

М.Ф. Федина\*, А.О. Федорчук\*\*, Л.О. Федина\*\*\*, З.М. Шпирка\*\*, Я.О. Токайчук\*\*

\*Національний лісотехнічний університет України

\*\*Львівський національний університет імені Івана Франка

\*\*\*Львівський інститут економіки і туризму

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$ ( $x = 0.019$ )

© Федина М.Ф., Федорчук А.О., Федина Л.О., Шпирка З.М., Токайчук Я.О., 2007

Методом порошку (дифрактометр ДРОН-3М,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання) вивчена кристалічна структура сполуки  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$  (структурний тип  $\text{HfCuSi}_2$ , просторова група  $P4/nmm$ ,  $a = 4.29220(4)$ ,  $c = 10.0014(2)$  Å;  $R_I = 0.0598$ ,  $R_P = 0.1359$ ).

The crystal structure of  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$  compound was determined using powder diffraction method (diffractometer DRON-3M,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -radiation) and crystallizes in the  $\text{HfCuSi}_2$  structure type (space group  $P4/nmm$ ,  $a = 4.29220(4)$ ,  $c = 10.0014(2)$  Å;  $R_I = 0.0598$ ,  $R_P = 0.1359$ ).

**Постановка проблеми.** Під час систематичного дослідження потрійних систем R–Cu–Sb найчисленнішими виявилися сполуки зі структурою типу  $\text{HfCuSi}_2$ , вони утворюються зі всіма рідкісноземельними металами. Цей структурний тип часто реалізується і у системах з іншими перехідними металами. Більшість тернарних інтерметалідів  $\text{RMSb}_2$  утворюються при частковому заповненні положень, які займають атоми перехідного металу.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Тернарні інтерметаліди, які належать до структурного типу  $\text{HfCuSi}_2$ , знайдені у багатьох системах R–M–Sb, де R (РЗМ) – рідкісноземельний метал, M – Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag, Au, Cd [1–10]. Сполуки цього структурного типу зустрічаються і у системах зі всіма РЗМ (крім Eu) з Купрумом і Стибієм, однак у більшості робіт повідомляється лише про результати першого етапу структурних досліджень і дослідження магнітних та електричних властивостей одержаних сполук. Кристалічна структура уточнена лише для сполук  $\text{LaCu}_{0.82}\text{Sb}_2$  [2],  $\text{CeCuSb}_2$  [3],  $\text{CeCu}_{0.93}\text{Sb}_2$  [4],  $\text{PrCuSb}_2$  [5],  $\text{NdCuSb}_2$  [5] та  $\text{DyCu}_{0.959}\text{Sb}_2$  [6]. Оскільки Самарій займає проміжне положення між рідкісноземельними металами церієвої і ітрієвої підгруп, становить інтерес вивчення кристалічної структури антимоніда Купруму і Самарію зі структурою  $\text{HfCuSi}_2$ .

**Мета.** Вивчення кристалічної структури тернарної сполуки  $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$ , уточнення коефіцієнта заповнення позицій (КЗП) M-компоненту, дослідження структурних взаємозв'язків із деякими сполуками, які перебувають в рівновазі з цією фазою при 870 К.

**Результати досліджень та їхнє обговорення.** Зразок для дослідження був приготований спіканням шихти з чистих компонентів (самарію марки СММ1 з вмістом 0,9983 мас. частки Sm, міді марки МОК (0.9983 мас. частки Cu) та сурми марки Су0000 (0.9999 мас. частки Sb)) в кварцовій ампулі повільним нагріванням до  $900^\circ\text{C}$  з витримкою при цій температурі одну годину та повільним охолодженням до кімнатної температури. Для запобігання неоднорідності зразок розтирали та пресували в брикет, який був відпалений при 870 К протягом 300 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Для уточнення структурних параметрів отримали порошкову дифрактограму (дифрактометр ДРОН-3М) у кроковому режимі на фільтрованому мідному випромінюванні з кроком сканування  $0.01$  градуса  $\theta/2\theta$  протягом 15 с у кожній точці,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ . Уточнення структурних параметрів проводили методом Рітвельда: порівнянням теоретично розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним (рис. 1). Всі розрахунки, пов'язані з розшифруванням і уточненням структури сполуки, проводили з використанням комплексу програм WinCSD [11].

