

УДК 548.3

ПАРАМЕТРИ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ІОННОЇ ПАРИ $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$

Сідей В.І., Штейфан А.Я.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла

Протягом останніх десятиріч *модель зв'язкової валентності* [МЗВ; *the bond valence model* (BVM)] набула загального визнання фахівців, що працюють в галузі структурної неорганічної хімії та мінералогії [1]. Найбільш широко МЗВ застосовується для перевірки коректності визначених кристалічних структур та для прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією [1].

Зв'язкова валентність [ЗВ; *bond valence* (BV)] визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок $A-X$ між центральним атомом A координаційної сфери $[AX_n]$ та лігандом X . Числове значення ЗВ, s_{AX} [виражене в т.з. *валентних одиницях* (в.о.); *valence units* (v.u.)], для хімічного зв'язку між атомами (іонами) A та X розглядається як функція довжини r_{AX} цього зв'язку; аналітична функція, що найчастіше застосовується для опису кореляції між s_{AX} і r_{AX} має вигляд

$$s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b], \quad (1)$$

де r_0 та b – емпірично встановлені для даної пари атомів (іонів) константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з *одинарним* зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа", рівна 0.37 Å) [1-3].

У надійно визначених стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з іонів близька до формального числового значення його ступеня окиснення (відхилення, як правило, не перевищує 10-15%); саме тому суттєве розходження між розрахованою сумою ЗВ і значенням ступеня окиснення може слугувати індикатором некоректності визначеної структури і/або значних внутрішніх напруг кристалічної ґратки [1].

У двох фундаментальних роботах [2, 3] константи r_0 та b (параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі пар іонів (в обох роботах використано "універсальну константу" $b = 0.37$ Å). Однак, як вже відмічалось нами раніше [4-9], для цілого ряду іонних пар використання вищезгаданої "універсальної константи" є не виправданим і призводить до неадекватної апроксимації кореляційної кривої "порядок (зв'язкова валентність) — довжина" хімічного зв'язку. Зокрема, для зв'язку $A-X$, де A – катіон з неподільною електронною парою s^2 , використання $b = 0.37$ Å часто призводить до хибної апроксимації згаданої кореляційної кривої за допомогою рівняння (1) і, як наслідок, до помилкових висновків щодо коректності та стійкості кристалічних структур за участю атомів (іонів) A і X .

Для кристалохімічного аналізу структур, утворених за участю іонів Sn^{2+} і Cl^- (такі структури представляють для нас певний науковий інтерес), ми потребували надійних параметрів ЗВ для іонної пари $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$. Однак у роботі [2] такі параметри відсутні, а параметри, опубліковані в роботі [3] ($r_0 = 2.36$ Å і $b = 0.37$ Å), демонструють дещо занижені значення й широкий розкид сум ЗВ (див. Таблицю 1).

З огляду на вищесказане, ми вирішили одержати параметри ЗВ для іонної пари $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$ самостійно.

Аналіз наукової літератури виявив *шість* надійно визначених координаційних сфер $[\text{Sn}(\text{II})\text{Cl}_n]$, придатних для розрахунків параметрів ЗВ (див. Таблицю 1).

У розрахунках параметрів ЗВ для іонної пари $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$ використовувались *дві* різні (в методологічному сенсі) схеми. Враховуючи широке застосування вищезгаданої "універсальної константи", в першій схемі ми зафіксували значення $b = 0.37$ Å й

оптимізували *єдиний* параметр r_0 . У другій схемі ми зафіксували значення параметру r_0 (як вже зазначалось вище, фізичний зміст цього параметру відповідає міжатомній відстані з *одинарним* зв'язком) на величині 2.335 Å, одержаній експериментально для молекули SnCl₂ [10], і оптимізували *єдиний* параметр b .

