

УДК 548.736.4

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА RNa_4Sn_6 ($R = Yb, Eu$)

А. Стецьків¹, В. Павлюк²

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Методом монокристала досліджено кристалічну структуру тернарних фаз $YbNa_4Sn_6$ та $EuNa_4Sn_6$ (структурний тип $CaNa_4Sn_6$, просторова група $R\bar{6}_3/mmc$). Атоми стануму утворюють ізольовані гексагональні призми $[RSn_{12}]$ навколо атомів рідкісноземельних металів, наступна сфера навколо цих призм складається з Na_4 -тетраєдрів, які з'єднані між собою зв'язком Na-Na у 3D-каркас.

Ключові слова: інтерметалічні сполуки, синтез, рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура.

Перші дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах PЗМ–Na–Sn відбулись нещодавно й описані авторами [1, 2]. У цих працях повідомлено про існування сполук $EuNa_8Sn_6$, $EuNa_{10}Sn_{12}$ та $YbNa_{10}Sn_{12}$. Для першої фази визначено, що вона має моноклінну симетрію (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 $BaNa_8Pb_6$ [1]. 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, їхня структура близькоспоріднена до $Zn_4V_6O_{13}$ [3]. Кристалічну структуру всіх зазначених вище сполук систем PЗМ–Na–Sn досліджено методом монокристала.

Наша мета – продовжити вивчення взаємодії компонентів у системах Eu–Na–Sn і Yb–Na–Sn та дослідження кристалічної структури нових одержаних сполук $EuNa_4Sn_6$ й $YbNa_4Sn_6$.

Сплави виготовляли двома етапами синтезу, використовуючи метали такої чистоти: натрій – 0,9997, Yb і Eu – 0,9998, олово – 0,9999 масової частки основного компонента. Під час першого етапу шихту з наважок чистих компонентів нагрівали в індукційній печі у танталовому тиглі до температури 400 °С та витримували протягом 4 год. Під час другого етапу нагрівали сплави до температури 800 °С та витримували протягом 1 год. Масу сплавів порівнюванням маси шихти з масою сплаву не контролювали, оскільки тигель був герметично запаений, що унеможливило будь-які втрати. Гомогенізувальний відпал проводили за температури 200 °С протягом трьох тижнів. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпалювали у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ± 5 °С. Відпалені сплави

гартували в холодній воді, не розбиваючи ампул. Контроль гомогенності і рівноважності зразків виконували рентгенографічно. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах URD-6 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

Монокристали правильної призматичної форми відібрали зі зразків складу $\text{Yb}_{10}\text{Na}_{35}\text{Sn}_{55}$ та $\text{Eu}_{10}\text{Na}_{35}\text{Sn}_{55}$. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність їхніх структур до гексагональної сингонії. Масив рентгеновських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор, ω -метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $P6_3/mmc$ з використанням комплексу програм SHELX-97 [4]. Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Деталі експерименту і результати уточнення для YbNa_4Sn_6 і EuNa_4Sn_6 методом монокристала

Емпірична формула	YbNa_4Sn_6	EuNa_4Sn_6
Структурний тип	CaNa_4Sn_6	CaNa_4Sn_6
Молярна маса, г/моль	977,259	956,184
Симетрія	Гексагональна	Гексагональна
Просторова група	$P6_3/mmc$ (194)	$P6_3/mmc$ (194)
Символ Пірсона, Z	$hP22, 2$	$hP22, 2$
Розміри кристала, мм ³	0,18×0,11×0,03	0,23×0,16×0,02
Параметри комірки:		
a, Å	10,0532(2)	10,0828(3)
c, Å	7,1246(1)	7,1671(1)
V, Å ³	623,59(3)	631,01(4)
Розрахована густина, $D_{\text{розрах.}}$, г·см ⁻³	5,204	5,032
Тип сканування	ω	ω
Межі θ , град.	2,33–27,48	2,33–27,49
F(000)	738	738
Межі h k l	$-6 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -9 \leq l \leq 9$	$-6 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -9 \leq l \leq 9$
Загальна кількість рефлексів	1220	1220
Незалежні рефлекси	305 ($R_{\text{int}} = 0,056$)	305 ($R_{\text{int}} = 0,047$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	289 ($R_{\text{sigma}} = 0,041$)	289 ($R_{\text{sigma}} = 0,038$)
Фактор добротності, S	1,231	1,189
R фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,032$ $wR_2 = 0,078$	$R_1 = 0,041$ $wR_2 = 0,092$
R фактори (всі h k l)	$R_1 = 0,043$ $wR_2 = 0,089$	$R_1 = 0,052$ $wR_2 = 0,106$
Найбільша/найменша залишкова електронна густина	0,94 та -1,02 e/Å ³	1,13 та -1,03 e/Å ³

