

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Штейфан А.Я., н.с.

## КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ СУБСУЛЬФІДУ ІНДІЮ $\text{In}_5\text{S}_4$ : МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

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

Подвійна система In–S [1], фазова діаграма стану якої набула сучасного вигляду в серії робіт за участю одного з авторів [2-4], характеризується утворенням шести стабільних проміжних фаз низького (звичайного) тиску:  $\alpha\text{-InS}$ ,  $\beta\text{-InS}$ ,  $\text{In}_6\text{S}_7$ ,  $\text{In}_{3-8}\text{S}_4$  (шпінельна фаза, що існує в досить широких концентраційних межах),  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  і  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . На відміну від цілої низки інших гіпотетичних бінарних фаз  $\text{In}_x\text{S}_y$ , існування яких в умовах звичайного тиску було спростовано ще в 1966-му році [5], повідомлення про успішний синтез кубічної фази  $\text{In}_5\text{S}_4$  ( $\text{In}'\text{In}_4\text{S}_4$ ) [6] було підтверджено переконливими (принаймні, за прийнятими в кристалографії статистичними показниками розбіжності або  $R$ -факторами) результатами рентгеноструктурного аналізу цієї фази [7]. Згодом автори роботи [8] заперечили існування сполуки  $\text{In}_5\text{S}_4$  на підставі того, що синтез цієї фази відбувався в розплавленому Станумі, котрий авторами робіт [6,7] розглядався як нейтральний розчинник, і запропонували для цієї фази хімічну формулу  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  ( $\text{Sn}^{2+}\text{In}^{1.5+}_4\text{S}^{2-}_4$ ). Пізніше в літературі з'явилось повідомлення від авторів роботи [8] про успішний синтез і визначення кристалічної структури аналогічної до  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  кубічної фази  $\text{GeIn}_4\text{S}_4$  ( $\text{Ge}^{4+}\text{In}^{+}_4\text{S}^{2-}_4$ ) [9]. Заряди іонів для  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  і  $\text{GeIn}_4\text{S}_4$  підбирались авторами робіт [8,9], виходячи з принципу електронейтральності сполук; однак важко не помітити, що, незважаючи на хімічну аналогію й ізоструктурність, запропоновані заряди іонів тернарних сполук  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  і  $\text{GeIn}_4\text{S}_4$  суттєво відрізняються.

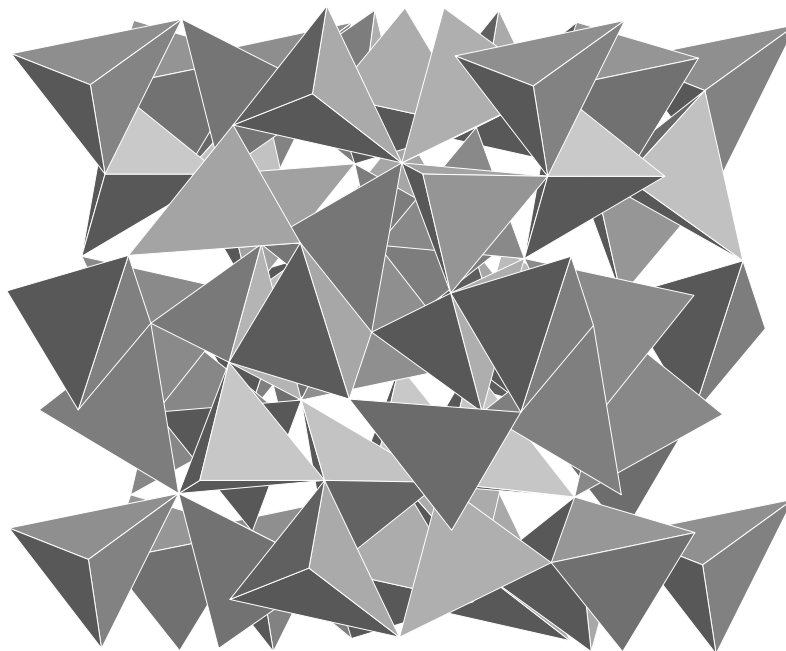
Беручи до уваги суперечливість вищезгаданої наукової інформації, ми вирішили провести кристалохімічний аналіз запропонованих структурних моделей  $\text{In}_5\text{S}_4$  [7],  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  [8] і  $\text{GeIn}_4\text{S}_4$  [9] з використанням моделі зв'язкової валентності [10,11].

