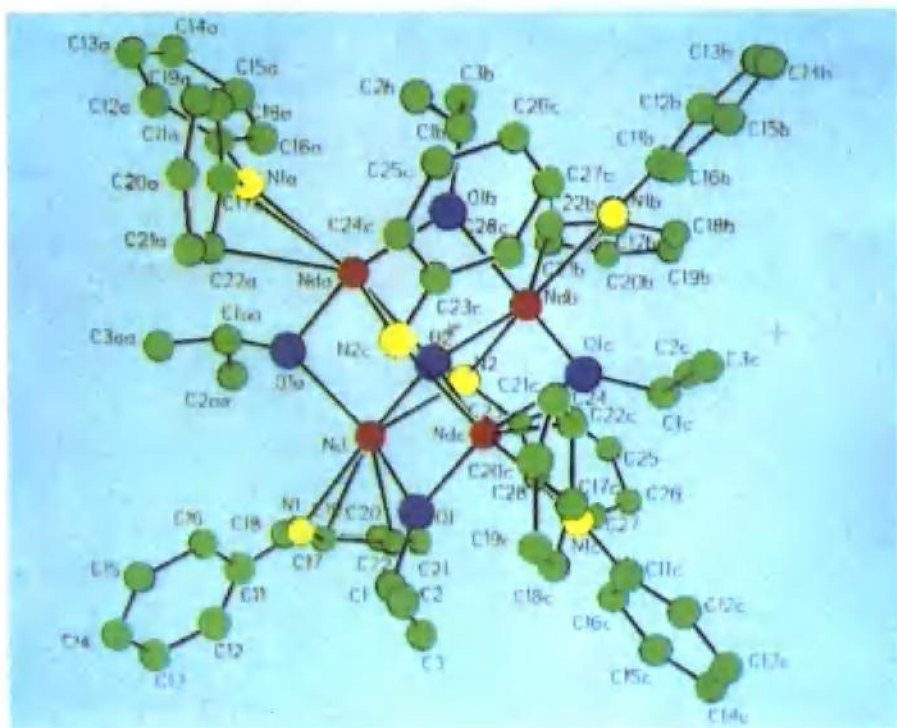


# 稀土配位化学

黄春辉 著

科学出版社



# 稀土配位化学

黄春辉 著

1.1.1.1

科学出版社

1997

## 内 容 简 介

本书以 1935—1995 年正式发表并有结构数据的稀土配合物为依据,以化学键的类型为线索,按不同配体分类,对稀土配合物进行了系统的归纳和总结。全书共分 9 章:第一章介绍稀土配位化学的一般规律和特点;第二章介绍稀土无机物的配位化学;第三至第六章分别介绍含氧、碳、氮、硫及磷等杂原子的稀土配合物;第七章讨论多核配合物;第八章介绍稀土金属簇合物;第九章介绍稀土配合物的应用。

本书内容丰富,可供从事稀土化学研究和新材料开发应用的科技人员使用,也可供高等院校化学专业的教师、大学生、研究生参考使用。

## 稀土配位化学

黄春辉 著

责任编辑 杨淑兰 鄢德平

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1997 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1997 年 5 月第一次印刷 印张: 36

印数: 1—1000 字数: 830 0000

ISBN 7-03-005191-2 / O·850

定价: 58.00 元

# 序

稀土配位化学是本世纪后半世纪发展起来的一个分支学科。一个新兴分支学科的成长过程是先有一批科学家在这一领域发表许多研究论文，然后有评述性的总结，然后撰写专著。一本优秀的专著能把青年学者吸引过来，引导他们进入这一领域，从而推动它向前发展。

要撰写一本好的专著，我认为至少应具备下列条件：(1) 长期从事这一领域的研究，发表了一系列论文，广泛查阅了国内外文献，积累了丰富的资料；(2) 要有自己的框架结构，把这些材料组织起来；(3) 要有好的逻辑思维和语言修养，深入浅出地把这些材料介绍给读者。

本书作者黄春辉教授是具备这些条件的，她从事稀土配位化学研究多年，搜集了从 1935 至 1995 共 60 年间国内外公开发表的有晶体结构的 1391 个稀土配合物和稀土金属有机化合物，按照它们含有 RE—O, RE—N, RE—C, RE—S, Sc, Te, RE—P, As, RE—Si, Ge, Sn 等化学键的不同和单核、多核及簇合物的差别进行分类，自成体系，写成长达 80 万字的国内第一本稀土配位化学专著。国外著名的 Gmelin《无机化学手册》，Wilkinson 和 Cotton 的《金属有机化学大全》，Wilkinson 的《配位化学大全》等大型权威著作中，虽然也有稀土配位化学的专卷或专章，但本书有它自己的特色：(1) 采用配位数的新定义(与通用的 Cotton 定义有所不同)在附录中按配位数从 3 到 12 进行分类，与书中分章的体系经纬交织，查阅非常方便，对设计和合成新的稀土配合物很有帮助；(2) 搜集的有晶体结构数据的稀土配合物、金属有机化合物和簇合物更为齐全，特别是中国在这一领域的研究工作比国外任何同类专著更为详尽。所以本书如译成英文，国外

