

УДК 548.3

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

ЩОДО ІОННОГО РАДІУСУ  $\text{Sn}^{2+}$ 

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

Система ефективних іонних радіусів, опублікована Шенноном в 1976-му році [1], продовжує широко використовуватись у кристалохімії, мінералогії, фізиці твердого тіла та інших суміжних галузях науки – як найбільш надійна й детальна з усіх наявних систем іонних радіусів [2]. Базуючись на кристалічних структурах фторидів та оксидів (тобто найбільш іонних сполук), Шеннон розробив власну детальну систему іонних радіусів, що представлені як функція валентності (або ступеня окиснення  $z$ ) конкретного іона, його координаційного числа (КЧ) та (за необхідності) спінового стану.

На відміну від інших відомих систем іонних радіусів [3-5], в системі Шеннона радіуси *аніонів* також змінюються зі зміною КЧ; і хоча ці зміни невеликі (в порівнянні зі зміною радіусів катіонів), їх врахування дозволило прогнозувати міжатомні відстані у неорганічних структурах з безпрецедентною точністю.

Варто також зауважити, що поруч з ефективними іонними радіусами, що базуються на октаедричних (КЧ = 6) радіусах 1.33 Å для  $\text{F}^-$  і 1.40 Å для  $\text{O}^{2-}$ , система Шеннона додатково містить т.з. *кристалічні* радіуси, одержані на базі октаедричних радіусів 1.19 Å ( $\text{F}^-$ ) і 1.26 Å ( $\text{O}^{2-}$ ). Таким чином, кристалічні радіуси катіонів (аніонів) на 0.14 Å більші (менші) за відповідні ефективні іонні радіуси. Для конкретної пари катіон/аніон, суми ефективних іонних радіусів і кристалічних радіусів залишаються рівними; однак, на думку Шеннона, величини кристалічних радіусів краще передають *реальні* фізичні розміри іонів у кристалах і тому повинні використовуватись при моделюванні структур, що характеризуються контактами між іонами одного сорту (зокрема, структур зі щільною упаковкою аніонів).

Величини ефективних іонних радіусів  $r$  Шеннона були одержані за допомогою наступних розрахункових схем: (а) прямим розрахунком зі спостережуваних міжатомних відстаней  $d$ ; (б) з графіків " $r^3$  – об'єм елементарної комірки ( $V$ )", одержаних для серій ізоструктурних сполук зі спільним аніоном [в таблиці іонних радіусів ці величини  $r$  додатково позначені літерою  $R$ ]; (в) з кореляційних залежностей " $s - d$ " між порядком хімічного зв'язку (зв'язковою валентністю)  $s$  і довжиною  $d$  цього зв'язку [ $r$  з позначкою  $C$ ]; (г) з графіків " $r$  – валентність (ступінь окиснення)" [ $r$  з позначкою  $E$ ]; (д) з графіків " $r$  – КЧ" [ $r$  з позначкою  $E$ ]; (е) з графіків " $r - V$ " [ $r$  з позначкою  $E$ ]. Радіуси, взяті із систем Полінга [4] й Аренса [5], позначені відповідно як  $P$  і  $A$ . Найбільш надійні величини іонних радіусів додатково позначено зірочкою \*. Згідно з поясненнями Шеннона, радіуси  $r$  з позначкою  $E$  [тобто одержані зі схем (г)-(е)] є приблизними й ненадійними величинами.

Також варто зауважити, що через брак структурної інформації частину іонних радіусів Шеннона було одержано зі структур галогенідів, бромідів, йодидів і сульфідів. На думку Шеннона, для хімічного зв'язку між крупними електропозитивними катіонами й аніонами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  та  $\text{S}^{2-}$ , ковалентна складова є незначною і не призводить до суттєвого скорочення міжатомних відстаней, розрахованих в рамках суто іонної моделі.

Готуючи вищезгадану систему іонних радіусів до друку, Шеннон відмовився розглядати *три* загальновідомі іони:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  та  $\text{H}^-$ . Причинами цієї відмови були суперечності літературних даних щодо радіусу амонію  $\text{NH}_4^+$  [6], стереоактивність неподіленої електронної пари катіону  $\text{Sn}^{2+}$  (що призводить до суттєвих деформацій утворюваних цим катіоном координаційних сфер), а також висока поляризованість гідрид-

іону Н<sup>-</sup>. Нещодавно нами було показано [7], що причиною суперечностей літературних даних щодо радіусу амонію NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [6] були некоректний вибір координаційного числа амонію та ігнорування нелінійної природи залежності "s – d". Усунення цих методологічних недоліків дозволило нам визначити ефективні іонні радіуси амонію для цілої низки КЧ.

