

混合配位络合物的分析化学论丛之三

镧系元素三元络合物的分析化学

白 光 弼

甘肃师范大学教务处科学研究科印

1979.6.

国 庆 三 十 周 年
献 礼

目 录

第一章 镧系原子及离子的电子结构、离子颜色以及 络合物的配位数	(3)
第二章 镧系元素三元络合物的主要类型	(8)
1. 镧系离子 (Ln^{3+}) — 电负性配位体 (R) — 有机碱 (B) 体系	(9)
2. 镧系离子 (Ln^{3+}) 和两个或两个以上电负性配位体 (R' 与 R'') 的体系	(11)
3. 镧系元素的三元杂多酸体系	(13)
4. 镧系离子 (Ln^{3+}) — 其它金属离子 (M^{n+}) — 配位体 (R) 体系	(13)
5. 镧系离子 (Ln^{3+}) — 有机酸性染料 (A) — 表面活性剂 (S) 体系	(14)
第三章 镧系元素三元络合物在荧光法中的应用	(17)
1. 由螯合剂形成的二元络阴离子与碱性罗丹明B染料间的离 子缔合物	(20)
2. 四- (β -二酮) 螯合物型的离子缔合物	(34)
3. (β -二酮) $_3 \cdot \text{BLn}(\text{III})$ 系统	(40)
4. Ln^{3+} 离子与吡唑酮-5衍生物的异配络合物	(58)
5. Ln^{3+} 离子—EDTA—二膦配位体系统中1:1:1的异配络 合物	(62)
6. 其它类型的异配络合物	(68)

第四章 镧系元素三元络合物在分光光度法中的应用

.....	(75)
(一) 离子缔合物类型	(75)
1. 镧系络合阴离子与碱性罗丹明B染料间的离子缔合物	(104)
2. 二苯胍参与的离子缔合物	(114)
3. Ln-DAM —无机阴离子 (CNS^- , I^- , ClO_4^-) 系 统	(122)
(二) 配位未饱和类型	(127)
1. Ln 与羟基蒽醌类染料的三元络合物	(127)
2. 中性配位体 (1,10-二氮杂菲、吡啶、2,2'-联吡啶) 参与 的配位未饱和型的异配络合物	(137)
3. Ln^{3+} —偶氮染料—二苯胍系统	(150)
4. 在直接法比色测定 F^- 离子时所应用的镧系三元络合物	(151)
5. Ln^{3+} 与 β -二酮的异配络合物	(170)
6. Ln^{3+} —EDTA (氨羧络合剂)—含氧配位体体系	(172)
7. Ln^{3+} —HEDTA (DTPA)—季铵盐系统	(177)
(三) 镧系离子 (Ln^{3+})—有机酸性染料 (A)—表 面活性剂 (S) 体系	(179)
1. 二甲酚橙 (XO) 参与的体系	(181)
2. 酚酞类络合剂参与的体系	(184)
3. 甲基百里酚兰参与的体系	(190)
4. 甘氨酸百里酚兰参与的体系	(191)
5. 甘氨酸邻甲苯酚红参与的系统	(192)
6. 脲金染料参与的体系	(193)
7. 硼邻苯二酚紫参与的体系	(194)

第五章 镧系三元络合物的超灵敏跃迁现象.....(200)

1. 氨基 (包括亚氨基) 多羧酸螯合物与 β -二酮系统	(203)
2. 氨基 (包括亚氨基) 多羧酸与其它二噻配位体系统	(215)
3. 柠檬酸参与的异配络合物系统	(223)
4. 二氮杂菲参与的系统	(227)
5. 有关1-苯基-3-甲基-4-苯酰基吡唑酮-5的铜系螯合物系统 中的超灵敏跃迁现象	(230)
第六章 铜系的混合金属络合物与共萃现象	(235)
1. 两种铜系元素与一种配位体间形成的混合金属络合物	(235)
2. 铜系元素与某些其它金属的混合金属络合物	(240)
3. 与共萃现象有关的混合金属络合物	(242)
第七章 与协萃和反协萃现象有关的铜系三元络合物 	(264)
1. 螯合剂—中性配位体系统	(265)
2. 磷酸烷酯—中性配位体系统	(292)
3. 具有两个中性配位体的系统	(297)
4. 具有两个酸配位体的系统	(299)

