

重元素化学中的低价态和周期性趋向

郑 清

王玉琴

(盐城工学院海洋工程系, 盐城, 224003 盐城工学院化学工程系, 盐城, 224003)

摘 要 用相对论效应和电子相关效应对周期表中第 III_A 族和第 6 周期氢化物和卤化物进行理论研究。

关键词 相对论效应 电子相关效应 重元素 周期 族 氢化物 卤化物

分类号 O612

在无机化学教学中常发现重元素所显示的化合价比其电子构型和对应的族数少 2, nS^2 表现出惰性不参加成键, 成键的是 P 电子, 这种现象被 Sidgwick 称为“惰性电子对效应”。人们把它归因于 6S 电子的惰性。这种情况对跟着填充在第一和第二过渡元素系列后面的这些元素, 尤为明显。其最高氧化态的稳定性比其较轻的同类物明显地差。例如 Sn 和 Ge 的化合物以二价为稳定。本文的目的是在非相对论效应和相对论效应能级上, 对重元素化学中的低价态的变化趋向, 以及对第 III 族和第 6 周期中, 元素—配位键的稳定性作理论讨论, 这也许能有助于从事无机化学的教学工作者加深这方面知识的理解。

1 概述

第六周期元素从 Hf—W 电离能逐渐增加, 到 Re 变小, 从 Re—I_r 又逐渐增加, 到 Pt 再变小 (见表 1)。

表 1 第六周期 d 区元素的第一电离能

(I_1 单位: eV) (数据来自参考文献[1])

元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
I_1	5.577	7.0	7.8	7.98	7.88	8.7	9.1	9.0	9.225	10.437

从 5 到 6 周期电离势 (I) 稍有增加, 所有曲线都呈 Z 字形变化, 并且这些元素中 S 电子的第 2 电离势 $nS^1(^3S_{1/2}) \rightarrow nS^0(^1S_0)$ 变化趋势极为相似。然而 Drago 注意到 4S 电子甚至比 6S 电子

还要稳定。尽管如 Ga 和 Ge 等元素没有象 Pb 和 Tl 那样显示出同样大小的惰性电子对效应。

III_A、IV_A 元素 S 态电子的电离能也呈 Z 字形变化 (见表 2)

表 2 III_A、IV_A 族元素 S 态电子的电离能 (eV)

元素	$I_2 + I_3$	元素	$I_3 + I_4$
B	63.1	C	112.1
Al	47.2	Si	78.6
Ga	51.2	Ge	79.9
In	46.9	Sn	71.2
Tl	50.2	Pb	74.2

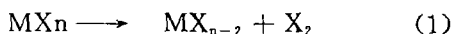
周期表中同一族元素的物理化学性质呈现 Z 字形变化规律早已被人们熟知, 也曾在电负性变化的基础上做过讨论, 但没有得到清晰的解释。

这现象用相对论效应进行讨论, 认为这是由于 6S 轨道的内部, 尾随脉冲受到相对论的质量—速度算符的作用, 而引起 6S 电子云密度全面收缩所致。如 I_B 族 Au 的这一效应达极大值。其它元素如 Tl、Pb 或 Bi 的影响也很大。在 5 周期到 6 周期元素的 S 电离势和 S—P 能差均增加也是由于相对论效应的结果。由 Harfree-Fock 法计算, 6S 电子的电离势与其实验值比较, 以及 6S→6P 激发能。可见相对论效应比价态范围内电子的相关效应更为重要。这一点与 Sidgwick 惰性电子对效应的结论一致。

低价态化合物的稳定性与重元素和配体两者有关。如 Tl(III) 卤化物的稳定性比 Tl(I) 卤化物的

差。然而室温下的 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 是一种稳定化合物, $\text{Tl}(\text{CH})_3$ 仍为未知物。由此表明, 尽管相对论效应是呈现低价态的重要原因, 可是其稳定性强烈地与配体有关。不同元素氢化物的稳定性亦不同, 如 I_nH_3 和 TlH_3 不稳定, 而 BH_3 、 B_2H_6 已由光谱法证实其存在, 但 BH_3 不稳定。 GaH_3 和 InH_3 已由质谱观察到, B_2H_6 、 Ga_2H_6 是稳定的, 而 Al_2H_6 也许只在气相时才稳定, 除硼烷外, 几乎没有对 III_A 族 MH_3 化合物和其二聚体 M_2H_6 作过理论研究。

下列方程表示卤化物的分解反应:



M 是 III 和 IV 族元素、X 是卤化物或氢化物, 随着原子序数增加, M—X 中的共价成分减弱。

2 分子性质

用相对论效应分析, 第 6 周期化合物的解离能(De)变化, 由原子的自旋—轨道部分($\Delta_{\text{SO}}^{\text{A}}$)和分子的自旋—轨道($\Delta_{\text{SO}}^{\text{M}}$)两部分组成。

$$\Delta_{\text{SO}}^{\text{De}} = \Delta_{\text{SO}}^{\text{A}} + \Delta_{\text{SO}}^{\text{M}} \quad (2)$$

