

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ХАРАКТЕРУ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ТЕРНАРНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ ТА $K_2(Rb_2,Cs_2,Tl_2)TeBr_6(I_6)$: ПОЯСНЕННЯ В РАМКАХ МОДЕЛІ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Незважаючи на прискорений розвиток квантовохімічних розрахункових методів і зростання обчислювальних потужностей, у науковій літературі з фізики твердого тіла, структурної неорганічної хімії, кристалохімії, матеріалознавства, геохімії та мінералогії (тобто в літературі, так чи інакше пов'язаній зі структурою твердих тіл) продовжують широко використовуватись дві порівняно прості емпіричні кристалохімічні моделі, що беруть свій початок ще з 1920-х років: *модель жорстких сфер (the hard sphere model)* та *модель зв'язкової валентності (the bond valence model)* [1-10].

У рамках моделі жорстких сфер (МЖС), атоми та йони розглядаються як жорсткі сферичні частинки фіксованого радіусу; таким чином, міжатомні (міжйонні) віддалі, спостережувані в координаційних сферах кристалічних структур (твердих тіл), розглядаються й інтерпретуються як суми відповідних атомних (йонних) радіусів. Для врахування суттєвої різниці геометричних параметрів хімічного зв'язку в металічних, йонних та ковалентних кристалах, було розроблено окремі системи відповідних радіусів: ковалентних, йонних та металічних [2-5]. Проблему збільшення міжатомних віддалей при зростанні координаційного числа (КЧ) відповідних координаційних сфер було вирішено шляхом введення спеціальних поправочних коефіцієнтів до "стандартних" міжатомних віддалей, що спостерігаються в координаційних октаедрах (з КЧ = 6), і/або запровадженням окремих атомних/йонних радіусів для кожного зі спостережуваних для конкретного атома/йона КЧ [2-5]. Нарешті, у найбільш повній і досконалій із наявних систем йонних радіусів – системі ефективних

йонних радіусів Шеннона [10] – окремі радіуси при потребі враховували також спіновий стан конкретних катіонів.

Попри очевидне спрощення розгляду хімічного зв'язку та структури твердих тіл, МЖС продовжує активно використовуватись для моделювання структурних параметрів, для оцінки можливості утворення твердих розчинів заміщення, для визначення меж стійкості координаційних сфер тощо. Так, зокрема, МЖС (у вигляді концепції йонних радіусів) було успішно використано як для прогнозування утворення широких областей твердих розчинів в системах на основі тернарних галогенідів $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ і $K_2(Rb_2,Cs_2,Tl_2)TeBr_6(I_6)$, так і для пояснення характеру фізико-хімічної взаємодії в квазібінарних системах такого роду [11]. За допомогою МЖС (концепції йонних радіусів) також було розроблено низку прогностичних схем для надійного передбачення/розрахунку структурних параметрів високосиметричних сімейств кристалічних структур звичайних і дефектних перовскітів, пірохлорів та шпінелей (див., наприклад, роботу [12] і цитовану там літературу).

Втім, одним із найсуттєвіших недоліків МЖС є те, що будь-який (навіть найбільш ретельний і повний) набір атомних/йонних радіусів прогнозує довжину хімічного зв'язку, між окремими сортами частинок, у вигляді деякого набору *дискретних* величин, що відповідають окремим цілочисельним значенням КЧ координаційних сфер; тоді як експериментальні результати структурних досліджень свідчать про те, що довжина хімічного зв'язку між двома окремо взятими сортами частинок є *неперервною* функцією в геометричних межах існування цього зв'язку.

У цьому плані, модель зв'язкової валентності (МЗВ), що розглядає кристалічну структуру як утворений з окремих хімічних зв'язків каркас і описує довжину хімічного зв'язку у вигляді неперервної функції, виглядає більш гнучкою й універсальною.

Ключовим поняттям МЗВ є *зв'язкова валентність* (ЗВ; *bond valence*), що являє собою сучасне узагальнення поняття *сила зв'язку* (*bond strength*), сформульованого Л. Полінгом у 1929-му році [1]. У сучасній трактовці, ЗВ визначається як частина "класичної" атомарної (йонної) валентності (число чи фракція електронних пар Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок $A-X$ між центральним атомом A координаційної сфери $[AX_n]$ та лігандом цієї сфери X . Сума ЗВ, за визначенням, повинна дорівнювати валентності центрального атома (V_A). Числове значення ЗВ, s_{AX} [виражене в т.з. *валентних одиницях* (в.о.) чи *valence units* (v.u.)], для хімічного зв'язку між атомами (іонами) A та X розглядається як функція довжини r_{AX} цього зв'язку; аналітична функція, що найчастіше застосовується для опису кореляції між s_{AX} і r_{AX} , має вигляд нелінійної залежності $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$, де r_0 та b – емпірично встановлені для даної пари атомів (іонів) константи [6-9].

