

阳离子半径的类氢化计算公式

吴斗思 卢淑琴

(天津纺织工学院纺化系)

卢锦梭

(河南师范大学化学系, 新乡)

离子半径是离子性质的一个重要参数。Goldschmidt^[1]最早由化合物归纳出一些离子的半径数据。以后, Sanderson、Белов-Бокий、Ahrens 和 Kordes^[2]等人又分别归纳出一些较新离子半径数据。关于离子半径的计算, Pauling^[3]最早提出经验公式, 他计算了一些常见构型离子的半径, 对许多阳离子, 特别是变价阳离子的半径未予计算。Pauling 值一直被认为是较好的, 所以常被引用。近年, 文献[4]依据 Shannon^[5]归纳的有效阳离子半径数据, 改进了 Pauling 计算公式, 计算给出不同价态的阳离子半径数据。以上的经验公式都引入较多的选择性常数, 影响了公式的科学性, 增加了计算的麻烦。本文所提阳离子半径计算公式基本不引入选择性常数, 使用方便, 可以迅速计算出任意指定原子的任意指定价态阳离子半径值, 结果与文献值相符。公式还具有一定的预言价值。

一、公式的形式

依据类氢原子模型, 本文提出如下形式新的阳离子半径计算公式:

$$r_n = \frac{\bar{r}_{(n-1)s}}{aZ + bB},$$

其中 r_n 为第 n 周期元素原子的不同价态阳离子半径; Z 为阳离子的核电荷数; B 为阳离子的价数; $\bar{r}_{(n-1)s}$ 为氢原子 $(n-1)s$ 亚能级电子离原子核的平均距离。依据量子力学的基本假定, 计算得出^[6]:

$$\bar{r}_{(n-1)s} = \frac{3}{2} (n-1)^2 a_0 \quad (a_0 = 0.529 \text{ \AA}, \text{ 玻尔半径}).$$

a 和 b 为常数:

对短周期, $n = 2$ 时, $a = 0.01$, $b = 1.29$;

$n = 3$ 时, $a = 0.19$, $b = 1.29$.

对长周期, $a = 0.5235n^{-0.6746}$, $b = 0.4702e^{0.3151n}$, 所以

$$r_n = \frac{\bar{r}_{(n-1)s}}{aZ + bB} = \frac{\frac{3}{2} (n-1)^2 \times 0.529}{0.5235n^{-0.6746}Z + 0.4702e^{0.3151n}B} (\text{\AA}).$$

本文 1985 年 12 月 18 日收到。

表 1 不同价态的阳

3 Li I 0.601	4 Be II 0.302															
11 Na I 0.939	12 Mg II 0.653															
19 K I 1.286	20 Ca II 0.963	21 Sc III 0.770	22 Ti IV 0.641 II 0.913 III 0.753	23 V V 0.549 II 0.889 III 0.737 IV 0.629	24 Cr VI 0.480 II 0.867 III 0.722 IV 0.618	25 Mn VII 0.427 II 0.846 III 0.707 IV 0.607	26 Fe VIII 0.384 II 0.826 III 0.693 IV 0.597	27 Co II 0.807 III 0.680 IV 0.587								
37 Rb I 1.439	38 Sr II 1.126	39 Y III 0.925	40 Zr IV 0.785 II 1.092 III 0.913	41 Nb V 0.682 II 1.076 III 0.902 IV 0.777	42 Mo IV 0.603 II 1.060 III 0.891 IV 0.768 V 0.675	43 Tc VII 0.540 II 1.044 III 0.880 IV 0.760 V 0.669	44 Ru VIII 0.489 II 1.029 III 0.869 IV 0.752 V 0.663	45 Rh II 1.015 III 0.859 IV 0.744 V 0.657								
55 Cs I 1.696	56 Ba II 1.326	57-71 稀土 La—Lu	72 Hf IV 0.837 II 1.136 III 0.964	73 Ta V 0.736 II 1.126 III 0.957 IV 0.832	74 W VI 0.656 II 1.116 III 0.950 IV 0.827 V 0.732	75 Re VII 0.592 II 1.107 III 0.943 IV 0.821 V 0.727 VI 0.653	76 Os VIII 0.540 II 1.097 III 0.936 IV 0.816 V 0.723 VI 0.650	77 Ir II 1.088 III 0.929 IV 0.811 V 0.719 VI 0.646								
87 Fr I 1.728	88 Ra II 1.364	89-103 铜系	104 Rf	105 Ha	106 Unh	107 Uns										
	稀土	La III 1.088 II 1.312	58 Ce III 1.079 II 1.297 IV 0.923	59 Pr III 1.069 II 1.285 IV 0.916	60 Nd III 1.061 II 1.273 IV 0.909	61 Pm III 1.052 II 1.260 IV 0.903	62 Sm III 1.043 II 1.248 IV 0.896	63 Eu III 1.035 II 1.236 IV 0.890								
	铜系	89 Ac III 1.127 II 1.354	90 Th III 1.120 II 1.346 IV 0.960	91 Pa III 1.114 II 1.337 IV 0.955 V 0.836	92 U III 1.108 II 1.328 IV 0.951 V 0.833 VI 0.740	93 Np III 1.102 II 1.320 IV 0.946 V 0.829 VI 0.738	94 Pu III 1.096 II 1.311 IV 0.942 V 0.826 VI 0.735	95 Am III 1.090 II 1.303 IV 0.938 V 0.822 VI 0.732								