Беручи до уваги невелике число розглянутих координаційних сфер, ми вирішили визначити параметри ЗВ із прецизійністю 0.01 Å для b (за сприятливих умов цей параметр можна визначити з прецизійністю 0.001 Å) і 0.001 Å для r_0 . Межі координаційних сфер визначались як

найкоротша віддаль між центральним катіоном розглядуваної сфери та іншим катіоном, присутнім у структурі. Всі розрахунки проведено з використанням спеціальної програми, написаної на BASIC; всі числові величини були взяті з подвійною прецизійністю.

Використовуючи дві вищезгадані схеми розрахунків, ми одержали такі набори параметрів ЗВ: $r_0 = 2.387$ Å і $b = 0.37$ Å (з першої схеми); $r_0 = 2.335$ Å і $b = 0.43$ Å (з другої схеми). Надійність одержаних параметрів ілюструється в Таблиці 1 для кожної розглянутої координаційної сфери [Sn(II)Cl_n].

Таблиця 1. Суми ЗВ, розраховані для координаційних сфер [Sn(II)Cl_n] з використанням різних наборів параметрів r_0 і b

Сполука	Коорд. сфера	Сума ЗВ (в.о.)		
		$r_0 = 2.36$ Å; $b = 0.37$ Å [3]	$r_0 = 2.387$ Å; $b = 0.37$ Å	$r_0 = 2.335$ Å; $b = 0.43$ Å
[Co(NH ₃) ₆](SnCl ₄)Cl [11]	[SnCl ₅]	2.016 [+1%]	2.169 [+8%]	2.089 [+4%]
CsSnCl ₃ [12]	[SnCl ₆]	2.108 [+5%]	2.268 [+13%]	2.180 [+9%]
SnCl ₂ [13]	[SnCl ₉]	1.594 [-20%]	1.715 [-14%]	1.837 [-8%]
NaSn ₂ Cl ₅ [14]	[SnCl ₈]	1.736 [-13%]	1.868 [-6%]	1.925 [-4%]
	[SnCl ₉]	1.926 [-4%]	2.072 [+4%]	2.082 [+4%]
CsSn ₂ Cl ₅ [15]	[SnCl ₈]	1.762 [-12%]	1.896 [-5%]	1.956 [-2%]
Середні значення		1.86(19) [-7%]	2.00(21) [-0%]	2.01(13) [+1%]

Аналіз Таблиці 1 засвідчує, що параметри ЗВ, опубліковані в роботі [3] (тобто $r_0 = 2.36$ Å і $b = 0.37$ Å), демонструють *занижені* значення сум ЗВ, тоді як параметри r_0 і b , розраховані в цій нашій роботі, дають очікувані середні значення сум ЗВ ~2 в.о. Вочевидь, головною причиною невисокої надійності параметрів ЗВ, запропонованих у [3], є той факт, що ці параметри авторами не розраховувались із експериментально одержаних кристалічних структур, а були екстрапольовані з використанням деяких знайдених кореляційних залежностей.

Обидва набори параметрів ЗВ, одержані в цій нашій роботі, демонструють надійність і можуть бути рекомендовані до

застосування в рутинному кристалохімічному аналізі структур, що містять координаційні сфери [Sn(II)Cl_n]; однак набір параметрів $r_0 = 2.335$ Å і $b = 0.43$ Å є, на нашу думку, пріоритетним, оскільки саме цей набір адекватно відображає фізичний зміст параметру r_0 (див. вище) і дає набагато менший розкид сум ЗВ. У той же час, параметри ЗВ, що базуються на використанні "універсальної константи" $b = 0.37$ Å, застосовуються в цілому ряді розрахункових кристалохімічних комп'ютерних програм без можливості задавати альтернативні значення параметру b ; для таких випадків можна рекомендувати набір параметрів $r_0 = 2.387$ Å і $b = 0.37$ Å.

Насамкінець слід наголосити, що параметри $r_0 = 2.387 \text{ \AA}$ і $b = 0.37 \text{ \AA}$ ігнорують молекулярну геометрію SnCl_2 і тому придатні лише для аналізу кристалічних структур, тоді як параметри $r_0 = 2.335 \text{ \AA}$ і $b = 0.43 \text{ \AA}$, що враховують молекулярну геометрію SnCl_2 , можна використовувати також для аналізу молекулярних структур з хімічним зв'язком $\text{Sn(II)} - \text{Cl}$.

