

УДК 546:548.736.4

СИНТЕЗ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $TmTi_6Pb_4$ ТА $LuTi_6Pb_4$

Є. Староконь*, О. Сенчук, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: starokonliza1997@gmail.com*

Кристалічні структури нових тернарних сполук $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$ уточнено за масивами даних рентгенівської порошкової дифракції: структурний тип $ZrFe_6Ge_4$, символ Пірсона $hR33$, просторова група $R-3m$. З аналізу міжатомних віддалей у структурах цих сполук очевидно стає наявність ковалентної взаємодії між деякими атомами (міжатомні віддалі є суттєво меншими за суму атомних радіусів відповідних атомів). Одержані сполуки завершують ряд ізоструктурних плюмбідів RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$).

Ключові слова: плюмбум, титан, рідкісноземельний метал, кристалічна структура, тернарна сполука.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.098>

Тернарні сполуки систем $R-T-M$ (R – рідкісноземельний метал; T – перехідний метал; M – p -елемент III–V груп періодичної системи) інтенсивно досліджують з огляду на велике різноманіття їхніх кристалічних структур та широкий спектр фізичних властивостей (електричних, магнітних, механічних тощо). Тоді як згадані системи за участю p -елементів 3–5 періодів сьогодні досліджені достатньо добре, відомості щодо взаємодії компонентів та кристалічної структури сполук у системах з p -елементами шостого періоду (Tl, Pb, Bi) є дуже обмеженими. Насамперед це пов'язано зі значними труднощами у синтезі зразків через відносно низькі температури кипіння цих хімічних елементів. Лише для декількох потрійних систем $R-Ni-Pb$ ($R = Y, La, Ce, Sm, Gd, Dy$), $R-Cu-Pb$ ($R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$), а також для системи $Nd-Ag-Pb$ побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану в повному або обмеженому концентраційному інтервалі [1]. У системах з деякими іншими перехідними металами відомі окремі тернарні сполуки, тоді як даних про фазові рівноваги у цих системах немає. Варто зазначити, що системи $R-\{Sc, Ti, V\}-Pb$ до недавнього часу не досліджували взагалі. Сьогодні відомими є лише ізоструктурні фази RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Er$) [2, 3], які є єдиними представниками структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ [4] у системах $R-T-Pb$. Це робить вищезгадані системи цікавими об'єктами для досліджень, оскільки деякі тернарні плюмбіди володіють доволі унікальними фізичними властивостями [1]. Відкриття нових сполук у системах $R-T-Pb$ є перспективним з огляду на можливості створення нових матеріалів з покращеними властивостями.

Мета нашої праці – пошук нових тернарних сполук у системах $R-Ti-Pb$ та визначення їхньої кристалічної структури.

Для синтезу сплавів складу $Tm_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ та $Lu_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$, який відповідає ідеальному складу тернарної сполуки зі стехіометрією 1:6:4, використано наважки вихідних елементів з масовим відсотком основного компонента близько 99,99 %. Сплави виготовлено електродуговим плавленням шихти металів в атмосфері аргону, додатково очищеного за допомогою титанового гетера.