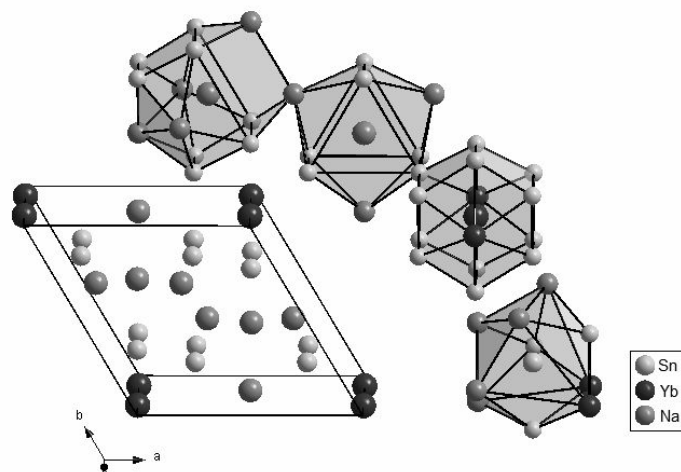
Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполук YbNa_4Sn_6 та EuNa_4Sn_6 засвідчили, що ці сполуки є ізоструктурними до структурного типу CaNa_4Sn_6 [2], де положення атомів Ca 2(b) займають атоми Yb та Eu. Координати та параметри теплового коливання атомів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Атомні координати та параметри теплового коливання атомів, Å²

YbNa ₄ Sn ₆						
Атоми	x/a	y/b	z/c	U_{eq}		
Sn1	0,1690 (1)	0,8310 (1)	-0,0401 (2)	0,0202 (2)		
Yb1	0,0000	0,0000	0,7500	0,0177 (6)		
Na1	0,4604 (1)	0,5396 (1)	0,2500	0,0249 (8)		
Na2	0,3333	0,6667	0,7500	0,0299 (9)		
Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn1	0,0209 (3)	0,0209 (3)	0,0204 (4)	0,0136 (1)	-0,0004 (1)	0,0004 (1)
Yb1	0,0194 (6)	0,0194 (6)	0,0152 (8)	0,0093 (3)	0,00000	0,00000
Na1	0,0203 (8)	0,0203 (8)	0,0262 (6)	0,0040 (6)	0,00000	0,00000
Na2	0,0161 (7)	0,0161 (7)	0,0347 (9)	0,0081 (8)	0,00000	0,00000
EuNa ₄ Sn ₆						
Атоми	x/a	y/b	z/c	U_{eq}		
Sn1	0,1689 (1)	0,8311 (1)	-0,0403 (2)	0,0211 (1)		
Eu1	0,0000	0,0000	0,7500	0,0184 (5)		
Na1	0,4602 (1)	0,5398 (1)	0,2500	0,0237 (7)		
Na2	0,3333	0,6667	0,7500	0,0301 (9)		
Атоми	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sn1	0,0199 (2)	0,0199 (2)	0,0201 (3)	0,0138 (1)	-0,0039 (1)	0,0039 (1)
Eu1	0,0198 (5)	0,0198 (5)	0,0162 (7)	0,0092 (2)	0,00000	0,00000
Na1	0,0205 (7)	0,0205 (7)	0,0247 (8)	0,0041 (7)	0,00000	0,00000
Na2	0,0163 (6)	0,0163 (6)	0,0342 (8)	0,0079 (9)	0,00000	0,00000

Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів показані на рис. 1. Координаційні многогранники (КМ) атомів РЗМ – 16- вершинники (гексагональна призма із центрованими базовими гранями), а КМ атомів стануму – десятивершинник (деформована тригональна призма із центрованими боковими гранями та одним ребром). Для атомів натрію характерна пентагонально- і тригонально-призматична координація.

Рис. 1. Структура сполуки YbNa_4Sn_6 та КМ атомів.

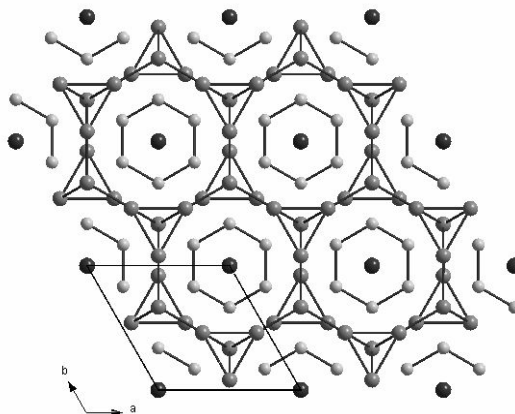
Міжатомні віддалі мають допустимі для інтерметалідів значення та наведені у табл. 3.