读者也一定会欢迎的。本书的出版将促进我国稀土配位化学研究的进展，特向作者表示衷心的祝贺。

徐光宪

1997年3月14日

## 作者序

稀土元素包括原子序数由 57—71 的 15 个镧系元素，加上周期表中同属第 III 副族的铪和钇，共有 17 个元素。由于它们具有基本相同的外层电子结构和能级相近的内层 4f 电子，这种特殊的电子构型使它们在光、电、磁等方面有许多独特的性质，被誉为新材料的宝库。美国国防部公布的 35 种高科技元素中包括了除铯以外的 16 个稀土元素；日本科技厅选出了 26 种高科技元素，除铯以外的 16 种稀土元素也全部入选。由此可见稀土元素的重要性。目前世界各国都在大力开展稀土元素及其化合物的研究，已出版了大量有关稀土元素的书籍。例如，由美国 K. A. Gschneidner, Jr. 教授和 L. Eyring 教授所主编的大型系列丛书 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 已经出版到第 20 卷，而且还在不断地出版；在我国，由徐光宪院士主编的《稀土》大型参考书已于 1978 年由冶金出版社出版。1995 年进行了大规模的修订。此外还有由张青莲院士主编的无机化学丛书第七卷《铪与稀土元素》(1992 年，科学出版社)，张若桦主编的《稀土元素化学》(1987 年，天津科技出版社)和苏锵院士主编的《稀土化学》(1993 年，河南科技出版社)等等，这些书都反映了稀土科技的进展并各有特色。但是直到目前为止，国内外还没有一本关于稀土配位化学的书籍出版。

我们在长期进行配位化学研究的同时，积累了许多的资料。本书试图以 1935—1995 年已正式发表并有结构数据的稀土配合物为讨论依据，以化学键的类型为线索，按不同配体分类对稀土配合物进行归纳及总结，虽然这是从众多的已合成的稀土配合物中选用的一部分资料，但我们尽量做到有较好的准确性。此外，由于结构化学和配位化学都有它们各自的基础理论，为避免重复，本书没有设章介绍。书中直接引用有关概念，以求精简篇幅；考虑到本书读者知识层次较高，对于某些内容可能希望进一步参阅，因此本书正文之后，按配位数分类，有较详细的附录，以满足读者这方面的要求。

全书共分九章：第一章为总论，重点介绍稀土配位化学的一般规律及特点；第二章简要地介绍了稀土无机物的配位化学；第三、第四、第五、第六章分别介绍含 RE—O，RE—C，RE—N 及含 RE—S，RE—P 等其它杂原子的稀土配合物；第七章重点讨论了稀土多核配合物中的 Building Block；第八章为稀土金属簇合物；第九章则为稀土配合物的应用。

参加本书编写工作的还有高丽华副教授(第六章及第三章的一部分)、高松副教授(第八章)和周德建博士(第二章)，参加收集和整理资料的还有我的同事或学生，他们是甘良兵副教授，高丽华副教授，周德建、骆初平、孙洪业、夏文胜、李辉博士和易涛、程天蓉等。没有他们宝贵的支持和热情的帮助，本书的问世是很难想象的。因此，本书也可以说是我们共同的智慧结晶。

在本书编写过程中，始终得到我的老师徐光宪院士和张青莲院士的关心、支持和指导；中国科学院倪嘉缙院士对本书的撰写提出了中肯的建议并热情地将他收集到的资料提供给作者参考；在收集资料的过程中还得到了中国科学院化工冶金研究所周家驹教授、北京大学金天柱教授及徐筱杰教授的热情帮助，在此对他们一并表示衷心的感谢。

