

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

## КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ $[P_2S_6]^{4-}$ : МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylsidey@hotmail.com

Нещодавно, в рамках сучасної моделі зв'язкової валентності (МЗВ) [1-4], ми дослідили й апроксимували кореляційну залежність між зв'язковою валентністю ( $s$ ) та довжиною хімічного зв'язку ( $d$ ) для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$  [5]. Зв'язкова валентність (ЗВ) в МЗВ визначається як частина "класичної" валентності [в більш сучасному трактуванні: кількість (чи фракція) електронних пар (електронної пари) Льюїса], що припадає на конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери та протилежно зарядженим лігандом. Числове значення ЗВ ( $s_{AX}$ ) [виражене у валентних одиницях (в.о.)] для хімічного зв'язку  $A-X$  координаційної сфери  $[AX_n]$  зазвичай розраховується за формулою (1), де  $d_{AX}$  – міжатомна відстань між  $A$  та  $X$ ,  $r_0$  і  $b$  – емпірично встановлені для конкретної іонної пари  $A/X$  константи (параметри ЗВ), величини яких залежать від природи атомів (іонів)  $A$  і  $X$ .

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

Величини ( $r_0$ ;  $b$ ) розраховуються таким чином, щоб суми ЗВ для центральних атомів  $A$  у вибірці надійно визначених стійких впорядкованих координаційних сфер  $[AX_n]$  були максимально близькими до очікуваного ступеня окиснення [1-4]. Одержані таким чином параметри ЗВ широко застосовуються для верифікації структурних моделей шляхом співставлення розрахованих величин сум ЗВ ( $S_A$ ) зі ступенями окиснення ( $V_A$ ). Для надійно визначених стійких впорядкованих структур, різниці між  $V_A$  і  $S_A$  зазвичай не перевищують 10%; більші відхилення можуть свідчити (за умови використання надійних параметрів ЗВ) про нестійкість досліджуваної структури і/або про низьку достовірність структурної моделі.

Для цілої низки іонних пар, кореляційні криві  $s-d$  яких існують у відносно вузьких

діапазонах  $s$  і  $d$  (як правило, у кристалічних структурах такі пари формують однотипні координаційні сфери), зручно зафіксувати величину параметру  $b = 0.37 \text{ \AA}$  і уточнювати лише параметр  $r_0$  [1-4]; і саме такий підхід було використано нами при визначенні параметрів ЗВ ( $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) для іонної пари  $P^{5+}/S^{2-}$ , що формує виключно тетраедри  $[PS_4]$  з  $s \approx 5/4$  в.о. [5].

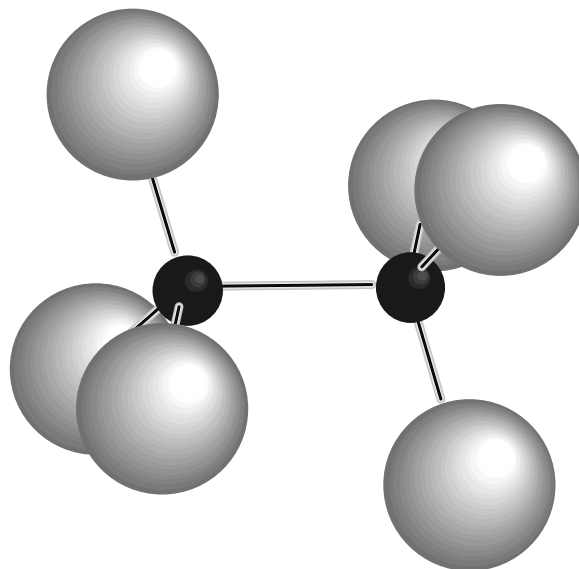


Рис. 1. Атомна структура типового аніону  $[P_2S_6]^{4-}$ .  
Атоми Р й S позначені, відповідно, темними й світлими кулями.

Маючи науковий інтерес у структурах тіогіподифосфатів з комплексними аніонами  $[P_2S_6]^{4-}$ , ми вирішили перевірити придатність вищезгаданих параметрів ( $r_0$ ;  $b$ ) до кристалохімічного аналізу цих сполук в рамках МЗВ. Комплексні аніони  $[P_2S_6]^{4-}$  містять одинарний (з  $s = 1$  в.о.) неполярний зв'язок  $P-P$ , і тому фосфор у цих аніонах характеризується формальним ступенем окиснення +4. Якщо ж розглядати кількість електронних пар Льюїса, сформованих за участю валентних електронів окремого атому фосфору в аніоні  $[P_2S_6]^{4-}$ , то

ця кількість (як і у випадку  $P^{5+}$ ) буде рівна 5: одна пара утворює зв'язок  $P-P$  і чотири пари розподілені між трьома зв'язками  $P-S$  ( $s \approx 4/3$  в.о.). Структуру типового іону  $[P_2S_6]^{4-}$  зображено на рис. 1.

