

# 磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐分子体积的研究\*

董 麒 叶大年

(中国科学院地质研究所, 北京 100029)

## 摘 要

本文研究了磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐及硼酸盐分子体积( $V$ )的若干特点. 此类盐中单位酸根占有体积( $\bar{V}$ )定量地取决于阳离子的半径、电价和数目以及阴离子团的种类. 文中给出了磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐和硼酸盐的 $\bar{V}$ 值与上述因素之间的解析函数式. 这些盐类的分子体积等于阴离子团的拓扑体积和阳离子的拓扑体积之和, 并得到了一套普适的阴、阳离子拓扑体积数值. 其中结晶水分子体积近似为一常数, 平均值为  $24.4 \text{ \AA}^3$ ,  $\sigma_{n-1} = 2.1$ ; 氢氧根( $\text{OH}^-$ )的拓扑体积也近似为一常数, 平均值为  $16.89 \text{ \AA}^3$ ,  $\sigma_{n-1} = 1.68$ .

**关键词** 分子体积、拓扑体积、磷酸盐

前人的研究表明, 硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和硼酸盐化合物的分子体积具有可加和性<sup>[1,2]</sup>. 具有三价酸根的含氧盐, 主要包括磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐和硼酸盐, 构成了含氧盐中的一大类. 本文主要研究它们在分子体积上的特点, 为进行等单位比较, 使用分子体积和单位酸根占有体积的概念, 分子体积是指晶胞中相当于一个化学式的单位所占有的体积; 单位酸根的占有体积( $\bar{V}$ 值)是指分子体积( $V$ )除以酸根的总数所得的体积值. 本文将讨论这类盐中分子体积与阳离子平均半径( $\bar{r}$ )之间的关系, 并将盐类的分子体积划分为阳离子拓扑体积, 酸根阴离子拓扑体积, 结晶水分子拓扑体积以及氢氧根( $\text{OH}^-$ )的拓扑体积四部分.

## 一、分子体积与阳离子之间的关系

离子半径是晶体化学中的重要概念. Shannon 和 Prewitt 所提出的有效离子半径被广泛引用, 而他们发现了一个惊人的结果, 即等结构化合物晶胞边长与阳离子半径  $r$ , 或单位晶胞体积与  $r^3$  之间成线性关系<sup>[3,4]</sup>. 但是对于同一类含氧盐中非等结构化合物的分子体积与各种阳离子半径  $r$  之间的关系是近年来才引起注意的<sup>[1,2]</sup>.

### 1. 599 个三价酸根的单盐和复式盐的分子体积<sup>[5-10]</sup>

599 个三价酸根中磷酸盐有 262 个, 砷酸盐 179 个, 钒酸盐 138 个, 硼酸盐 20 个(只含  $(\text{BO}_3)^{3-}$  者). 现只摘录列出部分磷酸盐的分子体积  $V$ , 单位酸根占有体积  $\bar{V}$  和阳离子平均有

1991-01-03 收稿, 1991-05-06 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目

效离子半径  $r^{[3]}$  列于表 1.

表 1 部分磷酸盐的  $V_{\text{实测}}$ ,  $\bar{V}_{\text{实测}}$ ,  $\bar{r}$ ,  $f(s)$ ,  $\bar{V}_{\text{计算}}$