镧系元素三元络合物的分析化学

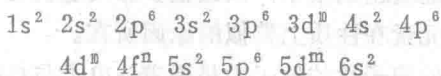
元素周期表中第ⅢB族的钪(Sc)、钇(Y)和镧(La)以及从58—71号的元素,在性质上非常相似,因此把它们总称为稀土元素。其中从58号铈(Ce)到71号镥(Lu)的十四个元素和57号的镧(La)一起统称为镧系元素。由于第ⅢB族中的钇(Y)和镧系不仅在性质上十分相似,而且在矿物中共生,因之也常包括在镧系元素中研究之。

由于在原子工业中重元素(铀、钚)及其它发生核分裂时会形成极大量的镧系元素;同时其中的一些已在原子工业中作为中子吸收剂和对超铀元素分离的载体而得到直接地应用。在其它的新技术领域中(无线电技术、电子工业等)某些镧系元素也得到了应用。此外在激光与半导体材料、不同种类的玻璃、陶瓷等方面的需用量也日益增大。钕与铽的金属螯合物特别应用于激光的液体介质。尽管镧系(L_n)是不属于《生命金属》,但其络合物已成功地应用为化学治疗剂,其中也作为抗癌药物^[1]。镧系化合物作为顺磁性位移试剂使之发展了核磁共振(NMR)光谱学。 L_n 的配位化合物也可应用于穆氏光谱学。近廿年来镧系元素实际应用范围的这种扩展是与足够纯的单个镧系的分离与提纯技术的出现相联系的。随着 L_n 的离子交换和萃取分离的大量研究,有关水溶液中 L_n 络合物化学方面有了很大进展。但在目前阶

段仍可断言：“镧系化学——是其分离的化学”的这一描述仍是正确的。溶液中镧系络合物（主要是二元的）的最新进展已在专著〔2〕与综述〔3〕中介绍了。但是有关镧系的三元络合物方面尚无系统的评述。本文拟就分析化学所涉及的镧系三元络合物作一介绍。

第一章 镧系原子及离子的电子结构、离子的颜色以及络合物的配位数^[2,4]

镧系原子的电子构型可以用下述的通式表示之：



式中 n 是由0—14间改变之，而 m 只能是两个值（0与1）。所以为了描述镧系原子的电子构型，只要示出 $4f$ -与 $5d$ -电子就足够了（其余电子数保持不变）。下面列举了镧系原子的电子构型（示明了 $4f$ -与 $5d$ -电子数）。

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
$5d^1$	$4f^1 5d^1$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7 5d^1$	$4f^9$
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14} 5d^1$		

按照能级的高低， $4f$ 的能量介于 $6s$ 和 $5d$ 之间，电子应先填满 $6s$ ，然后逐个加到 $4f$ 轨道上去， $4f$ 充满后再加到 $5d$ 上去；这是电子填充的一般规律。我们知道，作为洪特规则的特例等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的，所以第57号元素La不是 $6s^2 4f^1$ ，而是 $6s^2 4f^0 5d^1$ ，第64号元素Gd不是 $6s^2 4f^8$ ，而是 $6s^2 4f^7 5d^1$ ，第71号元素Lu因为 $4f$ 轨道已填

满，余下的一个电子应填充到5d轨道上，即是 $4f^1 4d^1$ 。第58号元素Ce的电子构型不是 $4f^2 6s^2$ ，而是 $4f^1 5d^1 6s^2$ ，这是唯一的一个例外。在原子序为58时，4f和5d的能量几乎是相同的，因此一个f电子很容易激发到5d轨道上去而成为 $4f^1 5d^1 6s^2$ 。按照镧系原子的电子构型，La原子不存在4f电子，其余元素原子都有4f电子，因此，有时也将La排除在镧系元素之外，镧系元素只包括58号到71号这十四个元素。