Синтез цих зразків потребував дещо специфічної методики, оскільки перші спроби синтезу виявили певні особливості взаємодії елементів у системах $R-Ti-Pb$. Перша полягає в тому, що свинець має порівняно невисоку температуру кипіння (~ 1740 °C), і під час виготовлення сплавів, зокрема з титаном, температура топлення якого 1670 °C, значна частина свинцю випаровується у процесі плавлення. Інша особливість стосується значної різниці густин цих елементів: густина свинцю становить $11,35$ г/см³, а густина титану – $4,54$; відповідні значення для цих елементів у рідкому стані за температури плавлення становлять $10,678$ та $4,11$ г/см³ [5]. Подвійну систему $Ti-Pb$ досліджено лише частково за невисокого вмісту свинцю через значні труднощі у виготовленні якісних гомогенних зразків [6]. З наших спостережень під час попередніх досліджень можна припустити, що для системи $Ti-Pb$ характерним є розшарування у рідкому стані; це явище простежувалось і в зразках складу $R_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ з іншими рідкісноземельними металами, де ці два елементи є домінуючими за вмістом. Щодо перших сплавів стало очевидним, що легкий титан під час розплавлення шихти концентрується у верхній частині сплаву. Після охолодження та розбиття сплавів було чітко видно межі поділу між основною частиною сплаву, що містила переважно свинець та рідкісноземельний метал, та невеликою ділянкою біля верхівки сплаву, що містила переважно титан. Спроби синтезу лігатур $R-Pb$ та $R-Ti$ не дали суттєво кращих результатів, і згодом розробили особливу методику синтезу таких сплавів. Свинець зважували у доволі великому надлишку (приблизно 15–18 мас. %). Після першого сплавлення вихідної шихти зразки подрібнювали на невеликі шматочки, ретельно перемішували та обережно сплавили знову. За таких повторних переплавлень електричну дугу відводили від лунки зі сплавом майже одразу після того, як він повністю переходив у рідкий стан. Отже, досягнуто ефекту, коли вручну розподілений по об'єму шихти сплаву титан за короткий час перебування зразка у рідкому стані не встигав знову сконцентруватись у його верхній частині. Шляхом повторення таких переплавлень 2–3 рази вдалося отримати хоча й не однофазні, проте доволі якісні сплави з вмістом відповідних тернарних сполук достатнім для визначення їхньої кристалічної структури. Зразки містили невеликі кількості свинцю, який (температура плавлення свинцю становить приблизно $327,5$ °C) може виділятися зі зразків в процесі синтезу та обробки.

Гомогенізуючий відпал сплавів провели у вакуумованих кварцових ампулах за температури 600 °C впродовж 30 діб у муфельній електропечі VULCAN-A550. Після відпалу ампули загартували в холодній воді без попереднього розбиття. Втрати маси під час синтезу та термічної обробки сплавів не перевищили 1 %.

Рентгенівський фазовий аналіз сплавів проведено за масивами дифракційних даних, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2.0М (проміння $Fe K\alpha$) шляхом порівняння експериментально одержаних масивів з теоретичними дифрактограмами бінарних та тернарних сполук, а також вихідних елементів за допомогою програми PowderCell [7]. Параметри елементарної комірки фаз уточнено за допомогою програми UnitCell [8]. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу сплавів складу $Tm_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ та $Lu_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ в обох зразках визначено

наявність тернарних сполук зі структурою типу $ZrFe_6Ge_4$. В обох зразках також міститься фаза Ti_3Pb (СТ Mg_3Cd , $P6_3/mmc$, $hP8$) і невеликі кількості фаз $Ti_6Pb_{4,8}$ (СТ Ti_6Sn_5 , $P6_3/mmc$, $hP22$) та Pb (СТ Cu , $Fm-3m$, $cF4$) [9].

Кристалічні структури нових тернарних плумбідів $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$ визначено методом Рітвельда (пакет програм FullProf Suite [10]) за масивами рентгенівських дифракційних даних, одержаних на дифрактометрі STOE Stadi P (проміння $Cu K\alpha_1$). Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків $Tm_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ та $Lu_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ зображено на рис. 1, результати визначення кристалічної структури сполук $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$ наведено в табл. 1 [11].

