

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків¹, В.В. Павлюк²

Синтез і кристалічна структура $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

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

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

Методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тетравної фази $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ (структурний тип La_3Al_{11} , просторова група $Immm$, символ Пірсона $oI28$) за допомогою дифрактометру XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Уточнення кристалічної структури досліджуваної сполуки показало, що вона є ізоструктурною до структурного типу La_3Al_{11} , де атоми Tm1 та Tm2 займають положення 4(i) та 2(a) відповідно, а атоми Sn2 займають положення 2(d). Кристалографічне положення 8(l) зайнято атомами Sn1 та статистичною сумішшю атомів Co1 і Li1, а в положенні 4(h) знаходиться статистична суміш атомів Co2 і Li2. У структурі даної сполуки атоми стануму та статистичних сумішей атомів кобальту і літію утворюють сітку із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тунію.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, інтерметалічні сполуки, синтез, X-проміневий аналіз, кристалічна структура, багатогранник.

A.O. Stetskiy¹, V.V. Pavlyuk²

Synthesis and Crystal Structure of the $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

²Ivan Franko Lviv National University,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

The crystal structure of the quaternary phase $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ ($a = 4.2723(1)$, $b = 9.5942(4)$, $c = 12.2703(5)$ Å), which belongs to the La_3Al_{11} structure type (space group $Immm$, Pearson symbol $oI28$), was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (MoK_{α} -radiation). This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97. The results of calculation and refinement of the crystal structure of compound $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ shown, that it is isostructural to the structural type La_3Al_{11} , where Tm1 and Tm2 atoms occupying positions 4(i) and 2(a), and the atoms Sn2 – 2(d). In such a model structure 8(l) crystallographic position busy by atoms Sn1 and statistically distributed atoms Co1 and Li1, in position 4(h) is a statistically distributed statistically distributed atoms Co2 and Li2. The coordination polyhedra thulium atoms in this structure – 16- and 17- pseudo-Frank-Kasper polyhedron. One of the Sn atom is enclosed in cuboctahedron, the second of the Sn atom including a statistically distributed atoms of Co and Li is surrounded by 12 neighbors of the atoms in the form of a distorted cuboctahedron. At the same time surrounded by other statistically distributed atoms of Co and Li is bicapped tetragonal antiprism. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds.

Key words: rare-earth metals, intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal structure, polyhedra.

Стаття поступила до редакції 10.11.2014; прийнята до друку 25.12.2014.

Вступ

Інтерметалічні сполуки, які мають у своєму складі рідкісноземельні первні та перехідні метали, викликають значний інтерес у дослідників через цілу низку їх корисних властивостей (нако-

пичувачі водню, металогідридні джерела струму, різноманітні магнітні матеріали).

З літературних джерел інформації відомо про існування тернарних сполук у системах R-T-Sn, де R – рідкісноземельний метал, T – перехідний метал [1, 2]. У ході систематичного дослідження фа-

зових рівноваг у системі Tm-Co-Li-Sn було виявлено існування тетравної фази із структурою типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$.

Структурний тип $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ характеризується 28-ма атомами в елементарній чарунці. Утворення сполук із цією структурою є типовим для R_3Al_{11} і R_3Zn_{11} [3] подвійних інтерметалідів і для потрійних сполук у наступних системах: R-Ag-Al, R-Cu-Al [4], R-T-Ga (де T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir) [5], Yb-Zn-Al [6], R-Zn-Ga [7].

Метою даної роботи є визначення кристалографічних параметрів отриманої тетравної сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$.

I. Експериментальна частина

Стопи виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали наступної чистоти: тулій – 0,9999, літій – 0,999, кобальт – 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Порошки чистих металів у стехіометричному співвідношенні $\text{Tm}_{21}\text{Li}_2\text{Co}_{41}\text{Sn}_{36}$ були спресовані в гранули, укладені в танталовий тигель і поміщені в піч з термпарою. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 670 К склало 5 К/хв. За цієї температури стоп був витриманий протягом 2 діб, а потім температура була збільшена з 670 до 1070 К протягом 10 год. Тоді стоп, відпалений за температури 670 К протягом 120 год., повільно охолодили до кімнатної температури.

Після топлення та процедури відпалу, загальна втрата ваги склала менше 2%. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отриманих на порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK_α -випромінювання).

Монокристал пластинчастої форми відібрали із подрібненого зразку шляхом механічної фрагментації. Дослідження методами Лаве та Вейссенберга підтвердили належність їх структур до орторомбічної сингонії. Масив X-проміневих дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі *Immm* з використанням комплексу програм SHELX-97 [8].

