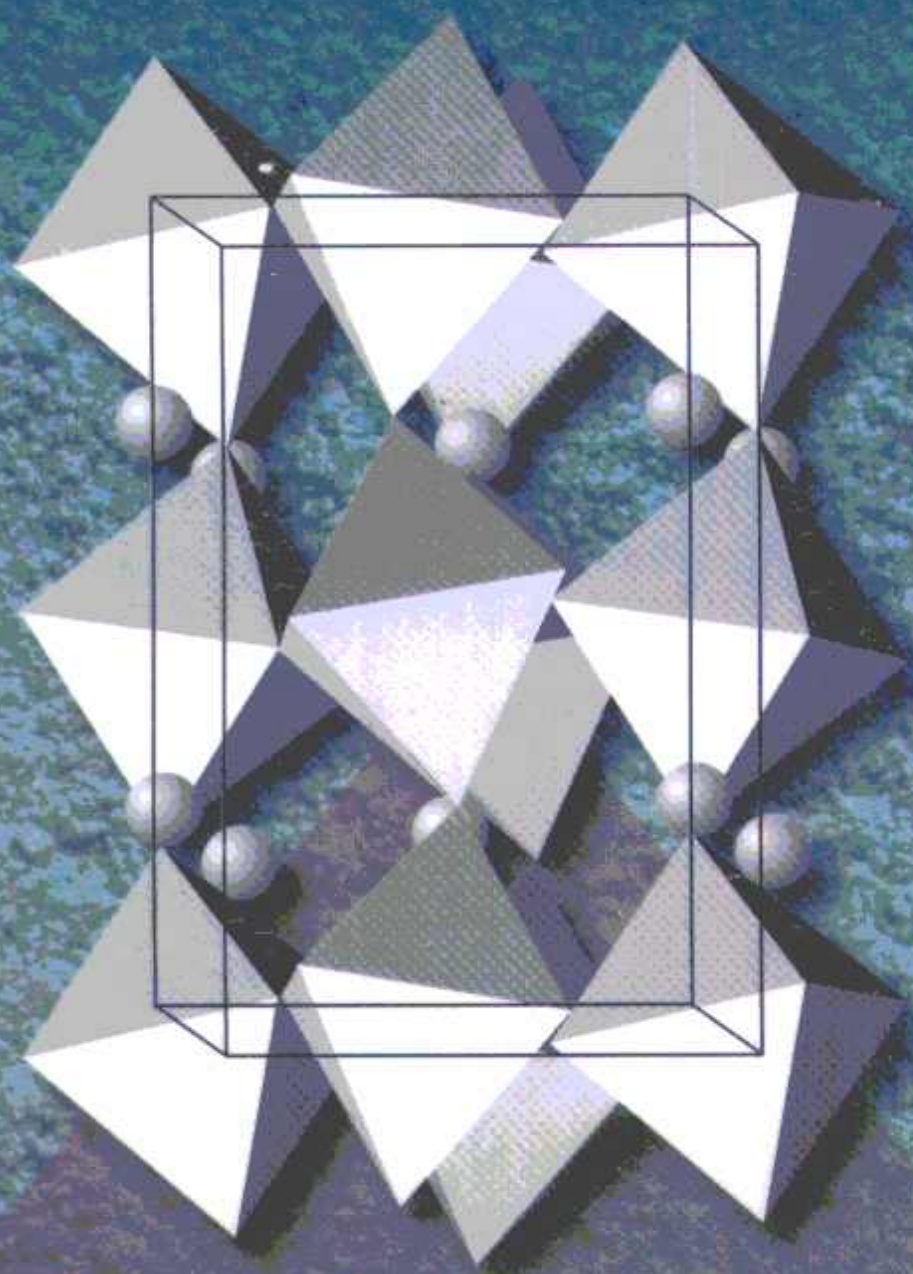


BIANJIAXITUDIANHUAWU
DE GUTIHUAXUE

变价稀土碘化物的固体化学

王世华 编著



图书在版编目(CIP)数据

变价稀土碘化物的固体化学/王世华编著. —北京:北京师范大学出版社, 2000. 8
ISBN 7-303-05231-3

I. 变… I. 王… II. 二价-稀土化合物: 碘化物-
固态化学 IV. 0613. 44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 02105 号

北京师范大学出版社出版发行

(北京新街口外大街 19 号 邮政编码: 100875)