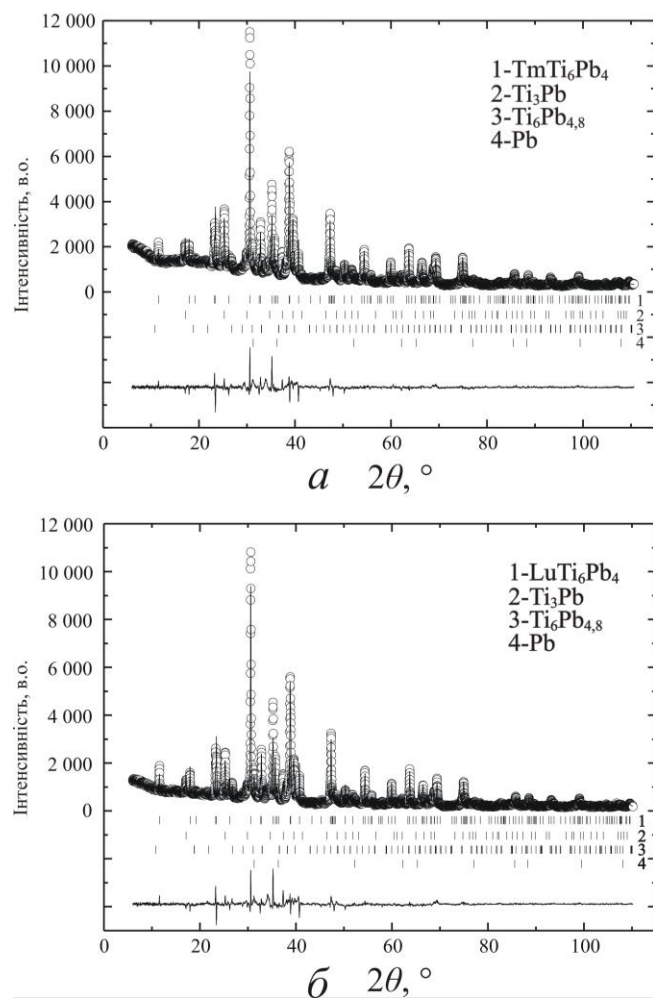


Рис. 1. Експериментальні (точки), розраховані (суцільні лінії) та різницеві (внизу) дифрактограми зразків $Tm_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ (а) та $Lu_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ (б). Вертикальні риски є положенням відбиттів індивідуальних фаз (дифрактометр STOE Stadi P, проміння $Cu K\alpha_1$)
Fig. 1. Experimental (circles), calculated (solid lines) and difference (bottom) X-ray diffraction patterns of the $Tm_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ (a) and $Lu_{9,10}Ti_{54,54}Pb_{36,36}$ (б) samples. Vertical ticks are the positions of the reflections from individual phases (STOE Stadi P diffractometer, $Cu K\alpha_1$ radiation)

Таблиця 1

Умови експерименту та параметри кристалічної структури сполук $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$

Table 1

Experimental conditions and crystal structure parameters of the $TmTi_6Pb_4$ and $LuTi_6Pb_4$ compounds

| Сполука | $TmTi_6Pb_4$ | $LuTi_6Pb_4$ |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Вміст у зразку, мас. % | 58,8(7) | 62,8(8) |
| Структурний тип | $ZrFe_6Ge_4$ | |
| Символ Пірсона | $hR33$ | |
| Просторова група | $R-3m$ (№ 166) | |
| Параметри комірки: a , Å | 5,8382(2) | 5,8404(2) |
| c , Å | 22,9356(9) | 22,9136(10) |
| Об'єм комірки V , Å ³ | 677,02(4) | 676,87(5) |
| Z | 3 | |
| Розрахована густина D_x , г/см ³ | 9,455 | 9,501 |
| Параметр текстури G [напрямок] | 0,901(5) [001] | 0,901(5) [001] |
| Параметри профілю: U | 0,056(7) | 0,043(9) |
| V | -0,0004(70) | -0,00009(815) |
| W | 0,0161(15) | 0,0168(18) |
| Параметр змішування η | 0,993(15) | 0,900(16) |
| Параметри асиметрії P_1, P_2 | 0,058(5), -0,0015(16) | 0,052(5), -0,0043(17) |
| Інтервал 2θ / крок 2θ , ° | 6,000–110,625 / 0,015 | 6,000–110,145 / 0,015 |
| Кількість відбиттів | 148 | 144 |
| Кількість уточнених параметрів | 19 | 19 |
| Фактори достовірності: R_B | 0,0979 | 0,106 |
| R_F | 0,0595 | 0,0680 |
| R_p | 0,0532 | 0,0761 |
| R_{wp} | 0,0762 | 0,104 |
| R_{exp} | 0,0350 | 0,0434 |
| χ^2 | 4,76 | 5,82 |
| Координати атомів ¹ : $z(Pb1)$ | 0,3321(2) | 0,3320(2) |
| $z(Pb2)$ | 0,1269(2) | 0,1264(2) |
| $x(Ti)$ | 0,4972(8) | 0,4954(8) |
| $z(Ti)$ | 0,1069(3) | 0,1058(3) |

¹ Tm, Lu (3a): 0 0 0; $Pb1, Pb2$ (6c): 0 0 z ; Ti (18h): x - x z ;

$B_{iso/ov}$ ($TmTi_6Pb_4$) = 0,58(4) Å²; $B_{iso/ov}$ ($LuTi_6Pb_4$) = 0,88(5) Å².

