Partial reaction with CaO occurs: $3\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CaO} \rightarrow 2\text{CaS} + 6\text{Cu} + \text{SO}_2$; $\text{ZnS} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaZn oxysulfide}$. Partial phase diagrams are constructed.

 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{CaO}$

разобас
жары.

C.A. 1080.92, N8

CaCu_5

1980

93:32593g Calorimetric determination of the enthalpy of formation of calcium-copper (CaCu_5). Djamshidi, B.; Notin, M.; Gachon, J. Cl.; Hertz, J. (Lab. Thermodyn. Metall., Univ. Nancy I, 54037 Nancy, Fr.). *Scr. Metall.* 1980, 14(5), 493-5 (Fr). The heat of formation of CaCu_5 [11091-65-9] was detd. calorimetrically. C. S. Brooks

(ΔH_f)

CA 1980 93 N 4

Cu_5Ca

1980

'93: 121068g Study of a phase diagram of a copper-calcium system. Kuznetsov, G. M.; Fedorov, V. N.; Rodnyanskaya, A. L.; Kokovikhin, S. V.; Byakovskaya, T. Yu. (Mosk. Inst. Stali Splavov, Moscow, USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* 1980, (3), 94-6. (Russ). The eutectic type phase diagram (906° , 9.5 at.% Ca) for the Cu-Cu₅Ca section was constructed from DTA, microstructural, and x-ray phase anal. data.. The compd. Cu₅Ca m. 950° .

(Tm)

CA 198093 v12

$\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$

1981

кристал.
структура

1 Б502. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$.
Anderson J. B., Kostiner E., Ruszala F. A.
The crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$. «J. Solid State
Chem.», 1981, 39, № 1, 29—34 (англ.)

Из смеси $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ гидротермаль-
ным методом при 420° и давл. 3,8 кбар синтезирован
 $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (I) и проведено его рентгеноструктурное
исследование (дифрактометр, λ Mo, 1514 рефлексов,
анизотропное приближение, $R=0,037$). Кристаллы I
монокл., a 17,619, b 4,899, c 8,917 Å, β $124,08^\circ$, $Z=2$,
ф. гр. $P2_1/a$. Один атом Cu нерегулярно координирован
5 атомами O (Cu—O 1,906—1,169 Å), др. имеет плоско-
квадратную координацию из атомов O (Cu—O 1,927—
1,958 Å). Координац. полиэдры Cu в I близки най-
денным в $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Коорд. ч. атомов Ca — 6 и 9,
(Ca—O 2,287—2,409 и 2,316—3,043 Å). Расстояния
P—O в изолированных PO_4 -тетраэдрах 1,497—1,575 Å,
углы OPO 106,1—113,6°. Тетраэдры PO_4 связаны по
общим вершинам с Cu-полиэдрами. Катионные поли-
эдры объединены общими ребрами, но не плоскостями,
т. е. структура I не является слоистой. В. Б. Калинин

X.1981, 19AB, N1.

CaCu₅

1981.

Notin et al.

ΔH_f , ΔS_f .

Ann. chim. (France),
1981, 6, N5, 429-442.

(see. Al₄Ca ; I).

Ca-Cer
eneab

1982

Lee Joung-Joong.

Diss. Dokt. Naturwiss.

Fak. Chem. Univ. Stutt-
gart, 1982, 130 S., ill.

ΔH_{mix} ;

(cer. fl. - Ca/eneab) (I)

1982

97:79927s Thermodynamic data for calcium-based alloys from a new galvanic method. Notin, M.; Hertz, J. (Lab. Thermodyn. Metall., Univ. Nancy I, 54037 Nancy, Fr.). *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 1982, 6(1), 49-56 (Eng). A galvanic method with point-probe electrodes was used to measure the Gibbs energies of formation of alk. earth-based alloys. Thermodyn. properties of formation are tabulated for Ca alloys with Cu, Ag, Au, and Al.

Ca Cu x

Ca Ag x

Ca Au x

материал

металл.

CB-6



Ca Ag x, Ca Au x, Ca Al x

C.A. 1982, 97, N 10

$\text{Ca Cu}_4 \text{As}_2$

1982

T_{tr}

Д 8 Е478. Изображение, структура и электрические свойства фазы CaCu_4As_2 . Darstellung, Struktur und elektrische Eigenschaften der Phase CaCu_4As_2 . Pfisterer Martin, Nagorsen Günter. «Z. Naturforsch.», 1982, В37, № 4, 420—422 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически исследована структура фазы CaCu_4As_2 , полученной в результате длительной выдержки при 1370 К. Определена пр. гр. ($\bar{R}3m$), параметры решетки в тригональных и ромбоэдрич. осях. Приведено изображение элементарной ячейки и зависимость электросопротивления от т-ры в интервале 100—360 К с глубоким минимумом при 250 К. Е. З. С.

об. 1982, 18, №8.

1982

CaCu_4As_2 , 16 Б358. Синтез, структура и электрические свойства фазы CaCu_4As_2 . Pfisterer Martin, Nagorsen Günter. Darstellung, Struktur und elektrische Eigenschaften der Phase CaCu_4As_2 . «Z. Naturforsch.», 1982, B37, № 4, 420—422 (нем.; рез. англ.)

Осуществлен синтез (взаимодействием Cu , Cu_3As и CaAs в вакууме при $t_{\text{ре}}$ 1370 K), рентгенографич. (изотропный МНК, R 0,11 для 297 отражений) и электрич. исследование кристаллов CaCu_4As_2 . Параметры тригон. решетки: a 4,173, c 22,62 Å; ρ (изм.) 6,48, Z 1, ф. гр. R 3. Для I установлена изоструктурность с CaCu_4P_2 . Структура I представляет собой трехмерный каркас из соединенных вершинами тетраэдров CaAs_4 и CuAs_4 (Ca—As 3,03, Cu—As 2,47 Å). Электропроводность 113—370 K изменяется в пределах 47—89 (Ом·см) $^{-1}$ и достигает максимума при 250 K.

С. В. Соболева

Синтез,
структура,
электрические
св-ва.

X. 1982, 19, N 16.

$\text{CuCaSn}\square\text{Se}_4$

1983

10 Б2043. Параметры решетки при высоких температурах и дифференциально-термический анализ соединений $\text{CuGaSn}\square\text{Se}_4$. High-temperature lattice parameters and DTA of the quaternary compound $\text{CuGaSn}\square\text{Se}_4$. Adán López-Rivera S., Pamplin B. R., Woolley J. C. «Nuovo cim.», 1983, D 2, № 6: 5 Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Cagliari, Sept. 14—16, 1982. Pap., 1728—1735 (англ.; рез. ит., рус.)

