

镧系收缩及其所产生的影响

杨维春¹，徐桂玲²，马军营¹

(1. 平顶山师专, 河南 平顶山 467002; 2 中国神马集团有限公司, 河南 平顶山 467000)

[摘要] 分析了镧系收缩的原因、结果. 并对镧系收缩所产生的影响进行了全面系统的总结.

[关键词] 镧系收缩; 原子半径; 离子半径; 有效核电荷; 稀土

[中图分类号] O 614. 33 [文献标识码] A [文章编号] 1008-5211(2000)04-0047-04

镧系收缩是无机化学中的重要现象, 它所产生的影响是巨大的, 应引起化学工作者的高度重视. 本文拟对镧系收缩的有关问题进行分析、探讨和总结.

1 镧系收缩^[1]

镧系元素的原子半径和离子半径列于表 1, 从表中数据可以看出, 从钪(Sc)经钇(Y)到镧(La)原子半径和+3 离子半径逐渐增大, 但从镧(La)到镥(Lu)的镧系元素的原子半径和相同氧化态的离子半径随着

表 1 镧系元素的原子半径和离子半径

原子序数	符 号	原子半径/ pm * (金属半径)	离子半径/ pm *		
			2+	3+	4+
21	Sc	164.06		73.2	
39	Y	180.12		89.3	
57	La	187.91		106.1	
58	Ce	182.47		103.4	92.0
59	Pr	182.79		101.3	90.0
60	Nd	182.14		99.5	
61	Pm	(181.1)		(97.9)	
62	Sm	180.41	111.0	96.4	
63	Eu	204.18	109.0	95.0	
64	Gd	180.13		93.8	84.0
65	Tb	178.33		92.3	84.0
66	Dy	177.40		90.8	
67	Ho	176.61		89.4	
68	Er	175.66		88.1	
69	Tm	174.62	94.0	86.9	
70	Yb	193.92	93.0	85.8	
71	Lu	173.49		84.8	

[收稿日期] 2000-09-10

[作者简介] 杨维春(1962-), 女, 满族, 河北省广平县人, 平顶山师专副教授, 研究方向为稀土配合物的合成及晶体结构.

原子序数的增加, 从整体来看都有减小的趋势. 从 La 到 Lu 原子半径总共收缩 14. 42 pm, +3 离子半径总共收缩 21. 3 pm. 此减小趋势也可从图 1、图 2 中看出. 这种镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小的现象称为镧系收缩.

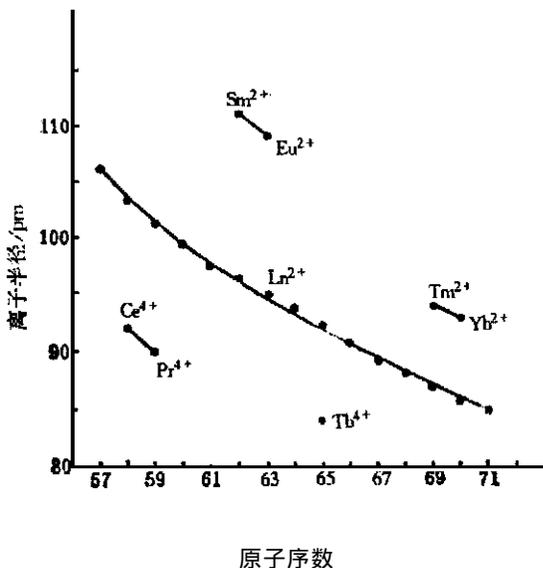
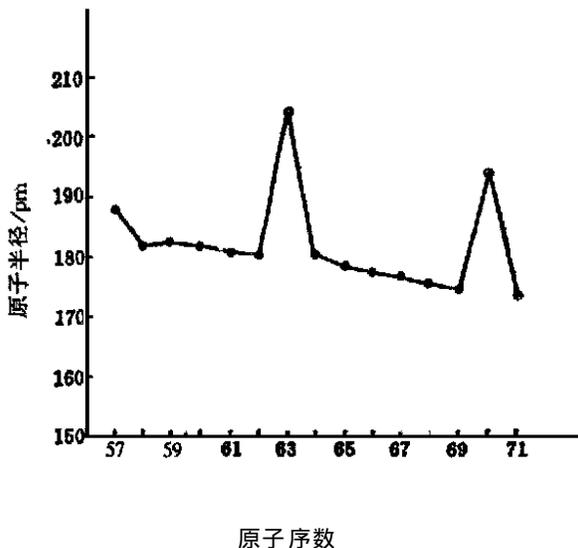


