

变价稀土元素化学与物理

主 编 石春山
苏 锵

科学出版社

变价稀土元素化学与物理

主 编 石 春 山
苏 锵

科 学 出 版 社

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书为稀土专业首次举办的有关价态研究学术会议的文集。内容主要包括稀土元素的价态变化、变化规律、稳定性、分析方法及与价态有关化合物的合成、性质、价态变化对化合物性质的影响以及变价稀土化合物作为功能材料应用的前景等。基本上反映了国内在这一领域的研究水平,是首次专题论述。

变价稀土元素化学与物理

主 编 石 春 山 苏 锵

责任编辑 赵 书 云

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院长春地理所印刷厂印刷

*

1994 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1994 年 4 月长春第一次印刷 印张: 9 3/4

印数: 0001-1000 字数: 259 000

ISBN 7-03-004214-X 10.733

定价: 11.50 元

前 言

由中国化学会、中国稀土学会、长春市化学会、吉林省化学会及中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室主办的第十一届长春夏季化学讨论会——变价稀土化学与物理学术讨论会,1992年7月20—22日在长春召开。会议得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院长春分院、长春市科协等单位大力支持与赞助。

会议宣读学术论文34篇。涉及到 Ce^{4+} 、 Ce^{2+} 、 Pr^{4+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tb^{4+} 及 Yb^{2+} 等七个异常价态稀土离子的化学与物理问题。综述了国内外一些有关变价稀土的研究进展,总结了一些稀土价态转换的规律,提供了一些变价稀土化合物合成的新方法(包括水溶液中、非水溶液中合成,非氧介质中合成,真空或高温高压下固相合成等),并合成出一系列二价稀土复合卤化物及四价铽和镨高碘酸盐,提出了一些稳定异常价态的措施;报告了某些变价稀土元素的特殊化学与物理特性。这对寻找稀土分离、分析的新方法和预测合成新的异常价态化合物都是很有意义的。

变价稀土是稀土研究中的一个重要领域。预想,不久的将来这一领域中一定会取得更多的和具有突破性的研究成果。目前,人们已认识到稀土是21世纪的“材料库”,是“希望之土”,那么,变价稀土将是其中很重要一大类,从中将会发现更多正常价态稀土所不具备的特异性能和用途。

编 者

1992年12月

目 录

溶液中变价镧系化合物的研究进展	杨汝栋(1)
镧系离子的电负性、电荷迁移带、标准还原电位与价态	苏 锵(17)
稀土元素的价态异常性及其光谱化学表征	石春山(28)
光谱烧孔中稀土离子的价态变化行为	虞家琪(42)
变价稀土有机配合物光谱学研究及其应用	李文连(47)
变价态稀土离子的研究方法及其进展	郝志然 蔡 强 高殿昆(52)
Tb 离子价态的标定及其对高Tc 超导电性的影响	李莉萍 魏 诠 刘宏建 苏文辉(59)
Tb 离子变价与 CeTbO ₃ 合成过程的研究	刘宏建 苏文辉 千正男 王一峰 吴代鸣(63)
高温高压下硼酸锶掺铈中 Eu 离子的 价态变化	刘宏建 刘维娜 孙淑兰 高殿坤 李莉萍 苏文辉(67)
高 Tc 稀土氧化物超导体中的变价研究	苏文辉 李莉萍 刘宏建 周建十(71)
LaOBr: Tb 发光过程中 Tb ³⁺ 的激发机理与价态变化	王彦吉 苏勉曾(75)
Eu ²⁺ 在 Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -MO (M = Ca, Sr, Ba) 氧化物体系中的光谱性质	裴治武 苏 锵(79)
低价稀土碘化物的磁性	王世华 曹保鹏 秦 丽 苏 锵(84)
二价稀土三元碘化物的蒸气压测定	王世华 朱冬生 王淑萍 任光明(87)
二碘化铈的相变结构及荧光性质	王世华 王林同 任光明(92)
氟化镁钾中钐(II)的光谱特征及格位取代过程	曹志成 石春山 倪嘉纘(97)
YbF ₂ 的合成及 KMgF ₃ 中 Ce ³⁺ 、Yb ³⁺ 间电荷转移的研究	鲁尔兵 石春山 夏长泰(103)
沸石基质中 Eu ³⁺ 和 Eu ²⁺ 的 Mossbauer 谱效应	孙家跃 杜海燕 庞文琴 石春山(108)
钐离子在光谱烧孔中的价态转换	张家骅 高殿昆 黄世华 虞家琪(114)
Ce(OH) ₂ ·SO ₄ ·2H ₂ O 的形成及其性质研究	杨 瑛(119)
Pr(IV) 高磺酸根配合物溶液的稳定性及其还原反应动力学	杨 瑛 杨汝栋 邓兰萍(123)
荧光法测定 K ₂ CO ₃ -KOH 水溶液中 Tb(III) 的氧化率	李惠梅 苏 锵(129)
二(2-乙基己基)膦酸从硫酸溶液中萃取 Ce(IV) 的机理	杨遇宵 马根祥 李德谦(133)
稀土高碘酸配合物的合成及性质	吴志坚 苏 锵(140)
稀土硫酸盐及亚硫酸盐标准熵的计算	张世超(145)
用等电子系列的经验方法计算变价稀土离子的能级	衣立新 鲁淑华 蔡 强(149)

溶液中变价镧系化合物的研究进展*

杨汝栋

(兰州大学)

