

镧系元素二苯基羟乙酸配合物的 XPS 研究

王当慈 王 志 刘世宏 梁树权

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 观察到镧系离子的性质在二苯基羟乙酸配合物中与镧系原子性质的递变规律相似, 而不同于其离子性质的递变规律。镧系离子在配合物中与二苯基羟乙酸羧基中的羟基氧原子成离子键, 与 α -羟基氧原子则成共价配键。此外, “镧系收缩”与镧系离子各轨道能级中电子结合能的变化规律有关。

一、引 言

近年来, 镧系化合物的应用越来越广泛, 为此人们对其稳定性与镧系元素的原子序数之间关系的研究十分重视。Fidelis 等^[1]提出“双-双效应”, Peppard 等^[2]通过萃取观察到“四组份效应”, Sinha^[3]提出了“倾斜 W ”规律, 温元凯等^[4]总结出“双峰效应”。但用 XPS 研究“镧系收缩”与电子能级的关系及配合物中镧系离子的性质等, 似尚无报道。

我们用 XPS 研究了镧系离子的 $4f$ 电子数、原子序数或半径与 $4d$ 电子结合能的关系, 镧系离子与二苯基羟乙酸在配合物中的配位形式以及 $4d$ 电子结合能由配位引起的化学位移与原子序数、离子半径和原子半径的关系。这些均有助于了解“镧系收缩”特性的内在因素以及这类配合物的结构、性质和稳定性, 与镧系离子性质在配位前后的差异。

二、实 验 部 分

1. 样品制备

(1) 镧系氯化物 用 $6N$ HCl 溶解镧系氧化物(皆为光谱纯), 制成镧系元素含量约为 1mg ml^{-1} 的溶液, 然后取一定体积放入坩埚内烘干。

(2) 二苯基羟乙酸镧系配合物 取一定体积的上述溶液, 加入一定量的二苯基羟乙酸晶体, 用 2.7% 氨水调 pH 值至近中性, 待沉淀完全后将其过滤、干燥。惟 Ce(IV) 水溶液用四水合硫酸铈(IV) 配制。

(3) 苯乙酸镧^[5] 在 100ml 镧含量为 0.1mg ml^{-1} 的溶液中加入 25ml 20% NH_4Cl , 待加热至沸腾时加入 40ml 4% 苯乙酸热溶液。冷却后用 2.7% 氨水调至 pH 为 6, 再微微加热

使沉淀完全凝聚后,过滤、干燥。

2. 仪器设备与测定方法

英国 Kratos ES-300 型电子能谱仪,以 $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ (1487eV) X射线为激发源,测定时真空度为 $1.0-2.0 \times 10^{-7}$ torr,测试功率 180W(15kV $\times$ 12mA)。测定结果以样品本身的 Cl_{1s} 谱线 (285eV) 为内标。

三、结果及讨论

1. 镧系离子的性质

镧系离子 (Ln^{3+}),即镧系氯化物,其 XPS 结果见表 1。由于受X射线激发源能量的限制,镧系离子的 $3d_{5/2}$ 电子的结合能,仅一半元素的能够测到,即 La 至 Gd,而 $4d$ 电子的结合能则均可测得。若以 $4d$ 电子的结合能对其 $4f$ 电子数或原子序数作图,即可观察到接近线性的关系,见图 1。它说明 $4f$ 电子每递增一个,核电荷 Z 也增加一个,而 $4f$ 电子对核的屏蔽常数 σ 几乎为 1(约为 0.98^[6]),故其离子半径虽有收缩但不大^[4]。这样, $4d$ 电子的结合能由于受离子半径收缩的影响必然会有所增加,又由于受屏蔽常数的局限不可能增加很多。其结果是,彼此均以约 5—10eV ($3d_{5/2}$ 电子的结合能则以约 50eV) 的能量顺序递增;即 $4f$ 电子每递增一个, $4d$ 电子的结合能递增 5—10eV ($3d_{5/2}$ 的结合能递增约 50eV),二者之间呈渐变型的线性递增规律。

