

УДК 546.865 + 548.3

## ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРАМЕТРІВ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ДЛЯ ІОННОЇ ПАРИ $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$

Сідей В.І., Штейфан А.Я.

*Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла*

### Вступ

У недавніх роботах кафедри неорганічної хімії та НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ [1-4] здійснено вдалі спроби розрахунку параметрів зв'язкової валентності (ЗВ) для ряду іонних пар "катион/аніон". Успіх запропонованих методик для розрахунку надійних параметрів ЗВ ґрунтується, в першу чергу, на вирішенні проблеми якісної апроксимації реальних (спостережуваних) кореляційних кривих "ЗВ – довжина зв'язку" з використанням експериментально встановленої довжини простого ковалентного зв'язку в якості параметра  $r_0$ , що за визначенням відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком (див. нижче) між даною парою іонів (атомів).

Концепцію (модель) ЗВ (або т.з. "сили зв'язку") розробив L. Pauling [5] для іонних структур. Згодом I.D. Brown розвинув концепцію ЗВ і показав її універсальність у використанні як для іонних, так і для ковалентних структур [6-7]. Найбільш широкого застосування концепція ЗВ знайшла в перевірці коректності одержаної структурної моделі; дещо рідше концепція ЗВ застосовується також для прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом і кристалохімічною топологією.

ЗВ визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) координаційної сфери (КС) 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  $j$  в даній КС розраховується за формулою  $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$ , 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;  $b$  часто розглядається як "універсальна константа" 0.37 Å).

У двох класичних роботах [8-9] константи  $r_0$  та  $b$  (далі – параметри ЗВ) були визначені для близько тисячі іонних пар, і в обох роботах було використано "універсальну константу"  $b=0.37$  Å. Для більшості іонних пар застосування вищезгаданої "універсальної константи" дозволяє якісно апроксимувати криві "ЗВ – довжина зв'язку", однак у деяких випадках (зокрема, для іонних пар з широким діапазоном координаційних чисел, КЧ) якісна апроксимація можлива лише за умови одночасного уточнення параметрів  $r_0$  та  $b$  [10-12].

У зв'язку з цим, дуже цікавою виглядає ситуація, що склалася в кристалохімічній літературі навколо іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ . З одного боку, поліедри, сформовані цією парою, характеризуються практично єдиним КЧ=6 іонів  $\text{Sb}^{5+}$ ; тобто крива "ЗВ – довжина зв'язку" для цієї пари існує лише у вигляді невеликого сегмента в короткому діапазоні біля  $s_{ij} \approx 5/6$ . З іншого боку, в літературі (в т.ч. у нашій роботі) [4, 8-9, 14] для цієї іонної пари наведено кілька різних наборів параметрів ЗВ  $\{r_0; b\}$  із різним ступенем надійності.

Зокрема, в роботах [8-9] для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  повідомляються величини  $r_0=1.942$  Å і  $b=0.37$  Å. Однак, розраховані з цих параметрів міжатомні відстані  $\text{Sb}-\text{O}$  для ідеального октаедра  $[\text{SbO}_6]$  із  $s_{\text{Sb-O}}=5/6$

складають величину  $\sim 2.01 \text{ \AA}$ ; тобто навіть більше, ніж сума октаедричних (для  $KЧ=6$ ) іонних радіусів  $\text{Sb}^{5+}$  і  $\text{O}^{2-}$ ,  $0.60 \text{ \AA}$  і  $1.40 \text{ \AA}$  відповідно [13]. Слід, однак, зауважити, що октаедричне оточення для атомів Оксигену спостерігається загалом доволі рідко, і розробник найбільш надійної емпіричної системи ефективних іонних радіусів R.D. Shannon [13] розглядав *тетраедричний* радіус  $\text{O}^{2-}$  ( $1.38 \text{ \AA}$ ) як "середній" та найбільш характерний для Оксигену в кристалічних структурах оксидів. Таким чином, очікувана величина для міжатомних відстаней  $\text{Sb}-\text{O}$  в ідеальному октаедрі  $[\text{SbO}_6]$  складає  $1.98 \text{ \AA}$ . Оскільки вищезгадані параметри ЗВ дають завищені значення ( $\sim 2.01 \text{ \AA}$ ) міжатомних відстаней для ідеального октаедра  $[\text{SbO}_6]$ , величини ЗВ ( $s_{\text{Sb-O}}$ ), розраховані для зазвичай значно коротших *спостережуваних* міжатомних відстаней ( $\sim 1.98 \text{ \AA}$ ), мають штучно завищені значення.