Структурний тип $ZrFe_6Ge_4$ є досить рідкісним. Ми знайшли дані лише про 23 інші сполуки з такою структурою. Це сполуки $ZrFe_6Ge_4$, $LiFe_6Ge_4$, $ScFe_6Ge_4$ та $ScMn_6Ge_4$ [12], а також ряди ізоструктурних станідів та плумбідів RTi_6Sn_4 ($R = Y, La, Nd, Sm-Tm, Lu$) (тринадцять сполук) [2, 3, 13-17] та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Er$) (шість сполук) [2, 3].

Якщо проаналізувати співвідношення атомних радіусів елементів, які утворюють сполуки структурного типу $ZrFe_6Ge_4$, стає очевидним, що розмірний фактор відіграє одну з головних ролей в утворенні цих сполук (табл. 2). Сполуки RTi_6Pb_4 дещо виділяються з цієї закономірності, оскільки атомний радіус плумбуму співмірний з атомним радіусом рідкісноземельних металів. Однак приблизне співвідношення радіусів виконується, якщо використовувати не атомний, а ковалентний радіус для атома плумбуму. Для інших p -елементів IV групи періодичної системи (Si, Ge, Sn) атомні та ковалентні радіуси практично збігаються [5].

Це важливий показник того, що в структурах цього типу наявні ковалентні зв'язки між атомами *p*-елемента та атомами інших елементів. Спільною рисою усіх цих фаз є те, що в їх утворенні бере участь *p*-елемент IV групи, а з *p*-елементами інших груп періодичної системи сполуки з такою структурою невідомі [9]. Це свідчить, що електронна структура атома *p*-елемента також є вирішальною для такого структурного типу, тоді як атоми інших елементів можуть мати різну конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня.

Таблиця 2

Співвідношення атомних радіусів у сполуках структурного типу $ZrFe_6Ge_4$

Table 2

Ratio of the atomic radii in the compounds of the $ZrFe_6Ge_4$ structure type

| Сполука | Співвідношення атомних радіусів елементів* |
|---|---|
| $ZrFe_6Ge_4$ | 1,306:1,012:1 |
| $LiFe_6Ge_4$ | 1,240:1,012:1 |
| $ScFe_6Ge_4$ | 1,311:1,012:1 |
| $ScMn_6Ge_4$ | 1,311:1,012:1 |
| RTi_6Sn_4 ($R = Y, La-Nd, Sm-Tm, Lu$) | 1,336:1,031:1 ($LaTi_6Sn_4$), 1,234:1,031:1 ($LuTi_6Sn_4$) |
| RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$) | 1,244:1:1,209 ($GdTi_6Pb_4$), 1,198:1:1,209 ($LuTi_6Pb_4$) |

*Якщо використовувати не атомний, а ковалентний радіус Pb ($r(Pb) = 1,75 \text{ \AA}$, $r_{cov}(Pb) = 1,54 \text{ \AA}$, тоді: 1,244:1:1,064 ($GdTi_6Pb_4$); 1,198:1:1,064 ($LuTi_6Pb_4$)

Підтвердженням наявності ковалентного зв'язування у досліджених структурах є деякі міжатомні віддалі. Наприклад, з табл. 3 бачимо, що простежується суттєве скорочення міжатомних віддалей порівняно з сумою атомних радіусів для пар атомів Ti-Pb (чотири обчислені значення міжатомних віддалей) та R-Pb2. Для пари атомів R-Pb1 скорочення є незначним. Також незначне скорочення порівняно з сумою атомних радіусів простежується для пари атомів Pb1-Pb1. Однак для того, щоб можна було говорити про наявність суттєвої частки ковалентного зв'язування між атомами свинцю, ця відстань повинна бути значно коротшою за експериментально розраховану. У структурах сполук RTi_6Pb_4 , отже, можна побачити наявність складного тривимірного каркасу, утвореного ковалентними зв'язками між атомами свинцю та титану (рис. 2).