摘要 本文综述了近年来变价镧系化合物在水及非水溶剂中制备方法、稳定性、配合物的形成,光化学和电化学行为、吸收光谱及在某些方面的应用等重要研究成就。

镧系元素原子的电子层结构为 $[\text{Xe}]4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$,当其失去两个6s和一个5d或4f电子后,形成了最常见的 Ln^{3+} ,其中 La^{3+} 、 Gd^{3+} 及 Lu^{3+} 的4f亚层分别为全空、半满或全满状态。根据洪特规则,这些状态都是稳定的,所以这三个元素的+3价最稳定。位于它们两侧的 Ln^{3+} 都有获得或失去电子以达到或接近上述稳定状态的趋势。这就使位于La、Gd和Lu旁边的镧系元素产生了变价。如 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 有继续失去电子达到或接近 $4f^0$ 或 $4f^7$ 的趋势,从而形成了四价,而 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 则有获得电子达到或接近 $4f^7$ 或 $4f^{14}$ 的趋势,而形成了二价。Klemm曾指出,当电子数从少于半满或全满的方向接近半满或全满状态时,+2价稳定性增加,如 $\text{Sm}^{2+} < \text{Eu}^{2+}$, $\text{Tm}^{2+} < \text{Yb}^{2+}$ 。当电子数从多于半满或全空的方向接近半满或全空时+4价稳定性增加,如 $\text{Ce}^{4+} > \text{Pr}^{4+}$, $\text{Tb}^{4+} > \text{Dy}^{4+}$ 。由于离子的性质主要决定于它的电荷,半径和电子层结构,对+3价镧系离子来说,由于它们的电荷相同,离子半径相近,电子层结构除4f层有所不同外余均相同,所以性质极为相似。但当变成+2或+4时,这些因素全部与+3时不同了,因此与+3价相比其性质上的差异就会充分暴露出来,例如+2价离子半径增大,电荷变小,其性质往往与碱土金属离子的相似,而+4价离子则因电荷增大,半径变小而与 U^{4+} 、 Th^{4+} 等相似。这种与三价镧系性质上的差异,早已在分析和分离中得到了应用。但是由于 Ln^{2+} 和 Ln^{4+} 分别具有极强的还原性或氧化性,因此稳定性极差,在溶液中就更不稳定,有关的研究报导也相对较少。本文仅就近年来变价镧系化合物在水及非水溶剂中的制备方法,稳定性,配合物的形成,光化学和电化学行为,吸收光谱及在某些方面的应用等重要研究成就加以综述,以期引起国内外的关注和兴趣。

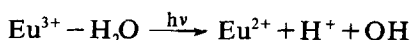
一、二价镧系化合物

1. 溶液中 $\text{Ln}(\text{II})$ 的获得

迄今为止所有镧系元素的+2价化合物均已获得[1-3],但多数是在固态反应时形成的,在溶液中的研究为数不多。这主要是由于 $\text{Ln}(\text{II})$ 的电极电势 $E_{3/2}^0$ 很低(见表1),以致难于获得。在水溶液中 H^+ 的 $E^0 = -0.41\text{V}$ 所以只有 Eu^{2+} 是稳定的,事实上用多种方法可以从水溶液中获得 Eu^{2+} 的浅黄色溶液。汞阴极电介法^[4]是最早用于从水溶液中获得 Eu^{2+} 的方法。用碱金属汞齐^[5]为还原剂由水溶液获得了 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 。苏锵等^[6]曾用此法在有磺基水杨酸

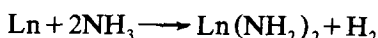
* 国家自然科学基金资助课题

存在时测定 Yb。用 Zn-Hg 齐或 Zn 可选择性的从水溶液中把 Eu^{3+} 还原^[7,8], 这种选择性还原被广泛用于混合稀土中铈的分析^[9,10] 和分离。用脉冲射介法从水溶液中得到了 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 和 Yb^{2+} ^[11,12], 该法只能得到很低浓度的 Ln^{2+} 且较一般方法所得的溶液更不稳定。多孔炭电极电介法与汞阴极电介法相比没有汞污染无疑是其最大优点, 曾引起人们很大的兴趣^[13], 但由于电极的质量和孔易被堵塞等问题而未见用于工业生产。用阴离子交换膜代替多孔电极来还原 $\text{Eu}(\text{III})$ 的方法^[14] 由于离子交换膜已有工业生产, 因此可望在稀土生产中得到应用。某些物质见光后可发生氧化还原反应这是人们很熟习的现象, 用相应于镧系元素的 f-d 跃迁或荷移跃迁波长的光辐照它们的溶液可使某些镧系元素发生氧化还原, 如 Ce^{3+} ^[15,16] 可氧化成 Ce^{4+} 、 Eu^{3+} 可被还原成二价^[17]:



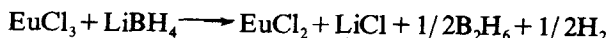
Donohue^[18] 研究了 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ - 异丙醇 - 水体系中 Eu 的光还原分离。我们用低压汞灯为光源研究了 $\text{LnCl}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ 的水溶液中 Eu 的还原分离^[19]。

镧系金属溶于液氨时可生成二价的氨基化物:

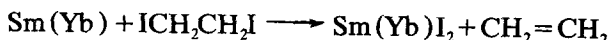


在有适当卤化铵存在时可得到 LnX_2 ^[20]。在液氨中用金属钠还原 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 制得了 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 及 Sm^{2+} 的有色溶液^[21]。

从有机溶剂中获得 Ln^{2+} 比在水溶液中要容易, 这是由于水中的 H^+ 足以使 Ln^{2+} 被氧化, 同时由于 Ln^{3+} 和 Ln^{2+} 水合能之差超过了二价离子的电离能, 所以在水溶液中不稳定, 而在低介电常数的非水溶剂中溶剂化能之差变小^[22] 且无 H^+ 提供, 所以二价较稳定, 相对地容易获得。常用的方法是在能抵抗强还原剂的有机溶剂(如乙腈、四氢呋喃, 六甲基磷酰三胺)中用碱金属或 LiBH_4 等还原无水 LnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) 或电介还原而得。在乙醇中当有少量 HCl 存在时用金属镁还原 SmCl_3 , 可以得到红色难溶的 SmCl_2 。在四氢呋喃中用 LiBH_4 还原 LnCl_3 可得到 EuCl_2 :



但对 Sm 和 Yb 只得到 $\text{SmCl}(\text{BH}_4)_2$ 和 $\text{YbCl}(\text{BH}_4)_2$, 以金属锂为还原剂, 在有苯存在的四氢呋喃溶液中得到 SmCl_2 、 EuCl_2 、 $\text{YbCl}_2 \cdot \text{THF}$ 和 $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[23]。用金属钠在六甲基磷酰三胺溶液中可把 Tm(III)、Sm(III)、Yb(III) 还原成二价^[24]。我们在 THF 溶液中用溶剂合电子还原 Sm(III)、Eu(III)、Yb(III) 和 Tm(III) 的氯化物获得了相应的二价化合物^[25]。1, 2-二碘乙烷与金属钐和铕在四氢呋喃溶液中可按下式反应:



得到兰绿色的 SmI_2 及黄绿色的 YbI_2 的溶液, 除去溶剂后可得到 $\text{SmI}_2 \cdot n\text{THF}$ 或 $\text{YbI}_2 \cdot \text{THF}$ 的粉末^[25,26]。该反应可在温和条件下定量进行。

2. 二价镧系离子在溶液中的性质

(1) Ln^{2+} 离子半径(R)及标准电极电势 $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^0$ 。

