

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

离子质电比和相差异因子对离子半径的综合标度

余德才^{1,*} 曹文娟² 余旭东³ 李亚娟⁴¹河北工程大学理学院, 河北 邯郸 056038; ²石家庄经济学院数理学院, 石家庄 050031;³南开大学化学学院, 天津 300071; ⁴河北师范大学化学学院, 石家庄 050031)

摘要: 根据万有引力势与电势的关系式和系统的质电比(单位电量的质量) S_r 的物理意义, 研究了离子半径 r 与离子的 S_r 和相差异因子的关系. 对于阳离子, r 与 $\lg S_r$ 和相差异因子呈线性关系; 对于稳定构型阴离子, r 与 S_r 和相差异因子也存在定量关系. 采用回归分析方法, 给出稳定构型和非稳定构型阳离子半径计算公式, 以及稳定构型阴离子半径计算公式. 从相关系数 R 和回归方程的显著性检验(F)都可说明 r 与 S_r 和相差异因子密切相关, 其中拟合的 96 种元素的 138 种阳离子半径数据与具有代表性参考值相比, 平均绝对误差为 2.0 pm, 相对误差为 2.5%. 并预测出较为合理的稀有气体等 30 种离子半径数据. 同时给出一条获取离子半径(包括复杂离子)数据的新途径.

关键词: 离子半径; 质电比; 相差异因子; 计算公式; 离子

中图分类号: O641

Synthetic Scale of Ionic Radius by Ionic Mass-to-Electricity and Factor of Phase Difference

YU De-Cai¹ CAO Wen-Juan² YU Xu-Dong³ LI Ya-Juan⁴

¹College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei Province, P. R. China; ²School of Mathematics and Science, Shijiazhuang College of Economics, Shijiazhuang 050031, P. R. China; ³College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China; ⁴College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050031, P. R. China)

Abstract: According to the relationship between gravitational potential and electrostatic potential, and the physical meaning of the mass-to-electricity (mass of per unit electricity) S_r , the variation of ionic radius r with S_r and the phase difference factor of ion were studied. For positive ions, configuration the r varied directly with $\lg S_r$ and the phase difference factor, and for negative ions with stable electronic configuration, the r varied quantitatively with as S_r and the phase difference factor. Calculating formulas for the positive ionic radius with stable and unstable electronic configurations, and the negative ionic radius with stable electronic configuration were obtained. The correlation coefficient R and test of significance (F) showed that r was closely relative to S_r and the phase difference factor. 138 radii of positive ions that contained 96 elements were fitted. The average absolute error of the 138 radii of positive ions was 2.0 pm compared with the representative radii of ions, and the relative error was 2.5%. 30 positive ionic radii of rare gases *et al.* were calculated by the formulas, and the calculated values were relatively reasonable. That was a new path of calculating the radi of ions, including complex ions.

Key Words: Ionic radius; Mass-to-electricity; Factor of phase difference; Calculating formula; Ion

离子不仅存在于离子晶体和离子溶液中, 而且存在于大气、星际物质和某些微观实验过程中. 离子的半径往往直接影响离子系统的一些性质, 如离子的吸附、迁移和离子的水合^[1]以及超导材料的结构

Received: November 23, 2007; Revised: January 24, 2008; Published on Web: March 14, 2008.

*Corresponding author. Email: yudecaigood@163.com; Tel: +86310-8579686.

中国高等教育学会“十一五”教育科学研究规划课题(06AII0240031)资助

和临界温度等^[2,3],所以对离子半径的深入研究一直受到人们的高度重视.离子半径是指离子在晶体中的接触半径,即晶体中相邻的正负离子中心之间的距离作为正负离子的半径之和^[4].Lande^[5]假设LiI晶体中碘负离子直接相接触,将两个碘负离子之间距离的一半作为碘负离子半径,以此为基础,给出了第一批大致准确的离子半径数值.Goldschmidt等^[6]利用盐溶液中自由离子的摩尔折射率的立方根的比值得到了一套相对精确的离子半径数据.Pauling^[7]根据等电子离子的离子半径与有效核电荷成反比,计算了一套离子半径数据.Shannon等^[8]在分析大量实验数据的基础上,考虑了离子半径与配位数之间的关系,总结出一套离子半径,这是目前公认的较为精确的实验离子半径.叶大年等^[9]提出阳离子半径是主量子数和最外层电子数的函数.此外,还有一些学者研究了离子半径^[10-12],Yu等^[13]曾依据万有引力势与静电势的关系,建立了离子半径与离子的质电比的关系,给出一种离子半径标度^[14].本研究在离子半径与离子的质电比的关系基础上,进一步综合离子的相态差异因素,给出稳定构型和非稳定构型离子半径的计算公式.

1 理论基础

Yu等^[13]曾建立了统一相互作用的数理模型,即球形对称系统的势(V):

$$V=kA/r' \quad (r' \geq r_0) \quad (1)$$

式中 r' 为由势点到系统中心的距离, r_0 为球形对称系统的半径, k 为比例常数, A 为系统的“系统量”.不同类型的测量工具对应不同“系统量”,反映系统势的不同方面,即不同的“系统量”对应于传统不同类型的势,如质量对应于万有引力势,电量对应于静电势等.引入三个对比参量:

$$m_r=m/m_p, \quad q_r=q/e_p, \quad r_r=r'/r_p \quad (2)$$

m_r, q_r, r_r 分别称为对比质量、对比电量、对比距离, m, q 分别为系统的质量、电量, m_p, e_p, r_p 分别为质子的质量、电量、半径.经推导^[13]得出球形对称系统的万有引力势与静电势的关系

$$V_{gr}=\pm G_r S_r V_{er} \quad (3)$$

(3)式中, $V_{gr}=-G_r m_r/r_r, V_{er}=q_r/r_r(r_r \geq r_0/r_p)$,分别为对比万有引力势和对比静电势; G_r 为无量纲万有引力常量; S_r 是系统量综合因子,称为对比质电比(为简便,以下“对比”二字将省略),可表示为

$$S_r=m_r/q_r \quad (4)$$

S_r 反映了系统结构的某些综合特征.所以,用静态的质量、电量数据可计算出的 S_r ,将定量地影响系统的一些静态性质如系统大小、稳定性等.由(3)式可知,系统的万有引力势和静电势关系依赖于系统的质电比 S_r .对于相同相态的球形对称系统, S_r 越小,系统的单位质量的电量越大,单位质量的静电势也越大,系统的线度就越小.

据文献[14]报道,对于相同电子构型的等电子阳(或阴)离子可以近似按相同相态处理,其阳离子半径 r 与离子的质电比 S_r 的关系满足对数函数关系,阴离子半径 r 随 S_r 的变化满足Michealis-Menten模型.对于周期表中的同区元素,同一周期相同价态的非稳定构型阳离子,如镧系正三价离子、第四周期过渡金属二价离子等,它们不能被看成相同的相态,但 f 或 d 电子数的渐变,使 r 与 S_r 的关系满足负对数函数关系^[14].各离子的 S_r 值列于表1和表2中.其中 S_r 等于离子质量除以质子质量与离子电量除以质子电量的比值,这里离子质量近似用原子量^[15] m_a 代替,例如 O^{6+} 离子的质电比为

$$S_r=\frac{m_a/m_p}{6e/e_p}=\frac{15.9994/1.00728}{6}=2.647$$

这里 e 为元电荷.

2 离子半径的数学模型

在各类电子构型离子半径与 S_r 关系基础上,进一步研究了不同构型的等电子(稳定构型)离子之间的差异和非稳定构型(包括不同价态或不同周期或不同分区)的阳离子之间的差异.整体上看是原子核和核外电子数及其排布上的差异,即离子系统的组成和结构上的差异,称其为广义的相差异,它对离子半径的影响可用相差异系数 D (见表1)来表征.因此,假设阳离子半径的数学模型为

$$r=b_0+b_1 \lg S_r+b_2 D \quad (5)$$

式(5)中, b_0, b_1, b_2 是待定的回归系数.

对于不同构型的等电子阴离子,因 r 与 S_r 的关系中包含两个 S_r 项, S_r 是表征相同相态下系统的差异,不同构型的等电子阴离子属不同的相态,其相差异对离子半径的影响应伴随 S_r 一起决定离子半径.所以,两个 S_r 项有两个相差异系数伴随,即 D_1 和 D_2 (见表2).因此,假设稳定构型阴离子半径与 S_r 和相差异系数的数学模型为

$$r=b_0 D_1 S_r / (S_r + D_2) \quad (6)$$

(6)式中 b_0 为待定的回归系数.

表 1 阳离子半径的计算值和参考值比较

Table 1 The comparison r_s with r_{ref}

Z	Ion	S_r	D	r_s/pm	r_{ref}/pm	Z	Ion	S_r	D	r_s/pm	r_{ref}/pm	Z	Ion	S_r	D	r_s/pm	r_{ref}/pm	Z	Ion	S_r	D	r_s/pm	r_{ref}/pm
3	Li ⁺	6.891	0	54.8	60	51	Sb ⁵⁺	24.17	3.5	60.1	62	76	Os ²⁺	94.43	0	87.2	89	59	Pr ³⁺	46.63	1.1	102.9	101
4	Be ²⁺	4.474	0	34.4	31	52	Te ⁶⁺	21.11	3.5	53.7	56	77	Ir ²⁺	95.41	0	86.4	89	60	Nd ³⁺	47.73	1.1	101.0	100
5	B ³⁺	3.578	0	23.8	20	53	I ⁷⁺	18.00	3.5	46.1	50	78	Pt ²⁺	96.83	0	85.2	85	61	Pm ³⁺	47.98	1.1	100.6	98
6	C ⁴⁺	2.981	0	15.2	15	54	Xe ⁸⁺	16.29	3.5	41.4		22	Ti ³⁺	15.84	4.1	77.3	77	62	Sm ³⁺	49.76	1.1	97.6	96
7	N ⁵⁺	2.781	0	11.9	11	55	Cs ⁺	131.9	1.7	168.0	169	23	V ³⁺	16.86	4.1	72.3	74	63	Eu ³⁺	50.29	1.1	96.8	
8	O ⁶⁺	2.647	0	9.6	9	56	Ba ²⁺	68.17	1.7	136.8	135	24	Cr ³⁺	17.21	4.1	70.6	69	64	Gd ³⁺	52.04	1.1	94.0	94
9	^a F ⁷⁺	2.694	0	10.4	8	57	La ³⁺	45.97	1.7	118.2	116	25	Mn ³⁺	18.18	4.1	66.1	62	65	Tb ³⁺	52.59	1.1	93.2	92
10	Ne ⁸⁺	2.504	0	7.0		72	Hf ⁴⁺	44.30	4	81.0	78	26	Fe ³⁺	18.48	4.1	64.8	64	66	Dy ³⁺	53.78	1.1	91.4	91
11	Na ⁺	22.82	1	95.9	95	73	Ta ⁵⁺	35.93	4	71.1	70	27	Co ³⁺	19.50	4.1	60.5	63	67	Ho ³⁺	54.58	1.1	90.2	89
12	Mg ²⁺	12.06	1	65.8	65	74	W ⁶⁺	30.42	4	63.2	65	28	Ni ³⁺	19.42	4.1	60.8	62	68	Er ³⁺	55.35	1.1	89.0	88
13	Al ³⁺	8.929	1	51.6	50	75	Re ⁷⁺	26.41	4	56.5	60	40	Zr ³⁺	30.19	2.5	85.4		69	Tm ³⁺	55.90	1.1	88.2	87
14	Si ⁴⁺	6.971	1	39.9	41	76	Os ⁸⁺	23.61	4	51.2	53	41	Nb ³⁺	30.74	2.5	83.9		70	Yb ³⁺	57.26	1.1	86.3	86
15	P ⁵⁺	6.150	1	34.0	34	79	Au ⁺	195.6	4.5	143.4	137	42	Mo ³⁺	31.75	2.5	81.3		71	Lu ³⁺	57.90	1.1	85.4	85
16	S ⁶⁺	5.306	1	27.0	29	80	Hg ²⁺	99.57	4.5	111.5	110	43	Tc ³⁺	32.40	2.5	79.6		90	Th ³⁺	76.79	0	104.0	108
17	Cl ⁷⁺	5.028	1	24.5	26	81	Tl ³⁺	67.64	4.5	93.2	95	44	Ru ³⁺	33.45	2.5	77.1	77	91	Pa ³⁺	76.46	0	104.3	105
18	Ar ⁸⁺	4.957	1	23.8		82	Pb ⁴⁺	51.43	4.5	80.3	84	45	Rh ³⁺	34.05	2.5	75.6	75	92	U ³⁺	78.77	0	101.9	103
19	K ⁺	38.81	0.7	125.6	133	83	Bi ⁵⁺	41.49	4.5	70.2	74	46	Pd ³⁺	35.22	2.5	72.9		93	Np ³⁺	78.43	0	102.2	101
20	Ca ²⁺	19.89	0.7	94.1	99	84	Po ⁶⁺	34.58	4.5	61.5	56	72	Hf ²⁺	59.07	1.1	83.8		94	Pu ³⁺	80.75	0	99.9	100
21	Sc ³⁺	14.88	0.7	80.3	81	85	At ⁷⁺	29.78	4.5	54.5	51	73	Ta ³⁺	59.88	1.1	82.7		95	Am ³⁺	80.41	0	100.2	99
22	Ti ⁴⁺	11.88	0.7	69.7	68	86	Rn ⁸⁺	27.55	4.5	50.8		74	W ³⁺	60.84	1.1	81.4		96	Cm ³⁺	81.74	0	98.9	99
23	V ⁵⁺	10.11	0.7	62.1	59	87	Fr ⁺	221.4	3	172.4	176	75	Re ³⁺	61.62	1.1	80.3		97	Bk ³⁺	81.74	0	98.9	98
