

УДК 546.541.12.017

ПАРАМЕТРИ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ІОННИХ ПАР $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$

Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул Підгірна, 46

Вступ

Розроблений Л. Полінгом метод зв'язкової валентності (МЗВ, the bond valence method) [1] набув протягом двох останніх десятиріч загального визнання у структурній неорганічній хімії [2-3]. Найбільш широко застосовується МЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур та для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією [2-3].

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 для розглядуваного хімічного зв'язку між атомами i та j координаційної сфери розраховується за формулою

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

де s_{ij} – числове значення ЗВ, r_{ij} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком, для якого величина ЗВ точно рівна одиниці; 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). Однак, для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$ параметри ЗВ не були встановлені через брак структурної інформації:

у [4] ці іонні пари не розглядалися взагалі, а у [5] автори запропонували до використання "спільні" параметри для пар катіонів Bi^{3+} і Bi^{5+} , що є дещо неадекватним наближенням.

Оскільки тернарні галогеніди $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{I}_9)$ вже тривалий час є предметом наукових досліджень кафедри неорганічної хімії УжНУ [6-10], для ґрунтовного кристалохімічного аналізу цих сполук перед нами постала необхідність вперше визначити параметри ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$.

Детально не торкаючись коректності "класичної" процедури визначення параметрів ЗВ [4-5] (цю процедуру планується повністю переглянути у окремій роботі Сідея В.І.), зауважимо, що використання "універсальної константи" $b=0.37$ Å було спробою спростити розрахунки, однак призвело до ряду систематичних помилок – ігнорування фізичного змісту параметру r_0 , оптимізації параметрів ЗВ лише для найбільш "типового" координаційного числа даної пари атомів тощо. У зв'язку з вищезгаданим, ми відмовились від використання "універсальної константи" і поставили за мету більш коректне, на нашу думку, визначення параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$.

Експериментальна частина

Розрахунок параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$ базувався на трьох припущеннях.

По-перше, *a priori* було прийнято коректність рівняння (1) для апроксимації реальних кривих "ЗВ – міжатомна відстань", оскільки ця коректність була під-

тверджена кількома незалежними теоретичними розрахунками [11-12].

По-друге, за визначенням, ЗВ одинарного зв'язку між атомами ізольованої ковалентної молекули простої структури або між атомами ковалентного кристалу рівна 1, а довжина цього зв'язку рівна r_0 (у "класичній" процедурі розрахунку параметрів ЗВ це визначення повністю проігноровано, і вказані величини параметрів r_0 є штучними у переважній більшості випадків).

По-третє, ЗВ зв'язку в координаційній сфері *точно* рівна величині "зарядність центрального іона / кількість лігандів" лише у випадку, якщо *всі* зв'язки між центральним іоном та лігандами *рівні* і якщо сам цей зв'язок між атомами не зазнає впливу електронних чи стеричних ефектів з боку інших (третіх) атомів. Міжатомна відстань у цьому випадку може використовуватись як стандартна величина для апроксимації реальної кривої "ЗВ – міжатомна відстань".

Таблиця 1. Структурні дані, використані для розрахунку параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$, значення одержаних параметрів

Пара іонів	Поліедр або молекула	Сполука	Міжатомна відстань, Å	Літ.
$\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}$	BiBr_3 [BiBr_6]	BiBr_3 (газ)	2.57	[15]
		$(\text{NH}_4)_6(\text{BiBr}_6)\text{Br}(\text{HF}_2)_2$	2.86	[16]
		Нові параметри ЗВ "Класичні" параметри ЗВ	$r_0=2.570 \text{ Å}; b=0.418 \text{ Å}$ $r_0=2.62 \text{ Å}; b=0.37 \text{ Å}$	Наші дані [5]
Bi^{3+}/Γ	BiI_3 [BiI_6]	BiI_3 (газ)	2.81	[17]
		BiI_3 (кристал)	3.09	[18]
		Нові параметри ЗВ "Класичні" параметри ЗВ	$r_0=2.810 \text{ Å}; b=0.404 \text{ Å}$ $r_0=2.84 \text{ Å}; b=0.37 \text{ Å}$	Наші дані [5]

Таблиця 2. Перевірка надійності одержаних параметрів ЗВ для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$

