

УДК 548.736.4

¹Стецьків А.О., д.х.н., проф.; ²Павлюк В.В., д.х.н., проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕТРАРНОЇ СПОЛУКИ $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) МЕТОДОМ МОНОКРИСТАЛУ

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, 76018 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: andrijstetskiy69@gmail.com²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Рідкісноземельні метали зараз набули широкого використання у інноваційних високотехнологічних виробництвах і є сировиною, яка має стратегічне значення. Вивчення рідкісноземельних металів, їхніх сплавів і сполук має велике теоретичне і практичне значення, оскільки матеріали на їх основі мають цілий ряд цінних властивостей, що призводить до їх широкого застосування в сучасній техніці. Сплави Натрію в хімічній промисловості використовують для отримання цілого ряду сполук, в металургійній промисловості – в якості відновника, в атомній енергетиці – в якості теплоносія. Дана робота присвячена систематичному вивченню фазових рівноваг у чотирьохкомпонентній системі Tb–Na–Zn–Sn. Для синтезу сплавів із Натрієм шматочки чистих металів з певним стехіометричним складом пресували в таблетки, які були укладені в танталовий тигель і поміщені в печі опору з температурним контролером. Масиви рентгенівських дифракційних даних для зразку складу $Tb_{30}Na_{5}Sn_{65}$ отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (Мо $K\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор, ω - метод сканування). Досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) (структурний тип $ZrSi_2$, просторова група *Smm*, символ Пірсона *oS12*) і встановлено параметри ґратки. Виявлено існування ізоструктурних фаз складу $R_{1-x}Na_xSn_2$, які утворюються з іншими рідкісноземельними металами (Gd, Ho, Dy, Er, Tm).

Ключові слова: рідкісноземельні метали; натрій; інтерметалічні сполуки; рентгеноструктурний аналіз; кристалічна структура; монокристал.

Вступ

Останнім часом велика увага приділяється вивченню інтерметалічних сполук, які утворюються в багатокомпонентних системах внаслідок взаємодії елементів з різними електронними конфігураціями атомів і при цьому вирізняються цікавими властивостями. На відміну від систем з участю РЗМ, які інтенсивно вивчаються протягом останніх десятиліть, трьохкомпонентні системи з лужними металами є маловивченими. Чотирьохкомпонентні системи залишаються практично не вивченими, тому назріла необхідність їх більш докладного аналізу та узагальнення експериментальних результатів по діаграмах стану, кристалічних структурах і фізико-хімічних властивостях.

Слід зазначити, що дослідження зразків, до складу яких входить Натрій,

викликає серйозні труднощі через його надзвичайну хімічну активність. Його атоми мають на зовнішньому електронному шарі по одному електрону, який легко втрачають, будучи при цьому дуже сильним відновником.

Незважаючи на таку характеристику, Натрій широко використовують в якості речовини-відновника при виплавці Титану, Цирконію, Торію, Урану і інших металів; будівництві двигунів для авіаційної галузі; в якості модифікатора для створення різноманітних сплавів; в рідкому стані у суміші з Калієм застосовується як теплоносіє для реакторів на швидких нейтронах.

З огляду на вищенаведені факти, ми провели систематичне вивчення фазових рівноваг у чотирьохкомпонентній системі Tb–Na–Zn–Sn, яка містить у своєму складі s-, p-, d- та f-елементи і при цьому встановили

існування сполуки складу $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$), результати дослідження якої наведено в даній роботі.

Подвійні системи Na-Sn [1-3] та Tb-Sn [4] вивчені достатньо добре. Для них побудовані діаграми стану та визначено кристалічні структури більшості знайдених сполук. В бінарній системі Na-Sn утворюються вісім інтерметалічних сполук: $\sim Na_{15}Sn_4$ або Na_4Sn [5], Na_3Sn , Na_9Sn_4 або Na_2Sn [5], $NaSn$, яка має поліморфне перетворення при температурі 483 °C, $NaSn_2$, $NaSn_3$, $NaSn_4$ та $NaSn_6$. Дві з них, Na_9Sn_4 (Na_2Sn) і $NaSn$, плавляться конгруентно при температурах 478 та 578 °C відповідно.

У подвійній системі Tb-Sn утворюється цілий ряд станідів: Tb_5Sn_4 , Tb_5Sn_3 , Tb_3Sn_7 , $Tb_{11}Sn_{10}$, $TbSn_3$, $TbSn$, Tb_4Sn_5 та $TbSn_2$. Сполука Tb_5Sn_3 плавиться конгруентно при температурі 1850 °C. Станіди Tb_5Sn_4 і $Tb_{11}Sn_{10}$ утворюються за допомогою перитектичних реакцій при 1710 та 1590 °C відповідно. При температурі 1175 °C за перитектичною реакцією згідно даних цієї ж роботи утворюється фаза складу Tb_4Sn_5 , кристалічна структура якої не встановлена (як і для інтерметаліду $TbSn$).