分子式	$V_{\text{实测}} (\text{\AA}^3)$	$\bar{V}_{\text{实测}} (\text{\AA}^3)$	$\bar{r} (\text{\AA})$	$f(s)$	$\bar{V}_{\text{计算}} (\text{\AA}^3)$	相对误差 (%)
LuPO <sub>4</sub>	68.81	68.81	0.977	0.977 <sup>a)</sup>	68.76 <sup>a)</sup>	-0.07
TmPO <sub>4</sub>	70.11	70.11	0.994	0.994	69.95	-0.23
GdPO <sub>4</sub>	70.31	70.31	1.000	1.000	70.37	+0.08
CePO <sub>4</sub>	74.95	74.95	1.070	1.070	75.27	+0.42
Ca <sub>3</sub> Sm(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	240.74	80.25	1.140	1.140	80.16	-0.11
Ca <sub>3</sub> Gd(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	239.43	79.81	1.135	1.135	79.81	0.00
Sr <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	264.68	88.23	1.258	1.258	88.38	+0.17
Sr <sub>3</sub> Dy(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	258.34	86.11	1.239	1.239	87.09	+1.14
Ba <sub>3</sub> Nd(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	289.24	96.41	1.400	1.400	98.35	+2.01
Ba <sub>3</sub> Ce(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	290.81	96.94	1.407	1.407	98.84	+1.96
Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	165.71	82.86	1.18	1.18	82.96	+0.12
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	190.30	95.15	1.35	1.35	94.85	-0.31
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	181.08	90.54	1.29	1.29	90.65	+0.31
Na <sub>3</sub> Pr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	173.04	86.52	1.103	1.263	88.77	+2.59
Na <sub>3</sub> Sm(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	170.08	85.04	1.095	1.255	88.21	+3.72
NaPb <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	295.20	98.40	1.344	1.441	101.14	+2.79
KPb <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	305.24	101.75	1.438	1.486	103.85	+2.16
KCaPO <sub>4</sub>	101.55	101.55	1.385	1.454	101.85	+0.29
KSrPO <sub>4</sub>	107.54	107.54	1.455	1.524	106.74	-0.74
K <sub>3</sub> Sc(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	195.33	97.67	1.379	1.425	100.09	+2.48
KBaCr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	235.15	78.38	1.081	1.133	79.67	+1.07
KBaFe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	241.33	80.44	1.10	1.148	80.72	+0.35
KSrFe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	229.72	76.57	1.047	1.095	77.02	+0.58
CsBaFe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	245.60	81.87	1.155	1.192	83.66	+2.18
RbSrCr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	231.64	77.21	1.065	1.109	77.99	+1.02
BaCrTi(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	226.06	75.35	0.913	1.063	74.79	-0.73
BaCrSn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	232.01	77.34	0.942	1.137	79.95	+3.37
NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	254.62	84.87	0.853	1.217	85.55	+0.80
NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	226.69	75.56	0.777	1.063	74.78	-1.04
RbTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	235.02	78.34	0.957	1.19	83.66	+6.79
AgTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	229.16	76.39	0.837	1.104	77.64	+1.64
TiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	235.00	78.33	0.908	1.146	80.58	+2.89
TiSb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	220.10	73.37	0.603	1.048	73.73	+0.49
TiTa(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	233.10	77.70	0.623	1.108	77.92	+0.28
GeNb(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	220.19	73.40	0.585	1.036	72.89	-0.89
NaFePO <sub>4</sub>	77.92	77.92	0.950	1.090	76.67	-1.61
NaCoPO <sub>4</sub>	77.21	77.21	0.933	1.073	75.48	-2.25
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	158.32	79.16	0.72	1.106	77.81	-1.70
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	150.36	75.18	0.78	1.109	77.99	+3.74
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	161.35	80.68	0.74	1.106	77.78	-3.59

a) 过渡族阳离子、高电价阳离子( $e > 3$ )取 6 次配位时的有效半径; Na<sup>+</sup> 和 La<sup>3+</sup> — Gd<sup>3+</sup> 取 7 次配位时的有效半径; Tb<sup>3+</sup> — Lu<sup>3+</sup> 取 8 次配位时的有效半径; Ca<sup>2+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup> 取 9 次配位时的有效半径; Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 和 Cs<sup>+</sup> 取 10 次配位时的有效半径