Варто принагідно зауважити, що параметр $r_0 = 2.335 \text{ \AA}$, на котрому базується найбільш надійний набір параметрів ЗВ (тобто $r_0 = 2.335 \text{ \AA}$ і $b = 0.43 \text{ \AA}$), з хорошою точністю відтворюється в низці квантово-хімічних розрахунків молекулярної геометрії SnCl_2 , що також може свідчити на користь застосування саме цього набору параметрів. Так, зокрема, проведені нами напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки за допомогою програми MOPAC-7 [16] (метод РМЗ, обмежена функція Хартрі-Фока, стандартна схема мінімізації енергії) дають довжину одинарного зв'язку $\text{Sn(II)} - \text{Cl}$ $r_0 = 2.34 \text{ \AA}$, що відрізняється від величини, одержаної експериментально, лише на $\sim 0.2\%$.

Література

1. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
2. 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.
3. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P. 192-197.
4. Sidey V. Accurate bond-valence parameters for the $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ ion pair // Acta Crystallogr. – 2006. – V.B62. – P. 949-951.
5. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair // Acta Crystallogr. – 2008. – V.B64. – P. 515-518.
6. Sidey V.I., Milyan P.M., Semrad O.O., Solomon A.M. X-ray powder diffraction studies and bond-valence analysis of $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ // J. Alloys Compd. – 2008. – V.457. – P. 480-484.
7. Sidey V. Alternative presentation of the Brown–Wu bond-valence parameters for some s^2 cation/ O^{2-} ion pairs // Acta Crystallogr. – 2009. – V.B65. – P. 99-101.
8. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. Addendum // Acta Crystallogr. – 2009. – V.B65. – P. 401-402.
9. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair // Acta Crystallogr. – 2010. – V.B66. – P. 307-314.
10. Hargittai M. Molecular structure of metal halides // Chem. Rev. – 2000. – V.100. – P. 2233-2301.
11. Haupt H.J., Huber F., Preut H. Darstellung und Kristallstruktur von Hexamminkobalt(III)-tetrachlorostannat(II)-chloride $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)(\text{SnCl}_4)\text{Cl}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – Bd.422. – S. 97-103.
12. Poulsen F.R., Rasmussen S.E. Crystal structure and phase transition of cesium trichlorostannate (II) // Acta Chem. Scand. – 1970. – V.24. – P. 150-156.
13. Van den Berg J.M. The crystal structure of SnCl_2 // Acta Crystallogr. – 1961. – V.14. – P.1002-1003.
14. Zhang Z., Lutz H.D. Synthesis and crystal structure of orthorhombic NaSn_2Cl_5 : a new type of AB_2X_5 compound // J. Solid State Chem. – 1995. – V.115. – P. 158-164.
15. Abrahams I., Demetriou D.Z., Kroemer R.T., Taylor H., Motevalli M. Evidence for cluster orbital formation in CsSn_2X_5 compounds ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) // J. Solid State Chem. – 2001. – V.160. – P.382-387.
16. Stewart J.J.P. MOPAC – A semiempirical molecular-orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – V.4. – P. 1-45.

THE BOND VALENCE PARAMETERS FOR THE $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$ ION PAIR

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

Using the two methodologically different calculation schemes, the two sets of bond valence parameters ($r_0 = 2.387 \text{ \AA}$ and $b = 0.37 \text{ \AA}$; $r_0 = 2.335 \text{ \AA}$ and $b = 0.43 \text{ \AA}$) have been determined for the $\text{Sn}^{2+}/\text{Cl}^-$ ion pair from the set of accurately determined coordination shells $[\text{Sn(II)Cl}_n]$. Reliability of the bond valence parameters obtained have been illustrated and discussed.