На відміну від зауважень щодо амонію, зауваження Шеннона щодо Sn<sup>2+</sup> та Н<sup>-</sup> нам видаються загалом справедливими. Так, суттєва поляризованість (тобто легкість деформації електронної оболонки) Н<sup>-</sup> не дозволяє розглядати цей аніон як жорстку сферу якогось певного радіусу. У свою чергу, значні й різноманітні деформації координаційних сфер [Sn<sup>II</sup>X<sub>n</sub>] не дозволили Шеннону запропонувати для катіону Sn<sup>2+</sup> якийсь певний радіус, оскільки середня довжина зв'язку між центральним атомом і лігандами координаційної сфери критично залежить від ступеня деформації цієї сфери (див. нижче).

Вищезгадану залежність середньої довжини зв'язку від ступеня деформації координаційної сфери легко пояснити в рамках моделі зв'язкової валентності (МЗВ) [8, 9]. У сучасній МЗВ, 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) А координаційної сфери [AX<sub>n</sub>] та протилежно зарядженим лігандом Х. Сума ЗВ, розрахована для центрального атома окремої координаційної сфери, за визначенням рівна його валентності (ступеню окиснення z). Кореляція між зв'язковою валентністю s і довжиною цього зв'язку d має нелінійний характер і зазвичай апроксимується за допомогою формули (1), де d<sub>AX</sub> – конкретна міжатомна відстань А–Х, r<sub>0</sub> та b – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) А і Х.

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

Рис. 1 ілюструє типову кореляційну криву "s – d". Розглянемо гіпотетичну координаційну сферу [AX<sub>2</sub>]. Для ідеальної сфери з

рівними довжинами (d<sub>id</sub>) зв'язків А–Х, кожному з цих зв'язків відповідає середня зв'язкова валентність <s>, що чисельно дорівнює половині ступеня окиснення іону А (<s> = z / КЧ). Зберігаючи сталою вищезгадану середню зв'язкову валентність <s> (зберігаючи сталою суму ЗВ), посилюємо один зв'язок і ослабляємо інший на одну й ту ж величину Δs: s' = <s> + Δs; s'' = <s> – Δs. Із залежності "s – d" встановлюємо, що величинам s' і s'' відповідають довжини d' і d''. З рис. 1 легко бачити: (i) що середня довжина zdeформованої сфери [AX<sub>2</sub>] (<d> = (d' + d'') / 2) суттєво *довша* за величину d<sub>id</sub>, котра відповідає <s> і спостерігається лише для ідеальної сфери; (ii) що різниця між середньою та ідеальною довжинами (<d> і d<sub>id</sub>) зростає зі зростанням деформації (різниці між величинами s' і s'') координаційної сфери.

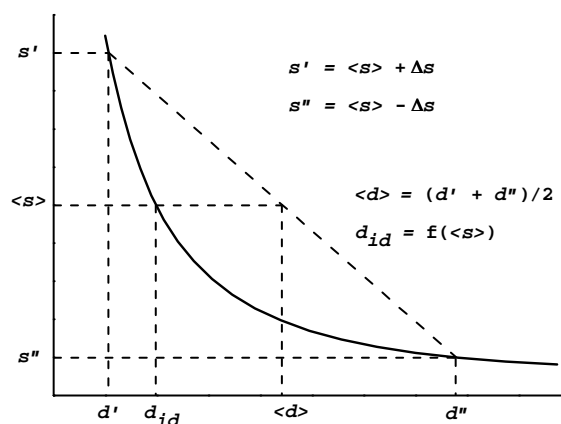


Рис. 1. Ілюстрація причини зростання середньої довжини зв'язку між центральним атомом і лігандами з посиленням деформації координаційної сфери (див. текст).

Знаючи нелінійну природу кореляційних кривих "s – d", що обумовлює несталість середньої довжини зв'язку в хімічно однотипних координаційних сферах різних ступенів деформації, для розрахунків іонних радіусів Шеннон намагався використовувати координаційні сфери [AX<sub>n</sub>] з незначними деформаціями. Оскільки нездеформовані координаційні сфери [Sn<sup>II</sup>X<sub>n</sub>] зустрічаються вкрай рідко, Шеннон вирішив не вказувати жодного радіусу для іону Sn<sup>2+</sup> [1].

Тим не менше, без знання хоча б *наближеного* значення іонного радіусу Sn<sup>2+</sup>, поширене в науковій практиці моделювання структур з використанням іонних радіусів

Шеннона залишається неможливим для цілого класу сполук, що містять цей катіон. З огляду на вищесказане, ми вирішили (а) визначити октаедричний (тобто характерний для КЧ = 6) ефективний іонний радіус катіону  $\text{Sn}^{2+}$  у відповідності з методиками Шеннона і (б) запропонувати схему для оцінки іонних радіусів  $\text{Sn}^{2+}$  для інших КЧ.