1976年Shannon^[27]报导了各种离子的半径,然而对 Ln^{2+} 的半径仅有 Eu^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Tm^{2+} 和 Yb^{2+} 的,最近David^[28]修正和完善了离子半径数据,给出了镧系离子(包括 Ln^{2+} 及 Ln^{4+})的全套最新R值。关于变价镧系离子 E° 值目前均采用1974年Vander Sluis等^[29]所给出的数据,最近Mikheev等^[2]进行了修正和补充给出了一套新数据。所有这些数据(表1)对研究变价镧系的性质是十分有用的。

表1 二价镧系离子的半径及标准电极电势(V)

元 素	$R_{\text{CN}=\infty}^{\circ} (\text{\AA})$		$E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^{\circ}$	
La	1.304		-2.94 ± 0.08	-3.1 ± 0.2
Ce	1.278		-2.92 ± 0.08	-3.2 ± 0.2
Pr	1.253		-2.84 ± 0.06	-2.7 ± 0.2
Nd	1.225		-2.62 ± 0.05	-2.6 ± 0.2
Pm	1.206		-2.44 ± 0.06	-2.6 ± 0.2
Sm	1.183		-1.50 ± 0.01	-1.6 ± 0.2
Eu	1.166	1.17	-0.34 ± 0.01	-0.3 ± 0.2
Gd	1.140		-2.85 ± 0.07	-3.9 ± 0.2
Tb	1.119		-2.83 ± 0.07	-3.7 ± 0.2
Dy	1.096		-2.56 ± 0.05	-2.6 ± 0.2
Ho	1.075		-2.79 ± 0.06	-2.9 ± 0.2
Er	1.056		-2.87 ± 0.08	-3.1 ± 0.2
Tm	1.038	1.03	-2.22 ± 0.05	-2.3 ± 0.2
Yb	1.026	1.02	-1.18 ± 0.01	-1.1 ± 0.2
Lu			-2.72 ± 0.07	

(2) Ln^{2+} 在不同溶剂中的颜色及稳定性

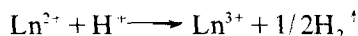
二价镧系离子在水及非水溶剂中均有一定颜色,根据颜色的变化可以定性判断其存在及稳定性。表2给出了 Ln^{2+} 在不同溶剂中的颜色。

表2 Ln^{2+} 在不同溶液中的颜色^[30]

Ln^{2+}	H_2O	CH_3OH	NH_3	CH_3CN	HMPA	THF
Nd^{2+}						樱 红
Sm^{2+}	红	深 红	黄 绿	绿	红 紫	兰 绿
Eu^{2+}	淡 黄*	淡 黄*	黄 绿	黄 绿	浅 绿	淡 紫
Dy^{2+}						褐 色
Tm^{2+}	深 红				红 褐	孔雀绿色
Yb^{2+}	浅 绿	淡 绿	黄 褐	黄	黄	黄

* 文献^[30]为无色,根据其它文献及我们的实验应为黄色。

由表1的 $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$ 值可知,所有 Ln^{2+} 都是强还原剂,在水溶液中极不稳定,可被水中的 H^+ 立即氧化而褪色:



Eu^{2+} 的 $E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$ 高于纯水中 H^+ 的电极电势: -0.41V ,所以在无氧的纯水溶液中 Eu^{2+} 的黄色可保存相当长的时间,但遇光则加速反应。

Ln^{2+} 在有机溶液中的稳定性比水中大得多,因为与水相比有机溶剂的抗还原能力要高很多,例如 CH_3CN 和 HMPA 分别到 -2.0V 和 -3.2V 时还是稳定的。另一方面由于有机溶剂中 Ln^{3+} 和 Ln^{2+} 的溶剂化能之差比水中要小,从而有利于 Ln^{2+} 的存在。 $\text{Kamenskaya}^{[30]}$ 测定了 Ln^{2+} 在不同溶剂中的氧化反应速率常数 (k, s^{-1}) 和半氧化期 ($T_{1/2}$ 小时) (表3),可对不同溶剂中 Ln^{2+} 的稳定性给出定量比较。

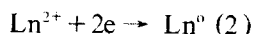
表3 Ln^{2+} 在不同溶剂中的 $K(\text{s}^{-1})$ 和 $T_{1/2}$ (小时)

Ln^{2+}								
	K	$T_{1/2}$	K	$T_{1/2}$	K	$T_{1/2}$	K	$T_{1/2}$
Eu^{2+}	稳定	---	稳定	---	稳定	---	稳定	---
Yb^{2+}	2.4×10^{-5}	8.0	稳定	---	稳定	---	1.2×10^{-5}	16
Sm^{2+}	6.0×10^{-5}	3.2	稳定	---	3.0×10^{-5}	64	2.4×10^{-5}	8
Tm^{2+}			7.7×10^{-5}	249.4	4.0×10^{-5}	4.8		
Dy^{2+}			3.5×10^{-4}	0.55				
Nd^{2+}			6.7×10^{-4}	0.29				

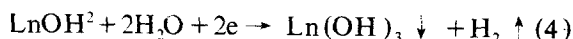
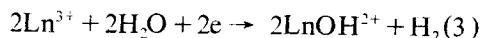
(3) Ln^{2+} 在不同溶剂中的吸收光谱均为强的宽带吸收,这与 $4f^n$ 到 $4f^{n-1}5d^1$ 的电子跃迁有关。 Ln^{2+} 在不同溶剂中的吸收光谱如表4。

(4) Ln^{2+} 在溶液中的电化学行为

电化学法曾用于研究水溶液中 Ln^{2+} 存在的可能性及其性质。测定镧系的 E° , 以及由 Ln^{3+} 到 Ln^0 的还原机理^[34, 35] 指出对 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Sm^{3+} 的还原均是先还原成+2价,然后再还原成金属:



每一阶段各有其相应的极谱波。 Ln^{3+} 在乙腈和丙酮中的还原行为与水中相似, Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 分两阶段还原,其余稀土离子则直接还原为金属。但是在水溶液中出现两个极谱波不一定是形成 Ln^{2+} 的标志,例如对 Gd^{3+} 和 Dy^{3+} 由于水解过程:



同样可导致形成两个极谱波^[34, 37]。用循环伏安法可得到可靠的结果,用循环伏安法研究 Sm^{3+} 和

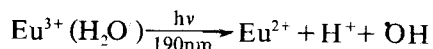
表 4 Ln^{2+} 在不同溶剂中的吸收光谱数据

Ln^{2+}	溶 剂	阴 离 子	吸收带 λ_{max} (nm)
Eu^{2+}	H_2O	ClO_4^-	250, 320
	H_2O	ClO_4^-	260, 320
	H_2O	Cl^-	246, 320
	THF	I^-	219, 247, 342
Yb^{2+}	H_2O	ClO_4^-	255, 355
	H_2O	Cl^-	245, 350
	H_2O	Cl^-	352
	HMPA	Cl^-	364
		Br^-	360
		I^-	353
	THF	I^-	252, 342, 391
Sm^{2+}	H_2O	ClO_4^-	315, 425, 480, 540
	H_2O	Cl^-	331, 427, 474, 559
	H_2O	Cl^-	237, 310, 473, 560
	HMPA	Cl^-	396, 500, 523, 580
		Br^-	392, 496, 520, 573
		I^-	386, 476, 510, 558
	THF	I^-	281, 350, 419, 555, 618
Tm^{2+}	H_2O	ClO_4^-	280
	HMPA	Br^-	296, 521, 586
	THF	I^-	263, 302, 428, 580

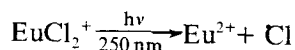
Gd^{3+} 在水溶液中的还原行为时发现 Sm^{3+} 经 Sm^{2+} 再还原成 Sm^0 , 而 Gd^{3+} 则不存在中间过程。电化学研究表明在穴醚 2:2:1, 2:2:2 存在时 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Sm^{2+} 可形成较稳定配合物, 配合物稳定性比相应三价金属配合物的要高出几个数量级。

(5) Ln^{2+} 在溶液中的光化学行为

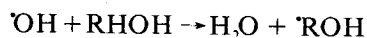
在镧系离子的荷移带用相应波长的光激发时可引起某些 Ln^{3+} 的光还原反应。 Eu^{3+} 在水溶液中的光还原反应是一个典型例子^[46, 47]:

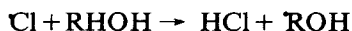


在乙醇溶液中为:



在上述体系中均有自由基 $\text{OH}^\cdot$ 或 $\text{Cl}^\cdot$ 形成, 由于它们可氧化 Eu^{2+} 而使反应倒回去, 因此必须除去这些自由基。简单的醇类如甲醇、乙醇或异丙醇是有效的清除剂:

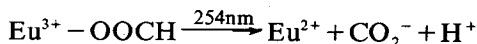




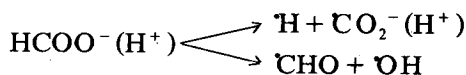
生成的自由基 ROH 可进一步还原 Eu^{3+} :



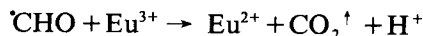
在甲酸__ 甲酸钠^[40]水溶液中光解甲酸铈的配合物时也得到 Eu^{2+} :



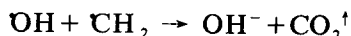
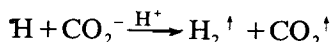
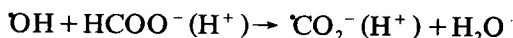
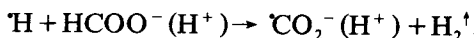
HCOOH 在紫外光作用下也可发生反应:



生成的 $\text{CO}_2^-(\text{H}^+)$ 和 CHO 可进一步还原 Eu^{3+} :



生成的氧化性自由基 OH 和 H 也可被 $\text{CO}_2^-(\text{H}^+)$ 和 $\text{HCOO}^-(\text{H}^+)$ 所清除:



Donohue^[18,49]研究了 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ - 异丙醇 - 水体系中铈的光还原分离。我们研究了 $\text{LnCl}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ 水溶液中 Eu 的光还原分离^[19,50], 从工业富集物中获得荧光级 Eu_2O_3 。Donohue^[45]还研究了有冠醚或穴醚存在时 Sm^{3+} 和 Yb^{3+} 的光还原, 观察到这些配体的存在可大大提高 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 的稳定性。

(6) 溶液中 Ln^{2+} 的配合物

由于 Ln^{2+} 的不稳定性, 溶液中配合物的研究为数不多, 定量研究就更少。 Eu^{2+} 由于相对稳定所以研究得相对较多, Eu^{2+} 与 EDTA、DTPA、HEDTA 形成的配合物其 $\lg \beta \sim 10$, 与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 的相应配合物稳定性接近, 说明了 Ln^{2+} 与碱土金属间的相似性。根据有配体存在时 Yb^{2+} 吸收光谱的位移, 定性估计出配合物的稳定次序为: $\text{HEDTA} < \text{EDTA} < \text{DTPA}$ 。Gromova 等^[36]用电位滴定法测定了 Eu^{2+} 与 2-氨基丙二酰脲二乙酸 (UDA), 氢醌-2-亚甲胺二乙酸, 邻苯二酚亚甲胺二乙酸等形成配合物的稳定常数, 同样证明与碱土金属的相近。Tilley 等^[37]用双(三甲基硅甲胺) - $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 在 THF 溶液中用萘基钠还原 EuCl_3 合成了 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{EuL}_2$ (L-THF 或 1,2-二甲氧乙烷) 及 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Eu}(\text{bpy})$, 测定了 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Eu}[\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]_2$ 的晶体结构, 其中 Eu^{2+} 的配位数为六, 分别由两个氮原子和四个氧原子配位, 这是极少数测过结构的 Eu^{2+} 配合物之一。未能获得 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 的同类配合物。

Kamenskaya^[38]等在研究 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 在水及水-乙醇溶液中的稳定性时发现当向 Yb^{2+} 和 Sm^{2+} 的水溶液中加入四苯硼酸钠 (NaTPB) 时,可大大提高它们的稳定性。当 $[\text{Ln}^{2+}]:[\text{TPB}^-]=1:4$ 时稳定性可达最大,不存在 TPB^- 时 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 氯化物在水溶液中的氧化动力学为一级反应,其半氧期 $T_{1/2}$ 分别为 3 和 8 小时,而有 TPB^- 存在时 $T_{1/2}$ 分别提高到 160 和 200 小时,这是由于形成了 $[\text{Ln}(\text{TPB})_4]^{2-}$ 后 TPB^- 的屏蔽作用,阻止了 Ln^{2+} 与水分子的接触,从而增大了稳定性。Mikheev^[40]等进一步研究了 Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 在水-乙醇溶液中与 NaTPB 形成配合物的组成和形成常数 β_1 和 β_2 分别为 $\text{Yb}^{2+}-6.5, 25.7$, $\text{Eu}^{2+}-7, 52.7$ 。但 TPB^- 不能稳定 Tm^{2+} 、 Nd^{2+} 和 Dy^{2+} 因为它们可破坏 TPB^- 。用大环聚醚稳定 Ln^{2+} 的研究引起了人们极大的兴趣。Massaux^[40]等用极谱法研究了 4, 4'(5')-二特丁基苯并-18-冠-6 与 Sm^{2+} 及 Yb^{2+} 配合物的稳定常数:

$$\begin{aligned}\lg \beta_{\text{Sm}^{2+}}/\beta_{\text{Sm}^{3+}} &= 3.63 \pm 0.03 & \lg \beta_{\text{Sm}^{2+}} &= 7.60 \pm 0.05 \\ \lg \beta_{\text{Yb}^{2+}}/\beta_{\text{Yb}^{3+}} &= 4.63 \pm 0.05 & \lg \beta_{\text{Yb}^{2+}} &= 7.31 \pm 0.10\end{aligned}$$

