

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

## ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ ТА $K_2(Rb_2,Cs_2)TeBr_6(I_6)$ : 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

Проведені на кафедрі неорганічної хімії УжНУ, систематичні дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах на основі тернарних галогенідів  $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$  (I) і  $K_2(Rb_2,Cs_2)TeBr_6(I_6)$  (II), що є похідними структурного сімейства перовскіту, виявили ряд спільних закономірностей, котрі успішно були інтерпретовані в рамках концепції кристалохімічних радіусів [1-4]. Так, найхарактернішими рисами вищезгаданих систем є (а) зменшення температур плавлення й кристалізації твердих розчинів на основі сполук I і II при взаємному заміщенні іонів  $Br^-$  і  $I^-$  (до ~50 мол.% іншого компоненту) і (б) монотонне зростання температур плавлення й кристалізації твердих розчинів на основі сполук I і II при заміщенні катіонів  $A^+$  більшими катіонами-аналогами. За умови *ізоструктурності* вихідних тернарних компонентів, спостерігається утворення неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) заміщення [з температурним мінімумом в точці з ~50 мол.% іншого компоненту для варіанту (а) і без температурного мінімуму для (б)]; якщо ж структури вихідних тернарних сполук системи *різні*, то спостерігається цілком передбачуваний розрив розчинності [при евтектичному для (а) і перитектичному для (б) типі взаємодії].

Спільні риси систем на основі тернарних сполук I і II є, безперечно, наслідком однотипної будови цих фаз. Структуру перовскіту й споріднених фаз формує щільна упаковка (ЩУ) нескінченних шарів  $\{AX_3\}$ , де  $A$  – катіон,  $X$  – аніон (Рис. 1). Укладання шарів  $\{AX_3\}$  відбувається так, щоб безпосереднього контакту між катіонами  $A$  не було, і в результаті кожен такий катіон оточено дванадцятьма сусідніми аніонами  $X$ , розміщеними у вершинах кубооктаедра або

антикубооктаедра  $[AX_{12}]$  [4]. Утворені так координаційні поліедри  $[AX_{12}]$  об'єднуються між собою квадратними гранями, формуючи нескінченний тримірний каркас (Рис. 2). Вільний простір між поліедрами  $[AX_{12}]$  має форму октаедричних пустот ЩУ, кількість яких дорівнює кількості атомів  $A$ . Заповнення атомами  $B$  всіх вищезгаданих октаедричних пустот призводить до бруutto-формули тернарної фази  $ABX_3$  (звичайні перовскіти і їх політипні видозміни), заповнення половини пустот –  $A_2BX_6$ , двох третин –  $A_3B_2X_9$  і т.д.

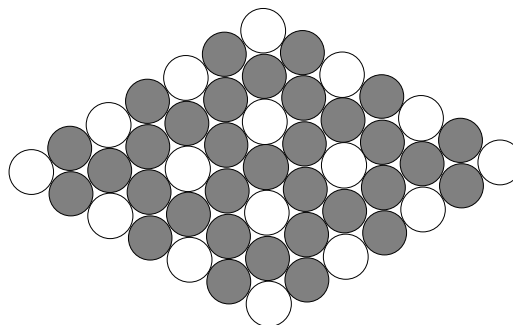


Рис. 1. Ідеалізоване представлення нескінченних шарів  $\{AX_3\}$  у структурах перовскітів (катіони  $A$  зображені світлими кружками, аніони  $X$  – темними)

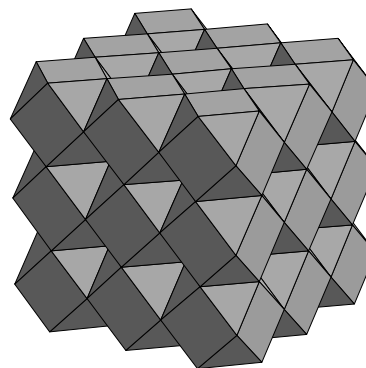


Рис. 2. Об'єднані в каркас поліедри  $[AX_{12}]$  у структурах перовскітів.