出版人: 常汝吉

北京师范大学印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本: 850mm×1 168mm 1/32 印张: 10.5 字数: 256 千字

2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1~1000 定价: 14.00 元

前 言

稀土元素的研究已有二百年历史,而变价稀土的研究是在四价铈、二价铈在提取分离稀土中得到应用后,才认识到它的重要性。不同价态的稀土离子,具有截然不同的性质,从本世纪初才开始对变价稀土化合物进行研究。近几十年这方面的研究发展很快,现已发现除三价稀土外,四价、二价混合价化合物,原子簇化合物,金属型化合物都已发现,一价化合物也有报导,特别是二价化合物开发了一些应用。Eyring 等对高、低价氧化物进行了研究,并发现六价、八价的氧化铈。Guittard 等合成了二价和混合价态的硫、硒化合物。Spirlet 等研究了稀土氮族化合物,合成并研究了结构,同时发现一类富金属型化合物。低价稀土卤化物从 60 年代由 Corbett 等进行了二元化合物的合成及后来的原子簇化合物的合成和结构研究。Meyer 等合成了三元卤化物,并对它们的结构进行了分类。在应用上,发现变价稀土离子是光(发光、激光)、磁、电等的材料。但总体说来对变价稀土的研究还是很不够的,已开展的工作多局限于合成及晶体结构,其它性质研究得很少。仅就卤化物而言,碘化物、特别是三元和多元碘化物只有零星的工作。本书仅从 80 年代以来我们实验室对二价稀土碘化物的合成、性质(磁性、光谱、高压相与结构、稳定性、蒸气压)、属二元体系相图($\text{REI}_2\text{-Al}$)、生成

机理、价态测定及其在电光源上的应用和可能的应用前景作系统介绍。研究采用当今先进的技术和有效的方法,同国内外学者和国家实验室合作进行研究的结果(大部分材料已在国内外杂志上发表),并结合国内外的研究现状加以说明。用它引起科技工作者的兴趣,共同开展这方面的研究,以弥补国内外在这方面研究的空白,丰富稀土化学知识、完善镧系理论、开发应用我国得天独厚的稀土资源。

同时本书可作为固体化学学习的入门书籍,它以低价稀土碘化物为例,结合研究内容,对固体化学理论与研究方法进行了介绍,可作为大学生或研究生的参考书。

此书得以发表,作者在此向我的国内外合作者,我的18位研究生表示感谢。特别是研究生王梅天、徐敏、刘春生及我的家人在完成此书上花费了很多精力,在此深表谢意。

该书涉及面较广,可能有叙述不当之处,请读者提出指正。谢谢!

王世华 1999 年

绪 论

固体化学是一门综合性的科学,随着固体材料的应用和人工合成一系列具有特殊性能的固体材料而逐渐形成新的学科,它的发展推动了技术领域各个部门的发展。如半导体,激光材料,高温超导体,钕、铁、硼高强度磁体。它们的出现,吸引了物理、冶金、电子、材料工程、化学家们的重视。无机固体化学正作为人们极其关注的材料、能源、信息等发展的基础。固体化学研究范围广泛,确切的定义固体化学是很难的。一般认为固体化学是从化学角度出发研究固体物质的组成、结构、性质及其应用的科学。

固体化学的一个重要分支是变价稀土碘化物固体化学。稀土元素在化合物中,除了+3价外,在一定条件下它们还能形成+1、+2、+4价氧化态。低价稀土化合物的合成,必须在特殊条件下,而且只有在固态下才能稳定,因此开始研究的较晚。第一个被发现的是低价稀土元素 Sm^{2+} 。近几十年来,由于科学家们研究发现了许多低价稀土化合物具有光、电、磁学性质,有希望成为新材料,所以对低价稀土化合物的研究日益兴起。其中对卤化物研究的最多,硫化物、氧化物也已开展。而卤化物中又以氯化物和氟化物研究的较早,也较多,溴化物和碘化物的研究相对较晚。但已发现 Sm^{2+} 是很好的光谱烧孔材料, Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 在有机化学反应,电荷转移中都有实际的应用。对三元低价稀土碘化物固体化学的研究主要是从本世纪 80 年代开始,德国学者 G. Meyer 于 1980 年首先合成了 KSm_2I_5 ,随后又进行了含 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Dy^{2+} 、 Nd^{2+} 的各别的三元低价稀土碘化物的研究。他的工作主要在合成和结构方面。