Проведено высокотемпературное исследование полупроводника $\text{CuCaSn}\square\text{Se}_4$ со СТ халькопирита. Параметры тетрагональной решетки соединения линейно возрастают с температурой, отношение c/a уменьшается. Выявлена сильная анизотропия коэффициента линейного расширения: $\alpha_a 1,74 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_c 8,79 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент объемного расширения $4,33 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Отмечена корреляция коэффициента линейного расширения и ковалентности межатомных связей. Экзотермический эффект при 590°C зафиксированный ДТА интерпретирован как разложение соединения. На высокотемпературной рентгенограмме при этой температуре появляются дополнительные рефлексы, интерпретированные как рефлексы SnSe_2 . И. В. Лапина

параметры
решетки

X. 1984, 19, N 10

Савих

1983

17 Б878. Термодинамические свойства расплавов системы медь—кальций. Быков А. С., Леппинских Б. М., Востряков А. А. «Ж. физ. химии», 1983, 57, № 4, 1000—1002

Косвенным вариантом статич. метода определено давление пара кальция над медно-кальциевыми расплавами и рассчитаны активности компонентов в сплаве, интегральные и избыточные свободные энергии и другие термодинамич. св-ва. Обнаружены знакопеременные отклонения активности кальция и меди от закона Рауля. Установлена связь диаграммы активностей компонентов с диаграммой состояния системы медь—кальций.

Автореферат

Х. 1983, 19, № 7

Ca-Cu

1983

/ 99: 11846a Thermodynamic properties of copper-calcium system melts. Bykov, A. S.; Lepinskikh, B. M.; Vostryakov, A. A. (Inst. Metall., Sverdlovsk, USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1983, 57(4), 1000-2 (Russ). Vapor pressures above Ca-Cu melts were detd. exptl. and the activities, integral and excess free energies and entropies of the system were calcd. A change in the sign was obsd. in the deviation from ideality of the system.

(P)

@. A. 1983, 89, v2

Ca-Cu
Chelab

[Om. 17722]

1983

Stomix

Sommer F., Lee J. J.,
Preedel B.,

Ber. Bunsenges Phys.
Chem., 1983, 87, N 9,
● 792-797.

$CuLa_x$

1984

Kishkoparov N. V.,
Moiseev G. K., et al.

(P) Deposited Doc. 1984,
VINITI 2092-84, 8pp.
(cer. $CuPb_x$; ~~$CuLa_x$~~)

Lu-Ca
criab

[Om. 25035]

1986

/105: 159732y Thermodynamic properties of liquid alloys of the copper-calcium system. Batalin, G. I.; Sudavtsova, V. S.; Mikhailovskaya, M. V. (Kiev. Gos. Univ., Kiev, USSR). *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* 1986, 52(6), 577-8 (Russ). Calorimetric methods were used to det. the heats, entropies and free energies of alloying at 1490 K, over the compn. range 20-100 at.% Ca.

(ΔS , ΔH , ΔG)

C.A. 1986, 105, N18

CaCuGe₂O₆

1986

107: 184573w Copper(II) silicates and germanates with chain structures. II. Crystal chemistry. Breuer, K. H.; Eysel, W.; Behruzi, M. (Mineral.-Petrogr. Inst., Univ. Heidelberg, Heidelberg, Fed. Rep. Ger.). *Z. Kristallogr.* 1986, 176(3-4), 219-32 (Eng). Investigations in the CuO-CaO-MgO-SiO₂-GeO₂ system revealed the compds. CaCuGe₂O₆ and CuMgSi₂O₆. Both have clinopyroxene structure, but different cation distributions with M2 = Ca, M1 = Cu and M2 = Cu, M1 = Mg, resp. CaCuGe₂O₆ has a polymorphic transition into a different pyroxene variety at 275°. No further Cu pyroxenes could be synthesized with other cations. In CuGeO₃, which is unique in having an einer single chain, up to 40% Ge could be substituted by Si, but the pure silicate was not obtained.

Tr,

C.A. 1986, 107, N 20

CaCu_4P_2

1987

19 Б2028. Структура внедрения в тип рутила тетраэдрических цепей: соединение $\text{CaCu}_4\text{P}_2 = \text{CaP}_2(\text{Cu}_4)$. Eine mit Tetraederketten aufgefüllte Rutilstuktur: Die Verbindung $\text{CaCu}_4\text{P}_2 = \text{CaP}_2(\text{Cu}_4)$. Mewis A. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1987, 545, № 2, 43—46 (нем.; рез. англ.)

структура

Синтезированы (взаимодействием элементов в атмосфере Ar при т-ре 850—950°С) и рентгенографически изучены (λMo , R 0,028 для 328 отражений) кристаллы CaCu_4P_2 . Параметры тетрагон. решетки: a 729,0 с 383,1 пм, c (изм.) 5,85, Z 2, ф. гр. $P4_2/mnm$. Атомы Ca находятся в октаэдрич. координации из атомов P (Ca—P 289,6, 296,2 пм). Октаэдры соединяются вершинами с образованием рутилоподобной структуры, в пустотах к-рой размещаются тетраэдры из атомов Cu (Cu—Cu 258,0; 270,0 пм), связанные ребрами в цепи, проходящие вдоль оси c . В ближайшее окружение каждого атома Cu-тетраэдров входит по 3 атома P (Cu—P 237,8, 242,0 пм). В соответствии с найденной структурой кристаллохим. ф-ла кристаллов м. б. представлена как $\text{CaP}_2(\text{Cu}_4)$. С. В. Соболева

X-1987, 19, №19

[Dm. 32082]

1989

Bi-Ca-Si-Lu-O

Gang C., Schram W.,
et al.,

Gp; Y. Less - Common Me-
tals, 1989, 151,

specific 177 Heat 182 of Bi-Ca-Si-Lu-O

below 1K.

