

УДК 748.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОГО АНТИМОНІДУ $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$

Л. Федина¹, А. Федорчук², М. Федина³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Лесі Українки, 39, 79008 Львів, Україна;

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

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

Рентгенівським методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарного антимоніду $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera; $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; $R_1=0,0822$; $R_p=0,1097$). Структура сполуки належить до структурного типу (СТ) $\text{Ce}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$: просторова група (ПГ) $R\text{-}43m$, символ Пірсона (СП) $cP292$, $a = 17,34705(7)$ Å; $Z=8$ і є близькоспорідненою до структури типу $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$) та може бути одержана внаслідок подвоєння періоду a , перерозподілу і віднімання атомів від структурного типу BaHg_{11} . Проаналізовано склади тернарних сполук у системах $R\text{-Cu-Sb}$. Розглянуто особливості заповнення простору в структурі тернарного антимоніду $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ за найближчим координаційним оточенням найменш електронегативних атомів та спорідненість структури дослідженої сполуки зі структурою бінарного інтерметаліду LaCu_{13} (структурний тип NaZn_{13}).

Ключові слова: Лантан, Купрум, Стийбій, кристалічна структура, структурний тип, тернарна сполука, антимонід.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.070>

1. Вступ

Автори [1–3] за систематичного вивчення систем $\{\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}\}\text{-Cu-Sb}$ за температури 870 К визначили утворення тернарних антимонідів приблизного складу $\sim R\text{Cu}_6\text{Sb}_3$. У досліджених системах при 870 К тернарні сполуки $R\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_2$ і $R_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ зі структурами типу HfCuSi_2 та $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Sb}_4$ є в рівновазі з бінарним антимонідом Cu_3Sb (СТ Cu_3Ti) і Cu (власний СТ), тому фаза з невизначеною структурою $\sim R\text{Cu}_6\text{Sb}_3$ існує у вузькій концентраційній області і одержати однофазні зразки та вивчити кристалічну структуру не вдалося. Автори праці [4] під час дослідження системи La-Cu-Sb у повному концентраційному інтервалі не виявили інтерметаліду $\sim \text{LaCu}_6\text{Sb}_3$ (а також $\text{La}_6\text{CuSb}_{15}$ (СТ $\text{La}_6\text{MnSb}_{15}$)) за температури дослідження 693 К, що свідчить ще й про високі температури утворення цих сполук.

Під час систематичного дослідження діаграм фазових рівноваг у системах $\{\text{Dy}, \text{Tm}\}\text{-Cu-Sb}$ [5, 6] одержано тернарні сполуки з дещо більшим вмістом Купруму та розшифровано новий структурний тип $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$) [7].

Ізоструктурні сполуки знайдено з Nd, Sm, Gd, Ho, Tb, Er та Tm, однак цей структурний тип не був знайдений у системах з Ітербієм та Лютецієм [8], а характер та інтенсивності рефлексів фаз з La, Ce та Pr свідчили про відмінність структур. За детального вивчення кристалічної структури тернарного антимоніду з Церієм визначено новий структурний тип $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ [9]. У цій праці подано результати дослідження кристалічної структури ізоструктурного тернарного антимоніду $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ та аналіз взаємозв'язків вивченої структури зі спорідненими за щільністю заповнення простору, керуючись найближчим координаційним оточенням атомів з найменшою електронегативністю.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки складів, близьких до LaCu_6Sb_3 , масою 1 г, одержано сплавленням у електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону на мідному водоохолоджуваному поді з невитрачуванним вольфрамовим електродом шихти, що складалася з чистих компонентів (лантану марки ЛаМ-1 (з вмістом 0,9985 мас. частки La), міді марки МОК (0,9983 мас. часток Cu) та сурми марки Су0000 (0,9999 мас. часток Sb)). Як гетер застосовували очищений губчастий титан. Для гомогенізації сплави відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі за 870 К понад 500 год. Зразки гартували у холодній воді без розбивання ампули.

Рентгенівський фазовий аналіз виконано за масивами дифракційних даних, отриманими на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu $K\alpha$ -випромінювання, $\theta/2\theta$ метод зйомки, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок сканування $0,02^\circ$, час сканування в точці 20 с). Кристалічну структуру отриманої сполуки досліджено рентгенівським методом полікристала за масивом дифракційних даних однофазного зразка складу $\text{La}_9\text{Cu}_{64}\text{Sb}_{27}$, одержаним на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гін'є на проходження (випромінювання $\text{Cu}K\alpha_1$). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [10].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ зображено на рис. 1. Умови дифракційних досліджень та результати уточнення структури сполуки наведено в табл. 1, координати та ізотропні параметри коливання атомів – у табл. 2, міжатомні віддалі, розраховані скорочення порівняно з сумами атомних радіусів компонентів та координаційні числа атомів – у табл. 3, тоді як елементарну комірку і координаційні многогранники у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ – на рис. 2.