本室自 80 年代以来,首先对低价稀土碘化物进行了系统的研

究,提出了固相反应的“一步合成法”,运用此方法合成了一系列二元、三元及多元稀土碘化物,并对其结构、价态、磁性、荧光、蒸气压及赧二元体系相图进行了研究,并将其应用于实际。现已用三元低价稀土碘化物 $AREI_3$ 作为填充材料制成了 400 W 的 RA-1 型稀土卤化物灯,用在胶印晒版上具有良好效果,并获国家专利。低价稀土碘化物由于它们低价的不稳定性和碘化物的易吸水性,所以合成及其性质的研究皆需采用在无水无氧的真空条件下,并需要在特殊的容器中进行。研究其新的合成方法(简单有效)、组成、化学性质、物理性质(光、电、磁)、物理化学性质(相、相变、相图)、晶体结构、电子结构和物质内部的能量状态等,为镧系理论和新材料的开发利用提供重要数据。

无机固体化学的研究方法一般步骤:

1. 制备所需物质 采用各种简单、有效的方法提取所研究的物质或合成预先设计好的具有某种特殊性能的物质。

2. 认识性质 微观性质研究:对所研究物质进行组成、结构、状态等测定。宏观性质研究:对所得物质进行光、磁、电等性质的测定。将所得数据进行分析,找出其组成、结构和性质的相互关系。

对于无机物可分为两大类:分子型,非分子型。如果是分子型,不论它是固体、液体或气体,鉴定工作常常用若干光谱方法和化学分析的综合方法来完成。如果物质是非分子型的晶体,对非分子型物质“结构”一词具有全新的含义,为了对一种固体进行很好的鉴定需要掌握以下事实:

1. 固体的形式:它是单晶、多晶,还是非晶,晶粒的数目、大小、形状和分布如何。

2. 晶体的结构鉴定工作常常用 X 射线粉末衍射和 X 射线单晶结构分析来完成。在这种情况下可以得到有关分子堆积成晶体的方式的信息。

3. 存在的晶体缺陷:它们的性质、数目和分布。

除此固体化学也常用模型法,即对某一具体物理化学过程在前人工作的基础上,在实验结果和对这些结果的总结、分析、判断的基础上,提出一个假设的微观模型,再根据这个模型进行必要的计算,将计算结果再和实际情况对照,从而判断该模型是否正确。模型法在推动近代理论与实际的发展起了很大的作用,这种方法在研究化合物的生成机理、结构的测定等都有广泛的应用。

所以对非分子型晶体物质的研究是很复杂的问题,需要很多先进的新技术,以揭示它们的结构与性质的关系。为了研究非分子型晶体物质,首先在下一章对晶体的基本知识作简单的介绍。

第一章

结晶学的基本概念

无机固体中存在晶体与非晶体,为了研究晶体的结构必须对晶体的基本性质有一定的了解。晶体有多晶体和单晶体,在合成的过程中一般得到的是多晶体,它是由许多小单晶体混合而成。晶体一般表现为均匀的,各向异性的物体,而且晶体在形成的过程中能自发地发展出具有晶面、晶棱等多面体外形,这反映了晶体内部的点阵式结构。晶体内部的原子、离子或分子具有一定的排列方式。下面简述如下:

1. 点阵

1.1 点阵:一组按连接其中任何两点的向量进行平移后而能复原的点,称为点阵(即具有周期性)。

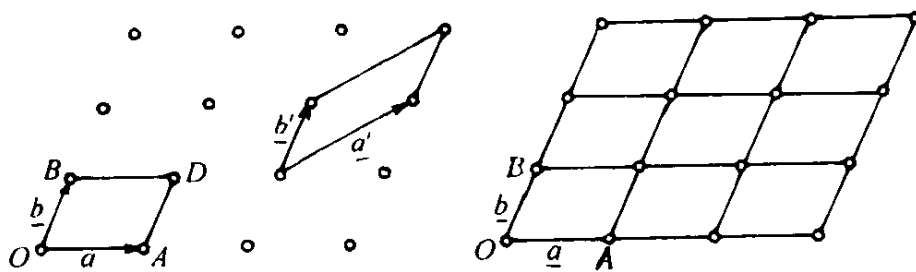
1.2 直线点阵:各点分布在同一直线上的点阵称为直线点阵,它为一无限的等周期的点列。