Розроблена Л. Полінгом і розвинута І.Д. Брауном модель зв'язкової валентності (МЗВ; в англійській літературі – "the bond valence model") [10,11] протягом останніх десятиріч набула загального визнання в структурній неорганічній хімії як зручний і водночас потужний інструмент для перевірки коректності експериментально визначених кристалічних структур. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності (в сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном)  $A$  координаційної сфери  $[\text{AX}_n]$  та протилежно зарядженим лігандом  $X$ . Числове значення ЗВ ( $s_{\text{AX}}$ ), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного хімічного зв'язку  $A-X$  зазвичай розраховується за формулою

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

де  $r_{\text{AX}}$  – міжатомна відстань,  $r_0$  та  $b$  – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів)  $A$  і  $X$  ( $r_0$  відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком;  $b$  часто розглядається як "універсальна константа"  $0.37 \text{ \AA}$ ). У двох фундаментальних роботах [12,13] параметри ( $r_0$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) були визначені (шляхом прямого розрахунку [12,13] або екстраполяції [13]) для близько тисячі пар атомів (іонів); при цьому, незважаючи на фіксовану величину  $b$ , опубліковані у [12,13] параметри загалом демонструють задовільну якість.

Для якісно розшифрованих стійких впорядкованих структур, сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів зазвичай близька до формального числового значення його ступеня окиснення, й відхилення рідко перевищує 10%.



**Рис. 1.** Фрагмент структури фаз  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ) [7-9]: тривимірний каркас, сформований координаційними тетраедрами  $[InMS_3]$ .

Кристалічні структури фаз  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ) [7-9] зручно описати як складний тривимірний каркас, сформований з координаційних тетраедрів  $[InMS_3]$ . На кожному атомі  $M$  сходяться чотири тетраедри  $[InMS_3]$ , тоді як на атомах Сульфуру сходяться три тетраедри. Таким чином, структури  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ) [7-9] містять координаційні сфери трьох типів:  $[InMS_3]$ ,  $[MIn_4]$  і  $[SIn_3]$ .

Для безпосереднього розрахунку сум ЗВ придатні лише координаційні сфери  $[SIn_3]$ , оскільки з різних типів хімічного зв'язку [тобто  $In - In'(Sn, Ge)$  та  $In - S$ ], присутніх у структурах фаз  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ), надійні параметри ЗВ були визначені лише для зв'язку  $In^{3+} - S$  ( $r_0 = 2.370 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [12]) і  $In - S$  (для всіх ступенів окиснення Індію,  $r_0 = 2.36 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [13]).

Середньозважені міжатомні відстані  $In - S$  в опублікованих структурах  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ) [7-9] складають практично сталу величину  $\sim 2.52 \text{ \AA}$ . За формулою (1) з використанням параметрів  $r_0 = 2.370 \text{ \AA}$  та  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [12] легко встановити, що вищезгадана міжатомна відстань  $\sim 2.52 \text{ \AA}$  відповідає величині  $s = 0.667 \approx 2/3$  в.о.; отже середня сума ЗВ, розрахована для атомів

Сульфуру в усіх структурах  $MIn_4S_4$  ( $M - In', Sn, Ge$ ), очікувано складає величину  $\sim 2$  в.о. ( $\sim 2/3$  в.о.  $\times 3$ ). Аналогічно, для атомів Індію суми ЗВ, одержані з міжатомних відстаней  $In - S$  і без врахування зв'язку  $In - In'(Sn, Ge)$ , складають  $\sim 2$  в.о. Величини сум ЗВ, розраховані з параметрів  $r_0 = 2.36 \text{ \AA}$  і  $b = 0.37 \text{ \AA}$  [13], менші від вищезгаданих сум ЗВ лише на  $\sim 3\%$ , і ця незначна різниця принципово не впливає на висновок про те, що (а) ступінь окиснення Індію в структурах  $MIn_4S_4$  ( $M - Sn, Ge$ ) рівний +3; (б) ступені окиснення Sn і Ge в структурах  $MIn_4S_4$  ( $M - Sn, Ge$ ) формально складають -4; (в) фази  $In_5S_4$  ( $In'In_4S_4$ ) не існує.

Дійсно, ступінь окиснення Індію може формально дорівнювати +2 у сполуках, що містять хімічний зв'язок  $In - In'$  одинарного порядку, котрому відповідає  $s \approx 1$  в.о. чи одна електронна пара Льюїса. Наявність зв'язку  $In - In'$  можлива всередині координаційної сфери  $[InIn'S_3]$ , при цьому сума ЗВ, розрахована для центрального атома In, рівна  $\sim 3$  в.о. ( $\sim 2$  в.о. від зв'язків  $In - S$  і  $\sim 1$  в.о. від зв'язку  $In - In'$ ). Однак у цьому випадку сума ЗВ, розрахована для центрального атома  $In'$  координаційної сфери  $[In'In_4]$ , повинна дорівнювати  $\sim 4$  в.о. (тобто  $\sim 1$  в.о.  $\times 4$ ), що є

неможливим з хімічної точки зору. На підставі цих міркувань можна зробити однозначний висновок про неможливість існування фази  $\text{In}_5\text{S}_4$  (що було підтверджено нами експериментально [2-4]).