图 1 镧系元素的原子半径随原子序数变化

图 2 镧系元素的离子半径随原子序数变化

2 镧系收缩的原因^[2]

原子半径和离子半径的大小, 主要取决于原子和离子的最高能级中电子的主量子数和其所经受的有效核电荷(Z^*)的引力大小. 对镧系元素的原子及离子来说, 主量子数没有差别, 因此半径的差别主要来自 Z^* 的不同. 在镧系元素中, 随着原子序数的增加, 新增加的电子相继填充在外数第三层的 4f 轨道上, 造成镧系收缩的原因首先在于 4f 电子虽处于内层轨道, 但由于 4f 轨道形状分散(四瓣梅花形), 在空间伸展得又较远, 以致 4f 电子对原子核的屏蔽不完全, 不象轨道形状比较集中的其他内层电子那样有效地屏蔽核电荷, 结果随着原子序数的递增, 外层电子所经受的有效核电荷的引力递增, 因而使电子壳层依次有所减小. 镧系元素的原子和 +3 离子的有效核电荷见表 2. 其次, 由于 4f 轨道形状分散, 4f 电子相互之间的屏蔽也非常不完全, 在填充 4f 电子的同时, 每个 4f 电子所经受的有效核电荷也在逐渐增加, 结果 4fⁿ 电子壳层也逐渐减小. 整个电子壳层依次收缩的积累造成了镧系收缩.

表 2 镧系元素的原子和离子的有效核电荷

元素	有效核电荷		元素	有效核电荷	
	Ln(固)	Ln ³⁺		Ln(固)	Ln ³⁺
La	2.37	9.01	Tb	2.53	9.81
Ce	2.39	9.11	Dy	2.55	9.91
Pr	2.41	9.21	Ho	2.57	10.01
Nd	2.43	9.31	Er	2.59	10.11
Pm	2.45	9.41	Tm	2.61	10.21
Sm	2.47	9.51	Yb	2.58	10.31
Eu	2.44	9.61	Lu	2.65	10.41
Gd	2.51	9.71			

3 镧系收缩中的反常现象

3.1 铕(Eu)和镱(Yb)的原子半径突然增大

从图 1 和图 2 中可以看出: 原子半径的收缩不仅比离子半径收缩得慢, 而且不如离子半径收缩变化有规律, 它只是总的趋势减小, 但在 Eu 和 Yb 处出现双峰, 即这两种元素原子半径特别大. 这是由于 Eu 和 Yb 分别有半充满的 $4f^7$ 和全充满的 $4f^{14}$ 电子构型, 根据洪特规则, 这种具有半充满和全充满状态的电子构型是比较稳定的, 在 Eu 和 Yb 的金属晶体中每个原子只能提供 2 个 6s 电子参加形成金属键, 而其它镧系元素的原子一般有 3 个电子参加形成金属键, 所以 Eu 和 Yb 的金属键远比其他镧系元素弱, 结果是其金属半径自然要大得多. 这与 Eu 和 Yb 比其左右邻居有较低的密度、熔点、升华能是相吻合的.

3.2 铈(Ce)的原子半径较其左、右邻居都小

铈(Ce)具有 $4f^1 5d^1 6s^2$ 电子构型, 4 个价电子全部参与形成金属键时, 简并的 4f、5d 轨道处于比较稳定的全空状态, 所以在铈(Ce)的金属晶体中每个 Ce 原子有 4 个价电子参与成键, 其金属键比其它镧系元素强, 结果是其金属半径自然比其左右邻居都小.