1.3 平面点阵:各点分布在同一平面中称为平面点阵,它可分解为平行的直线点阵,并可划分成并置的平行四边形单位,而点阵中各点都位于各平行四边形的顶点处。

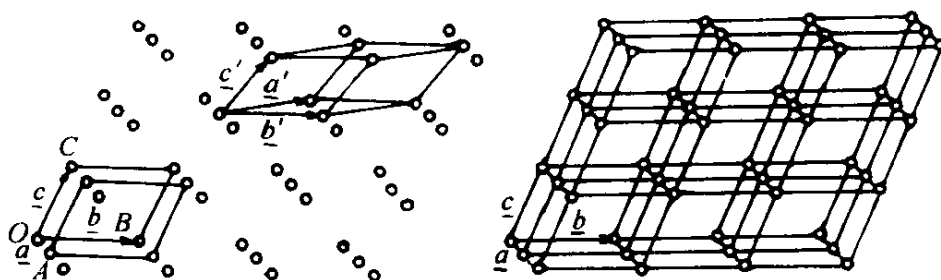
1.4 空间点阵:分布在空间,可分解为一组平行的平面点阵,也可划分成并置的平行六面体单位,而点阵中各点都位于各平行六面体的顶点处。在平行四边形单位和平行六面体单位中,除素单位外还可以有复单位,即中间带心的单位,见图 1-1。



(a) 直线点阵



(b) 平面点阵与平面格子



(c) 空间点阵与空间格子

图 1-1

2. 点阵结构

任一个几何图形经平移能复原,这种几何图形叫点阵结构。能使一点阵结构复原的全部平移形成一个平移群,称为该结构的平移群。点阵结构也分直线点阵结构、平面点阵结构和空间点阵结构。点阵结构中被平移重复的东西称为结构基元。点阵结构与点阵一一对应,只要在点阵结构中每个等同部分(结构基元)中抽出一个相当的点,即得点阵。反之在点阵中的结点上放置结构基元,即产生点阵结构。和点阵一样,点阵结构的特点是周期性。晶体结构是点阵结构,因此晶体最大特点是内部空间点阵形成的周期性。

重复的粒子为原子、分子、离子及它们组合构成的结构基元。

综上所述,点阵概念就是从晶体结构中抽象出来的概念,用它来反映晶体内部结构的规律性。

在多晶衍射中晶体一般在 $10\sim 100\mu\text{m}$ 即 $10^6\sim 10^7\text{Å}$ 。晶体内部的周期一般在 10Å , 描述晶体点阵平移群在 $10^5\sim 10^6\text{Å}$ 数量级,因此可以把晶体看成是无限的。由于晶体结构具有周期性的特点,只需取一个单位晶胞来讨论晶体的结构就可代表晶体全貌。我们将晶体中取的单位叫晶胞,整个晶体按晶胞 $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ 三个方向周期性重复着,只要知道了 a 、 b 、 c 及其间夹角,又知道一个晶胞内各原子的分布,则整个晶体结构就清楚了。

3. 对称性

具有对称性的图形是一个能经过一种以上不改变其中任何两点间距离的动作后,能使图形复原。能使一个对称图形复原的每一种动作,称为它的对称动作。图形的全部对称动作形成对称动作群,对称动作群中包括的对称动作的种数,称为它的对称性的阶次。阶次为 n 的对称动作图形,必须由 n 个周围相同的部分组成。简单的对称动作包括有旋转($L(\alpha)$)、反映(M)、倒反(I) 和平移(T) 等动作。

3.1 旋转($L(\alpha)$):绕 L 轴旋转 α 的动作, α 为基转角,在晶体的对称性定律中确定旋转轴的轴次有 1、2、3、4、6,即对称图形绕一定的轴,旋转一定的角度可以复原,对一次旋转轴即 $L(360)=1$,只有一个主动作可以复原,二次轴为 $(L(180))^2$,旋转 180° 再旋转 180° 图形完全恢复原状。三次轴 $(L(120))$, $(L(120))^2$, $(L(120))^3$,此三种动作都可使图形复原。同理四次轴为 $(L(90))$, $(L(90))^2$, $(L(90))^3$, $(L(90))^4$ 。六次轴为 $(L(60))$, $(L(60))^2$ $(L(60))^6$ 。由以上可知基转角和轴次有以下关系: $\alpha=2\pi/n$ 或 $n=2\pi/\alpha$ 。如 $6=2\pi/\alpha$, $\alpha=60^\circ$,如图 1-2 具有三重旋转轴的对称图形。