由图 1 可知,在不考虑盐类的具体晶体结构类型时,单位酸根占有体积  $\bar{V}$  与阳离子平均半径  $\bar{r}$  大致呈正相关。

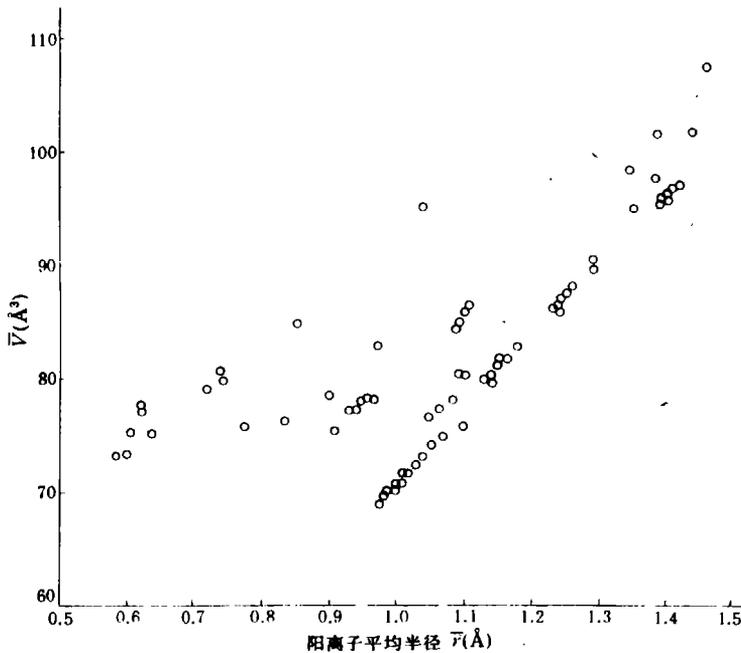


图 1 磷酸盐的  $\bar{V}$  与阳离子平均半径  $\bar{r}$  之间的关系

在研究架状硅酸盐和硅酸盐玻璃时,叶大年和张金民曾引入结构函数(Structural function)的新概念<sup>[7,8]</sup>。不同研究对象,函数的形式不同。就磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐和硼酸盐来说,我们将结构函数定义为

$$f(s) = \bar{r} + 0.175 \frac{\sqrt[3]{N_1}}{r_1^2} + 0.591 \sqrt[3]{N_2} (e-3)r_2^2, \quad (1)$$

$\bar{r}$  是阳离子平均有效离子半径,  $r_1$  是 +1 价阳离子或 +2 价小阳离子的半径,  $r_2$  为高电价阳离子 ( $e \geq +3$ ) 的半径,  $N_1$  和  $N_2$  分别为阳离子  $r_1$ 、阳离子  $r_2$  的个数与酸根阴离子数之比。

表 1 和图 2 表示了磷酸盐类的  $\bar{V}$  与  $f(s)$  之间的线性关系:

$$\bar{V} = 0.42 + 69.95 f(s), \quad \text{相关系数 } r = 0.9965. \quad (2)$$

文中对于所有含  $\text{Na}^+$  的含氧盐化合物的  $\text{Na}^+$  的离子半径都取 7 次配位时的 1.12Å。但是对于  $\text{NaFePO}_4$  和  $\text{NaCoPO}_4$  等化合物,其晶体结构为橄榄石型<sup>[9]</sup>,  $\text{Na}^+$  的配位数为 6,有效半径为 1.02Å。当  $r_{\text{Na}^+}$  取 1.12Å 时,  $\text{NaFePO}_4$  和  $\text{NaCoPO}_4$  的分子体积的理论计算值分别为

$$V_{\text{NaFePO}_4} = 0.42 + 69.95 \left( \frac{1.12 + 0.78}{2} + 0.175 \times \frac{1}{1.12^2} \right) = 76.63 \text{ Å}^3,$$

$$V_{\text{NaCoPO}_4} = 0.42 + 69.95 \left( \frac{1.12 + 0.745}{2} + 0.175 \times \frac{1}{1.12^2} \right) = 75.41 \text{ Å}^3.$$

当  $r_{\text{Na}^+}$  取  $1.02 \text{ \AA}$  时, 分子体积的理论计算值分别为

$$V_{\text{NaFePO}_4} = 0.42 + 69.95 \left( \frac{1.02 + 0.78}{2} + 0.175 \times \frac{1}{1.02^2} \right) = 75.14 \text{ \AA}^3,$$

$$V_{\text{NaCoPO}_4} = 0.42 + 69.95 \left( \frac{1.02 + 0.745}{2} + 0.175 \times \frac{1}{1.02^2} \right) = 73.92 \text{ \AA}^3.$$

可以看出,  $\text{Na}^+$  的有效离子半径取  $1.12 \text{ \AA}$  或  $1.02 \text{ \AA}$  对于理论计算分子体积的影响不大.