表 1 不同价态的阳

二、公式的理论依据与分析

根据静电理论,离子的大小和离子外层电子在空间的分布状况有关。因此,可以用表示电子分布状况的量(如电子云各种分布的最大几率密度点到原子核的距离 $R_D^{[7]}$ 、电子离原子核的平均距离 $\bar{r}$ 等)作参量表示离子的大小。最简单的类氢离子波函数可以由体系的 Schrödinger 方程精确解出^[6],容易求得其各种不同的表示电子分布状态的量值^[7]并进而表示离子的大小。多电子离子外层电子的波函数不能精确求得,但是,作为一种近似,可以把多电子离子外层电子的波函数看成是具有一定有效核电荷的类氢离子的波函数。由于同一原子阳离子的有效核电荷值随价数 B 的增高而增大;相同价数的阳离子的有效核电荷值随离子核电荷 Z 的增加而增大。因此,可以用 $(aZ + bB)$ 表示阳离子的有效核电荷值随价数 B 和核电荷 Z 的变化规律。常数 a 和 b 平均地包括了影响离子体系有效核电荷的各种因素。有效核电荷值越大,外层电子越紧缩,离子半径将越小。

离子半径 (Å)

			5 B III 0.202	6 C IV 0.152	7 N V 0.121	8 O VI 0.101	9 F VII 0.087	10 Ne VIII 0.076
			13 Al III 0.500 I 0.844	14 Si IV 0.405 II 0.605	15 P V 0.341 III 0.472	16 S VI 0.294 IV 0.387	17 Cl VII 0.258 V 0.327	18 Ar VIII 0.231
29 Ni II 0.789 III 0.667 IV 0.577	29 Cu I 0.939 II 0.771 III 0.654	30 Zn II 0.754	31 Ga III 0.630 I 0.891	32 Ge IV 0.541 II 0.723	33 As V 0.474 III 0.608	34 Se VI 0.422 IV 0.525	35 Br VII 0.380 V 0.462	36 Kr VIII 0.346
46 Pd II 1.001 III 0.849 IV 0.737 V 0.651	47 Ag I 1.199 II 0.987 III 0.839	48 Cd II 0.973	49 In III 0.820 I 1.160	50 Sn IV 0.708 II 0.948	51 Sb V 0.623 III 0.801	52 Te VI 0.556 IV 0.694	53 I VII 0.502 V 0.612	54 Xe VIII 0.458
78 Pt II 1.078 III 0.922 IV 0.806 V 0.715 VI 0.642	79 Au I 1.284 III 0.916 V 0.711	80 Hg II 1.060	81 Tl III 0.903 I 1.260	82 Pb IV 0.786 II 1.043	83 Bi V 0.696 III 0.890	84 Po VI 0.624 IV 0.776	85 At VII 0.566 V 0.688	86 Rn VIII 0.518
64 Gd III 1.026 II 1.224 IV 0.884	65 Tb III 1.018 II 1.212 IV 0.878	66 Dy III 1.010 II 1.201 IV 0.872	67 Ho III 1.002 II 1.189 IV 0.866	68 Er III 0.994 II 1.178 IV 0.860	69 Tm III 0.987 II 1.167 IV 0.854	70 Yb III 0.979 II 1.157 IV 0.849	71 Lu III 0.972 II 1.146 IV 0.843	
96 Cm III 1.048 II 1.294 IV 0.933 V 0.819 VI 0.730	97 Bk II 1.079 II 1.286 IV 0.929 V 0.816 VI 0.727	98 Cf III 1.073 II 1.278 IV 0.924 V 0.813 VI 0.724	99 Es III 1.067 II 1.270 VI 0.921 V 0.809 VI 0.722	100 Fm III 1.062 II 1.262 IV 0.916 V 0.806 VI 0.719	101 Md III 1.056 II 1.254 IV 0.912 V 0.803 VI 0.717	102 No III 1.051 II 1.246 IV 0.908 V 0.800 VI 0.714	103 Lr III 1.045 II 1.239 IV 0.904 V 0.797 VI 0.712	