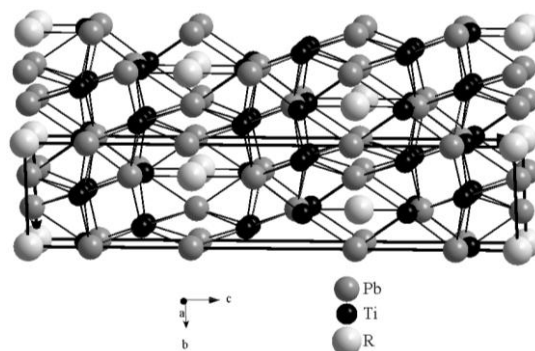


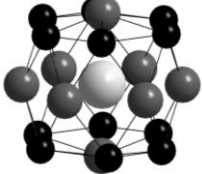
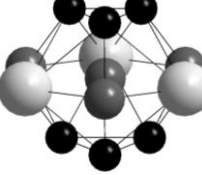
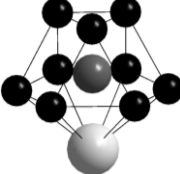
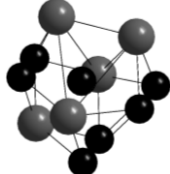
Рис. 2. Тривимірний каркас ковалентних зв'язків у структурах сполук RTi_6Pb_4
Fig. 2. Three-dimensional framework of the covalent bonds
in the structures of the RTi_6Pb_4 compounds

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ), координаційні числа (КЧ) та координаційні многогранники (КМ) атомів у структурах сполук $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$

Table 3

Interatomic distances (δ), coordination numbers (КЧ) and coordination polyhedra (КМ) of the atoms in the structures of the $TmTi_6Pb_4$ and $LuTi_6Pb_4$ compounds

| Атоми | $\delta, \text{\AA}$ | | КЧ | КМ |
|----------|--|--|--|---|
| | $TmTi_6Pb_4$ | $LuTi_6Pb_4$ | | |
| <i>R</i> | – 2Pb2 – 6Pb1 – 12Ti | 2,910(3) 3,3708(2) 3,812(6) | 2,896(3) 3,3721(2) 3,796(6) | 20  <i>R</i> Pb ₈ Ti ₁₂ |
| Pb1 | – 3Ti – 3Ti – 3R – 3Pb1 | 2,968(7) 2,983(7) 3,3708(2) 3,3712(2) | 2,952(7) 2,955(7) 3,3721(2) 3,3725(2) | 12  <i>Pb1</i> R ₃ Ti ₆ Pb ₃ |
| Pb2 | – 3Ti – <i>R</i> – 6Ti | 2,855(7) 2,910(3) 2,955(4) | 2,893(7) 2,896(3) 2,959(4) | 10  <i>Pb2</i> RTi ₉ |
| Ti | – Pb2 – 2Ti – 2Pb2 – Pb1 – 2Ti – Pb1 – 2Ti | 2,855(7) 2,870(8) 2,955(4) 2,968(7) 2,968(8) 2,983(7) 3,203(9) | 2,893(7) 2,840(8) 2,959(4) 2,952(7) 3,001(8) 2,955(7) 3,236(9) | 11  <i>Ti</i> Ti ₆ Pb ₅ |

Координаційним многогранником атома РЗМ є гексагональна призма з додатковими атомами навпроти усіх граней; атома Pb1 – антикубооктаедр; Pb2 – зрізана з одного боку гексагональна дипіраміда; Ti – одинадцятивершинник.

На рис. 3 наведено графіки зміни параметрів елементарної комірки в ряді ізоструктурних сполук RTi_6Pb_4 . Як бачимо, параметри комірки зменшуються за переходу до більш пізніх лантаноїдів, що пояснюють лантаноїдним стисненням. Невелике відхилення простежується для параметра *a* (у структурі сполуки $GdTi_6Pb_4$ параметр *a* менший, ніж у структурі сполуки $TbTi_6Pb_4$, так само для пари сполук $TmTi_6Pb_4$ та $LuTi_6Pb_4$), тоді як параметр *c* та об'єм елементарної комірки змінюються закономірно.