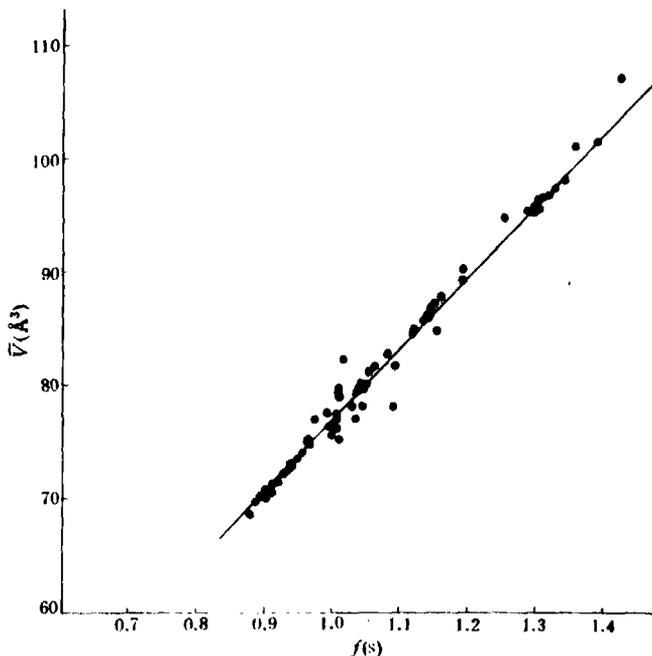


图2 磷酸盐的  $\bar{V}$  与结构函数  $f(s)$  之间的关系

分析收集到的 102 组不含结晶水的磷酸盐分子体积数据, 理论计算值与实测值的平均相对误差仅为  $\pm 2.12\%$ , 最大为  $6.79\%$  (表 1). 以理论计算值  $V_{\text{计算}}$  为自变量, 实测值  $V_{\text{实测}}$  为因变量进行线性回归, 得

$$V_{\text{实测}} = 0.24 + 1.002 V_{\text{计算}}, \quad \text{相关系数 } r = 0.9986. \quad (3)$$

因分子体积甚大, (3) 式中截距 0.24 可忽略不计, 斜率实为 1, 表明计算结果十分令人满意. 因此, 对于未知结构的磷酸盐类的分子体积, 可以利用结构函数比较准确地推算出来, 从而也可计算其密度.

同样, 对于收集到的砷酸盐、钒酸盐和硼酸盐的分子体积的研究发现, 其结构函数与磷酸盐类的结构函数相同, 这样 (1) 式就是所有三价酸根盐类的结构函数. 这大类盐的  $\bar{V}$  与  $f(s)$  之间皆为严格的直线关系 (图 3).

$$\text{砷酸盐类 } \bar{V} = 0.68 + 76.16 f(s), \quad \text{相关系数 } r = 0.9889. \quad (4)$$

$$\text{钒酸盐类 } \bar{V} = 0.54 + 78.17 f(s), \quad \text{相关系数 } r = 0.9892. \quad (5)$$

$$\text{硼酸盐类 } \bar{V} = 0.57 + 52.99 f(s), \quad \text{相关系数 } r = 0.9955. \quad (6)$$

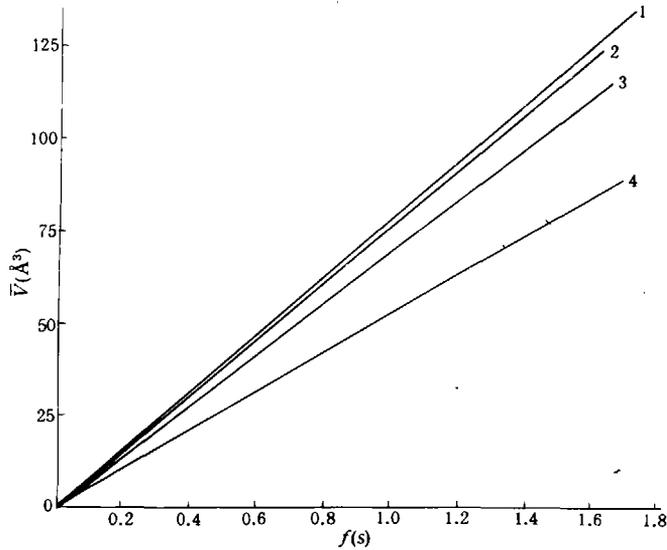


图3 具有三价酸根含氧盐的 $\bar{V}$ 与结构函数 $f(s)$ 之间的关系  
1——钒酸盐, 2——砷酸盐, 3——磷酸盐, 4——硼酸盐

但是, 对于  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{B}^{3+}$  等阳离子的盐类, 其分子体积明显偏大, 这是因为这些阳离子的有效离子半径太小, 在盐类中的配位数为 4 (磷石英型、方石英型结构), 比其它阳离子的配位数都低. 这些阳离子周围孔隙率较大, 阴、阳离子的堆积较松, 从而使分子体积明显偏大.