Некоректність (чи низька ефективність) вищезгаданих "класичних" параметрів ЗВ для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ , що може бути легко розпізнана в процесі практичного застосування цих параметрів, спонукала деяких авторів до уточнення величин цих параметрів з використанням більш сучасної і якісної структурної інформації. Базуючись на опублікованих кристалічних структурах елементоорганічних сполук, G.J. Palenik зі співавторами визначили нову величину  $r_0=1.912 \text{ \AA}$  для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ , тоді як "універсальна константа"  $b=0.37 \text{ \AA}$  була збережена [14]. Очевидною причиною роботи [14] була низька ефективність відповідних "класичних" параметрів [8-9], хоча прямо про це й не повідомлялось. Натомість, у нашій недавній роботі [4] низька надійність "класичних" параметрів ЗВ була чітко проілюстрована; і для розрахунку нових параметрів ЗВ для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  була використана оригінальна схема, що базувалась на експериментально встановленій величині  $r_0$  і на чіткому формулюванні ЗВ як частини електронної пари Льюїса, витраченої на формування даного зв'язку. Одержані нами величини складають  $r_0=1.908 \text{ \AA}$  і  $b=0.409 \text{ \AA}$ .

Таким чином, перед нами постала необхідність об'єктивно оцінити й порівняти якість параметрів ЗВ, опублікованих для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  різними авторами (в т.ч. й нами). Саме тому оцінка надійності й порівняльна характеристика вищезгаданих параметрів ЗВ стали головною метою цієї нашої роботи.

### Експериментальна частина

З метою дати об'єктивну оцінку якості параметрів ЗВ, розрахованих різними авторами для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ , з наукової літератури нами було відібрано контрольний масив кристалічних структур, що відповідають наступним жорстким критеріям:

- (1) структури повинні містити поліедри, в яких центральні катіони  $\text{Sb}^{5+}$  зв'язані лише з аніонами  $\text{O}^{2-}$ ;
- (2) структури повинні бути визначеними надійно та якісно, з фактором розбіжності  $R \leq 0.02$ ;
- (3) дослідження структур повинно було відбуватись у звичайних умовах (при кімнатній температурі і нормальному атмосферному тиску);
- (4) заповненість всіх позицій атомів у структурах повинна дорівнювати 100%;
- (5) структури не повинні характеризуватись розупорядкуванням атомів;
- (6) для виключення можливості непоміченого часткового розупорядкування, структури не повинні містити іонів  $\text{Sb}^{3+}$ .

Використовуючи вищезгадані критерії, було відібрано 8 неорганічних структур [15-22]. Для кожної координаційної сфери  $[\text{SbO}_6]$ , спостережуваної у відібраних структурах, були розраховані суми ЗВ (Таблиця 1). Для структур з кількома кристалографічно нееквівалентними позиціями  $\text{Sb}^{5+}$  були розраховані середні значення сум ЗВ із врахуванням кратності позицій  $\text{Sb}^{5+}$ .