4 镧系收缩的结果

4.1 镧系两相邻原子半径约缩小 1 pm

例	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{66}\text{Dy}$	${}_{67}\text{Ho}$	${}_{68}\text{Er}$	${}_{69}\text{Tm}$
r/pm	178.33	180.13	176.61	175.66	174.62

同周期相邻两元素的原子半径缩小幅度为: 主族约 10 pm、副族约 5 pm、镧系约 1 pm. 这是由于主族元素随着原子序数的增大, 新增加的电子依次填充在最外层的 nS 或 nP 轨道上, 有效核电荷增加显著(平均约 0.2~0.3); 副族元素新增加的电子依次填充在次外层的 $(n-1)d$ 轨道上, 有效核电荷增加较多(平均约 0.07); 而镧系元素新增加的电子依次填充在外数第 3 层的 $(n-2)f$ 轨道上, 有效核电荷增加较少(平均约 0.02). 所以镧系元素两相邻原子半径缩小的幅度较小.

4.2 镧系两相邻+3 离子半径约缩小 1.5 pm

例	${}_{65}\text{Tb}^{3+}$	${}_{66}\text{Dy}^{3+}$	${}_{67}\text{Ho}^{3+}$	${}_{68}\text{Er}^{3+}$	${}_{69}\text{Tm}^{3+}$
r/pm	92.3	90.8	89.4	88.1	86.9

镧系元素+3 离子中的 4f 电子对原子核的屏蔽作用比其原子中 4f 电子对原子核的屏蔽作用小. 从表 2 可以看出, 从 La 到 Lu 随着原子序数的增大, 相邻两原子有效核电荷约增加 0.02, 两相邻+3 离子有效核电荷约增加 0.1. 因而镧系金属离子半径收缩较原子半径显著.

4.3 从镧(La)到镥(Lu)原子半径共收缩 14.3 pm, +3 离子半径共收缩 21.3 pm

镧系元素两相邻原子间的原子半径和离子半径缩小幅度虽远远小于非过渡元素及过渡元素, 但 15 种镧系元素总共收缩的幅度却是相当可观的.

5 镧系收缩产生的影响^{2, 3, 4}

镧系收缩是无机化学中的一个重要现象, 由于 15 种镧系元素在周期表中处于同一位置(第六周期第 IIIB 族), 从 IIIB 的镧(187.91 pm)过渡到 IVB 族的铪(156.4 pm)原子半径突然减小 31.51 pm, 因此镧系收缩在无机化学中所产生的影响是巨大的. 具体表现在如下几个方面.

5.1 稀土元素之间分离困难

钇(Y)和镧系元素合称为稀土元素. 在稀土元素之间, 由于原子半径相差甚小, 且大多数稀土元素外层电子构型相同, 因而造成 16 种稀土元素间性质相似, 成矿时常常共生在一起. 如富含铈(Ce)、镧(La)和钕(Nd)的独居石矿, 伴生有几乎所有的稀土元素, 使分离提纯极为困难. 稀土元素之间的分离曾是无机化学中的一大难题.

5.2 使钇(Y)成为稀土元素的成员

由于镧系收缩的原因使得第五周期 IIIB 族的钇(Y)的+3 离子半径(89.3 pm)与镧系元素离子 Ho³⁺ (89.4 pm)、Er³⁺ (88.1 pm)接近, 因此钇与镧系元素常常共生在一起, 成为稀土元素的一个成员.