本文选取电子离原子核的平均距离 $\bar{r}$ 为参量。

氢原子或类氢离子同一主能级不同亚能级上的电子离原子核的平均距离 $\bar{r}$ 不同。量子力学计算表明, $\bar{r}_{ns} > \bar{r}_{np} > \bar{r}_{nd} > \bar{r}_{nf}$ 。因此, 以 $\bar{r}$ 作参量时, 选用外层 ns 电子的 $\bar{r}$ 更合理。

n 周期的原子失去电子变成阳离子后, 除了非惰性结构离子中的极少数外, $(n-1)$ 主能级是离子的最外层。即使对 n 能级非空的极少数阳离子, 由于 n 能级上的电子仅 1—2 个, $(n-1)$ 能级电子仍是影响离子大小的主要因素。因此, 对 n 周期的阳离子, 一律选用 $\bar{r}_{(n-1)s}$ 作参量。

同价同族的阳离子, 它所在的周期数越大, 其半径值越大;

同价同周期的阳离子, 核电荷值越大, 其半径值越小;

同原子不同价态的阳离子, 价态越高, 其半径值越小。

所以, 阳离子半径 r_n 是其所在周期数 n 、核电荷 Z 和价数 B 的函数, 可表示为

$$r_n = f(n, Z, B).$$

短周期的 a 、 b 值不符合 $a = 0.5235n^{-0.6746}$ 和 $b = 0.4702e^{0.3151n}$ 通式,是由于短周期离子无 d 电子的缘故。 nd 、 nf 对 ns 的屏蔽常数都为零,而 np 对 ns 的屏蔽常数为 0.25^[8]。

两个短周期的 a 值不同是由于其 $(n-1)$ 能层的不同所致。 $n=2$ 周期离子的 $(n-1)$ 能级无 p 电子,而 $n=3$ 周期离子的 $(n-1)$ 能级有 p 电子。