24	Cr ⁶⁺	8.603	0.7	54.5	52	88	Ra ²⁺	112.2	3	140.3	140	76	Os ³⁺	62.95	1.1	78.6	81	98	Cf ³⁺	83.06	0	97.6	98
25	Mn ⁷⁺	7.792	0.7	49.8	46	89	Ac ³⁺	75.12	3	121.3	118	77	Ir ³⁺	63.61	1.1	77.8	75	99	Es ³⁺	83.39	0	97.3	98
26	Fe ⁸⁺	6.930	0.7	44.3		22	Ti ²⁺	23.76	2.9	89.7	90	78	Pt ³⁺	64.56	1.1	76.6		100	Fm ³⁺	85.05	0	95.7	97
30	Zn ²⁺	32.46	3	81.7	74	23	V ²⁺	25.29	2.9	84.6	88	23	V ⁴⁺	12.64	5.1	57.9	60	101	Md ³⁺	85.38	0	95.4	96
31	Ga ³⁺	23.07	3	65.6	62	24	Cr ²⁺	25.81	2.9	83.0	84	24	Cr ⁴⁺	12.91	5.1	56.2	56	102	No ³⁺	85.71	0	95.1	95
32	Ge ⁴⁺	18.03	3	53.9	53	25	Mn ²⁺	27.27	2.9	78.5	80	25	Mn ⁴⁺	13.64	5.1	51.7	54	103	Lr ³⁺	86.04	0	94.7	94
33	As ⁵⁺	14.88	3	44.8	47	26	Fe ³⁺	27.72	2.9	77.2	76	26	Fe ⁴⁺	13.86	5.1	50.4		90	Th ⁴⁺	57.59	0.9	93.4	99
34	Se ⁶⁺	13.06	3	38.7	42	27	Co ²⁺	29.25	2.9	72.8	74	27	Co ⁴⁺	14.63	5.1	46.1		91	Pa ⁴⁺	57.35	0.9	93.7	96
35	Br ⁷⁺	11.33	3	32.0	39	28	Ni ²⁺	29.13	2.9	73.2	72	28	Ni ⁴⁺	14.57	5.1	46.4		92	U ⁴⁺	59.08	0.9	91.3	93
36	Kr ⁸⁺	10.40	3	27.9		28	Ni ³⁺	29.13	2.9	73.2	72	41	Nb ⁴⁺	23.06	3.4	73.3	74	92	U ⁴⁺	59.08	0.9	91.3	93
37	Rb ⁺	84.85	2	142.5	148	40	Zr ²⁺	45.28	1.3	97.8		42	Mo ⁴⁺	23.81	3.4	70.7	66	93	Np ⁴⁺	58.82	0.9	91.6	92
38	Sr ²⁺	43.50	2	110.9	113	41	Nb ²⁺	46.12	1.3	96.3		43	Tc ⁴⁺	24.30	3.4	69.0		94	Pu ⁴⁺	60.56	0.9	89.3	90
39	Y ³⁺	29.42	2	92.5	93	42	Mo ²⁺	47.62	1.3	93.7		44	Ru ⁴⁺	25.08	3.4	66.4	63	95	Am ⁴⁺	60.31	0.9	89.6	89
40	Zr ⁴⁺	22.64	2	80.1	79	43	Tc ²⁺	48.60	1.3	92.0	95	45	Rh ⁴⁺	25.54	3.4	65.0	67	96	Cm ⁴⁺	61.30	0.9	88.3	88
41	Nb ⁵⁺	18.45	2	70.4	70	44	Ru ²⁺	50.17	1.3	89.4		46	Pd ⁴⁺	26.41	3.4	62.3	64	97	Bk ⁴⁺	61.30	0.9	88.3	87
42	Mo ⁶⁺	15.87	2	63.3	62	45	Rh ²⁺	51.08	1.3	88.0	86	73	Ta ⁴⁺	44.91	2.0	72.0		98	Cf ⁴⁺	62.30	0.9	87.0	86
43	Tc ⁷⁺	13.89	2	57.0	58	46	Pd ²⁺	52.83	1.3	85.3	86	74	W ⁴⁺	45.63	2.0	70.8	68	99	Es ⁴⁺	62.54	0.9	86.7	85
44	Ru ⁸⁺	12.54	2	52.2	54	72	Hf ²⁺	88.60	0	92.4		75	Re ⁴⁺	46.22	2.0	69.7	72	100	Fm ⁴⁺	63.79	0.9	85.1	84
47	Ag ⁺	107.1	3.5	130.4	126	73	Ta ²⁺	89.82	0	91.3		76	Os ⁴⁺	47.21	2.0	68.0	65	101	Md ⁴⁺	64.03	0.9	84.8	84
48	Cd ²⁺	55.80	3.5	99.6	97	74	W ²⁺	91.26	0	90.0		77	Ir ⁴⁺	47.71	2.0	67.1	64	102	No ⁴⁺	64.28	0.9	84.4	83
49	In ³⁺	38.00	3.5	81.4	81	75	Re ²⁺	92.43	0	88.9		78	Pt ⁴⁺	48.42	2.0	65.9	70	103	Lr ⁴⁺	64.53	0.9	84.1	83
50	Sn ⁴⁺	29.46	3.5	69.4	71							58	Ce ³⁺	46.37	1.1	103.4	103						