Структура сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ належить до структур з ікосаедричною та кубооктаедричною координацією атомів меншого розміру за систематикою Крип'якевича П. І. [11]. Координаційні многогранники атомів Лантану – двадцяти- та дев'ятнадцятивершинники у вигляді гексагональних призм зі всіма та п'ятьма боковими і двома базовими центрованими гранями, відповідно – $[\text{La}1(\text{Cu}9)_2(\text{Sb}9)_2\text{Cu}7(\text{Sb}13)_2\text{Cu}6(\text{Cu}12)_2\text{Cu}5(\text{Cu}11)_2(\text{Sb}12)_2\text{Sb}8(\text{Cu}4)_2\text{Sb}10\text{Cu}1]$, $[\text{La}2\text{Cu}3(\text{Cu}10)_2(\text{Sb}13)_2(\text{Sb}11)_2\text{Cu}2(\text{Cu}12)_2(\text{Cu}8)_2(\text{Sb}10)_2\text{Sb}6\text{Sb}12(\text{Cu}6)_2\text{Sb}7]$. Атоми Sb5, Sb1, Sb2, Sb3, Sb4, Cu5 та Cu7 вирізняються кубічним оточенням $[\text{Sb}5\text{Sb}6(\text{Sb}10)_3(\text{Sb}12)_3\text{Sb}8]$ чи кубооктаедричним різного ступеня деформації – $[\text{Sb}1(\text{Cu}2)_{12}]$,

[Sb₂(Cu₇)₁₂]; [Sb₃(Cu₁₁)₈(Cu₃)₄], [Sb₄(Cu₅)₄(Cu₁₀)₈], [Cu₅Sb₁₀Sb₄(Cu₁₂)₂(Cu₁₀)₂(Sb₁₃)₂Cu₆(Cu₁₀)₂La₁], [Cu₇(Cu₇)₂Cu₁(Cu₉)₂Sb₈Sb₂(Sb₉)₂(Cu₇)₂La₁]; а Cu₁, Sb₇, Cu₆ – деформованим ікосаедричним оточенням: [Sb₇(Cu₆)₃(Cu₄)₃(Sb₁₁)₃(La₂)₃], [Cu₁(Cu₇)₃(Sb₉)₃(Cu₄)₃(La₁)₃], [Cu₆(Sb₁₃)₂Sb₁₁Sb₇(Cu₄)₂(Cu₁₀)₂Cu₅La₁(La₂)₂]. Навколо атомів Стибію Sb₈, Sb₉, Sb₁₀, Sb₁₁, Sb₁₂ та Sb₁₃ формуються тетрагональні призми різного ступеня деформації з двома центрованими гранями [Sb₈(Cu₉)₃(Cu₇)₃Sb₅(La₁)₃], [Sb₉Cu₁Cu₄(Cu₁₁)₂(Cu₉)₂(Cu₇)₂(La₁)₂], [Sb₁₀Cu₅(Cu₁₀)₂Cu₈(Cu₁₂)₂Sb₅(La₂)₂La₁], [Sb₁₁(Cu₈)₂(Cu₁₀)₂Cu₆(Cu₂)₂Sb₇(La₂)₂], [Sb₁₂Cu₃Cu₉(Cu₁₁)₂(Cu₁₂)₂Sb₅(La₁)₂La₂], [Sb₁₃Cu₆Cu₁₂Cu₁₂Cu₃Cu₁₀Cu₁Cu₅Cu₄La₂La₁], а Стибію Sb₆ – тетрагональні антипризми з двома центрованими базовими гранями [Sb₆(Cu₂)₃(Cu₈)₃Sb₅(La₂)₃]. Пентагональна антипризма з одним додатковим атомом навпроти базової грані формує поліедр навколо атомів Cu₄ – [Cu₄Sb₉Cu₁(Cu₆)₂(Cu₄)₂Sb₇(Sb₁₃)₂(La₁)₂]. Для атомів Cu₂, Cu₃ та Cu₁₀ найближче координаційне оточення є у вигляді деформованих тетрагональних призм з трьома центрованими боковими гранями [Cu₂Sb₆(Cu₂)₂Sb₁(Cu₂)₂(Sb₁₁)₂(Cu₈)₂La₂], [Cu₃Sb₁₂(Cu₁₂)₂(Sb₁₃)₂(Cu₁₁)₂(Cu₁)₂Sb₃La₂], [Cu₁₀Cu₁₀Cu₈Sb₁₁Sb₁₀Cu₅Sb₁₃Cu₆Sb₄Cu₁₀Cu₁₂Cu₅], атомів Cu₈ – тетрагональних призм з двома додатковими атомами навпроти бокових граней та одним навпроти ребра [Cu₈(Cu₁₀)₂(Sb₁₁)₂Sb₁₀Cu₈(Cu₂)₂Sb₆(La₂)₂]. Навколо атомів Купруму Cu₉, Cu₁₁ і Cu₁₂ формуються тригональні призми різного ступеня деформації з двома, трьома та чотирма додатковими атомами, відповідно, [Cu₉Sb₈Sb₁₂(Cu₇)₂(Sb₉)₂(Cu₁₁)₂(La₁)₂], [Cu₁₁Cu₁Sb₃Sb₁₂Sb₉Cu₁Cu₃Cu₁Cu₃Sb₁₃Cu₉], [Cu₁₂Sb₁₃Sb₁₃Cu₃Sb₁₂Sb₁₀Cu₁Cu₅Cu₁₀Cu₁₂La₁La₂].