不难看出，镧系原子的电子构型是 $4f^n 5d^1 6s^2$ 还是 $4f^{n+1} 6s^2$ 对于镧系元素的化学意义远比物理意义要小得多，因为两者的能量差别很小，以致很少影响它们的化学性质，这就是镧系元素在性质上类似的原因所在。

在镧系的离子化的原子中呈现着f-电子与核的结合要比与5d-电子增强的趋势。所以三次离子化的 L_n 原子永远只含有4f-电子，而5d-与6s-电子与原子核结合的不大牢固，因之则会离去，但是首先是5d-，然后是6s-电子。

镧系元素三价离子的电子构型可用如下的通式表示之：



外层的 $5s^2 5p^6$ 会遮盖络合物中的配位体与晶格中的阴离子所创造的外部场对4f-电子的影响。所以在许多方面镧系离子的行径是与具有稀有气体外壳的其它离子的行径是相似的（铜、钇以及铈）。4f-分族的电子制约着镧系在所有的其它许多化合物中的磁学与光谱学特性。

物质吸收光时，电子就从基态跃迁至激发态，只要基态与激发态的能量差等于被吸收的那一部分光的能量，它就呈现颜色。基态和激发态的能量差越小，呈现的颜色就越深；基态和激发态的能量差越大，呈现的颜色就越浅。全空、半

充满和全充满或接近全空、半充满和全充满的4f-电子 是稳定的或比较稳定的, 这些f-电子遇到白光时很难被激发, 所以 La^{3+} ($4f^0$)、 Gd^{3+} ($4f^7$)、 Lu^{3+} ($4f^{14}$)、 Ce^{3+} ($4f^1$)、 Eu ($4f^6$)、 Tb^{3+} ($4f^8$) 和 Yb^{3+} ($4f^{13}$) 离子是无色的。其它具有 f^n ($n=2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12$) 电子的三价镧系离子, 由于基态和激发态的能量比较接近, 遇到白光时吸收其中的一部分, 使f-电子从基态跃迁至激发态, 结果三价离子显示了不同的特征颜色。表1中列出了三价离子的颜色和电子层的结构的关系。

表1. 镧系元素三价离子在晶体或水溶液中的颜色

离 子	成 单 电 子	颜 色	成 单 电 子	离 子
La^{3+}	0($4f^0$)	无 色	0($4f^{14}$)	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1($4f^1$)	无 色	1($4f^{13}$)	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2($4f^2$)	绿	2($4f^{12}$)	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3($4f^3$)	浅 红	3($4f^{11}$)	Er^{3+}
Pm^{3+}	4($4f^4$)	浅 红 黄	4($4f^{10}$)	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5($4f^5$)	黄	5($4f^9$)	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6($4f^6$)	无 色*	6($4f^8$)	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7($4f^7$)	无 色	7($4f^7$)	Gd^{3+}

* 可能为极浅的粉红色

此外, 具有 f^x 和 f^{14-x} ($x=0, 1, 2, \dots, 7$) 构型的三价离子显示的颜色是相同的或者是近似的。若以 Gd^{3+} 离子

为中心从 La^{3+} 到 Gd^{3+} 的颜色变化规律又在从 Gd^{3+} 至 Lu^{3+} 的过程中重演，这就是镧系元素+3价离子在颜色上的周期性变化。