Сполука кристалізується у структурному типі (СТ)  $\text{HfCuSi}_2$ , просторова група (ПГ)  $P4/nmm$ ,  $a = 4.29220(4)$ ,  $c = 10.0014(2)$  Å,  $V = 184.256(6)$  Å<sup>3</sup>, розрахована густина  $\rho = 8.2213(3)$  г/см<sup>3</sup>. Фактори розбіжності становлять:  $R_I = 0.0598$ ,  $R_P = 0.1359$ . Координати, ізотропні параметри теплових коливань атомів та ступінь зайнятості позицій у структурі сполуки  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$  наведені в табл. 1,

міжатомні віддалі та координаційні числа атомів – в табл. 2. Міжатомні віддалі корелюють з сумами атомних радіусів компонентів. Найбільше скорочення ( $\Delta=(\delta-\Sigma r)/\Sigma r \cdot 100\%$ ,  $r(\text{Sm})=1.81$ ,  $r(\text{Cu})=1.28$ ,  $r(\text{Sb})=1.61$  Å) спостерігається між атомами Cu-Sb2 (7.6 %) та Sm-Sb2 (7.0 %), що може свідчити про деяку частку ковалентного зв'язку.

Таблиця 1

**Координати та ізотропні параметри теплових коливань атомів у структурі сполуки  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$**

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	G	$B_{\text{ізо}} \times 100$
Dy	2(c)	1/4	1/4	0.25404(9)	1	0.82(1)
Cu	2(b)	3/4	1/4	1/2	0.981(2)	1.32(4)
Sb1	2(c)	1/4	1/4	0.84121(9)	1	0.77(1)
Sb2	2(a)	3/4	1/4	0	1	0.65(2)

G – коефіцієнт заповнення позицій

Таблиця 2

**Міжатомні віддалі ( $\delta$ ) та координаційні числа(КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$**

Атоми	$\delta$ , Å	КЧ	Атоми	$\delta$ , Å	КЧ
Sm – 4Sb2	3.1810(4)	17	Sb1 – 4Sb1	3.035 (2)	12
– 4Sb1	3.2646(7)		– 4Sm	3.2646(7)	
– 4Cu	3.3258(7)		– 4Sb1	4.0312(8)	
– 1Sb2	4.129(1)		Sb2 – 4Cu	2.6699(5)	
– 4 Sm	4.292 (1)		– 4 Sm	3.1810(4)	
Cu – 4Sb2	2.6699(5)	12	– 4Sb2	4.0312(8)	12
– 4Cu	3.035 (2)				
– 4 Sm	3.3258(7)				

