

УДК 548.736.4

<sup>1</sup>Стецьків А.О., к.х.н., доц.; <sup>2</sup>Павлюк В.В., д.х.н., проф.

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $R_4NaSn_4$ ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ )

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrij\_stetskiv69@mail.ru<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Структурний тип  $Tm_4LiGe_4$  (просторова група  $R\bar{3}m$ , символ Пірсона  $oP36$ ) є досить поширеним серед структур тернарних германідів рідкісноземельних металів та літію [1]. Потрійні системи РЗМ із літієм та станумом почали досліджувати останнім часом доволі інтенсивно. Для деяких з них побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, у багатьох виявлено існування інтерметалічних сполук різноманітної стехіометрії та кристалохімічної будови [2-4]. Низка сполук характеризується цілим комплексом цікавих фізико-хімічних властивостей.

Натомість системи РЗМ–Na–Sn практично не вивчалися. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [5, 6]. У цих роботах повідомили про існування сполук складу  $EuNa_8Sn_6$ ,  $EuNa_{10}Sn_{12}$  та  $YbNa_{10}Sn_{12}$ . Для першої фази встановлено, що вона характеризується моноклінною симетрією (просторова група  $P2_1/m$ ,  $a = 12.8887(10)$ ,  $b = 5.2142(10)$ ,  $c = 15.7002(10)$  Å,  $\beta = 108.078(10)^\circ$ ) та належить до структурного типу  $BaNa_8Pb_6$  [5]. Сполуки  $EuNa_{10}Sn_{12}$  (просторова група  $I-43m$ ,  $a = 11.2189(3)$  Å) і  $YbNa_{10}Sn_{12}$  ( $a = 11.1768(4)$  Å) ізоструктурні та їх структура є близькоспорідненою до  $Zn_4V_6O_{13}$  [7].

Кристалічна структура всіх вищезгаданих сполук систем РЗМ–Na–Sn досліджена методом монокристалу.

Метою нашої роботи було продовження дослідження взаємодії компонентів у системах R–Na–Sn (де  $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ ) та дослідження кристалічної структури нових одержаних сполук складу  $R_4NaSn_4$ .

Сплави виготовляли у два етапи, використовуючи для синтезу метали наступної чистоти: натрій – 0,9997,  $R > 0,999$ ,

олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Під час першого етапу шихту із наважок чистих компонентів нагрівали в індукційній печі у танталовому тиглі до температури 400°C та витримували протягом 4 годин.

Під час другого етапу нагрівали сплави до температури 800°C та витримували протягом 1 години. Контроль маси сплавів шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву не проводили, оскільки тигель був герметично запааний, що унеможливило будь-які втрати. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 200°C протягом трьох тижнів. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5^\circ C$ . Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах URD-6 ( $CuK_\alpha$ -випромінювання).

Монокристал правильної призматичної форми відібрали зі зразків складу  $Nd_{45}Na_{10}Sn_{45}$ . Дослідження методами Лауе та Вейсберга підтвердили належність їх структур до гексагональної сингонії. Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалному дифрактометрі XCALIBUR ( $MoK_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$  - метод скану-

вання). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі  $Pnma$ , з використанням комплексу програм SHELX –

97 [8]. Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки наведено у табл. 1.

**Таблиця 1.** Деталі експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$Nd_4NaSn_4$
Структурний тип	$Tm_4LiGe_4$
Молярна маса (г/моль)	977.259
Симетрія	Орторомбічна
Просторова група	$Pnma$ (62)
Символ Пірсона, Z	$oP36, 4$
Розміри кристалу ( $mm^3$ )	$0.11 \times 0.05 \times 0.03$
Параметри комірки:	
$a, \text{Å}$	8.212(1)
$b, \text{Å}$	15.872(2)
$c, \text{Å}$	8.302(1)
$V, \text{Å}^3$	1082.1(2)
Розрах. густина ( $D_{\text{розрах.}}$ , $g \cdot cm^{-3}$ )	6.597
Тип сканування	$\omega$
Межі $\theta$ при зйомці кристалу ( $^\circ$ )	$2.56 \div 27.47$
Межі $hkl$	$-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20,$ $-10 \leq l \leq 10$
Загальна кількість рефлексів	2592
Незалежні рефлекси	1296 ( $R_{\text{int}} = 0.046$ )
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	1189 ( $R_{\text{sigma}} = 0.031$ )
Фактор добротності, S	1.157
R фактори [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.042$
	$wR_2 = 0.085$
R фактори (всі $hkl$ )	$R_1 = 0.049$
	$wR_2 = 0.098$
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	1.14 та $-1.33 e/\text{Å}^3$