^afrom Ref.[14]; Z: atomic number; D: phase difference factor of ion; S_r: mass-to-electricity of ion; r_s: calculated ionic radii in this paper; r_{ref}: representative ionic radii; Boldface represents the ionic radii calculated by Eqs.(7) and (8).

表 1 和表 2 中相差异系数 D 变化也很规律. 对于稳定构型阳离子, $2e$ -构型到 $8e$ -构型, 单层 $8e$ -构型到 $18e$ -构型, 单层 $18e$ -构型到 $32e$ -构型 D 都增加 1.0; 单层 $8e$ -构型到双层 $8e$ -构型, 单层 $18e$ -构型到双层 $18e$ -构型 D 都减少 0.3; 而 $[\text{Ar}3d^{10}]^{n+}$ 、 $[\text{Kr}4d^{10}]^{n+}$ 、 $[\text{Xe}4f^{14}]^{n+}$ 、 $[\text{Xe}4f^{14}5d^{10}]^{n+}$ 等, 其相差异系数 D 依次增加

0.5. 对于非稳定构型阳离子, 同价态离子随周期增加, D 系数减小, 并且随周期数增长, D 系数减小速度也变缓, 其中由四周期到五周期减小 1.6–1.7, 五周期到六周期减小 1.3–1.4, 六周期到七周期减小 1.1; 同周期随价态升高, D 系数增大, 并且随价态升高, D 系数增大速度也变缓, 其中二价到三价, D 系

表 2 阴离子半径计算值和参考值的比较

Table 1 The comparison of r_s with r_{ref} of negative ions

Ion	S_r	D_1	D_2	r_s/pm	r_{ref}/pm	Ion	S_r	D_1	D_2	r_s/pm	r_{ref}/pm
C^{4-}	-2.981	1.000	1.657	258	260*	Ge^{4-}	-18.03	1.490	6.495	267	272*
N^{3-}	-4.635	1.000	1.657	178	171*	As^{3-}	-24.79	1.490	6.495	231	222*
O^{2-}	-7.942	1.000	1.657	144	140*	Se^{2-}	-39.19	1.490	6.495	204	198*
F^-	-18.86	1.000	1.657	125	136*	Br^-	-79.32	1.490	6.495	186	196*
Si^{4+}	-6.971	1.369	2.89	268	271*	Sn^{4+}	-29.46	1.666	10.02	289	294*
P^{3-}	-10.25	1.369	2.89	218	212*	Sb^{3-}	-40.29	1.666	10.02	254	245
S^{2-}	-15.92	1.369	2.89	191	184*	Te^{2-}	-63.34	1.666	10.02	226	221
Cl^-	-35.20	1.369	2.89	171	181*	I^-	-126.0	1.666	10.02	207	216