Координаційні многогранники частини атомів Купруму, Стибію та Лантану дуже подібні до многогранників у структурі типу BaHg₁₁ та Dy₃Cu_{20+x}Sb_{11-x} (x≈2).

Таблиця 1

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполуки La₆Cu₄₃Sb₂₄

Table 1

Experimental details and structure refinement results of the compound La₆Cu₄₃Sb₂₄

Склад зразка	La _{0,08} Cu _{0,59} Sb _{0,33}
Склад сполуки	La ₆ Cu ₄₃ Sb ₂₄
Структурний тип	Ce ₆ Cu ₄₃ Sb ₂₄
Просторова група	<i>P</i> -43 <i>m</i>
Символ Пірсона	<i>cP</i> 292
Параметри комірки <i>a</i> , Å	17,34705(7)
Об'єм комірки <i>V</i> , Å ³	5220,07(7)
Густина <i>D</i> _{розрах.} , г·см ⁻³	8,2544(1)
Дифрактометр	Huber G 670
Випромінювання	Cu <i>K</i> α ₁ , λ = 1,540562 Å
Крок (град.), час (с) сканування, 2θ _{макс.}	0,02, 20, 100,31
Фактори достовірності: <i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _р	0,0822, 0,1097

Структура сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ за класифікацією структур, згідно з найближчим координаційним оточенням (НКО) [12] атомів з найменшою електронегативністю, належить до ряду структур, похідних від гексагональної призми з різною кількістю додаткових атомів. Навколо найменш електронегативних атомів Лантану формуються два види НКО: у вигляді гексагональної призми зі всіма центрованими гранями, як у СТ ThMn_{12} [13], та аналогічної призми з сімома додатковими атомами (двома проти базисних та п'ятьма проти бокових граней), як у структурі бінарної сполуки LaB_6 (власний структурний тип) [14]. Обидва поліедри відрізняються однією нецентрованою гранню. Подібні НКО можна виділити і в структурному типі $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$), які є одного виду для атомів Диспрозію та відрізняються двома нецентрованими суміжними боковими гранями [7]. В системі Nd-Cu-Sb при 870 К простежується перехід СТ $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24} \leftrightarrow \text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11}$.

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри зміщень атомів у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$

Table 2

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters in the structure of $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
La1	12i	0,7487(1)	x	0,49491(6)	1,04(3)
La2	12i	0,2504(1)	x	0,00672(6)	0,93(3)
Cu1	4e	0,6484(2)	x	x	1,87(10)
Cu2	12i	0,1114(2)	x	0,9983(2)	0,70(9)
Cu3	12i	0,6200(2)	x	0,0041(2)	1,95(10)
Cu4	12i	0,3174(1)	x	0,7948(2)	1,32(10)
Cu5	12i	0,1101(2)	0,5021(2)	x+1	1,52(9)
Cu6	12i	0,1673(1)	x	0,6487(2)	0,70(9)
Cu7	12i	0,4872(2)	0,3861(2)	y+1	0,77(9)
Cu8	12i	0,0573(1)	x	0,2533(3)	0,91(7)
Cu9	12i	0,4232(1)	0,2633(3)	x	1,40(9)
Cu10	24j	0,3736(2)	0,8886(2)	0,0104(2)	1,25(9)
Cu11	24j	0,3930(2)	0,8931(2)	0,4947(2)	1,85(10)
Cu12	24j	0,4384(2)	0,9356(2)	0,7467(2)	0,90(9)
Sb1	1a	0	0	0	1,76(9)
Sb2	1b	1/2	1/2	1/2	0,81(7)
Sb3	3c	0	1/2	1/2	1,49(11)
Sb4	3d	1/2	0	0	1,47(11)
Sb5	4e	0,2454(1)	x	x	0,53(2)
Sb6	4e	0,1422(1)	x	x	1,68(4)
Sb7	4e	0,7962(1)	x	x	1,61(4)
Sb8	4e	0,3590(1)	x	x	1,15(4)
Sb9	12i	0,57892(6)	x	0,7578(1)	0,86(4)
Sb10	12i	0,14246(7)	x	0,3547(1)	1,13(5)
Sb11	12i	0,08861(5)	x	0,7533(1)	0,91(4)
Sb12	12i	0,36157(6)	x	0,1436(1)	0,47(4)
Sb13	24j	0,41516(8)	0,91806(9)	0,25142(10)	1,76(4)

Таблиця 3

Міжатомні віддалі δ , скорочення міжатомних віддалей $\Delta\delta$ та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$

Table 3

Interatomic distances δ and its reduction $\Delta\delta$, coordination numbers of the atoms in the structure of $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$