对许多分子来说, 当电子处于基态时, 一般地说分子部分的 SO 贡献可以忽略, 这是几何平衡的结果。如对 Tl 和 Pb 氢化物几乎形成纯的 σ 键合, 通过计算表明分子部分的 SO 影响确实较小, 即在 Hartree-Fock 能级上 TlH_3 的 $|\Delta_{\text{SO}}^{\text{M}}\text{De}|$ 比 $|\Delta_{\text{SO}}^{\text{A}}\text{De}|$ 小于 1%, $|\Delta_{\text{SO}}^{\text{M}}\text{D}(\text{TlCH}_3)|$ 小于 $|\Delta_{\text{SO}}^{\text{A}}\text{D}(\text{TlCH}_3)|$, 并且双原子分子 TlBr 和 TlI 的 SO 耦合可用自旋—轨道耦合势表示。因此在能级上配体与金属原子两者均显示出大的 SO 分裂。SO 效应减少 Tl—配体间键距, 如 TlH_3 的键距仅减少 0.004 Å, 但 AlBr 的减少 0.039 Å, TlI 中减少 0.043 Å, 如此在 HF 能级上, 相对论键收缩总值为 $\text{TlH}0.033\text{Å}$, $\text{TlBr}0.029\text{Å}$, $\text{TlI}0.046\text{Å}$ 。这样, 校正过的 TlI SO 键距为 2.819 Å, 和实验值 2.814 Å 恰好符合, TlBr 分子中的 SO 影响使 TlI 的解离能增加 8.8 KJ/mol, 而 TlI 仅增 0.1 KJ/mol, 与 TlBr 和 TlI 的原子 SO 贡献 $\Delta_{\text{SO}}^{\text{A}}\text{De}$ 两者分别为 76.8 KJ/mol 和 92.4 KJ/mol, 比较是相当小的, 故分子 SO 耦合效应占解离能的分额在实际计算反应(1)的反应能时可以忽略。

对于第六周期不同氧化态的金属元素, 其相对论效应引起解离能(De)的变化顺序为 $\Delta R_{\text{De}}(\text{MX}_n) > \Delta R_{\text{De}}(\text{MX}_{n-2}) > \Delta R_{\text{De}}(\text{MX}_{n-4})$ 。例如铋氢化物的还原 De 递减顺序为 $\text{BiH}_5(180\text{ KJ/mol}) > \text{BiH}_3(43\text{ KJ/mol}) > \text{BiH}(11\text{ KJ/mol})$ 。

3 III_A 族氢化物和卤化物稳定性

III_A 族氢化物和卤化物分解反应如方程(1), 其反应能变化(ΔU)。III_A 族较高氧化态的稳定性降低, 主要是由于该族氢化物和氟化物的 ΔU 值单调下降造成的, 只是从 BH_3 到 AlH_3 的 ΔU 值变化较大, TlH_3 和 InH_3 分解反应 ΔU 减少, 可见相对论效应是重要因素, 但从多数无机 Tl 低价态化合物观察到, 这不是主要原因。

反应(1) $\text{MX}_3 \longrightarrow \text{MX} + \text{X}_2$ 消去两个 M—X 键, 形成一个 X—X 键, 在金属给定时, MX_3 和 MX 中的 M—X 键能大致相同。一般地说, 重元素的 M—X 键合倾向减弱。由于相对论效应, 从 B 到 Tl 三价氟化物的稳定性依次降低, 因其氟化物的 $M^{\text{III}}/M^{\text{I}}$ 的键比为 B(0.85)、Al(0.85)、Ga(0.79)、In(0.77)、Tl(0.74)但其氢化物的 $M^{\text{III}}/M^{\text{I}}$ 比值变化不呈现连续性, 是由于原子化过程中相对论效应的复杂性产生的。特别在形成原子 M 时, 它不影响方程 1 的 ΔU 。必须注意, MX 原子化过程中, 金属 M 的 SO 耦合效应即 ΔE_{SO} , 比 MX_3 的要大得多, 其结果使 MX_3/MX 的键能比通常价态走向不相适应。由 Harfree—Fock Mulliken 轨道电子数的计算表明, 在 BH_3 和 TlH_3 的 S 轨道电子数几乎等同, 在 AlF_3 和 TlF_3 之间 ns 的变化趋向不明, 从研究过的化合物来看这些化合物没有特殊的 6S 惰性电子对效应。即重元素氢化物和氟化物的 nS^2 电子对没有特殊惰性, 低价的重元素化合物, 引起弱结合的周期性倾向, 既不能用原子的 S 电子的电离势变化趋向来解释也不能用 S—P 分离的能差变化趋向来解释, 也许可归因于金属—配体共价键特征减弱所致, 但由 III_A 族氢化物和氟化物的 Hartree-Fock Milliker 轨道电子数分析以及偶极矩的计算值和实验值可见从 B 到 Tl 的离子性增加, 这符合 Drago's 的解释。

