

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., ст.н.с.

ЩОДО ІОННОГО РАДІУСУ ЦІАНІД-ІОНУ

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

У низці кристалічних структур лінійний двоатомний ціанід-іон CN^- здатен проявляти орієнтаційне розупорядкування й може розглядатись, як сферичний аніон, аналогічний до галогенід-іонів. Метою роботи було визначення величини октаедричного (тобто призначеного для стандартного в кристалохімії координаційного числа $\text{KЧ} = 6$, що відповідає октаедричному оточенню центрального атома координаційної сфери лігандами) ефективного іонного радіуса та відповідного кристалічного радіуса для орієнтаційно-розупорядкованого ціанід-іона в рамках методології Шеннона [Shannon R.D. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767]. Із застосуванням модифікованої методики Шеннона, що базується на дослідженні серії кореляційних залежностей (побудованих для низки ізоструктурних сполук-аналогів зі спільним катіоном) між кубом ефективного іонного радіуса r^3 аніона та об'ємом V елементарної комірки відповідної кристалічної структури, визначено октаедричний ефективний іонний радіус ціанід-іону, котрий становить $\sim 1.935 \text{ \AA}$. Розрахований згідно правила Шеннона кристалічний октаедричний радіус (тобто ефективний іонний радіус аніона, зменшений на сталу величину 0.14 \AA) для ціанід-іону складає $\sim 1.795 \text{ \AA}$. Одержані величини октаедричних радіусів ціанід-іона є сумісними із системою ефективних іонних та кристалічних радіусів Шеннона та можуть бути використані поруч з оригінальними радіусами Шеннона для моделювання кристалічних структур, що містять орієнтаційно-розупорядковані ціанід-іони.

Ключові слова: ціанід-іон; іонний радіус; орієнтаційне розупорядкування; кристалічна структура.

Лінійний двоатомний (Рис. 1) ціанід-іон CN^- (чи $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$) в хімічних сполуках регулярно проявляє властивості, характерні для одноатомних галогенід-іонів [1]. Однак, як окремо взята складова кристалічних структур, ціанід-іон через власну лінійну будову не може в загальному випадку виступати повним структурним аналогом сферичних галогенід-іонів, і через це ціаніди й галогеніди одних і тих же катіонів зазвичай кристалізуються в різних структурних типах. Попри це, частина ціанідів (зокрема, ціаніди натрію, калію та рубідію [1,2]) у кристалічному стані характеризуються так званим *орієнтаційним розупорядкуванням* іонів CN^- , при якому вищезгадані лінійні іони, не маючи єдиного напрямку орієнтації в просторі, рівномірно зорієнтовані у всіх можливих напрямках. У подібних випадках, ціанід-іон можна розглядати як *сферичний* аніон певного радіусу й використовувати цей радіус для оцінки меж стійкості конкретних

структурних типів, для моделювання, а також в теоретичних розрахунках.

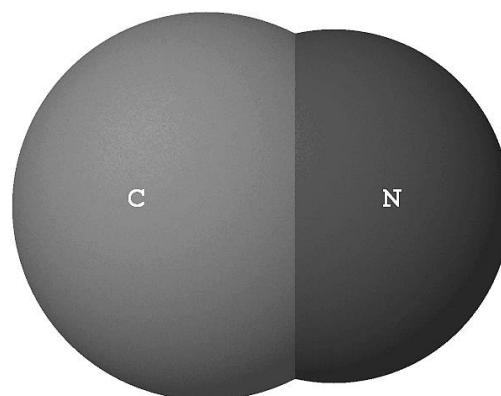


Рис. 1. Молекулярна структура ціанід-іону CN^- .

Аналіз наукової літератури виявив, що іонний радіус ціанід-іону CN^- , сумісний з системою ефективних іонних радіусів Шеннона [3], котра в науковому середовищі вважається найбільш повною, надійною й

авторитетною [4], досі не визначений та/або не опублікований. З огляду на вищесказане, головною метою цієї роботи була оцінка величини стандартного октаедричного (тобто для координаційного числа КЧ = 6) радіусу ціанід-іону CN^- в методологічних рамках системи радіусів Шеннона [3].