Надійно встановлена *нелінійна* природа залежності $s_{AX} = f(r_{AX})$ призвела до висновку, що у хімічно (символічно) еквівалентних координаційних сферах $[AX_n]$ з однаковою сумою ЗВ центрального атома середня міжатомна віддаль $A-X$ не є постійною величиною, а критично залежить від ступеня деформації координаційних сфер (чим більша деформація, тим довша середня віддаль $A-X$ [6, 7]). Останній висновок призводить до розуміння того, що надійне передбачення чи перевірка міжатомних віддалей, виходячи з атомних/йонних радіусів, можливі лише для координаційних сфер *високої* симетрії. Імовірно, саме це і є однією з головних причин того факту, що переважну більшість найуспішніших прогностичних моделей на основі йонних радіусів було розроблено для високосиметричних сімейств кристалічних структур [12].

Слід зазначити, що наразі головними напрямками застосування МЗВ є верифікація кристалічних структур (для стійких і надійно визначених кристалічних структур суми ЗВ,

розраховані для симетрично незалежних атомів/іонів, повинні бути близькими до очікуваних числових значень валентності чи ступеня окиснення) та для прогнозування міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою чи гіпотетичною кристалохімічною топологією [6, 7]. За наявною у нас інформацією, спроби застосувати МЗВ для пояснення характеру фізико-хімічної взаємодії (типу діаграм стану) в конденсованих системах у науковій літературі поки не описані; і тому, з огляду на вищезгадане, ми вирішили перевірити принципову можливість застосування МЗВ для пояснення і/або прогнозування характеру взаємодії у квазібінарних системах на основі тернарних галогенідів $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ і $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ [11].

Нагадаємо, що структури обох типів вищезгаданих галогенідів належать до структурного сімейства перовскіту ABX_3 [4]. У основі структур перовскітів лежить щільна упаковка нескінченних шарів $\{AX_3\}$ (рис. 1), сформованих атомами A та X . Укладка шарів $\{AX_3\}$ відбувається таким чином, щоб між катіонами A прямих контактів не було; у результаті такої укладки формуються координаційні кубооктаедри чи антикубооктаедри $[AX_{12}]$, що з'єднуються між собою квадратними гранями, вибудовуючи тривимірний каркас (рис. 2). Вільний простір між поліедрами $[AX_{12}]$ у каркасі має форму октаедричних пустот, кількість яких рівна кількості атомів A ; заповнення *всіх* пустот атомами B призводить до брутто-формули ABX_3 , на $2/3 - A_3B_2X_9$, на $1/2 - A_2BX_6$ [11].

Найхарактернішими рисами фазових діаграм стану квазібінарних систем на основі тернарних галогенідів $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ і $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ [11] є (а) монотонне поступове зростання температур топлення й кристалізації при заміні меншого атома A більшим за розміром хімічним аналогом; (б) поступове зменшення температур топлення й кристалізації при заміні атомів бромом атомами йоду, досягнення температурного мінімуму при мольному співвідношенні компонентів $\sim 1:1$, і подальше зростання температур до чистого йодного компоненту системи. При ізоструктурності вихідних компонентів, у випадку (а) утворюється неперервний ряд твердих розчинів (НРТР) заміщення без температурного мінімуму;

якщо ж вихідні компоненти належать до різних структурних типів, то спостерігається перитектична взаємодія з широкими межами існування твердих розчинів. За аналогічних умов, у випадку (б), відповідно, або утворюється НРТР заміщення з температурним мінімумом, або ж спостерігається евтектична взаємодія з широкими межами існування твердих розчинів.