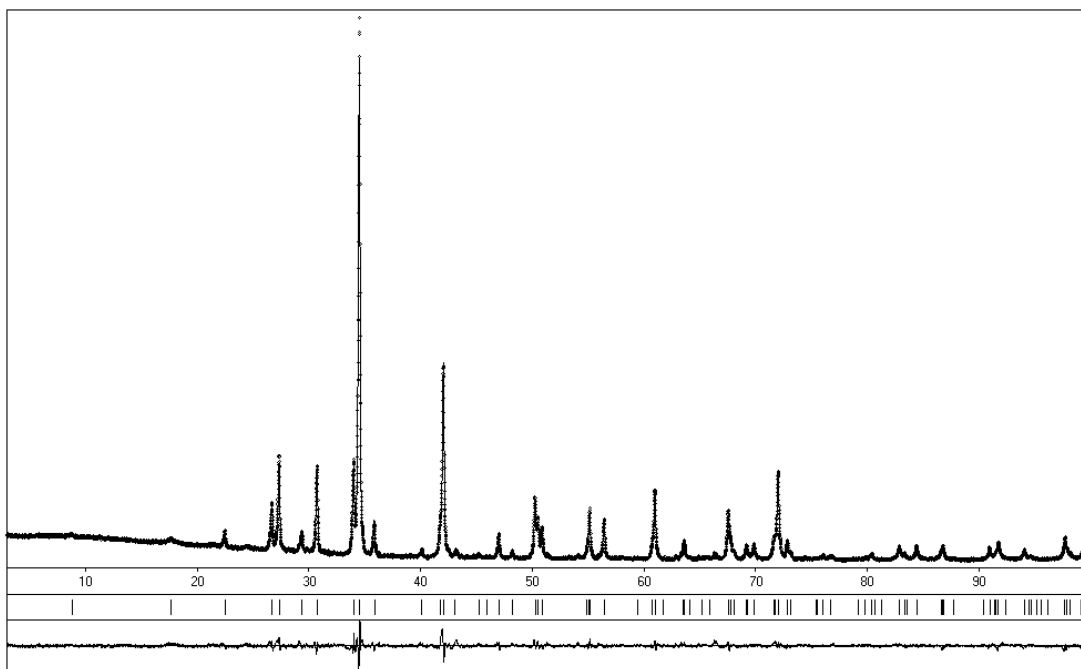


Рис. 1. Експериментальний (верхн.) та різниця між експериментальним і теоретичним (нижн.) профілями дифрактограми зразка складу  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$  в області  $5-100^\circ \theta/2$

Структура тернарного антимоніда  $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$  виводиться нами із структури бінарної фази  $\text{SmSb}_2$  (СТ  $\text{LaSb}_2$ , ПГ  $\text{Smce}$ , СП  $oS24$ ) [12] заміною одного атома Стилбію, який знаходиться над квадратною гранню тетрагональної антипризми з атомів  $\text{Sb}$ , чотирма атомами Купруму. Таку спорідненість сполуки  $\text{SmCu}_{0,981(3)}\text{Sb}_2$  можна розглядати як включення додаткових атомів у структуру сполуки  $\text{SmSb}_2$ , про що опосередковано свідчить неповна зайнятість положення атомів перехідного металу. Це призводить до збільшення кількості атомів в оточенні атомів РЗМ і переходу до кубооктаедричного найближчого оточення для атома Самарію. Отже, простір у структурі сполуки  $\text{SmCu}_{0,981(3)}\text{Sb}_2$  заповнений незначно деформованими кубооктаедрами з атомів Стилбію та Купруму у співвідношенні 2:1 (рис. 2)

Структуру інтерметаліда  $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$  (рис. 3) можна зобразити як укладку шарів з атомів Купруму та Стилбію, що за розташуванням відповідає шарам з атомів Купруму в структурі  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ .

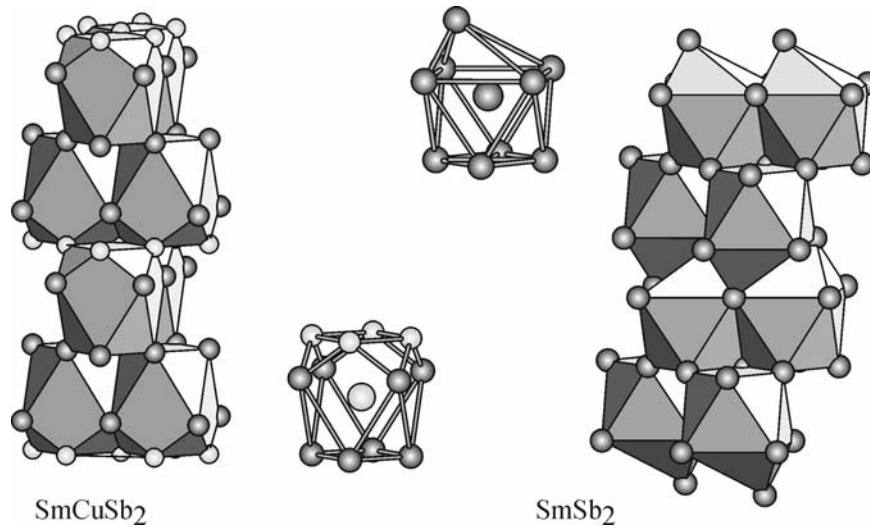


Рис. 2. Спорідненість структур сполук  $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$  та  $\text{SmSb}_2$  за координацією атомів найбільшого розміру

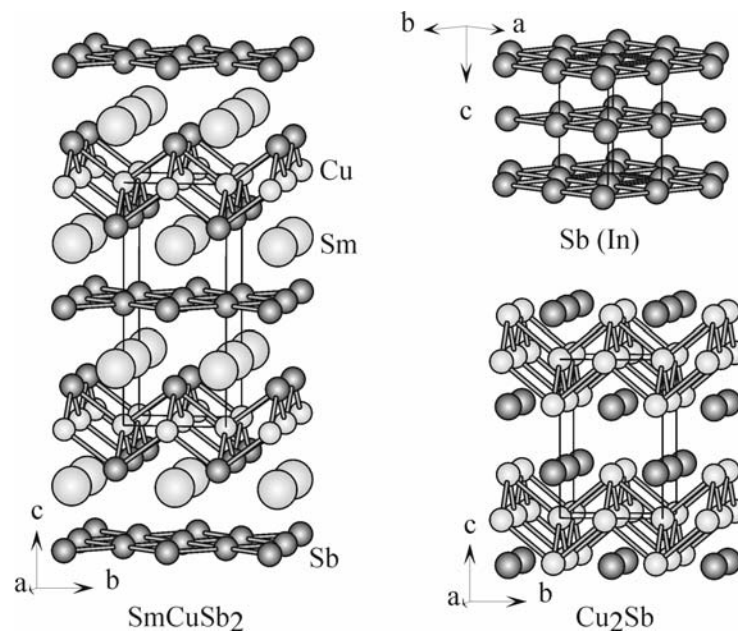


Рис. 3. Укладка шарів та сіток (окремих фрагментів) в структурах сполук  $\text{SmCu}_{1-x}\text{Sb}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  та  $\text{Sb}$

Ці фрагменти відрізняються заповненням окремих позицій атомами перехідного металу. Структура  $\text{SmCuSb}_2$  додатково містить сітки з атомів Стилбію, що характерні структурі  $\text{Sb}$  (СТ  $\text{In}$ ).

Тобто структуру дослідженого антимоніда можна вважати структурою включення атомів Sm в  $\text{CuSb}_2$  з подальшим перерозподілом атомів в ПСТ.

**Висновки.** Тернарний антимонід  $\text{SmCu}_{0.981(3)}\text{Sb}_2$  при 870 К кристалізується у структурному типі  $\text{HfCuSi}_2$ , за заповненням положень атомами перехідного металу є більше подібним до відповідних сполук з РЗМ церієвої підгрупи.

