

中国科学院 长春应用化学研究所集刊

第二十集

COLLECTED PAPERS
OF THE CHANGCHUN INSTITUTE
OF APPLIED CHEMISTRY
ACADEMIA SINICA

吉林人民出版社

中国科学院长春应用化学研究所集刊

第 二 十 集

编辑：中 国 科 学 院
长春应用化学研究所集刊编审委员会
出版：吉林人民出版社
印刷：长春应用化学研究所印刷厂

1983年7月第一版 开本：787×1092 1/32
1983年7月第一次印刷 印张：7
印数：1-1,000册 字数：146,000

统一书号：15091·191

定价：1.00元

中国科学院长春应用化学研究所集刊

第 二 十 集

目 录

用 NMR 研究稀土位移试剂与冠醚的平衡反应.....	沈联芳 高原 孝延文 倪嘉缙 (1)
$\text{KMgF}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 的 γ 辐照效应及其可能应用.....	石春山 叶泽人 卢洪德 苏 锵 (9)
蒸发溶液法生长 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 晶体.....	洪广言 刘书珍 越淑英 陈明玉 (14)
HEH(EHP) 萃取单一与混合二元稀土的研究.....	李 涵 万 雄 林素贤 孟淑兰 阚香兰 (19)
铈(III)-邻苯二酚紫络合物的极谱研究.....	汪尔康 俞泽穆 冯 江 (27)
丁二烯在 $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{AlEt}_3$ 体系中的聚合动力学 II. 分子量与分子量分布及聚合机理.....	扈晶余 欧阳均 (33)
聚乙烯醇的辐射裂解.....	许淑贞 张 延 刘海英 张自成 (41)
对异戊二烯定向聚合活性较高的2-乙基己酸稀土催化剂.....	金鹰泰 郑玉莲 (47)
二丙酸三氯化钼-二异丁基乙酸铝合成1,2-聚丁二烯橡胶的研究.....	王松波 唐学明 (53)
橡胶生胶屈服强度 II. 稀土催化顺-1,4-聚异戊二烯屈服强度与屈服临界分子量.....	杨毓华 余赋生 李生田 钱保功 (59)
高聚物单轴取向因子的研究.....	莫志深 张宏放 魏学军 韩 平 (67)
六氟丙烯含量对全氟乙烯丙烯共聚物本体形态结构的影响.....	王国英 (75)
遥爪聚合物中羟基含量的红外光谱分析.....	唐瑞兰 (81)
钼酸光色中心的电子自旋共振研究.....	詹瑞云 李业琛 (85)
熔融氯化物中铈系和钇在铝阴极上的析出电位.....	赵敏寿 宋文英 崔秀珍 唐定骧 (91)
电化学阻抗的计算机分析 I. 包含表面吸附的电极阻抗的研究.....	高效岳 张皓瑜 (96)

COLLECTED PAPERS OF THE CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

No. XX

CONTENTS

NMR Study on the Equilibrium Between Lanthanide Shift Reagent and Crown Ether	
..... Shen Lianfang Gao Yuan Xiao Yanwen and Ni Jiazan (1)	
The Effect of γ -ray Radiation on $\text{KMgF}_3 : \text{Eu}^{2+}$	
..... Shi Chunshan Ye Zeren Lu Hongde and Su Qiang (9)	
$\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ Crystal Growth by Evaporation Solution Method	
..... Hong Guangyen Liu Shuzhen Yue Shuying and Chen Mingyu (14)	
The Extraction of Individual and Mixed Rare Earths with HEH(EHP)	
..... Li Han Wan Xiong Lin Suxian Men Shulan and Kan Xianglan (19)	
Polarographic Study of Antimony(III) Complex with Pyrocatechol Violet	
..... Wang Erkang Yu Zemu and Feng Jiang (27)	
The Kinetics of the Polymerization of Butadiene with $\text{NdCl}_3 \cdot 3i\text{-PrOH-AlEt}_3$ System	
..... Hu Jingyu and Ouyang Jun (33)	
Radiation Degradation of Polyvinyl Alcohol	
..... Xu Shuzhen Zhang Yan Liu Haiying and Zhang Zicheng (41)	
A Catalyst of Higher Activity for Stereo-Specific Polymerization of Isoprene	
..... Jin Yingtai and Zeng Yulian (47)	
Synthesis of 1,2-Polybutadiene Rubber Catalyzed by Dipropionic Molybdenum Trichloride-Diisobutyl Aluminum Acetate	
..... Wang Songbo and Tang Xueming (53)	
The Yield Strength of Raw Rubbers II. The Yield Strength and The Critical Molecular Weight at Yield of Cis-1,4-Polyisoprene Obtained Using Lanthanide Catalyst System	
..... Yang Yuhua Yu Fusheng Li Shentian and Qian Baogong (59)	
Study on the Uniaxial Orientation Factors of polymers	
..... Mo Zhishen Zhang Hungfang Wei Xuejun and Han Ping (67)	
The Effect of Hexafluoropropylene content on the Bulk Morphology of FEP Copolymer	
..... Wang Guoying (75)	

Infrared Spectroscopic Determination of Hydroxyl Groups in the Tele- chelic Polymers	Tang Ruilan (81)
ESR Study on the photocolored Centers in Molybdic Acid	 Zhan Ruiyun and Li Yechen (85)
Deposition Potentials of Lanthanides and Yttrium Ions on Aluminium Electrode in Equimolecular NaCl • KCl Melt	 Zhao Minshou Song Wenying Cui Xiouzheng and Tang Dingxiang (91)
Computer Analysis of Electrode Impedance I. The Impedance of Electro- des with Surface Adsorption.....	Gao Xiaoyue and Zhang Haoyu (96)