Таблиця 1. Суми ЗВ, розраховані для відібраних структур з використанням різних параметрів  $r_0$  і  $b$ , а також розраховані міжатомні відстані для ідеального октаедру  $[\text{SbO}_6]$ 

Сполука	Суми ЗВ для $\text{Sb}^{5+}$		
	Brown & Altermatt [8]	Palenik <i>et al.</i> [14]	Sidey <i>et al.</i> [4]
$\text{KSb}_2\text{PO}_8$ [15]	5.511 (+10%)	5.082 (+2%)	5.109 (+2%)
$\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [16]	5.364 (+7%)	4.946 (-1%)	4.987 (-0%)
$\text{Li}_3\text{Zn}_2(\text{SbO}_6)$ [17]	5.125 (+3%)	4.726 (-5%)	4.788 (-4%)
$\text{Na}(\text{SbO})(\text{SiO}_4)$ [18]	5.699 (+14%)	5.255 (+5%)	5.269 (+5%)
$\text{CuSb}_2\text{O}_6$ [19]	5.302 (+6%)	4.889 (-2%)	4.936 (-1%)
$\text{PbSb}_2\text{O}_6$ [20]	5.270 (+5%)	4.860 (-3%)	4.910 (-2%)
$\text{MnSb}_2\text{O}_6$ [21]	5.359 (+7%)	4.942 (-1%)	4.984 (-0%)
$\text{Li}_3\text{SbO}_4$ [22]	5.273 (+5%)	4.863 (-2%)	4.909 (-2%)
Середня величина	5.36(16) (+7%)	4.95(15) (-1%)	4.99(14) (-0%)
Розрахована відстань $r_{ij}$ для $s_{ij}=5/6$	2.009 Å	1.979 Å	1.983 Å

Аналіз Таблиці 1 чітко показує відносно низьку ефективність "класичних" параметрів ЗВ [8-9] для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ . Так, параметри  $r_0=1.942$  Å і  $b=0.37$  Å дають зазвичай значно завищені значення сум ЗВ, середня величина яких складає 5.36(16). Натомість, параметри ЗВ, опубліковані нами [4] і в роботі [14], демонструють значно вищу надійність: середні величини сум ЗВ лежать у межах 1% відхилення від ідеальної величини, а розраховані відстані  $r_{ij}$  для ідеального октаедра  $[\text{SbO}_6]$  із  $s_{\text{Sb-O}}=5/6$  дуже добре співпадають з очікуваною величиною  $\sim 1.98$  Å [13].

Таким чином, як наші величини параметрів ЗВ для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ , так і величини з [14] можуть бути рекомендовані до регулярного застосування в дослідженнях відповідних кристалічних структур для оцінки прийнятності одержаної структурної моделі. Враховуючи популярність використання "універсальної константи"  $b=0.37$  Å, можна передбачити широке застосування саме параметрів ЗВ, опублікованих у роботі [14]. Однак, для теоретичних робіт, присвячених концепції ЗВ, тільки наші величини параметрів ЗВ [4] можуть бути рекомендовані, оскільки лише

ці параметри базуються а) на експериментально встановленій величині  $r_0$  (тобто наш параметр  $r_0$  має чіткий фізичний зміст і відповідає довжині простого зв'язку  $\text{Sb-O}$ ) і б) на чіткому "хімічному" визначенні поняття "ЗВ".

До причин відносно низької ефективності "класичних" параметрів ЗВ [8-9] для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ , можна віднести лише очевидний невдалий відбір "еталонних" структур, за якими ці параметри розраховувалися. Слід відмітити, що "класична" схема розрахунку "стандартних" параметрів ЗВ (тобто тих параметрів, що базуються на використанні "універсальної константи") [8-9] загалом здатна забезпечити прийнятну апроксимацію кореляційних кривих "ЗВ – довжина зв'язку", що існують в невеликих діапазонах ЗВ і міжатомних відстаней (в т.ч. для іонної пари  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$ ). Про це свідчить, зокрема, й досить висока ефективність "стандартних" параметрів, розрахованих у роботі [14] за тією ж "класичною" схемою [8-9]. Саме тому можна стверджувати, що автори робіт [8-9] використали у своїх розрахунках невдалі "еталонні" структури.