II. Результати та обговорення

Результати розрахунків та уточнення кристалічної структури сполуки $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, де атоми Tm1 та Tm2 займають положення 4(i) та 2(a) відповідно, а атоми Sn2 займають положення 2(d). У такій моделі структури кристалографічне положення 8(l) зайнято атомами Sn1 та статистичною сумішшю атомів Co1 і Li1, а в положенні 4(h) знаходиться статистична суміш атомів Co2 і Li2.

Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки приведено у табл. 1.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурі досліджуваного інтерметаліду наведені в табл. 2.

Анізотропні параметри теплового колювання атомів у структурі $\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$ приведені в табл. 3.

Таблиця 1
Характеристики експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$\text{Tm}_6\text{Li}_{0,56}\text{Co}_{11,44}\text{Sn}_{10}$
Структурний тип	$\text{La}_3\text{Al}_{11}$
Молярна маса (г/моль)	2878,79
Симетрія	Орторомбічна
Просторова група	<i>Immm</i> (71)
Символ Пірсона, Z	<i>oI28</i>
Розміри кристалу (mm^3)	0,07×0,04×0,02
Параметри чарунки:	
<i>a</i> , нм	0,42723(1)
<i>b</i> , нм	0,95942(4)
<i>c</i> , нм	1,22703(55)
<i>V</i> , nm^3	0,50295(3)
Розрах. густина ($D_{\text{розр}}$, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	9,50402
Тип сканування	ω
Межі θ при зйомці кристалу (\dots°)	2,73 – 28,05
Межі <i>h k l</i>	$-5 \leq h \leq 5; -12 \leq k \leq 12; -10 \leq l \leq 15$
Загальна кількість рефлексів	3296
Незалежні рефлекси	355 ($R_{\text{int}} = 0,062$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	270 ($R_{\text{sigma}} = 0,042$)
Чинник добротності, S	1,118
<i>R</i> чинники [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,056$
	$wR_2 = 0,086$
<i>R</i> чинники (всі <i>h k l</i>)	$R_1 = 0,081$
	$wR_2 = 0,107$
Найбільша залишкова електронна густина	$2,08 \cdot 10^{-3} \text{ е/нм}^3$
Найменша залишкова електронна густина	$-1,87 \cdot 10^{-3} \text{ е/нм}^3$

Таблиця 2

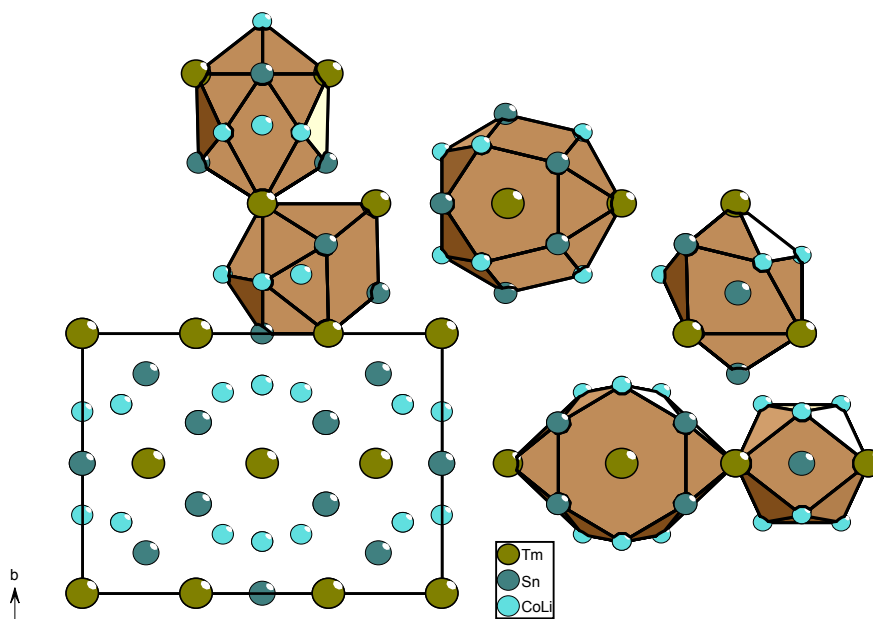
Атомні координати та параметри теплового коливання атомів для $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, 10^{-4} \text{ \AA}^2$
TM1	4i	0	0	0,31601	2,0(1)
TM2	2a	0	0	0	2,3(2)
SN1	8l	0	0,34376	0,32272	2,0(1)
SN2	2d	1/2	0	1/2	2,0(1)
CO1	8l	0	0,27331	0,10889	1,8(2)
LI1	8l	0	0,27331	0,10889	1,8(2)
CO2	4h	0	0,19875	1/2	2,2(3)
LI2	4h	0	0,19875	1/2	2,2(3)

Таблиця 3

Анізотропні параметри зміщення атомів для $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$