用 NMR 研究稀土位移试剂与冠醚的平衡反应

沈联芳 高原 孝延文 倪嘉缙

摘 要

本工作报导了用 NMR 法对 15-冠-5, 12-冠-4 与位移试剂 $\text{Pr}(\text{fod})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 及 $\text{Yb}(\text{fod})_3$ 在 CDCl_3 溶液中络合平衡过程的研究。利用实验测得的不同位移试剂与冠醚的浓度比与 ^1H 化学位移变化量的关系, 用二种方法计算了各该体系的 1:1 加成物的稳定常数 (K_1) 及极限化学位移 (Δ_1)。二种方法的平均结果对 $\text{Pr}(\text{fod})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 及 $\text{Yb}(\text{fod})_3$ 与 15-冠-5 在 20℃ 时的 K_1 分别为 435, 114 及 55 l/mol; Δ_1 分别为 12.34, 7.13, 及 36.33 ppm。 $\text{Pr}(\text{fod})_3$ 及 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 与 12-冠-4 在 20℃ 时的 K_1 分别为 379.5 及 108 l/mol; Δ_1 分别为 11.57 及 5.58 ppm。利用温度变化对上述常数的影响, 计算并讨论了平衡反应的热力学函数 ΔG° , ΔH° , ΔS° 。

由于稀土冠醚络合物有可能应用于稀土分离^{1,2}, 稳定低价状态^{3,4}及同位素分离等, 因此, 近年来受到广泛的注意。但大部分工作侧重于固体络合物的合成, 性质, 结构的研究, 络合物在溶液中的状态及络合平衡则研究得不多。

NMR 是研究冠醚络合物在溶液中状态的有力工具。关于用 NMR 研究 18-冠-6 与 $\text{Pr}(\text{fod})_3$ 及 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 的加成反应, 文献已有报导^{5,6}。为了比较 12-冠-4, 15-冠-5 和 18-冠-6 的空腔大小对稀土位移试剂与冠醚加成物稳定性的影响, 我们研究了 12-冠-4, 15-冠-5 与 $\text{Pr}(\text{fod})_3$, $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 在 CDCl_3 中的络合平衡。测定了环醚上次甲基 ^1H 及 ^{13}C 的位移值, 计算了加成物的稳定常数及热力学函数, 并比较了不同冠醚及稀土对平衡反应的影响。

实 验 部 分

试剂:

CDCl_3 分析纯 北京化工厂

12-冠-4 (12C4), 15-冠-5 (15C5) 美国 Aldrich 公司

$\text{RE}(\text{fod})_3$ $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$ 本所合成

试样制备及 ^1H 位移值的测量

将冠醚和稀土位移试剂分别溶于氯仿中, 然后按预定量加入 5mm NMR 管中, 操作在干燥氮气保护下于手套箱中进行。

NMR 谱在 JEOL FX-100 NMR 谱仪测得, 以 TMS 作内标, 以 CDCl_3 作内锁场信号, 测量精度 ^1H 为 $\pm 0.003 \text{ ppm}$, ^{13}C 为 $\pm 0.05 \text{ ppm}$; ^1H 的观察频率为 99.55 MHz (+51.4 kHz 偏置), ^{13}C 为 25.00 MHz (+46.5 kHz 偏置)。

结 果 与 讨 论

(一) 不同稀土与冠醚浓度比(C_R/C_L)对 ^1H 及 ^{13}C 谱线位移的变化

固定冠醚浓度(C_L)为 0.05M 时,改变稀土位移试剂的浓度(C_R),配制成不同 C_R/C_L 比的溶液在不同温度下测定冠醚次甲基上的 ^1H 质子位移值($\delta_{\text{测}}$),并预先测定了相同浓度纯冠醚的不同温度时的 ^1H 值(δ_0),后者结果列于表1。

表1 自由冠醚 ^1H 位移值

冠 醚	位 移 温度 $^{\circ}\text{C}$	δ_0 ppm		
		20	30	40
15-冠-5		3.69	3.68	3.68
12-冠-4		3.71	3.70	3.70

将 $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{\text{测}} - \delta_0$)对 C_R/C_L 作图,列于图1—6。

结果表明 ^1H 的位移改变量($\Delta\delta$)随着 C_R/C_L 增大开始呈线性增大,在 $C_R/C_L = 1$ 附近曲线发生转折,说明溶液中存在着1:1络合物。但对于15-冠-5-Yb(fod)₃体系转折发生在 C_R/C_L 相当于3:2处(图6)。而对12-冠-4-Yb(fod)₃体系, $\Delta\delta$ 随 C_R/C_L 的增大呈线性增加(图5)。

按照计算,当体系中形成络合物的稳定常数逐渐减小时, $\Delta\delta - C_R/C_L$ 曲线的转折变得不明显,并在很大范围内呈线性增大。因此,可以认为曲线没有明显转折主要是由于12-冠-4与Yb(fod)₃形成的加成物的稳定性小。

我们还测定了15-冠-5-Eu(fod)₃体系中冠醚次甲基上的 ^{13}C 的位移改变量($\Delta\delta$)并对 C_R/C_L 作图,示于图7,结果与 ^1H (图2)相似,同样在 $C_R/C_L = 1$ 附近出现转折。