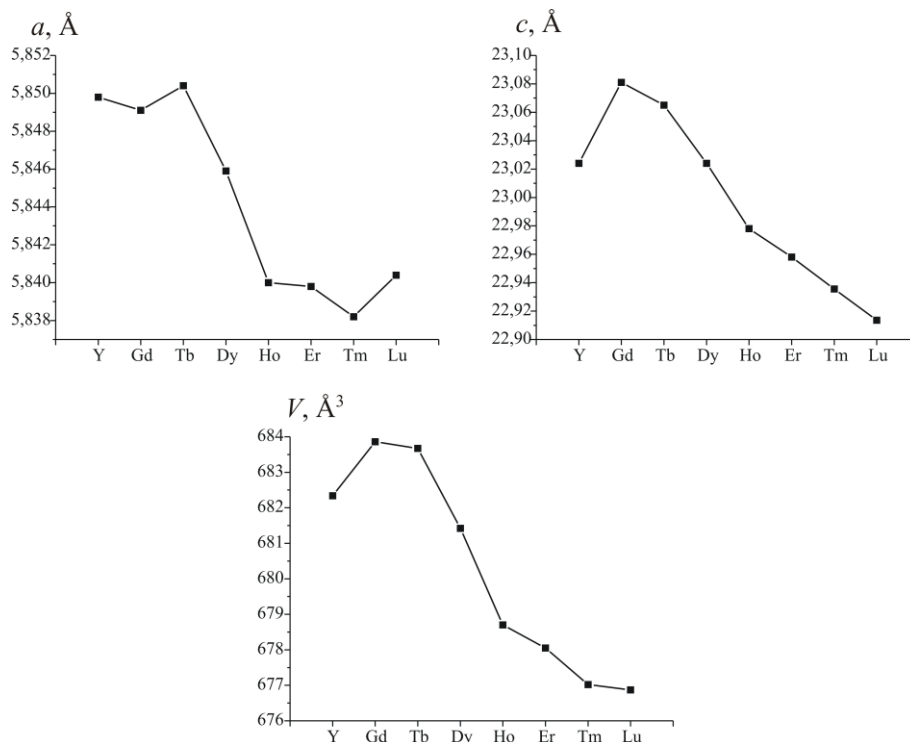


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки у ряді сполук RTi_6Pb_4
Fig. 3. Change of the unit cell parameters in the row of RTi_6Pb_4 compounds

1. Pöttgen R., Rodewald U. Ch. Rare Earth-Transition Metal-Plumbides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2008. Vol. 38. P. 55–104. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(07\)38002-1](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(07)38002-1)
2. Senchuk O., Tokaychuk Ya., Demchenko P., Gladyshevskii R. Novel ternary stannides and plumbides of rare-earth metals and titanium with $ZrFe_6Ge_4$ -type structures // Book Abs. 20 Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elements. Zaragoza. Spain, 2016. P. 339.
3. Senchuk O., Tokaychuk Ya., Demchenko P., Gladyshevskii R. Novel ternary stannides and plumbides of rare-earth metals and titanium with $ZrFe_6Ge_4$ -type structures // Solid State Phenom. 2017. Vol. 257. P. 56–59. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.257.56>
4. Olenych R. R., Bodak O. I. Crystal structure of the $ZrFe_6Ge_4$ compound // Coll. Abs. VI Meet. Cryst. Chem. Inorg. Coord. Compd. Lviv, 1992. P. 204 (in Russian).
5. Emsley J. The Elements (in Russian). Moscow: Mir, 1993. 256 p.
6. Villars P., Cenzual K., Daams J. L. C., Hulliger F. et al. Pauling File Binaries Edition. Materials Park: ASM International (OH). Release 2002/1.
7. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

