

твердого комплексу максимум смуги переходу $T_1 \rightarrow S_0$ спостерігається при 22070 cm^{-1} [2], тобто значення енергії T_1 найточніше прогнозує метод CISD/PM7. Таким чином, триплетні рівні PMAS за енергією лежать вище випромінювальних рівнів більшості іонів лантанідів, що робить можливим внутрішньо-молекулярне перенесення енергії з ліганду на метал.

Список використаних джерел:

1. Шовкова Г. В. Синтез, будова та властивості комплексів кобальту (II), нікелю (II) та міді (II) з N-(фосфометил)аміноянтарною кислотою: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – К., 2015. – 161 с.
2. Трунова Е. К., Русакова Н. В., Бережницкая А. С., Смола С. С., Снурикова О. В., Макотрик Т. А. // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77. – № 12. – С. 67–73.
3. Stewart J. J. P. MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, 2012. – Режим доступу: <http://OpenMOPAC.net>
4. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13. – P. 1173–1213.
5. Řezáč J., Hobza P. // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – Vol. 8. – P. 141–151.
6. Stewart J. J. P. // J. Mol. Model. – 2013. – Vol. 19. – P. 1–32.
7. Klamt A., Schümann G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1993. – P. 799–805.

Стецьків А.О.

*кандидат хімічних наук, доцент,
завідувач кафедри,*

Івано-Франківський національний медичний університет

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО СТАНІДУ Nd_4NaSn_4

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 рідкісноземельних металів (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 вивчались. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [5-7]. Кристалічна структура всіх вищезгаданих сполук систем РЗМ–Na–Sn досліджена методом монокристалу.

Метою нашої роботи було продовження дослідження взаємодії компонентів у системі Nd–Na–Sn та вивчення кристалічної структури нової одержаної сполуки складу Nd_4NaSn_4 .

Сплави виготовляли у два етапи, використовуючи для синтезу метали наступної чистоти: натрій – 0,9997, Nd > 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 запаятий, 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 $\pm 5^\circ\text{C}$. 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 порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK_α -випромінювання).

Монокристал правильної призматичної форми відібрали зі зразків складу $\text{Nd}_{45}\text{Na}_{10}\text{Sn}_{45}$. Масив рентгенівських 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 $Pnma$, з використанням комплексу програм SHELX – 97 [8].

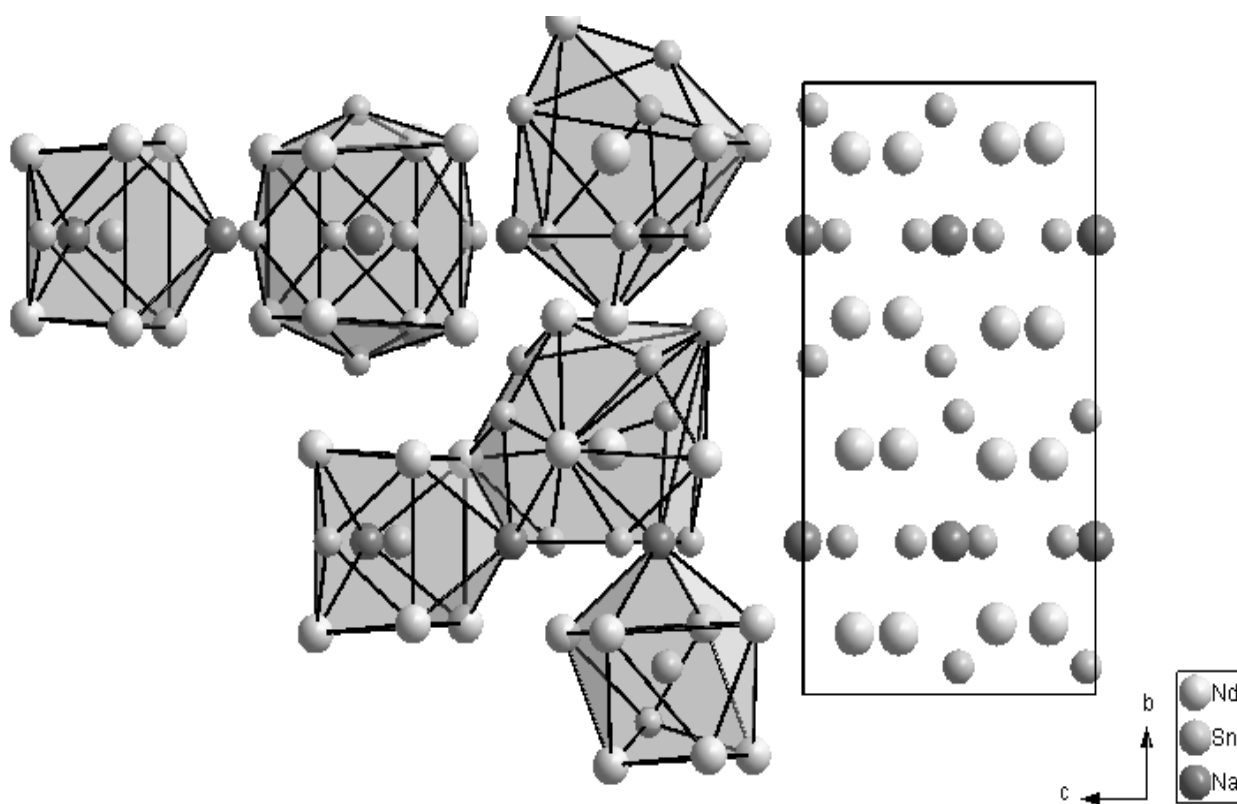


Рис. 1. Елементарна комірка структури та координаційні многогранники атомів сполуки Nd_4NaSn_4

Отримані результати показують, що сполука Nd_4NaSn_4 належить до структурного типу Tm_4LiGe_4 (просторова група $Pnma$, символ Пірсона $oP36$). Параметри комірки приймають наступні значення: $a = 0,8212(1)$ нм, $b = 1,5872(2)$ нм, $c = 0,8302(1)$ нм.

Результати 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).

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 – ромбододекаедр. Міжатомні віддалі у даному стані приймають допустимі для інтерметалідів значення.

Список використаних джерел:

1. Павлюк В.В., Бодак О.И., Заводник В.Е. Кристаллическая структура соединений R_4LiGe_4 (R=Y, Gd, Er, Tm, Lu) // Докл. АН УССР. Серия Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1990. – № 12. – С. 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. – Т. 25, № 7. – С. 1145-1148.
3. Pavlyuk V., Stetskiv A., Rożdżyńska-Kielbik B. The isothermal section of the phase diagram of Li–La–Ge ternary system at 400°C // Intermetallics. – 2013. – Vol. 43. – P. 29–37.
4. Makongo J.P.A., Nian-Tzu Suen, Shengping Guo. The RELi_xSn_2 (RE=La–Nd, Sm, and Gd; $0 \leq x < 1$) series revisited. Synthesis, crystal chemistry, and magnetic susceptibilities // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – Vol.211 – P. 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 Na_8BaSn_6 , Na_8BaSn_6 , and Na_8EuSn_6 // Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 43(20). – P. 6490-6494.
6. 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.
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.- Vol. 119. – P. 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 R–Li–Ge (R – rare earth element) systems // Intermetallics -2012. – Vol. 31 – P. 114–119.