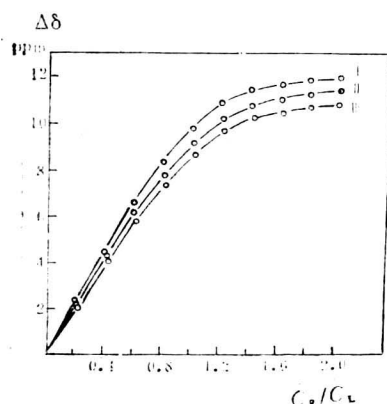


图1 15C5上的 ^1H 位移与 C_R/C_L 的关系
R=Pr(fod)₃ I 20 $^{\circ}\text{C}$ II 30 $^{\circ}\text{C}$ III 40 $^{\circ}\text{C}$

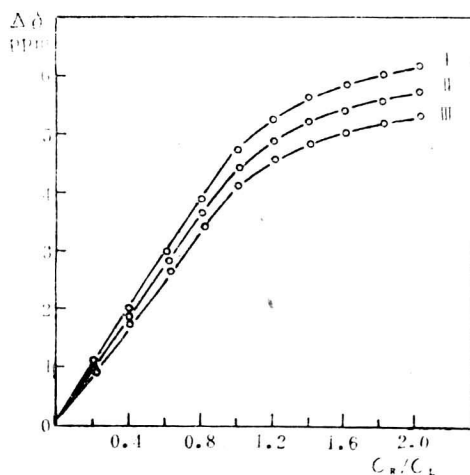


图2 15C5上的 ^1H 位移与 C_R/C_L 的关系
R=Eu(fod)₃ I 20 $^{\circ}\text{C}$ II 30 $^{\circ}\text{C}$ III 40 $^{\circ}\text{C}$

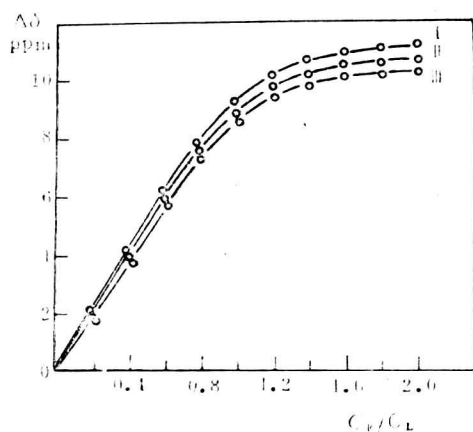


图3 12C4上的 ^1H 位移与 C_R / C_L 的关系
 $R = \text{Pr}(\text{fod})_3$ I 20°C II 30°C III 40°C

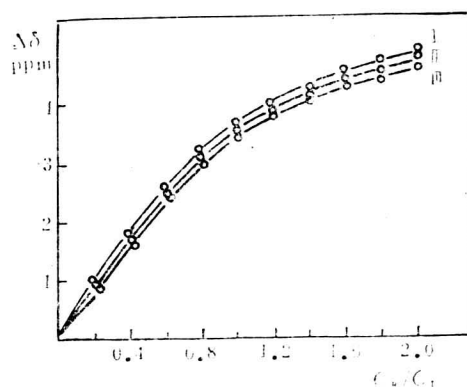


图4 12C4上的 ^1H 位移与 C_R / C_L 的关系
 $R = \text{Eu}(\text{fod})_3$ I 20°C II 30°C III 40°C

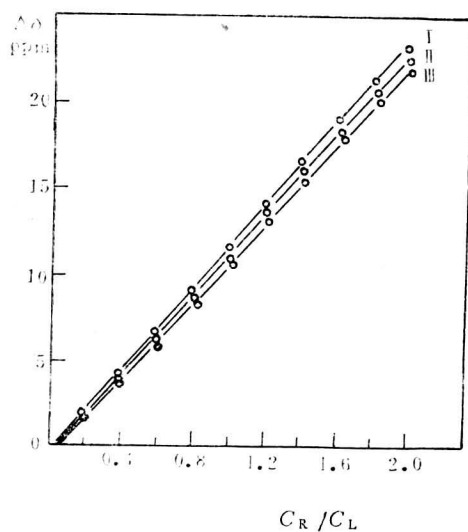


图5 12C4上的 ^1H 位移与 C_R / C_L 的关系
 $R = \text{Yb}(\text{fod})_3$ I 20°C II 30°C III 40°C

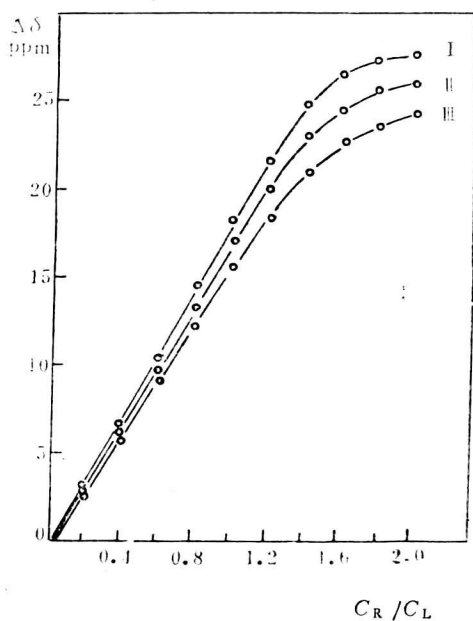


图6 15C5上的 ^1H 位移与 C_R / C_L 的关系
 $R = \text{Yb}(\text{fod})_3$ I 20°C II 30°C III 40°C

但 $\Delta\delta_{13\text{C}}$ 要比 $\Delta\delta_{1\text{H}}$ 几乎大三倍,这是由于醚环上 ^{13}C 与稀土离子的距离 r_i 要比 ^1H 更近,加上接触位移的作用,其规律符合(1)式:

$$\Delta\delta = K \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r_i^3} \quad (1)$$