Таблиця 1. Структурна інформація щодо галогенідів та ціанідів лужних металів [2,3,9], що кристалізуються в кубічному структурному типі кам'яної солі NaCl (r_x – октаедричні іонні радіуси аніонів, a – параметри кубічної ґратки)

Сполука	r_x (Å)	a (Å)
NaF	1.33	4.64
NaCl	1.81	5.64
NaBr	1.96	5.98
NaI	2.20	6.47
NaCN	1.935†	5.89
KF	1.33	5.35
KCl	1.81	6.29
KBr	1.96	6.60
KI	2.20	7.07
KCN	1.935†	6.53
RbF	1.33	5.65
RbCl	1.81	6.58
RbBr	1.96	6.89
RbI	2.20	7.34
RbCN	1.935†	6.82

† – дані цієї роботи.

Власну систему ефективних іонних радіусів Шеннон розробив, базуючись (головним чином) на відомостях про кристалічні структури найбільш іонних неорганічних сполук – фторидів та оксидів. Визначені Шенноном радіуси табульовані як функція валентності (ступеня окиснення) конкретного іона, його координаційного числа (КЧ) та (за потреби) спінового стану.

До найбільш ключових особливостей системи Шеннона належить постулат, що радіуси аніонів змінюються зі зміною КЧ по аналогії з радіусами катіонів; і хоча ці зміни для аніонів виявились порівняно невеликими, врахування таких змін дозволило досягти безпрецедентної точності в прогнозуванні міжатомних відстаней (довжин зв'язку) в неорганічних кристалічних структурах.

Іншою особливістю системи Шеннона є табуляція так званих *кристалічних радіусів*

поруч з *ефективними іонними радіусами*: останні одержані на базі октаедричних радіусів 1.33 Å (для F^-) і 1.40 Å (для O^{2-}), тоді як перші одержані на базі октаедричних радіусів 1.19 Å (F^-) і 1.26 Å (O^{2-}). Іншими словами, кристалічні радіуси катіонів на 0.14 Å *більші* за відповідні ефективні іонні радіуси, а кристалічні радіуси аніонів *менші* за відповідні ефективні радіуси на ту ж саму величину 0.14 Å.

Легко бачити, що для окремо взятої пари катіон/аніон суми ефективних іонних радіусів і кристалічних радіусів залишаються незмінними; однак Шеннон зазначив, що величини кристалічних радіусів, на його думку, краще передають *реальні* фізичні розміри іонів у кристалах і цей факт слід враховувати в розрахунках, орієнтованих на реальні розміри іонів (зокрема, при моделюванні явищ дифузії і при розгляді структур зі щільною упаковкою іонів).

Опубліковані величини ефективних іонних радіусів r Шеннона були одержані з використанням, як мінімум, однієї із шести наступних розрахункових схем: (i) прямим розрахунком зі спостережуваних міжатомних відстаней d ; (ii) із залежностей " r^3 – об'єм елементарної комірки (V)", одержаних для серій ізоструктурних сполук-аналогів зі спільним аніоном (в таблиці іонних радіусів такі величини r додатково позначені літерою R); (iii) із кореляційних залежностей " $s - d$ " між порядком хімічного зв'язку (або зв'язковою валентністю) s і довжиною цього зв'язку d (величини радіусів r з позначкою C); (iv) із графіків " r – валентність" (величини r з позначкою E); (v) із графіків " $r - \text{КЧ}$ " (радіуси з позначкою E); (vi) із графіків " $r - V$ " (величини r з позначкою E). Згідно із застереженнями Шеннона, іонні радіуси r з позначкою E [тобто одержані зі схем (iv)-(vi)] є приблизними й ненадійними величинами. Радіуси, запозичені з систем Полінга [5] й Аренса [6], позначені як P і A , відповідно. Додатково, найбільш надійні й достовірні величини іонних радіусів r позначено зірочкою (*).