说明 Ln^{2+} 的稳定性,分别比相应 Ln^{3+} 配合物的高 3.63 和 4.63 个数量级,这一方面是由于 Ln^{2+} 的离子半径较 Ln^{3+} 的大,可与配体的穴径较好的匹配,形成更稳定配合物。另一方面 Ln^{2+} 由于电荷少,半径大,溶剂化趋势较小从而易进入配体穴中。Shiokawa 等^[41]用放射极谱法测定了 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Sm^{2+} 的 18C6 配合物在水溶液中的组成及形成常数。 Yb^{2+} 与 18C6 形成 1:1 和 1:2 配合物,其 $\lg \beta$ 分别为 2.4 和 3.8-4.3,与 Sm^{2+} 形成 1:2 的配合物 $\lg \beta = 6.3-6.9$, Eu^{2+} 为 1:1 配合物 $\lg \beta = 2.7$ 。在水-乙醇溶液中 Eu^{2+} 18C6 配合物 $\lg \beta = 4.72$,其稳定性比纯水中提高了两个数量级。 Ln^{2+} 在 PC 中形成配合物的能力更强^[43]。 Sm^{2+} 和 Yb^{2+} 与 DBB18C6 形成 1:2 配合,其稳定性更高, $\lg \beta = 7.31 \pm 0.10$ 。与腔穴较小的 12C4, BB15C5 形成 1:2 配合物,其稳定性更高, $\lg \beta_{\text{Sm}^{2+}}$ 分别为 8.4 和 10.8, $\lg \beta_{\text{Yb}^{2+}}$ 分别为 8.3 和 8.4。与 DB30C18 也形成稳定配合物, $\lg \beta_{\text{Sm}^{2+}} = 8.3$, $\lg \beta_{\text{Yb}^{2+}} = 7.5$, 均比相同条件下 Ln^{3+} 配合物的稳定性增大了 3-5 个数量级。

除冠醚外,穴醚对稳定 Ln^{2+} 也是十分有效的。Gansow 等^[44]用极谱法研究了穴醚 2:2:2, 2:2:1 与 Eu^{2+} 及 Eu^{3+} 的配合物, $[\text{Eu}(2:2:1)]^{2+}$ 的稳定性常数比 $[\text{Eu}(2:2:1)]^{3+}$ 的高出 3 个数量级。2:2:2 可形成更稳定的配合物。Donohue^[45]发现有冠醚或穴醚存在时光解还原 Sm^{3+} , Eu^{3+} 时可显著提高相应的二价在水溶液中的稳定性。溶液中 $\text{Ln}(\text{III})$ 的稳定性是有限的,但若以难溶化合物形式从溶液中析出后,其稳定性将会大幅度提高。我们的实验表明,在水杨酸的碱性溶液中 $\text{Eu}(\text{II})$ 可形成稳定的桔红色沉淀 $\text{Eu}(\text{HSal})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[57],用萃取法从 $\text{pH}=5$ 的溶液中合成了 PMBP 与 $\text{Eu}(\text{II})$ 的固态配合物 $\text{EuA}_2 \cdot 2\text{HA}$ ($\text{HA}=\text{HPMBP}$)^[58],其稳定性比在溶液中均大得多,如 $\text{Eu}(\text{HSal})(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在溶液中若不用惰气保护则立即退色,而干燥的固体在空气中放置一月后也只有 35% 的 $\text{Eu}(\text{II})$ 被氧化。

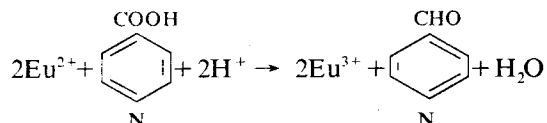
3. Ln^{2+} 溶液的应用

Ln^{2+} 溶液的强还原性可用于稀土元素的分析, Eu 的极谱分析是基于它的半波电位较其它稀土元素为正,在 0.5N 盐酸, 0.4% 抗坏血酸支持电解质中产生良好的极谱波,与其它稀土共存时可不经分离直接测定铕。氧化还原滴定铕的方法^[9,10] 已被广泛应用。利用铕(II)与二个酚橙的电子转移反应机理,刘承敏等^[52]提出了一个用 Eu^{2+} 定量测定三苯甲烷类染料溶液浓度的方

法。

基于 Eu^{2+} 与 Ln^{3+} 性质上的巨大差异(如用酸性磷酸酯^[53]或羧酸^[54]萃取时铕与其它三价稀土离子的分离因数可达 10^5 或 10^2) 及 Eu^{2+} 能较稳定存在于水溶液中且是唯一能被锌还原的稀土元素这些特点,工业上富集或分离铕主要是将其还原成 Eu^{2+} 后经沉淀(EuSO_4)或萃取来分离。还原的方法可用金属锌,或电解还原或光还原来完成。

Ln^{2+} 还用于有机合成,如 Eu^{2+} 可在较温和的条件下把异酸还原成相应的醛^[55]:



Girard^[25, 26] 用 SmI_2 和 YbI_2 的溶液作为有机合成的还原剂和偶联剂。

Eu^{2+} 与冠醚或穴醚配合物用紫外光激发后可发出很强的蓝光,为了使这些配合物固定下来并作为发光材料,足立吟也等^[56]将其与高分子材料共聚,使 Eu^{2+} 固定在高分子中且发光强度有增无减,可望成为有用的发光材料。另外 Eu^{2+} 在太阳能光解水的研究中也已被人们所重视^[57]。

二、四价镧系化合物

1. 溶液中 $\text{Ln}(\text{IV})$ 的获得方法

就目前所知,镧系元素中确定存在正四价化合物的只有 Ce、Pr、Tb、Nd、Dy 五种元素,曾经有过 $\text{Eu}(\text{IV})$ 化合物的报导但有争议^[61-63]。由于 Ln^{4+} 是硬酸而 F^- 和 O^{2-} 都是硬碱,根据软硬酸碱原则四价镧系化合物的含氟和含氧化合物最稳定,这些化合物多是固相反应中生成的。由于 $\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}$ 电对的电极电势很高^[64](Ce $___ + 1.7\text{V}$, Pr $___ + 3.2\text{V}$, Tb $___ + 3.1\text{V}$, Nd $___ + 5.0\text{V}$, Dy $___ + 5.2\text{V}$) 除 Ce(IV) 外其余均易把水氧化,因此,关于 Pr(IV)、Tb(IV) 能否存在于水溶液中的问题一直是有争议的。但是近年的研究表明,在有适当配合剂存在时根据能斯特公式:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{M}(\text{IV})]}{[\text{M}(\text{III})]}$$