CaCuO_2

1989

111: 241202h Phase equilibria of the system strontium oxide-calcium oxide-cupric oxide. Roth, Robert S.; Bawn, Claudia J.; Ritter, Joseph J.; Burton, Benjamin P. (Ceram. Div., Natl. Inst. Stand. Technol., Gaithersburg, MD 20899 USA). *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, 72(8), 1545-9 (Eng). A new phase, probably CaCuO_2 , is stable only below $\approx 740^\circ\text{C}$ and has an orthorhombic av. subcell: $Cmca$, a $10.598(1) \times 10^{-1}$ nm, b $2.8122(4) \times 10^{-1}$ nm, and c $6.3245(6) \times 10^{-1}$ nm. Very weak superstructure reflections indicate two distinct supercells: an orthorhombic cell with the b axis multiplied by 10, and a monoclinic cell, $C2/c$ or equiv., with a_{mon} 10.946×10^{-1} nm $\approx a_{\text{orth}}$, b_{mon} 6.345×10^{-1} nm $\approx c_{\text{orth}}$, c_{mon} $2.8100 \times 12 \times 10^{-1}$ nm $\approx 33.72 \times 10^{-1}$ nm $\approx 12[120]_{\text{orth}}$, and $\beta = 105.5^\circ$. At 950°C , the ternary system $\text{SrO}-\text{CaO}-\text{CuO}$ has extensive regions of solid soln. Complete soln. is obsd. for the 2:1 series $(\text{Sr,Ca})_2/\text{CuO}_2$; the 1:1 series $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ accepts Ca up to $\approx \text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{O}_2$; and the 14:21 series " $\text{Sr}_{14}\text{Ca}_{21}\text{O}_{41}$ " extends to at least " $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ ". A new ternary phase with a very narrow homogeneity range is reported: $(\text{Sr,Ca}_{1-x})\text{CuO}_2$, where $x = 0.15 \pm 0.02$. The compn. $(\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85})/\text{CuO}_2$ has a primitive tetragonal unit cell with $a = 3.367(2) \times 10^{-1}$ nm and $c = 3.2195(2) \times 10^{-1}$ nm.

см. кр. кр. п.

Tt2

C.A. 1989, 111, N 26

Ca_2CuO_3

1990

01G165. Удельная теплоемкость высокотемпературного сверхпроводника $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и родственных фаз Ca_2CuO_3 и $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ от 0,4 до 20 К. Specific heat of the high- T_c superconductor $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ and related phases Ca_2CuO_3 and $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ from 0.4 to 20 K/Collocott S. J., Driver R.//Physica C.—1990.—167, № 5—6.—С. 598—608.—Англ.; GCLG, GEQ

Изучена удельная теплоемкость C_p для керамич. образцов $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}(\text{I})$, полученных по различным технологич. схемам, и для сопутствующих фаз. Фаза I синтезирована из оксидов с кальцинацией при 800—840° С в течение 14 ч и последующим спеканием (859° С, 60 ч). Скорость охлаждения образцов составляла 3° С/мин и 1,5° С/мин до 700° С и от 700° С до 400° С соответственно. Содержание фазы I превышало 90%. Присутствовали примесные фазы 2:2:1:2, Ca_2CuO_3 и Ca_2PbO_4 . Измерения C_p проводились импульсным методом в интервале 0,4—20 К. Изменение γ от 1 мДж/моль·К² до 10,8 мДж/моль·К² связывалось с увеличением количества примесных фаз. Рост C_p/T объясняется поведением, аналогичным спиновому стеклу изолированных ионов Cu^{2+} . Т-ры Лебая для I, Ca_2CuO_3 и $(\text{Ca, Sr})\text{CuO}_2$ составляли 276—292, 516 и 496 К соответственно.

В. А. Козлов

G, B₂

ф. 1991, N 1 (сб.)

на об.

1) ~~Stralud₂~~ Sr Calud₂

2) Cp (BTCT)



Ca_2CuO_3

1990

23 Б2350. Удельная теплоемкость высокотемпературного сверхпроводника $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и родственных фаз Ca_2CuO_3 и $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ от 0,4 до 20 К. Specific heat of the high- T_c superconductor $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, and related phases Ca_2CuO_3 and $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ from 0,4 to 20 K / Collocott S. J., Driver R. // Physica. C.— 1990.— 167, № 5—6.— С. 598—608.— Англ.

Измерена уд. теплоемк. (C_p) при т-ре от 0,4 до 20 К для образцов $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (I), Ca_2CuO_3 и $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$. Отмечено, что коэф. линейности, γ_0 и обращение C_p/T зависят от фазового состава образцов. Для однофазных образцов 2212 и 2223 $\gamma_0 \approx 1$ мДж/(моль·К²). Выше 4 К C_p для I проявляет резкое отклонение от T^3 , обусловленное распылением и возбуждением низколежащих оптич. мод. Значения т-ры Дебая для I лежат в интервале 276—292 К (253 ± 7 для 2212). Г. Е. Никифорова

(4) 18

Х. 1990, N 23

C_p (ВТСП)

Ca_2CuO_3

1990

1 22 Б2032. Кристаллическая структура дикальций купрата Ca_2CuO_3 . Crystal structure of dicalcium cuprate, Ca_2CuO_3 / Hjorth M., Hyldtoft J. // Acta chem. scand.— 1990.— 44, № 5.— С. 516—518.— Англ.

Осуществлен синтез (взаимодействием нитратов Bi, Sr, Ca и Cu в этилен гликоле с последующим отжигом при t -ре до 860°C), РСТА (R 0,019 для 373 отражений) и электронномикроскопич. (ускоряющее напряжение 300 кВ, прямое изображение и микродифракция, энергодисперсионная приставка для определения состава) соединения Ca_2CuO_3 . Параметры ромбич. решетки: a 3,2781, b 3,7870, c 12,277 Å, ρ (выч.) 4,363, Z 2, ф. гр. *Immm*. Точный состав $\text{Ca}_{1,82}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_3$. Атомы Cu находятся в плоской квадратной координации, а атомы Ca в 7-кратной координации в виде одношапочной тригон. призмы (Cu—O 1,8935, 1,9613 Å, Ca—O 2,3336—2,5071). Многогранники вокруг Ca соединяются треугольными гранями в направлении оси a и ребрами в направлении оси b с образованием сдвоенных слоев, пустоты в к-рых заселены Cu^{2+} . Электронномикроскопич. исследование показало низкую степень дефектности кристаллов.

С. В: Соболева

Кристал.
структура

X. 1990, № 22

Ca_2CuO_3

1990

2 Б2023. Крystalлическая структура дикальцийкупрата, Ca_2CuO_3 . Crystal structure of dicalcium cuprate, Ca_2CuO_3 / Hjorth M., Hyldtoft J. // Acta chem. scand. — 1990. — 44, № 5. — С. 516—518. — Англ.