Аналіз показав, що жодну із шести методик розрахунку іонних радіусів не можна використати в оригінальному виді для надійного визначення ефективного іонного радіусу ціанід-іону CN^- . Так, розрахунки радіусів безпосередньо із довжин зв'язків (чи

міжатомних відстаней) за схемою (i) стосувалися в першу чергу тих відстаней, що спостерігаються у фторидних та оксидних структурах, до яких ціаніди не належать. Схема (ii) застосовувалась винятково для визначення радіусів катіонів. Даних щодо кореляційних кривих " $s - d$ " для іонних пар A/X за участю аніонів CN^- наразі не опубліковано [7,8], а отже схему (iii) також неможливо застосувати. Схеми (iv)-(vi) є ненадійними за визначенням [3] і їх, по можливості, слід уникати. Крім того, CN^- демонструє єдину валентність, а отже графік " $r - \text{валентність}$ " за схемою (iv) для цього аніону побудувати неможливо. Використання схеми (v) вимагає (для побудови графіків " $r - KЧ$ ") знання принаймні декількох (трьох і більше) калібрувальних точок з відомими величинами r , однак такі величини наразі недоступні. Нарешті, схема (vi) має ті ж проблеми, що й вже згадана схема (ii).

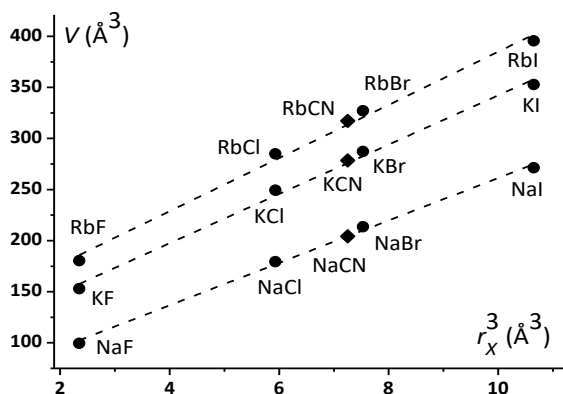


Рис. 2. Залежності " $r_X^3 - \text{об'єм елементарної комірки } V$ " для галогенідів і ціанідів лужних металів $AХ$, що кристалізуються в кубічному структурному типі кам'яної солі $NaCl$. Чорні кружки відповідають галогенідам, чорні ромби – ціанідам.

Попри всі вищевказані проблеми, опублікована в літературі структурна інформація щодо галогенідів та ціанідів лужних металів [2,3,9], що кристалізуються в кубічному структурному типі кам'яної солі $NaCl$ (Таблиця 1) дозволяє оцінити октаедричний іонний радіус ціанід-іону CN^- за дещо модифікованою схемою (ii), замінивши серії ізоструктурних сполук-аналогів зі спільним аніоном, серіями зі

спільним катіоном. Таку схему можна умовно назвати *оберненою схемою* (ii).

Отже, у відповідності до модифікованої схеми (ii), на першому етапі для кожної із галогенідних серій бінарних структур, що характеризуються одним і тим же катіоном, були побудовані графічні залежності (Рис. 2) між кубом октаедричного іонного радіусу аніону (r_X) та об'ємом елементарної комірки V (котрий для кубічних структур дорівнює кубу параметра ґратки a , тобто $V = a^3$) відповідної структури. Як можна переконатись з Рис. 2, одержані залежності " $r_X^3 - V$ " характеризуються досить стійкими лінійними кореляціями, що переконливо свідчить про методологічну обґрунтованість обраної в цьому дослідженні модифікованої схеми (ii).

На наступному етапі, із одержаних залежностей " $r_X^3 - V$ " і об'ємів елементарної комірки ціанідів відповідних лужних металів було розраховано значення ефективного октаедричного іонного радіусу ціанід-іону CN^- , котрий становить величину $\sim 1.935 \text{ \AA}$ (Рис. 2). Дійсно, середнє значення r_X^3 , котре на графіках відповідає об'ємам елементарної комірки ціанідів, складає $\sim 7.25 \text{ \AA}^3$ (Рис. 2), що після елементарного математичного перетворення (взяття кубічного кореня $\sqrt[3]{}$) приводить до значення ефективного іонного октаедричного радіусу ціанід-іону $\sim 1.935 \text{ \AA}$. Згідно з методикою Шеннона, кристалічний [3] октаедричний радіус ціанід-іону повинен складати $\sim 1.795 \text{ \AA}$, тобто на 0.14 \AA менше за ефективний радіус відповідного аніону.