Максимально можлива стійкість ЩУ шарів  $\{AX_3\}$  досягається при співвідношенні іонних радіусів катіона  $A$  й аніона  $X$   $r(A)/r(X) = 1$ . Зазначимо, що для катіонів  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  і аніонів  $Br^-$ ,  $I^-$  співвідношення іонних радіусів *завжди* менше 1 [5]; навколо меншого центрального катіона важче розміститись 12-ти аніонам галогену, а отже структури **I** і **II** характеризуються внутрішніми напругами й дещо пониженою стійкістю (особливо для структур з меншими катіонами  $K^+$  і  $Rb^+$ ). Для таких структур, заміщення менших катіонів більшими зменшує сумарну різницю іонних радіусів лужного металу й галогену, стійкість ЩУ підвищується й супроводжується зростанням температур плавлення й кристалізації від компоненту з меншим за розміром іоном лужного металу до компоненту з більшим іоном. З огляду на вищесказане, перитектична взаємодія чи утворення НРТР заміщення без температурного максимуму виглядають цілком закономірними для систем на основі сполук **I** і **II** із заміщенням іону лужного металу.

Аналогічним чином – з використанням концепції кристалохімічних радіусів – можна успішно пояснити евтектичний тип взаємодії чи утворення НРТР заміщення з температурним мінімумом для систем на основі сполук **I** і **II** зі взаємним заміщенням аніонів  $Br^-$  і  $I^-$ . Дійсно, при заміщенні іонів галогену очікується деформація ЩУ і збільшення внутрішніх напруг, що супроводжується зниженням температур плавлення й кристалізації твердих розчинів у порівнянні з вихідними компонентами. Пройшовши температурний мінімум, подальше збільшення концентрації іонів "іншого" галогену призводить вже до *зростання* температур плавлення й кристалізації, оскільки ЩУ в системі вже починає формуватися на основі саме цього "іншого" галогену (зокрема, серед міжаніонних контактів у ЩУ починають домінувати контакти між аніонами одного й того ж сорту, рівномірно розміщеними у просторі), і зростання його концентрації починає зменшувати загальну деформацію ЩУ й підвищувати її стійкість.

Враховуючи подібність кристалічних структур і хімічного складу сполук **I** і **II**, а також спільні риси квазібінарних систем на їх основі, логічним було допустити утворення широких областей твердих розчинів у

системах, утворених одночасно представниками сполук **I** і **II**. Однак досліджені на сьогодні системи між сполуками **I** і **II** [6, 7] не виявили тенденції до утворення широких областей твердих розчинів, і цей факт ніяк не можна пояснити в рамках концепції кристалохімічних радіусів, оскільки іони лужного металу й галогену в обох вихідних сполуках систем були однаковими, а іони  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  і  $Te^{4+}$  є невеликими [5] і легко розміщуються в октаедричних пустотах ЩУ. Вочевидь, пояснення слабкої взаємної розчинності сполук **I** і **II** вимагало альтернативної кристалохімічної моделі.

Детальний аналіз одержаної інформації виявив, що вищезгадані особливості можна успішно пояснити з використанням більш складної й більш універсальної емпіричної кристалохімічної моделі – *моделі зв'язкової валентності* [8, 9].

Модель зв'язкової валентності (МЗВ; в англійській літературі – the bond valence model) [8, 9] в її сучасному вигляді широко застосовується в структурній неорганічній хімії для перевірки коректності визначених кристалічних структур і для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією.

Ключовим поняттям МЗВ є *зв'язкова валентність* (ЗВ), що 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  $[AX_n]$  та протилежно зарядженим лігандом  $X$ . Таким чином, в МЗВ кожен хімічний зв'язок між умовними катіонами й аніонами у структурі розглядається як направлений; і сукупність таких зв'язків формує топологічний граф структури, де в ролі вузлів і ребер графа виступають відповідно атоми (іони) і хімічні зв'язки.

Ключовою ідеєю МЗВ є стійка нелінійна кореляція між величиною ЗВ і довжиною хімічного зв'язку. Числове значення ЗВ ( $s_{AX}$ ), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку  $A-X$  зазвичай розраховується за емпіричною формулою

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

де  $r_{AX}$  – 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 приймається як  $0.37 \text{ \AA}$ ). Для конкретної пари атомів (іонів)  $A/X$ , параметри ЗВ ( $r_0$  і  $b$ ) підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней  $A-X$  координаційних сфер  $[AX_n]$ , були рівними чи максимально близькими до очікуваних числових значень ступенів окиснення атомів  $A$  [10, 11].

Однак, проблема пояснення слабкої взаємної розчинності сполук **I** і **II** легко вирішується на *якісному* рівні МЗВ – тобто без застосування розрахунків, пов'язаних із параметризацією типів хімічного зв'язку, а розглядаючи лише топологічні відмінності структур цих сполук (див. нижче).