Методом РСТА (λ Mo, 373 ненулевых отражения, R 0,019, R_w 0,022) изучено строение Ca_2CuO_3 (I), полученного осаждением из цитратного р-ра нитратов Sr, Ca, Cu и Bi с последующей прокалкой осадка при 860°C . Для I установлен состав $\text{Ca}_{1,82}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_3$, ромбич. I имеет a 3,2781, b 3,7870, c 12,277 Å, Z 2, ρ (выч.) 4,363, ф. гр. *Immm*. Полиэдр атомов Ca — одношапочная тригон. призма с Ca—O 2,3336—2,5071, атомы Cu имеют квадратно-планарную координацию, Cu—O 1,9835—1,9613 Å. Полиэдры атомов Ca связаны общими треугольными гранями вдоль [100] и ребрами вдоль [010], образуя слон, к-рые через общие ребра полиэдров связаны в сдвоенные слон, в туннельных пустотах к-рых расположены атомы Cu. Трехмерный мотив реализуется за счет укладки вдоль [001]. Исследования методами электронографии и электронной микроскопии высокого разрешения указали на малую конц-ию дефектов в структуре I. М. Б. Варфоломеев

структура

X. 1991, № 2

$\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$

1990

1) 18 Б2031. $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$, структура родственная типу NaCuO_2 . $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$, a NaCuO_2 -type related structure / Siegrist T., Roth R. S., Rawn C. J., Ritter J. J. // Chem. Water.— 1990.— 2, № 2.— С. 192—194.— Англ.

Методом РСТА (λMo изучено строение $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$, полученного из р-ра в расплаве $\text{NaCl}+\text{KCl}$ при охлаждении от 900 до 645°С со скоростью 1°/час. В зависимости от условий получения возможна различная сверхструктура. Для рассматриваемого образца с $x=0,2$ уточнена усредненная (I) и упорядоченная (II) структура. Для I и II (183 и 334 ненулевых отражения, R 0,047, 0,194, R_w 0,063, 0,123 соотв.) найдена ромбич. решетка с a 2,807, 14,035, b 6,351, 6,351, c 10,597, 10,597 Å, Z 4, 20, ф. гр. $Fmmm$, $Pnca$ соотв., СТ родственный NaCuO_2 (III). В структуре I и II реализуются бесконечные цепочки состава $[\text{CuO}_2]$, тянущиеся вдоль $[100]$, построенные из квадратно-плоскостных групп CuO_4 . В канальных пустотах между це-

структура

X. 1990, N 18

почками локализованы атомы Са, имеющие искаженную октаэдрич. координацию. Расстояния для II Cu—O 1,83—1,96, Са—О 2,38—2,42 А. В I атомы Са разупорядочены, в II — упорядочены. В цепочках CuO₂ наблюдаются незначительные модуляции, обусловленные чередованием 4 более коротких (2,8 А) и 1 удлиненного (2,84 А) контакта Cu—Cu. Указывается на возможность др. типов упорядочения атомов Са, к-рые зависят от скорости охлаждения, x , парциального давл. O₂. Для III в отличие от найденной ранее (Herstermann K., Норре R., Z. anorg. allg. Chem., 1969, 367, 261) трикл. решетки, установлена монокл. с a 6,160, b 2,747, c 6,105 А, β 117,62°, Z 2, ф. группа $I2/m$.

М. Б. Варфоломеев



$\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$

1992

4 Б2078. Лмбауит, $\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$: новый природный силикат с 14-звенной одинарной цепочкой. Liebauite, $\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$: A new silicate mineral with 14er single chain /Zöller M. H., Tillmanns E., Hentschel G. //Z. Kristallogr. — 1992. — 200, № 1—2. — С. 115—126. — Англ.

Новый силикат Ca и Cu либауит из Саттелберга (Германия) $\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$ исследован РСТА (Энраф-Нониус, 818 рефлексов, $R\ 0,046$). Параметры монокл. решетки: $a\ 10,160$, $b\ 10,001$, $c\ 19,973$ Å, $\beta\ 91,56^\circ$, $V\ 2028,7\ \text{Å}^3$, ф. гр. $C2/c$, $Z\ 4$, ρ (выч) $3,62$. С учетом купрориваита $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, либауит — второй природный безводный силикат кальция и меди и первый природный силикат с 14-звенной одинарной разветвленной петельной цепочкой, к-рая состоит из 6-членных колец, соединенных тремя мостиковыми тетраэдрами. Каждая цепочка содержит два 6-членных кольца и имеет период повторяемости 18 тетраэдров. По классификации Лмбау периодичность це-

структура

X. 1994, № 4

почки 14 и структурная ф-ла минерала $\text{Ca}_6\text{Cu}_{10}\{1\text{B}, 1\infty\}$ [$^{14}\text{Si}_{18}\text{O}_{52}$]. Причина образования в природных условиях столь сложной структуры — присутствие Cu-катионов с высокой электроотрицательностью. Кроме того, «мягкие» катионы Cu уменьшают напряжение в структуре, приспособляясь к остальным полиэдрам. Чисто геометрич. причина сильной гофрированности цепочки в том, что все «висячие» вершины тетраэдров участвуют в координации небольшого числа нететраэдрич. катионов. Координация Cu в трех кристаллографически неэквивалентных позициях $[4+2]$ и $[4+1]$, ср. расстояния Cu—O в почти плоском 4-угольнике 1,943, 1,972 и 1,959 Å.

Р. К. Расцветаева



$\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$

1992

3 Б2020. Структурные варианты $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2(\text{Ca}_{5+x}\text{Cu}_6\text{O}_{12})$. Structural variants of $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2(\text{Ca}_{5+x}\text{Cu}_6\text{O}_{12})$ / Milat O., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Babu T. G. N., Greaves C. // J. Solid State Chem. — 1992. — 101, № 1. — С. 92—114. — Англ.

Образцы состава $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ изучены с помощью электронной дифракции и электронной микроскопии по методу селективного изображения, а также компьютерного моделирования изображения. Строение $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ описано в виде двух взаимопроникающих мотивов, мотива Ga и мотива Cu—O. При изменении соотношения Ca/Cu до 5/6 имеет место соразмерная фаза $\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12}$ (монокл. решетка, а 1,680, b 0,632, c 1,095 нм, β 75°). Для мотива Ga возможны два типа сочетания цепей. Тип II упаковки слоев атомов Ca наблюдается реже и на изображениях, полученных с помощью микроскопии высокого разрешения, области с мотивом из Ga типа II полностью окружены областями с мотивом из Ga типа I. Мотив Cu—O является модулир., на него воздействуют атомы Ga, а ленты из кластеров CuO_4 оказываются слегка наклоненными относительно плоскости (010).