Атоми		$\delta, \text{\AA}$	$*\Delta\delta, \%$	КЧ	Атоми		$\delta, \text{\AA}$	$\Delta\delta, \%$	КЧ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
La1	- 2Cu9	3,238(3)	2,63	20	Cu1	- 3Cu7	2,499(5)	-2,23	12	
	- 2Sb9	3,290(2)	-11,01			- 3Sb9	2,551(4)	-17,66		
	- Cu7	3,321(3)	5,26			- 3Cu4	2,675(5)	4,66		
	- 2Sb13	3,326(2)	-10,04			- 3La1	3,626(4)	14,93		
	- Cu6	3,371(3)	6,85		Cu2	- Sb6	2,608(4)	-15,82		11
	- 2Cu12	3,387(3)	7,35			- 2Cu2	2,691(4)	5,28		
	- Cu5	3,465(3)	9,83			- Sb1	2,733(2)	-11,78		
	- 2Cu11	3,513(4)	11,35			- 2Cu2	2,775(4)	8,59		
	- 2Sb12	3,536(2)	-4,35			- 2Sb11	2,817(3)	-9,07		
	- Sb8	3,541(2)	-4,22			- 2Cu8	2,826(5)	10,56		
	- 2Cu4	3,543(3)	12,30		- La2	3,412(3)	8,15			
	- Sb10	3,612(3)	-2,30		Cu3	- Sb12	2,461(4)	-20,56		11
	- Cu1	3,626(4)	14,93			- 2Cu12	2,637(4)	3,17		
	La2	- Cu3	3,182(4)			0,86	- 2 Sb13	2,753(3)		
- 2Cu10		3,237(3)	2,57	- 2Cu11		2,778(4)	8,69			
- 2Sb13		3,246(2)	-12,20	- 2Cu11		2,820(4)	10,33			
- 2Sb11		3,258(2)	-11,87	- Sb3		2,943(3)	-5,00			
- Cu2		3,412(3)	8,15	- La2		3,182(3)	2,15			
- 2Cu12		3,412(3)	8,15	Cu4		- Sb9	2,623(3)	-15,33	11	
- 2Cu8		3,463(3)	9,76		- Cu1	2,675(5)	4,66			
- 2Sb10		3,510(2)	-5,06		- 2Cu6	2,750(3)	7,59			
- 2Sb10	3,545(3)	-4,11	- 2Cu4		2,753(4)	7,71				
- Sb6	3,616(2)	-2,19	- 1Sb7	2,788(3)	-10,01	12				
- Sb12	3,776(3)	19,68	- 2Sb13	2,959(3)	-4,49					
- 2Cu6	3,826(2)	3,49	- 2La1	3,543(3)	12,30					
Sb1	-12Cu2	2,733(2)	-11,78	12	Cu5	- Sb10	2,609(4)	-15,78	12	
Sb2	-12Cu7	2,804(2)	-9,49	12		- Sb4	2,700(3)	-12,85		
Sb3	- 8Cu11	2,626(3)	-15,24	12		- 2Cu12	2,805(4)	9,74		
	- 4Cu3	2,927(3)	-5,52	12		- 2Cu10	2,820(4)	10,33		
Sb4	- 2Sb13	2,920(3)	-5,75	12		- Cu6	2,968(5)	16,12		
	- 4Cu5	2,700(3)	-12,85	12	- 2Cu10	3,003(4)	17,49			
	- 8Cu10	2,927(3)	-5,52	12	- La1	3,465(3)	9,83			