比较不同稀土离子的位移方向,可以看出在Yb, Eu体系中,冠醚次甲基 ^1H 信号向低场位移,而Pr体系中则向高场移动。这是因为在(1)式中对Yb, Eu, $K > 0$;而对于Pr,

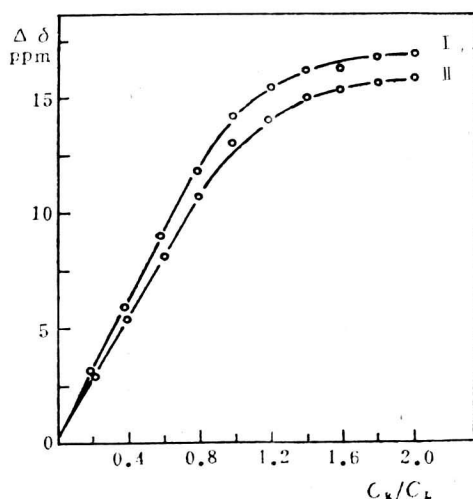


图7 15C5上的 ^{13}C 位移与 C_R/C_L 的关系
 $R=\text{Eu}(\text{fod})_3$ I 20℃ II 35℃

$K < 0$ 。在 $\text{Yb}(\text{fod})_3$ 体系中谱线有所增宽。从以上 $\Delta\delta$ 与 C_R/C_L 的关系, $\Delta\delta_{^{13}\text{C}} > \Delta\delta_{^1\text{H}}$ 及位移方向等可以认为冠醚与 $\text{RE}(\text{fod})_3$ 之间的作用属假接触机理; 冠醚上 ^1H 的化学位移主要是诱导位移的贡献。

(二) 加成物稳定常数 K 及极限化学位移 Δ 的计算

我们用二种基于诱导位移的计算方法计算了1:1加成物的稳定常数。

方法1 Давиденко⁵曾用作图法得到 K_1 及近似的 K_2 , 基于自由冠醚与络合物中的冠醚之间为快交换过程, 存在下列关系式。

$$\Delta\delta = \frac{[\text{RL}_1]}{C_L} \Delta_1 + \frac{2[\text{RL}_2]}{C_L} \Delta_2 + \dots + \frac{n[\text{RL}_n]}{C_L} \Delta_n \quad (2)$$

式中 R —— $\text{RE}(\text{fod})_3$, L ——冠醚

C_L 溶液中冠醚总浓度

Δ_n 络合物中冠醚的极限化学位移

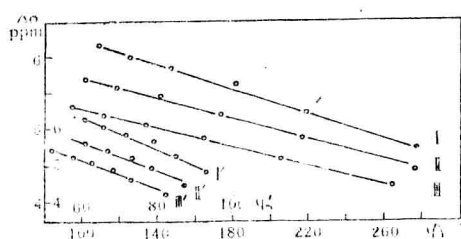
$[\text{RL}_n]$ $\text{RE}(\text{fod})_3$ 与冠醚形成的加成物的平衡浓度

如仅考虑1:1加成物, 并将冠醚浓度的物料平衡方程式逐级稳定常数代入(2)式经整理后得到

$$\Delta\delta = \Delta_1 - \frac{\varphi_1}{K_1} \quad (3)$$

式中: $\varphi_1 = \frac{\Delta\delta}{[\text{R}]}$, $[\text{R}]$ ——稀土的平衡浓度, 以 $\Delta\delta$ 对 φ_1 作图, 可求得 K_1 及 Δ_1 的

近似值, 如用 R 的总浓度代替平衡浓度求得 φ_1' , $\Delta\delta$ 对 φ_1' 作图则在 $C_R/C_L > 1$ 范围内线性稍差(见图8中曲线I' II' III')如用平衡浓度 $[\text{R}]$ 求得 φ_1 , 再以 $\Delta\delta$ 对 φ_1 作图(见图8中曲线I II III)得到很好的线性关系, 现仅示出15-冠-5-Eu(fod)₃体系的曲

图8 $\Delta\delta - \varphi_1$

$R = \text{Eu}(\text{fod})_3$ $L = 15\text{C}5$ $\varphi_1 = \frac{\Delta\delta}{[R]}$ $\varphi_1' = \frac{\Delta\delta}{C_R}$
 I 20°C II 30°C III 40°C

线为例。得到 K_1 , Δ_1 的近似值后代入(4)式得 $[RL]$, 逐级近似最后求得 K_1 , Δ_1 的精确值。

$$K_1 = \frac{[RL]}{(C_R - [RL])(C_R - [RL])} \quad (4)$$

文献是采用作图法, 误差较大, 我们改用最小二乘法, 用计算机按编制的程序求斜率及截矩, 然后逐级逼近求 $[RL]$ 及 K_1^* , Δ_1^* , 得到较好结果, 列于表 3, 4。

方法 2 是先将 $\Delta\delta$ 对 C_L/C_R 作图⁶, 以 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -15-冠-5 体系为例示于图 9, 外推到 $C_L/C_R = 0$ 得到 RL 中 L 的极限化学位移 Δ_1 的近似值, 按(5)式改变 Δ_1 得到一组 $[RL]$, 再代入(4)式求得 K_1 , 不断改变 Δ_1 ,

$$\Delta\delta = \frac{[RL]}{C_L} \Delta_1 \quad (5)$$

最后得到恒定的 K_1 , 表 2 列出了一组典型的数据, 用该方法计算结果列于表 3, 4。得到 K_1 及 Δ_1 的精确值后, 可按(6)式

$$\Delta\delta = \Delta_2 + \frac{\varphi_2}{2K_2} \quad (6)$$

$$\varphi_2 = \left(\frac{\Delta_1 - \Delta\delta}{[L]} - \frac{\Delta\delta}{K_1[L][R]} \right)$$