3.2 反映:图 1-3 示出的对称图形中可以找到称为镜面 m 的平面,通过 m 将部分 1 反映为其镜象,得到部分 2,然后将 2 反映为其镜象 1 图形复原。这样的图形系由互为镜象而又不能叠合的部分组成。具有镜面的对称动作群,包含有 $M; M^2=1$ 两种对称动作。

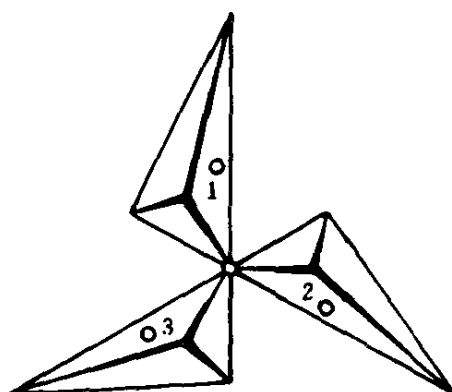


图 1-2 具有三重旋转轴的对称图形

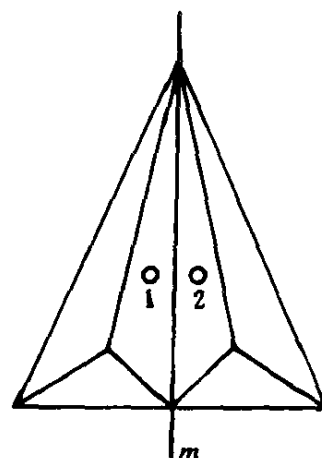


图 1-3 具有镜面的对称图形

3.3 倒反:图 1-4 指出的对称图形中可找到一点 O ,则任何一对相当点的连接线必通过 O ,且与 O 等距离。图形中的两个组成部分 1 和 2 是两个对映图形,这样的图形是中心对称的图形,相应的对称动作是倒反动作,图形经倒反复原。对称动作群中具有 I, I' 两种动作。

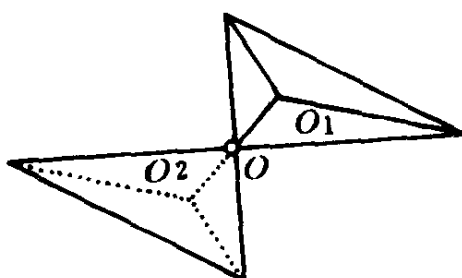


图 1-4 具有倒反的对称图形

3.4 平移: 一个直线点阵图形应是无限的, 图形可为动作 $(T(a))^m = T(ma)$ 所复原。在此 m 为任意整数, 包括正、负、零在内。图形由无数可叠合的部分组成。

除以上四种简单动作外, 还有以下三种复合动作, 如螺旋旋转、滑移反映、旋转倒反, 这些动作都不会改变图形中任何二点间的距离。

3.5 螺旋旋转 $L(\pi) T(t)$: 此动作当经过旋转后图形不能复原必须跟着进行平移 $T(t)$, 见图 1-5。能使图形复原的对称动作群为 $L(\pi)T(t), (L(\pi)T(t))^2 = T(2t) \dots (L\pi)T(t)^3 = L(\pi)T(3t)$ 。其中包括一个素平移 $2t$ 的平移群, 这样的图形一定是无限的点阵结构。