在 Ln 络合物（包括三元络合物）中的配位数是具有多样性的特征。先前曾认为溶液中 Ln 最特征的配位数为6。但是最近以来出现的证明是配位数可以大于6。例如某些 Ln 的水合离子含有8与9个水分子。在络离子 $\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{5-}$ 、 $\text{Ln}(\text{dicet})_4^{-}$ 、 $\text{Ln}(\text{NTA})_2^{3-}$ 、 $\text{Ln}(\text{HEDTA})_3^{3-}$ 以及在混配络合物 $\text{Ln}(\text{HEDTA})(\text{IMDA})^{2-}$ 、 $\text{Ln}(\text{HEDTA})(\text{HINDA})^{2-}$ 、 $\text{Ln}(\text{HEDTA})(\text{EDDA})^{2-}$ 中被认为配位数为8。在络合物 $\text{Ln}(\text{EDTA})_2^{5-}$ 、 $\text{Ln}(\text{HEDTA})(\text{Gl})^{-}$ 、 $\text{Ln}(\text{Dipic})_3^{3-}$ 、 $\text{Ln}(\text{GH}_4)_6^{3-}$ 中可以认为配位数大于6。

对于 Ln 的结晶化合物来说，最特征的配位数是9。此类配位数在九水合溴化物、硫酸盐、乙基磺酸盐以及无水 Ln 卤化物和 $\text{KLaEDTA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 化合物中被观察到。此外，镧系的硫氰酸盐的乙酰肼络合物的研究示明〔5〕，在合成的络合物 $\text{Ln}(\text{AH})_3(\text{NCS})_3$ 中（式中 $\text{Ln}=\text{Pr}$ 、 Nd 、 Eu 、 Gd 、 Er 、 Tm 、 Lu ； $\text{AH}=\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ ） Ln 的配位数明显是等于9；三个配位位置是被异硫氰酸根所占据，而六个是被三个二价的乙酰肼分子所占据。在 Ln 的结晶化合物中也曾发现了配位数为7（在 $\text{Ln}(\text{dicet})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式的二酮盐）

* 缩写符号：dicet——二酮盐；NTA——氮川三乙酸盐，HEDTA——羟乙基乙二胺三乙酸盐；IMDA——亚氨基二乙酸盐；HIMDA——羟乙基亚氨基二乙酸盐；EDDA——乙二胺二乙酸盐；EDTA——乙二胺四乙酸盐；Gl——甘油；dipic——吡啶二酸盐； GH_4 ——葡萄糖盐

和8 $[\text{MLn}(\text{dicet})_4]$ 形式的二酮盐和钪的七水合氯化物]。也曾观察到配位数为10 ($\text{HLaEDTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和12[在晶体 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Mg}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 中]。

在相同配位数的情况下也可以有不同的络合物的几何构型与对称。对于不同配位数特征的对称型式列举于表2中。

表2. 含不同数目配位体的Ln化合物的对称型式

配位类型	几何构型	对称
LnA_6	八面体	O_h
	四角双锥	D_{4h}
LnA_7	六角角锥	C_{6v}
LnA_8	立方体	O_h
	六角双角锥	D_{6h}
	正方反棱晶	C_{4v}
LnA_9	两个三角反棱晶	D_{3h}
LnA_{10}	不规则的五边棱晶	C_{2v}
LnA_{12}	两个相互渗透的反棱晶	C_{4v}
	规则的廿面体	O_h