$[L]$ ——自由冠醚的平衡浓度

Δ_2 —— RL_2 中 L 的极限化学位移

以 $\Delta\delta$ 对 φ_2 作图求得 K_2 及 Δ_2 , 上述体系均能得到很好的线性关系, 现仅以 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -15-冠-5 体系为例(见图 10)。

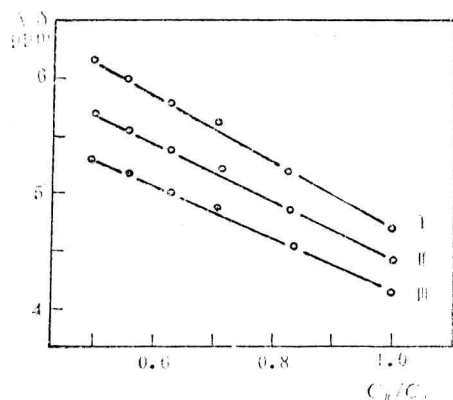


图9 15C5的¹H位移与 C_L/C_R 的关系
 $R = \text{Eu}(\text{fod})_3$ I 20°C II 30°C III 40°C

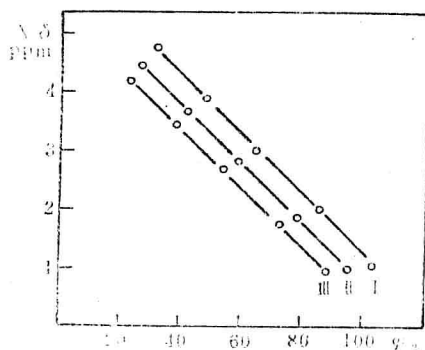


图10 $\Delta\delta - \varphi_2$
 $R = \text{Eu}(\text{fod})_3$ $L = 15\text{C}5$ I 20°C II 30°C III 40°C

表2 15C5与Eu(fod)₃的络合物的稳定常数的计算

温度·K 结果 C _R /C _L	293		303		313	
	[RL] mol/l	K ₁ l/mol	[RL] mol/l	K ₁ l/mol	[RL] mol/l	K ₁ l/mol
1.2	0.0365	115	0.0380	144	0.0388	164
1.4	0.0395	123	0.0405	145	0.0416	174
1.6	0.0409	115	0.0421	141	0.0430	166
1.8	0.0421	111	0.0434	140	0.0443	170
2.0	0.0433	115	0.0445	144	0.0452	173
K ₁ l/mol	115±4		143±2		169±4	

表3 15C5与R(fod)₃体系计算结果

元 素	Pr			Eu			Yb		
温 度 K	293	303	313	293	303	313	293	303	313
K ₁ l/mol*	444	306	271	113	134	149	55	37	31
K ₁ l/mol	426	3·5	246	115	143	169	56	37	28
K ₂ l/mol	19.9	19.8	19.8	9.6	9.8	9.9	10.9	11.2	11.1
Δ ₁ ppm*	12.33	12.00	11.48	7.13	6.43	6.35	36.34	37.45	36.20
Δ ₁ ppm	12.34	12.00	11.60	7.12	6.40	5.86	36.32	37.40	37.50
Δ ₂ ppm	11.38	11.42	10.88	6.39	5.80	5.38	28.70	27.04	25.44
ΔG° kcal/mol	-3.53	-3.44	-3.42	-2.76	-2.99	-3.19	-2.34	-2.18	-2.10
ΔH° kcal/mol		-4.99			3.54			-6.08	
ΔS° cal/℃ mol	-4.98	-5.12	-5.02	20.9	21.6	21.5	-12.8	-12.9	-12.8

表4 12C4与R(fod)₃体系的计算结果

元 素	Pr			Eu		
温 度 K	293	303	313	293	303	313
K ₁ l/mol*	372	331	368	105	111	115
K ₁ l/mol	387	386	381	101	106	113
K ₂ l/mol	9.9	10.0	9.9	9.4	9.5	9.4
Δ ₁ ppm*	11.53	11.25	10.83	5.56	5.40	5.18
Δ ₁ ppm	11.55	11.19	10.80	5.60	5.45	5.20
Δ ₂ ppm	11.13	10.71	10.38	4.92	4.81	4.64
ΔG° kcal/mol	-3.47	-3.59	-3.69	-2.69	-2.81	-2.94
ΔH° kcal/mol		~0			~0	
ΔS° cal/℃ mol	11.8	11.8	11.8	9.18	9.26	9.40

(三) 热力学函数ΔG°、ΔS°、ΔH°的计算和讨论

我们利用求得的不同温度的稳定常数计算了热力学函数ΔG°, ΔS°, 及ΔH°列于表3、4。log K与温度的关系示于图11。12-冠-4, 15-冠-5, 18-冠-6与RE(fod)₃络合物稳定常数的比较见表5, 很有兴趣的是RE(fod)₃中稀土离子虽然不可能进入冠醚

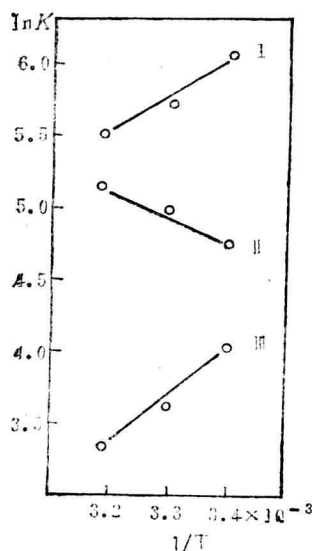


图11 稳定常数与温度关系
L=15C5 I.Pr II.Eu III.Yb

表5 络合物稳定常数的比较

冠 醚 \ 元素	K _i l/mol		
	Pt	Eu	Yb
12-冠-4	387	101	1.9
15-冠-5	426	115	56
18-冠-6	23 ^[6]	21 ^[5]	