1. Sologub O., Hiebl K., Rogl P., Noël H., Bodak O. On the crystal structure and magnetic properties of the ternary rare earth compounds  $\text{RETSb}_2$  with RE= rare earth and T= Ni, Pd, Cu and Au.// *J. Allous and Comp.* – 1994. – Vol. 210. – P. 153–157. 2. Lakshmi K. V., Menon L., Nigam A.K., Das A., Malik S.K. Magneto-resistance studies on  $\text{RTSb}_2$  compounds (R = La, Ce and T = Ni, Cu) // *Physica B: Cond. Matter.* – 1996. – Vol. 223-224. – P. 289–291. 3. Skolozdra R.V., Mikhalski Ja.F., Kaczmarska K., Pierre J.  $\text{CeCuSb}_2$  and  $\text{CeNiSb}$ : new exotic Kondo systems // *J. Allous and Comp.* – 1994. – Vol. 206. – P. 141–146. 4. Tobash P.H., Bobev S. Cerium copper diantimonide,  $\text{CeCu}_{0.93(1)}\text{Sb}_2$ .// *Acta Cryst., E.* –2005. – Vol. 61. – P. 191–192. 5. Kolenda M., Hofmann M., Leciejewicz J., Penc B., Szytula A., Zygmunt A. Magnetic structures of the  $\text{RTSb}_2$  (R = Pr, Nd; T = Cu, Pd) compounds// *J. Alloys Comp.* – 2001. – V. 315. – P. 22–27. 6. Федина Л., Бодак О., Федорчук А., Шпирка З. Кристалічна структура сполуки  $\text{DyCu}_{1-x}\text{Sb}_2(x=0,041)$  // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2004. – Вип. 45. – С.85-88. 7. Cordier G., Schafer H., Woll P. Besetzungsvarianten der  $\text{CaMnBi}_2$  –Struktur: Zur Kenntnis der Verbindungen  $\text{LaZn}_{0.52}\text{Sb}_2$ ,  $\text{LaCo}_{0.68}\text{Sb}_2$ ,  $\text{LaMn}_x\text{Sb}_2$  ( $0.65 \leq x \leq 0.76$ ) und  $\text{LaCu}_x\text{Sb}_2$  ( $0,82 \leq x \leq 0,87$ ) // *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* –1985. – Bd. 40. – P. 1097–1099. 8. Flandorfer H., Sologub O., Godart C., Hiebl K., Leithe-Jasper A., Rogl P., Noël H. On the cerium valence in ternary compounds  $\text{CeMSb}_2$  and  $\text{CeM'Bi}_2$ ; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Au and M' = Ni, Cu, Zn, Ag// *Solid State Comm.* – 1996. – V. 97, №7. – P. 561–563. 9. Jeong T. Electronic structure studies of  $\text{CeAgSb}_2$  // *Solid State Comm.* – 2006. – Vol. 138. – P. 386–389. 10. Thomas E. L., Moldovan M., Young D. P., Chan J. Y. Synthesis, structure, and magneto-transport of  $\text{LnNi}_{1-x}\text{Sb}_2$  (Ln = Y, Gd-Er)// *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 5810-5816. 11. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N., Pecharsky V.K., Baumgartner B., Wolfel E. Use of the CSD program package for structure determination from powder data. // *Mater. Sci. Forum* . – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–340. 12. Abulkhaev V.D. Phase diagram of the Sm-Sb system// *Neorg. Materially.* –1992. – Vol. 28. – P. 64–68

УДК 628.16

Л.В. Савчук, О.Г. Курилець, І.П. Мерцало, Р.Р. Оленич  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНОЇ ВОДИ ВІД СПОЛУК ЗАЛІЗА ТА КОЛОЇДНОЇ ЗАВИСІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

© Савчук Л.В., Курилець О.Г., Мерцало І.П., Оленич Р.Р., 2007

Досліджено вплив густини струму, матеріалу електродів, віддалі між ними та швидкості потоку води на показники якості води, яку очищали електрохімічним методом.

In this article the influence of current density, material of electrodes, distance between them and speed of water stream on the indexes of water quality which was cleared by the electrochemical method was researched.

**Постановка проблеми.** Жодна сфера людської діяльності не обходиться без використання води. Воду використовують для пиття, приготування їжі та задоволення інших життєвих, господарсько-побутових і рекреаційних потреб. Із зростанням населення Землі зростає потреба у чистій прісній воді і, одночасно, зростає кількість стічних вод. Останні, потрапляючи в поверхневі і підземні джерела води, забруднюють її токсичними, небезпечними для життя і здоров'я людей домішками. До таких домішок належать сполуки заліза. Вони надають воді бурюватого забарвлення,