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки  $Nd_4NaSn_4$  засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу  $Tm_4LiGe_4$  [1, 9], де атоми

$Nd1$  та  $Nd2$  займають положення 8 (d), а атоми  $Na$  – 4(c). Координати та параметри теплового коливання атомів представлені в табл. 2.

**Таблиця 2.** Атомні координати та параметри теплового коливання атомів ( $\text{Å}^2$ )

Атоми	ПСТ	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Nd1	8d	0.0247(5)	0.0994(5)	0.6742(4)	0.0092(6)
Sn1	8d	0.2196(4)	0.0452(4)	0.0311(3)	0.0112(7)
Nd2	8d	0.3802(4)	0.1154(4)	0.3392(5)	0.0104(8)
Sn2	4c	0.0871(6)	1/4	0.3892(5)	0.0121(6)
Na1	4c	0.2102(7)	1/4	0.0026(6)	0.0131(6)
Sn3	4c	0.3241(5)	1/4	0.6329(6)	0.0101(4)

Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів приведені на рис. 1. Координаційні многогранники (КМ) атомів неодиму – 16- та 18-вершинники, а КМ атомів стануму – тригональна призма із трьома додатковими

атомами. Для атомів натрію характерний координаційний многогранник – ромбодекаедр. Міжатомні віддалі приймають допустимі для інтерметалідів значення та приведені у табл. 3.

Таблиця 3. Міжатомні віддалі у структурі Nd<sub>4</sub>NaSn<sub>4</sub>

Атоми		$\delta$ (Å)	Атоми		$\delta$ (Å)
Nd1	Sn1	3.1500(55)	Sn1	Nd2	3.0860(55)
	Sn3	3.3154(70)		Nd2	3.1157(79)
	Sn1	3.3299(79)		Nd1	3.1500(55)
	Sn2	3.4021(68)		Nd2	3.1889(54)
	Sn3	3.4462(69)		Na1	3.2601(64)
	Sn1	3.4758(50)		Nd1	3.3299(79)
	Nd2	3.7563(95)		Nd1	3.4758(50)
	Na1	3.8129(73)		Nd1	3.9087(71)
	Sn1	3.9087(71)		Sn1	3.9158(54)
	Na1	3.9328(69)		Sn1	4.4203(45)
	Nd2	4.0401(53)		Sn1	4.4203(45)
	Nd2	4.2181(54)		Sn2	4.4846(61)
	Nd1	4.2946(57)			
	Nd1	4.2946(57)			
	Nd1	4.2996(88)			
Nd2	4.4316(54)				
Nd2	Sn1	3.0860(55)	Sn2	Sn3	2.8073(65)
	Sn1	3.1157(79)		Na1	3.2228(75)
	Sn1	3.1889(54)		Nd2	3.2450(61)
	Sn2	3.2450(61)		Nd2	3.2450(61)
	Sn3	3.2744(64)		Nd2	3.3236(61)
	Sn2	3.3236(61)		Nd2	3.3236(61)
	Na1	3.6923(65)		Na1	3.3650(66)
	Nd1	3.7563(95)		Nd1	3.4021(68)
	Na1	3.7844(65)		Nd1	3.4021(68)
	Nd1	4.0401(53)		Sn1	4.4846(61)
	Nd1	4.2181(54)		Sn1	4.4846(61)
	Nd2	4.2727(90)			
	Nd2	4.3650(48)			
	Nd2	4.3650(48)			
	Nd1	4.4316(54)			
Na1	Sn3	3.2086(71)	Sn3	Sn2	2.8073(65)
	Sn2	3.2228(75)		Na1	3.2086(71)
	Sn1	3.2601(64)		Nd2	3.2744(64)
	Sn1	3.2601(64)		Nd2	3.2744(64)
	Sn3	3.3643(71)		Nd1	3.3154(70)
	Sn2	3.3650(66)		Nd1	3.3154(70)
	Nd2	3.6923(65)		Na1	3.3643(71)
	Nd2	3.6923(65)		Nd1	3.4462(69)
	Nd2	3.7844(65)		Nd1	3.4462(69)
	Nd2	3.7844(65)			
	Nd1	3.8129(73)			
	Nd1	3.8129(73)			
	Nd1	3.9328(69)			
	Nd1	3.9328(69)			