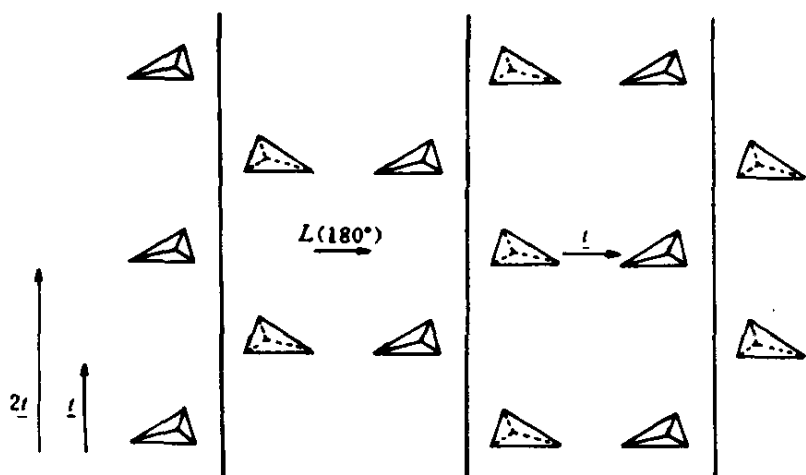


图 1-5 具有二重螺旋轴的对称图形

3.6 滑移反映 MT : 图 1-6 示出一种能为滑移反映动作复原的图形, 图形进行反映动作 M 后, 并未复原而接着进行平移 $T(t)$ 后复原。能使这图形复原的对称动作群为 $MT(t), (MT(t))^2 = T(2t); (MT(t))^3 = MT(3t) \dots$, 其中包括一个素平移为 $2t$ 的平移群。显然, 这样的图形一定是无限的点阵结构。

3.7 旋转倒反 $L(\alpha)I$: 倒反 I 的中心必在旋转轴的轴上,

图 1-7 给出一种能为旋转倒反动作复原的图形。图形在进行旋转后并未复原,接着按中心进行倒反动作 I 后图形即被复原。能使这图形复原的对称动作群为 $L((\pi/2)I)$, $[L((\pi/2)I)]^2=L(\pi)$, $[L((\pi/2)I)]^3=L(3\pi/2)I$, $[L((\pi/2)I)]^4=1$, 四种动作。

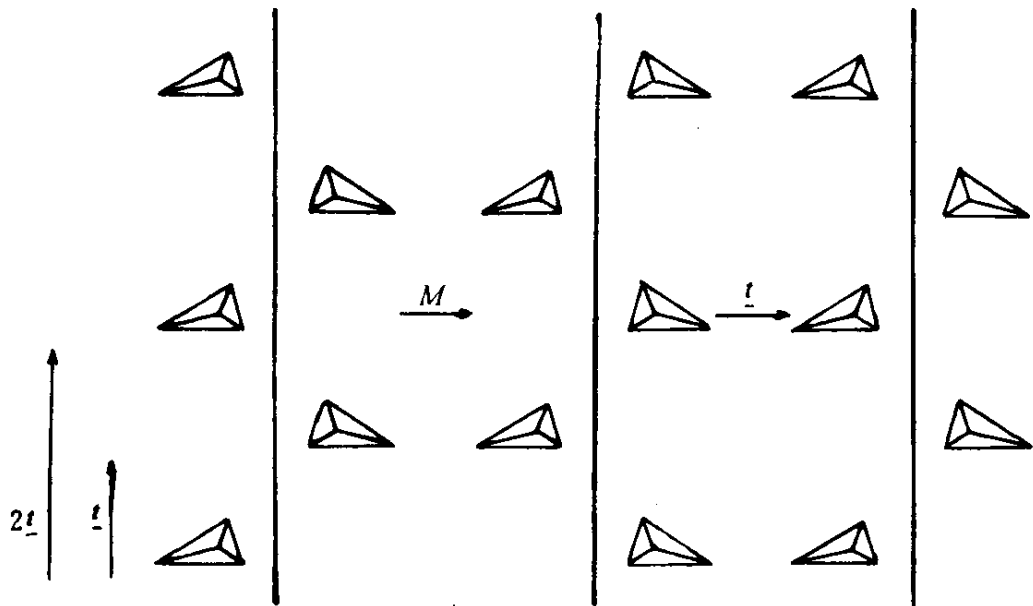


图 1-6 具有滑移面的对称图形

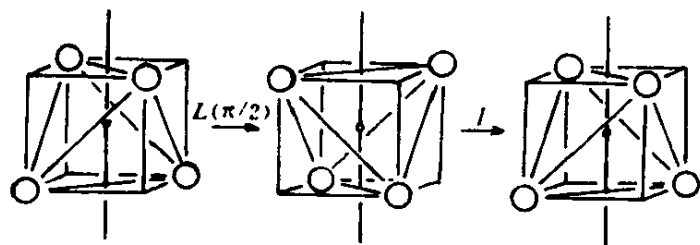


图 1-7 具有四重反轴的对称图形

以上叙述可总结在下表 1-1 内。在空间点阵结构中,对称元素需和点阵紧密配合,任何旋转轴、螺旋轴和反轴必和点阵中的一组平面点阵垂直,而和一组直线点阵平行。同理任何滑移面和镜面必