Для сполуки $TbSn_3$ у статтях надається інформація про те, що вона кристалізується у кубічній сингонії в структурному типі $AuCu_3$, хоча автори [15, 16] дану речовину відносять до структурного типу $GdSn_{2,75}$. У роботах [20, 21] повідомляється про температурний поліморфізм фази Tb_3Sn_7 і утворення високотемпературної фази β - Tb_3Sn_7 із власним структурним типом.

Для системи Na-Zn за результатами термічного аналізу було побудовано діаграму стану [23], яка характеризується наявністю областю незмішуванності, протяжність якої становить 11-92 % (ат.) Zn. Встановлено існування сполуки складу $NaZn_{13}$, яка утворюється за синтектичною реакцією і має власний структурний тип.

Для подвійної системи Tb-Zn була побудована діаграма стану в роботі [25] за допомогою диференціального термічного аналізу, рентгенівської дифракції, оптичної та скануючої електронної мікроскопії. У системі також утворюється цілий ряд бінарних сполук, які кристалізуються у добре відомих структурних типах.

Кристаліграфічні характеристики бінарних фаз вищезгаданих систем наведено в табл. 1 (тут і далі СТ – структурний тип, СП – символ Пірсона, ПГ – просторова група).

Експериментальна частина

Зразки для досліджень масою 1 г синтезували з компактних металів наступної чистоти: Tb з вмістом основного компоненту не менше 0,998 мас. частки, Na – 0,9997 мас. частки, Zn та Sn – 0,9999 мас. частки.

В залежності від хімічної активності компонентів для їх синтезу були використані різні методи. Зокрема, сплави, які не містили Натрію, або його вміст був незначним, виготовляли шляхом сплавлення шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджувальному поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону при тиску 0,6 атм. Зважування проводили на технічних терезах з точністю $\pm 0,01$ г. Контроль складу сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву. Якщо втрати при плавлі не перевищували 1 % – склад сплаву приймали рівним розрахованому складу шихти.

Для синтезу сплавів із Натрієм шматочки чистих металів з певним стехіометричним складом пресували в таблетки, які були укладені в танталовий тигель і поміщені в печі опору з температурним контролером. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 400 °C дорівнювала 5 °C в хвилину. При цій температурі сплави витримували протягом двох днів, а потім температуру підвищували від 400 °C до 800 °C протягом 1 години. Отримані зразки відпалювали при цій же температурі протягом 8 годин. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого.

Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 200 °C протягом 480 годин. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Термічну обробку проводили в муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури (точність ± 5 °C). Відпалений сплав загартували в холодному маслі. Контроль гомогенності і рівноважності зразку здійснювався рентгенографічно та мікροструктурно.

Таблиця 1. Кристалічна структура сполук систем Na-Sn, Tb-Sn, Na-Zn та Tb-Zn.

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм			Літ-ра
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Na ₁₅ Sn ₄	Cu ₁₅ Si ₄	cI76	<i>I43d</i>	1,314(2)	1,314(2)	1,314(2)	2
Na ₉ Sn ₄	Li ₉ Ge ₄	oS52	<i>Cmcm</i>	0,542(1)	0,939(2)	2,962(6)	2
Na ₅ Sn ₁₃	Na ₅ Sn ₁₃	oS288	<i>Cmcm</i>	0,8979(1)	1,9448(6)	5,043(2)	6
Na ₇ Sn ₁₂	Na ₇ Sn ₁₂	mP78	<i>P12/c1</i>	1,3375(3)	0,9329(2) $\beta = 90,15^\circ$	1,7976(4)	7
Na _{3,7} Sn	Na _{3,7} Sn	oP40	<i>Pnma</i>	0,982(2)	0,557(1)	2,279(4)	8
NaSn(HT)	NaPb	tI64	<i>I4/acd</i>	1,0475(1)	1,0475(1)	1,7412(2)	9, 10
Na ₅ Sn ₂	Li ₅ Sn ₂	hR21	<i>R-3m h</i>	0,5416	0,5416	2,2377	11
NaSn ₂	NaSn ₂	mS48	<i>C12/m1</i>	1,33916	0,688541 $\beta = 102,5^\circ$	1,54889	12
Tb ₅ Sn ₄	Sm ₅ Ge ₄	oP36	<i>Pnma</i>	0,8010	1,5410	0,8141	17
Tb ₅ Sn ₃	Mn ₅ Si ₃	hP16	<i>P6₃/mcm</i>	0,8937(2)	0,8937(2)	0,6531(3)	18, 19
α -Tb ₃ Sn ₇	Tb ₃ Sn ₇	oS28	<i>Cmmm</i>	0,4363	2,6347	0,4441	16
β -Tb ₃ Sn ₇	власний	...	<i>Pmmm</i>	0,4335(1)	0,4425(1)	2,6700(9)	20, 21
Tb ₁₁ Sn ₁₀	Ho ₁₁ Ge ₁₀	tI84	<i>I4/mmm</i>	1,160	1,160	1,700	4
TbSn ₃	AuCu ₃	cP4	<i>Pm3m</i>	0,4661(2)	0,4661(2)	0,4661(2)	13, 14
TbSn ₃	GdSn _{2,75}	oS16	<i>Amm2</i>	0,4413(4)	0,4377(8)	2,1937(9)	15, 16
TbSn ₂	ZrSi ₂	oS12	<i>Cmcm</i>	0,4404(2)	1,6301(5)	0,4307(2)	22
Tb ₄ Sn ₅	4
TbSn	4
NaZn ₁₃	NaZn ₁₃	cF112	<i>Fm-3c</i>	1,22836(3)	1,22836(3)	1,22836(3)	24
TbZn	CsCl	cP2	<i>Pm-3m</i>	0,3575	0,3575	0,3575	26
Tb ₃ Zn ₁₁	La ₃ Al ₁₁	oI28	<i>Immm</i>	0,4408	1,2989	0,8825	27
TbZn ₁₂	ThMn ₁₂	tI26	<i>I4/mmm</i>	0,8884(3)	0,8884(3)	0,5200(2)	28
Tb ₂ Zn ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	hP38	<i>P6₃/mmc</i>	0,8984(7)	0,8984(7)	0,8770(7)	29
Tb ₂ Zn ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	hR57	<i>R-3m h</i>	0,89787(4)	0,89787(4)	1,31482(7)	30
TbZn ₂	KHg ₂	oI12	<i>Imma</i>	0,4481(3)	0,7122(3)	0,7576(5)	31
Tb ₆ Zn ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	cF116	<i>Fm-3m</i>	1,269(1)	1,269(1)	1,269(1)	29
TbZn ₃	YZn ₃	oP16	<i>Pnma</i>	0,6690	0,4411	1,0104	27
Tb ₁₃ Zn ₅₈	Gd ₁₃ Zn ₅₈	hP142	<i>P6₃/mmc</i>	1,431	1,431	1,407	27

