

RbEuI₃ 和 CsEuI₃ 的合成及结构与性质研究

曹保鹏

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

赵新华 王世华

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

本文用一步法合成了新化合物 RbEuI₃ 与 CsEuI₃, 测定了化合物的组成、结构、熔点、密度、荧光光谱、极谱电位及磁矩, 确定了化合物中 Eu 的价态为正二价。

关键词: RbEuI₃ CsEuI₃ 低价铕化合物

前 言

REI₂-Al 体系及 EuCl₂-Al 体系(RE = Sm, Yb; A = 碱金属)的相图已有报道⁽¹⁻⁵⁾, 有关的低价稀土化合物 AREI₃、ARE₂I₃、AEuCl₃ 及 AEu₂Cl₃ 也在相图中发现并合成⁽¹⁻⁵⁾, 但至今未见 EuI₂-Al 体系相图及有关低价铕的化合物的报道。文献⁽⁶⁾报道了判断有无化合物存在的 K 规律, 本文在 K 规律指导下, 用一步反应合成了新化合物 CsEuI₃ 及 RbEuI₃, 并对其进行了结构与性质的研究。

实 验 部 分

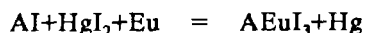
一. 原料及其预处理

金属铕(99.99%, Aldrich); HgI₂: AR 级经两次高真空升华提纯(2.7×10^{-4} Pa, 200℃); RbI 及 CsI: 高真空加热脱水四小时(2.7×10^{-4} Pa, 450℃)预处理后的 HgI₂、RbI 及 CsI 经差热分析(DTA)及 X-射线粉末衍射相分析为纯相。

二. 实验

为防止 Eu 及 Eu²⁺氧化, 实验在除水除氧下进行。本文使用充氩气手套箱(液氮除水, 含水量低于 10^{-2} ppm, 含氧量低于 0.7%)和高真空系统(四级扩散泵, 液氮冷阱, 2.7×10^{-4} Pa)除水除氧。

1. AEuI₃ 的合成。按固相反应



的化学计量准确称取反应物, 装入石英反应管中混匀, 抽真空至 2.7×10^{-4} Pa 熔封, 于管式炉中保温(CsEuI₃: 650℃, RbEuI₃: 500℃)7 天, 将 Hg 蒸出, 即得纯化合物 RbEuI₃ 及 CsEuI₃。

2. 产物组成分析。碱金属、Eu 及 I 分别使用美国产 IC-2010I 离子色谱仪、日本产 SPS 1200A 等离子发射光谱仪及美国产 ORION 901 型碘离子选择电极测定。

3. 产物结构分析。以 SiO₂ 为内标, 在 90mm FR552 Guinier 相机(Enraf-Nonius, Dift, Ge 滤光片, CuK α 辐射)上采集 X-射线粉末衍射花样, 用 SOS I 程序⁽⁷⁾校正衍射数据, 用 SOS II 程序⁽⁷⁾进行晶体结构分析。

本文于1992年8月7日收到。

国家自然科学基金资助项目。

4. 产物的性质测试。熔点用差热分析法测定(北京光学仪器厂产 LCT-1 型精密热天平): 测温热电偶为 Pt-Rh-Pt, 参比物为 Al₂O₃, 升温速度 5℃ / min, 差热量程 25μV, 全部温度数据用美国国家标准局 GM754—GM760 DTA 温度标准物质校准。

密度用比重瓶法测定, 试剂为正十二烷, 温度为 25℃。

磁化率用 MB-2 型磁天平测定($I=20\text{A}$, $H=4800\text{G}$, 室温, $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$)。

极谱电位用美国产 PAR370 电化学系统测定, 工作电极: 悬汞电极, 对极: Pt 电极, 参比电极: Ag / AgCl 电极, 灵敏度: 5μA, 扫速: 100mV / s。

荧光光谱在日立 M850 荧光分光光度计上测定, 带通 $em=5\text{nm}$, $ex=5\text{nm}$, 滤光片: 430nm, 灵敏度: normal。

结 果 与 讨 论

本文合成的 CsEuI₃ 及 RbEuI₃ 均为浅黄色固体粉末, 溶于四氢呋喃, 生成浅黄色溶液, 在电火花或紫外线激发下产生蓝色荧光。产物组成分析结果见表 1。

表 1 AEuI₃ 的组成

Table 1 Compositions of AEuI₃

compound	A(wt.%)		Eu(wt.%)		I(wt.%)	
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.
CsEuI ₃	20.03	19.97	22.45	22.83	57.52	57.20
RbEuI ₃	13.66	13.83	24.88	24.58	61.46	61.59