8. *Holland T., Redfern S.* Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // *Mineralog. Magazine.* 1997. Vol. 61. P. 65–77. DOI: <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>
9. *Villars P., Cenzual K.* (Eds.) *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds.* Materials Park: ASM International (OH). Release 2016/17.
10. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent developments of the Program *FULLPROF* // *Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
11. *Starokon' Ye., Senchuk O., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* New compounds TmTi_6Pb_4 and LuTi_6Pb_4 // *Coll. Abs. XVI Scient. Conf. "Lviv Chemical Readings – 2017"*. Lviv, 2017. P. H47 (in Ukrainian).
12. *Matar S. F., Fickenscher T., Gerke B., Niehaus O.* et al. Chemical bonding in RFe_6Ge_4 ($\text{R} = \text{Li, Sc, Zr}$) and LuTi_6Sn_4 with rhombohedral LiFe_6Ge_4 type structure // *Sol. State Sci.* 2015. Vol. 39. P. 82–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.11.011>
13. *Fartushna Yu. V., Kotko A. V., Bulanova M. V.* Contribution to the investigation of the Ti-Dy-Sn system // *Chem. Met. Alloys.* 2009. Vol. 2. P. 83–88.
14. *Fartushna Yu., Stepeń-Damm J., Aksel'rud L. G.* et al. Crystal structure of the new ternary compound DyTi_6Sn_4 // *Coll. Abstr. XI Int. Conf. Cryst. Chem. Internet. Compds.* Lviv, 2010. P. 66.
15. *Ma J., Zhan Y., She J., Yang Z., Liang J.* The phase relationships in the Gd-Ti-Sn ternary system at 473 K and the new compound GdSn_4Ti_6 // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 489. P. 384–388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.106>
16. *Eul M., Langer T., Pöttgen R.* Ternary stannides RETi_6Sn_4 ($\text{RE} = \text{Y, Gd-Tm, Lu}$) with rhombohedral LiFe_6Ge_4 type structure // *Intermetallics.* 2012. Vol. 20. P. 98–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.025>
17. *Senchuk O., Demchenko P., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R.* New compounds RTi_6Sn_4 ($\text{R} = \text{La-Nd, Sm}$) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. P. 105–111 (in Ukrainian).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE TmTi_6Pb_4 AND LuTi_6Pb_4 COMPOUNDS

Ye. Starokon'*, O. Senchuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: starokonliza1997@gmail.com*

The new TmTi_6Pb_4 and LuTi_6Pb_4 ternary compounds have been synthesized *via* arc melting from bulk metals. The synthesis required a particular approach as the density, melting and boiling temperatures of the components are very different. The samples have been mechanically ground and re-melted several times to achieve homogeneity. The crystal structures of new compounds have been refined from X-ray powder diffraction data collected on STOE Stadi P diffractometer ($\text{Cu } K\alpha_1$ radiation): ZrFe_6Ge_4 -type structure, Pearson symbol $hR33$, space group $R-3m$. The coordination polyhedron of rare-earth metal atom is a hexagonal prism with all the faces centered by additional atoms (CN 20), that of titanium atom is an 11-vertex polyhedron. The lead atoms have two types of coordination polyhedron: Pb1 is coordinated by an anticuboctahedron, Pb2 by a truncated hexagonal bipyramid.

This structure type is relatively rare among intermetallics, since only 23 representatives were previously known. They all include a *p*-element with four electrons in the outer shell (Ge, Sn or Pb), while the other two elements have different electronic configurations. An analysis of the interatomic distances in the structures of title compounds revealed the presence of relatively strong covalent interaction between some atoms (the interatomic distances are significantly shorter than the sum of atomic radii in the corresponding atoms). A complex three-dimensional framework, consisting of all the atoms in the structure connected *via* partly covalent bonds, is observed. The bonds are formed between lead and titanium atoms, and between lead and rare-earth metal atoms. The size factor is also important in the formation of these compounds. When comparing the atomic radii of elements that form compounds with $ZrFe_6Ge_4$ -type structures, it appears that the ratios between the radii of elements are quite similar in all isotypic phases. The atomic radius of lead is comparable to the radii of rare-earth metal atoms, but using smaller covalent radius of lead in the calculations, approximate ratios of radii that are characteristic for all the compounds of this structure type appear. This is another indication of partly covalent bonding between the atoms of *p*-element of group IV and the other elements in these structures (for the other *p*-elements of group IV, *i.e.* Si, Ge, and Sn, the atomic and covalent radii are similar).

$TmTi_6Pb_4$ and $LuTi_6Pb_4$ compounds complete the series of known isotypic plumbides RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Unit cell parameters decrease from early to late lanthanides due to lanthanide contraction, with small deviations observed only for the short *a* parameter.

Keywords: lead, titanium, rare-earth metal, crystal structure, ternary compound.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018