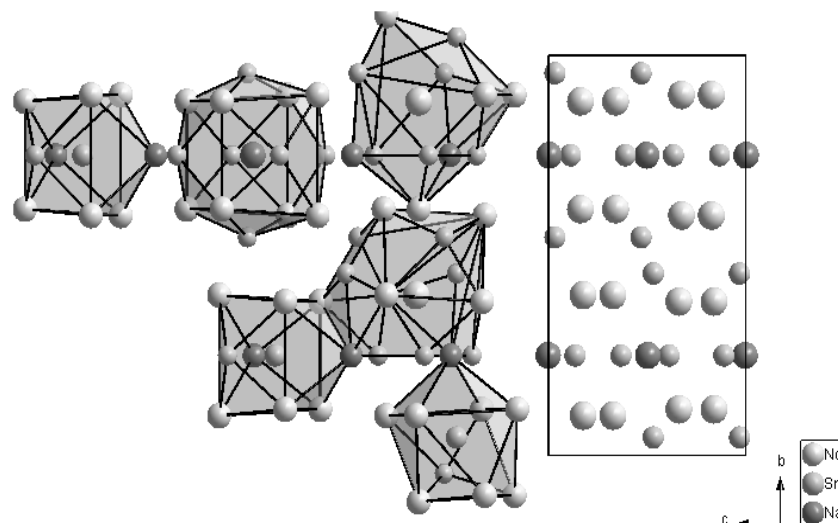


Рис. 1. Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів.

Періоди елементарних комірок ізоструктурних сполук були уточнені за дифрактограмами зразків, отримані на порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK $\alpha$ -випромінювання) і представлені в табл. 4.

Атоми стануму утворюють пари Sn-Sn, які ізольовано розміщені у 3D-каркасі із атомів рідкісноземельного металу та натрію (рис. 2).

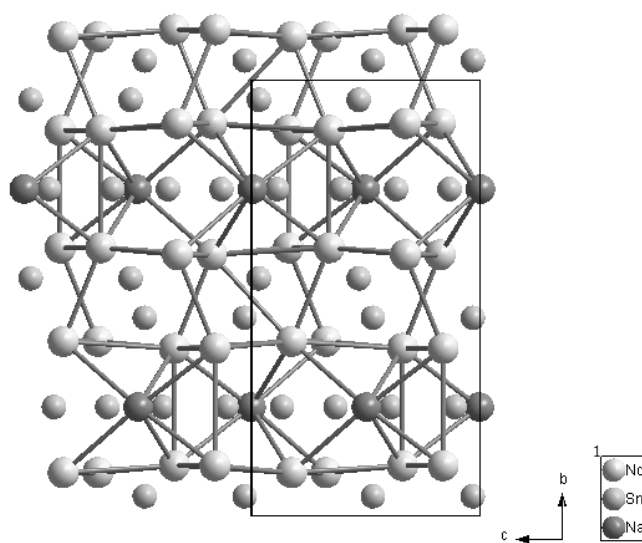


Рис. 2. Сітка із атомів стануму у структурі сполуки Nd $_4$ NaSn $_4$ .