的空腔，但其稳定性似乎仍与一般稀土无机盐的冠醚化物相类似，因15-冠-5的空腔大小与稀土离子匹配最好，故其加成物的稳定性也最高，次序为15-冠-5>12-冠-4>18-冠-6。对稀土元素似乎亦与半径大小有关，次序为Pr(fod)₃·L>Eu(fod)₃·L>Yb(fod)₃·L。

从表3、4的热力学数据和图11中log K与温度的关系可以看出，对Pr(fod)₃·L和Yb(fod)₃·L其ΔH°为负值，是放热反应，温度升高加成物稳定性降低。对于Eu(fod)₃·L则ΔH°为正，是吸热反应，络合物稳定性随温度升高而增大。但温度对12-冠-4与RE(fod)₃的络合物稳定性影响较小，ΔH°接近零。一般在稀土络合物体系中ΔH°与原子序数Z的变化规律比较复杂，曾提到过在Gd—Eu，Er—Tm间发生ΔH°正负号的转折^[8,9]。但在我们研究的体系中，则在Pr与Eu处发生转折，其原因有待进一步研究。

致谢：本工作中稀土位移试剂承宋秀峰等同志提供，稳定常数的计算程序由阚香兰同志完成，在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R.B.King and P.R.Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3118 (1974).
- [2] 日本公开特许公报 78,137,680.
- [3] J.Massaux, J.F.Desreux, C.Delchambre and G.Duyckaerts, *Inorg. Chem.*, **19**, 1893 (1980).
- [4] Donohue Terence, in G. J. McCarty, J. J. Rhyne and H. B. Silber (Editors) "The Rare Earths in Modern Science and Technology", Vol.2, p105, Plenum Press, New York (1979).
- [5] Н.К.Давиденко, В.А.Бидзиля, Л.П.Головкова, Коорд.Хим., Т6, Вып 10, 1531, (1980).
- [6] В.А.Бидзиля, Л.П.Головкова, Теор.Эксп.Хим., 16, Вып2, 261, (1980).
- [7] M.L.Martin, G.J.Martin and J. Delpuech, "Practical NMR Spectroscopy, p384, Heyden, London(1980).

- [8] I. Grenthe, *Acta Chim. Scand.*, **17**, 2487 (1963).
[9] T. Moeller and T. M. Hsueh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1635 (1962).

NMR STUDY ON THE EQUILIBRIUM BETWEEN LANTHANIDE SHIFT REAGENT AND CROWN ETHER

Shen Lianfang, Gao Yuan, Xiao Yanwen and Ni Jiazan

ABSTRACT

In the present paper, the proton NMR study of the complexing equilibrium process between 15-crown-5, 12-crown-4 and lanthanide shift reagents $\text{Pr}(\text{fod})_3$ (I), $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (II) and $\text{Yb}(\text{fod})_3$ (III) in CDCl_3 is reported. The observed dependence of the change in ^1H chemical shift on the concentration ratio of the shift reagent to crown ether is used to calculate the stability constant (K_1) and bound chemical shift (Δ_1) of the 1:1 adduct by two different methods. The averaged results of K_1 for I, II and III with 15-crown-5 at 20°C by these methods are: 435, 114 and 55.5 l/mol, those of Δ_1 are: 12.34, 7.13 and 36.33 ppm respectively. The values of K_1 for I and II with 12-crown-4 at 20°C are 379.5 and 108.5 l/mol; those of Δ_1 are 11.57 and 5.58 ppm respectively. From the dependence of the change in these values on temperature, thermodynamic functions of ΔG° , ΔH° and ΔS° of the equilibrium reactions are calculated and discussed.

KMgF₃:Eu²⁺的 γ 辐照效应及其可能应用

石春山 叶泽人 卢洪德 苏 镭

摘 要

研究了KMgF₃:Eu²⁺的 γ 辐照效应,观察到Eu²⁺的 $f-f$ 跃迁发射相对强度在一定辐照剂量范围内随剂量增加而线性降低。KMgF₃:Eu²⁺有可能作为辐射剂量材料使用。

KMgF₃单晶属于简单立方晶系,空间群为O_h¹¹,量子化学计算结果表明,氟化镁钾晶体化合物中具有比较弱的晶场环境。Eu²⁺在KMgF₃中具有特殊的荧光光谱特征,除了在长波紫外区域有宽带发射之外,在短波紫外一侧(359.5nm)还有一个很强的锐线结构。实验结果证明,这种尖峰发射是来源于Eu²⁺的 $4f^7(^6p_{7/2}-^8s_{7/2})$ 跃迁^[2],其发射强度是温度的函数^[3]。最近我们在实验中还发现,KMgF₃中阳离子摩尔比改变以及引入不同卤离子也会强烈影响Eu²⁺的光谱性质^[4]。

为了探讨强辐射对Eu²⁺ $f-f$ 跃迁发射相对强度的影响,本文考察了Co⁶⁰ γ 射线对KMgF₃:Eu²⁺磷光体的辐照效应,并提出了KMgF₃:Eu²⁺作为辐射剂量材料应用的可能性。

