

УДК 546:541.12.017

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ СПОЛУК $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ ТА $Cs_3Bi_2I_9$: МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, хімічний факультет,
НДІ фізики і хімії твердого тіла, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Розроблена Л. Полінгом і розвинута І.Д. Брауном модель зв'язкової валентності (МЗВ, в англійській літературі - "the bond valence model") [1-3] набула протягом останніх років загального визнання у структурній неорганічній хімії. Найбільш широко застосовується МЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією, а також для оцінки стійкості кристалічних структур [2,3]. МЗВ може використовуватись для кристалохімічного аналізу всіх сполук, в яких кожен з атомів формально визначається як "катион" чи "аніон" і відсутні хімічні зв'язки "катион—катион" та/або "аніон—аніон". Таким чином, до сполук, придатних до застосування МЗВ, належать більшість неорганічних солей, мінералів і керамічних матеріалів.

Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та лігандом. У стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення (відхилення, як правило, не перевищує 10%). Числове значення ЗВ (s_{ij}) у валентних одиницях (в.о.) для розгляданого хімічного зв'язку між атомами i та j координаційної сфери розраховується за формулою $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$, де r_{ij} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" рівна 0.37 Å). У

двох фундаментальних роботах [4,5] константи r_0 та b (параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі пар атомів (в обох роботах використано "універсальну константу" $b = 0.37$ Å).

З метою оцінки стійкості кристалічних структур досліджуваних нами протягом останніх років тернарних галогенідів $A_3B_2X_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; X – Br, I), ми здійснили спробу провести їх кристалохімічний аналіз з використанням МЗВ. З восьми вищезгаданих тернарних галогенідів структури лише трьох сполук ($Cs_3Bi_2Br_9$ [6], $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ [7]) досліджені з достатньою акуратністю й прецизійністю; відомості про кристалічні структури інших сполук $A_3B_2X_9$ (A – Rb, Cs; B – Sb, Bi; X – Br, I) не дозволяють визначити міжатомні відстані з необхідною для МЗВ точністю. Саме тому ми обмежились кристалохімічним аналізом сполук $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$.

Кристалохімічний аналіз тернарних галогенідів $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ складався з наступних етапів:

- аналітичного розрахунку параметрів ЗВ для іонних пар Sb^{3+}/I^- , Bi^{3+}/Br^- та Bi^{3+}/I^- [8-10] (через нестачу структурної інформації у роботі [4] ці іонні пари не розглядалися взагалі, а у [5] автори запропонували до використання загалом ненадійні "спільні" параметри ЗВ для пар катионів Sb^{3+} і Sb^{5+} , Bi^{3+} і Bi^{5+});
- розрахунку сум ЗВ для кожного кристалографічно незалежного атома в структурах $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$.

Таблиця 1. Суми ЗВ для атомів у структурах $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$

Сполука	Атом	Сума ЗВ	Відхилення, %
$Cs_3Bi_2Br_9$	Bi	3.253	+8
	Cs1	0.655	-34
	Cs2	0.730	-27
	Br1	0.987	-1
	Br2	0.944	-6
$Cs_3Sb_2I_9$	Sb	2.989	-0
	Cs1	0.716	-28
	Cs2	0.794	-21
	I1	0.893	-11
	I2	0.934	-7
$Cs_3Bi_2I_9$	Bi	3.212	+7
	Cs1	0.666	-33
	Cs2	0.716	-28
	I1	0.938	-6
	I2	0.951	-5

Для кристалохімічного аналізу тернарних сполук $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ за допомогою МЗВ необхідно знати величини параметрів ЗВ для іонних пар Cs^+/Br^- , Cs^+/I^- , Sb^{3+}/I^- , Bi^{3+}/Br^- та Bi^{3+}/I^- . Як вже зазначалось вище, до початку нашого дослідження відомості про надійні параметри ЗВ для іонних пар Sb^{3+}/I^- , Bi^{3+}/Br^- та Bi^{3+}/I^- були в науковій літературі відсутні. У той же час, для іонних пар Cs^+/Br^- і Cs^+/I^- параметри ЗВ прийнятної надійності опубліковані в роботі [5] (r_0 відповідно 2.95 Å і 3.18 Å для $b = 0.37$ Å).

Враховуючи вищесказане, за спеціально розробленою методикою [8-10] нами було розраховано величини параметрів ЗВ для кожної з іонних пар: $r_0 = 2.567$ Å та $b = 0.421$ Å для іонної пари Bi^{3+}/Br^- ; $r_0 = 2.712$ Å та $b = 0.418$ Å для Sb^{3+}/I^- ; $r_0 = 2.794$ Å та $b = 0.423$ Å для Bi^{3+}/I^- .

Для кожного з кристалохімічно нееквівалентних атомів у структурах $Cs_3Bi_2Br_9$ [6], $Cs_3Sb_2I_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ [7] були розраховані суми ЗВ. Одержані нами величини зібрані у Таблиці 1.