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb5	- Sb6	3,099(3)	-14,86	8	Cu6	- 2Sb13	2,355(3)	-23,98	12
	- 3Sb10	3,157(3)	-13,27			- Sb11	2,650(3)	-14,46	
	- 3Sb12	3,354(2)	-7,86			- Sb7	2,712(4)	-15,82	
	- Sb8	3,416(3)	-6,15			- 2Cu4	2,750(3)	7,59	
Sb6	- 3Cu2	2,608(4)	-15,82	10		- 2Cu10	2,915(3)	14,05	
	- 3Cu8	2,838(4)	-8,39			- Cu5	2,968(5)	16,12	
	- Sb5	3,099(3)	-14,86			- La1	3,371(3)	6,85	
	- 3La2	3,545(3)	4,31			- 2La2	3,776(3)	19,68	
Sb7	- 3Cu6	2,712(4)	-15,82	12	Cu7	- 2Cu7	2,480(4)	-2,97	12
	- 3Cu4	2,788(3)	-10,01			- Cu1	2,499(5)	-2,23	
	- 3Sb11	2,922(2)	-19,73			- 2Cu9	2,715(4)	6,22	
	- 3La2	3,826(2)	12,30			- Sb8	2,749(4)	-11,26	
Sb8	- 3Cu9	2,288(4)	-26,15	10		- Sb2	2,804(2)	-9,49	
	- 3Cu7	2,749(4)	-11,26			- 2 Sb9	2,813(3)	-9,20	
	- Sb5	3,416(3)	-6,15			- 2Cu7	3,109(4)	21,63	
	- 3La1	3,541(2)	-4,22			- La1	3,321(3)	5,26	
Sb9	- Cu1	2,551(4)	-17,66	10	Cu8	- 2Cu10	2,572(5)	0,74	11
	- Cu4	2,623(3)	-15,33			- 2 Sb11	2,591(2)	-16,37	
	- 2Cu11	2,716(3)	-12,33			- Sb10	2,731(4)	-11,85	
	- 2Cu9	2,726(2)	-12,01			- Cu8	2,810(3)	9,94	
	- 2Cu7	2,813(3)	-9,20			- 2Cu2	2,826(5)	10,56	
	- 2La1	3,290(2)	-11,01			- Sb6	2,838(4)	-8,39	
Sb10	- Cu5	2,609(4)	-15,78	10	Cu9	- 2La2	3,463(3)	9,76	10
	- 2Cu10	2,726(3)	-12,01			- Sb8	2,288(4)	-26,15	
	- Cu8	2,731(4)	-11,85			- Sb12	2,569(4)	-17,08	
	- 2Cu12	2,764(3)	-10,78			- 2Cu7	2,715(4)	6,22	
	- Sb5	3,157(3)	-13,27			- 2Sb9	2,726(2)	-12,01	
	- 2La2	3,510(2)	-5,06			- 2Cu11	3,108(5)	21,60	
Sb11	- La1	3,612(2)	-2,30	10	Cu10	- 2La1	3,238(3)	2,63	12
	- 2Cu8	2,591(2)	-16,37			- Cu10	2,476(3)	-3,13	
	- 2Cu10	2,616(3)	-15,56			- Cu8	2,572(5)	0,63	
	- Cu6	2,650(3)	-14,46			- Sb11	2,616(3)	-15,56	
	- 2Cu2	2,817(3)	-9,07			- Sb10	2,726(3)	-12,01	
	- Sb7	2,922(2)	-19,73			- Cu5	2,820(4)	10,33	
Sb12	- 2La2	3,258(2)	-11,87	10		- Sb13	2,821(3)	-8,94	
	- Cu3	2,461(4)	-20,56			- Cu6	2,915(3)	14,05	
	- Cu9	2,569(4)	-17,08			- Sb4	2,927(3)	-5,52	
	- 2Cu11	2,630(3)	-15,11			- Cu10	2,987(3)	16,86	
	- 2Cu12	2,681(3)	-13,46			- Cu12	3,002(4)	17,45	
						- Cu5	3,003(4)	17,49	
						- La2	3,237(3)	2,57	

Закінчення табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sb13	- Sb5	3,354(2)	-7,86	10	Cu11	- Cu11	2,497(4)	-2,31	10
	- 2La1	3,536(2)	-4,35			- Sb3	2,626(3)	-15,24	
	- La2	3,616(2)	-2,19			- Sb12	2,630(3)	-15,11	
	- Cu6	2,355(3)	-23,98			- Sb9	2,716(3)	-12,33	
	- Cu12	2,559(3)	-17,40			- Cu11	2,755(4)	7,79	
	- Cu12	2,571(3)	-17,01			- Cu3	2,778(4)	8,69	
	- Cu3	2,753(3)	-11,14			- Cu12	2,785(4)	8,96	
	- Cu10	2,821(3)	-8,94			- Cu3	2,820(4)	10,33	
	- Cu11	2,850(3)	-8,01			- Sb13	2,850(3)	-8,01	
	- Cu5	2,920(3)	-5,75			- Cu9	3,108(5)	21,26	
	- Cu4	2,959(3)	-4,49	Cu12	- Sb13	2,559(3)	-17,40	11	
	- La2	3,246(2)	-12,20		- Sb13	2,571(3)	-17,01		
	- La1	3,326(2)	-10,04		- Cu3	2,637(4)	3,17		
					- Sb12	2,681(3)	-13,46		
					- Sb10	2,764(3)	-10,78		
					- Cu11	2,785(4)	8,96		
					- Cu5	2,805(4)	9,74		
					- Cu10	3,002(4)	17,45		
					- Cu12	3,093(4)	21,01		
					- La1	3,387(3)	7,35		
			- La2	3,412(3)	8,15				

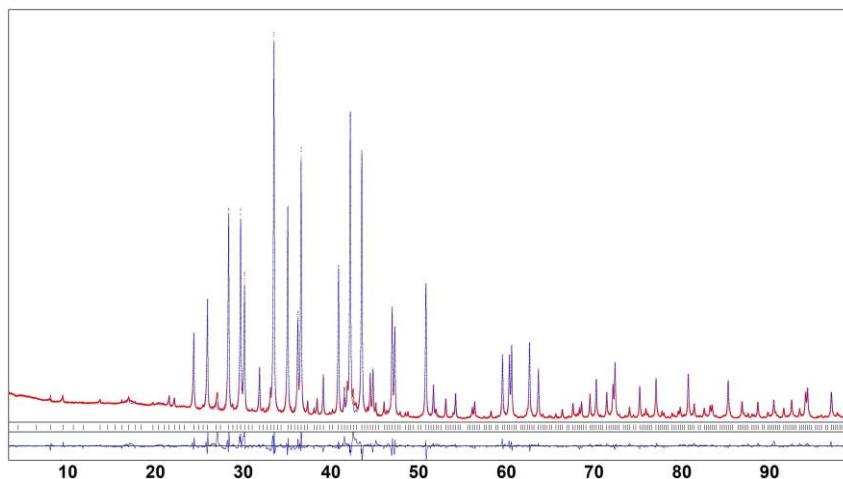


Рис. 1. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія
внизу рисунка) дифрактограми зразка $\text{La}_{0,08}\text{Cu}_{0,59}\text{Sb}_{0,33}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання)
Fig. 1. Experimental (dots), calculated (continuous line) and difference (continuous line at the bottom
of the figure) diffractograms of the sample $\text{La}_{0,08}\text{Cu}_{0,59}\text{Sb}_{0,33}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation)