若以镧系离子 $4d$ 电子的结合能对其离子半径^[7a]作图,也可观察到二者之间有同样的关联(见图 2(a)),与镧系离子“镧系收缩”特性(图 2(b))基本吻合^[7a]。这说明 $4d$ 电子结合能与 $4f$ 电子数的递增均是表征离子半径递减的重要参数。因此,“镧系收缩”似与 $4f$ 轨道能级以内的其他各轨道能级的电子均以一定能量 ($4d$ 电子以 5—10eV, $3d_{5/2}$ 电子以 50eV) 顺序递增的规律有关;换句话说,离子“镧系收缩”实质上是每一镧系离子由于受 $4f$ 电子递增的影响所有轨

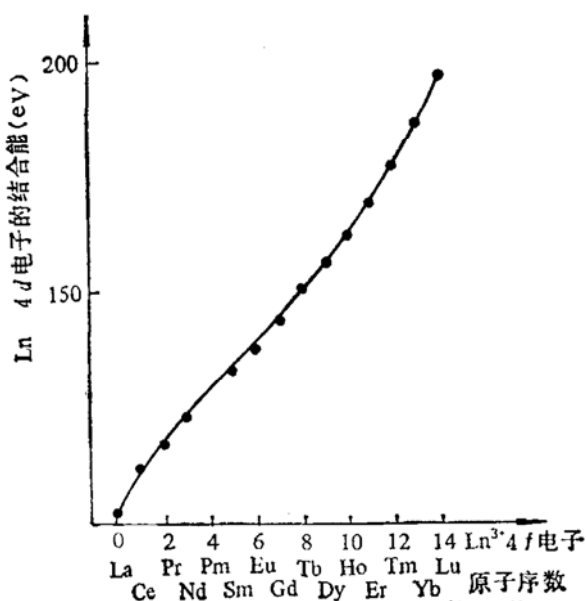


图 1 镧系离子 $4d$ 电子的结合能与原子序数或 $4f$ 电子数的关系

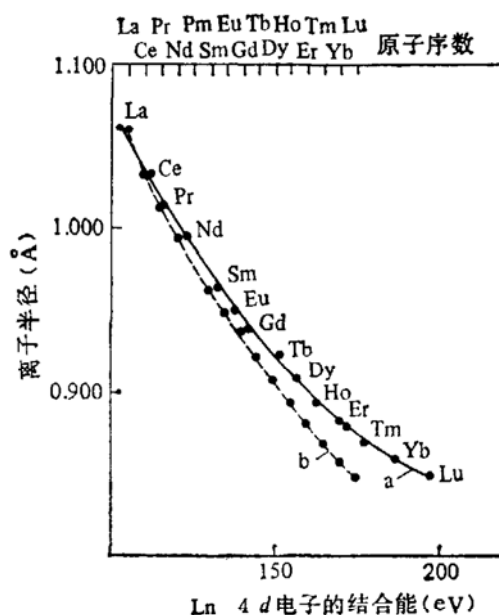


图 2 镧系离子半径与离子 $4d$ 电子结合能 (a) 和原子序数的关系曲线 (b)