В. П. Сиротинкин

структура

Х. 1994, №3

CaCuO₂

[Om. 37 495]

1993

Burton B.P., Rawn C.F.,
Roth R.S., et al.,

Sp. gran-
ular
tocrystalline

J. Res. Natl. Inst. Stand.
Technol. 1993, 98, 469.

$\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$

1993

120: 44097n 1D ferrimagnetism in copper(II) trimeric chains: Specific heat and magnetic behavior of $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ with $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$. Drillon, M.; Belaiche, M.; Legoll, P.; Aride, J.; Boukhari, A.; Mogine, A. (IPCMS, EHICS, 1 rue B. Pascal, 67008 Strasbourg, Fr.). *J. Magn. Magn. Mater.* 1993, 128(1-2), 83-92 (Eng). This paper deals with the magnetic properties (sp. heat, magnetization and magnetic susceptibility) of copper(II) phosphates, $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ with $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$, exhibiting 1-dimensional array of $[\text{Cu}_3]$ trimers. Both systems show $>1\text{ K}$ the typical features of 1-dimensional

(G) ferrimagnets, a min. of $\chi T = f(T)$ and a divergence upon cooling. Such a behavior is explained by a 2-sublattice spin model involving criss-cross exchange couplings which promote a magnetic ground state. The results are discussed by assuming isotropic (Heisenberg) or anisotropic (Ising) interactions, and correlated to structural data.

(H) 

$\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$



C. A. 1994, 120, N 4

Ca-Cu-O

1993

119: 257339j Phase relations and thermodynamic properties of condensed phases in the system calcium-copper-oxygen. Mathews, Tom; Hajra, J. P.; Jacob, K. T. (Dep. Metall., Indian Inst. Sci., Bangalore, 560 012 India). *Chem. Mater.* 1993, 5(11), 1669-75 (Eng). The isothermal sections of the phase diagram for the system Ca-Cu-O at 1073 and 1223 K were detd. Several compns. in the ternary system were quenched after equil., and the phases present were identified by optical microscopy, x-ray diffraction, and electron probe microanal. 2 Ternary compds. Ca_2CuO_3 and $\text{Ca}_{0.828}\text{CuO}_{1.93}$ were identified at 1073 K. However, only Cu_2CuCO_3 is stable at 1223 K. The thermodyn. properties of the 2 ternary compds. were detd. using solid-state cells incorporating either an oxide or a fluoride solid electrolyte. The results for both types of cells were internally consistent. $\text{Ca}_{0.828}\text{CuO}_{1.93}$, which can also be represented as $\text{Ca}_{15}\text{Cu}_{18}\text{O}_{35}$, was identified in an earlier study as $\text{Ca}_{0.828}\text{CuO}_2$. Using a novel variation of the galvanic cell technique, in which the emf of a cell incorporating a fluoride electrolyte is measured as a function of the oxygen potential of the gas phase in equil. with the condensed phase electrodes, $\text{Ca}_{0.828}\text{CuO}_{1.93}$ ($\text{Ca}_{15}\text{Cu}_{18}\text{O}_{35}$) does not have significant oxygen nonstoichiometry. Phase relations were deduced from the thermodyn. data as a function of the partial pressure of oxygen for the system Ca-Cu-O at 873, 1073, and 1223 K.

phase
relationships

C.A. 1993, 119, N24

Calix

1993

19 БЗ088. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaS}$.
/Паршуков Н. Н., Хритохин Н. А., Андреев О. В. //Изв.
вузов. Химия и хим. технол. .—1993 .—36 ,№ 2 .—С.
91—93 .—Рус.

Методами физ.-хим. анализа построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CaS}$. Диаграмма эвтектич. типа, т. пл. эвтектики 1325 К, состав 8% CaS. В приближении регулярных р-ров рассчитаны избыточные парциальные энергии Гиббса компонентов расплава при первичной кристаллизации. Расчетная энергия взаимообмена в эвтектике составляет $-1860 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отмечен разный характер отклонения от идеальности расплавов, составы к-рых соответствуют различным ветвям ликвидуса. Сделан вывод о преимущественной ассоциации частиц в расплаве с эквимоллярным содержанием компонентов.

(ΔR_{mix})

Х. 1993, № 19

CaS - Cu₂S

1993

фаз. диаг.
T_m

119: 168518z Phase equilibria in the cuprous sulfide-calcium sulfide system. Parshukov, N. N.; Kharitokhin, N. A.; Andreev, O. V. (Tyumen. Gos. Univ., Tyumen, Russia). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 1993, 36(2), 91-3 (Russ). Physicochem. methods were used to study the equil. in the CaS-Cu₂S system and the phase diagram was constructed. The system is eutectic, with eutectic m. 1425 K, with 8 mol.% of CaS. The partial free energies of first crystn. of the components in the melt were calcd.; the energy of interchange at the eutectic was found to be -1860 J/mol. The character of deviation from the ideal soln. detd. A preferential assocn. was obsd. for the melt of equimolar compn.

C.A. 1993, 119, N 16.

Ca - Cu - O *свеченна*

1993

(121:47881v Phase equilibria and thermodynamics in the Sr-Cu-O and Ca-Cu-O systems. Suzuki, Ryosuke O.; Bohac, Petr; Gauckler, Ludwig J. (Nichtmet. Werkst., Swiss Fed. Inst. Technol., CH-8902 Zurich, Switz.). *Adv. Supercond. V, Proc. Int. Symp. Supercond., 5th 1992 (Pub. 1993)*, 399-402 (Eng). Edited by Bando, Yoshichika; Yamauchi, Hisao. Springer: Tokyo, Japan. Phase equil. in the SrO-CuO-Cu and CaO-CuO-Cu systems were detd. at 1173 K from the results of x-ray diffraction measurements using specimens annealed under low oxygen partial pressure ($P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-8}$ atm). Gibbs free energies for the chem. reactions among the phase equil. were measured by emf. measurements using ZrO_2 solid electrolyte cells. The free energy changes were derived for Sr_2CuO_3 , $SrCuO_2$, $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, $SrCu_2O_2$, Ca_2CuO_3 , and $Ca_{1-x}CuO_2$. The stability conditions of the oxides are displayed in the p-T-x diagram and proposed in the high-pressure region.

фазов. равнов.
свещ и свещ
свещ.

$Ca_2 CuO_3$ и др.

(H) (Δ F)

С.А. 1994, 121, 44



Sr - Cu - O *свеченна*
 $Sr_2 CuO_3$, $Sr CuO_2$ (Δ F)

CaCuO_2

1994

24 Б2280. Упорядочение атомов крупных катионов в структурном типе « CaCuO_2 » на примере соединения $(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Cu}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})\text{O}_2$ /Аракчеева А. В., Лубман Г. У., Леонюк Л. И., Бабонас Г.-Ю. //Сверхпроводимость: Физ., химия, техн. .—1994 .—7 ,№ 4 .—С. 723—737 .—Рус.