Аналіз літератури виявив принципову можливість застосування двох методик Шеннона для визначення іонних радіусів  $\text{Sn}^{2+}$ : прямого розрахунку з міжатомних відстаней, спостережуваних в регулярних чи слабкодеформованих координаційних сферах і розрахунку з використанням якісно апроксимованої кореляційної кривої " $s - d$ " для іонної пари  $\text{Sn}^{2+}/\text{O}^{2-}$  [10] (якість апроксимації кривих " $s - d$ " для інших іонних пар за участю  $\text{Sn}^{2+}$  залишається наразі недоведеною).

Регулярний (чи слабкодеформований) координаційний октаедр  $\text{Sn}^{2+}$  з лігандами, що розглядалися Шенноном, було знайдено лише для двох неорганічних структур, досліджених при звичайних умовах: для  $\text{SnI}_2$  [11] і кубічного перовскіту  $\text{CsSnBr}_3$  [12]. За умов обмеженості експериментальних даних, важливим було виключити вплив імовірних стеричних напруг, спричинених іншими присутніми в структурі іонами (при обробці більших масивів даних, різноманітні зовнішні впливи статистично нівелюються й не вносять суттєвої похибки в результат, тому додатковий етап відбору даних стає зайвим). Враховуючи жорсткість перовскітного каркасу, схильність до поліморфізму (що може служити непрямим доказом наявності внутрішніх стеричних напруг у структурі) і присутність крупних іонів  $\text{Cs}^+$ , структуру тернарного броміду  $\text{CsSnBr}_3$  було виключено з розгляду.

Міжатомні відстані і координацію атомів у структурі  $\text{SnI}_2$  [11] було встановлено за допомогою комп'ютерної програми *PLATON* [13]. Структура  $\text{SnI}_2$  містить два типи координаційних  $\text{Sn}-\text{I}$  сфер (поліедрів): слабкодеформований (практично регулярний) координаційний октаедр  $[\text{SnI}_6]$  і деформований поліедр  $[\text{SnI}_8]$ . Довжини зв'язків у координаційному октаедрі  $[\text{SnI}_6]$  є практично сталими і становлять  $\sim 3.18 \text{ \AA}$ . Середнє КЧ лігандів (аніонів  $\Gamma$ ) цього октаедру становить  $\sim 4$ , і для цієї величини в літературі немає

табульованого значення іонного радіусу  $\Gamma$  – Шеннон вказав величину ефективного радіусу  $2.20 \text{ \AA}$  тільки для КЧ = 6 (тобто октаедричний радіус  $\Gamma$ ). Однак, враховуючи закономірності, знайдені нами для залежності аніонних радіусів від КЧ [7], ефективний іонний радіус  $\Gamma$  можна оцінити як  $\sim 2.18$ , що дає орієнтовну величину  $\sim 1.0 \text{ \AA}$  для октаедричного іонного радіусу  $\text{Sn}^{2+}$ .

Подальші розрахунки були проведені в рамках МЗВ.

У роботі [10] нами були запропоновані набори параметрів ЗВ ( $r_0; b$ ) для низки іонних пар, утворюваних катіонами з неподіленою електронною парою і киснем. Для пари  $\text{Sn}^{2+}/\text{O}^{2-}$  параметри ЗВ мають такі значення:  $r_0 = 1.849 \text{ \AA}$  і  $b = 0.50 \text{ \AA}$ ; і, згідно з даними Міжнародної спілки кристалографів (IUCr) [<http://www.iucr.org/resources/data/datasets>], ці параметри ( $r_0; b$ ) наразі вважаються найбільш надійними для вищезгаданої іонної пари. За формулою (2), що є оберненою функцією формули (1), можна легко розрахувати очікувану довжину зв'язку  $d$  для будь-яких значень  $s$ , в т.ч. для тих, що відповідають регулярним координаційним сферам.

$$d_{AX} = r_0 - b \ln(s_{AX}) \quad (2)$$

Підставивши в (2) величину  $s_{AX} = 1/3$ , що відповідає ідеальному координаційному октаедру  $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}_6]$  ( $s_{AX} = z / \text{КЧ} = 2/6 = 1/3$ ), а також параметри  $r_0 = 1.849 \text{ \AA}$  і  $b = 0.50 \text{ \AA}$ , одержуємо очікувану для такого октаедра довжину зв'язку  $\text{Sn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ :  $2.398 \text{ \AA}$ .