Значення міжатомних віддалей добре корелюють з сумами атомних радіусів компонентів ($r_{\text{La}} = 1,877 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}} = 1,278 \text{ \AA}$ та $r_{\text{Sb}} = 1,820 \text{ \AA}$) [15]). Найбільше скорочення міжатомних віддалей (понад 10 %) виявлено між атомами La–Sb (до 12 %), Cu–Sb (до 26 %) та Sb–Sb до 20 %), що може свідчити про локалізацію електронної густини біля атомів Стилбію і частку ковалентного зв'язку.

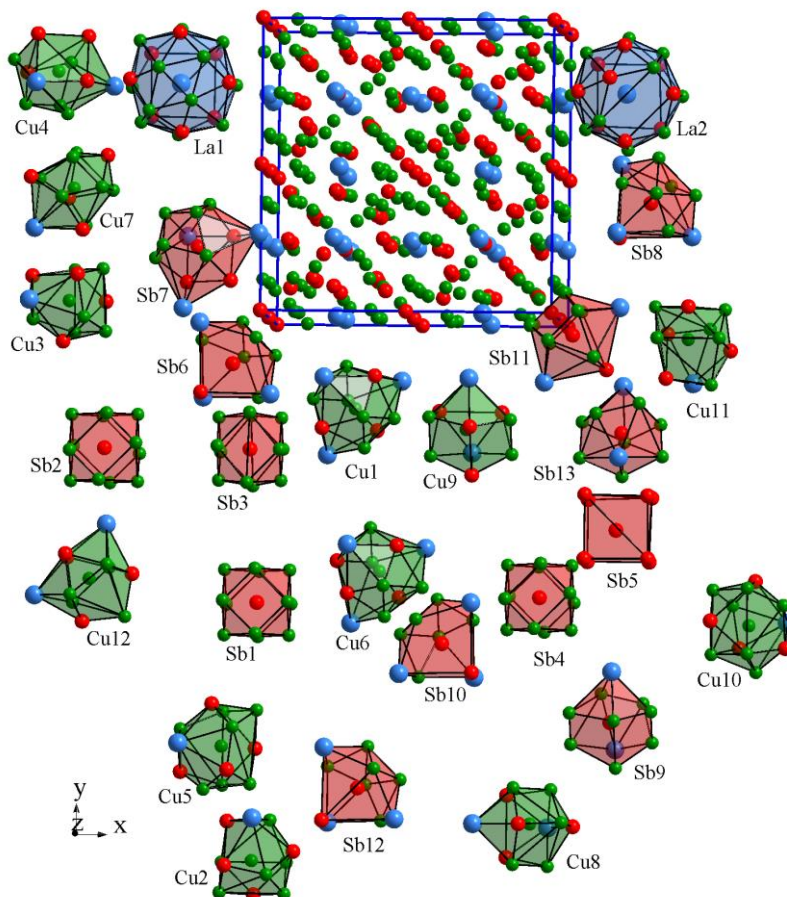


Рис. 2. Розташування атомів у елементарній комірці сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ та координаційні многогранники атомів

Fig. 2. The atomic location in the elementary cell of the compound $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ and coordination polyhedra of atoms

Простір у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ щільно заповнений рядами з поліедрів навколо атомів Лантану, які по чергово розділені центрованими кубами з атомів Стилбію та деформованими порожніми многогранниками з атомів Стилбію і Купруму (рис. 3). Каркас структури сполуки формують кубооктаедри навколо атомів Стилбію. Таке саме просторове кубооктаедричне формування структури простежується в СТ BaHg_{11} (ПГ $Pm-3m$, СП $cP36$) [16]. Якщо подвоїти період a у цій структурі та половину пустих кубів замінити пустими тетраедрами, одержуємо структуру $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \sim 2$) (ПГ $F-43m$, СП $cF272$) [8].

У структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ (СТ $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$, ПГ $Pm-3m$, СП $cP292$) замість пустих тетраєдрів з'являються спарені тетраєдри, тоді як куби центруються.

У подвійній системі La–Cu утворюється високотемпературна сполука LaCu_{13} , яка належить до структурного типу NaZn_{13} (ПГ $Fm-3c$, СП $cF112$) [17] і за вмістом рідкісноземельного металу близька до дослідженої сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$. Обидва інтерметаліди характеризуються просторовим щільним укладанням полієдрів навколо атомів Лантану, а каркаси структур сформовані із кубооктаєдрів чи ікосаєдрів (для $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ та LaCu_{13} , відповідно) (рис. 3). Отже, структуру знайденої сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ можна одержати із LaCu_{13} , замінивши відповідні НКО навколо атомів Лантану, а також ікосаєдри навколо частини атомів Купруму у першій структурі на кубооктаєдри навколо частини атомів Стибію у другій.