Аналіз Таблиці 1 свідчить, перш за все, про послаблення хімічної взаємодії між атомами цезію й атомами галогену (завеликі міжатомні відстані призводить до сильно занижених значень сум ЗВ для атомів цезію), що, очевидно, і є головною причиною досконалої спайності сполук $A_3B_2X_9$ – зв'язок

між шарами $\{AX_3\}$, характерними для всіх сполук згаданого типу, легко руйнується при механічній дії. Враховуючи структурні характеристики сполук $A_3B_2X_9$, можна зробити висновок про те, що головною причиною слабого зв'язку між атомами цезію і атомами галогену є стеричний (розмірний) фактор – суттєва різниця між розмірами іонів Cs^+ і Br^- (чи I^-) не дозволяє іонам галогену наблизитись до іонів цезію через взаємне відштовхування аніонів.

Дещо покращити результат можна, на нашу думку, вдосконаливши величини параметрів ЗВ для іонних пар Cs^+/Br^- і Cs^+/I^- . Однак, це вдосконалення вимагає окремого детального дослідження, що планується провести в майбутньому. У будь-якому випадку, значні відхилення розрахованих для атомів цезію сум ЗВ лежать далеко за межами ймовірної похибки, викликані недосконалістю "класичної" процедури визначення параметрів ЗВ [5].

Суми ЗВ для атомів галогену і стибію (бісмуту) близькі до числового значення формальної валентності. Однак, для структур бісмутових сполук спостерігаються дещо завищені значення сум ЗВ, розрахованих для атомів бісмуту. Цей факт можна пояснити, очевидно, частковою делокалізацією $6s^2$ неподільної пари електронів іонів Bi^{3+} і зростанням металічної складової хімічного зв'язку. стибій характеризується слабше вира-

женими металічними властивостями, і делокалізація $5s^2$ неподільної пари електронів іонів Sb^{3+} (і завищення суми ЗВ) у структурі $Cs_3Sb_2I_9$ не спостерігається.

Слід зазначити, що ефекти, пов'язані з частковою делокалізацією $6s^2$ неподільної пари електронів іонів Bi^{3+} , є імовірною причиною нереконструктивного фазового переходу сполук $Cs_3Bi_2Br_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$, що не заважає вирішувати їх високоякісні монокристали методом Бріджмена [11-13]. При підвищенні температури ступінь делокалізації $6s^2$ неподільної пари електронів у структурах $Cs_3Bi_2Br_9$ і $Cs_3Bi_2I_9$ може скачкоподібно змінюватись, супроводжуючись незначними термічними ефектами; однак ця зміна ступеня делокалізації не може призвести до значної перебудови структур, і симетрія структур зберігається. Втім, підтвердження чи спростування цієї гіпотези можливе лише після серії досліджень з використанням спеціального обладнання.

Література

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
2. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
3. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P.6858-6919.
4. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – P.244-247.
5. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P.192-197.
6. Lazarini F. Caesium Enneabromodibismuthate(III) // Acta Crystallogr. – 1977. – V.B33. – P.2961-2964.
7. Chabot B., Parthé E. $Cs_3Sb_2I_9$ and $Cs_3Bi_2I_9$ with the Hexagonal $Cs_3Cr_2Cl_9$ Structure Type // Acta Crystallogr. – 1978. – V.B34. – P.645-648.
8. Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю. Параметри зв'язкової валентності для іонних пар $Bi^{3+}/Br^-(I)$ // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2005. – Вип.14. – С.95-98.
9. Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю. Розрахунок довжини простих ковалентних зв'язків $Sb^{III}(Bi^{III})-Cl(Br,I)$: порівняльна характеристика різних методик // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. "Хімія". – 2006. – Вип.15. – С.21-23.
10. Стерчо І.П., Зубака О.В., Сідей В.І., Переш Є.Ю. Надійні параметри зв'язкової валентності для іонної пари Sb^{3+}/I^- // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. – Одесса, 4-7 сентября 2007 г. – С.670-671.
11. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система $CsI-BiI_3$, области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)I_9$ // Неорган. матер. – 1988. – Т.24, №11. – С.1899-1903.
12. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах $CsBr-Bi(Sb)Br_3$, получение и свойства образующихся соединений // Неорган. матер. – 1991. – Т.27, №3. – С.611-615.
13. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Кун А.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах $RbBr-Sb(Bi)Br_3$ и кристаллическая структура соединений типа $A_3B_2C_9$ (A – Rb,Cs; B – Sb,Bi; C – Br,I) // Неорган. матер. – 1993. – Т.29, №3. – С.410-413.

CRYSTAL-CHEMICAL ANALYSIS OF THE COMPOUNDS $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ AND $Cs_3Bi_2I_9$: THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I., Stercho I.P., Peresh E.Yu.

The crystal-chemical analysis has been performed for the compounds $Cs_3Bi_2Br_9$, $Cs_3Sb_2I_9$ and $Cs_3Bi_2I_9$ by using the bond valence model.