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків проводили за масивами експериментальних даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометру URD-6 (Cu $K\alpha$ -випромінювання). Для детальнішого вивчення кристалічної структури використовували масив даних, отриманих на дифрактометрі STOE STADI P (Cu $K\alpha_1$ -випромінювання) за кімнатної температури. Оскільки сплави були хімічно активними, то порошок поміщався у капіляр. Для з'ясування та підтвердження фазового складу приготованих зразків застосовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з

растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02.

У ході систематичного дослідження діаграми фазових рівноваг чотирьохкомпонентної системи Tb-Na-Zn-Sn із зразка складу Tb₃₀Na₅Sn₆₅ нам вдалося одержати монокристал, що мав неправильну пластинчасту форму. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до ромбічної сингонії. Масиви рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (Mo $K\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор, ω - метод сканування). Структуру визначили прямими

методами в просторовій групі $Cmcm$, з використанням комплексу програм SHELX – 97 [32]. Поправка на абсорбцію здійснювалася за допомогою програми DIFABS [33]. Можливі просторові групи вибиралися за допомогою програми ABSEN [34]. Експериментальні дані та результати уточнення методом монокристалу встановленої сполуки із структурою типу $ZrSi_2$ представлені у табл. 2.

Результати та обговорення

Результати розрахунків та уточнення кристалічної структури сполуки $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) підтвердили, що вона кристалізується в структурному типі $ZrSi_2$, де атоми Tb(Na) утворюють статистичну суміш і займають положення атомів Zr (проходить заміщення атомів Тербію на атоми Натрію), а

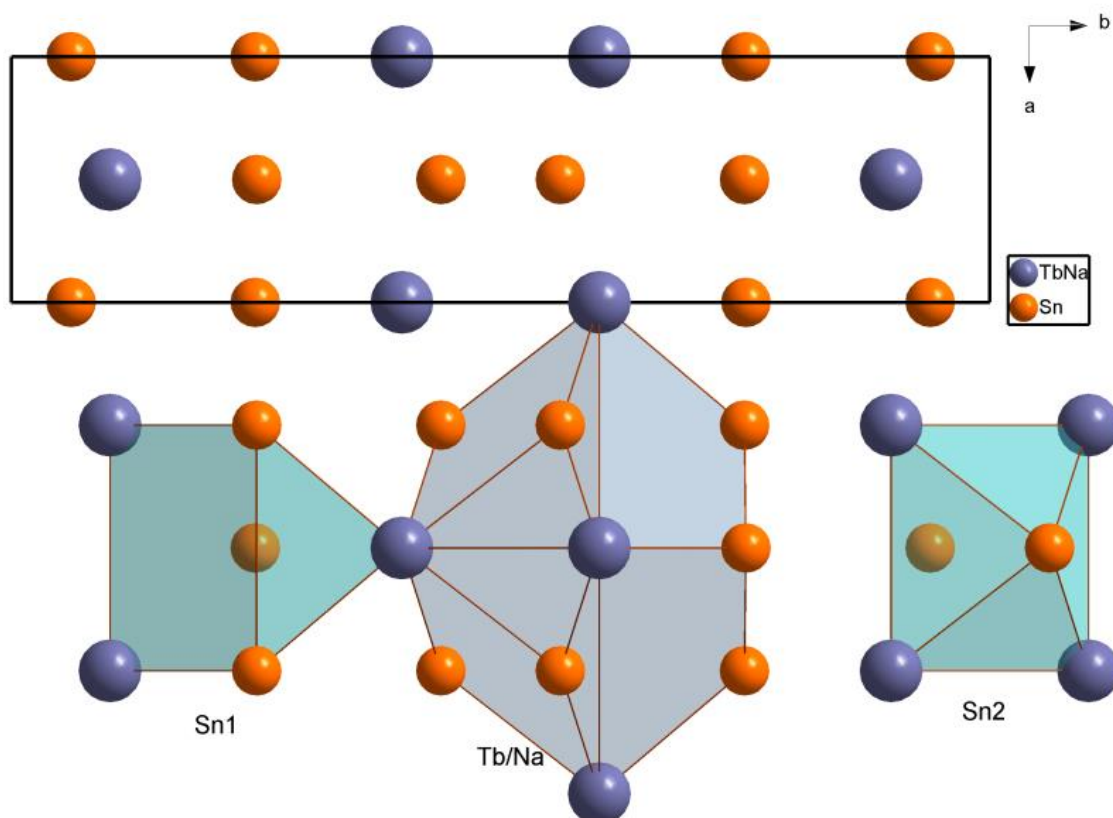
атоми Sn1 та Sn2 – відповідно положення атомів Si2 та Si1 (рис. 1).