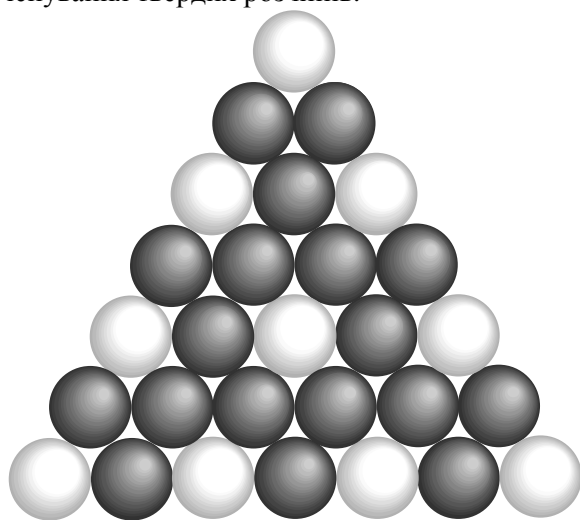


Рис. 1. Нескінченні шари $\{AX_3\}$ у структурах перовскітів в ідеалізованому представленні (катіони A зображені світлими кульками, аніони X – темними).

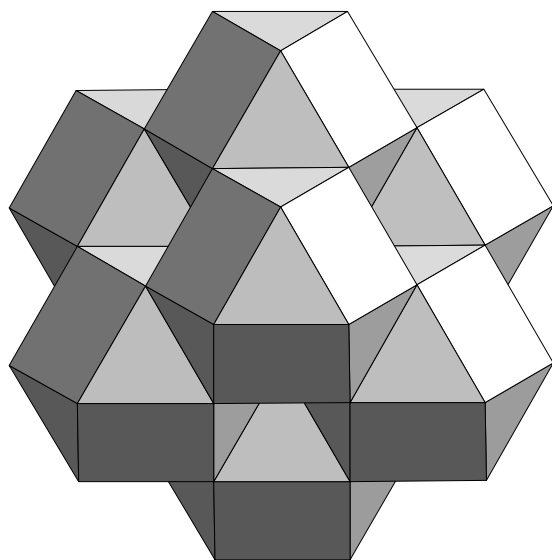


Рис. 2. Каркас, утворений координаційними поліедрами $[AX_{12}]$ у структурах перовскітів.

У рамках МЖС (концепції йонних радіусів) типовий характер фізико-хімічної взаємодії у згаданих квазібінарних системах досить легко вдалось інтерпретувати як

явища, пов'язані з деформаціями і напругами щільної упаковки атомів A і X . Так, зокрема, у випадку (а) зростання температур топлення й кристалізації при заміні меншого атома A більшим за розміром хімічним аналогом пояснювалось зростанням стійкості поліедрів $[AX_{12}]$ за рахунок наближення усередненого розміру атома A до розміру більшого аніона X (максимальна стійкість таких поліедрів досягається при рівності йонних радіусів частинок A та X). З іншого боку, заміщення у випадку (б) частини йонів одного галогену йонами іншого галогену призводить до локальних деформацій щільної упаковки, побудованої на основі галогену одного сорту (і, відповідно, до зниження стабільності фаз); концентрація таких деформацій досягає максимуму при співвідношенні кількості йонів різних сортів галогену $\sim 1 : 1$.

Однак, слабку взаємну розчинність між фазами $A_3B_2X_9$ та A_2BX_6 , незважаючи на подібність будови структур, в рамках МЖС (концепції йонних радіусів) передбачити неможливо; тоді як розгляд структур у вигляді каркасу зв'язків (тобто з позицій МЗВ) чітко встановив суттєву топологічну відмінність [13] складових компонентів обох типів структур, що принципово не дозволяє досягати суттєвої взаємної розчинності між зазначеними тернарними фазами [14].

Після вищезгаданого пояснення слабкої розчинності між фазами $A_3B_2X_9$ та A_2BX_6 , логічним наступним кроком стала спроба інтерпретації діаграм стану систем на основі тернарних галогенідів $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ і $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ з позицій МЗВ. Як виявилось, МЗВ можна застосовувати і для цієї мети.

Так, у випадку (а) монотонне зростання температур топлення й кристалізації при заміні меншого атома A більшим за розміром аналогом можна інтерпретувати як наслідок зменшення *дефіциту* суми ЗВ для A . У щільній упаковці шарів $\{AX_3\}$, атом A знаходиться у порожнині, сформованій 12-ма більшими атомами галогену і сума ЗВ цього атому характеризується певним дефіцитом, що можна легко встановити, розрахувавши суми ЗВ з наявних у літературі наборів $(r_0; b)$ [6-9] для відповідних пар катіон/аніон. Структури, що характеризуються дефіцитом чи надлишком сум ЗВ, є *нестабільними* [6]. Зменшення дефіциту суми ЗВ для атому A