Таблиця 3

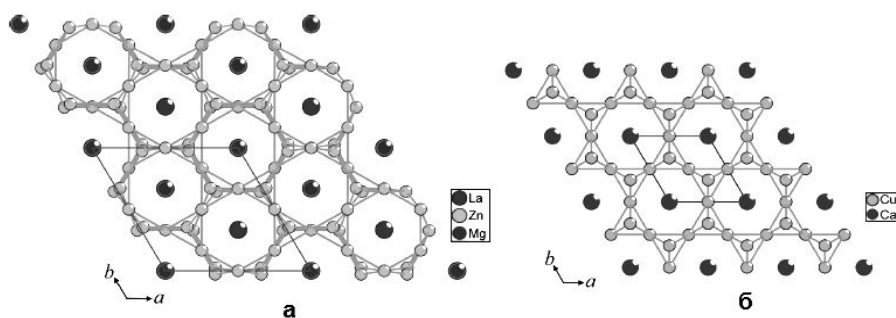
Міжатомні віддалі у структурах YbNa_4Sn_6 і EuNa_4Sn_6 , δ (Å)

YbNa_4Sn_6		EuNa_4Sn_6	
Атоми	δ (Å)	Атоми	δ (Å)
Yb1-		Eu1-	
6Sn1	3,3009(13)	6Sn1	3,3105(13)
2Yb1	3,5623(0)	2Eu1	3,5835(0)
6Sn1	3,5960(11))	6Sn1	3,6096(13)
Sn1-		Sn1-	
3Sn1	2,9909(20)	3Sn1	3,0057(13)
Na2	3,2282(13)	Na2	3,2407(13)
Yb1	3,3009(13)	Eu1	3,3105(13)
2Na1	3,3203(14)	2Na1	3,3349(14)
Yb1	3,5960(13)	Eu1	3,6096(13)
2Na1	3,6121(12)	2Na1	3,6266(12)
Na1-		Na1-	
4Sn1	3,3203(12)	4Sn1	3,3349(12)
Na2	3,5914(12)	Na2	3,6054(12)
4Sn1	3,6121(14)	4Sn1	3,6266(14)
4Na1	3,8199(6)	4Na1	3,8375(16)
Na2-		Na2-	
6Sn1	3,2282(13)	6Sn1	3,2407(13)
3Na1	3,5914(9)	3Na1	3,6054(9)

Навколо атомів рідкісноземельних металів атоми стануму утворюють ізольовані гексагональні призми $[\text{RSn}_{12}]$, наступна сфера навколо цих призм складається з Na_4 -тетраєдрів, які з'єднані між собою зв'язком Na-Na 3D-каркас (рис. 2).

Рис. 2. Сітка з атомів стануму в структурі сполуки YbNa_4Sn_6 .

Подібні сітки утворюють атоми меншого розміру у структурах сполук $\text{La}_{4,27}\text{Mg}_{2,89}\text{Zn}_{30}$ (рис. 3,а) та CaCu_5 (рис. 3,б) [5].

Рис. 3. Сітки з атомів цинку (а) у структурі сполуки $\text{La}_{4,27}\text{Mg}_{2,89}\text{Zn}_{30}$ та з атомів купруму (б) у структурі сполуки CaCu_5 .

1. *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 Na_8BaPb_6 , Na_8BaSn_6 and Na_8EuSn_6 // *Inorganic Chemistry*. 2004. Vol. 43(20). P. 6490–6494.
2. *Todorov I., Sevov S. C.* In search of benzene-like $\text{Sn}6(6-)$: synthesis of Na_4CaSn_6 with interconnected cyclohexane-like $\text{Sn}6(6-)$ // *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45(11). P. 4478–4483.
3. *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. Bd. 119. 375–383.
4. *Sheldrick G.M.* *SHELXL-97*. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen. Germany, 1997.
5. *Pavlyuk V., Rozycka-Sokolowska E., Marciniak B.* $\text{La}_{4,27}\text{Mg}_{2,89}\text{Zn}_{30}$, a new structure type with strong positional disorder // *Acta Cryst.* 2011. C67. P. i13–i16.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $R\text{Na}_4\text{Sn}_6$ ($R = \text{Yb}, \text{Eu}$)**A. Stetskiv¹, V. Pavlyuk²**¹*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Galytska Str., 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*²*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The crystal structure of the ternary phases YbNa_4Sn_6 ($a = 10.0532(2)$, $c = 7.1246(1)$ Å) and EuNa_4Sn_6 ($a = 10.0828(3)$, $c = 7.1671(1)$ Å), which belongs to the CaNa_4Sn_6 structure type (space group $P6_3/mmc$, Pearson symbol $hP22$) was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK_α -radiation). Both structures were solved by means of direct method. Atomic and thermal displacement parameters were refined by SHELX-97.

The results of calculation and refinement of the crystal structure of the compounds YbNa_4Sn_6 and EuNa_4Sn_6 showed that they are isostructural to the structure type CaNa_4Sn_6 , where the positions of the Ca 2 (b) atoms are occupied by Yb and Eu.

The coordination polyhedra of rare-earth metal atoms are 16-vertex polyhedra and the coordination polyhedra of tin atoms are 10-vertex polyhedra. Pentagonal- and trigonal-prismatic coordinations are typical for sodium atoms.

Tin atoms form isolated hexagonal prisms $[\text{R}\text{Sn}_{12}]$ around the atoms of rare-earth metals, next layers around these prisms consist of Na_4 -tetrahedra which are connected by Na-Na bonds into 3D-carbons.

Key words: intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal.

Стаття надійшла до редколегії 23.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014