Кількість сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Найбільші за розміром атоми рідкісноземельного металу (Tb) або лужного металу (Na) при утворенні статистичної суміші характеризуються координаційним числом (КЧ) 10 і їх атоми укладені у вигляді спотвореної чотирьохшпаклової тригональної призми. Координаційним поліедром для атома Sn1 є подвійна антитригональна призма з КЧ = 8. Для інших атомів олова (Sn2) координаційним многогранником у даній структурі є тригональна призма з КЧ = 6.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у дослідженому стані представлені в табл. 3., анізотропні параметри теплового коливання атомів – в табл. 4.

Таблиця 2. Деталі експерименту і результати уточнення методом монокристалу сполуки $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$)

Структурний тип	$ZrSi_2$
Симетрія	Ромбічна
Просторова група	$Cmcm$
Символ Пірсона	$oS12$
Параметри комірки:	
a , нм	0,4412(1)
b , нм	1,6314(2)
c , нм	0,4314(1)
V , нм ³	0,3105(4)
Z	4
Межі θ при зйомці кристалу (°)	4,80 ÷ 32,00
Межі $h k l$	$-6 \leq h \leq 6,$ $-20 \leq k \leq 20,$ $-4 \leq l \leq 4$
Загальна кількість рефлексів	1585
Незалежні рефлекси	297 ($R_{int} = 0,045$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	261 ($R_{sigma} = 0,027$)
Фактор добротності, S	1,24
$R(F) [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0481
$wR(F^2)$	0,0965

Рисунок 1. Проекція структури та $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0, 1$) та координаційні многогранники атомів

Таблиця 3. Атомні координати та параметри теплового коливання атомів

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	U_{iso} ($\text{нм}^2 \times 10$)	G
$Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0, 1$)						
Tb/Na	4c	0	0,096(1)	1/4	0,0102(2)	0,89(6)/0,11(6)
Sn1	4c	1/2	0,254(1)	1/4	0,0109(3)	1,00
Sn2	4c	1/2	0,064(3)	1/4	0,0114(2)	1,00

Таблиця 4. Анізотропні параметри теплового коливання атомів

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0, 1$)						
Tb/Na	0,0102(2)	0,0108(2)	0,0088(2)	0	0	0
Sn1	0,0109(3)	0,0114(2)	0,0095(3)	0	0	0
Sn2	0,0108(2)	0,0113(2)	0,0096(2)	0	0	0

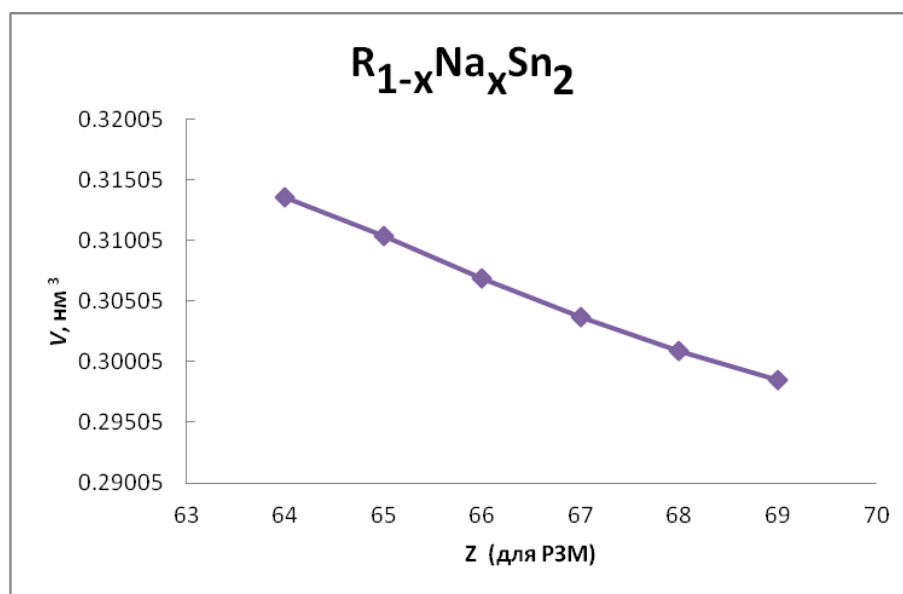
Найкоротші міжатомні відстані в сполуці $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x=0,1$) є типовими для інтерметалічних сполук і їх значення вказують на металічний тип зв'язку. Аналіз міжатомних віддалей засвідчує добру кореляцію цих значень із сумами атомних радіусів взаємодіючих компонентів.