можна досягти шляхом наближення цього атому до одного з лігандів (групи лігандів), або ж приблизивши всі ліганди [6]; однак приблизити всі ліганди неможливо, оскільки при цьому серйозно наростають сили відштовхування між йонами галогену, а наближення катіону A до одного з лігандів (або до групи лігандів) неминуче дестабілізує систему, оскільки збільшує суми ЗВ для тих лігандів, до яких катіон A наближається, і створює дефіцит сум ЗВ для інших лігандів, від котрих катіон A віддаляється. Через вищезгадані причини, незважаючи на дефіцит сум ЗВ катіону A і спричинені цим дефіцитом локальні деформації щільної упаковки, досягається динамічна рівновага, при якій катіон A залишається в центрі поліедру $[AX_{12}]$; однак загалом така структура характеризується меншою стабільністю порівняно з аналогами, що містять більший катіон A , для якого дефіцит сум ЗВ суттєво менший і, як наслідок, локальні деформації щільної упаковки значно менші. Зрозуміло, що поступове заміщення меншого катіону A більшим аналогом зменшує і дефіцит суми ЗВ, і спричинені цим дефіцитом деформації щільної упаковки, що проявляється у стабілізації структури відповідної фази й монотонному зростанні температур топлення й кристалізації.

У випадку (б), заміщення частини йонів одного галогену йонами галогену іншого сорту призводить до дефіциту (якщо більший аніон заміщується меншим) чи надлишку (коли, навпаки, менший аніон заміщується більшим) сум ЗВ для центрального катіону A і для того аніону, що замінив основний сорт галогену. Якщо більший аніон X заміщується меншим X' , менший аніон "замикається" у матриці, що побудована загалом більшими аніонами X і, попри намагання, не може наблизитись до "природної" відстані $A-X'$ (наближення до одного катіону неминуче означає віддалення від інших катіонів і відповідну протидію); як наслідок, суми ЗВ для центрального катіону A і для сусіднього йону X' характеризуються дефіцитом і структура внаслідок такого заміщення йонів суттєво дестабілізується.

Дестабілізація структури відбувається й у випадку, коли менший аніон X' заміщується більшим аніоном X , однак причиною дестабілізації у цьому випадку є

надлишок сум ЗВ, який аніон X , щільно затиснутий меншими аніонами X' , не здатний подолати шляхом віддалення від усіх сусідніх катіонів A .

При цьому, намагання аніонів і катіонів якимось чином компенсувати дефіцит чи надлишок сум ЗВ неминуче породжує локальні деформації на мікроскопічному рівні, концентрація яких досягає максимуму при співвідношенні кількості йонів різних сортів галогену $\sim 1:1$, що і призводить до спостережуваних типів діаграм стану з температурним мінімумом.

Виходячи із вищезгаданого, можна зробити надзвичайно важливий висновок про принципову й фундаментальну спроможність МЗВ до передбачення й інтерпретації типу діаграм стану на основі галогенідних перовскітів; а описаний у нашій роботі підхід можна поширити на цілу низку інших діаграм стану, в основі яких лежать кристалічні структури зі щільною упаковкою, сформованою катіонами лужних металів та аніонами галогену.

Список використаних джерел

1. Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51(4), 1929, 1010–1026. Doi:10.1021/ja01379a006.
2. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.
3. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Москва: *Наука*, 1971. С. 400.
4. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P. 1100.
5. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.
6. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P. 288.
7. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
8. 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. Doi: 10.1107/s0108768185002063.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/s0108768190011041.
10. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in

Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.

11. Peresh E.Y., Sidei V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P. $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ and $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ perovskite compounds. *Inorg. Mater.* 2011, 47(2), 208–212. Doi: 10.1134/S0020168511010109.

12. Sidey V. A simplified empirical model for predicting the lattice parameters of the cubic / pseudocubic perovskites. *J. Solid State Chem.* 2019, 279, 120951(1–4). Doi: 10.1016/j.jssc.2019.120951.

13. Сідей В.І. 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. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. «Хімія».* 2015, 2(34), 30–33.

14. Stercho I.P., Barchii I.E., Malakhovskaya T.A., Pogodin A.I., Sidei V.I., Solomon A. M., Peresh E.Y. Physicochemical Interaction in the $Cs_3Sb_2Br_9-Cs_2TeBr_6$ System: The Phase Diagram and the Nature of the Interaction of Components. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015, 60(2), 225–229. Doi: 10.1134/S0036023615020163.