Сполука	Літ.	Поліедр	Сума ЗВ	Сума ЗВ за [5]
BiBr_3 (кристал)	[19]	[BiBr_8]	3.00	3.20 (+7%)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	[20]	[BiBr_6]	3.27 (+9%)	3.49 (+16%)
Rb_3BiBr_6	[21]	[BiBr_6]	3.09 (+3%)	3.25 (+8%)
$(\text{BiBr}_2)(\text{AuBr}_4)$	[22]	[BiBr_8]	3.01	3.09 (+3%)
$\text{K}_4(\text{Bi}_2\text{Br}_{10})(\text{H}_2\text{O})_4$	[23]	[BiBr_6]	3.02 (+1%)	3.17 (+6%)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	[24]	[BiI_6]	3.26 (+9%)	3.37 (+12%)
$\text{Rb}_5\text{I}_3(\text{BiI}_6)(\text{H}_2\text{O})_2$	[25]	[BiI_6]	3.10 (+3%)	3.17 (+6%)

Перші два припущення є очевидними, однак третє вимагає окремого пояснення. Третє припущення випливає з того факту, що при рівних сумах ЗВ центрального атому координаційних сфер однакового складу, середня міжатомна відстань у здеформованій координаційній сфері *більша*, ніж

відстань у високосиметричній координаційній сфері [13]. Крім того, за умови відсутності впливу зовнішніх факторів, будь-яка координаційна сфера намагається досягти максимально можливої симетрії [14], і, таким чином, висока симетрія координаційної сфери є непрямим доказом відсутності зовнішнього впливу (більш

зовнішнього впливу (більш коректно: висока симетрія координаційної сфери є необхідною, але не достатньою умовою для висновку про відсутність зовнішніх електронних чи стеричних впливів).

Таким чином, для визначення *ідеальних* стандартних величин кривої "ЗВ – міжатомна відстань" слід розглядати хімічно прості стійкі високосиметричні структури, в яких кожен центральний атом (катион і аніон) оточений високосиметричною координаційною сферою, сформованою з лігандів, що є хімічно, кристалографічно й топологічно еквівалентні. Якщо дотримання цієї умови неможливе, слід розглядати в першу чергу координаційні сфери з незначним ступенем деформації.

Пролюгарифмувавши рівняння (1), одержуємо

$$r_{ij} = r_0 - b \ln(s_{ij}) \quad (2)$$

Оскільки рівняння (1) і (2) містять дві невідомі величини (власне параметри ЗВ), ці величини можна одержати, розв'язавши систему двох рівнянь (3) і (4) з двома невідомими

$$r_0 = r_{ij}' + b \ln(s_{ij}') \quad (3)$$

і

$$r_0 = r_{ij}'' + b \ln(s_{ij}'') \quad (4),$$

де r_{ij}' і r_{ij}'' , s_{ij}' і s_{ij}'' – відомі величини міжатомних відстаней і зв'язкових валентностей відповідно. Отже, маючи всього *дві* стандартні точки реальної кривої "ЗВ – міжатомна відстань", $(s_{ij}' - r_{ij}')$ і $(s_{ij}'' - r_{ij}'')$, можна коректно розрахувати обидва параметри ЗВ: параметр b розраховується з рівнянь (3) і (4) за формулою

$$b = [-\Delta r_{ij} / \Delta \ln(s_{ij})] \quad (5),$$

а з рівнянь (5) і (3 або 4) розраховується параметр r_0 . Якщо відомо три й більше стандартних точок для однієї кривої, параметри ЗВ можна одержати методом найменших квадратів.

Для розрахунку параметрів ЗВ для пари іонів $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ ми використали міжатомні відстані $\text{Bi}-\text{Br}$ в ізолюваній молекулі BiBr_3 [15] та в кубічному октаедрі $[\text{BiBr}_6]$ структури $(\text{NH}_4)_6(\text{BiBr}_6)\text{Br}(\text{HF}_2)_2$ [16] (поліедри $[\text{BiBr}_6]$ в інших відомих структурах zdeформовані). Параметри ЗВ для пари іонів Bi^{3+}/Γ розраховані з ізолюваної молекули й кри-

талу BiI_3 (октаедри $[\text{BiI}_6]$ у кристалічній структурі BiI_3 близькі до ідеальних) [17-18].

Деталі структур, використаних для розрахунків параметрів ЗВ і самі ці параметри подано в Таблиці 1. Перевірка одержаних параметрів ЗВ проводилась на якісно визначених структурах з деформованими поліедрами $[\text{BiBr}_x(\text{I}_x)]$ (Таблиця 2). Точність міжатомних відстаней, використаних у розрахунках складала $\pm 0.01 \text{ \AA}$. Як видно з Таблиці 2, суми ЗВ для іонів бісмуту, розраховані з використанням параметрів r_0 і b , одержаних нами у цій роботі, близькі до формальної величини ступеня окиснення Bi^{+3} . Одержані нами параметри ЗВ систематично показують кращі результати, ніж параметри, опубліковані раніше [5]. Так, зокрема, застосування параметрів, опублікованих у [5], може призвести до хибного уявлення про нестійкість структури загалом досить стійких сполук $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ і $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$; тоді як суми ЗВ, розраховані для атомів бісмуту з одержаних нами параметрів є досить близькими до 3 – відхилення не перевищує 10% і вказує на хорошу стабільність структури.