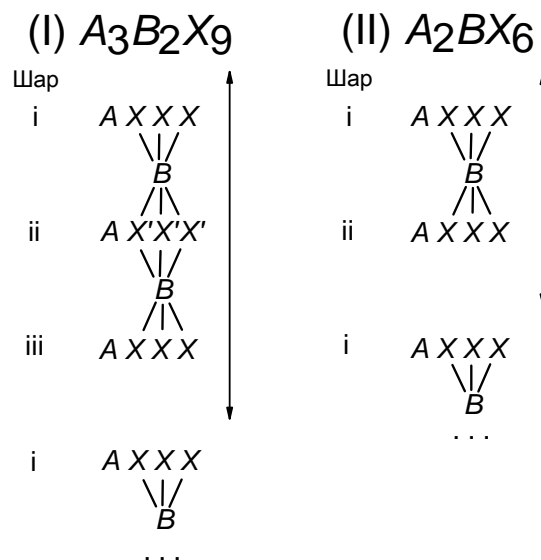
В обох групах сполук (**I** і **II**) катіони  $A^+$  оточені 12-ма аніонами  $X^-$ , на кожен зв'язок  $A-X$  координаційної сфери  $[AX_{12}]$  припадає  $\sim 1/12$  в.о.; і у цьому плані сполуки **I** і **II** є ідентичними. Якщо не брати до уваги елемент  $B$ , то кожен аніон  $X^-$  у структурах сполук **I** і **II** оточений 4-ма катіонами  $A^+$  (за умови співвідношення кількості атомів  $A$  і  $X$   $1:3$ , їх взаємні координаційні числа мають те ж саме співвідношення) і віддають на зв'язки  $A-X$  (або ж  $X-A$ )  $4 \times \sim 1/12 = \sim 1/3$  в.о. Таким чином, на зв'язки  $X-B$  в аніонів  $X^-$  залишається  $\sim 2/3$  в.о.; однак розподіл цього залишку валентності у структурах сполук **I** і **II** суттєво відрізняється.

Розгляньмо граф зв'язків  $B-X$  у структурах сполук **I** і **II** (Рис. 3). На Рис. 3 зображено по одній формульній одиниці (у межах інтервалів повторюваності, позначених стрілками) сполук **I** і **II** із врахуванням розподілу атомів по сусіднім шарам  $\{AX_3\}$ .

Октаедричні пустоти формуються між шарами  $\{AX_3\}$  трьома атомами  $X$  одного шару і трьома атомами  $X$  сусіднього шару. Можна бачити, що для сполук **I** ( $A_3B_2X_9$ ) октаедричні пустоти заповнені атомами  $B$  на  $2/3$ , тоді як у структурах сполук **II** ( $A_2BX_6$ ) атоми  $B$  заповнюють половину октаедричних пустот.

Рис. 3 яскраво ілюструє дуже важливу відмінність між структурами сполук **I** і **II**. Так, атоми  $X$  у структурах сполук **I** поділяються на *два* топологічно різні сорти: із 9-ти атомів  $X$  три є містковими (ці атоми позначені як  $X'$ ) і 6 кінцевими, тоді як у структурах сполук **II** *всі* атоми галогену  $X$  є

кінцевими й топологічно еквівалентними. Важливо відмітити, що топологічно еквівалентні атоми не обов'язково є симетрично еквівалентними, але для всіх без винятку структур сполук **I** співвідношення кількостей топологічно еквівалентних кінцевих атомів галогену  $X$  і топологічно еквівалентних місткових атомів  $X'$  є величиною сталою –  $2:1$  ( $6:3$ ).



**Рис. 3.** Схема хімічних зв'язків  $B-X$  у структурах сполук **I** і **II**. Зображено по одній формульній одиниці (у межах інтервалів повторюваності, позначених стрілками) із врахуванням розподілу атомів по сусіднім шарам  $\{AX_3\}$ .

Кінцеві атоми  $X$  сполук **I** увесь свій залишок валентності ( $\sim 2/3$  в.о.) віддають на утворення *одного* хімічного зв'язку  $X-B$ , тоді як місткові атоми галогену  $X'$  ділять залишок валентності на створення *двох* зв'язків  $X'-B$ , кожному з яких відповідає величина ЗВ  $\sim 1/3$  в.о. Як результат такого розподілу величин ЗВ, хімічні зв'язки  $X'-B$  значно довші від зв'язків  $X-B$ . У структурах сполук **II** величини ЗВ всіх зв'язків  $X-B$  приблизно рівні між собою і складають  $\sim 2/3$  в.о. (тобто  $\sim 4/6$  в.о.); відповідно, сам атом  $B$  розміщується в *центрі* координаційного октаедра, а не зміщений до однієї з граней (як це спостерігається для структур сполук **I**).