有关工作未见文献报导。

实 验 部 分

(一) 原料及磷光体的合成

EuF₂、KMgF₃:Eu²⁺合成方法详见文献[5]。

(二) γ 辐照及退火

1. 利用本所Co⁶⁰源,选用不同剂量辐照样品放在封闭的玻璃管中。
2. 退火实验:经过辐照后的样品放于加盖石墨坩埚里于800℃氩(H₂)气流中退火2小时。氩(Ar)气氛保护下冷却至室温。

(三) 光谱与结构测试

1. 激发光谱、发射光谱利用“HITACHI”MPF-4型分光光度计测得。
2. 红外光谱是利用PE-599B完成。
3. 漫反射光谱是利用VSU₂-G紫外分光光度计测得,以MgO为对照基准。
4. X-射线衍射图用Y-2型和2028型X-射线粉末衍射仪完成。

结果与讨论

漫反射光谱表明,我们合成的 KMgF_3 多晶粉末在200-500nm波长范围内是光学透明的(图1—1),掺 $0.01M \text{Eu}^{2+}$ 之后观察到了与激发光谱对应的 Eu^{2+} 的吸收带(图1—2),文献[2]认为 Eu^{2+} 离子在 KMgF_3 中荧光光谱是由线状和带状发射构成的。它们分别来源于 Eu^{2+} 离子的 $f-f$ 和 $f-d$ 跃迁。

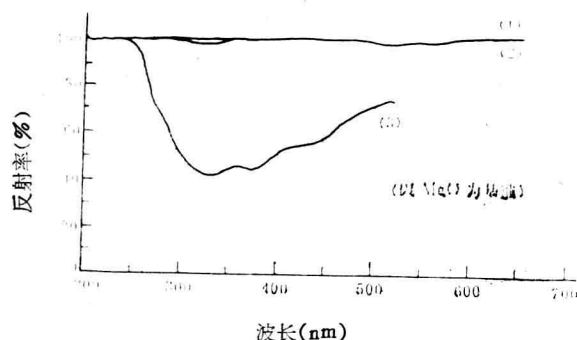


图1 KMgF_3 及 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的漫反射光谱

(1) KMgF_3 ; (2) $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}(0.01M)$;
(3) $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}(0.01M)$ 辐照(10^8R)

表1 $\text{Co}^{60} \gamma$ 辐照条件

样品编号	辐照剂量(R)
K_6-1	10^8
K_6-2	10^6
K_6-3	10^5
K_6-4	对照
$K_{11}-1$	10^8
$K_{11}-2$	10^7
$K_{11}-3$	10^6
$K_{11}-4$	10^5
$K_{11}-5$	10^3
$K_{11}-6$	10^2

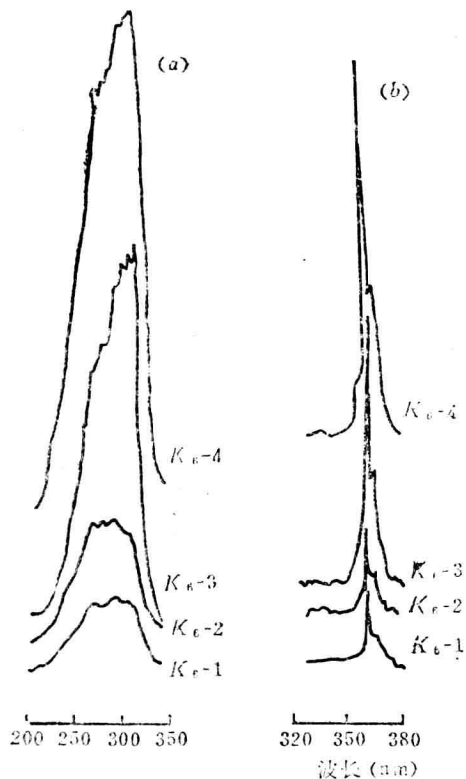


图2 几个辐照后样品激发光谱(a)与荧光光谱(b)

将各种不同编号的样品,按照表1所列条件用 $\text{Co}^{60} \gamma$ 射线加以辐照。结果发现,经 γ 辐照后的样品比原来样品松散而且粉体颜色由原来的白色变为棕色,并随辐照剂量增加,颜色逐渐加深。将同批辐照的样品分别紧压在已经校正过的铜质光谱测试槽中,在“HITACHI”MPF-4型分光光度计上测定激发光谱与荧光光谱。图2给出了几个典型剂量辐照后的激发光谱与荧光光谱。为了比较将相同条件下测得的对照样品的光谱图也画在图2上面。

由激发光谱谱线形状改变中可以看出,随着剂量增加 Eu^{2+} 离子 $5d$ 能级劈裂组分的强度分布有明显改变,特别是高剂量辐照后强度大大降低。但由激发光谱截止波长所算得的 $5d$ 能级下限能量却未见明显降低(仍为 30000cm^{-1})。由荧光光谱强度变化中看出, $f-f$ 跃迁360nm的发射强度随 γ 辐照剂量的增加,在较宽剂量范围内有规律地下降,并具有良好的线性关系(见图3),而峰值位置未见移动。

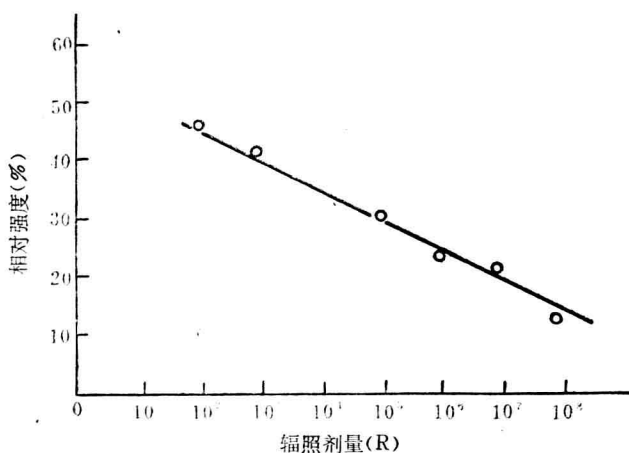


图3 相对强度随剂量的变化
(激发波长 312nm)