数增加 1.1–1.2, 三价到四价, D 系数增加 0.9–1.0. 对于稳定构型阴离子, D_1 和 D_2 系数都随周期数增长依次增大. 由此可见, 相差异系数变化的规律性, 反映了它对离子半径影响的内禀性.

采用回归分析方法, 用文献[16]离子半径(数据较全)作离子半径参考值(r_{ref} , 见表 1 和表 2), 以 60 种稳定构型阳离子 S_r 和相差异系数对 r_{ref} 进行回归分析, 得到回归系数 b_0, b_1, b_2 , 分别为 -36.39、108.8 和 -15.43, 相关系数 $R=0.9967$, F 检验的显著水平 $\text{Sig.}=0.0000$; 以 78 种非稳定构型阳离子 S_r 和相差异系数对 r_{ref} 进行回归分析, 得到回归系数 b_0, b_1, b_2 , 分别为 455.6、-186.5 和 -37.69, 相关系数 $R=0.9897$, $\text{Sig.}=0.0000$; 以 16 种稳定构型阴离子 S_r 和相差异系数对 r_{ref} 进行回归分析, 得到回归系数 $b_0=114.4$, 相关系数 $R=0.9765$, $\text{Sig.}=0.0230$. 各相关系数和 F 检验都表明了离子半径与 S_r 和相差异系数的密切相关性.

3 结果与讨论

将回归系数分别代入(5)、(6)式, 对于稳定构型阳离子可得

$$r = -36.39 + 108.8 \lg S_r - 15.43 D \quad (7)$$

对于非稳定构型阳离子

$$r = 455.6 - 186.5 \lg S_r - 37.69 D \quad (8)$$

对于稳定构型阴离子

$$r = 114.4 D_1 S_r / (S_r + D_2) \quad (9)$$

用(7)–(9)式, 拟合了周期表中 96 种元素 138 种阳离子半径和 16 种阴离子半径计算值(r_s)列于表 1 和表 2. 其中 138 种阳离子半径 r_s 与 r_{ref} 的平均绝对误差和相对误差分别为 2.0 pm 和 2.5%, 16 种阴离子半径的平均绝对误差和相对误差分别为 6.9 pm 和 3.2%. 同时, 图 1 给出了 96 种元素 138 种阳离子半径计算值 r_s 与参考值 r_{ref} 的直观比较, 这些都说明离子半径计算值 r_s 较真实地反映了离子半径的大小.

3.1 离子半径 r_s 的变化规律

由表 1、表 2 和图 1 可知, 周期表中, 同族元素从上到下, 相同价态的离子半径逐渐增大, 由于镧系收缩, 第五、六周期二、三、四价离子半径很相近; 同周期元素从左到右, 随阳离子价态的升高或阴离子价态的降低离子半径逐渐减小. 这与 r_{ref} 的变化规律一致. 对于稳定构型阳离子, 仅有一个例外, $r_s(\text{F}^{7+}) > r_s(\text{O}^{6+})$; 对于非稳定构型阳离子, 有少数例外, 如 Mn^{3+} 、 Os^{4+} 、 Pt^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Rh^{4+} 等, 其中前三个数据在同周期中的变化与 Shannon 数据变化一致. 后两者以及 $r_s(\text{F}^{7+}) > r_s(\text{O}^{6+})$ 有待进一步研究.