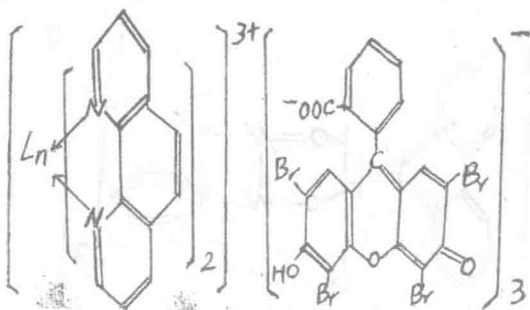
第二章 镧系元素三元络合物的主要类型

中心离子与两个或更多的不同配位体所形成的络合物通常被称为三元络合物 (Ternary complex compounds) 或混合配位络合物 (Mixed ligand complexes), 也称异配络合物 (Different-ligand complexes)。三元络合物这一名词虽被广泛的采用着^[6, 7], 但是这种称谓是不够确切的; 因为这类络合物往往包含有不只是二而是三或更多的配位基。混合配位络合物也易与混合络合物一词相混淆而易引起误解。因为这类络合物的特性不是相应的二元络合物的混合物特性的加合。但根据习惯仍称之为三元络合物。在一个中心离子与两个或更多的不同配位体间络合物的形成会导致反应选择性的增加; 因为这样一来与其它中心离子形成类似化合物的相互反应的可能性就减小了。三元络合物的吸收光谱是与相应的单配络合物在吸收最大值的位置与高度方面均有差异; 这样就有可能达到测定的较高灵敏度。此外, 这些络合物的形成会使一些性质例如在水与有机溶剂中的溶解度、萃取速率以及其它在分析化学中具有重要性的一些特性均会发生改变。由于具有单一配位层的络合物转化为含有某些不同配位体的络合物是增大分析反应的灵敏性与选择性——分析化学中最重要的问题——的有效方式, 因之近年来

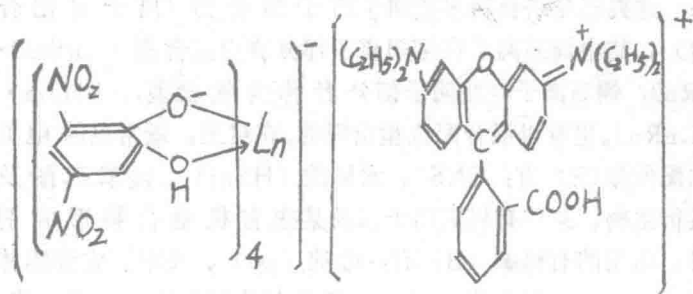
对这方面的研究与应用引起了分析化学工作者极大的兴趣。在镧系元素的分析化学领域内三元络合物的应用不论在萃取分离，还是在比色及荧光测定等方面都已开展了大量的工作，有较大的进展。有关情况我们将在以后各章中分别论述，下面首先讨论一下镧系元素三元络合物的主要类型。

根据现有资料镧系元素的三元络合物大致可归纳为下面五种类型：

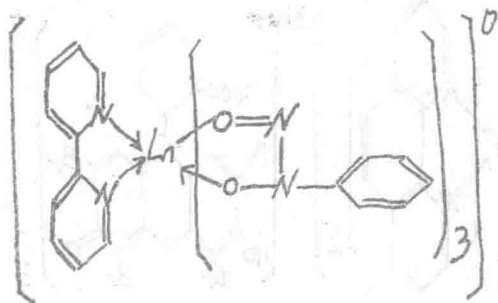
1. 镧系离子(Ln^{3+})—电负性配位体(R)—有机碱(B)体系 这类三元络合物多数属于离子缔合物(离子对化合物)，其中镧系离子在络阳离子部分称为氨合型， $[\text{LnBm}] \cdot [\text{Rn}]$ ；镧系离子在络阴离子部分者称为铵盐型， $[\text{BH}]_m \cdot [\text{LnRn}]$ 。也有以混合配位型出现的。在这里，最常见的电负性配位体(R)有： CNS^- 、水杨酸(HSal)、邻苯二酚及其衍生物、某些有机阴离子以及某些有机螯合物形成剂等。常用的有机碱(B)有：吡啶(py)、喹啉、安替比林(Ant)、二氮杂菲(phen)及其某些衍生物、二苯胍等；也包括部分碱性染料等有机阳离子。其中较强的有机碱以形成氨合物型为主，例如镧系离子(Ln^{3+})与1,10-二氮杂菲