### 2. 酸根阴离子团的拓扑体积

球体堆积时, 每个球体平均占有的空间有一定的体积, 而无固定的形态, 此体积被称为拓扑体积<sup>[1]</sup>.

(3) — (6) 式是盐类分子体积与结构函数之间的解析表达式, 还不能直观表示分子体积与阳离子及阴离子团拓扑体积之间的关系. 要将分子体积表示为阳离子、阴离子团及水分子拓扑体积之和, 关键在于确定阴离子团的拓扑体积值, 显然, 它的数值必接近  $\bar{V}$  的最小值.

磷酸根  $[\text{PO}_4]^{3-}$  中 P—O 键长为  $1.53 \text{ \AA}^{[11]}$ , 其中氧的实有半径为  $1.53 \times \sin 54^\circ 18' = 1.25 \text{ \AA}$ , 与  $[\text{PO}_4]^{3-}$  等体积的球的半径是  $1.25 \times \sqrt[3]{4} = 1.98 \text{ \AA}$ . 在此类球密堆积时有效半径是  $0.414 \times 1.98 = 0.82 \text{ \AA}$ , 即  $f(s)_{\min} = 0.82 \text{ \AA}$ , 从图 2 中得知  $f(s) = 0.82, \bar{V} = 58 \text{ \AA}^3$ . 实际上在磷酸盐中  $\bar{V}$  最小值为  $58.19 \text{ \AA}^3 (\text{AlPO}_4, \text{CrVO}_4 \text{ 型结构})^{[10]}$ , 表明这样的推论是合理的.

同样, 可推断出砷酸盐、钒酸盐和硼酸盐中酸根阴离子团的拓扑体积分别为

$$V_{[\text{AsO}_4]^{3-}} = 65 \text{ \AA}^3, V_{[\text{VO}_4]^{3-}} = 66.5 \text{ \AA}^3 \text{ 和 } V_{[\text{BO}_3]^{3-}} = 41 \text{ \AA}^3.$$

### 3. 阳离子的拓扑体积

由酸根阴离子团的拓扑体积可以推断出各种阳离子的拓扑体积以及硝酸盐、碳酸盐和硫酸盐等含氧盐中酸根阴离子团的拓扑体积, 这样就得到一套统一的阴、阳离子的拓扑体积数值 (表 2).