## Література

1. Сідей В.І., Стерчо І.П., Переш Є.Ю. Параметри зв'язкової валентності для іонних пар  $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}(\Gamma)$  // *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. "Хімія". Вип.14.* – 2005. – С.95-98.
2. Sidey V. Accurate bond-valence parameters for the  $\text{Bi}^{3+}/\text{Br}^{-}$  ion pair // *Acta Crystallogr.* – 2006. – V. B62. – P.949-951.
3. Стерчо І.П., Зубака О.В., Сідей В.І., Переш Є.Ю. Надійні параметри зв'язкової валентності для іонної пари  $\text{Sb}^{3+}/\Gamma^{-}$  // *XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов.* – Одесса, 4-7 сентября 2007 г. – С.670-671.
4. 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.
5. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond.* – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
6. Brown I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids // *Acta Crystallogr.* – 1992. – V. B48. – P.553-572.
7. Brown I.D. Influence of chemical and spatial constraints on the structures of inorganic compounds // *Acta Crystallogr.* – 1997. – V. B53. – P.381-393.
8. 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.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // *Acta Crystallogr.* – 1991. – V. B47. – P.192-197.
10. Krivovichev S.V., Brown I.D. Are the compressive effects of encapsulation an artifact of the bond valence parameters? // *Z. Kristallogr.* – 2001. – V.216. – P.245-247.
11. Locock A.J., Burns P.C. Revised  $\text{Tl}(\text{I})\text{-O}$  bond valence parameters and the structures of thallos dichromate and thallos uranyl phosphate hydrate // *Z. Kristallogr.* – 2004. – V.219. – P.259-266.
12. 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.
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. Palenik R.C., Abboud K.A., Palenik G.J. Bond valence sums and structural studies of antimony complexes containing Sb bonded only to O ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V.358. – P.1034-1040.
15. Piffard Y., Lachgar A., Tournoux M. Crystal structure of  $\text{KSb}_2\text{PO}_8$  // *Mater. Res. Bull.* – 1985. – V.20. – P.715-721.
16. Groen W.A., Ijdo D.J.W. Distrontium diantimonate(V). A Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* – 1988. – V.C44. – P. 782-784.
17. Greaves C., Katib S.M.A. The structural chemistry of  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Sb},\text{Bi}$ ) and related phases // *Mater. Res. Bull.* – 1990. – V.25. – P.1175-1182.
18. Pagnoux C., Favard J.F., Verbaere A., Piffard Y., Tournoux M. Crystal structure of  $\text{NaSbOSiO}_4$  // *C. R. Acad. Sci. Ser. II.* – 1992. – V.314. – 151-155.
19. Nakua A., Yun H., Reimers J.N., Greedan J.E., Stager C.V. Crystal structure, short range and long range magnetic ordering in  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V.91. – 105-112.
20. Hill R.J. Structure of  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  and its relationship to the crystal chemistry of  $\text{PbO}_2$  in antimonial lead-acid batteries // *J. Solid State Chem.* – 1987. – V.71. – P.12-18.
21. Vincent H., Turrillas X., Rasines I. A novel structure type of hexagonal closest packing: The ternary oxide, beta  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$  // *Mater. Res. Bull.* – 1987. – V.22. –P. 1369-1379.
22. Bernes S., Trujillo Tovar S., Castellanos M.A.  $\text{Li}_3\text{SbO}_4$ , a comparison of the X-ray single-crystal structure with the Rietveld refinement // *Acta Crystallogr.* – 2001. – V.C57. – 883-884.

**COMPARISON OF THE BOND-VALENCE PARAMETERS FOR THE  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  ION PAIR****Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.**

The performances of the different values of the bond-valence parameters,  $r_0$  and  $b$ , reported in the literature for the  $\text{Sb}^{5+}/\text{O}^{2-}$  ion pair have been compared using the thoroughly selected structural dataset.