Методами РСТА выявлено упорядочение атомов Ca и Sr в соед. $(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})(\text{Cu}_{0,75}\text{Bi}_{0,25})\text{O}_2$ (структурный тип « CaCuO_2 »). Параметры решетки упорядоченного варианта « CaCuO_2 »: ф. гр. $P4/mmm$; $a=5,465$ (1) Å $c=3,2143$ (6) Å. Уточнение позиц. и т-рых параметров атомов проведено с учетом двойникования до R-фактора 0,0376 по 131 независимому рефлексу. Рассмотрены кристаллохим. и физ.-хим. условия образования структурного типа « CaCuO_2 » для упорядоченного и неупорядоченного вариантов. В кач-ве кристаллохим. параметра стабилизации структурного типа выделено расстояние между CuO_2 -сетками (параметр c), являющееся ф-цией давле-

Х. 1994, № 4

ния при кристаллизации и зависящее от ионного радиуса крупного катиона. Рассмотрена генетич. связь структур типа « CaCuO_2 » и CuO (тенорита). Указывается на два слоевых фрагмента базовой структуры слоевых купратов (CaCuO_2), образованных ограничением крист. решетки параллельно и перпендикулярно оси 4 по плоскостям, проходящим через крупные катионы.



Ca_2CuO_3

1994

20 Б3054. Термодинамика и фазовые равновесия в системе Ca—Cu—O . Thermodynamics and phase equilibria in the Ca—Cu—O system /Suzuki Ryosuke O., Bohac Petr, Gauckler Ludwig J. //J. Amer. Ceram. Soc. .—1994 .—77, № 1 .—С. 41—48 .—Англ.

С помощью РФА, измерения ЭДС исследовано взаимодействие в системе Ca—Cu—O при 1173 К на образцах, отожженных при парц. давл. кислорода от $p_{\text{O}_2}=1$ до 10^{-8} атм. Свободная энергия Гиббса, определенная из данных по измерению ЭДС, представлена уравнениями T -ной зависимости, определена стандартная свободная энергия образования Ca_2CuO_3 , равная $\Delta G_f^\circ = 81,58 (\pm 1,91) \text{ Т} - 148\,000 (\pm 2200) (\pm 440 \text{ Дж})$. Области существования стабильных фаз представлены на $p\text{—}T\text{—}x$ -диаграмме.

Б. Г. Коршунов

ΔG

X. 1994, № 20

Ca_2LiNb_3

[Dm 41516]

1979

Ryosuke O. Suzuki et al.,

J. Am. Ceram. Soc., 1994,

(S64, S14)

77(1), 41-48.

Ca_2CuO_3

Om. 41516

1994

120: 201709h Thermodynamics and phase equilibria in the Ca-Cu-O system. Suzuki, Ryosuke O.; Bohac, Petr; Gauckler, Ludwig J. (Nichtmet. Werkst., Swiss Fed. Inst. Technol., CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 77(1), 41-8 (Eng). Phase equil. in the CaO-CuO-Cu system were detd. at 1173 K from the results of X-ray diffraction measurements using specimens annealed in the oxygen partial pressure range from $p_{\text{O}_2} = 1$ to 10^{-8} atm. Emf. measurements using ZrO_2 solid electrolyte cells were carried out in the ternary phase equil. Gibbs free energies for the chem. reactions were summarized by equations with linear temp. dependence, and the std. free energy of formation for Ca_2CuO_3 was derived. The stability conditions of the oxides are displayed in the p-T-x diagram, and the possible phase equil. with the liq. are evaluated.

(ΔfG)

C.A. 1994, 120, N16

1995

F: CaCuSi₄O₁₀

P: 1

10Б234. Кристаллическая структура CaCuSi₄O₁₀. Crystal structure CaCuSi₄O₁₀ of calcium copper phyllodecaoxotetrasilicate, CaCuSi₄O₁₀ [1] Bensch W., Schur M. // Z. Kristallogr. - 1995. - 210, N 7. - С. 530. - Ан
Темносиние прямоугольные пластинки кристаллов CaCuSi₄O₁₀ (I) исследов методом РСТА (293К, 'лямбда' Мо, 474 отражения, R(F) 0,017). Параметры тетрагональной решетки: а 7,317, с 15,168, V 811,4 А{3}, Z 4, ф. гр. Р4/п структуре I, BaCuSi₄O₁₀, BaFeSi₄O₁₀, связь Si-O-Si (117,2ш почти прямая, наряду с нормальной Si-O-Si (149,0ш). Атом Cu находится почти в плоской квадратной координации из атомов О. КЧ атома Са равно 8.

РЖХ 1997

F: $\text{CaCu}_{0.15}\text{Ga}_{3.85}$

P: 1

1995

4Б222. Кристаллическая структура $\text{CaCu}_{0.15}\text{Ga}_{3.85}$ - новый вариант структурного типа BaAl_4 : структурный анализ по рентгеновским порошковым данным. Crystal structure of $\text{CaCu}_{0.15}\text{Ga}_{3.85}$ - A new variant of the BaAl_4 structure Type: structure analysis from X-ray powder diffraction data / Grin Y., Ellner M., Predel B., Baumgartner B. // J. Solid State Chem. - 1995. - 114, N 2. - С. 342-345. - Англ.

При исследовании тройных систем на основе Ga выделено новое интерметаллическое соединение $\text{CaCu}_{0.15}\text{Ga}_{3.85}$ (I) и решена его кристаллическая структура по рентгеновским порошковым данным. Проведено автоматическое индцирование и уточнение по 45 рефлексам. Структура I моноклинная, ф. гр. $C2/m$; a 11,5741, b 4,2264, c 4,3573, β 110,499°; $R(I)$ 0,058. Определены все атомные координаты и КЧ: 20 для Ca, 9 для $(\text{Ga}_{0.962}\text{Cu}_{0.038})_1$ в тетрагональной антипризме с дополнительным атомом над базальной плоскостью и 12 для $(\text{Ga}_{0.962}\text{Cu}_{0.038})_2$ в сильно искаженном кубооктаэдре. Самые короткие межатомные расстояния между Ga(Cu) варьируют от 2,485 до 2,655 Å. Структура I представляет собой новый структурный тип и описывается как искаженный вариант структуры типа BaAl_4 . Изотипные I соединения известны в химически родственных тройных системах $\{\text{Ca}, \text{Yb}\}$ - $\{\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}\}$ -Yb.