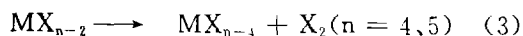
关于方程(1)Tl(III)化合物的稳定性计算值, 顺序: $\text{TlF}_3 > \text{TlCl}_3 > \text{TlBr}_3 > \text{TlI}_3 > \text{TlH}_3$, 这与其已知的化学相符合, 如固态 TlI_3 只以一价的 Tl 化合物 Tl^+I_3^- 的形式存在, TlCl_3 是一强氧化剂, 相对论效应有利于方程 1 中消去和 TlX 的生成, 且依 F 到 I(和 H)顺序递减, 由此显示出参与键合的 6S 电子随卤化物电负性的减少而减少。如从非相对论能级上考虑, 由于 Tl(III)的相对效应的去稳定化, 和氟化物 $\longrightarrow$ 氢化物的稳定性下降

趋势,有利于生成 Tl^+ 卤化物。双原子 Tl 卤化物的偶极矩大,可望其晶体化合物的晶格能和升华焓(ΔH_s)相当大。 III_A 族的双原子化合物 MX 的 ΔH_s 值比 MX_3 要大 4~5 倍,后者通常在 15~30 KJ/mol 之间。从 B 到 Tl 卤化物系列的 ΔU 顺序降低约 40~20 KJ/mol,其变化总趋势相似。因此 PbI_2 和 BiF_3 的偶极矩也大, ($PbF_2 = 5.52D$, $BiF_3 = 6.09D$)。这样,比较相对论效应和非相对论效应,IV 和 V 族卤化物将有同样的变化,也可清楚地了解相对论效应对其晶格能的影响。

4 Au、Hg、Tl、Pb 和 Bi 系列化合物的稳定性

对于低价态重元素化合物来说,相对论效应是影响其稳定性的基本原因,从相对论效应看,由 Au 、 Hg 、 Tl 、 Pb 和 Bi 的氢化物稳定性顺次减少,这些 $Au-H$ 键稳定,能量降低 88.2 kJ/mol,而使 BiH_3 的 $Bi-H$ 键不稳定,能量增加 36.1 kJ/mol。除 AuH 外,相对论效应 Au 和 AuF 稳定性的影响形成反差,相对论效应降低其高氧化态化合物的稳定性,但不改变其根本的变化趋势,对于 PbX_4 和 BiX_5 ($X=H$ 和 F) 之间,非相对论效应使 ΔU 降低特多,其原因是 Bi^I 与 Pb^I 比, Bi^I 为强氧化剂。对于 BiF_5 消去 F_2 的反应,相对论效应引起能差约 260 kJ/mol,而 PbF_4 的则为 310 kJ/mol。显然,若没有相对论效应, BiF_5 就不能成为强氧化剂。 BiH_3 是热力学高度不稳定的,因此这个分子仍是未知物,但 V 价铋的有机物已经得到。后来 Sckwerdtfegeor 的计算表明, $Hg(CH_3)_2$ 和 $Tl(CH_3)_2$ 分解能与其相应的氢化物的相近,这个结果使人们有理由可以预言五芳基铋化合物 $BiAr_5$ 的热力学是不稳定的,而在环境温度下有热力学稳定性, Pb 和 Tl 较高氧化态可形成稳定的芳基和烷基化合物如 PbR_4 、 TlR_3 。与 Bi 不同, Pb 和 Tl 低价氧化态 PbR_2 、 TlR 只有 R 为 n -环戊二烯基和有关配体的化合物才稳定,对于 Pb 来说,也只有 R 为主体,空间大的 $CH(SiMe_3)$ 和 2.4.6- $C_6H_2(CF_3)_3$ 的化合物稳定。相对 Pb^I 和 Tl^I 而言,类似的 Pb^I 和 Tl^I 氟化物和氢化物相比,采用电负性的有机配体也许对其稳定化更为适用。

比较第 6 周期元素的 MX_n 化合物消去 X_2 的反应的内能变化也许是有用的。因为其目的是比较方程 1 和方程 3、4。



($M = Tl, X = F, Cl, Br, I, H, M = Bi, X = H, F$)