З огляду на вищезазначені особливості хімічного зв'язку в аніонах  $[P_2S_6]^{4-}$ , головною метою цієї роботи стала перевірка методологічно важливої гіпотези, що кореляційна крива  $s-d$  для іонної пари  $P^{4+}/S^{2-}$  є тотожною до кривої, визначеної нами для пари  $P^{5+}/S^{2-}$  [5], і описується (з прийнятним рівнем наближення) формулою (1) з параметрами  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$ .

Для перевірки цієї гіпотези нами було проведено кристалохімічний і статистичний аналіз репрезентативної вибірки із 25 симетрично незалежних координаційних пірамід  $[PS_3]$ , присутніх у 17 [6-20] надійно визначених (методом монокристалу;  $R \leq 0.04$ ) стійких впорядкованих структурах тіогіподифосфатів. Міжатомні відстані у структурах були розраховані за допомогою комп'ютерної програми *PLATON* [21]; величини ЗВ (для окремих зв'язків  $P-S$ ) і сум ЗВ (для окремих атомів фосфору в координаційних сферах  $[PS_3]$ ) розраховувались програмою *VALENCE* [22] з параметрами  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [5]; прецизійність міжатомних відстаней, використаних для розрахунків у рамках МЗВ, становила  $0.001 \text{ \AA}$ . Результати розрахунків сум ЗВ представлені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, середня величина суми ЗВ, розрахована з використанням параметрів  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  для іонів  $P^{4+}$  в комплексних аніонах  $[P_2S_6]^{4-}$ , в межах одного стандартного відхилення рівна теоретичній величині формального ступеня окиснення; і різниця між розрахованою й теоретичною величинами складає  $\sim 1\%$ . Слід зауважити, що похибка в  $0.01 \text{ \AA}$  при визначенні міжатомної відстані  $d$  (стандартна похибка рентгеноструктурного дослідження) дає похибку в  $\sim 3\%$  при розрахунках сум ЗВ [4]. Таким чином, можна стверджувати, що різниця між спостережуваною величиною середньої суми ЗВ і теоретичною величиною формального ступеня окиснення катіону  $P^{4+}$  є статистично незначущою і знаходиться в межах експериментальної похибки структурного дослідження.

**Таблиця 1.** Суми ЗВ, розраховані для атомів фосфору з вибірки симетрично незалежних координаційних сфер  $[PS_3]$  в аніонах  $[P_2S_6]^{4-}$

| Структура  | Сума ЗВ (в.о.) |
|--|----------------|
| AgCrP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [6]                              | 3.893          |
| Tl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [7]                  | 3.987          |
|  | 4.061          |
| ZrP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [8]                                | 4.041          |
| AgScP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [9]                              | 3.889          |
| Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [10]                 | 3.878          |
| Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [10]                 | 3.882          |
| Cs <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [11] | 3.896          |
|  | 3.847          |
| NaYbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [12]                             | 3.992          |
|  | 4.029          |
| $\alpha$ -NaSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [13]                   | 3.982          |
|  | 3.948          |
| AgInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [14]                             | 3.878          |
| TlBiP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [15]                             | 3.987          |
|  | 3.848          |
| K <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [16]                | 3.995          |
| KBiP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [17]                              | 3.882          |
|  | 4.042          |
| KSbP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [18]                              | 3.799          |
|  | 4.046          |
| Eu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [19]                 | 3.964          |
| Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [19]                 | 3.977          |
| NaErP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> [20]                             | 3.951          |
|  | 4.011          |
| Середнє значення:  | 3.95(7)        |

Підсумовуючи вищесказане, параметри  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [5] можуть бути рекомендовані до кристалохімічного аналізу тіогіподифосфатів в рамках МЗВ; використання цих параметрів дозволяє відсіювати ненадійні структурні моделі і/або виявляти нестійкі (метастабільні) структури з внутрішніми напругами та схильністю до фазових переходів.

### Список використаних джерел

1. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
2. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919.
3. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247.

4. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197.
5. Sidey V., Shteyfan A. Revised bond valence parameters for the  $P^{+5}/S^{2-}$  ion pair. *J. Phys. Chem. Solids* 2017, 103, 73–75.
6. Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J. Coordinence Inhabituelle de l'Argent dans un Sufur Lamellaire a Sous-Réseau Magnétique 1D: le Compose  $Ag_5Cr_5PS_3$ . *Nouv. J. Chim.* 1983, 7(5), 333–338.
7. Voroshilov Y.V., Potorii M.V., Gebesh V.Y. A study of the  $Tl-P-S$  system. *Inorg. Mater.* 1994, 30(4), 451–455.
8. Lott D.R., Fincher T., LeBret G.C., Cleary D.A., Breneman G.L. Synthesis and crystal structure of  $ZrP_2S_6$  and  $ZrP_2S_7$ . *J. Solid State Chem.* 1999, 143(2), 239–245.
9. Lee S., Colombet P., Ouvrard G., Brec R. General trends observed in the substituted thiophosphate family. Synthesis and structure of  $AgScP_2S_6$  and  $CdFeP_2S_6$ . *Inorg. Chem.* 1988, 27(7), 1291–1294.
10. Boucher F., Evain M., Brec R. Second-order Jahn–Teller effect in  $CdPS_3$  and  $ZnPS_3$  demonstrated by a non-harmonic behaviour of  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$   $d^{10}$  ions. *J. Alloys Compd.* 1994, 215(1-2), 63–70.
11. Hanko J.A., Sayettat J., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M.G.  $A_2CuP_3S_9$  ( $A = K, Rb$ ),  $Cs_2Cu_2P_2S_6$ , and  $K_3CuP_2S_7$ : New Phases from the Dissolution of Copper in Molten Polythiophosphate Fluxes. *Chem. Mater.* 1998, 10(10), 3040–3049.
12. Goh E.-Y., Kim E.-J., Kim S.-J. Structure modification on quaternary rare earth thiophosphates:  $NaYbP_2S_6$ ,  $NaSmP_2S_6$  and  $KSmP_2S_7$ . *J. Solid State Chem.* 2001, 160(1), 195–204.
13. Manríquez V., Galdámez A., Ruiz-León D. Preparation, crystal structure and characterization of  $\alpha$ - $NaSbP_2S_6$  and  $\beta$ - $NaSbP_2S_6$  phases. *Mater. Res. Bull.* 2006, 41(7), 1337–1344.
14. Ouili Z., Leblanc A., Colombet P. Crystal structure of a new lamellar compound:  $Ag_{1/2}In_{1/2}PS_3$ . *J. Solid State Chem.* 1987, 66(1), 86–94.
15. Gave M.A., Malliakas C.D., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Wide compositional and structural diversity in the system  $Tl/Bi/P/Q$  ( $Q = S, Se$ ) and observation of vicinal  $P-Tl$   $J$  coupling in the solid state. *Inorg. Chem.* 2007, 46(9), 3632–3644.
16. Carrillo-Cabrera W., Sassmannshausen J., Schnering H.G. von, Menzel F., Brockner W. Crystal structure of dipotassium iron thiohypodiphosphate,  $K_2FeP_2S_6$ . *Z. Kristallogr.* 1992, 202(1-2), 150–151.
17. Manriquez V., Galdámez A., Ruiz León D., Garland M.T., Jiménez M. Crystal structure of potassium bismuth hexathiodiphosphate,  $KBiP_2S_6$ . *Z. Krist. – New Cryst. St.* 2003, 218(2), 151–152.
18. Manriquez V., Galdámez A., Ruiz León D., Garland M.T. Crystal structure of potassium antimony hexathiodiphosphate,  $KSbP_2S_6$ . *Z. Krist. – New Cryst. St.* 2003, 218(4), 403–404.
19. Jörgens S., Mewis A., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Mosel B.D. Neue Hexachalcogeno-Hypodiphosphate der Erdalkalimetalle und des Europiums. *Z. anorg. allg. Chem.* 2003, 629(3), 429–433.
20. Komm T., Schleid T. Drei Alkalimetall-Erbium-Thiophosphate: Von der Schichtstruktur bei  $KEr[P_2S_7]$  zur dreidimensionalen Vernetzung in  $NaEr[P_2S_6]$  und  $Cs_3Er_5[PS_4]_6$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632(1), 42–48.
21. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7–13.
22. Brown I.D. *VALENCE*: a program for calculating bond valences. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(4), 479–480.

Стаття надійшла до редакції: 03.10.2017.

## CRYSTALLOCHEMICAL ANALYSIS OF COMPLEX $[P_2S_6]^{4-}$ IONS: THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

The crystallochemical analysis of a representative set of the complex  $[P_2S_6]^{4-}$  anions, which has been carried out within the framework of the modern bond valence model, has revealed the high applicability of the bond valence parameters  $r_0 = 2.125 \text{ \AA}$  and  $b = 0.37 \text{ \AA}$  (originally proposed for the  $P^{5+}/S^{2-}$  ion pair) to the  $P^{4+}/S^{2-}$  ion pair forming the above complex anions. The use of these parameters can help find the poorly determined structural models of thiophosphates and/or instable thiophosphate structures tending to polymorphic phase transitions. The applicability of the same ( $r_0$ ;  $b$ ) parameters to the  $P^{4+}/S^{2-}$  and  $P^{5+}/S^{2-}$  ion pairs could be explained by the same number of the Lewis electron pairs involved in the chemical bonding of these ions.