Заміщення атомів Тербію атомами Натрію не перевищує 5 ат. %. Також нами встановлено цілий ряд ізоструктурних фаз

складу $R_{1-x}Na_xSn_2$, які утворюються з іншими рідкісноземельними металами (Gd, Ho, Dy, Er, Tm), уточнені періоди кристалічних решіток для яких приведено в табл. 5, а зміну об'єму їх елементарних комірок – на рис. 2.

Таблиця 5. Періоди кристалічних решіток ізоструктурних фаз $R_{1-x}Na_xSn_2$

Фаза	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³
Gd _{1-x} Na _x Sn ₂	0,4430(1)	1,6386(6)	0,4320(1)	0,3135(2)
Tb _{1-x} Na _x Sn ₂	0,44118(5)	1,6312(2)	0,43138(6)	0,31044(7)
Dy _{1-x} Na _x Sn ₂	0,4393(1)	1,6243(4)	0,4301(1)	0,3069(2)
Ho _{1-x} Na _x Sn ₂	0,4379(1)	1,6142(6)	0,4297(1)	0,3037(3)
Er _{1-x} Na _x Sn ₂	0,4361(1)	1,6079(4)	0,4292(1)	0,3009(2)
Tm _{1-x} Na _x Sn ₂	0,4348(1)	1,6011(5)	0,4288(1)	0,2985(3)

**Рисунок 2.** Зміна об'єму елементарних комірок ізоструктурних фаз $R_{1-x}Na_xSn_2$

Висновки

Таким чином, методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) (структурний тип $ZrSi_2$, просторова група $Cmct$, символ Пірсона $oS12$) за допомогою дифрактометру XCALIBUR (Мо $K\alpha$ -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Встановлено існування ізоструктурних фаз складу $R_{1-x}Na_xSn_2$, які утворюються з іншими рідкісноземельними металами (Gd, Ho, Dy, Er, Tm). Виявлено, що для них характерним є металічний зв'язок, про що свідчить аналіз міжатомних відстаней та значення функції електронної локалізації

Список використаних джерел

- Sangster J., Bale C. The Na-Sn (Sodium-Tin) System. *J Phys Equil and Diff.* 1998, 19, 76–81. DOI: 10.1007/s11669-006-5009-5.
- Muller W., Volk K. Die Strukturen der Phasen Na_9Sn_4 und $Na_{15}Sn_4$. *Z. Naturforschung B.* 1978, 33(3). 275–278. DOI: 10.1515/znb-1978-0305.

- Sangster, J., Bale, C.W. The Na-Sn (Sodium-Tin) system. *J. Phase Equilib.* 1998, 19, 76–81. DOI: 10.1361/105497198770342797
- Wang S.L., Su X.H., Li S.S., Fu C.Y., Guo Y.H., Huang Y.X., Xiang D.H., Wang C.P., Liu X.J. Thermodynamic optimizations of the Nd-Sn and Sn-Tb systems. *Calphad.* 2018, 60, 214–221. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.12.009
- Tamaki S., Ishiguro T., Takeda S. Thermodynamic properties of liquid Na-Sn alloys. *J. Physics F: Metal Physics.* 1982. 12(8), 1613–1624. DOI: 10.1088/0305-4608/12/8/008
- Vaughey J.T., Corbett J.D. Na_5Sn_{13} : A New Zintl Phase with a Complex Network Structure Constructed from Tin Pentagons. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4316–4320. DOI: 10.1021/ic9703181.
- Faessler T.F., Hoffmann S. Na_7Sn_{12} : A Binary Zintl Phase with a Two-Dimensional Covalently Bonded Tin Framework. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5474–5476. DOI: 10.1021/ic030148u.
- Muller W., Volk K. Die Struktur der Phase $Na_{3,7}Sn$ ($\approx Na_{15}Sn_4$). *Z. Naturforschung B.* 1975, 30(2), 494–496. DOI: 10.1515/znb-1975-7-805.
- Muller W., Volk K. Die Struktur des β -NaSn. *Z. Naturforschung B.* 1977, 2(6), 709–710. DOI: 10.1515/znb-1977-0624.