对于单体的气相反应(1、3、4),同样都有两个 $M-X$ 键断裂和形成一分子 X_2 ,这些反应的 ΔU 值之差,相当于其中间氧化态由 n 到 $n+2$ 的金属元素歧化反应的内能。 Tl^I 、 Pb^I 、 Bi^I 氟化物的歧化依次减弱,特别是 BiF_3 强烈地抗歧化。但可预示氢化物 BiH_3 是稳定的,事实上,用质谱法已观察到 $[BiH_3]^+$ 的存在,相反 TlH 和 PbH_2 易于液化,如同前面提到的,其以芳基和烷基为配体的化合物 TlR 和 PbR_2 事实已表明均存在。上述情况可见,相对论效应是重要的,对 TlH 来说是明确的,而对氟化物则否。

就氢化物和氟化物来说,比较 TlH 和 BiX 的歧化反应很容易生成 Bi^0 和 Bi^I ,但这不是由于相对论效应所致,因为从相对论效应考虑其 Bi^I 更易存在。

5 结束语

通过相对论效应和电子相关效应对第 III 族和第 6 周期元素氢化物和卤化物的稳定性讨论,可以综合归纳如下:

(1) 重元素低价化合物由于周期性趋向的缘故,其 $M-X$ 强度随原子序数增加而降低,这与 Drago 的热化学实验数据的分析结果相符,而在第六周期中由于相对论效应使这种趋势显著增大,但并不占主要地位。

(2) 第 III 族化合物 MX_3 消去 X_2 的反应是强吸热的,但 M 为重元素时则少得多,对 TlX_3 来说,其消去 X_2 反应的 ΔU 按此顺序: $X=F>Cl>Br>I>H$ 变化,尽管由于相对论效应使 ΔU 的减量是依此系列递减的。

III 族元素-配体键强度随原子序数增加而递减,它有利于方程 1 消去 X_2 ,相对 $M'-F$ 而言, $M''-F$ 键变弱,其键能比变化范围在 85% 和 75% 之间。

(3) 对于 TlX_3 、 PbX_4 、 BiX_5 系列,其消去 X_2 并生成较低配位数化合物的趋势,在 Pb 和 Bi 之间明显增强,即 Bi^I 与 Pb^I 相比属强氧化剂,虽然相对论效应增强,这些高价化合物的氧化力,其影响量几乎是定值。

(4) 对第 6 周期 MX_{n-2} 化合物来说,其氟化物均强烈抗歧化,然而由于相对论效应的促进,使 TlH 和 PbH_2 单体的歧化易于发生。相对 $Tl(III)$, 对于其氟化物而言,相对论效应有助于提高 Tl

(I)稳定性。

(5)密立根轨道电子数分析,显示 AlX_3 和 TlX_3 ($X=H,F$) 之间 nS 电子数变化趋势不明,因而不能提供 $6S$ 电子呈特殊惰性的计算证据。

(6)第 6 周期元素相对论效应对化学有着

重要影响,但没有迹象表明其 $6S$ 电子的惰性,比其轻元素 S 电子更大,因此第六周期元素,没有特殊惰性电子对效应,也不宜用这个术语去标志重元素的低价的键合状况。

本文曾得到孟中岳教授的指导,深表谢意!

参 考 文 献

- 1 James,E • Huheey. Inorganic Chenistry. 1977
- 2 严成华. 相对论效应对第三过渡系元素的影响. 化学通报,1989(1):42
- 3 闵新民. 相对论理论及其在化学中的应用. 化学通报,1992(1):23
- 4 李继平. 用相对论效应解释第二周期性. 化学研究与应用,1996(4):582

Low Valenic and Periodic Trends in Heavy Element Chemistry

Zheng Qing¹⁾ Wang Yuqing²⁾

(1)Department of Ocean Engineering of Yancheng Institute of Technology,Yancheng,224003,PRC
(2)Department of Chemical Engineering of YanCheng Institute of Technology,Yangcheng,224003,PRC)

Abstract A theoretical study of Relativitic Effects and Electron Correlation Effects in Group 13 and Perioal 6 Hydrides and Halidiles.

Keywords Relativistic Effects;Electron Corralation Effects;Heavy Element;Reriod;Group;Hydildes;Halides

(上接第 38 页)

参 考 文 献

- 1 冯兆纯. 电机与控制. 北京:机械工业出版社,1980
- 2 陈荣. 可控硅的微机触发技术. 电工电能新技术,1995,(4)
- 3 何立民. 单片机应用系统设计. 北京:北航出版社,1990

Speed-Adjusting System of moment motor

Gu Chunlei Chen Rong

(Department of Electric Engineering of Yancheng Institute of
Technology,Yancheng,224003,PRC)

Abstract This paper introduces a speed-adjusting system of moment motor. The operational principle of the system, the constitution of it,and a series of measures taken for improving the performance of it are set forth. So formed unit has been put into practical use.

Keywords moment motor;speed—adjust;control