表2 阴、阳离子拓扑体积总表

离子	拓扑体积 ( $\text{\AA}^3$ )	离子	拓扑体积 ( $\text{\AA}^3$ )	离子	拓扑体积 ( $\text{\AA}^3$ )
$\text{Li}^+$	6.38	$\text{Ni}^{2+}$	4.50	$\text{Ge}^{4+}$	7.35
$\text{Na}^+$	14.00	$\text{Cu}^{2+}$	7.00	$\text{Nb}^{5+}$	38.65
	19.20(6) <sup>a)</sup>	$\text{Zn}^{2+}$	17.20(4)	$\text{Ta}^{5+}$	39.65
$\text{K}^+$	26.50		7.50	$(\text{PO}_4)^{3-}$	58.00
$\text{Rb}^+$	30.00	$\text{Cd}^{2+}$	15.20	$(\text{AsO}_4)^{3-}$	65.00
$\text{Cs}^+$	34.00	$\text{Hg}^{2+}$	18.22	$(\text{VO}_4)^{3-}$	66.50
$\text{Be}^{2+}$	10.50	$\text{Ag}^+$	16.90	$(\text{BO}_4)^{3-}$	41.00
$\text{Mg}^{2+}$	7.50	$\text{Tl}^+$	32.17	$(\text{NO}_3)^-$	43.00
$\text{Ca}^{2+}$	21.30(6)	$\text{Pb}^{2+}$	24.52	$(\text{CO}_3)^{2-}$	40.00
	17.22	$\text{Bi}^{3+}$	15.52	$(\text{SO}_4)^{2-}$	59.00
$\text{Sr}^{2+}$	23.24	$\text{La}^{3+}$	18.77	$\text{F}^-$	3.98
$\text{Ba}^{2+}$	28.22	$\text{Ce}^{3+}$	17.53	$\text{Cl}^-$	18.00
$\text{Ra}^{2+}$	32.75	$\text{Pr}^{3+}$	16.52	$\text{NH}_4^+$	30.50
$\text{B}^{3+}$	4.30(4)	$\text{Nd}^{3+}$	15.55	$(\text{UO}_2)^{2+}$	59.50
$\text{Al}^{3+}$	19.34(4)	$\text{Pm}^{3+}$	14.68		
	0.19	$\text{Sm}^{3+}$	13.69		
$\text{Ga}^{3+}$	24.09(4)	$\text{Eu}^{3+}$	12.70		
	4.50	$\text{Gd}^{3+}$	12.30		
$\text{In}^{3+}$	14.13	$\text{Tb}^{3+}$	15.22		
$\text{Tl}^{3+}$	18.91	$\text{Dy}^{3+}$	14.14		
$\text{Sc}^{3+}$	4.66	$\text{Y}^{3+}$	13.56		
$\text{Ti}^{3+}$	3.90	$\text{Ho}^{3+}$	13.18		
$\text{V}^{3+}$	3.60	$\text{Er}^{3+}$	12.52		
$\text{Cr}^{3+}$	3.35	$\text{Tm}^{3+}$	11.72		
$\text{Mn}^{3+}$	6.39	$\text{Yb}^{3+}$	10.87		
$\text{Fe}^{3+}$	6.19	$\text{Lu}^{3+}$	10.28		
	24.28(4)	$\text{Ti}^{4+}$	19.35		
$\text{Mn}^{2+}$	12.50	$\text{Sn}^{4+}$	25.65		
$\text{Fe}^{2+}$	9.45	$\text{Zr}^{4+}$	33.32		
$\text{Co}^{2+}$	8.00	$\text{Sb}^{4+}$	26.65		

a) 配位数为 6, 大半径的阳离子的配位数  $\text{CN} > 8$

由于  $\text{B}-\text{O}=1.38 \text{\AA}$ ,  $\text{P}-\text{O}=1.53 \text{\AA}$ ,  $\text{As}-\text{O}=1.68 \text{\AA}$ ,  $\text{V}-\text{O}=1.70 \text{\AA}$ , 即  $\text{B}-\text{O} < \text{P}-\text{O} < \text{As}-\text{O} < \text{V}-\text{O}$ , 因此, 有  $V_{[\text{BO}_3]^{3-}} < V_{[\text{PO}_4]^{3-}} < V_{[\text{AsO}_4]^{3-}} < V_{[\text{VO}_4]^{3-}}$ . 但是,  $\text{S}-\text{O}=1.48 \text{\AA}$ ,  $\text{C}-\text{O}=1.31 \text{\AA}$ ,  $\text{N}-\text{O}=1.21 \text{\AA}^{[11]}$ , 有  $\text{S}-\text{O} < \text{P}-\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{O} < \text{B}-\text{O}$ , 而  $V_{[\text{SO}_4]^{2-}} > V_{[\text{PO}_4]^{3-}}$ ,  $V_{[\text{NO}_3]^-} > V_{[\text{BO}_3]^{3-}}$ . 这是因为  $[\text{SO}_4]^{2-}$  中的 S 为 +6 价,  $[\text{NO}_3]^-$  中的 N 为 +5 价, 而  $[\text{PO}_4]^{3-}$  中的 P 为 +5 价,  $[\text{BO}_3]^{3-}$  中的 B 为 +3 价, 因此,  $[\text{SO}_4]^{2-}$  之间的排斥力就比  $[\text{PO}_4]^{3-}$  之间的排斥力大;  $[\text{NO}_3]^-$  之间的排斥力比  $[\text{BO}_3]^{3-}$  之间的排斥力大. 从堆积的角度来看, 就是堆积的更松些, 即  $V_{[\text{SO}_4]^{2-}} > V_{[\text{PO}_4]^{3-}}$ ,  $V_{[\text{NO}_3]^-} > V_{[\text{BO}_3]^{3-}}$ . 因此, 决定酸根阴离子团拓扑体积的大小有两个因素, 一是中心阳离子与氧离子之间的距离, 即键长; 二是中心阳离子的电价.

根据表 2 中的数据绘制了阳离子的拓扑体积  $V_i$  与阳离子半径  $r_i$  关系曲线(图 4). 可知,

对于同一族元素的阳离子其拓扑体积  $V_i$  与半径  $r_i$  基本上呈线性关系. 另外, 图中  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  等离子偏离线性较远(均在直线的上方), 说明这些阳离子的拓扑体积偏大, 这是因为这些阳离子在含氧盐中作 4 次配位, 使阴、阳离子的堆积较松.

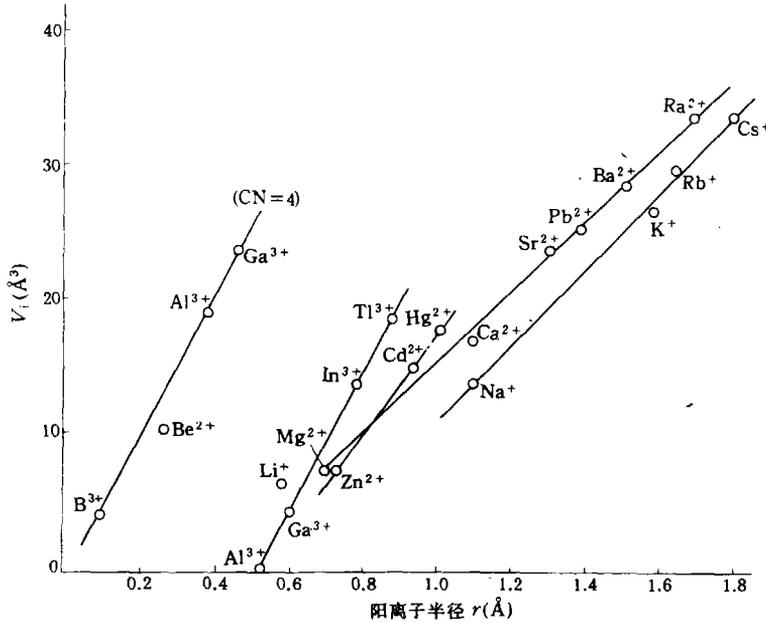


图 4 阳离子的拓扑体积  $V_i$  与离子半径  $r$  之间的关系

过渡族阳离子拓扑体积的变化规律除了上述线性关系之外,  $V_i$  还与过渡族阳离子的 3d 电子数有关, 同样呈现出双驼峰现象, 过渡族阳离子拓扑体积的双驼峰规律可用过渡族阳离子的电子构型和晶体场稳定能( $E$ )的理论来解释<sup>[2, 13]</sup>.

稀土元素具有未充满的 4f 电子, 总的说来, 稀土元素三价离子的拓扑体积随原子序数的增加而近似线性地减少(图 5), 这种异常情况也许是由于镧系收缩作用的结果. 虽然三价稀土离子的  $V_i \sim r_i$  曲线在总体上是一直线, 但是实际上, 这条曲线有个不连续点, 其位置在 Tb 处, 换句话说, 15 个稀土元素被分为两个亚族, 即轻稀土和重稀土. 离子半径、折射度曲线的不连续点也正好在 Tb 处<sup>[12, 13]</sup>. 虽然有人指出过, 稀土元素的某些性质如同第一过渡族元素一样, 其曲线是双驼峰形的, 但是在离子拓扑体积曲线上没有双驼峰.

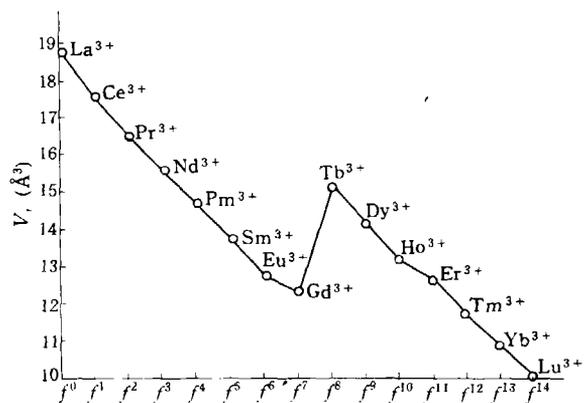


图 5 稀土元素离子的拓扑体积  $V_i$  与 4f 电子数的关系

### 三、结晶水分子和氢氧根的拓扑体积

含结晶水化合物中结晶水分子的体积, 曾有人研究认为近似为常数<sup>[1, 2, 12, 14, 15]</sup>. 三价酸根

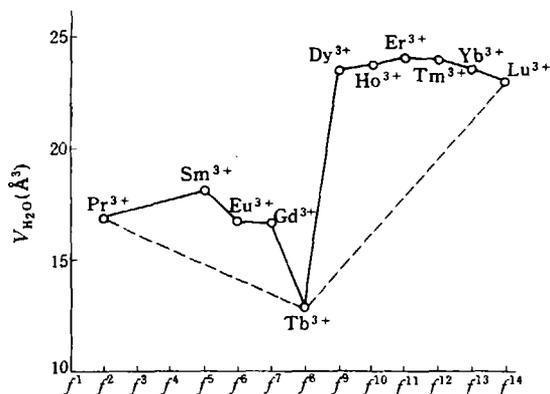


图6 稀土磷酸盐中水分子拓扑体积  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  与  $4f$  电子数的关系

盐类经常结合若干结晶水,作者收集了该类若干含结晶水盐的分子体积数据,将含不同数目结晶水以及无水盐的分子体积进行比较.当无对应的无水盐时,利用阴、阳离子的拓扑体积进行差减,得出该类盐中结晶水的分子体积也近似为一常数,平均值为  $24.4 \text{ \AA}^3$ ,标准方差  $\sigma_{n-1} = 2.1$ ,与文献 [1, 2, 12, 14, 15] 得到的值很接近.

但是,对于含结晶水的三价稀土磷酸盐中的结晶水分子的拓扑体积,却大致有两个不同的值,与三价稀土阳离子的  $4d$  电子数有关,呈现出双驼峰的规峰(图6).

从收集到的若干含氢氧根( $\text{OH}^-$ )的含氧盐的分子体积数据,根据离子拓扑体积的加和性,用差减法得出氢氧根( $\text{OH}^-$ )的拓扑体积近似为一常数,平均值为  $16.89 \text{ \AA}^3$ ,标准方差  $\sigma_{n-1} = 1.68$ .

## 四、结 论

从本研究和以前的工作表明,含氧盐中硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐及部分硼酸盐,其分子体积皆有很好的加和性.离子、离子团的拓扑体积确实是一个客观存在的晶体化学参数.其它盐类,甚至有机化合物的分子体积加和性问题值得深入研究,关于此问题我们尚有一系列论文待发表.

## 参 考 文 献

- [1] 张金民、叶大年, 中国科学B辑, 1989, 3: 320—327.
- [2] 张振禹、叶大年, 地质科学, 1985, 2: 180—189.
- [3] Shannon, R. D. & Prewitt, C. T., *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(1970), 1427—1441.
- [4] Prewitt, C. T., *Am. Minev.*, 70(1985), 443—454.
- [5] JCPDS, *Powder Diffraction File. Sets 1—30*, Inorganic Volume 1980 JCPDS International Centre for Diffraction data.
- [6] Wyckoff, R. w. G., *Crystal Structures*, Second Edition, Vol. 2, Interscience Publishers, 1964.
- [7] 叶大年、张金民, 矿物学报, 9(1989), 4: 289—295.
- [8] 张金民, 中国科学B辑, 1989, 6: 645—651.
- [9] Bystrom, A., *Ark. Kem.*, 17B(1943), 1.
- [10] 陈焕鑫, 结晶化学, 山东教育出版社, 1985.
- [11] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III Physical and Chemical Tables. Kynoch Press, Birmingham, England 1962.
- [12] 叶大年, 结构光学矿学, 地质出版社, 1988.
- [13] Phillips, C. S. G. & Williams, R. J. R., *Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Clarendon Press, Oxford, 1966.
- [14] 叶大年, 地质科学, 1982, 1: 290—297.
- [15] 张金民、叶大年, 岩石学报, 1989, 2: 9—17.