10. Grin Y., Baitinger M., Kniep R., Von Schnering H.G. Redetermination of the crystal structure of tetrasodium tetrahydro-tetrastannide, Na_4Sn_4 and tetrapotassium tetrahydro-tetrastannide, K_4Sn_4 . *Z. Kristallogr. (New Cryst. Struct.)* 1999, 214, 453–454. DOI: 10.1515/ncrs-1999-0426.
11. Baggetto L., Ganesh P., Meisner R.P., Unocic R.R., Jumas J.C. Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory. *J. Power Sources*. 2013, 234, 48–59. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.083.
12. Dubois F., Schreyer M.K., Fässler T.F. NaSn_2 : A novel binary Zintl phase with 2D polyanions of realgar-type units $[\text{Sn}_8]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 477–479. DOI: 10.1021/ic048770p.
13. Charvolin T., Blaise A., Bouillet M.N., Burret P., Fournier J.M., Larroque J., Rossat-Mignod J., Sanchez J.P. Magnetic and electrical properties of the heavy fermion compound NpSn_3 . *J. Magn. Magn. Mater.* 1994, 132(1-3), 46–54. DOI: 10.1016/0304-8853(94)90298-4.
14. Palenzona A., Cirafici S. The Gd-Sn (gadolinium-tin) system. *J. of Phase Equilibria*. 1991, 12(6), 690–695. DOI:10.1007/BF02645175.
15. Kim Junghwan, Jung In-Ho. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Sn-RE systems: Part II. Sn-RE system (RE=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). *Calphad*. 2016, 55 (2), 134–156. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.08.005
16. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). *J. Alloys Compd.* 1993, 201, 43–47. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90859-L.
17. Fornasini M.L., Merlo F., Bonino G.B. Composti di formula M_3Sn_9 e $\text{M}_{11}\text{Sn}_{10}$ formati dalle terre rare con lo stagno. *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1971, 50, 186–196.
18. Jeitschko W., Parthé E. D_{8h} Phases of the Rare Earth Elements with Tin and Lead. *Acta Crystallogr.* 1967, 22, 551–555. DOI: 10.1107/S0365110X67001112
19. Palenzona A., Merlo F., Bonino G.B. Sui composti di formula M_5X_3 formati dalle terre rare con lo Sn. *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1966, 60, 617–622.
20. Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Chumak I. Tb_3Sn_7 : polymorphism and crystal structure of high-temperature modification. *Acta Cryst. B*. 2013, 69, 527–533. DOI: 10.1107/S2052519213024378.
21. Ощাপовський І., Павлюк В. Системи {La, Tb}-Zn-{Sn, Pb}. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2015, 56(1), 53–61.
22. Iandelli A., Palenzona A., Bonino G.B. Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula MSn_2 . *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1966, 40(4), 623–628.
23. Cetin H., Ross R.G. The phase diagram of Na-Zn alloys. *J. of Phase Equilibria* 1991, 12(1), 6–9. DOI: 10.1007/BF02663664.
24. Schomaker D.P., Marsh R.E., Ewing F.J., Pauling L. Interatomic Distances and Atomic Valences in NaZn_{13} . *Acta Crystallogr.* 1952, 5, 637–644. DOI: 10.1107/S0365110X52001763.
25. Saccone A., Cardinale A.M., Delfino S., Ferro R. Binary phase diagrams of the rare earth metals with zinc: The Tb-Zn, Ho-Zn and Er-Zn systems. *Zeitschrift Metallkunde*. 2005, 96(12), 1369–1379. DOI: 10.3139/146.101187.
26. Pinto R.P., Amado M.M., Braga M.E., Sousa J.B., Morin P. Electrical and thermoelectric transport properties of RZn and RCd compounds (R= Tb, Gd, Nd, Pr). *J. Magn. Magn. Mater.* 1988, 72, 152–166. DOI: 10.1016/0304-8853(88)90183-7.
27. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. Rare-earth intermediate phases with Zinc. *J. Less-Common Met.* 1970, 22, 253–264. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90074-3.
28. Iandelli A., Palenzona A. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys. *J. Less-Common Met.* 1967, 12, 333–343. DOI: 10.1016/0022-5088(67)90001-X.
29. Zhu Z., Pelton A.D. Critical assessment and optimization of phase diagrams and thermodynamic properties of RE-Zn systems – Part II – Y-Zn, Eu-Zn, Gd-Zn, Tb-Zn, Dy-Zn, Ho-Zn, Er-Zn, Tm-Zn, Yb-Zn and Lu-Zn. *J. Alloys Compd.* 2015, 641, 261–271. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.02.227
30. Siegrist T., Le Page Y. Crystal chemistry of some $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type rare-earth-zinc phases. *J. Less-Common Met.* 1987, 127, 189–197. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90378-X.
31. Debray D., Sougi M., Mériel P. Magnetic Structures of CeZn_2 and TbZn_2 . *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 4325–4328. DOI: 10.1063/1.1677866.
32. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for crystalstructure refinement, SHELXS-97, Program for the resolution of crystal structures. *University of Göttingen. Germany.* 1997.
33. Walker N., Stewart O. Program DIFABS. *Acta Cryst. A*. 1983, 39, 158–160.
34. McArdle P. ABSEN – Systematic absences and space group possibilities. *J. Applied Cryst.* 1995, 28, 65–68.