由表 1 可见, AEuI₃ 的理论组成与实测组成一致。多次实验 Hg 的产率都在 99.99% 以上, 且得到的产物 RbEuI₃ 及 CsEuI₃ 经 X-射线粉末衍射相分析证明为纯相, 没有原料相, 这表明反应按计量进行。

按文献^[6]的 K 计算方法, 求得的 A-Eu-I ($A=\text{K, Rb, Cs}$) 体系的 K 值分别为 0.465, 0.431, 0.398。据 K 规律^[6] 应有 CsEuI₃ 及 RbEuI₃ 存在, 没有 KEuI₃ 存在, 本文的结果正是如此。我们尝试了在 400℃、420℃、560℃、600℃ 等温度下合成 KEuI₃, 均未成功。

考虑到 Sm²⁺ 与 Eu²⁺ 的半径相近, 且 ASmI₃ 的结构已有报道^[1], 本实验选 ASmI₃ 为对比物指标化 AEuI₃, 并进行结构分析。结果表明, AEuI₃ 的全部衍射线均被指标化, 结构分析结果见表 2。

表 2 AEuI₃ 的晶胞参数

Table 2 Lattice Parameters of AEuI₃

compound	crystallization system	a (pm)	b (pm)	c (pm)	V_{molar} (cm ³ / mol)	Z
CsEuI ₃	orthorhombic	862.4(2)	1796.8(5)	1254.0(3)	1170.19	8
RbEuI ₃	orthorhombic	1590.7(5)	886.6(3)	1217.4(3)	1034.01	8

化合物 AEuI₃ 的熔点、密度、磁化率及极谱电位的测定结果见表 3。

表 3 AEuI₃ 的相变温度、熔点、密度、磁化率与极谱电位Table 3 Transition Temperature, Melting Point, Density, Magnetic Susceptibility and Polarography Voltage of AEuI₃

compound	transition temperature (°C)	density (g/cm ³)		melting point (°C)	magnetic susceptibility (emu/g)	effective magnetic moment (BM)	polarography voltage (V)
		D _o	D _c				
CsEuI ₃	452	4.59	4.55	530	40.03 × 10 ⁻⁶	7.93	-0.54
RbEuI ₃		4.73	4.78	480	46.41 × 10 ⁻⁶	8.2	-0.55

由表 3 可见: 1. CsEuI₃ 的 DTA 曲线上只有一个熔化峰, 外延起始温度为 530℃, 故其 mp 为 530℃, 而 RbEuI₃ 的 DTA 曲线上有相变峰与熔化峰, 相变温度及 mp 分别为 452℃ 及 480℃; 2. 化合物的实测密度 D_o 与计算密度 D_c 相符, 表明本文结构分析的结果是可靠的; 3. 化合物中 Eu 的极谱电位与文献^[8]中 Eu²⁺的极谱电位(-0.54V)相符, 而与 Eu³⁺的极谱电位(-0.72V)^[8]相差很大; 化合物的有效磁矩与 Eu²⁺的基态理论磁矩(7.94BM)^[9]相符, 而与 Eu³⁺的实测磁矩(3.4~3.5BM)^[9]相差很大, 这充分表明 AEuI₃ 中 Eu 的实际价态与表观价态一致, 均为+2 价。这与荧光光谱的结论也一致。

AEuI₃(s)及 EuI₂(s)的激发光谱与发射光谱见图 1、图 2, Al(s)的发射光谱见图 3。光谱中激发峰与发射峰的中心波长见表 4、表 5。

表 4 AEuI₃(s)及 EuI₂(s)的激发光谱中心波长Table 4 Central Wavelengths of Excitation Spectra for AEuI₃(s) and EuI₂(s)

compound	λ_{em} (nm)	λ_{ex} (nm)			low limit of 4f ⁿ 5d energy level (cm ⁻¹)
CsEuI ₃	448.0	264.7	328.7	378.8	23364
RbEuI ₃	458.6	297.9	329.2	410.3	22831
EuI ₂	437.2	291.0	337.8	408.9	22222

表 5 AEuI₃(s)、EuI₂(s)及 Al(s)的发射光谱中心波长Table 5 Central Wavelengths of Emission Spectra for AEuI₃(s), EuI₂(s) and Al (s)

compound	λ_{em} (nm)	emission spectra	
		λ_{em} (nm)	half-breadth(nm)
CsEuI ₃	410.3	449.2	26
RbEuI ₃	408.9	459.0	26
EuI ₂	378.8	436.8	26
CsI	233.4	480.4	160
RbI	246.2	533.9	280