两个短周期的 b 值相同则是由于其最外层原子结构相同。

三、计算结果

表 1 列出由本文公式对可能价态阳离子的计算结果。

本文值与 Pauling 值极相吻合,差值 $\Delta r \leq 0.01 \text{ \AA}$ 者占 58%,仅有极个别差值稍大(见图 1)。

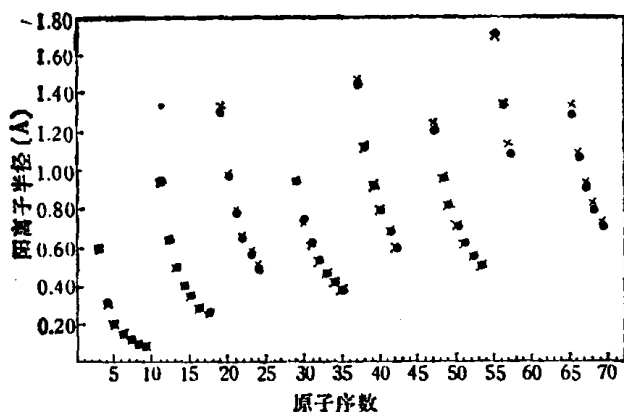


图 1 阳离子半径本文值(●)与 Pauling 值(×)比较

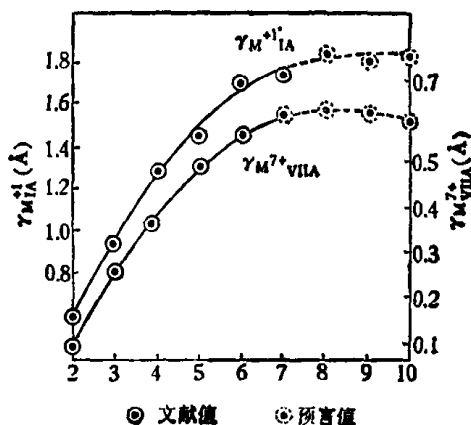


图 2 $r_{M^{2+}IA}$ 和 $r_{M^{2+}VIIA}$ 随 n 的变化

本文值与 Shannon^[5] 给出的 190 个有效阳离子半径数据相比,吻合性也是很好的。离子半径并不是一个常数,配位数减少,静电能增大,离子半径将略有缩小。对同一阳离子 Shannon 给出不同配位数时的半径值,一般配位数每增加 1 个,有效离子半径将增加 $0.07 \text{ \AA}$ 。若主族元素离子取配位数为 6 的值,其他元素离子取配位数为 7 的值,比较结果 40% 的离子差值在 $0.02 \text{ \AA}$ 以内,65% 的离子差值在 $0.04 \text{ \AA}$ 以内,只有少数离子相差略大(但却能与其他文献值一致)。

本文公式可以预言未发现元素原子各不同价态阳离子的半径值。近代核物理预料,在超铀元素后不远处,有一个“稳定岛”,岛上的 110—114 号元素可能有很长的半衰期,因此可能存在于自然界。按本文公式的计算,预料这些未知元素原子某些价态阳离子半径应有如下值:

$$r_{M_{110}^{2+}} = 1.189 \text{ \AA}, r_{M_{111}^{2+}} = 1.434 \text{ \AA}, r_{M_{117}^{2+}} = 1.174 \text{ \AA}.$$

表 2 IA 和 VIIA 族阳离子半径值 ($\text{\AA}$)

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$r_{M^{2+}IA}$	0.601	0.939	1.286	1.439	1.696	1.728	1.834	1.805	1.821
$r_{M^{2+}VIIA}$	0.087	0.258	0.380	0.502	0.566	0.616	0.622	0.620	0.590

$$r_{M_{III}^{3+}} = 0.994 \text{ \AA}, \quad r_{M_{III}^{4+}} = 0.862 \text{ \AA}.$$

本文公式计算还表明, $n = 9$ 以后的周期, 同族同价态阳离子的半径值趋于稳定, 不再有明显的增加, 如表 2、图 2 所示。

参 考 文 献

- [1] Goldschmidt, V. M., *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, I. Matern-Naturvid Klasse Skrifter det Norske Videnskap-Akad, Oslo, 1926.
- [2] 陈念贻, 键参数函数及其应用, 科学出版社, 北京, 1976.
- [3] Pauling, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 49(1927), 765.
- [4] 赵学庄, 化学学报, 38(1980), 3: 207—212.
- [5] Shannon, R. D., *Acta. Cryst.*, A32(1976), 751.
- [6] L. 泡令、E. B. 威尔逊 (陈洪生译), 量子力学导论, 科学出版社, 北京, 1964.
- [7] 吴斗思, 新乡师范学院学报(今河南师范大学学报), 1981, 4(总31), 141—158.
- [8] 徐光宪、赵学庄, 化学学报, 22(1956), 441—446.