

# AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs)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

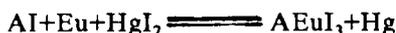
(北京师范大学化学系, 北京 100875)

本文用一步反应合成了未见文献报道的化合物 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs), 测定了这些化合物的组成、结构、熔点、密度、极谱电位、固体荧光光谱及在四氢呋喃中的紫外可见吸收光谱, 解释了固体荧光光谱, 确定了化合物中 Eu 的实际价态是+2.

关键词: KEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(RbEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, CsEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>) 二价铕的化合物 结构与性质

## 引言

二价稀土化合物 AREI<sub>3</sub>、ARE<sub>2</sub>I<sub>5</sub>、AEuCl<sub>3</sub>、AEu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs; RE = Sm, Yb)的合成与结构研究已见报道<sup>[1-5]</sup>, 但至今未见二价铕的碱金属碘化物 AEuI<sub>3</sub> 及 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs) 的报道. 我室在  $\bar{K}$  规律<sup>[6]</sup> 指导下, 用一步反应



成功地合成了新化合物 AEuI<sub>3</sub>(A = Rb, Cs), 并对其进行了结构与性质的研究<sup>[7]</sup>. 本文继续在  $\bar{K}$  规律<sup>[6]</sup> 指导下合成 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, 并对其进行结构与性质的研究.

## 实验部分

### 一. 原料及其预处理

金属铕(99.99%, Aldrich), HgI<sub>2</sub>: AR 级经两次高真空升华提纯(2.7 × 10<sup>-4</sup> Pa, 200℃), AI(A = K, Rb, Cs): 高真空加热除水 4 小时(2.7 × 10<sup>-4</sup> Pa, 450℃), 处理后的 HgI<sub>2</sub> 及 AI 经差热分析(DTA)与 X-ray 粉末衍射相分析为纯相.

### 二. 实验

为防止 Eu 及 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 氧化, 实验在除水除氧条件下进行. 本实验使用充氩气手套箱(液氮除水, 含水量小于 10<sup>-2</sup> ppm, 含氧量低于 0.7%)和高真空系统(2.7 × 10<sup>-4</sup> Pa, 液氮冷阱)除水除氧.

1. AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 的合成: 本文用反应



合成 A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>。按化学计量称取反应物，置于石英管中混匀，抽真空至  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa 熔封，保温 7 天(CsEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>: 425℃, RbEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>: 510℃, KEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>: 510℃)，将 Hg 蒸出即得产物。

2. 产物组成分析: A、Eu 及 I 分别使用离子色谱法(IC-2010 I 离子色谱仪, USA)、等离子发射光谱法(SPS1200A 等离子发射光谱仪, 日本)及离子选择电极法(DRION 901 型碘离子选择电极, USA)测定。

3. 产物结构分析: 以 SiO<sub>2</sub> 为内标, 在 90mmFR552 Guinier 相机(Enraf-Noniss, Dift, Gc 滤光片, CuK $\alpha_1$  辐射)上测定 X-ray 粉末衍射图, 用 SOS I、SOS II 和 LAZY 程序<sup>[8]</sup> 进行结构分析。

4. 产物性质测定:

熔点使用 DTA 法测定(LCT-1 型精密热天平, 北京光学仪器厂), 测温热电偶 Pt-Rh-Pt, 参比物为  $\alpha$  型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 升温速度 5℃/min, 差热量程 25 $\mu$ V, 温度量程 10mV, 温度用标准物质校准。

密度用比重瓶法测定, 试剂为正十二烷, 温度 25℃。

极谱电位用 PAR 370 电化学系统(USA)测定, 灵敏度 5 $\mu$ A, 扫速 100mV/s, 工作电极为悬汞电极, 对极为 Pt 电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 溶剂为 0.2mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液。

紫外可见吸收光谱在岛津 UV-250 型紫外可见分光光度计上测定, 量程 0—2, 狭缝宽度: 2, 横坐标 20nm/cm, 快速扫描, 溶剂为四氢呋喃, 浓度约 10<sup>-3</sup>mol·L<sup>-1</sup>。

固体荧光光谱在日立 M850 型荧光分光光度计上测试: 带通 cm = 5nm, cx = 5nm, 滤光片 430nm, 灵敏度 normal。

## 结果与讨论

产物 A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs) 均为浅黄色固体粉末, 溶于丙酮及 THF 生成浅黄色溶液, 固体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 A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs)的组成

Table 1 Compositions of A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(A = K, Rb, Cs)

| compound                         | A(wt.%) |        | Eu(wt.%) |        | I(wt.%) |        |
|----------------------------------|---------|--------|----------|--------|---------|--------|
|                                  | found   | calcd. | found    | calcd. | found   | calcd. |
| KEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>  | 3.93    | 4.00   | 31.16    | 31.09  | 64.92   | 64.91  |
| RbEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 8.16    | 8.35   | 29.72    | 29.68  | 62.12   | 61.97  |
| CsEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 12.54   | 12.41  | 28.62    | 28.37  | 58.84   | 59.23  |