本书最后承徐光宪院士、金林培教授、金天柱教授在百忙中抽出时间进行了审阅，并提出了许多宝贵意见，在此谨对他们表示诚挚的感谢。

本书的出版得到国家“九五”攀登计划项目“稀土化学中的若干重大问题的基础研究”资助和中国科学院科学出版基金的资助，在此表示衷心的感谢。

稀土配位化学即将付印，希望它的出版和发行，能在稀土科学发展的大厦中起到增砖添瓦的作用。由于个人水平有限，错误及不当之处，敬希读者批评指正。

黄春辉

1995年7月于燕园

# 目 录

<b>第一章 总论</b> .....	( 1 )
1.1 稀土元素基态原子的电子组态 .....	( 1 )
1.2 镧系收缩 .....	( 2 )
1.3 镧系元素的价态 .....	( 4 )
1.4 镧系元素的光谱项 .....	( 5 )
1.5 稀土配位化学的特点 .....	( 8 )
1.5.1 稀土配位化学中的递变规律 .....	( 8 )
1.5.2 稀土配合物中的化学键及其性质 .....	( 12 )
1.5.3 稀土配合物的配位数 .....	( 14 )
参考文献 .....	( 22 )
<b>第二章 稀土无机物的配位化学</b> .....	( 23 )
2.1 稀土氢氧化物 .....	( 26 )
2.1.1 制备和性质 .....	( 26 )
2.1.2 稀土氢氧化物的结构 .....	( 27 )
2.2 稀土卤化物 .....	( 28 )
2.2.1 三价稀土卤化物 .....	( 28 )
2.2.2 低价卤化物 .....	( 33 )
2.3 稀土拟卤化物 .....	( 35 )
2.3.1 制备和性质 .....	( 35 )
2.3.2 结构 .....	( 35 )
2.4 稀土碳酸盐 .....	( 38 )
2.4.1 制备和性质 .....	( 38 )
2.4.2 结构 .....	( 38 )
2.5 稀土草酸盐 .....	( 41 )
2.5.1 制备和性质 .....	( 41 )
2.5.2 结构 .....	( 43 )
2.6 稀土硝酸盐 .....	( 48 )
2.6.1 制备和性质 .....	( 48 )
2.6.2 结构 .....	( 48 )
2.7 稀土磷酸盐 .....	( 54 )
2.7.1 制备和性质 .....	( 54 )
2.7.2 结构 .....	( 54 )
2.8 稀土硫酸盐 .....	( 56 )
2.8.1 制备和性质 .....	( 56 )
2.8.2 结构 .....	( 57 )



2.9	稀土卤酸盐 .....	(61)
2.9.1	制备和性质 .....	(61)
2.9.2	结构 .....	(62)
	参考文献 .....	(63)
<b>第三章</b>	<b>含 RE—O 键的稀土配合物 .....</b>	<b>(66)</b>
3.1	$\beta$ -双酮类的稀土配合物 .....	(66)
3.1.1	六配位的 $\beta$ -双酮稀土配合物 .....	(67)
3.1.2	七配位的 $\beta$ -双酮稀土配合物 .....	(68)
3.1.3	八配位的 $\beta$ -双酮稀土配合物 .....	(71)
3.1.4	九配位的 $\beta$ -双酮稀土配合物 .....	(77)
3.2	羧酸类的稀土配合物 .....	(79)
3.2.1	稀土 $\alpha$ -氨基酸配合物 .....	(79)
3.2.2	羧酸类的稀土配合物 .....	(95)
3.3	中性配体类的稀土配合物 .....	(135)
3.3.1	含单齿中性配体的稀土配合物 .....	(136)
3.3.2	含双齿中性配体的稀土配合物 .....	(142)
3.3.3	含多齿中性配体的稀土配合物 .....	(146)
	参考文献 .....	(157)
<b>第四章</b>	<b>含 RE—C 键的稀土配合物 .....</b>	<b>(160)</b>
4.1	稀土金属有机化合物的中心离子和配位数 .....	(160)
4.2	含环戊二烯及其衍生物配体的稀土配合物 .....	(161)
4.2.1	仅含环戊二烯及其衍生物的稀土配合物 .....	(161)
4.2.2	含环戊二烯及其衍生物的混配单核配合物 .....	(167)
4.2.3	含环戊二烯及其衍生物通过桥原子联接成的聚合物 .....	(173)
4.2.4	含环戊二烯及其衍生物并通过桥基联接成的聚合物 .....	(178)
4.3	含苯基及其衍生物的稀土配合物 .....	(190)
4.3.1	含 $\sigma$ 配位的苯基的稀土配合物 .....	(191)
4.3.2	含 $\pi$ 配位的苯基稀土配合物 .....	(196)
4.4	含有环辛四烯及其衍生物的稀土配合物 .....	(199)
4.4.1	含环辛四烯夹心式稀土配合物 .....	(199)
4.4.2	含环辛四烯的混配稀土配合物 .....	(201)
4.4.3	含环辛四烯及其衍生物的多核稀土配合物 .....	(203)
4.5	含有茛基的稀土配合物 .....	(205)
4.6	含有羰基的稀土配合物 .....	(214)
	参考文献 .....	(220)
<b>第五章</b>	<b>含 RE—N 键的稀土配合物 .....</b>	<b>(222)</b>
5.1	胺基羧酸稀土配合物 .....	(223)
5.1.1	直链胺基羧酸稀土配合物 .....	(223)
5.1.2	氮杂环羧酸稀土配合物 .....	(228)