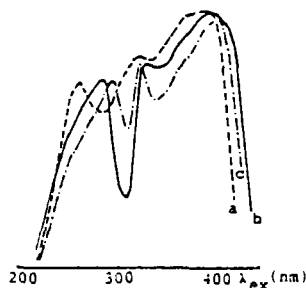
图1 AEuI₃(s)及 EuI₂(s)的激发光谱

Fig.1 Excitation spectra of

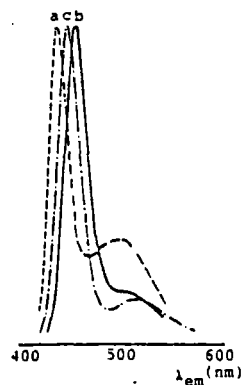
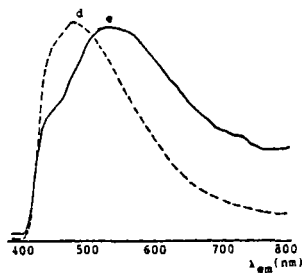
AEuI₃(s) and EuI₂(s)a: EuI₂(s), b: RbEuI₃(s)c: CsEuI₃(s)图2 AEuI₃(s)及 EuI₂ 的发射光谱Fig.2 Emission spectra of AEuI₃(s)and EuI₂(s)a: EuI₂(s), b: RbEuI₃ (s)c: CsEuI₃(s)

图3 AI 的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of AI (s)

d: CsI (s) e: RbI(s)

由图1-3及表4-5可见: 1. AEuI₃(s) 的荧光光谱与 EuI₂ (s) 的荧光光谱在峰形与峰位置上都相似, 而与 AI(s)的光谱相差极大, 这表明 AEuI₃(s)的荧光光谱是 Eu²⁺的光谱; 2. AEuI₃(s)的激发峰与发射峰均是宽峰, 且受环境(不同 A⁺)影响大, 4f⁷5d 能级下限在 4f⁷ 的第一激发态⁶P_{7/2} 能级(27000cm⁻¹)⁽¹⁰⁾ 以下, 这表明 AEuI₃(s)的荧光光谱是 Eu²⁺的 d-f 跃迁光谱; 3. AEuI₃(s)的中心发射波长随 Rb→Cs 的变化而蓝移, 这是由于 CsEuI₃ 的晶胞体积较 RbEuI₃ 大, 晶体场较 RbEuI₃ 弱, 5d 能级劈裂小, 发射重心高的缘故。

参 考 文 献

- (1) Chen, X. Z. et al., *J. Less-Common Met.*, **149**, 95(1989).
- (2) Zhao, X. H. et al., *J. Chinese Univ. (Eng. Ed.)*, **4**, 62(1988).
- (3) Wang, X. D. et al., *J. Chinese Univ. (Eng. Ed.)*, **12**(2), 239(1991).
- (4) Wang, S. H. et al., *J. Less-Common Met.*, **12**, 219(1987).
- (5) Von Fink, H. et al., *Z. Anorg. Chem.*, **466**, 87(1980).
- (6) Wang, S. H. et al., *Physics*, **3**, 159(1990).
- (7) Sosse, J. et al., SOS: Programme zur Antwortung Von Guinier-Aufnahmen, Justus-Liebig-Universität, Giessen, (1980).
- (8) Meites, L. et al., CRC Handbook Series in Inorganic Electrochemistry, Vol. 3, Eu-Mg, CRC Press, Boca Raton, FL, 23(1983).
- (9) 张若桦, 稀土元素化学, 天津科技出版社, 1987.
- (10) Le Flem, G. et al., *J. Less-Common Met.*, **93**, 383(1983).

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF RbEuI₃ AND CsEuI₃

Cao Baopeng

(Department of Chemistry, Shan Dong Normal University, Jinnan 250014)

Zhao Xinhua

Wang Shihua

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

The synthesis of AEuI₃ (A = Rb, Cs) by a one-step method has been reported. The europium valence, which was determined from the magnetic moment and by polarography, is 2+. The structure of these compounds were determined by X-ray powder diffraction. The composition, lattice parameters, melting point, density, magnetic moment, polarographic potential and fluorescence spectra of AEuI₃ have been presented.

Keywords: CsEuI₃ RbEuI₃ di-valence rare earth compound