Таблиця 4. Періоди елементарних комірок сполук R $_4$ NaSn $_4$

Формула	Параметри комірки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
La $_4$ NaSn $_4$	8.429	16.188	8.547
Ce $_4$ NaSn $_4$	8.368	16.048	8.469
Pr $_4$ NaSn $_4$	8.255	15.934	8.395
Nd $_4$ NaSn $_4$	8.212	15.872	8.302
Sm $_4$ NaSn $_4$	8.164	15.747	8.219
Gd $_4$ NaSn $_4$	8.052	15.589	8.179
Tb $_4$ NaSn $_4$	7.991	15.411	8.131
Dy $_4$ NaSn $_4$	7.954	15.283	8.107

Таким чином, методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки  $\text{Nd}_4\text{NaSn}_4$  (структурний тип  $\text{Tm}_4\text{LiGe}_4$ , просторова група  $Pnma$ , символ Пірсона  $oP36$ ,  $a= 8.212(1)$ ,  $b= 15.872(2)$ ,  $c= 8.302(1)$  Å). Періоди елементарних комірок ізоструктурних сполук були уточнені за дифрактограмами зразків, отримані на порошковому дифрактометрі URD-6 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання).

### Список використаних джерел

1. Павлюк В.В., Бодак О.И., Заводник В.Е. Кристаллическая структура соединений  $\text{R}_4\text{LiGe}_4$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). Докл. АН УССР. Серия Б. Геол., хим. и биол. науки. 1990, 12, 29-31.
2. Павлюк В.В., Бодак О.И., Печарский В.К. Новые тернарные станниды редкоземельных металлов и лития. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989, 25(7), 1145-1148.
3. Pavlyuk V., Stetskiv A., Rożdżyńska-Kiełbik B. The isothermal section of the phase diagram of  $\text{Li-La-Ge}$  ternary system at  $400^\circ\text{C}$ . *Intermetallics*. 2013, 43, 29-37.
4. Makongo J.P.A., Nian-Tzu Suen, Shengping Guo. The  $\text{RELi}_x\text{Sn}_2$  ( $\text{RE}=\text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{and Gd}; 0 \leq x < 1$ ) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014, 211, 95-105.
5. Todorov I., Sevov S.C. Heavy-metal aromatic rings: cyclopentadienyl anion analogues  $\text{Sn}5(6-)$  and  $\text{Pb}5(6-)$  in the Zintl phases  $\text{Na}_8\text{BaSn}_6$ ,  $\text{Na}_8\text{BaSn}_6$ , and  $\text{Na}_8\text{EuSn}_6$ . *Inorganic Chemistry*. 2004, 43(20), 6490-6494.
6. Todorov I., Sevov S.C. In search of benzene-like  $\text{Sn}6(6-)$ : synthesis of  $\text{Na}_4\text{CaSn}_6$  with interconnected cyclohexane-like  $\text{Sn}6(6-)$ . *Inorganic Chemistry*. 2006, 45(11), 4478-4483.
7. Smith P., Garcia Blanco S., Rivoir L. The crystal structure of anhydrous zinc metaborate  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_2)_6$ . *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1964, 119, 375-383.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen. Germany, 1997.
9. Fornasini M.L., Palenzona A., Pani M. Crystal chemical features of ternary phases in the  $\text{R-Li-Ge}$  ( $\text{R}$  - rare earth element) systems. *Intermetallics*. 2012, 31, 114-119.

Стаття надійшла до редакції: 28.10.2014.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{R}_4\text{NaSn}_4$ ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )

Stetskiv A., Pavlyuk V.

The crystal structure of the ternary phase  $\text{Nd}_4\text{NaSn}_4$  ( $a= 8.212(1)$ ,  $b= 15.872(2)$ ,  $c= 8.302(1)$  Å), which belongs to the  $\text{Tm}_4\text{LiGe}_4$  structure type (space group  $Pnma$ , Pearson symbol  $oP36$ ) was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR ( $\text{MoK}_\alpha$  radiation). Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97.

The results of calculation and refinement of the crystal structure of compound  $\text{Nd}_4\text{NaSn}_4$  shown, that it is isostructural to the structural type  $\text{Tm}_4\text{LiGe}_4$ , where Nd1 and Nd2 atoms occupying position 8 (d), and the atoms Na - 4 (c).

Isostructural compounds were found with La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy.