

金属离子的能量半径及其应用

馬 登 勇

(大 连 工 学 院)

大家早已知道,一个具有8-电子外壳的金属离子(以下简称惰型金属离子),与一个非惰性气体原子外电子壳结构的金属离子(以下简称非惰型金属离子),尽管它们彼此具有相同的电荷和相近的半径,其所表现的性质(如其盐的点阵能、离子的水合热等)往往相差较大。因此仅用离子的电荷、半径,统一比较它们的性质是困难的。

本文提出金属离子的能量半径,尝试应用金属离子的能量半径和电荷,在一定范围内,可以将上述两类离子统一起来比较它们的性质。

一个金属离子对一个邻近的负离子(或偶极分子)间的吸引作用,除了它们间的静电吸引外,可以设想该金属离子尚有夺取(或吸引)对方的电子,以恢复其原子外电子壳结构的趋势。这种趋势使得金属离子与负离子(或偶极分子)间的吸引作用增

强。这种趋势的大小,若仅从金属离子本身考虑,可用其原子(气态)变为其离子(气态)的总电离能(ΣI)来衡量。因此,对惰型和非惰型金属离子,在比较它们的性质时,可用这一量—— $q\Sigma I A/r$ 来近似衡量。 q 是金属离子的电荷; A 是单位换算乘数; r 是金属离子半径。若将这一量以金属离子的电荷与其能量半径(r^0)来表示时,则

$$\frac{q\Sigma I A B}{r} = \frac{q}{r^0} \quad (1)$$

B 是比例常数(两类离子电荷相同 B 为定值)。

以一个惰型金属离子与一个电荷相同的非惰型金属离子比较时,则可写为

$$\frac{\Sigma I_{惰}}{r_{惰}} : \frac{\Sigma I_{非}}{r_{非}} = \frac{1}{r_{惰}^0} : \frac{1}{r_{非}^0} \quad (2)$$

今假定惰型金属离子半径($r_{惰}$)即其能量半径($r_{惰}^0$)。则(2)式可改写为

表 1 金属离子的能量半径($\text{\AA}$)

M^{n+}	ΣI (千卡)	r	r^0	M^{n+}	ΣI (千卡)	r	r^0	M^{n+}	ΣI (千卡)	r	r^0
K^+	100.1	1.33	(1.33)	Ni^{2+}	596	0.78	0.54	Hg^{2+}	673	1.12	0.69
Cu^+	178	0.93	0.52	Cu^{2+}	646	0.72	0.46	Pb^{2+}	518	1.32	1.05
Ag^+	175	1.13	0.64	Zn^{2+}	631	0.83	0.54	Sc^{3+}	1022	0.83	(0.83)
Au^+	213	1.37	0.64	Ru^{2+}	558	0.81	0.60	Ti^{3+}	1105	0.64	0.59
Tl^+	141	1.49	1.04	Rh^{2+}	596	0.80	0.55	V^{3+}	1094	0.69	0.64
Ca^{2+}	414	0.99	(0.99)	Pd^{2+}	651	0.85	0.54	Cr^{3+}	1259	0.65	0.53
Ti^{2+}	471	0.85	0.74	Ag^{2+}	681	0.93	0.56	Mn^{3+}	1328	0.66	0.51
V^{2+}	483	0.82	0.70	Cd^{2+}	597	1.03	0.71	Fe^{3+}	1261	0.67	0.55
Cr^{2+}	541	0.80	0.61	Sn^{2+}	506	1.10	0.90	Co^{3+}	1365	0.65	0.49
Mn^{2+}	532	0.91	0.70	Os^{2+}	539	0.88	0.67	Ga^{3+}	1319	0.62	0.48
Fe^{2+}	556	0.83	0.61	Ir^{2+}	582	0.92	0.65	In^{3+}	1214	0.81	0.68
Co^{2+}	583	0.82	0.58	Pt^{2+}	652	1.24	0.79	Tl^{3+}	1299	1.05	0.82

注: ΣI 和 r 值引自文献[1]。

$$r_{\text{非}}^0 = \frac{\sum I_{\text{惰}}}{\sum I_{\text{非}}} r_{\text{非}} \quad (2a)$$

那么可利用(2a)式求得非惰型金属离子的能量半径($r_{\text{非}}^0$),同时由(2a)式不难看出非惰型金属离子能量半径的意义。

在具体求算非惰型金属离子的能量半径时,选用 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 三个离子作为基准,用来计算一价、二价、三价的非惰型金属离子的能量半径。所作计算列于表 1。

非惰型金属离子能量半径的应用

1. 点阵能(U)的计算 应用 Капустинский (适用惰型金属离子)的点阵能公式^[2]

$$U = 287.2 \frac{\sum n Z_1 Z_2}{r_1 + r_2} \left[1 - \frac{0.345}{r_1 + r_2} + 0.00435(r_1 + r_2) \right] \quad (3)$$

计算了二价非惰型金属离子的盐、氧化物的点阵能(以其能量半径代换离子半径),列于表 2 中。

由表 2 可见,在 118 个化合物中,误差在 $\pm 3\%$ 以内的占 60%, $\pm 3\% - \pm 5\%$ 的占 20.3%, $\pm 5\%$ 以上的占 19.7%。其他一价、三价金属离子的点阵能,应用离子能量半径也较应用离子半径计算为好。这说明应用非惰型金属离子的能量半径和电荷,在点阵能计算上可以与惰型金属离子统一用一个公式来计算。不必象文献[3a]那样另行采用其他公式。

2. 离子水合热的计算 应用文献[6b]中粗略适用于惰型金属离子水合热(L_i)的计算公式

$$L_i = \frac{165.5Z^2}{r + 0.8} \quad (4)$$

计算了非惰型金属离子的水合热(应用能量半径)列于表 3 中。

由表 3 可见,一价、二价和三价离子的水合热,应用离子能量半径的计算值在绝大多数的情况下,都较接近于实验值。

3. 其他方面 应用文献[6c]中计算络合物结合

表 2 化合物的点阵能(千卡)

化 合 物	$U_{\text{实}}$	$U_{\text{计}}$	Δ	%	化 合 物	$U_{\text{实}}$	$U_{\text{计}}$	Δ	%
TiF ₂	657	682	-25	-3.8	SnCl ₂	547	560	-13	-2.5
VF ₂	671	690	-19	-2.8	PbCl ₂	534	542	-8	-1.5
CrF ₂	688	711	-23	-3.3	MnBr ₂	582	572	+10	+1.7
MnF ₂	662	690	-28	-4.2	FeBr ₂	601	587	+14	+2.3
FeF ₂	696	713	-17	-2.4	CoBr ₂	633	596	-37	-5.8
CoF ₂	708	725	-17	-2.4	NiBr ₂	645	603	+42	+6.5
NiF ₂	728	738	-10	-1.3	CuBr ₂	654	620	+34	+5.2
CuF ₂	727	760	-33	-4.5	ZnBr ₂	633	603	+30	+4.7
ZnF ₂	710	735	-25	-3.3	CdBr ₂	592	573	+19	+3.2
CdF ₂	663	675	-12	-1.8	HgBr ₂	620	575	+45	+7.2
PbF ₂	596	619	-23	-3.8	SnBr ₂	535	538	-3	-0.5
TiCl ₂	583	588	-5	-0.8	PbBr ₂	523	516	+7	+1.3
VCl ₂	594	598	-4	-0.6	MnI ₂	563	537	+26	+4.6
CrCl ₂	598	612	-14	-2.3	FeI ₂	583	546	+37	+6.4
MnCl ₂	598	596	+2	+0.3	CoI ₂	614	556	+58	+10.4
FeCl ₂	614	615	-1	-0.1	NiI ₂	623	566	+57	+9.2
CoCl ₂	647	624	+23	+3.8	CuI ₂	634	578	+56	+8.8
NiCl ₂	658	633	+25	+3.8	ZnI ₂	617	566	+51	+8.3
CuCl ₂	661	649	+12	+1.9	CdI ₂	577	536	+41	+7.1
ZnCl ₂	646	633	+13	+2.0	HgI ₂	617	539	+78	+12.6
CdCl ₂	602	596	+6	+0.1	SnI ₂	518	507	+5	+0.9
HgCl ₂	626	600	+26	+4.3	PbI ₂	511	486	+25	+4.8

表2 化合物的点阵能(千卡)(续)

化合物	$U_{实}$	$U_{计}$	Δ	%	化合物	$U_{实}$	$U_{计}$	Δ	%
Fe(OH) ₂	715	713	+2	+0.2	CdO	921	920	+1	+0.1
Mn(OH) ₂	695	690	+5	+0.7	HgO	944	930	+11	+1.1
Co(OH) ₂	747	725	+23	+3.0	SnO	883	860	+23	+2.6
Cu(OH) ₂	764	760	+4	+0.5	PbO	852	816	+36	+4.2
Ni(OH) ₂	757	735	+22	+2.9	MnS	807	790	+17	+2.1
Zn(OH) ₂	746	735	+11	+1.4	FeS	838	815	+23	+2.7
Cd(OH) ₂	688	675	+13	+1.9	CoS	873	823	+50	+5.7
Sn(OH) ₂	630	643	-13	-2.0	NiS	883	834	+49	+5.5
Pb(OH) ₂	618	610	+8	+1.3	CuS	907	861	+46	+5.0
Mn(NO ₃) ₂	585	582	+3	+0.5	ZnS	878	834	+44	+5.0
Co(NO ₃) ₂	635	607	+28	+4.4	CdS	828	788	+39	+4.9
Ni(NO ₃) ₂	647	616	+31	+4.8	SnS	765	744	+21	+2.7
Cu(NO ₃) ₂	647	632	+15	+2.3	PbS	754	713	+41	+5.4
Zn(NO ₃) ₂	624	616	+8	+1.2	MnCO ₃	772	785	-13	-1.7
Cd(NO ₃) ₂	579	579	0	0	FeCO ₃	792	802	-10	-1.2
Sn(NO ₃) ₂	534	545	-11	-2.0	CoCO ₃	823	818	+5	+0.6
Mn(AC) ₂	641	645	-4	-0.6	CuCO ₃	835	856	-21	+2.5
Zn(AC) ₂	689	684	+5	+0.7	ZnCO ₃	823	831	-9	-0.9
Hg(AC) ₂	655	655	0	0	CdCO ₃	770	785	-15	-1.9
Sn(AC) ₂	680	602	-22	-3.8	SnCO ₃	713	740	-27	-3.8
Pb(AC) ₂	563	592	-29	-5.1	PbCO ₃	698	705	-7	-1.0
Mn(HCO ₂) ₂	639	647	-8	-1.2	MnSO ₄	696	679	+17	+2.4
Co(HCO ₂) ₂	688	672	+16	+2.3	FeSO ₄	714	705	+9	+1.2
Cd(AC) ₂	636	643	-7	-1.7	CoSO ₄	748	713	+35	+4.7
Ni(HCO ₂) ₂	700	688	+12	+1.7	NiSO ₄	757	722	+35	+4.5
Cu(HCO ₂) ₂	705	709	-4	-0.5	CuSO ₄	757	740	+17	+2.2
Zn(HCO ₂) ₂	686	688	-2	-0.2	ZnSO ₄	739	722	+17	+2.3
Cd(HCO ₂) ₂	638	645	-7	-1.1	CdSO ₄	689	684	+5	+0.7
Sn(HCO ₂) ₂	582	604	-22	-3.8	HgSO ₄	698	688	+10	+1.4
TiO	927	909	+18	+1.9	SnSO ₄	635	650	-15	-2.3
VO	936	922	+14	+1.4	PbSO ₄	626	618	-8	-1.2
MnO	925	920	+5	-0.5	Mn(CNS) ₂	587	572	+10	+1.7
FeO	945	935	+10	+1.0	Zn(CNS) ₂	634	603	+31	+4.9
CoO	976	966	+10	+1.0	Cd(CNS) ₂	590	572	+18	+3.0
NiO	990	984	+6	+0.6	Hg(CNS) ₂	524	575	-51	+9.7
CuO	998	1015	-17	-1.7	Sn(CNS) ₂	539	538	+1	+1.8
ZnO	981	984	-3	-0.3	Pb(CNS) ₂	521	516	+5	+0.9

注: 1. "AC"代表 CH₃COO⁻。

2. 点阵能实验值($U_{实}$)引自文献[3,4]。

3. 点阵能计算值($U_{计}$),所用负离子 r 值,其中单原子负离子采用 Pauling 的晶体半径见[5], 复杂负离子皆用 Яценмирский 的热化学半径,见[6a]。

能(W_i)公式

$$W_i = \frac{1227}{(r + 1.38)^2} \quad (5)$$

和文献[7]中计算络合物的" λ "值的公式

$$\lambda = \frac{0.134S_p''(\mu_0 + \mu_i)^2}{r^3} \quad (6)$$

以及文献[8]中计算椅型金属离子氢氧化物溶解度的公式

表3 金属离子的水合热

M ⁿ⁺	水合热(W _i)(千卡)			M ⁿ⁺	水合热(W _i)(千卡)		
	实验值*	按 r ⁰ 计算值	按 r 计算值		实验值*	按 r ⁰ 计算值	按 r 计算值
K ⁺	79	(77.6)	77.6	Ag ²⁺	411	486	382
Cu ⁺	139	125	95	Cd ²⁺	437	437	361
Ag ⁺	116	114	85	Sn ²⁺	374	388	348
Au ⁺	154	114	76	Os ²⁺	444	450	394
Tl ⁺	80	90	72	Ir ²⁺	477	456	385
Ca ²⁺	382	(378)	378	Pt ²⁺	523	416	324
Ti ²⁺	446	427	401	Hg ²⁺	441	444	344
V ²⁺	453	441	408	Pb ²⁺	359	357	312
Cr ²⁺	460	463	406	Sc ²⁺	947	(913)	913
Mn ²⁺	445	440	387	Ti ³⁺	1027	1071	1034
Fe ²⁺	468	477	406	V ³⁺	1053	1034	1000
Co ²⁺	497	479	408	Cr ³⁺	1105	1119	1027
Ni ²⁺	507	494	419	Fe ³⁺	1072	1104	1013
Cu ²⁺	507	525	435	Co ³⁺	1126	1154	1027
Zn ²⁺	492	494	406	Ga ³⁺	1124	1163	1048
Ru ²⁺	448	473	411	In ³⁺	995	1006	924
Rh ²⁺	486	490	413	Tl ³⁺	984	919	804
Pd ²⁺	505	493	401	Mn ³⁺	1098	1140	1020

* 引自文献[1]。

表4 络合物的结合能

络离子	结 合 能(千卡)			
	实验值*	按 r ⁰ 计算值	Δ	按 r 计算值
Ca(NH ₃) ₈ ²⁺	237	(207)	30	207
Zn(NH ₃) ₆ ²⁺	366	332	34	252
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	770	332	38	262
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	359	320	39	255
Cd(NH ₃) ₆ ²⁺	311	280	31	212
Fe(NH ₃) ₆ ²⁺	337	306	31	252
Mn(NH ₃) ₆ ²⁺	314	280	34	236

* 引自文献[6c]。

表5 络合物的λ值

络离子	λ 值		
	实验值*	按 r ⁰ 计算值	按 r 计算值
Ca(NH ₃) ₈ ²⁺	0.14(23°C)	(0.06)	0.06
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	0.27(30°C)	0.22	0.11
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	0.33(30°C)	0.30	0.13
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	0.14(25°C)	0.19	0.10
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	0.29(30°C)	0.11	0.06
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	0.26(30°C)	0.18	0.10

* 引自文献[7]。

表6 氢氧化物的溶解度(pK_m)

氢 氧 化 物	pK _m	
	实 验 值*	按 r ⁰ 计算值
Cr(OH) ₃	5.9	4.2
Mn(OH) ₂	4.4	3.4
Fe(OH) ₂	5.1	4.2
Co(OH) ₂	5.4	4.6
Ni(OH) ₂	5.5	5.1
Cu(OH) ₂	6.5	6.4
Zn(OH) ₂	5.6	5.1

* 引自文献[8]。

$$pK_m = \frac{Z^2}{r} - 2.3 \quad (7)$$

分别应用能量半径计算了非惰型金属离子的 W_i、λ、pK_m 列于表4、5、6中。

由表4可见, Ca(NH₃)₈²⁺ 的结合能实验值与计算值之差为 30 千卡, 其他非惰型金属离子的这种差别也都在 30 千卡左右。

由表5看到, 应用能量半径计算的“λ”值更接近实验值。

在表6中也可看到与实验值近似符合的例子。

由以上离子能量半径的应用看来,在一定范围内,可以把惰型和非惰型金属离子统一起来,粗略地比较它们的性质。诚然能量半径的求得带有经验性和近似性。但作为一种规律,看来是存在着的。

- [1] Basolo F. and Pearson R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, p. 66—67, New York, 1958.
[2] Капустинский А. Ф. и Яцимирский К. Б.

- ЖОХ, 26, 941 (1956).
[3] Яцимирский К. Б., ЖНХ, 3, 2244 (1958); 6, 518 (1961).
[4] EMeleus H. J., et. al., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, p. 210, New York, 1959.
[5] Pauling L., The Nature of The Chemical Bond, p. 518, New York, 1960.
[6] Яцимирский К. Б., 络合物热化学, 刘为涛等译, (a) 24—25 页; (b) 41 页, (c) 94 页, 科学出版社, 1959.
[7] 马登勇, 化学通报, [4], 16(1964).
[8] 忻新泉, 科学通报, 1964 年 2 月号, 173 页。

庫仑滴定剂——五价钨

严辉宇 徐少玲*

(中国科学院化学研究所)

Tourky 等^[1]曾将五价钨的溶液用于电位滴定。鉴于其还原电位较负($E_H^0 = -0.03$ 伏), 难于避免空气氧化和滴定度的变化, 而很少被采用。若将电解制得的五价钨直接用作库仑滴定剂, 则可克服上述困难。基于以上想法我们研究了用五价钨作库仑滴定剂的条件, 并用于锰(VII)、钒(V)和铬(VI)的测定。结果表明: 在适当的介质中, 控制一定的电流密度范围, 不仅六价钨能在阴极上定量还原, 而且五价钨能相当迅速地按化学计量还原氧化剂。因此五价钨是一较好的库仑滴定剂。现将主要工作介绍如次:

一、电流效率

在各种浓度的硫酸、磷酸和钨酸钠的混合溶液中分别观察了六价钨及溶剂中氢离子的还原电位。根据电流——电压曲线确定了适宜的电解液和电流密度。在 3N 硫酸、1N 磷酸和 0.4N 钨酸钠的介质中, 电流密度小于 2.5 毫安/厘米², 或在 2.4N 硫

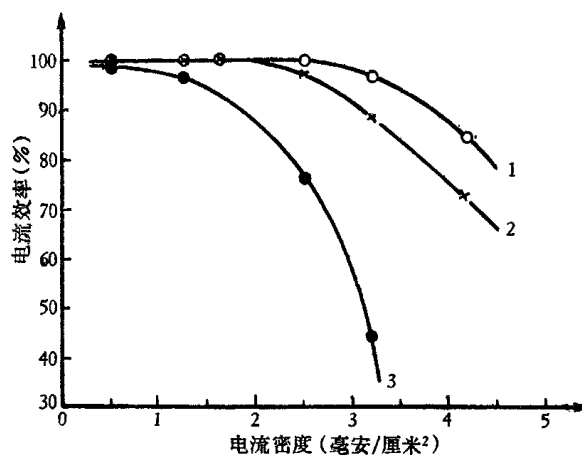


图1 电流效率曲线

1. 3N H₂SO₄ + 1N H₃PO₄ + 0.4N Na₂WO₄
2. 2.4N H₂SO₄ + 1N H₃PO₄ + 0.34N Na₂WO₄
3. 1.8N H₂SO₄ + 1N H₃PO₄ + 0.2N Na₂WO₄

* 系中国科学技术大学 1964 年应届毕业生, 现在有色金属研究院工作。