由于配合剂与高价离子的配位能力强于与低价离子的,所以 $[\text{M}(\text{IV})] < [\text{M}(\text{III})]$ 使 $\frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{M}(\text{IV})]}{[\text{M}(\text{III})]}$ 变为负值其结果使 E 值减小,以致有可能稳定在水溶液中。所以在有能使电对中

高价离子(氧化型)形成比低价离子(还原型)更稳定配合物的配体(如 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ ^[65-69], TeO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{11}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $(\text{PO}_3^-)_6$ ^[70-78], IO_4^{2-} ^[79-80], CO_3^{2-} 等配合剂存在时 Pr(IV) 和 Tb(IV) 可被稳定在水溶液中,而 Nd(IV)、Dy(IV) 由于其 E° 值实在太高,即使有配合剂存在也不能使 E 值低于 $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$, 故仅能用固相反应获得。

(1) 水溶液中 $\text{Ln}(\text{IV})$ 的获得

所有能形成 +4 价的镧系元素中,只有 Ce^{4+} 可稳定存在于水溶液中。Pr(IV)、Tb(IV) 在水溶液中能否存在的问题,曾有过不少争议,60年代初 Pajakoff 最先报导了 Pr(IV) 在水溶液中的存在^[85-86], Vagina^[86] 声称在 8-10mol/L KNO_3 中用 KBrO_3 可使 Pr(IV), 氧化成 Pr(IV), Afanasev^[88] 在 8NHNO_3 中电解氧化据称可得 Pr(IV)。但是上述报导经仔细核对均未

得到证实^[68, 69]。Nugent^[90]否认水溶液中制得黄色 M_2PrCl_6 (M —碱金属)的报导。70年代初, Peacock^[65]在研究镧系元素的杂多酸盐配合物时指出, $Ce(IV)$ 与不饱和杂多酸盐($SiW_{11}O_{30}^{8-}$ 、 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 及 $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$)形成1:2的固体配合物, 其 $E_{Ce(IV)/Ce(III)}(0.1mol/L\ KCl)$ 分别为+0.91V、+0.88V和+0.78V, 可以看出由于形成了配合物使 $Ce(IV)$ 的电极电位分别比1mol/L $HClO_4$ 中的1.70V下降了0.79V、0.82V和0.92V, 根据这一事实, 苏联学者^[66-69]成功地用不饱和磷酸盐 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 、 $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$, 硅钨酸盐 $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ 和硼钨酸盐 $BW_{11}O_{39}^{9-}$ 为配合剂, 以过硫酸盐或高氯酸钠($Na_4XeO_6 \cdot nH_2O$)为氧化剂, 从水溶液中得到了 $Pr(IV)$ 和 $Tb(IV)$ 。Frenkel等在 $pH=13.2$ 的2mol/L K_2CO_3 中电解三价 Ce 、 Tb 和 Pr 得到了相应的+4价物种。

Hobart等^[82]在 K_2CO_3-KOH 体系中用电化学或 O_3 氧化 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 得到了四价化合物, Peterson等^[84]进一步研究了 K_2CO_3-KOH 体系中所得 $Tb(IV)$ 化合物的本质, 认为氧化产物为簇状物或聚合物, 我们^[91]的实验进一步证明在 K_2CO_3-KOH 溶液中氧化 $Tb(III)$ 所得的红棕色 $Tb(IV)$ 化合物的组成实际上是水合氧化物 $TbO_2 \cdot xH_2O$ 在 K_2CO_3 溶液中的胶体溶液, 该溶液有明显的丁铎尔效应, 经电渗析提纯的胶体溶液可被不同电荷的阴离子聚沉, PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的聚沉值分别为1、11和110, 说明为带正电胶体, 电泳试验进一步表明胶体粒子带正电荷, 水洗干净的氧化产物及加电介质聚沉所得产物以及按我们以前的方法^[92, 93]所得产物的组成成分及X线衍射分析均表明为 $TbO_2 \cdot xH_2O$ 。我们也曾利用 $TbO_2 \cdot xH_2O$ 的胶溶作用, 成功地将其稳定在三聚磷酸钠^[95]和六偏磷酸钠^[94]的水溶液中。Faraggi^[96]用脉冲射解法自水溶液中获得了 $Pr(IV)$ 和 $Tb(IV)$ 但极不稳定。1980年顾翼东等用“带同氧化法”由水溶液中获得了 $Pr(IV)-Ce(IV)$ 的混合氧化物。苏锵等^[79, 80]在 KIO_4-KOH 中分别用 $K_2S_2O_8$ 和紫外光(366nm)氧化 $Tb(III)$ 获得了 $Tb(IV)$ 的配合物, 并将光氧化法用于测定钇组稀土中的 Tb 含量。鉴于碲酸根离子、焦磷酸根离子、三聚磷酸根离子、四聚磷酸根离子及六偏磷酸根离子是具有强配位能力的多齿配体, 其中心离子已达到了最高正价, 不可能再与氧化剂或氧化产物反应, 且通过氧原子(硬碱)配位, 所以我们首次用 $K_2S_2O_8$ 和 O_3 为氧化剂从水溶液中获得了 $Tb(IV)$ 和 $Pr(IV)$ ^[70-77]。Donohue^[98]在碘酸盐的酸性溶液中用光氧化法获得 $Ce(IV)$ 的碘酸盐, 并测定了与三价稀土的分离因数, 童珏^[99]研究过在碘酸钾的酸性介质中用光氧化 $Ce(III)$ 时各种因素的影响, 刘祖武^[100]等也进行过硫酸介质中以 KIO_3 为配体的光化学氧化。

(2) 非水溶剂中 $Ln(IV)$ 的获得

Dayne^[101]在乙腈溶液中以 $TPAsO$ 为配体在70℃用 O_3 氧化 $Ce(III)$ 、 $Pr(III)$ 、 $Tb(III)$ 的硝酸盐得到了相应的四价物种。冯殿忠等^[102]在乙腈溶液中电解 $Tb(III)$ 和 $Pr(III)$ 的高氯酸盐观察到有相应四价化合物形成。

Varlashkin等^[103]在熔融的二甲基砜($DMSO$)的氯化铈的溶液中通入空气则可使 $Ce(III)$ 氧化成 $Ce(IV)$ 。试图把 $Pr(III)$ 和 $Tb(III)$ 的 $DMSO$ 溶液电解来获得相应+4价化合物的尝试未能成功可能是由于 Cl^- 被氧化之故。非水溶剂中稳定 $Ln(IV)$ 的研究还很有限, 其中原因之一是非水溶液本身很难抵挡氧化剂的作用。

2. $Ln(IV)$ 在溶液中的性质

(1) Ln^{4+} 的离子半径及标准电极电位(E°)

最近David^[29]在Shamnen的数据的基础上(只有 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Tb^{4+} 的半径)修正和完善了镧系和铈系的离子半径给出了不同价态和不同配位数时的完整数据, 同时给出了 $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^\circ$ 值, 见

表 5.