5.1.3	芳香胺羧酸稀土配合物	(233)
5.2	脂肪胺稀土配合物	(235)
5.3	芳香胺类稀土配合物	(240)
5.3.1	吡啶类稀土配合物	(240)
5.3.2	卟啉类稀土配合物	(245)
5.3.3	酞菁类稀土配合物	(250)
5.4	穴醚稀土配合物	(254)
5.5	Schiff 碱稀土配合物	(256)
5.5.1	联苯甲酰双缩氨基脲的稀土配合物	(258)
5.5.2	双水杨醛缩乙二胺( $H_2salen$ )稀土配合物	(261)
5.5.3	2,6-二乙酰吡啶双缩 Schiff 碱稀土配合物	(265)
	参考文献	(266)
<b>第六章</b>	<b>含 RE—S, Se, Te; RE—P, As; RE—Si, Ge, Sn 及 RE—H 键的稀土配合物</b>	<b>(268)</b>
6.1	含 RE—S, RE—Se, RE—Te 键的稀土配合物	(268)
6.1.1	含硫醇的稀土配合物	(268)
6.1.2	含烷基氨基二硫代甲酸的稀土配合物	(272)
6.1.3	含硫代磷(膦)酸类的稀土配合物	(275)
6.1.4	含硫中性多齿配体的稀土配合物	(280)
6.1.5	含 RE—Se, RE—Te 键的稀土配合物	(282)
6.2	含 RE—P, RE—As 键的稀土配合物	(288)
6.3	含 RE—Si, RE—Ge, RE—Sn 键的稀土配合物	(293)
6.4	含 RE—H 键的稀土配合物	(297)
	参考文献	(304)
<b>第七章</b>	<b>稀土多核配合物</b>	<b>(305)</b>
7.1	含 $\mu_3$ 或 $\mu_3$ 以上的桥基(含桥原子)的稀土多核配合物	(305)
7.1.1	稀土多核配合物中的 Building Block	(305)
7.1.2	稀土同多核配合物	(306)
7.1.3	稀土异多核配合物	(317)
7.2	只含简单桥基(含 $\mu_2$ 桥基)的稀土多核配合物	(324)
7.2.1	同多核稀土配合物	(324)
7.2.2	异多核稀土配合物	(326)
7.3	稀土多核配合物的分子设计	(331)
	参考文献	(334)
<b>第八章</b>	<b>稀土金属原子簇化合物</b>	<b>(335)</b>
8.1	稀土金属簇合物的结构特征及类型	(335)
8.1.1	分立的和低聚的簇	(336)
8.1.2	单链结构的簇	(339)
8.1.3	双链结构的簇	(344)

8.1.4 层状和网状结构的簇 .....	(346)
8.2 稀土金属簇合物的电子结构与化学键 .....	(351)
8.2.1 研究概述 .....	(351)
8.2.2 $RE_7X_{12}$ Z系列稀土簇合物的电子结构与化学键 .....	(351)
8.2.3 簇价电子计数规则 .....	(352)
参考文献 .....	(355)
<b>第九章 稀土配合物的应用</b> .....	(357)
9.1 稀土配合物在湿法冶金中的应用 .....	(357)
9.1.1 离子交换 .....	(357)
9.1.2 液液萃取 .....	(358)
9.2 稀土配合物在光致发光领域中的应用 .....	(363)
9.2.1 稀土配合物光致发光的原理 .....	(363)
9.2.2 稀土光致发光配合物的应用 .....	(372)
9.3 稀土配合物在核磁共振领域中的应用 .....	(380)
9.3.1 镧系元素位移试剂 .....	(380)
9.3.2 分子构象探针 .....	(382)
9.3.3 核磁共振成像反差增进剂 .....	(383)
9.4 稀土金属有机配合物在有机合成及催化领域中的应用 .....	(386)
9.4.1 在有机合成方面的应用 .....	(386)
9.4.2 在催化领域中的应用 .....	(387)
参考文献 .....	(389)
<b>附录</b> .....	(390)
三配位配合物 .....	(390)
四配位配合物 .....	(391)
五配位配合物 .....	(393)
六配位配合物 .....	(395)
一、RE—O配合物 .....	(395)
二、RE—N配合物 .....	(402)
三、RE—X配合物 .....	(404)
四、RE—S、RE—Se、RE—P等 .....	(405)
五、RE—C配合物 .....	(406)
七配位配合物 .....	(409)
一、RE—O配合物 .....	(409)
二、RE—N配合物 .....	(417)
三、RE—S、RE—P、RE—Te配合物 .....	(418)
四、RE—C配合物 .....	(419)
八配位配合物 .....	(423)
一、RE—O配合物 .....	(423)
二、RE—N配合物 .....	(450)