Правильність наших розрахунків можна продемонструвати, підрахувавши суми ЗВ для атомів (іонів)  $B$ , які ми ще не розглядали.

Для  $\text{Sb}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$  у структурах сполук **I** сума ЗВ складає  $3 \times \sim 2/3 \text{ в.о.} + 3 \times \sim 1/3 \text{ в.о.} = \sim 3 \text{ в.о.}$  (як і очікувалось в МЗВ); для  $\text{Te}^{4+}$  у сполуках **II** сума ЗВ також рівна очікуваній величині  $\sim 4 \text{ в.о.}$  (або  $6 \times \sim 2/3 \text{ в.о.}$ ).

З огляду на вищесказане, заміщення в матриці структури сполук **I** навіть незначної частини іонів  $\text{Sb}^{3+}(\text{Bi}^{3+})$  іонами  $\text{Te}^{4+}$  (чи навпаки – для структур сполук **II**) неминуче призводить до радикальної перебудови всієї схеми зв'язків  $B-X$ , а також до необхідності компенсувати надлишок чи дефіцит сум ЗВ окремих атомів серйозними *деформаціями* їх хімічних зв'язків (подовженнями при надлишку і скороченнями при дефіциті), несумісними з симетрією вихідної тернарної сполуки і з існуванням цілісної ЦУ атомів  $A$  і  $X$ . Саме такі деформації і є, на нашу думку, головною причиною слабкої взаємної розчинності сполук **I** і **II** у твердому стані [6, 7]: при таких деформаціях існування твердих розчинів на основі вихідних тернарних сполук стає енергетично невиправданим.

#### Список використаних джерел

1. Peresh E.Yu., Lazarev V.B., Kun S.V., Barchii I.E., Kun A.V., Sidei V.I. Mixed halides  $A^I_3B^V_2C^{VII}_9$  ( $A^I = \text{Rb, Cs}$ ;  $B^V = \text{Sb, Bi}$ ;  $C^{VII} = \text{Br, I}$ ) and their solid solutions. *Inorg. Mater.* 1997, 33(4), 362-365.
2. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V. Phase relations in the systems  $A_2\text{TeI}_6 - \text{Ti}_2\text{TeI}_6$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) and  $A_2\text{TeBr}_6 - A_2\text{TeI}_6$  ( $A = \text{K, Rb, Cs, Tl(I)}$ ). *Inorg. Mater.* 2005, 41(3), 298-302.

3. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V. Systems based on  $A_2\text{TeC}_6$  ( $A = \text{K, Rb, Cs, and Tl(I)}$ ;  $C = \text{Br and I}$ ) compounds with peritectic interactions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009, 54(2), 315-318.
4. Peresh E.Yu., Sidei V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P.  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2, \text{Ti}_2)\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  and  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$  perovskite compounds. *Inorg. Mater.* 2011, 47(2), 208-212.
5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С.400.
6. Stercho I.P., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Sidey V.I., Malakhovska T.O. Phase diagrams of the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 - \text{Cs}_2\text{TeI}_6$  and  $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9 - \text{Rb}_2\text{TeI}_6$  systems. *Chem. Met. Alloys* 2013, 6(3-4), 192-195.
7. Stercho I.P., Barchii I.E., Malakhovskaya T.A., Pogodin A.I., Sidei V.I., Solomon A.M., Peresh E.Yu. Physicochemical interaction in the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9 - \text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  system: the phase diagram and the nature of the interaction of components. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015, 60(2), 225-229.
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. 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.
11. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192-197.

Стаття надійшла до редакції: 29.10.2015.

## THE INTERACTION IN THE SYSTEMS BASED ON THE TERNARY HALIDES $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$ AND $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ : THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

The physico-chemical interaction between the ternary halides  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$  [ $A_3B_2X_9$ ] (I) and  $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$  [ $A_2BX_6$ ] (II) in the I-II quasibinary systems has been qualitatively explained by using the bond valence model. It has been established that the rather low mutual solubility of the compounds I and II is mainly caused by the serious topological and valence differences of the  $B-X$  chemical bonds present in the structures of the compounds. Thus, replacement of the  $B$  atom in the matrix of the above compounds (I or II) with the counterpart  $B$  atom (of II or I) must unavoidably lead to serious rearrangement and strong distortions of the  $B-X$  chemical bonds, incompatible with the crystal structure symmetry of the starting ternary compounds.