X. 1996, 1-1

1995

Cu-O-Ca-SiO₂

Cu-O-CaO

123: 323316k A thermodynamic assessment of the Cu-O-Ca-O-SiO₂ system. Rannikko, Harri (Department of Materials Science and Rock Engineering, Helsinki University of Technology, FIN-02150 Espoo, Finland). *Acta Polytech. Scand., Chem. Technol. Ser.* 1995 (Pub. 1995). 229 78 pp. (Eng). Thermodyn. analyses of the Cu-O, Cu-O-SiO₂, Cu-O-CaO and Cu-O-CaO-SiO₂ systems have been made in the form of crit. assessments resulting in a consistent thermodyn. description of the whole quaternary system over a large temp. and concn. interval. An assocd. soln. model with a series of nonideally interacting species, namely 'Ca₂SiO₄', 'CaSiO₃', 'CaO', 'Cu', 'Cu₂O', 'CuO', 'SiO₂' was used for the liq. phase. Solid fcc. copper was described by a simple regular soln. model allowing a nonideal entropy of mixing and all the solid oxide phases present were treated as pure stoichiometric phases. Most emphasis has been given to fit the properties of the oxygen-rich liq. alloy, the copper-calcium silicate slag. The liq. model was found to be very well suited for the present system and only a limited no. of variable interaction parameters was needed. The available exptl. data used in the assessments of various subsystems are compared to the model-calcd. data in the form of numerous phase diagrams and thermodyn. activity vs. compn. or temp. plots. The resulting consistent set of thermodyn. parameters can be used to calc. phase equil. and thermodyn. activities of the components in good agreement with all the exptl. observations.

мрмг.

акану

сассмен

C.A. 1995, 123, N 24

The model-calcd. extrapolations to temps. and concn. areas where no exptl. information exists are reasonable, and demonstrate the predictive capabilities of the present data set.

Ca-Cu-O

1995

металлы
Cu content

124: 13869u Thermodynamic assessment of the Ca-Cu-O system. Risold, Daniel; Hallstedt, Bengt; Gauckler, Ludwig J. (Swiss Fed. Inst. Technol., CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78(10), 2655-61 (Eng). The exptl. data on the Ca-Cu-O system at 1 bar total pressure have been reviewed and an optimized thermodyn. description based on previous assessments of the binary systems is presented. Three ternary oxides are found which do not show significant solid soln. and have been treated as stoichiometric compds. The liq. exhibits a miscibility gap as in the Cu-O binary. Only the copper oxide liq. extends into the ternary field and has been modeled with ternary parameters. A continuous thermodyn. description of the liq. phase from the metal to oxide part has been obtained using the two-sublattice ionic liq. model. The set of optimized parameters leads to a consistent and accurate thermodyn. description of the Ca-Cu-O system at 1 bar total pressure. Calcd. CaO-CuO_x phase diagrams in air and 1.01 bar of O₂, an oxygen potential diagram, an isothermal section at 1573 K, and various thermodyn. properties are shown and compared with exptl. data. In particular the relative amts. of Cu⁺ and Cu²⁺ in the oxide liq. have been calcd. in air and 1.01 bar of O₂.

C. A. 1996, 124, N 2

$\text{CuCa}(\text{HCOO})_4$

1996

9Б366. Термическое разложение формиата меди(2+) и кальция(2+). Thermal decomposition of copper(II) calcium(II) formate / Leyva A. G., Polla G., Perazzo P. K. de, Lanza H., Benyacar M. A. R. de // J. Solid State Chem.— 1996.— 123, № 2.— С. 291—295.— Англ.

С помощью методов ТГА с различными скоростями нагревания, рентгенографии закаленных образцов и ДСК установлено наличие различных стадий в процессе термич. разл. $\text{CuCa}(\text{HCOO})_4$. В течение первой стадии происходит разл. одной из двух структурных групп формиата меди, содержащихся в элементарной ячейке. Обнаружено присутствие $\text{CuCa}_2(\text{HCOO})_6$. Структурные группы формиата кальция разлагаются при более высоких т-рах. На последней стадии разл. появляются различные оксиды кальция-меди. Предложен механизм разл., к-рый учитывает промежут. продукты р-ции и их крист. структуры. Проведено сравнение процессов термич. разложения $\text{SrCu}(\text{HCOO})_4$ и $\text{CaCu}(\text{HCOO})_4$. В. Ф. Байбуз

термическое
разложение

X.1997 №9

Ca-Cu
Sr-Cu

1996

gay.
glap

125:231684s Thermodynamic optimization of the Ca-Cu and Sr-Cu systems. Risold, Daniel; Hallstedt, Bengt; Gauckler, Ludwig J.; Lukas, Hans Leo; Fries, Suzana G. (Nonmetallic Materials, Swiss Federated Inst. Technology, CH-8092 Zurich, Switz.). CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1996, 20(2), 151-160 (Eng). The exptl. data on the Ca-Cu and Sr-Cu systems were assessed and an optimized set of Gibbs energy functions is presented. The few phase diagram data available were found to be in agreement with most thermodn. measurements and the present optimization gives a good reprodn. of the current knowledge on these systems.

(7) 125
Sr-Cu



CA 1996, 125, w18

+ Klap

Ca_2CuO_3

1996

5Б344. Термическая диссоциация Ca_2CuO_3 /
Янкин А. М., Голиков Ю. В., Захаров Р. Г., Вихрева О. А.,
Дубровина И. Н., Балакирев В. Ф. // Ж. неорган. химии
— 1996. — 41, № 5. — С. 729—730. — Рус.

Статическим методом исследования гетерогенных равновесий изучен процесс термической диссоциации соединения Ca_2CuO_3 при 1073К. Установлено, что диссоциация протекает в два этапа. На первом этапе при $\lg P_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 1,8$ образец разлагается на CaO и Cu_2O с выделением кислорода; на втором этапе при $\lg P_{\text{O}_2} [\text{Па}] = -3,8$ Cu_2O восстанавливается до металлической меди. Для каждого из этапов выведены уравнения материального баланса. Из T -рной зависимости равновесного парциального давления кислорода для равновесия $\text{Ca}_2\text{CuO}_3 - \text{CaO} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{O}_2$ рассчитаны изменения энергии Гиббса для реакций диссоциации и образования Ca_2CuO_3 из оксидов.