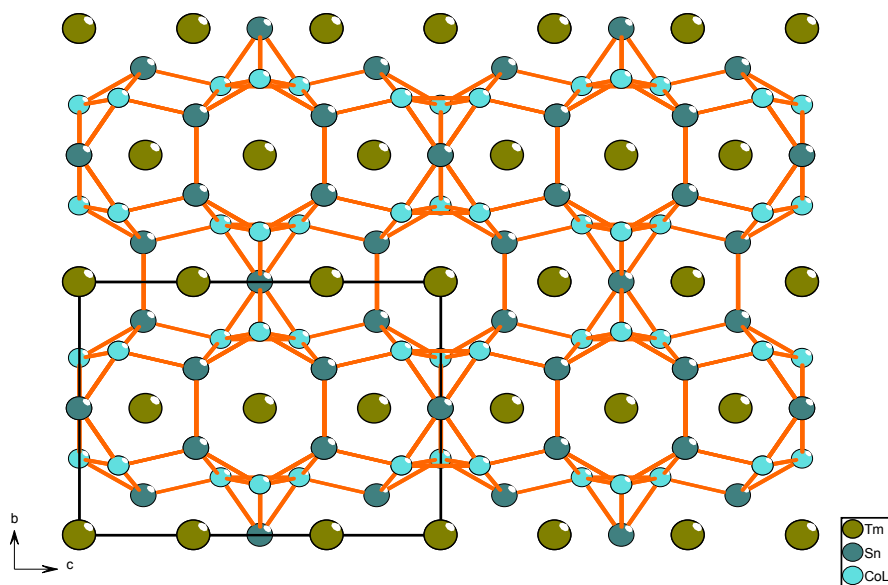
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
TM1	0,022(2)	0,019(1)	0,019(2)	0,00000	0,00000	0,00000
TM2	0,028(2)	0,018(2)	0,024(2)	0,00000	0,00000	0,00000
SN1	0,021(1)	0,014(2)	0,024(2)	0,00000	0,00000	0,002(9)
SN2	0,026(3)	0,014(3)	0,021(3)	0,00000	0,00000	0,00000

Рис. 1. Елементарна чарунка структури сполуки $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$ та координаційні багатогранники атомів.

Елементарна чарунка структури та координаційні багатогранники атомів приведені на рис. 1. Число сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Найбільші за розмірами атоми Tm укладені в 17- та 18-вершинники, які є псевдо-поліедрами Франка-Каспера. Один атом Sn укладений в кубооктаедр з КЧ = 13, другий атом Sn разом із статистичною сумішшю Co та Li знаходиться в оточенні 12 атомів сусідів у формі

спотвореного кубооктаедру (КЧ=12). У той же час оточення іншої статистичної суміші з атомів Co та Li є двошарковою тетрагональною антипризмою (КЧ = 8+2).

У структурі дослідженої сполуки атоми стануму та статистичних сумішей кобальту і літію утворюють сітку із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тулію, як це показано на рис. 2.

Рис. 2. Атомна сітка в структурі сполуки $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$.

Висновки

1. Методом монокристалу визначено кристалічну структуру тетравної сполуки $Tm_6Li_{0.56}Co_{11.44}Sn_{10}$, яка належить до структурного типу La_3Al_{11} (параметри чарунки $a=0,42723(1)$, $b=0,95942(4)$, $c=0,122703(5)$ нм).

2. Встановлено, що атоми стануму та статистичних сумішей кобальту і літію утворюють сітку

із центрованих гексагональних та пентагональних призм, які заповнені атомами тулію.

3. Виявлено, що атоми Tm укладені в 17- та 18-вершинники, які є псевдо-поліедрами Франка-Каспера. Один атом Sn укладений в кубооктаедр, другий атом Sn разом із статистичною сумішшю Co та Li знаходиться в оточенні 12 атомів сусідів у формі спотвореного кубооктаедру. Інша статистична суміш з атомів Co та Li є двошарковою тетрагональною антипризмою.

Література

1. M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met., 160, 197 (1990).
2. В.В. Павлюк, О.И. Бодак, В.К. Печарский, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 25 (7), 1145 (1989).
3. G. Bruzzone, M.L. Fornazini, R. Merlo, J. Less-Common Metals, 22 (3), 253 (1970).
4. В.М. Стел'махович, Р.В. Гуменюк, Ю.В. Куз'ма, J. Alloys Compd., 307, 218 (2000).
5. Yu.N. Grin, M. Ellner, K. Hiebl, P. Rogl, O.M. Sichevich, O.R. Myakush, J. Solid State Chemistry, 105, 399 (1993).
6. M.L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone, Acta Cryst., A61, 369 (2005).
7. І. Гайдук, М. Чихрій, Б. Стельмахович, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімічна, 52, 100 (2011).
8. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for crystal structure refinement (University of Göttingen, Germany, 1997).

Стецьків Андрій Остапович – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

Павлюк Володимир Васильович – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.