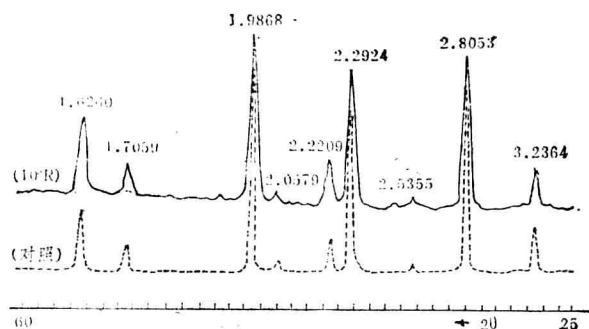


图4 辐照样品(实践)与对照样品(虚线)X-线衍射图

图4是10³R剂量辐照后的样品与未经辐照的对照样品的X-射线粉末衍射图的比较,结果表明,辐照后的衍射图与对照样品衍射图无明显区别。该图指标化计算结果其晶胞参数为 $a=3.988\text{ \AA}$,与文献¹结果一致。

图5是辐照样品与对照样品的红外光谱,从比较中看出,经强剂量辐照后的样品在所测波长范围内,没有新的吸收峰出现。似乎表明化合物没有严重的键型变化。

光谱强度的变化取决于各种跃迁几率(包括 $^6p_1-^8s_{7/2}$, $4f^65d-^8s_{7/2}$ 之间跃迁)以及 $d-f$ 能级间的能量差。因此可以推测, KMgF₃:Eu²⁺经 γ 辐照后可能在晶体中产生了某种色心、随辐照剂量增加,使360nm附近的吸收增强(图1—3)致使 $f-f$ 跃迁发射强度逐渐降低。而对结构中主要晶场环境影响并不显著,所以峰值位置、光谱结构未见改变。

为了考察色心形成的可能性,我们对辐照样品作了退火实验,将不同剂量的辐照样品,经2小时高温还原气氛退火,结果发现所测光谱的结构与强度完全恢复,与对照样品相同(图6)。

由于荧光强度与辐照剂量之间具有良好线性依赖关系,因此在高剂量范围内

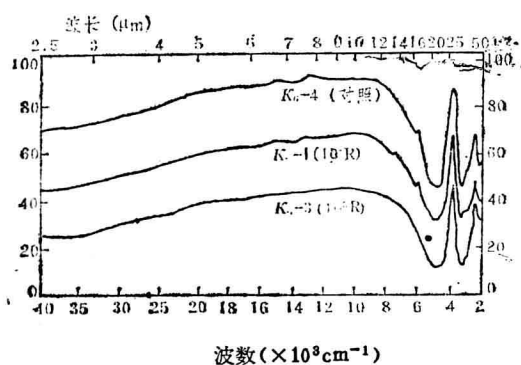
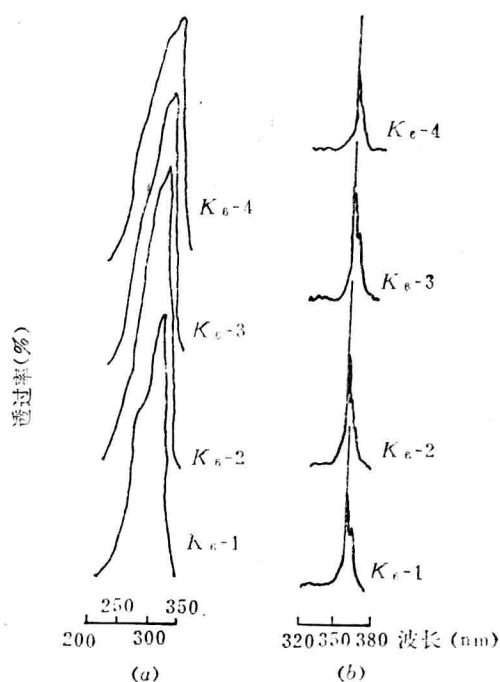
图5 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的红外光谱

图6 辐照样品经还原后的激发光谱(a)与荧光光谱(b)

$\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 有可能作为一种荧光辐射剂量材料加以应用。

结 语

考察了 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的 γ 辐照效应。 Eu^{2+} 的 $f-f$ 跃迁发射相对强度在较宽剂量范围内, 随 γ 辐照剂量的增加而线性降低。尖峰强度与辐照剂量的线性关系, 为 $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ 用作辐射剂量材料提供了可能性。

致谢: 王英杰、宋襄玉同志测定了红外光谱, 陈明玉和孙长英同志分别测定了 X -线衍射图及漫反射光谱, 王丛玉及薛可兴同志辐照了样品, 在此一并致谢。

参 考 资 料

- [1] Н. С. Альтшулер, Э. Х. Ивойлова, А. Л. Столов, Физ. Твёрдого Тела, Том. 15 Вып. 8, 2407 (1973).
- [2] R. A. Hewes and M. V. Hoffman *J. Luminescence* 3, 261 (1971).
- [3] J. L. Sommerdijk, P. Vries and A. Bril Philips, *J. Res.*, 33, 117--123 (1978).
- [4] 石春山, 叶泽人, 卢洪德, 苏锵, 发光与显示, 第三期, 54 (1982).
- [5] 石春山, 叶泽人, 卢洪德, 苏锵, 稀土, 第二期, 29 (1982).