Оскільки МЗВ оперує лише довжинами зв'язків і не бере до уваги ані КЧ лігандів, ані радіусів іонів, для визначення октаедричного іонного радіусу  $\text{Sn}^{2+}$  з розрахованої довжини зв'язку  $\text{Sn}^{2+}-\text{O}^{2-}$  ( $2.398 \text{ \AA}$ ) необхідно аніону  $\text{O}^{2-}$  приписати конкретний іонний радіус, величина якого, у свою чергу, залежить від обраного КЧ [1]. Беручи до уваги той факт, що використані в розрахунках параметри ЗВ були одержані в суто статистичному підході [10], ми визнали коректним скористатись середнім іонним радіусом  $\text{O}^{2-}$   $1.38 \text{ \AA}$  [1], що відповідає найбільш поширеному для цього аніону КЧ = 4 [14]; в результаті октаедричний іонний радіус  $\text{Sn}^{2+}$  було розраховано як  $\sim 1.02 \text{ \AA}$  [тобто  $(2.398 - 1.38) \text{ \AA}$ ], що добре узгоджується з величиною  $\sim 1.0 \text{ \AA}$ , одержаною емпірично зі структури  $\text{SnI}_2$  [11].

Аналогічним чином легко одержати ефективні іонні радіуси  $\text{Sn}^{2+}$  для КЧ = 4 (т.з. тетраедричний іонний радіус 0.82 Å), КЧ = 8 (1.16 Å) і т.д.

Враховуючи обмеженість структурних даних, придатних для прямого розрахунку октаедричного іонного радіусу  $\text{Sn}^{2+}$ , величина цього радіусу (1.02 Å), одержана нами з кореляційної залежності " $s - d$ ", залишається наразі найбільш надійною і може бути рекомендованою для моделювання структур разом з іонними радіусами Шеннона [1]. Іонні радіуси для інших КЧ можуть бути розраховані, використовуючи формулу (2) [з  $r_0 = 1.849$  Å,  $b = 0.50$  Å і  $s_{AX} = (2 / \text{КЧ})$ ] та радіус  $\text{O}^{2-}$  1.38 Å.

### Список використаних джерел

1. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767.
2. Gibbs G.V., Ross N.L., Cox D.F., Rosso K.M., Iversen B.B., Spackman M.A. Bonded Radii and the Contraction of the Electron Density of the Oxygen Atom by Bonded Interactions. *J. Phys. Chem. A* 2013, 117(7), 1632–1640.
3. Goldschmidt V.M. Crystal Structure and Chemical Constitution. *Trans. Faraday Soc.* 1929, 25, 253–283.
4. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960. P. 644.

5. Ahrens L.H. The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1952, 2(3), 155–169.
6. Khan A.A., Baur W.H. Salt hydrates. VII. The crystal structures of sodium ammonium orthochromate dihydrate and magnesium diammonium bis(hydrogen orthophosphate) tetrahydrate and a discussion of the ammonium ion. *Acta Crystallogr.* 1972, B28(3), 683–693.
7. Sidey V. On the effective ionic radii for ammonium. *Acta Crystallogr.* 2016, B72(4), 626–633.
8. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
9. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919.
10. Sidey V. Alternative presentation of the Brown–Wu bond-valence parameters for some  $s^2$  cation/ $\text{O}^{2-}$  ion pairs. *Acta Crystallogr.* 2009, B65(1), 99–101.
11. Howie R.A., Moser W., Trevena I.C. The Crystal Structure of Tin(II) Iodide. *Acta Crystallogr.* 1972, B28(10), 2965–2971.
12. Fabini D.H., Laurita G., Bechtel J.S., Stoumpos C.C., Evans H.A., Kontos A.G., Raptis Y.S., Falaras P., Van der Ven A., Kanatzidis M.G., Seshadri R. Dynamic Stereochemical Activity of the  $\text{Sn}^{2+}$  Lone Pair in Perovskite  $\text{CsSnBr}_3$ . *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138(36), 11820–11832.
13. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7–13.
14. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? *Acta Crystallogr.* 1988, B44(6), 545–553.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2017.

## ON THE IONIC RADIUS OF $\text{Sn}^{2+}$

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

The effective ionic radius corresponding to the coordination number CN = 6 (so-called octahedral or sixfold ionic radius) and compatible with the radii system by Shannon [Shannon R.D. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767] has been derived for the cation  $\text{Sn}^{2+}$  from the crystal structure of the binary iodide  $\text{SnI}_2$  and from the "bond valence ( $s$ ) – bond distance ( $d$ )" correlation curve defined by us earlier for the  $\text{Sn}^{2+}/\text{O}^{2-}$  ion pair. The recommended value for the octahedral ionic radius of  $\text{Sn}^{2+}$  is 1.02 Å. Additionally, a scheme for deriving the ionic radii of  $\text{Sn}^{2+}$  for other possible CNs has been presented based on the above " $s - d$ " correlation. A few methodological problems of empirically determining the effective ionic radii have been discussed.