

文章编号:1004-4736(2008)01-0023-03

# 氧化物酸碱性的离子参数标度法

周荣花,吴启勋

(青海民族学院化学系,青海 西宁 810007)

**摘要:**采用离子参数电离势  $I$  及有效核电荷数  $Z^*$  与离子半径  $R$  之比  $Z^*/R$  来标度氧化物的酸碱性,建立了新的氧化物离子参数函数  $A = I + 1.24Z^*/R - 38.87$ ;通过计算可确定氧化物的  $A$  值,作为新的标度值可以衡量氧化物酸碱性的相对强弱,所得结果与实际情况相吻合;而且还可以预测氧化物的酸碱性,对于推测氧化物的化学性质有一定指导意义。

**关键词:**氧化物;离子参数函数;酸碱性

**中图分类号:**O 641 **文献标识码:**A

## 0 引言

关于氧化物酸碱度的标度方法很多:孙家跃<sup>[1]</sup>等提出用氧原子的电荷分数来标度,从氧原子角度出发,其计算结果符合酸碱顺序;但是,实际上非氧原子的离子参数对氧化物酸碱性的贡献也较大。陈念贻<sup>[2]</sup>等用模式识别-化学键参数法总结氧化物形成条件的规律,利用元素的形式电荷数与实测氧化物键长的比  $Z/d$  和电负性  $X\sigma$  的两个影响最大的特征量得到进行表征的键参数函数:  $L = X\sigma + 0.771Z/d - 2.60$ ,并指出  $L$  函数可看成标志氧化物酸碱性的标度,但其所选用的两个键参数之间本质意义相同。于军<sup>[3]</sup>选用元素的电离势  $I$  及元素的有效核电荷数  $Z^*$  来标度氧化物的酸碱性,因为孤立原子的各级电离势反映了原子的结构特性,然而,原子的结构特性还和离子半径有密切关系,因此,本研究在此基础上进行改进,增加离子半径  $R$ ,用元素电离势  $I$  以及元素的有效核电荷数  $Z^*$  与离子半径  $R$  之比  $Z^*/R$  来标度氧化物的酸碱性,以期所得结果更符合实际情况,效果更好。

## 1 氧化物离子参数标度法的建立

氧化物在自然界中普遍存在,与人类的生活密切相关,除了某些稀有气体外,几乎所有元素都能生成氧化物。一般认为氧化物溶于水,pH 值为 7 是中性氧化物,大于 7 是碱性氧化物,小于 7 是酸性氧化物;氧化物能与碱反应的是酸性氧化物,能

与酸反应的是酸性氧化物,既能与酸反应又能与碱反应是两性氧化物。

用统计分析软件 SPSS,以各种阳离子的电离势  $I$  对有效核电荷数与离子半径比  $Z^*/R$  作散点图如图 1(图 1 中  $v$  代表  $Z^*/R$ )所示,结果发现在酸性氧化物与碱性氧化物之间有一条明显的分界线,直线的左下方为强碱性氧化物,直线的偏右下方为弱碱性氧化物,直线的偏右上方为强酸性氧化物,直线的偏左上方为弱酸性氧化物,直线附近为两性氧化物,直线过  $Al^{3+}$ 、 $Hf^{4+}$  两点,得方程:

$$I + 1.24Z^*/R - 38.87 = 0$$

$$\text{令函数 } A = I + 1.24Z^*/R - 38.87$$

将电离势  $I$  和有效核电荷数  $Z^*$  与离子半径  $R$  之比  $Z^*/R$  的值代入,根据计算结果所在的取值范围可确定各种氧化物酸碱性。

将表 1 中 55 种氧化物的酸碱性的进行分类,可将氧化物分为强碱性氧化物,中强碱性氧化物,弱碱性氧化物,两性氧化物,弱酸性氧化物,中强酸性氧化物和强酸性氧化物。由计算的  $A$  值可划分氧化物酸碱性的范围:强碱性氧化物在  $-33.36 \sim -26.20$ ,中强碱性氧化物在  $-26.20 \sim -16.56$ ,弱碱性氧化物或两性氧化物在  $-16.56 \sim 0.00$ ,弱酸性氧化物或两性氧化物氧化物在  $0.00 \sim 32.83$ ,中强酸性氧化物在  $32.83 \sim 34.40$  之间,强酸性氧化物在  $34.40 \sim 71.94$ ;所得结果与实际情况吻合,而且还可预测氧化物的某些特殊化学性质。