Таким чином, вперше із застосуванням модифікованої методики (ii) Шеннона [3], що базується на дослідженні кореляційних залежностей " $r^3 - V$ ", одержаних для серій ізоструктурних сполук-аналогів зі спільним катіоном, визначено октаедричний (або ж стандартний) ефективний іонний радіус ціанід-іону, котрий становить $\sim 1.935 \text{ \AA}$; розрахований кристалічний октаедричний радіус ціанід-іону складає $\sim 1.795 \text{ \AA}$. Одержані величини радіусів CN^- є сумісними із системою ефективних іонних та кристалічних радіусів Шеннона [3] і можуть бути використані поруч з оригінальними радіусами Шеннона для моделювання низки кристалічних структур, що містять орієнтаційно-розупорядковані ціанід-іони.

Список використаних джерел

1. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry, 5th ed., Harlow (UK): *Pearson*, 2018. P.xlii+1251.
2. Jenkins H.D.B., Morris D.F.C. Crystal radius and enthalpy of hydration of the cyanide ion. *Mol. Phys.*, 1977, 33(3), 663–669. Doi: 10.1080/00268977700100621.
3. 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.
4. 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. Doi: 10.1021/jp310462g.
5. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P.644.
6. Ahrens L.H., The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1952, 2(3), 155–169. Doi: 10.1016/0016-7037(52)90004-5.
7. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P.288.
8. 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.
9. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2023.

ON THE IONIC RADIUS OF THE CYANIDE ION

Sidey V.I.

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

In a number of crystal structures, the linear two-atom cyanide ion CN^- is capable of exhibiting orientational disorder and thus can be considered as a spherical anion similar to halide ions. The aim of this work was to determine the value of the octahedral (*i.e.*, assigned to the standard crystallochemical coordination number $\text{CN} = 6$, which corresponds to the octahedral surroundings of the central atom of the coordination sphere by ligands) effective ionic radius and the corresponding crystal radius for the orientationally disordered cyanide ion by using the Shannon methodology [Shannon R.D. *Acta Crystallogr.* 1976, A32(5), 751–767]. Using a modified Shannon's approach based on the study of a series of correlation dependences (constructed for a number of isostructural analogous compounds with a common cation) between the cube of the effective ionic radius r^3 of the anion and the volume V of the unit cell of the relevant crystal structure, the octahedral effective ionic radius of the cyanide ion was determined to be $\sim 1.935 \text{ \AA}$. Calculated in accordance with the Shannon's rule, the crystal octahedral radius (*i.e.*, the effective ionic radius of the anion reduced by a constant value of 0.14 \AA) for the cyanide ion is $\sim 1.795 \text{ \AA}$. The obtained values of the octahedral radii of the cyanide ion are compatible with the Shannon system of effective ionic radii and crystal radii, and thus can be used along with the original Shannon radii to model crystal structures containing orientationally disordered cyanide ions.

Keywords: cyanide ion; ionic radius; orientational disorder; crystal structure.

References

1. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry, 5th ed., Harlow (UK): *Pearson*, 2018. P.xlii+1251.
2. Jenkins H.D.B., Morris D.F.C. Crystal radius and enthalpy of hydration of the cyanide ion. *Mol. Phys.*, 1977, 33(3), 663–669. Doi: 10.1080/00268977700100621.
3. 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.

4. 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. Doi: 10.1021/jp310462g.
5. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P.644.
6. Ahrens L.H., The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1952, 2(3), 155–169. Doi: 10.1016/0016-7037(52)90004-5.
7. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P.288.
8. 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.
9. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 2nd ed. Chichester: *John Wiley and Sons*, 2014. P.xxvi+556.