Стаття надійшла до редакції:

RESEARCH OF THE TETRARY COMPOUND $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) BY SINGLE CRYSTAL METHOD

¹Stetskiv A., ²Pavlyuk V.

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

²Ivan Franko National University of Lviv,
Gladyshevskii Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

The crystal structure of the ternary phase $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) ($a = 0,4412(1)$, $b = 1,6314(2)$, $c = 0,4314(1)$ nm), which belongs to the $ZrSi_2$, просторова група, символ Пірсона) structure type (space group $Cmcm$, Pearson symbol $oS12$), was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR (Mo K_α -radiation). This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97.

For the synthesis of alloys with sodium, pieces of pure metals with a certain stoichiometric composition were pressed into tablets, which were placed in a tantalum crucible and placed in a resistance furnace with a temperature controller. The rate of heating from room temperature to 400 °C was equal to 5 °C per minute. At this temperature, the alloys were kept for two days, and then the temperature was increased from 400 °C to 800 °C for 1 hour. The obtained samples were annealed at the same temperature for 8 hours. The alloys were stored under a layer of indifferent oil, previously cleaned and dehydrated. Homogenizing annealing was carried out at a temperature of 200 °C for 480 hours.

The results of calculation and refinement of the crystal structure of compound $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$) shown, that it is isostructural to the structural type $ZrSi_2$, where Tb(Na) atoms form a statistical mixture and occupy the positions of Zr atoms, and Sn1 and Sn2 atoms occupy the positions of Si2 and Si1 atoms respectively.

The number of neighboring atoms correlates well with the size of the central atoms. The largest atoms of a rare earth metal (Tb) or an alkali metal (Na) when forming a statistical mixture are characterized by a coordination number of 10 and their atoms are arranged in the form of a distorted four-capped trigonal prism. The coordination polyhedron for the Sn1 atom is a double antitrigonal prism. For other tin atoms (Sn2), the coordination polyhedron in this structure is a trigonal prism. The shortest interatomic distances are typical for intermetallic compounds and their values indicate the metallic type of bond.

Key words: rare earth metals; sodium; intermetallic compounds; X-ray structural analysis; crystal structure; single crystal.

References

1. Sangster J., Bale C. The Na-Sn (Sodium-Tin) System. *J Phs Eqil and Diff.* 1998, 19, 76–81. DOI: 10.1007/s11669-006-5009-5.
2. Muller W., Volk K. Die Strukturen der Phasen Na_9Sn_4 und $Na_{15}Sn_4$. *Z. Naturforschung B.* 1978, 33(3). 275–278. DOI: 10.1515/ZNB-1978-0305
3. Sangster, J., Bale, C.W. The Na-Sn (Sodium-Tin) system. *J. Phase Equilib.* 1998, 19, 76–81. DOI: 10.1361/105497198770342797
4. Wang S.L., Su X.H., Li S.S., Fu C.Y., Guo Y.H., Huang Y.X., Xiang D.H., Wang C.P., Liu X.J. Thermodynamic optimizations of the Nd-Sn and Sn-Tb systems. *Calphad.* 2018, 60, 214–221. DOI:10.1016/j.calphad.2017.12.009
5. Tamaki S., Ishiguro T., Takeda S. Thermodynamic properties of liquid Na-Sn alloys. *J. Physics F: Metal Physics.* 1982. 12(8), 1613–1624. DOI: 10.1088/0305-4608/12/8/008
6. Vaughney J.T., Corbett J.D. Na_5Sn_{13} : A New Zintl Phase with a Complex Network Structure Constructed from Tin Pentagons. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4316–4320. DOI: 10.1021/1c9703181