收稿日期:2007-09-10

作者简介:周荣花(1978-),女,山东济宁人,硕士研究生,从事物理化学计算的研究。  
指导老师:吴启勋,教授,硕士研究生导师,享受国务院政府津贴,研究方向:物理学。

表 1 氧化物离子参数及分类

Table 1 Ion parameters of oxide and classification

氧化物	$I/ev$	$Z^*$	$R/10^{-8}m$	$Z^*/R$	$\Lambda$	酸碱性
CS <sub>2</sub> O	3.894 0	2.20	1.69	1.30	33.36	强碱性
Rb <sub>2</sub> O	4.177 0	2.20	1.48	1.49	32.85	强碱性
K <sub>2</sub> O	4.341 0	2.20	1.33	1.65	-32.48	强碱性
Na <sub>2</sub> O	5.139 0	2.20	0.95	2.32	-30.86	强碱性
Li <sub>2</sub> O	5.392 0	1.30	0.60	3.67	-28.93	强碱性
RaO	10.147	2.85	1.40	2.04	-26.20	中强碱性
BaO	10.004	3.20	1.35	2.37	-25.93	中强碱性
SrO	11.030	2.85	1.13	2.52	-24.71	中强碱性
CaO	11.871	2.85	0.99	2.88	-23.43	中强碱性
Tl <sub>2</sub> O	6.108 0	5.00	1.40	3.57	-28.33	中强碱性
MgO	15.035	3.20	0.65	4.92	17.73	中强碱性
CrO	16.500	2.95	0.63	4.68	-16.56	中强碱性
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.175	4.20	1.15	3.65	-15.17	弱碱性
Cu <sub>2</sub> O	7.726 0	6.30	0.72	8.75	-20.29	中强碱性
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.520	4.20	0.93	4.52	-12.77	弱碱性
Ag <sub>2</sub> O	7.576 0	6.70	1.26	5.32	24.70	中强碱性
CdO	16.908	7.70	0.97	7.94	12.12	弱碱性
ZnO	17.964	4.35	0.71	6.13	13.31	弱碱性
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.760	4.20	0.81	5.19	-7.68	弱碱性
SnO	14.632	4.24	0.71	5.97	-16.83	中强碱性
FeO	16.180	5.66	0.76	7.45	-13.46	弱碱性
CoO	17.060	6.07	0.74	8.20	-11.64	弱碱性
BcO	18.211	2.72	0.31	8.77	-9.78	弱碱性
NiO	18.168	6.48	0.69	9.39	-9.06	弱碱性
HgO	18.756	10.86	1.10	9.87	7.87	弱碱性
AgO	21.490	3.70	1.26	2.94	13.74	弱碱性
ThO <sub>2</sub>	28.800	3.15	1.65	1.91	-7.70	弱碱性
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.447	4.20	0.50	8.40	-0.01	两性
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.710	5.00	0.62	8.06	1.84	弱酸性
CrO <sub>2</sub>	30.960	5.43	0.63	8.62	2.78	弱酸性
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.560	8.30	1.46	5.68	-6.26	弱碱性
CuO	20.292	6.89	0.72	9.57	6.71	弱碱性
HfO <sub>2</sub>	33.300	6.46	1.44	4.49	0.01	两性
ZrO <sub>2</sub>	34.340	5.20	0.80	6.50	3.53	弱酸性
PdO	19.430	6.80	1.21	5.62	-12.47	弱碱性
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.651	6.25	0.64	9.77	3.89	弱酸性
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.830	5.00	0.95	5.26	-2.51	弱碱性
TiO <sub>2</sub>	43.266	3.15	1.32	2.39	7.36	弱酸性
PdO <sub>2</sub>	42.320	5.65	0.84	6.73	11.79	弱酸性
SnO <sub>2</sub>	40.734	9.70	0.71	13.66	18.80	弱酸性
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.930	3.72	0.795	4.68	4.86	弱酸性
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.550	2.80	1.34	2.09	14.27	弱酸性
GeO <sub>2</sub>	45.710	5.65	1.01	5.15	13.22	弱酸性
SiO <sub>2</sub>	45.141	5.20	1.126	4.62	12.00	弱酸性
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65.230	6.20	1.22	5.08	32.66	中强酸性
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.000	6.30	1.40	4.50	22.71	弱酸性
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.630	10.3	1.20	8.58	34.40	中强酸性
MoO <sub>3</sub>	68.000	7.20	1.30	5.54	36.00	强酸性
TeO <sub>3</sub>	70.700	6.95	1.37	5.07	38.12	强酸性
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65.023	5.10	0.947	5.39	32.83	中强酸性
CrO <sub>3</sub>	90.560	7.20	1.18	6.10	59.26	强酸性
CO <sub>2</sub>	64.492	4.72	0.772	6.11	33.20	中强酸性
ScO <sub>3</sub>	81.700 1	1.3	1.17	9.66	54.81	强酸性
SO <sub>3</sub>	88.049	5.75	1.04	5.51	56.01	强酸性
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	97.888	5.72	0.110	10.42	71.94	强酸性