表 5 四价镧系离子的半径及标准电极电势

元 素	$R_{CN=6}(\text{\AA})$		$R_{CN=8}(\text{\AA})$		$E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}(V)$		实验值
La	—		—		—		
Ce	0.863	0.87	0.967	0.97	1.73	1.81	1.72
Pr	0.847		0.949		3.58	3.21	3.2
Nd	0.836		0.936		4.71	4.6	
Pm	0.826		0.925		5.27	4.9	
Sm	0.815		0.912		5.03	5.2	
Eu	0.807		0.903		6.31	6.4	
Gd	0.799		0.894		7.46	7.9	
Tb	0.792	0.76	0.886	0.88	3.22	3.3	3.1
Dy	0.782		0.874		4.33	5.0	
Ho	0.773		0.864		5.33	6.2	
Er	0.764		0.854		5.12	6.1	
Tm	0.756		0.844		4.96	6.1	
Yb	0.748		0.835		5.95	7.1	
Lu	0.741		0.827		6.82	8.5	

(2) Ln^{4+} 在溶液中的颜色及吸收光谱

在溶液中可存在的 Ln^{4+} 只有 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} ，它们均有宽的荷移跃迁带，并表现出不同的特征颜色，这些都被用来鉴定相应的四价离子的存在，有关数据见表 6。

表 6 Ln^{4+} 在不同溶液中的颜色及吸收光谱数据

Ln^{4+}	溶 剂	阴 离 子	颜 色	吸收带 $\lambda_{max}(\text{nm})$
Ce^{4+}	水	ClO_4^-	黄	350
			黄	350
	水	PO_4^{3-}	黄	350
	水	$CO_3^{2-}-OH^-$	淡黄	320
	乙腈	NO_3^-	淡黄	315
Pr^{4+}	水	$CO_3^{2-}-OH^-$	黄	283
	水	$P_2O_7^{4-}$	棕黄	262
	水	$IO_4^- - OH^-$	棕	400
	水	TeO_4^{2-}	棕黄	280
	水	$(NaPO_3)_3$	黄	330
Tb^{4+}	乙腈	NO_3^-	黄	320, 352
	水	$CO_3^{2-}-OH^-$	红棕	~ 365
	水	$CO_3^{2-}-OH^-$	红棕	365
	水	$IO_4^- - OH^-$	红棕	420
	水	TeO_4^{2-}	红棕	360
	水	$P_2O_7^{4-}$	红棕	365
	水	$(NaPO_3)_6$	红棕	365
	水	$P_2O_7^{4-}$	红棕	365

(3) Ln^{4+} 在溶液中的稳定性

除 Ce^{4+} 外 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 在溶液中都不稳定, 既使在有配合剂存在的情况下, 它们在水溶液中仍逐渐被还原, 其速率常数 k 、半还原期 $t_{1/2}$ 及部分电对的克式电位 E 值如表 7。

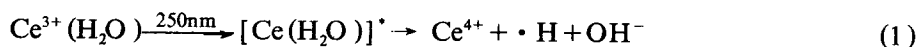
表 7 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 和 Tb^{4+} 在水溶液中的 k 、 $t_{1/2}$ 及 E 值

Ln^{4+}	体 系	k	$t_{1/2}$	$E(\text{V})$
Ce^{4+}	$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$			+0.05
	$\text{K}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$			+0.91
	$\text{K}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$			+0.88
	$\text{K}_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{64}$			+0.78
Pr^{4+}	$\text{H}_2\text{TeO}_4 - \text{NaOH}$	$3.8 \times 10^{-2} \text{分}^{-1}$	$18' \cdot 14''$	—
	$(\text{NaPO}_3)_6$	0.38 h^{-1}	1.82h	—
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$1.39 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	8.32h	—
	$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$			—
	pH = 11.04	$4.09 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	2.83h	—
	pH = 11.7	$2.25 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	4.54h	—
	pH = 12.12	$1.56 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	7.43h	—
Tb^{4+}	$\text{H}_2\text{TeO}_4 - \text{NaOH}$	0.262 天^{-1}	2.65 天	+0.953
	$\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_{10}$			
	pH = 11.0	$6.39 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	1.80h	
	pH = 11.5	$3.68 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	4.30h	
	pH = 12.0	$6.64 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	17.41h	
	$(\text{NaPO}_3)_6$			
	pH = 11.0	$5.71 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	2.02h	
	pH = 11.5	$2.82 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	4.10h	
	pH = 12.0	$1.84 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	6.28h	
	$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$			
	pH = 11.2	$3.65 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	3.16h	
	pH = 11.4	$1.37 \times 10^{-3} \text{分}^{-1}$	8.43h	
	pH = 12.0	$3.25 \times 10^{-4} \text{分}^{-1}$	35.5h	
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$4.08 \times 10^{-4} \text{分}^{-1}$	28.34h	+0.93
	$\text{KIO}_4 - \text{KOH}$	—	—	+0.68

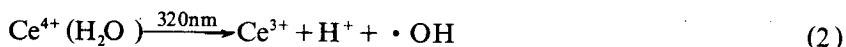
由表 7 可以看出: ① 由于水溶液中有配合剂存在使 $E_{\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}}$ 大幅度下降, 因而可用 O_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或光把 $\text{Pr}(\text{III})$ 和 $\text{Tb}(\text{III})$ 氧化成相应的四价; ② 碱性介质有利于 Ln^{4+} 的存在, 配体相同时, pH 增高四价稳定性增大; ③ 不论配体为何 Ln^{4+} 的稳定次序为 $\text{Ce}^{4+} > \text{Tb}^{4+} > \text{Pr}^{4+}$; ④ 金属离子相同时稳定性依 $(\text{NaPO}_3)_6 < \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} < \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 < \text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ 。