За аналогічними міркуваннями, суми ЗВ, розраховані для центральних атомів Sn(Ge) координаційних сфер  $[\text{Sn}(\text{Ge})\text{In}_4]$ , складають  $\sim 4$  в.о. Дійсно, міжатомні відстані Sn(Ge)–In добре узгоджуються із сумами одинарних ковалентних радіусів відповідних атомів [14], що вказує на *одинарний* порядок зв'язку Sn(Ge)–In, котрому відповідає  $\sim 1$  в.о. Чотири зв'язки Sn(Ge)–In координаційних сфер  $[\text{Sn}(\text{Ge})\text{In}_4]$  дають у сумі  $\sim 4$  в.о. для центральних атомів Sn(Ge). Якщо ж взяти до уваги той факт, що Sn і Ge є більш електронегативними по відношенню до In [10], то ступінь окиснення Sn і Ge у сполуках  $M\text{In}_4\text{S}_4$  ( $M$  – Sn, Ge) можна однозначно визначити як  $-4$ , а ступінь окиснення Індію в цих же сполуках як  $+3$  (що впливає з умови електронейтральності і з сум ЗВ).

Насамкінець слід відмітити, що низькі величини факторів розбіжності ( $R$ -факторів) помилково визначеної структури  $\text{In}_5\text{S}_4$  [7] (котра насправді є структурою сполуки  $\text{SnIn}_4\text{S}_4$  [8]) обумовлюються, вочевидь, неможливістю розпізнавання ізоелектронних іонів  $\text{In}^{3+}$  і  $\text{Sn}^{4+}$  за допомогою рентгенівської дифракції.

### Список використаних джерел

1. Okamoto H. In–S (Indium – Sulfur). *J. Phase Equilib. Diffusion*. 2013, 34(2), 149-150.
2. Zavrazhnov A.Yu., Naumov A.V., Anorov P.V., Goncharov E.G., Sidei V.I., Pervov V.S. T–x phase

diagram of the In–S system. *Inorg. Mater.* 2006, 42(12), 1294-1298.

3. Zavrazhnov A.Yu., Naumov A.V., Sergeeva A.V., Sidei V.I. Selective chemical vapor transport as a means of varying the composition of nonstoichiometric indium sulfides. *Inorg. Mater.* 2007, 43(11), 1167-1178.
4. Berezin S.S., Berezina M.V., Zavrazhnov A.Yu., Kosyakov A.V., Sergeeva A.V., Sidei V.I. Phase Transformations of Indium Mono- and Sesquisulfides Studied by a Novel Static Thermal Analysis Technique. *Inorg. Mater.* 2013, 49(6), 555-563.
5. Duffin W.J., Hogg J.H.C. Crystalline Phases in the System In– $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Acta Crystallogr.* 1966, 20(4), 566-569.
6. Wadsten T. On the preparation and properties of  $\text{In}_5\text{S}_4$  obtained from molten tin. *J. Crystal Growth*. 1981, 52(2), 673-678.
7. Wadsten T., Arnberg L., Berg J.-E. The structure of pentaindium tetrasulfide. *Acta Crystallogr.* 1980, B36(10), 2220-2223.
8. Deiseroth H.J., Pfeifer H.  $\text{In}_5\text{S}_4 = \text{SnIn}_4\text{S}_4$ : Eine Korrektur! *Z. Kristallogr.* 1991, 196(1-4), 197-205.
9. Deiseroth H.J., Pfeifer H. Crystal structure of germanium tetraindium tetrasulfide,  $\text{GeIn}_4\text{S}_4$  and germanium tetraindium tetraselenide,  $\text{GeIn}_4\text{Se}_4$ . *Z. Kristallogr.* 1993, 208(2), 378-379.
10. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.
11. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P. 288.
12. 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.
13. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192-197.
14. Batsanov S.S. Experimental determination of covalent radii of elements. *Russ. Chem. Bull.* 1995, 44(12), 2349-2354.

Стаття надійшла до редакції: 28.05.2014.

## CRYSTALLOCHEMICAL ANALYSIS OF THE $\text{In}_5\text{S}_4$ SUBSULFIDE: THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

In order to eliminate some contradictions found in the literature for the  $M\text{In}_4\text{S}_4$  ( $M$  – In, Sn, Ge) phases, the crystal structures of these phases reported earlier have been analyzed by using the bond valence model. Using the high-quality bond valence parameters  $r_0 = 2.370 \text{ \AA}$  and  $b = 0.37 \text{ \AA}$  reported for  $\text{In}^{3+}$  – S chemical bonds and covalent radii determined for In, Sn and Ge, it has been established that: (i) the subsulfide  $\text{In}_5\text{S}_4$  does not exist; (ii) the oxidation state of Indium in the  $M\text{In}_4\text{S}_4$  ( $M$  – Sn, Ge) compounds is definitely  $+3$ ; while (iii) the oxidation states of Tin and Germanium in the  $M\text{In}_4\text{S}_4$  ( $M$  – Sn, Ge) compounds are  $-4$ .