表 1 镧系离子及其与二苯基羟乙酸配合物的 XPS 值

XPS 值 (eV)	Ln3d _{5/2}			Ln4d (4d _{5/2})			O1s			Cl2p	
	结合能 (Eb)	化学位移 (ΔE)	半峰宽	结合能 (Eb)	化学位移 (ΔE)	半峰宽	结合能 (Eb)	半峰宽	相对强度比	结合能 (Eb)	半峰宽
苯乙酸 (H ⁺ PA ⁻)							529.0	531.0	1:1.1:1.0		
二苯基羟乙酸 (H ⁺ BA ⁻)							528.9	531.2	1:2.2:0.8		
LaCl ₃	835.2		6.5	102.3		6.7		531.3		198.3	3.0
La(OH) ₃	835.0		6.5	102.0		6.6		531.4			
La(PA) ₃ [*]	835.0		6.2	102.1		6.5	529.1	531.2	1:1.0:1.0		
La(BA) ₃	834.1	1.1	6.6	101.1	1.2	6.9	529.1	531.3	1:1.4:1.1		
CeCl ₃	885.4		4.6	112.1		6.1		531.2		198.3	2.9
Ce(BA) ₃	882.5	2.9	4.7	110.8	1.3	6.3	529.1	531.3	1:1.5:1.0		
Ce(SO ₄) ₂	883.5		4.7	112.3		6.2		531.3		172.1 (S _{2p})	2.1
Ce(BA) ₄	882.4	1.1	4.8	111.1	1.2	6.3	528.8	531.0	4:1.8:1.0		
PrCl ₃	932.9		4.8	117.3		6.5		531.4		198.0	3.1
Pr(BA) ₃	931.0	1.9	4.9	116.1	1.2	6.7	529.0	531.4	1:1.4:0.8		
NdCl ₃	982.9		4.2	123.1		6.3		531.3		198.3	3.0
Nd(BA) ₃	981.0	1.9	4.5	122.0	1.1	6.3	528.8	531.3	1:1.5:0.8		
SmCl ₃	1083.0		4.5	132.5		6.5		531.3		198.2	3.1
Sm(BA) ₃	1081.0	2.0	4.6	131.3	1.2	6.7	528.8	531.3	1:1.5:0.9		
EuCl ₃	1135.3		4.6	137.3		6.3		531.3		198.3	3.2

续表 1

XPS值 (eV)	样品	Ln ³ d _{5/2}			Ln ⁴ d(4d _{1/2})			O1s			Cl2p	
		结合能 (E _b)	化学位移 (ΔE)	半峰宽	结合能 (E _b)	化学位移 (ΔE)	半峰宽	结合能 (E _b)	半峰宽	相对强度比	结合能 (E _b)	半峰宽
	Eu(BA) ₃	1133.5	1.8	4.8	135.4	1.9	6.5	528.9	531.4	1:1.5:1.0		
	GdCl ₃	1187.5		4.6	144.1		6.6		531.4		198.3	3.1
	Gd(BA) ₃	1185.6	1.9	4.7	143.0	1.1	6.7	528.7	531.3	1:1.5:1.0		
	TbCl ₃				151.0		5.5		531.3		198.4	3.0
	Tb(BA) ₃				150.0	1.0	5.6	529.0	531.3	1:1.4:0.9		
	DyCl ₃				156.3		5.8		531.4		198.4	3.3
	Dy(BA) ₃				155.2	1.1	5.9	528.9	531.4	1:1.5:0.9		
	HoCl ₃				161.7		4.1		531.3		198.2	3.1
	Ho(BA) ₃				160.7	1.0	4.1	528.7	531.3	1:1.5:1.0		
	ErCl ₃				169.2		3.5		531.2		198.3	3.0
	Er(BA) ₃				167.7	1.5	3.3	528.9	531.2	1:1.5:0.8		
	TmCl ₃				177.0		2.4		531.3		198.0	3.2
	Tm(BA) ₃				175.7	1.3	2.7	529.0	531.3	1:1.4:1.0		
	YbCl ₃				186.4		2.4		531.2		198.3	3.1
	Yb(BA) ₃				184.2	2.2	2.5	528.8	531.3	1:1.5:0.9		
	LuCl ₃				196.3		4.3		531.2		198.5	4.3
	Lu(BA) ₃				195.0	1.3	4.4	529.2	531.3	1:1.4:0.8		