在水溶液中会形成络阳离子 $\text{Ln}(\text{phen})_2^{3+}$ ，它与各种酸譬如水杨酸^[8]和2-苯基喹啉-4-羧酸^[9]能形成难溶化合物。同时它也能与酸性染料如四溴荧光黄形成如第9页所示的氨合物型离子缔合物^[10]。较弱的有机碱以及碱性染料等则以形成铵盐型为主，例如 Ln^{3+} 离子与 3,5-二硝基 邻苯二酚 (DNP) 和罗丹明 B 相互作用时能形成 $\text{Ln}^{3+} : \text{DNP} : \text{RhB} = 1 : 4 : 1$ 的铵盐型离子缔合物^[11]：

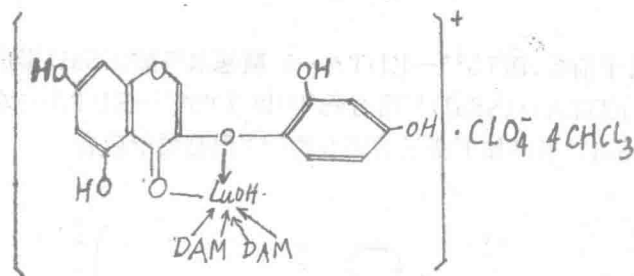


属于此体系的混合配位型 $[\text{LnBmRn}]$ 的三元络合物，可举 Ln^{3+} 离子 (Gd、Dy、Er 与 Y) — 铜铁试剂 (Cup) — 2,2-联



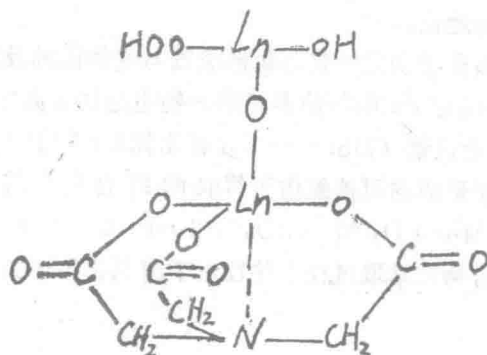
吡啶 (dip) 系统中形成的 $\text{Ln}^{3+} : \text{Cup} : \text{dip} = 1 : 3 : 1$ 的配位数为8的混合络合物为例^[12] (结构见第10页下图)。这类三元络合物在镧系元素的萃取分离和萃取一分光光度法中占有重要的地位。

镧系离子和某些螯合物形成剂与安替比林及其衍生物生成的 $[\text{LnR}_x' \text{By}] \text{R}''_z$ 的多元络合物也是属于离子缔合物, 如 Ln^{3+} —系色素 (Mor)—二安替比林甲烷 (DAM) 和高氯酸根离子形成的可被氯仿所萃取的络合物, 其组成比为 $\text{Lu}^{3+} : \text{Mor} : \text{DAM} : \text{ClO}_4^- = 1 : 1 : 2 : 1$ ^[13]。此类复杂的离子缔合物在萃取过程中往往由于溶剂化而增加其可萃取性。



2. 镧系离子 (Ln^{3+}) 和两个或两个以上电 负性配位体 (R' 与 R'') 的体系 这类体系形成的条件是: (1) Ln^{3+} 离子能分别与两种配位体单独发生反应, 这是三元络合物形成的先决条件; (2) 配位体之一是多为 H_2O_2 、 F^- 、无机含氧酸、羟基羧酸、羟胺等体积较小的络合剂, 而另一个配位体则为有机染料、氨基酸络合剂等多啮试剂。因之这类络合物通

常有下列两种形式: $[LnRx'Ry'']^0$ 、 $[LnRx'Ry'']^{3-}$ 。例如, Nd^{3+} (Ho^{3+} 、 Er^{3+})—氮川三乙酸— H_2O_2 的反应^[14]



即属于前者, 而 Tb^{3+} —EDTA—5-磺基水杨酸 (SSaI) 形成的 $Tb(EDTA) \cdot (SSaI)^{4-}$ 络合物^[15] 以及 Tb^{3+} —EDTA—水杨酸 (SaI) 形成如下所示的络合物^[16] 则是属于后者。