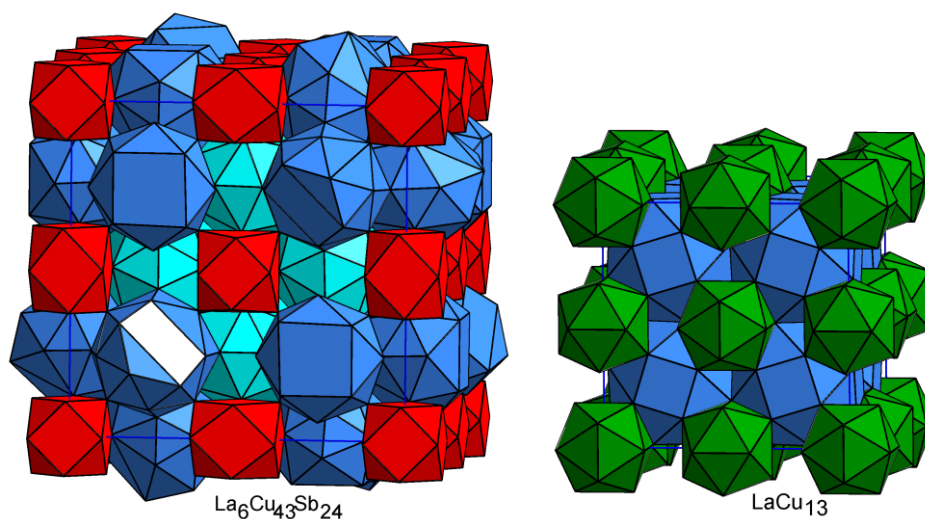


Рис. 3. Заповнення простору многогранниками у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ (СТ $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$) та LaCu_{13} (СТ NaZn_{13})
Fig. 3. Space filling by polyhedra in the structure of compound $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ (ST $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$) and LaCu_{13} (ST NaZn_{13})

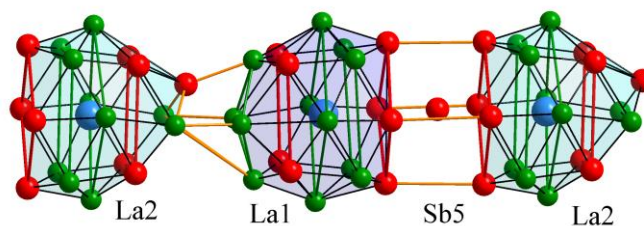


Рис. 4. Просторове укладання многогранників навколо атомів Лантану у структурі сполуки $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$
Fig. 4. Stacking of polyhedra around Lanthanum atoms in the structure of $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$

4. Висновки

Рентгенівським дифракційним методом порошку досліджено кристалічну структуру тернарного антимоніду $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$. Проаналізовано взаємозв'язки структури сполуки зі структурами типу $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \sim 2$) та BaHg_{11} . Розглянуто щільне заповнення простору у структурі дослідженої сполуки поліедрами навколо атомів Лантану та Стилбію, керуючись найближчим координаційним оточенням атомів, та спорідненість структур сполук $\text{La}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ (СТ $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$) і LaCu_{13} (СТ NaZn_{13}).