5.3 使锆(Zr)和铪(Hf), 铌(Nb)和钽(Ta), 钼(Mo)和钨(W)三对元素性质相似, 分离困难

由于镧系收缩, 使镧系后的过渡元素(第三过渡系元素)在原子半径和离子半径上, 与第二过渡系的同族元素十分接近(见图 3), 且第三过渡系的铪(Hf)和钽(Ta)的原子半径还略低于同族的第二过渡系元素锆(Zr)和铌(Nb). 使第三与第二过渡系同族元素化学性质相似, 造成了锆(Zr)和铪(Hf)、铌(Nb)和钽(Ta)、钼(Mo)和钨(W)这三对元素的共生及分离困难.

5.4 金(Au)和汞(Hg)的不活泼性

由于镧系收缩, 镧系后的过渡元素的金属活泼性明显减小; 在同一过渡系中从左到右金属活泼性递减. 这两方面因素的综合影响导致了金(Au)和汞(Hg)的不活泼性.

5.5 惰性电子对效应

第六周期的 P 区主族元素中的铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)呈现 6s² 惰性电子对效应. 其主要原因在于: ①镧系收缩; ②6s² 电子的钻穿能力强, 可以有效地躲避其它电子的屏蔽. 使 6s² 电子可以接受较大的有效核电荷的吸引, 不容易失去, 表现出一定的惰性.

5.6 V IIB 族元素分为铁系和铂系元素

V IIB 族元素在同期系中是特殊的一族. ①由于本族元素 3d 轨道已超过半充满状态, 全部价电子参加成键的趋势大大降低, 且 V IIB 族同周期元素原子半径也很相近, 所以在本族铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)9 种元素中, 虽然也存在通常的垂直相似性, 但是水平相似性则更为突出; ②由于镧系收缩使第三与第二过渡系的锇(Os)和钌(Ru)、铱(Ir)和铑(Rh)、铂(Pt)和钯(Pd)在原子半径和离子半径上十分接近, 性质更为相似. 所以将 V IIB 族元素分为铁系元素(Fe、Co、Ni)和铂系元素(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt).

总之, 由于镧系元素原子核外电子排布的特殊性和在周期表中位置的特殊性, 造成了原子半径和离子半径收缩幅度可观的镧系收缩现象, 在无机化学中产生了巨大影响. 同理, 铜系元素也具有类似镧系收缩的铜系收缩现象, 只不过铜系元素及铜系后面的元素都是半衰期极短的放射性元素, 所以铜系收缩远不及镧系收缩那样受到重视.

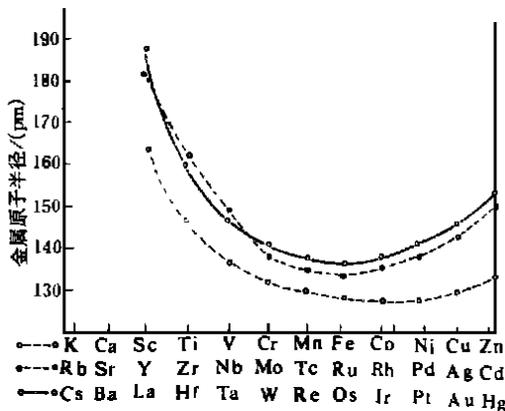


图 3 过渡系元素的原子半径随原子序数的变化

[参考文献]

[1] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992
 [2] 孟庆珍, 胡鼎文, 程泉寿, 孔繁荣. 无机化学(下册)[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1998
 [3] 谢有畅. 电子钻穿效应和元素周期表[J]. 化学通报, 1979, (2): 113
 [4] 严成华. 相对论效应和元素的化学性质[J]. 化学通报, 1983, (1): 42

Lanthanide Contraction and its Effects

YANG Wei-chun¹, XU Gui-ling², MA Jun-ying¹

(1. Pingdingshan Teachers' College, Pingdingshan, Henan 467002, China;

2. Shenma Grouped Limited Company of China, Pingdingshan, Henan 467000, China)

Abstract: This paper analyses the reason and results of the lanthanide contraction and sums up the effects of lanthanide contraction systematically.

Key words: lanthanide contraction; atomic radius; ionic radius; effective nuclear charge; rare earth