(4) Ln^{4+} 在溶液中的光化学行为

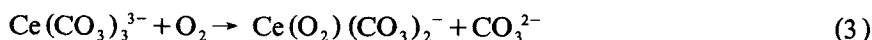
$\text{Ce}(\text{III})$ 的 $4f-5d$ 跃迁带中心位于 250nm 处, 紫外光激发下可被氧化:



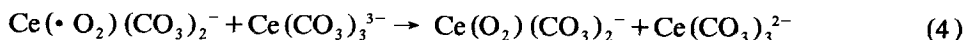
激发态 $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})]^*$ 被周围的溶剂分子及 $\cdot\text{H}$ 自由基猝灭, 所以在酸性溶液中量子产率不高, 另一方面 Ce^{4+} 又可在其荷移跃迁带被光还原



Ce^{4+} 的荷移跃迁强度是 f-d 跃迁的 3-4 倍, 因此 Ce^{4+} 为亮黄色而 Ce^{3+} 为无色, 在 (1)、(2) 两式达平衡形成光稳态时生成的 Ce^{4+} 很少, 为了使平衡向有利于 Ce^{4+} 生成的方向移动可用下列办法达到: a. 加入氧化剂; b. 迅速从体系中除去生成的 Ce^{4+} (萃取或沉淀); c. 用适当配体稳定 Ce^{4+} ; d. 选择最适于产生 Ce^{4+} 的波长, Donohue^[98]、童珏^[99]、刘祖武^[100]等曾研究过酸性介质中以 IO_3^- 为配合剂和沉淀剂时 $\text{Ce}(\text{III})$ 的光氧化分离。Heidt^[105]研究过稀 HClO_4 溶液中光氧化 $\text{Ce}(\text{III})$ 时酸及 $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ 浓度的影响, Nemogruk 等^[107]在碱金属及铵的碳酸盐溶液中光氧化铈的研究结果表明用紫外光照射脱过氧的 $\text{Ce}(\text{III})$ 溶液时并不能发生光氧化作用, 只有在碳酸盐溶液中有溶液中有溶存氧时 $\text{Ce}(\text{III})$ 才可被光氧化, 其反应为:



$\text{Ce}(\text{III})$ 的分子氧配合物中 $\text{Ce}(\text{III})$ 把电子传给分子氧, 结果形成 Ce^{4+} 和自由基 $\cdot\text{O}_2$ 的化合物 $\text{Ce}(\cdot\text{O}_2)(\text{CO}_3)_2^-$, 该配合物有强氧化性可迅速与其它 $\text{Ce}(\text{III})$ 碳酸盐配合物作用使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} :



因此在碳酸盐溶液中光氧化 $\text{Ce}(\text{III})$ 实际上是光加速了 (3)、(4) 的反应, 实质是一种光助氧化反应。实验发现光氧化 $\text{Ce}(\text{III})$ 碳酸盐时在 K_2CO_3 中很容易, Na_2CO_3 次之, 在 KHCO_3 及 NaHCO_3 中很慢而在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 中则不被氧化。我们研究了 $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{HClO}_4$ 体系中的光助氧化反应^[108], 在焦磷酸钠溶液中室温下用紫外光 (254nm) 并不能使 $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化; 既使鼓入空气泡也不能使 $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化, 当加入氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 而不用紫外光照射时, 既使加热至 70-75 °C 也观察不到 $\text{Ce}(\text{III})$ 的氧化, 只有用紫外光照射或加入 AgNO_3 催化剂时 $\text{Ce}(\text{III})$ 方可被氧化, 其产物为 $\text{CeP}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。我们测定了铈与其它稀土元素的分离因数, 发现分离因数的变化与焦磷酸稀土的溶解度有关。我们^[109]还研究了 $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{HClO}_4$ 体系中 $\text{Tb}(\text{III})$ 的光助氧化反应, 测定了酸度、沉淀剂浓度、氧化剂浓度、组成比及光照时间等因素对 $\text{Tb}(\text{III})$ 氧化率的影响和与其它稀土的分离因数, 以及 $\text{Tb}(\text{IV})$ 焦磷酸配合物的还原反应速率常数, $k=2.69 \times 10^{-4} \text{S}^{-1}$, $t_{1/2}=42.9$ 分 ($\text{pH}=5.96$); $k=2.21 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$, $t_{1/2}=2.2$ 分 ($\text{pH}=2.01$), 说明配合物的稳定性随 pH 下降而降低。苏锵^[89]等研究了 $\text{Tb}^{3+}-\text{KIO}_4-\text{KOH}$ 体系中 Tb^{3+} 的光氧化条件, 指出在合适条件下 Tb^{3+} 可 100% 被氧化并将 Tb^{3+} 的光氧化反应用于从钇组稀土中测定 Tb 的定量方法。

(5) Ln^{4+} 在溶液中的配合物

前已述及, 当有合适的配体存在时, 由于降低了 $E_{\text{Ln}^{4+}/\text{Ln}^{3+}}$, 使得本来难以用普通氧化剂氧化的反应有可能实现。我们在研究 HPMBP 萃取三价稀土离子时, 意外地发现 $\text{Ce}(\text{III})$ 在萃取过程中很容易被空气中的氧氧化成 $\text{Ce}(\text{IV})$ 形成 $\text{Ce}(\text{PMBP})_4$ 的棕黑色结晶^[110]。晶体结构分析表明该配合物属三斜晶系, 其晶胞参数为: $a=18.5719\text{Å}$, $b=14.5780\text{Å}$, $c=18.1006\text{Å}$, $\alpha=99.699^\circ$, $\beta=104.667^\circ$, $\gamma=113.515^\circ$ ^[110]。Dayrl^[101]等也发现在有 TPAsO 存在的乙腈溶液中 $\text{Ce}(\text{III})$ 可被空气氧化成 $\text{Ce}(\text{IV})$ 并与 TPAsO 形成配合物。冯殿忠等^[102]在乙腈溶液中使 $\text{Tb}(\text{III})$ 电解氧化后加入水杨酸认为有配合物形成。孙元洪等将 $\text{Pr}(\text{IV})$ 的碱式碳酸盐溶于 DTPA 溶液中则形成 $\text{Pr}(\text{IV})$ 的相应配合物。庞仑等在 $\text{CH}_3\text{COOHNa}-\text{CH}_3\text{COOH}$ 缓冲溶液中用 $\text{Tb}(\text{IV})$ 的碱式碳酸盐与 HPMBP 作用获得了组成为 $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{PMBP})_2$ 的固态配合物。最近我们在碱金