Стаття надійшла до редакції: 14.11.2021 р.

REGULARITIES OF PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE QUASIBINARY SYSTEMS BASED ON THE TERNARY HALIDES $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ AND $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$: EXPLANATION WITHIN THE FRAMEWORK OF THE BOND VALENCE MODEL

Sidey V.I.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine.
e-mail: vasylsidey@hotmail.com*

The work is the first attempt to employ the bond valence model (BVM) in the explanation and interpretation of the phase diagrams observed for the quasibinary systems based on the ternary halides $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ ($A_3B_2X_9$) and $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ (A_2BX_6) belonging to the structural family of perovskite. The most characteristic features of the phase diagrams of such systems are (a) a monotonic increase in the melting and crystallization temperatures when the smaller A atom is replaced by a larger chemical analogue; (b) a gradual decrease in the melting and crystallization temperatures when the bromine atoms are replaced by iodine atoms, reaching the temperature minimum at a molar ratio of $\sim 1 : 1$, and then an increase of the temperatures to the pure iodine component of the system. With the isostructurality of the starting components, in case (a) a continuous series of solid solutions (CSSS) of substitution is formed, without a temperature minimum; if the starting components belong to different structural types, then a peritectic interaction with the wide concentration limits of solid solutions is observed. Under the same conditions concerning the isostructurality/non-isostructurality of starting components, in case (b), correspondingly, either a CSSS of substitution with a temperature minimum is formed or eutectic interaction with the wide concentration limits of solid solutions is observed.

Within the framework of the BVM, in case (a) a monotonic increase of the melting and crystallization temperatures when replacing a smaller atom A with a larger analogue can be interpreted as a consequence of reducing the deficit of the bond valence sum (BVS) for cations A, resulting in the stabilization of the structure as a whole. In case (b), partial replacement of one halogen ion by a halogen ions of another sort leads either to a deficit (if a larger anion is replaced by a smaller one) or to an excess (if a smaller anion is replaced by a larger one) of the BVS values for the cations A and for the anion that replaced the main halogen sort. An increase in the excess or deficit of the BVS values destabilizes the structure of ternary halides, reducing the melting and crystallization temperatures; the maximum destabilization is achieved at a $\sim 1 : 1$ molar ratio of the components, which is expressed in reaching the characteristic temperature minimum of the respective systems.

The approach described in the work can expectedly be employed in explanation and interpretation of another phase diagrams based on the structures featuring the closest packing formed by alkaline metals and halogens.

Keywords: ternary halides; crystal structures; phase diagrams; bond valence model.

References

1. Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51(4), 1929, 1010–1026. Doi:10.1021/ja01379a006.
2. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.
3. Bokij G.B. Kristallohimiya. Moskva: *Nauka*, 1971. S. 400 (in Russ.).
4. Wells A.F. Structure Inorganic Chemistry. Oxford: *Clarendon Press*, 1975. P. 1100.
5. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.
6. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P. 288.
7. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919. Doi: 10.1021/cr900053k.
8. 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. Doi: 10.1107/s0108768185002063.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197. Doi: 10.1107/s0108768190011041.
10. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767. Doi: 10.1107/S0567739476001551.
11. Peresh E.Y., Sidei V.I., Zubaka O.V., Stercho I.P. $K_2(Rb_2, Cs_2, Tl_2)TeBr_6(I_6)$ and $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ perovskite compounds. *Inorg. Mater.* 2011, 47(2), 208–212. Doi: 10.1134/S0020168511010109.
12. Sidey V. A simplified empirical model for predicting the lattice parameters of the cubic / pseudocubic perovskites. *J. Solid State Chem.* 2019, 279, 120951(1–4). Doi: 10.1016/j.jssc.2019.120951.
13. Sidey V.I. The interaction in the systems based on the ternary halides $Rb_3(Cs_3)Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$ and $K_2(Rb_2, Cs_2)TeBr_6(I_6)$: the bond valence model. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2015, 2(34), 30–33 (in Ukr.).
14. Stercho I.P., Barchii I.E., Malakhovskaya T.A., Pogodin A.I., Sidei V.I., Solomon A. M., Peresh E.Y. Physicochemical Interaction in the $Cs_3Sb_2Br_9$ – Cs_2TeBr_6 System: The Phase Diagram and the Nature of the Interaction of Components. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015, 60(2), 225–229. Doi: 10.1134/S0036023615020163.