由表 1 可见, 产物的实测组成与理论组成一致, 均为 A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, 各产物合成反应的 Hg 的产率都在 99.99% 以上, 且产物经 X-ray 粉末衍射相分析为纯相, 没有原料物相, 这表明合成反应按计量进行。

A-Eu-I (A = K, Rb, Cs) 体系的  $\bar{K}$  值分别为 0.465, 0.431, 0.398, 都在 ARE<sub>2</sub>X<sub>5</sub> 存在的  $\bar{K}$  值范围内<sup>[6]</sup>, 按  $\bar{K}$  规律<sup>[6]</sup> 应有 A<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 化合物存在, 本文的结果与  $\bar{K}$  规律的预测一致。

由于 Sm<sup>2+</sup> 及 Eu<sup>2+</sup> 半径相近, 且 A<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 的结构已有报道<sup>[1]</sup>, 本文选 A<sub>2</sub>Sm<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 为对比物, 指

标化  $AEu_2I_5$ , 进行衍射强度计算与结构分析。结果表明,  $AEu_2I_5$  的全部衍射线均被很好地指标化, 衍射强度的观察值与计算值完全一致。结构分析结果见表 2。

表 2  $AEu_2I_5$  (A = K, Rb, Cs) 的晶胞参数

Table 2 Lattice Parameters of  $AEu_2I_5$  (A = K, Rb, Cs)

| compound    | space group | a (pm)    | b (pm)   | c (pm)    | $\beta$ (deg.) | $V_{molar}$ (cm <sup>3</sup> /mol) | Z |
|-------------|-------------|-----------|----------|-----------|----------------|------------------------------------|---|
| $KEu_2I_5$  | $P2_1/c$    | 993.6(1)  | 892.9(1) | 1422.6(1) | 90.02(1)       | 760.19                             | 4 |
| $RbEu_2I_5$ | $P2_1/c$    | 1055.0(2) | 900.0(1) | 1421.7(2) | 90.32(2)       | 774.445                            | 4 |
| $CsEu_2I_5$ | $P2_1/c$    | 1022.2(8) | 908.5(2) | 1422.4(7) | 90.31(8)       | 795.461                            | 4 |

$AEu_2I_5$  (A = K, Rb, Cs) 的熔点、密度、极谱电位、在 THF 中的紫外可见吸收光谱中心波长见表 3, 在 THF 中的紫外可见吸收光谱见图 1。

表 3  $AEu_2I_5$  的熔点、密度、极谱电位及紫外可见吸收光谱中心波长

Table 3 Melting Point, Density, Polarography Voltage and Central Wavelengths of UV—Spectra for  $AEu_2I_5$

| compound    | melting point (°C) | density (g/cm <sup>3</sup> ) |       | polarography voltage (V) | central wavelengths of UV spectra (nm) |       |       |
|-------------|--------------------|------------------------------|-------|--------------------------|--|-------|-------|
|             |                    | $D_o$                        | $D_c$ |                          |  |       |       |
| $KEu_2I_5$  | 487                | 5.20                         | 5.14  | -0.56                    | 219.7                                  | 290.9 | 364.2 |
| $RbEu_2I_5$ | 495                | 5.28                         | 5.29  | -0.53                    | 221.2                                  | 291.4 | 365.2 |
| $CsEu_2I_5$ | 449                | 5.31                         | 5.39  | -0.53                    | 218.2                                  | 287.9 | 363.6 |

由表 3 可见: (1)  $AEu_2I_5$  的实测密与计算密度一致, 这进一步表明结构分析的结果可靠; (2)  $AEu_2I_5$  的极谱电位与  $Eu^{2+}$  的极谱电位  $-0.54V^{[9]}$  相符, 而与  $Eu^{3+}$  的极谱电位  $-0.72V^{[9]}$  相差极大;  $AEu_2I_5$  在 THF 中的紫外可见吸收光谱与  $Eu^{2+}$  在 THF 中的紫外可见吸收光谱<sup>[10]</sup> 一致, 没有  $Eu^{3+}$  的吸收锐峰<sup>[10]</sup>, 这充分表明  $AEu_2I_5$  中 Eu 的实际价态为 +2。

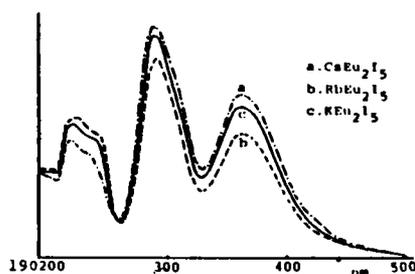


图 1  $AEu_2I_5$  在 THF 中的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV—Spectra of  $AEu_2I_5$  in THF