1. Protsyk O., Salamakha P., Sologub O. Ternary R–Cu–Sb systems, R = La, Ce // Coll. Abstr. 4th Intern. Conf. of f–elements. Madrid, Spain, 17–21 September 2000. P. AP41.
2. Zaplatinsky O., Salamakha P. Systems Nd–{Cu, Ag}–Sb // Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim. 1994. Ed. 34. P. 29–31 (in Ukrainian).
3. Sologub O. L., Salamakha P. S. Rare-earth-antimony systems. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. 2003. Vol. 33. P. 36–146.
4. Zeng L., Zhang J., Liao J., Qin P. Phase relations in the Cu–La–Sb system at 693 K // J. Alloys Comp. 2006. Vol. 435. P.109–111. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.12.093](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.093)
5. Fedyna L. O. Interaction of Pr, Sm, Dy and Tm with Cu and Ge or Sb // Abstr. Cand. Sci. Thesis (Inorg. Chem.). Lviv, 2006. 20 p. (in Ukrainian).
6. Fedyna L. O., Fedorchuk A. O., Mykhalichko V. M., Shpyrka Z. M., Fedyna M. F. Isothermal section of the phase diagram and crystal structures of the compounds in the ternary system Tm–Cu–Sb at 870 K // Solid State Sci. 2017. Vol. 69. P. 7–12. DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.003](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.003)
7. Fedyna L. O., Bodak O. I., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O. The crystal structure of the new ternary antimonide $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \approx 2$) // J. Solid. State Chem. 2005. Vol. 178. P. 1874–1879. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.030>
8. Fedyna L. O., Bodak O. I., Fedorchuk A. O., Tokaychuk Ya. O., Fedyna M. F. New ternary antimonides with $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ type structure // Coll. Abstr. IX Intern. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds. Lviv, 20–24 September 2005. P. 90,
9. Fedyna L. O., Fedorchuk A. O., Mykhalichko V. M., Fedyna M. F. Crystal structure of new ternary antimonide $\text{Ce}_6\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{24}$ // Coll. Abstr. XIV Intern. conf. on crystal chem. of intermetallic compounds. Lviv, 22–26 September 2019. P. 97.
10. Akselrud L., Grin. Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations // J. Appl. Crystallogr. 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: [10.1107/S1600576714001058](https://doi.org/10.1107/S1600576714001058)
11. Kripyakevich P. I. Structure Types of Intermetallic Compounds. Nauka, 1977. 290 p.
12. Fedorchuk A., Fedyna M., Kityk I. The nearest coordination environment of atoms in the structures of inorganic compounds. // Chernivtsi: Rodovid Publishing House. 2013. 198 p. (in Ukrainian).
13. Florio J. V., Rundle R. E., Snow A. I. Compounds of thorium with transition metals. I. The thorium-manganese system // Acta Crystallogr. 1952. Vol. 5. P. 449–457.
14. Ning G., Flemming R.L. Rietveld refinement of LaB_6 : data from μXRD // J. Appl. Crystallogr. 2005. Vol. 38. P. 757–759.
15. Emsley J. Die Elemente. Berlin–New-York, 1994. 247 p.
16. Peyronel G. Struttura della fase BaHg_{11} // Gazz. Chim. Ital. 1952. Vol. 82. P. 679–690.
17. Bloch J. M., Shaltiel D., Davidov D. Preparation and study of new intermetallic compounds with the NaZn_{13} -structure: LaCu_{13} , PrCu_{13} // J. Less-Com. Metals. 1981. Vol. 79. P. 323–327.

CRYSTAL STRUCTURE OF TERNARY ANTIMONIDE $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ **L. Fedyna¹, A. Fedorchuk², M. Fedyna³**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Lesi Ukrainky Str., 39, 79008 Lviv, Ukraine;*²*S. Z. Gzhytskyj Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,
Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine;*³*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: fmf@ua.fm*

The crystal structure of the new ternary antimony $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ was determined by X-ray powder diffraction (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $\text{CuK}\alpha_1$ -radiation): (structure type $\text{Ce}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$, space group $P-43m$, Pearson symbol $cP292$; $a = 17.34705(7) \text{ \AA}$; $V = 5220.07(7) \text{ \AA}^3$; $Z=8$; $R_f = 0.0822$; $R_p = 0.1097$). The values of interatomic distances correlate with the sum of atomic radii of components. The largest reduction in the interatomic distances (more than 10 %) was found between atoms La–Sb (up to 12 %), Cu–Sb (up to 26 %), and Sb–Sb (up to 20 %), which may indicate the localization of the electron density near the Antimony atoms and existing of covalent bond part. Coordination polyhedra of La atoms are twenty- and nineteen-vertexes polyhedra, of Sb atoms – cubes, cubooctahedra, icosahedra, tetragonal prisms and antiprisms with various degrees of deformation and different number of centered faces; of Cu atoms – cubooctahedra, trigonal, tetragonal prisms and pentagonal antiprisms, differently deformed and with a different number of additional atoms.

The relationship between the structure of the investigated compound and the structures of the type $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \sim 2$) and BaHg_{11} was analyzed: due to period doubling in the BaHg_{11} structure and replacing half of the empty cubes by empty tetrahedra, we get the $\text{Dy}_3\text{Cu}_{20+x}\text{Sb}_{11-x}$ ($x \sim 2$) structure. In the structure of the compound $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ (ST $\text{Ce}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$) paired tetrahedra appear instead of empty tetrahedra, and cubes become centered. The filling of the space with polyhedra around the Lanthanum and Antimony atoms in the structure of the studied compound was described according to the nearest coordination environment (NCE) of the least electronegativity atoms. The space in the structure of the compound $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ is closely filled with rows of polyhedra around Lanthanum atoms, which are alternately separated by centered cubes of Antimony atoms and deformed empty polyhedra of Antimony and Copper atoms. In the binary system La–Cu a high-temperature compound LaCu_{13} is formed. Binary compound LaCu_{13} belongs to the structural type NaZn_{13} (PG $Fm-3c$, SP $cF112$) and is close to the studied compound $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ by the content of rare-earth metal. Compounds LaCu_{13} and $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ are related by the nature of the fragments arrangement. Both intermetallics are characterized by a close-packed arrangement of polyhedra around Lanthanum atoms. The frameworks of the structures are formed of cubooctahedra or icosahedra (for $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ and LaCu_{13} , respectively). The structure of the compound $\text{La}_6\text{Cu}_4\text{Sb}_{24}$ can be obtained from the binary phase LaCu_{13} by replacing the corresponding NCE around Lanthanum atoms and icosahedra around Copper atoms with cubooctahedra around Antimony atoms.

Keywords: lanthanum, copper, antimony, X-ray powder diffraction, ternary compound, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023
Стаття прийнята до друку 09.09.2024