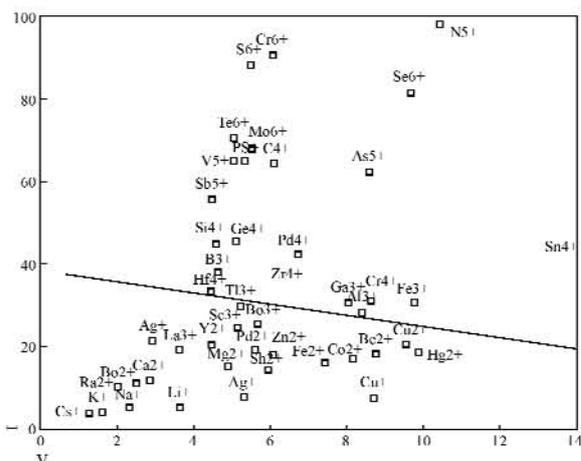
注:  $Z^*$  取自文献[3],  $I$  取自文献[4],  $R$  取自文献[5]

图 1 氧化物的离子参数

Fig. 1 Ion parameters of oxides

## 2 离子参数标度法的应用

图 1 中的氧化物酸碱性划分以刘昆元<sup>[6]</sup>等的聚类分析法研究广义酸碱的分类及陈念贻所提出的酸碱性为基准进行绘制。按照陈念贻的键参数函数  $L = X\sigma + 0.771 Z/d - 2.60$  标度的氧化物酸碱性参数标度,  $Fe_2O_3$  一般不溶于水或碱性溶液中, 表明其一般只显碱性而无酸性, 从表 1 中可知  $Fe_2O_3$  标度参数为 3.89, 判定其应具有弱酸性, 实验证明将  $Fe_2O_3$ 、 $KNO_3$  和  $KOH$  混合并加热共熔能生成高铁酸钾  $K_2FeO_4$ , 其反应式如下:



在此反应中,  $Fe_2O_3$  表现酸性, 因此, 用此离子参数标度还可以预测氧化物的特殊性, 这也是计算化学<sup>[7]</sup>中结构与物性的一种重要的研究方法。

## 3 结 语

利用电离势  $I$  与有效核电荷与离子半径比  $Z^*/R$ , 可建立一种新的氧化物的酸碱性标度法, 该离子参数标度法对于揭示氧化物酸碱性有一定的本质意义, 因为所选参数即可以反映阳离子与氧原子的相互作用, 也可以反映离子本身<sup>[8]</sup>的有效电荷及离子本身的大小, 这种新标度还可以预测氧化物的一些特殊性, 对于指导实践具有实用价值。