三、RE—S、RE—P .....	(459)
四、RE—C 配合物 .....	(461)
九配位配合物 .....	(490)
一、RE—O 配合物 .....	(490)
二、RE—N 配合物 .....	(514)
三、RE—C 配合物 .....	(524)
十配位配合物 .....	(533)
一、RE—O 配合物 .....	(533)
二、RE—N 配合物 .....	(541)
三、RE—C 配合物 .....	(545)
十一配位配合物 .....	(553)
一、RE—O 配合物 .....	(553)
二、RE—N 配合物 .....	(556)
三、RE—C 配合物 .....	(556)
十二配位配合物 .....	(557)

# 第一章 总 论

## 1.1 稀土元素基态原子的电子组态

基态原子的电子组态由主量子数  $n$  和角量子数  $l$  所决定。根据能量最低原理，镧系元素的原子电子组态有两种类型，即  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  和  $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ 。其中  $[\text{Xe}]$  为氙的电子组态，即  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ， $n=1$  至 14。镧、铈、钐的基态原子电子组态属于  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  类型；镨原子的基态电子组态属于  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$  类型；其余元素即铈、铈、铈、钐、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈各元素均属于  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  类型。对于铈和钐，它们虽然没有  $4f$  电子，但最外层电子具有  $(n-1)d^1 ns^2$  组态，因此在化学性质上与镧系元素有相似之处，这是人们常将它们统称为稀土元素的原因。

镧系元素的原子采取  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  为基态电子组态还是采取  $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  为基态电子组态，取决于这二种组态的能量高低，图 1.1 表示出中性镧系元素原子采取  $4f^n 6s^2$  或  $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  组态时体系能量的相对数值。对于镧、铈、钐电子采取  $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  组态时能量低于相应的  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  组态的能量，所以它们采取了前者的排布方式；而铈采取  $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$  电子组态时的能量与  $[\text{Xe}]4f^8 5d^1 6s^2$  的电子组态的能量相近，因此采取二者之一均可；镨的  $4f$  电子全充满，只能采取  $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$  排布方式，其余各元素则均为  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$ 。现将它们总结于表 1.1 中。

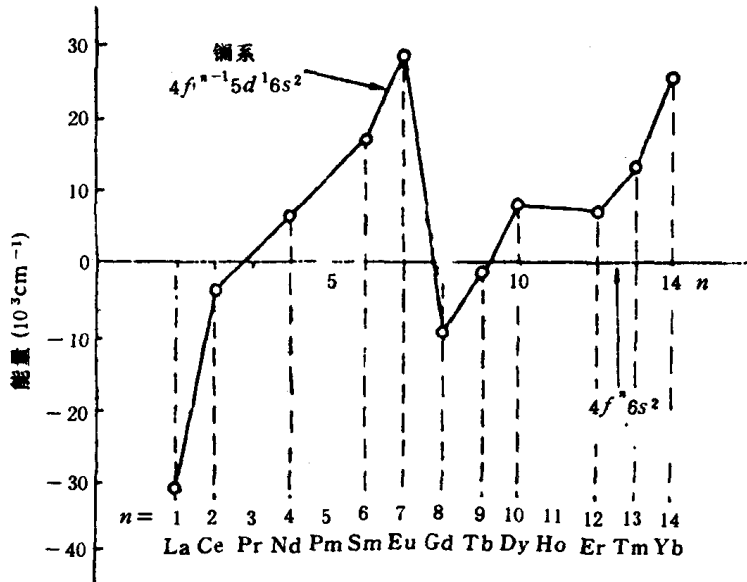


图 1.1 中性镧系原子  $f^n s^2$  和  $f^{n-1} d^1 s^2$  组态的近似相对位置

表 1.1 稀土元素的电子组态和半径

原子序	元素	符号	原子的电子组态					三价离子的 电子组态	金属原子半径(pm) (配位数=12时)	原子量	
				4f	5s	5p	5d				6s
57	镧	La		0	2	6	1	2	[Xe]4f <sup>0</sup>	187.91	138.9055
58	铈	Ce	内	1	2	6	1	2	[Xe]4f <sup>1</sup>	182.47	140.12
59	镨	Pr	部	3	2	6		2	[Xe]4f <sup>2</sup>	182.80	140.9077
60	钕	Nd	各	4	2	6		2	[Xe]4f <sup>3</sup>	182.14	144.24
61	钷	Pm	层	5	2	6		2	[Xe]4f <sup>4</sup>	(181.0)	(147)
62	钐	Sm	已	6	2	6		2	[Xe]4f <sup>5</sup>	180.41	150.35
63	铕	Eu	填	7	2	6		2	[Xe]4f <sup>6</sup>	204.20	151.96
64	钆	Gd	满	7	2	6	1	2	[Xe]4f <sup>7</sup>	180.13	157.25
65	铽	Tb	,	9	2	6		2	[Xe]4f <sup>8</sup>	178.33	158.9254
66	镝	Dy	共	10	2	6		2	[Xe]4f <sup>9</sup>	177.40	162.50
67	铈	Ho	46	11	2	6		2	[Xe]4f <sup>10</sup>	176.61	164.9304
68	铒	Er	个	12	2	6		2	[Xe]4f <sup>11</sup>	175.66	167.26
69	铥	Tm	电	13	2	6		2	[Xe]4f <sup>12</sup>	174.62	168.9342
70	镱	Yb	子	14	2	6		2	[Xe]4f <sup>13</sup>	193.92	173.04
71	镱	Lu		14	2	6	1	2	[Xe]4f <sup>14</sup>	173.49	174.97
21	钪	Sc	内部 填满	3d 1	4s 2	4p	4d	5s	[A]	164.06	44.956
39	钇	Y	18	10	2	6	1	2	[Kr]	180.12	88.905

## 1.2 镧系收缩

由于电子组态的特点，我们可以看到，随着原子序数的增加，新增加的电子不是填充到最外层，而是填充到4f内层；又由于4f电子云的弥散，使它并非全部地分布在5s 5p壳层内部。这种情况可由图1.2和图1.3中清楚地看到。图1.2为铈原子的4f 5s 5p 5d 6s 6p电子云的径向分布函数；图1.3为镨离子的4f 5s 5p电子云的径向分布函数。故当原子序数增加1时，核电荷增加1；4f电子虽然也增加1，但4f电子只能屏蔽所增加核电荷中的一部分。一般认为在离子中4f电子只能屏蔽核电荷的85%；而在原子中由于4f电子云的弥散没有在离子中大，故屏蔽系数略大，因而当原子序数增加时，外层电子所受到有效核电荷的引力实际上是增加了。这种引力的增加，引起原子半径或离子半径的缩小，这种现象称为镧系收缩。

镧系收缩的结果，使镧系元素的同族，上一周期的元素铈的三价离子半径位于铈钇之间，原子半径与钕钐相近，因而使铈的化学性质与镧系元素非常相似。天然矿物中铈与镧系元素常常共生于一种矿物中。铈的化学性质是像轻镧系还是像重镧系，在各种体系中的表现不一，这与各体系中化学键的共价程度有一定关系。

镧系收缩，也使镧系元素后的第三过渡系元素的离子半径接近于第二过渡系的同族

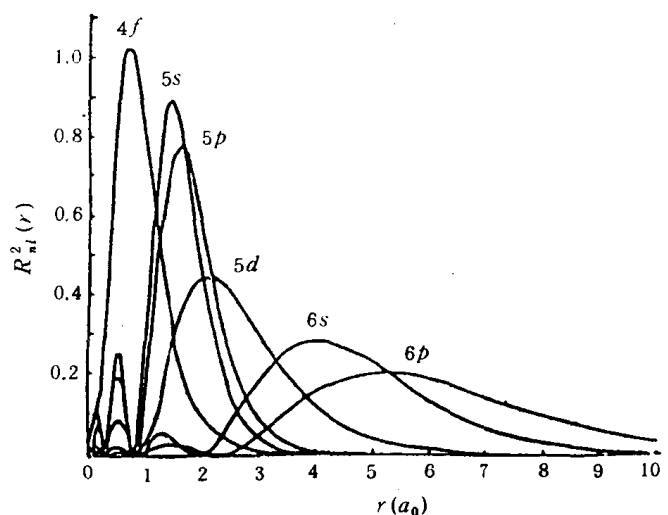


图1.2 铈原子的4f, 5s, 5p, 6s和6p电子的径向分布函数

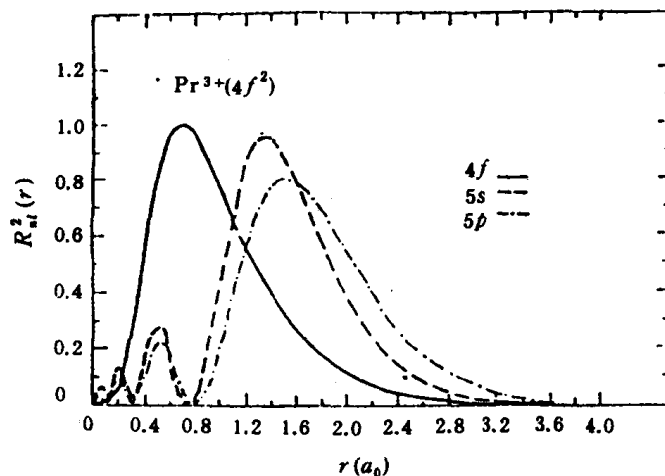


图1.3  $Pr^{3+}$ 的4f, 5s, 5p电子的径向分布函数

元素，如Zr-Hf, Nb-Ta, W-Mo 这三对元素化学性质相似，离子半径接近( $Zr^{4+}$  80pm,  $Hf^{4+}$  81pm;  $Nb^{5+}$  70pm,  $Ta^{5+}$  73pm;  $Mo^{6+}$  62pm,  $W^{6+}$  65pm)，它们在自然界亦共生于一矿床中，彼此的分离也比较困难。