Висновки

Використовуючи принципово нову схему розрахунків параметрів зв'язкової валентності, ми розрахували раніше невідомі величини параметрів r_0 і b для іонних пар $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^-$ (Γ). Одержані нами параметри ЗВ засвідчують високу надійність у застосуванні.

Література

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644p.
2. Brown I.D. Chemical and Steric Constraints in Inorganic Solids // Acta Crystallogr. – 1992. – V.B48. – P.553-572
3. Brown I.D. Influence of Chemical and Spatial Constraints on the Structures of Inorganic Compounds // Acta Crystallogr. – 1997. – V.B53. – P.381-393

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. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система CsI - BiI₃, области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений Rb₃(Cs₃)Sb₂(Bi₂)I₉ // *Неорган. матер.*-1988.-Т.24, N11.- С.1899-1903.
7. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах CsBr-Bi(Sb)Br₃, получение и свойства образующихся соединений // *Неорган. матер.*-1991.-Т.27, N3.- С.611-615.
8. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Кун А.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах RbBr - Sb(Bi)Br₃ и кристаллическая структура соединений типа A₃B₂C₉ (A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - Br,I) // *Неорган. матер.*-1993.- Т.29, N3.-С.410-413.
9. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа A₃B₂C₉ (A - Rb,Cs; B - Sb,Bi; C - Br,I) и твердые растворы на их основе // *Неорган. матер.*- 1997. - Т.33, N 4. - С.431-435.
10. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. Crystal growth and X-ray structure determination of Rb₃Bi₂I₉ // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V.296. – P.53-58.
11. Mohri F. A new relation between bond valence and bond distance // *Acta Crystallogr.* – 2000. – V.B56. – P. 626-638.
12. Burdett J.K., Hawthorne F.C. An orbital approach to the theory of bond valence // *Am. Miner.* – 1993. – V.78. – P.884-892.
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V.A32. – P.751-767.
14. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. – М.: Мир, 1975. – 278 с.
15. Schultz G., Kolonits M., Hargittai M. Molecular Structure of BiBr₃: An Electron Diffraction Study // *Struct. Chem.* – 1999. – V.10 – P.321-325
16. Gerasimenko A.V., Bukvetskii B.V., Udovenko A.A., Davidovich R.L. Crystal structure of threefold salt (NH₄)₃BiBr₆·NH₄Br·NH₄HF₂ // *Koord. Khim.* – 1991. – V.17. – P.322-324.
17. Molnar J., Kolonits M., Hargittai M. Molecular Structure of SbI₃ and BiI₃ from Combined Electron Diffraction and Vibrational Spectroscopic Studies // *Inorg. Chem.* – 1996. – V.35. – P.7639-7642.
18. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur von fehlordnungsfreiem Bismuttriodid // *Z. Kristallogr.* – 1995. – Bd.210. – S.650-655.
19. Benda H. von, Zur Polymorphie des Wismuttribromids // *Z. Kristallogr.* – 1980. – Bd.151 – S.271-285
20. Lazarini F. Caesium Enneabromodibismuthate (III) // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V.B33. – P.2961-2964.
21. Lazarini F. Rubidium hexabromobismuthate (III) // *Acta Crystallogr.* – 1978. – V.B34. – P.2288-2290.
22. Beck J, Wagner S. Lewis-Saeure-Base-Reaktionen von Goldtrihalogeniden mit Bismuttrihalogeniden – Synthese und Kristallstrukturen von AuBiX₆ (X = Cl, Br) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1997. – Bd.623. – S.1810-1814.
23. Lazarini F. Potassium and ammonium decabromodibismuthate (III) tetrahydrate // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V.B33. – P.1954-1956.
24. Chabot B., Parthé E. Cs₃Sb₂I₉ and Cs₃Bi₂I₉ with the Hexagonal Cs₃Cr₂Cl₉ Structure Type. // *Acta Cryst.*-1978. -B34.-P.645-648.
25. Lazarini F. Rubidium iodide triiodide hexaiodobismuthate (III) dihydrate // *Acta Crystallogr.* – 1977. – V.B33. – P. 1957-1959.

BOND-VALENCE PARAMETERS FOR THE ION PAIRS Bi³⁺/Br⁻(Γ)

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

Using the alternative calculation scheme, the new bond-valence parameters have been determined for the ion pairs Bi³⁺/Br⁻(Γ). As compared to the "classical" parameters, the parameters obtained in this work show much higher performance in the structural analysis.