7. Faessler T.F., Hoffmann S. $\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$: A Binary Zintl Phase with a Two-Dimensional Covalently Bonded Tin Framework. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5474–5476. DOI: 10.1021/ic030148u.
8. Muller W., Volk K. Die Struktur der Phase $\text{Na}_{3.7}\text{Sn}$ ($\approx\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$). *Z. Naturforschung B.* 1975, 30(2), 494–496. DOI: 10.1515/znb-1975-7-805.
9. Muller W., Volk K. Die Struktur des $\beta\text{-NaSn}$. *Z. Naturforschung B.* 1977, 32(6), 709–710. DOI: 10.1515/znb-1977-0624.
10. Grin Y., Baitinger M., Kniep R., Von Schnering H.G. Redetermination of the crystal structure of tetrasodium tetrahedro- tetrastannide, Na_4Sn_4 and tetrapotassium tetrahedro-tetrastannide, K_4Sn_4 . *Z. Kristallogr. (New Cryst. Struct.)*. 1999, 214, 453–454. DOI: 10.1515/ncrs-1999-0426.
11. Baggetto L., Ganesh P., Meisner R.P., Unocic R.R., Jumas J.C. Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory. *J. Power Sources.* 2013, 234, 48–59. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.083.
12. Dubois F., Schreyer M.K., Fässler T.F. NaN_2 : A novel binary Zintl phase with 2D polyanions of realgar-type units $[\text{Sn}_8]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 477–479. DOI: 10.1021/ic048770p.
13. Charvolin T., Blaise A., Bouillet M.N., Burlet P., Fournier J.M., Larroque J., Rossat-Mignod J., Sanchez J.P. Magnetic and electrical properties of the heavy fermion compound NpSn_3 . *J. Magn. Mater.* 1994, 132(1-3), 46–54. DOI: 10.1016/0304-8853(94)90298-4.
14. Palenzona A., Cirafici S. The Gd-Sn (gadolinium-tin) system. *J. of Phase Equilibria.* 1991, 12(6), 690–695. DOI:10.1007/BF02645175.
15. Kim Junghwan, Jung In-Ho. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Sn–RE systems: Part II. Sn–RE system (RE=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). *Calphad.* 2016, 55 (2), 134–156. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.08.005
16. Palenzona A., Manfrinetti P. The tin-rich side of the rare earth-tin systems (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y). *J. Alloys Compd.* 1993, 201, 43–47. DOI: 10.1016/0925-8388(93)90859-L.
17. Fornasini M.L., Merlo F., Bonino G.B. Composti di formula M_3Sn_1 e $\text{M}_{11}\text{Sn}_{10}$ formati dalle terre rare con lo stagno. *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1971, 50, 186–196.
18. Jeitschko W., Parthé E. D_{8h} Phases of the Rare Earth Elements with Tin and Lead. *Acta Crystallogr.* 1967, 22, 551–555. DOI: 10.1107/S0365110X67001112
19. Palenzona A., Merlo F., Bonino G.B. Sui composti di formula M_5X_3 formati dalle terre rare con lo Sn. *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1966, 60, 617–622.
20. Oshchapovsky I., Pavlyuk V., Chumak I. Tb_3Sn_7 : polymorphism and crystal structure of high-temperature modification. *Acta Cryst. B.* 2013, 69, 527–533. DOI: 10.1107/S2052519213024378.
21. Oshchapovskiy I., Pavliuk V. Systemy {La, Tb}-Zn-{Sn, Pb}. *Visnyk Lviv. un-tu. Seriya khim.* 2015, 56(1), 53–61.
22. Iandelli A., Palenzona A., Bonino G.B. Sulla struttura dei composti intermetallici delle terre rare di formula MSn_2 . *Atti Accad. Naz. Lincei (Cl. Sci. Fis.) Mat. Nat., Rend.* 1966, 40(4), 623–628.
23. Cetin H., Ross R.G. The phase diagram of Na-Zn alloys. *J. of Phase Equilibria* 1991, 12(1), 6–9. DOI: 10.1007/BF02663664.
24. Schomaker D.P., Marsh R.E., Ewing F.J., Pauling L. Interatomic Distances and Atomic Valences in NaZn_{13} . *Acta Crystallogr.* 1952, 5, 637–644. DOI: 10.1107/S0365110X52001763.
25. Saccone A., Cardinale A.M., Delfino S., Ferro R. Binary phase diagrams of the rare earth metals with zinc: The Tb-Zn, Ho-Zn and Er-Zn systems. *Zeitschrift Metallkunde.* 2005, 96(12), 1369–1379. DOI: 10.3139/146.101187.
26. Pinto R.P., Amado M.M., Braga M.E., Sousa J.B., Morin P. Electrical and thermoelectric transport properties of RZn and RCd compounds (R= Tb, Gd, Nd, Pr). *J. Magn. Mater.* 1988, 72, 152–166. DOI: 10.1016/0304-8853(88)90183-7.
27. Bruzzone G., Fornasini M.L., Merlo F. Rare-earth intermediate phases with Zinc. *J. Less-Common Met.* 1970, 22, 253–264. DOI: 10.1016/0022-5088(70)90074-3.
28. Iandelli A., Palenzona A. Zinc-rich phases of the rare-earth-zinc alloys. *J. Less-Common Met.* 1967, 12, 333–343. DOI: 10.1016/0022-5088(67)90001-X.
29. Zhu Z., Pelton A.D. Critical assessment and optimization of phase diagrams and thermodynamic properties of RE–Zn systems – Part II – Y–Zn, Eu–Zn, Gd–Zn, Tb–Zn, Dy–Zn, Ho–Zn, Er–Zn, Tm–Zn, Yb–Zn and Lu–Zn. *J. Alloys Compd.* 2015, 641, 261–271. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.02.227

30. Siegrist T., Le Page Y. Crystal chemistry of some Th₂Zn₁₇-type rare-earth-zinc phases. *J. Less-Common Met.* 1987, 127, 189–197. DOI: 10.1016/0022-5088(87)90378-X.
31. Debray D., Sougi M., Mériel P. Magnetic Structures of CeZn₂ and TbZn₂. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 4325–4328. DOI: 10.1063/1.1677866.
32. Sheldrick G.M. SHELXL–97, Program for crystalstructure refinement, SHELXS–97, Program for the resolution of crystal structures. *University of Göttingen. Germany.* 1997.
33. Walker N., Stewart O. Program DIFABS. *Acta Cryst. A.* 1983, 39, 158–160.
34. McArdle P. ABSEN – Systematic absences and space group possibilities. *J. Applied Cryst.* 1995, 28, 65–68.