由于镧系收缩，镧系元素的离子半径递减，从而导致镧系元素在性质上随原子序数的增大而有规律地发生递变。例如，在大多数情况下，镧系元素的络合物其稳定常数随原子序数增大而增大；金属离子的碱度随原子序数增大而减弱；氢氧化物开始沉淀的pH值随原子序数的增大而递降等等。

镧系金属的原子半径亦因镧系收缩发生有规律的变化。以上我们已经提到4f电子对核内核电荷的屏蔽系数在原子中及离子中是不同的，在原子中4f电子的屏蔽系数比在离子中的大。因此，镧系收缩在原子中表现得比在离子中小。对于六方晶系的金属，原子半径是指密堆积的平面原子间的距离和邻近平面原子间距离的平均值，它们的数值列于表1.1。它们随原子序数的变化见图1.5。除铈、镧、铈“反常”外，金属原子半径也表现了收缩的趋势，只是这种变化不如离子半径收缩的数值大而已(见图1.4)。

铈、镧、铈的原子半径表现“反常”的原因何在？原来金属的原子半径大致相当于最

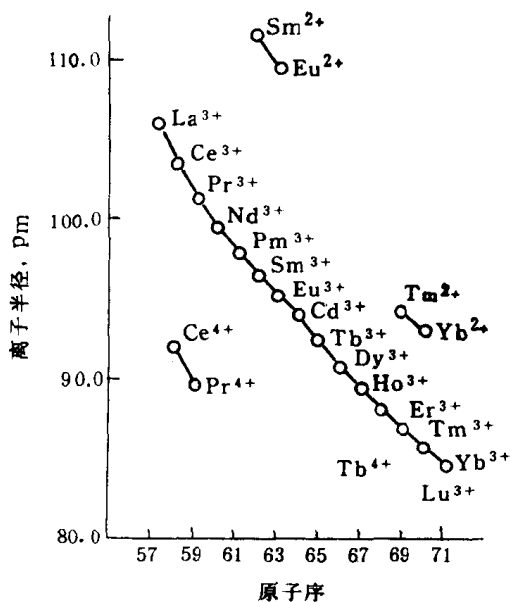


图 1.4 三价镧系离子的半径与原子序数的关系

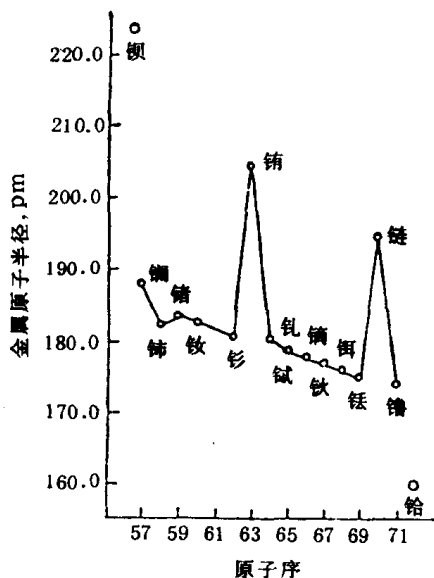


图 1.5 稀土金属的原子半径与原子序数的关系

外层电子云密度最大处的半径，因此在金属中最外层电子云在相邻原子之间是相互重叠的，它们可以在晶格之间自由运动，成为传导电子。对于稀土金属来说，一般情况下这种离域的传导电子是三个，但是，由于铈和铽倾向于分别保持  $4f^7$  和  $4f^{14}$  的半充满和全充满的电子组态，因此它们倾向于只提供二个电子为离域电子，外层电子云在相邻原子之间相互重叠得少，有效半径就明显增大。相反，铈原子由于  $4f$  轨道中只有一个电子，它倾向于提供四个离域电子而保持稳定的电子组态，重叠的电子云多了，这就使它的原子间的距离比相邻的其它金属镧和镨都要小一些。

### 1.3 镧系元素的价态

以上我们看到，稀土元素的最外两层的电子组态基本相似。在化学反应中表现出典型的金属性质，易于失去 3 个电子，呈正三价，它们的金属性质仅次于碱金属和碱土金属，而比其它金属活泼。因此稀土金属一般应保存在煤油中，否则与潮湿空气接触将被氧化而失去金属光泽。17 个稀土元素按金属的活泼性排列，由钪到镧依次递增，由镧到镨依次递减，即镧在 17 个稀土中最活泼。稀土金属与水作用可放出氢气，与酸作用反应更激烈，但不与碱作用。