* 其他镧系元素苯乙酸盐的 O1s 结果同此, 故略。

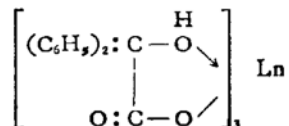
道能级间距离彼此有规律地递减的表现。

2. 镧系配合物

当镧系氯化物与苯乙酸反应后, 所得沉淀物的 $\text{Ln}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ln}4d$ 电子的结合能, 与反应前氯化物的相应值相近, 见表 1. 这表明镧系原子的价电子密度在反应前后基本上保持不变. 同样, 苯乙酸的三个 $\text{O}1s$ 值及其谱峰形状和彼此间的相对强度比亦均保持不变. 由此可知, 镧系离子与 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$ 在水溶液中主要是通过静电引力形成离子键结合在一起而沉淀出来, Cl^- 与 H^+ 则仍留在水溶液中. 这可由沉淀物中无 $\text{Cl}2p$ 的信息证实^[8,9]. 根据镧系氯化物表面污染氧的 $\text{O}1s$ 值及我们过去的实验结果^[10]证明, 苯乙酸的三个 $\text{O}1s$ 值, 529.0, 530.1 和 531.0eV 分别对应于羧基、羟基和表面污染氧原子. 此外, 沉淀物的 $\text{Cl}2p$ 谱线上无任何可见峰, 说明沉淀物中不含氯原子. 以上结果和 ScCl_3 ^[8] 及 YCl_3 ^[9] 与苯乙酸反应后的结果完全相符. 因此, 镧系离子与苯乙酸反应后即生成苯乙酸镧系元素盐沉淀物, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_3\text{Ln}$.

但是, 当镧系氯化物与二苯基羟乙酸反应后, 所得沉淀物的 $\text{Ln}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ln}4d$ 电子的结合能较反应前氯化物的相应值分别均降低 1—2eV 左右, 表明镧系原子在反应中作为受体获得了电子. 其 $\text{O}1s$ 的三个值虽仍与反应前二苯基羟乙酸的相同, 但峰形及彼此间的相对强度比却发生了明显的变化. 沉淀物的 531.3eV 较反应前二苯基羟乙酸 531.2eV 处的峰强度明显增加, 而 530.2eV 较反应前 530.0eV 处的峰强度显著减少; 同时彼此间的相对强度比也由反应前的 1:2.2:0.8 (此比例表明二苯基羟乙酸中含有二个羟基氧原子) 变为 1:1.4:1.1, 见表 1. 结果说明, 二苯基羟乙酸中的部分羟基氧原子 (530.0eV) 在反应中作为给体失去了电子使结合能升高至 531.3eV 并与污染氧峰重叠. 根据前面苯乙酸镧系元素盐的结果可知, 失去电子的羟基氧原子只能是 α -羟基氧原子, 而不可能是羧基中的羟基氧原子, 因后者在苯乙酸盐中的结果已表明, 它在反应中结合能基本保持不变.

α -羟基氧原子含有孤对电子, 有较强的给电子能力, 而镧系原子的 $4f$ 和 $5d(6s)$ 态有空轨道, 有较强的受电子能力, 其结果二者形成共价配键. 据此, 镧系原子在二苯基羟乙酸配合物中与羧基中的羟基氧原子成离子键, 与 α -羟基氧原子则成共价配键而非通常所认为的离子配键^[7b]. 这样, 根据这类配合物的 $\text{Cl}2p$ 谱线上亦无任何特征峰及 α -羟基氧原子在键合时产生螯合效应^[7c] 可以推测, 镧系元素二苯基羟乙酸配合物的螯环结构应如下:



3. 配合物中镧系离子的性质

表 1 所列配合物中镧系离子 $4d$ 电子的结合能对其原子序数作图, 可以得到与图 1 相同的曲线. 这说明虽然配位后镧系离子 $4d$ 电子的结合能均降低而且化学位移也各不相同, 可从轨道结构来看彼此仍较相似. 但若以配位后每一镧系离子 $4d$ 电子结合能出现的化学位移对原子序数作图, 则情况完全不同. 在图 3(a) 曲线中, 化学位移并不随原子序数的递增而逐渐平滑地增减, 而是在 Eu 和 Yb 处均出现了极大值, 可见配合物中镧系离子的性质虽相似但还存在一定的不同之处. 若以化学位移对离子和原子半径^[7a] 分别作图, 在 Eu 和 Yb 处同样出现极大值, 见图 3(b) 和图 4. 这种现象称为表征镧系原子性质递变的“双峰效应”^[4]. 由此推

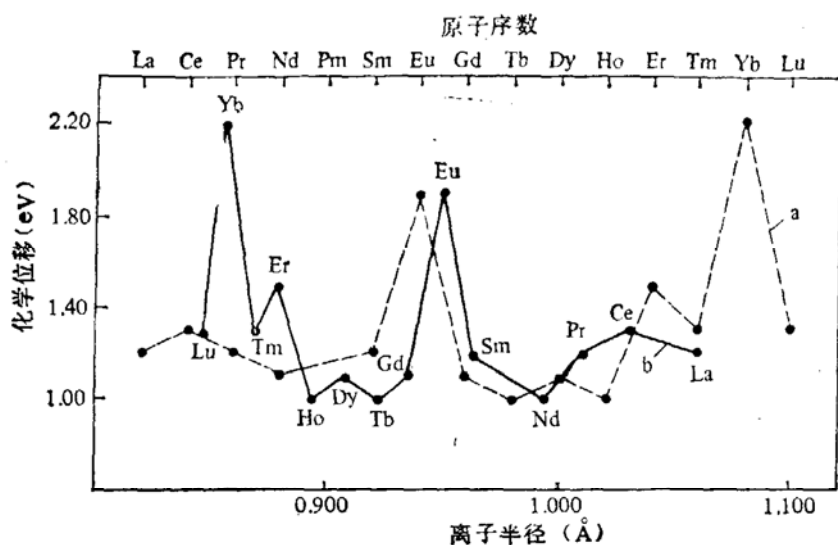


图3 4d 电子结合能的化学位移与原子序数 (a) 和离子半径的关系曲线 (b)

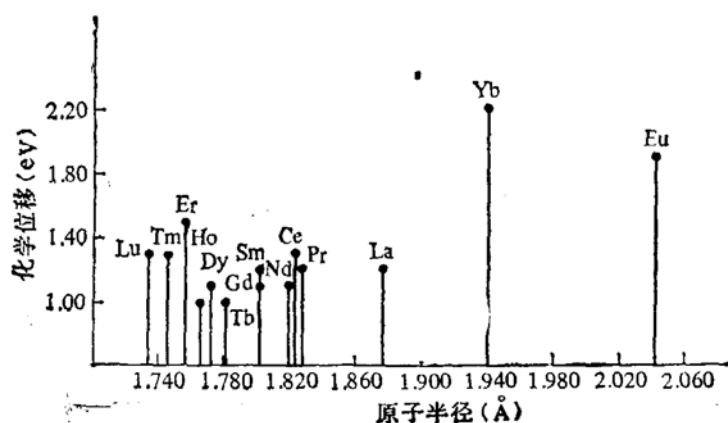


图4 4d 电子结合能的化学位移与原子半径的关系曲线

测,二苯基羟乙酸配合物中镧系离子的性质,由于4f或5d(6s)轨道能级在配位中获得了电子,有接近镧系原子性质的趋势.4f或5d(6s)轨道能级在配位中究竟获得几个电子,是否接近或达到镧系原子的电子构型,还有待于进一步探讨.但4d电子结合能出现的化学位移越大,则表明获得的电子越多,也就越接近原子的构型.在配位中,每一镧系离子的4f或5d(6s)轨道电子增加而核电荷Z不增加,其结果必然使镧系离子半径增大,有可能趋近原子的半径.此时若以配合物镧系离子4d电子的结合能对原子半径作图,即可获得一条与图5(a)中给出的镧系原子序数与原子半径间递变规律^[4,7d]几乎相吻合的曲线,见图5(b),它同样呈“双峰效应”.