$AEu_2I_5(s)$  的激发光谱与发射光谱见图 2 与图 3, 激发峰与发射峰的中心波长见表 4 与表

表 4 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s) 的激发光谱中心波长

Table 4 Central Wavelengths of Excitation Spectra for AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)

| compound                         | $\lambda_{em}$<br>(nm) | central wavelengths of excitation<br>spectra (nm) |       |       | low limit of $4f^n 5d$ energy<br>level ( $cm^{-1}$ ) |
|----------------------------------|------------------------|---|-------|-------|--|
|                                  |                        |   |       |       |  |
| KEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>  | 443.4                  | 272.1   | 396.6 |       | 23256  |
| RbEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 448.0                  | 267.1   | 384.5 |       | 23095  |
| CsEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 458.6                  | 265.7   | 328.3 | 398.7 | 22857  |

表 5 AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)发射光谱中心波长

Table 5 Central Wavelengths of Emission Spectra for AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)

| compound                         | $\lambda_{ex}$<br>(nm) | emission spectra    |                  |
|----------------------------------|------------------------|---------------------|------------------|
|                                  |                        | $\lambda_{em}$ (nm) | half-breadth(nm) |
| KEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub>  | 396.6                  | 444.6               | 26               |
| RbEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 384.5                  | 443.3               | 26               |
| CsEu <sub>2</sub> I <sub>5</sub> | 398.7                  | 439.6               | 26               |



图 2: AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)

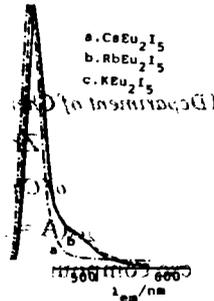


图 3: AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的发射光谱

Fig.3: Emission spectra of AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)

由图2、3及表4、5可见, (1)AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)、AEuI<sub>3</sub>(s)及AEuI<sub>2</sub>(s)的荧光光谱在峰形与峰位上都相似, 均为Eu<sup>2+</sup>的荧光光谱; (2)AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的激发峰与发射峰都是宽峰, 且受A<sup>+</sup>影响大, 4f<sup>n</sup>5d能级下限也都在4f<sup>7</sup>的第一激发态<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>能级(27000cm<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup>以下, 这表明AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的荧光光谱是d-f跃迁光谱; (3)AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的中心发射波长随K→Rb→Cs的变化而蓝移, 这是由于随着r<sub>A+</sub>的增大, AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的晶胞体积变大, 晶体场减弱, 5d能级劈裂减小, 发射重心上移; (4)相同碱金属时, AEuI<sub>3</sub><sup>[7]</sup>较AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>(s)的中心发射红移, 这是由于配位场不同造成的: AEuI<sub>3</sub>中Eu<sup>2+</sup>的配位数为6, 而AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>中Eu<sup>2+</sup>的配位数为8, 这就使AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>中Eu<sup>2+</sup>的4f<sup>n</sup>5d发射重心较AEuI<sub>3</sub>中的高, 即使AEuI<sub>3</sub>的中心发射较AEu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>红移。

## 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 Finc, H. et al., *Z. Anorg. Chem.*, **466**, 87(1980).  
 [6] Wang, S.H. et al., *Physics*, **3**, 159(1990).  
 [7] Cao, B.P. et al., Proc. 2nd Chinese Symp. on Rare Earth Chemistry, 2nd Section, International Academic Publishers, Beijing, p.331(1991).  
 [8] Sosse, J. et al., SOS: Programme zur Ansetzung Von Guinier-Aufnahmen, Justus-Liebig-Universität, Giessen, (1980).  
 [9] Meites, L. et al., CRC Handbook Series in Inorganic Electrochemistry, Vol.3, Eu-Mg, CRC Press, Boca Raton, FL, 23(1983).  
 [10] 曹保鹏等, 山东师范大学学报, **4**, 67(1992).

## SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF $AEu_2I_5$ (A = K, Rb, Cs)

Cao Baopeng

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinnan, 250014)

Zhao Xinhua      Wang Shihua

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

The synthesis of  $AEu_2I_5$  (A = K, Rb, Cs) by a one-step method has been reported. The crystal structure of these compounds were determined by X-ray powder diffraction. The europium valence, which was determined from polarography and UV-absorbance spectrum, is 2+. The composition, lattice parameters, melting point, density, polarography voltage, UV-absorbance spectrum and fluorescence spectra of  $AEu_2I_5$  have been presented.

**Keywords:**       $KEu_2I_5$        $RbEu_2I_5$        $CsEu_2I_5$       di-valence rare earth compound