(Кр, ДР)

X.1997, N5

Ca₂CuO₃

1996

125: 315313h Thermal dissociation of Ca₂CuO₃. Yankin, A. M.; Golikov, Yu. V.; Zakharov, R. G.; Vikhрева, O. A.; Dubrovina, I. N.; Balakirev, V. F. (Institut Metallurgii, Yekaterinburg, Russia). *Zh. Neorg. Khim.* 1996, 41(5), 729-730 (Russ). Thermal dissocn. of Ca₂CuO₃ (I) was studied at 1073 K. At the first step, I dissocs. to CaO, Cu₂O, and O, and at the second step, Cu₂O is reduced to Cu. The mass balance equations for each step were derived. The Gibbs energies of Ca₂CuO₃ dissocn. and formation from binary oxides were calcd. from the temp. dependence of equil. partial pressure of O in the Ca₂CuO₃-CaO-Cu₂O-O₂ system.

member.
quccob.

C. A. 1996, 125, 0124

CaCuO_x

1996

$x = 2 - 2.06$

126: 95374g Pseudobinary phase diagrams MO_x with M = CaCu, SrCu or BaCu. Hauck, J.; Chernyaev, S. (IFF, KFA Res. Cent., D-52425 Juelich, Germany). *Supercond. Sci. Technol.* 1996, 9(12), 1039-1041 (Eng), Institute of Physics Publishing. The pseudobinary phase diagrams show the temp. and oxygen partial pressure required to synthesize non-stoichiometric CaCuO_x ($x = 1.98-2.03$), SrCuO_x ($x = 2.0-2.06$) and BaCuO_x ($x = 2.0-2.16$), the m.ps. (1090, 1176 and 1017°) and the various decompn. products.

(T_m)

Δ (2)

SrCuO_x, BaCuO_x
 $x = 2 - 2.06$

C. A. 1997, 126, N^o 7

F: Ca_2CuO_3

P: 1

1B2344. Особенности взаимодействия компонентов в системе Hg-Ba-Ca-Cu-O при пониженных температурах и атмосферном давлении / Брылев О. А., Шляхтин О. А., Олейников Н. Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. - 1997. - 38, 2. - С. 109-111. - Рус.

Изучены процессы фазообразования в системе Hg-Ba-Ca-Cu-O при атмосферном давлении в диапазоне температур $200-500\{^\circ\}$. При разложении криохимической смеси нитратов Hg, Ba, Ca и Cu в среде газообразного аммиака получены $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ и Ca_2CuO_3 при температурах $460-480\{^\circ\}$. При взаимодействии оксида ртути (II) с купратами бария и кальция при $380\{^\circ\}$ в атмосфере кислорода наблюдалось образование меркуратов бария и кальция.

1997

Ca_2CuO_3

1997

128: 67066f Thermodynamic properties of Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and SrCu_2O_2 . Yankin, A. M.; Vikhрева, O. A.; Balakirev, V. F.; Avdyukov, V. I. (Inst. Metall., Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, Yekaterinburg, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1997, 71(3), 421-425 (Russ), MAIK Nauka. The thermal dissocn. was studied of the title compds. by the static method measuring the partial pressure of O_2 for the heterogeneous systems $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO-Cu}_2\text{O-O}_2$, $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrO-SrCu}_2\text{O}_2\text{-O}_2$, $\text{SrCuO}_2\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCu}_2\text{O}_2\text{-O}_2$, $\text{SrCu}_2\text{O}_2\text{-Cu-SrO-O}_2$, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO-SrCuO}_2\text{-O}_2$, and $\text{SrCu}_2\text{O}_2\text{-Cu}_2\text{O-SrCuO}_2\text{-O}_2$ calcg. the Gibbs free energies of various reactions of oxidn., addn., and dissocn. and their temp. dependence, $\Delta G^\circ = A + BT$.

смаму.
уемог,
Азб

(4)



Sr_2CuO_3 ,

SrCuO_2 и др.

CA. 1998, 128, N6

Ca_2CuO_3

1997

22Б322. Термодинамические свойства Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и SrCu_2O_2 / Янкин А. М., Вихрева О. А., Балакирев В. Ф., Авдюков В. И. // Ж. физ. химии.— 1997.— 71, № 3.— С. 421–425.— Рус.

Статическим методом исследована термическая диссоциация соединений Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 , $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и SrCu_2O_2 . Рассчитаны термодинамические характеристики реакций их диссоциации и образования из оксидов.

термод.
св-ва

(H)



X. 1997, N 22

CaCuO_2 (
 Ca_2CuO_3 .

DM 39522

1998

с. 235.

ф. 048888

129: 294576m Thermochemical properties of MeCuO_2 and Me_2CuO_3 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) mixed oxides. Mrovec, M.; Leitner, J.; Nevřiva, M.; Sedmidubský, D.; Stejskal, J. (Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, Prague, Czech Rep. 166 28). *Thermochim. Acta* 1998, 318(1-2), 63-70 (Eng), Elsevier Science B.V.. Optimized exptl. data and estd. values are utilized for the assessment of thermochem. functions of alk.-earth cuprates. For the detn. of temp. dependences of heat capacities the Neumann-Kopp additive rule was employed. Values of std. enthalpy of formation and molar entropy of Ca_2CuO_3 , SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 and BaCuO_2 were optimized from exptl. results. For the estn. of enthalpies of formation of CaCuO_2 and Ba_2CuO_3 a linear correlation between enthalpy of formation from oxides and ionic radius of alk.-earth cations was used. Molar entropy of CaCuO_2 and Ba_2CuO_3 was estd. using the modified contribution method.



(12)



C. A. 1998, 129, $\text{SrCuO}_2, \text{Sr}_2\text{CuO}_3, \text{BaCuO}_2$
 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3, (\Delta_f H_f)$

F: Ca-Cu

P: 1

133:138630 Enthalpies of formation for noble
metal-calcium binary alloys with Miedema theory.

Chen, Hong-Mei; Yang, Yi-Ping College of
Mathematics and Physics, Guangxi University.

Nanning 530004, Peop. Rep. China

Guangxi Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, 25(1),
32-34 (Chinese) 2000. The enthalpies of formation
of the whole concn. for Cu-Ca, Ag-Ca, Au-Ca solid
alloys and intermetallic compds. were calcd. using
Miedema theory. The calcd. results are compared
with the exptl. data available, and the agreement
for these systems is well. The effect on the
enthalpies of formation caused by factors, such as
size factor, electronegativity, the energy of orbit
of an S electron etc, is also discussed.

2000

Ca-Cu-O

2000

Moiseev G.K. et al.,

Δ Hf, S, Tm, Zh. Neorg. Khim.
Cp 2000, 45(9), 1556-
63.

(Calc. Y-Ba[●]-Cu-O; I)