3.2 离子半径的计算值

同文献[14]报道的单因素 S_r 对 r_{ref} 的拟合值相比, 尽管离子半径的计算值与参考值误差增大, 但总体看, 还是满意的. 重要的是引入相差异系数后, 使离

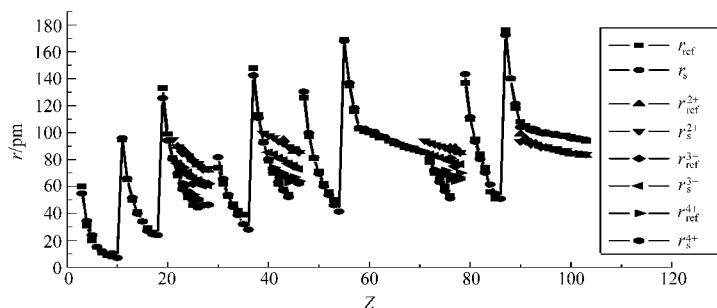


图 1 阳离子半径计算值与参考值的比较

Fig.1 The comparison of r_s with r_{ref} of positive ions

子半径计算公式适用范围大大扩展,更具一般性,反映了离子的 S_r 和相的组成结构决定着离子的半径.

另外,由(7)和(8)式预测了稀有气体的离子半径和文献[16]中尚未给出的过渡金属二、三、四价离子半径(表1中30个黑体数据),预测值较为合理.原则上,(7)和(8)式可以计算或预测周期表中所有阳离子的离子半径,如用(7)式计算或预测 IIIA–VIIA 族 ns^2 型阳离子的半径,用(8)式计算或预测过渡金属非稳定构型五价、六价、七价和八价阳离子的半径等.这些都反映了离子的质电比 S_r 和相的组成结构是离子半径具有内禀性的根源.

4 结论

依据万有引力势与静电势的关系,得到离子半径取决于离子的质电比 S_r 和离子相的组成结构.采用回归分析法,得到计算阴、阳离子半径的公式,得到一套较好的离子半径数据,并对稀有气体元素的离子半径和文献[16]中尚未给出的 d 区和 f 区部分阳离子半径进行了较为合理的预测.本计算公式具有整合性的理论基础和最基本的表征参数,反映了离子半径的内禀性和唯一性.同时探索了一条获取离子半径(包括复杂离子)数据的新途径.

References

- Conway, B. E.; Ayranci, E. *Journal of Solution Chemistry*, **1999**, **28**(3): 163
- Shannon, R. D. *Acta Cryst.*, **1976**, **A32**: 751
- Marcus, Y. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 1475
- Lin, H. C. *University Chemistry*, **2002**, **17**(6): 48 [林和成. 大学化学, **2002**, **17**(6): 48]
- Lande, A. Z. *Phys.*, **1920**, **1**: 191
- Goldschmidt, V. M.; Vidensk-Akad, S. N. *Transation Faraday Society*, **1927**, **25**: 253
- Pauling, L. *The nature of the chemical bond*. 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960
- Shannon, R. D.; Prewitt, C. F. *Acta Cryst.*, **1969**, **B25**: 925
- Ye, D. N.; Ai, D. S.; Zeng, R. S. *Science in China B*, **1999**, **29**(4): 303 [叶大年, 艾德生, 曾荣树. 中国科学 B, **1999**, **29**(4): 303]
- Fumie, F. G.; Tosi, M. P. *Journal of Physical Chemistry Solids*, **1964**, **25**: 31
- Yang, Z. Z.; Li, G. H.; Zhao, D. X.; He, H. B.; Sun, R. A. *Chinese Science Bulletin*, **1998**, **43**(11): 1163 [杨忠志, 李国辉, 赵东霞, 何洪斌, 孙仁安. 科学通报, **1998**, **43**(11): 1163]
- Yang, Z. Z.; Zhang, M. B.; Zhao, D. X. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition)*, **2001**, **24**(2): 156 [杨忠志, 张明波, 赵东霞. 辽宁师范大学学报(自然科学版), **2001**, **24**(2): 156]
- Yu, D. C.; Cao, W. J.; Hu, W. P.; Wang, X. M. *World Journal of Engineering*, **2007**, **4**(1): 95
- Yu, D. C.; Cao, W. J.; Wu, H. Y.; Zhao, J. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2007**, **23**(5): 683 [余德才, 曹文娟, 吴海玉, 赵剑锋. 物理化学学报, **2007**, **23**(5): 683]
- Teaching and research section on general chemistry in Zhejiang University. *General chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 2004 [浙江大学普通化学教研室. 普通化学. 北京: 高等教育出版社, 2004]
- Gu, Q. C.; Lou, S. C.; Dai, Q. P.; Huang, B. R.; Li, Q. J. *Handbook of chemistry*. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1979: 1.9–1.16 [顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 黄炳荣, 李乔钧. 化学用表. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979: 1.9–1.16]