在镧系原子的f-d电离过渡中,Eu和Yb所需能量最大^[11].反之,三价Eu和Yb离子在配位中夺得电子的能力较其他镧系离子的亦为强.这可由二者配位后4d电子结合能出现的化学位移(分别为1.9和2.2eV)较其他离子的化学位移(平均约为1.2eV)均高0.7和1.0eV的结果所证实.根据离子的电子构型^[4]可知,镧系中只有Eu和Yb离子在配位中获得一个电子后即分别由4f⁶和4f¹³构型变为4f⁷和4f¹⁴(半充满和全充满)比较稳定的状态.其结果增加了对核电荷的屏蔽效应,使再获得的电子仅能进入离核较远的6s轨道能级.其他镧系离子

的再获得电子则进入离核较近的 $5s$ 轨道能级. 在配位中出现的这种差异影响了性质, 从而使配合物中镧系离子性质递变的规律上出现了“双峰效应”. 因此, 镧系离子的性质在二苯基羟乙酸配合物中与镧系原子性质的递变规律相似(图 5), 而与配位前镧系离子性质的递变规律不同(图 2).

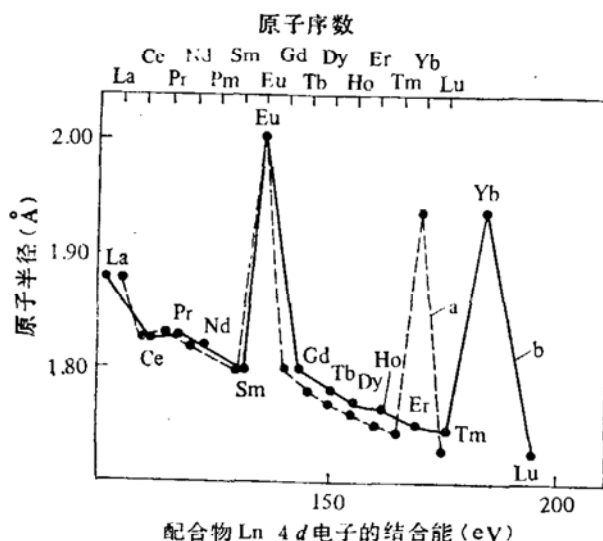


图 5 镧系原子半径与原子序数 (a) 和配合物 $4d$ 电子结合能的关系曲线 (b)

参 考 文 献

- [1] Fidelis, I. and Siekierski, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**(1966), 185; **33**(1971), 3191.
- [2] Peppard, D. F., Mason, G. W., Lewey, S. and Horwitz, E. P., *ibid.*, **31**(1969), 2271; **32**(1970), 339.
- [3] Sinha, S. P., *Helv. Chim. Acta*, **58**(1975), 1978.
- [4] 温元凯、邵俊, 科学通报, **22**(1977), 417.
- [5] 林长山、王顺荣、梁树权, 化学学报, 增刊, 1981, 105.
- [6] 徐光宪, 物质结构简明教程, 高等教育出版社, 1965, 256.
- [7] 武汉大学化学系等编著, 稀土元素分析化学, 上册, 科学出版社 1981, (a)14; (b) 41, 49; (c) 65; (d)13.
- [8] 王当慈、王志、刘世宏、梁树权, 分析化学, **13**(1985), 53.
- [9] —, 稀有金属, 1985, 3: 63.
- [10] 王当慈、刘世宏、徐广智、孙家骥, 科学通报, **30**(1985), 673.
- [11] Fred, M., *Lanthanide/Actinide Chemistry*, ACS, 1967, 200.