### 参考文献:

- [1] 孙家跃, 杜海燕, 石春山. 标度二元氧化物酸碱性质的新方法[J]. 化学通报, 1991, (2): 19-22.
- [2] 陈念贻, 许志宏, 刘洪霖, 等. 计算化学及其应用[M]. 上海: 科学技术出版社, 1987: 145-147.
- [3] 于 军. 氧化物系酸碱性的键参数标度[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2006, 24(4): 72-73, 92.
- [4] Hcsiop R B, Jones K. 高等无机化学[M]. 北京: 工业学院无机化学教研组, 华东纺织工学院无机化学教

- 研组,华东化工学院无机化学教研组,译.北京:人民教育出版社,1982:248-249.
- [5] Stark J G, Wallace H G, 化学数据手册[M].杨厚昌,译.北京:石油工业出版社,1980:11-13.
- [6] 刘昆元,俞汝勤.聚类分析法研究广义酸碱的分类[J].化学通报,1988,(3):43-46.
- [7] 刘昆元,李郁章.《化学计量学导论》评价[J].化学通报,1992,(5):24.
- [8] 陈念贻,陈钦佩,陈瑞亮,等.模式识别方法在化学化工中的应用[M].北京:科学出版社,2002:187-189.

## A method of scaling acidity and alkalinity of oxides with ion parameters

ZHOU Rong-hua, WU Qi-xun

(Qinghai University for Nationalities of Chemistry, Qinghai Xining 810007, China)

**Abstract:** Based on the relationship between acidity and alkalinity of oxides and ion parameters, some ion parameters, such as elemental ionization power  $I$ , effective nuclear electricity  $Z^*$  and ionic radius  $R$ . Were selected to scale acidity and alkalinity of oxides, and the ionic parameter function,  $A = I + 1, 24 Z^* / R - 38.87$ , was established. Though calculation the  $A$  values were obtained, which can measure the relative strength of acidity and alkalinity of oxides, and the results coincide with the actual situations. As a new method, it can predict and measure the relative strength of acidity and alkalinity of oxides, and acid and alkali of the oxide can be defined.

**Key words:** oxide; ion parameter function; acidity and alkalinity

本文编辑:陈晓革



(上接第 22 页)

- [6] 苏世花,陈樟儿,陈建贤,等.软锰矿—黄铁矿直接酸浸生产硫酸锰的工艺研究[J].三明高等专科学校学报,2001,18(4):10-14.
- [7] 谭立群.硫酸锰厂新工艺的设计[J].中国锰业,2000,18(4):34-35.
- [8] 王长兴.软锰矿直接酸浸生产硫酸锰的工艺[J].无机盐工业,1997,(2):23-25.
- [9] 曹柏林,黄斌.用贫软锰矿制备硫酸锰[J].湖南有色金属,2000,16(3):18-20.
- [10] 周登凤,李军旗,杨志彬,等.硫酸锰深度净化的研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2006,35(1):4-6.
- [11] 贺周初,彭爱国,郑贤福,等.两矿法浸出低品位软锰矿的工艺研究[J].中国锰业,2004,22(2):35-37.
- [12] 刘建本,陈上,鲁广.硫酸锰的生产技术及发展方向[J].无机盐工业,2005,37(9):5-7.

## A study on preparation of manganese sulfate with low grade manganese ore

CHEN Rong, CHEN Qi-ming, CHEN Jin-fang, LI Fei-kuo

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** With the pyrite as reducer, the method that utilize sulfuric acid to directly leaching low grade manganese ore which Mn conten approximately 15% can prepare preferably techno-eligible manganese sulfate, the leaching ratio of Mn is above 97%, and the recovery rate of Mn is up to 92.34%. The results from experiment show that when the quality ratio of manganese ore, pyrite and sulfuric acid is 1 : 0.2 : 0.46 and the leaching interval is ten hours, the effect of leaching Mn is optimum, the productive rate of by-product acidic white soil is 51%~72%.

**Key words:** low grade; manganese ore; manganese sulfate; acidic white soil

本文编辑:陈晓革