根据光谱学中的 Hund 规则，在原子或离子的电子结构中，当同一层处于全空、全满或半充满的状态时比较稳定，所以在  $4f$  亚层处于  $4f^0$  ( $La^{3+}$ )， $4f^7$  ( $Gd^{3+}$ ) 和  $4f^{14}$  ( $Lu^{3+}$ ) 时比较稳定，在  $La^{3+}$ ， $Gd^{3+}$  之后的  $Ce^{3+}$ ， $Pr^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  分别比稳定的电子组态多 1 个或 2 个电子，因此它们可进一步氧化成 +4 价。与之相反，在  $Gd^{3+}$  和  $Lu^{3+}$  前面的  $Sm^{3+}$ ， $Eu^{3+}$  和  $Yb^{3+}$ ，它们分别比稳定的电子组态少一个或 2 个电子，因此它们有获得一个或 2 个电子还原成 +2 价的倾向，这是这几个元素具有反常价态的原因。

氧化(或还原)的难易程度，通常用标准还原电位  $E_{Ln^{4+}/Ln^{3+}}^{\circ}$  或  $E_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}^{\circ}$  表示。根据 1969 年 IUPAC 的符号规定， $E^{\circ}$  的正值越大，还原形式越稳定，故形成四价和二价的倾



向按如下顺序排列:

电对	$E^0(V)$	电对	$E^0(V)$
$Ce^{4+} / Ce^{3+}$	+1.74	$Eu^{3+} / Eu^{2+}$	-0.35
$Tb^{4+} / Tb^{3+}$	+3.1±0.2	$Yb^{3+} / Yb^{2+}$	-1.15
$Pr^{4+} / Pr^{3+}$	+3.2±0.2	$Sm^{3+} / Sm^{2+}$	-1.55
$Nd^{4+} / Nd^{3+}$	+5.0±0.4	$Tm^{3+} / Tm^{2+}$	-2.3±0.2
$Dy^{4+} / Dy^{3+}$	+5.2±0.4		

这说明铈比较容易氧化为四价，而铕比较容易还原为二价。图 1.6 形象地将这些倾向表示了出来。图中横坐标为原子序数，纵坐标线的长短表示价态变化倾向的相对大小。

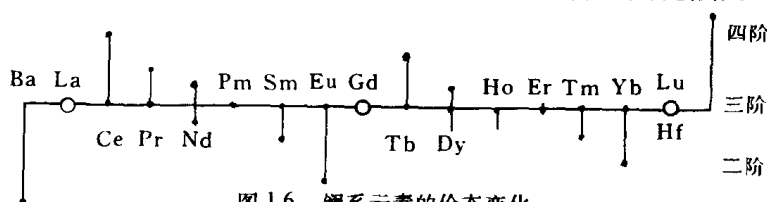


图 1.6 镧系元素的价态变化

## 1.4 镧系元素的光谱项

镧系元素具有未充满的 4f 电子层结构，由于 4f 电子的不同排布，产生了不同的能级。4f 电子在不同能级之间的跃迁，产生了大量的吸收和荧光光谱的信息。光谱项是通

表 1.2 三价镧系元素离子基态电子排布与光谱项

	4f 电子数	4f 轨道的磁量子数						L	S	J	基态 光谱项	$\Delta$ ( $cm^{-1}$ )	$\zeta_{4f}$ ( $cm^{-1}$ )	g
		3	2	1	0	-1	-2							
$La^{3+}$	0							0	0	$J=L-S$ 0	$^1S_0$			
$Ce^{3+}$	1	↑						3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$	2200	640	6/7
$Pr^{3+}$	2	↑	↑					5	1	4	$^3H_4$	2150	750	4/5
$Nd^{3+}$	3	↑	↑	↑				6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$	1900	900	8/11
$Pm^{3+}$	4	↑	↑	↑	↑			6	2	4	$^5I_4$	1600	1070	3/5
$Sm^{3+}$	5	↑	↑	↑	↑	↑		5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$	1000	1200	2/7
$Eu^{3+}$	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	$^7F_0$	350	1320	—
$Gd^{3+}$	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$	—	1620	2
$Tb^{3+}$	8	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$^7F_6$	2000	1700	3/2
$Dy^{3+}$	9	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$	3300	1900	4/3
$Ho^{3+}$	10	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	6	2	8	$^5I_8$	5200	2160	5/4
$Er^{3+}$	11	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$	6500	2440	6/5
$Tm^{3+}$	12	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	5	1	6	$^3H_6$	8300	2640	7/6
$Yb^{3+}$	13	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	3	1/2	7/2	$^2F_{7/2}$	10300	2880	8/7
$Lu^{3+}$	14	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	$^1S_0$	—		