和点阵中一组平面点阵平行和一组直线点阵垂直。

表 1-1 各种对称动作

对称动作	动作特点	对称元素	对称动作群	阶次
旋转 $L(\alpha)$	点动作	旋转轴	$[L(2\pi/n)] \cdots [L(2\pi/n)]^{n-1}$	n
反映 M	点动作	镜面	$1, M$	2
倒反 I	点动作	对称中心	$1, I$	2
旋转倒反 $L(\alpha)I$	点动作	反轴	$1, [L(2(\pi/n)I)] \cdots [L(2(\pi/n)I)]^{n-1}$	$n(n \text{ 为偶数})$
			$1, [L(2(\pi/n)I)] \cdots [L(2(\pi/n)I)]^{2n-1}$	$2n(n \text{ 为偶数})$
螺旋旋转 $L(\alpha)T$	空间动作	螺旋轴	$1, [L(2(\pi/n)T(t))]^{\pm 1} \cdots [L(2(\pi/n)T(t))]^{\pm 2}$	∞
滑移反映 MT	空间动作	滑移面	$1, [MT(t)]^{\pm 1}, [MT(t)]^{\pm 2}$	∞
平移 T	空间动作	点阵	$ma + nb + pc$	∞

4. 晶面的表示法

对每种晶体来说都可找到一套称为晶轴的坐标轴系,从而使晶体上每个晶面在这三个晶轴上的倒易截数成简单的互质整数之比,即 $h:k:l$,这一规律性称为有理指数定律。整数 h,k,l 称为晶面指数符号, (hkl) 称为晶面的记号。有理指数定律突出地反映了晶体的点阵式构造。

设晶体的晶胞系由向量 a,b,c 所规定,现以点阵点 O 为原点,向量 a,b,c 为三个坐标轴,而某一平面点阵的平面在三个坐标轴上的截点 A,B,C 如图 1-8 所示。在图中,这个平面的截长 OA,OB,OC ,截数为 $OA/a = 1, OB/b = 2, OC/c = 1$,而倒易截数为 $a/OA = 1, b/OB = 1/2, c/OC = 1$,设在上述平面点阵中有一点阵点为 p ,并设

$$Op = xa + yb + zc$$

在此 p 点的坐标 x,y,z 必为有理数,且应满足平面方程:

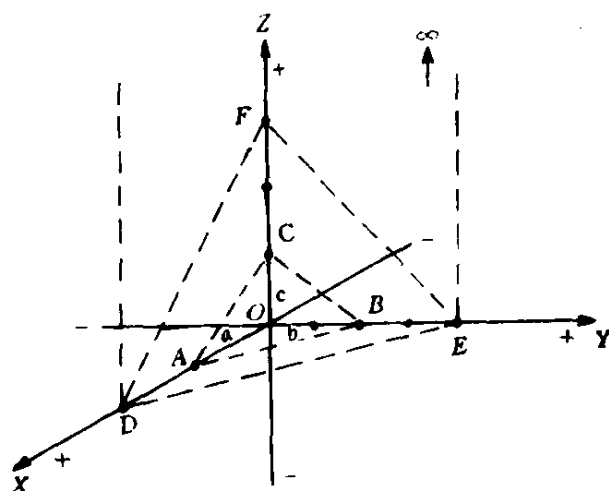


图 1-8 有理指数定律(晶面表示法)

$$a/OA \ x + b/OB \ y + c/OC \ z = 1$$

在上式中,平面上点阵点的坐标 x, y, z 即为有理数,倒易截数 a/OA 、 b/OB 、 c/OB 就不能不是有理数,这三个倒易截数即为有理数,它们之比必可约为三个互质的整数比,即 $h : k : l = 2 : 1 : 2$,这样的三个互质整数可以代表上述平面点阵所属的平面点阵组,一般用符号 (hkl) 即 (212) 表示这一组平面点阵。 h, k, l 称为 Miller 指数。表 1-2 表示出不同平面点阵的不同截数和 Miller 指数的关系。当从原点 O 出发向负方向延伸,晶面与晶轴在负方向相截时,其截距为负值,这个晶面的 Miller 指数为负值,如 Oa 为负值, Ob, Oc 为正值,则表示为 hkl 即 TOO 。

表 1-2 平面点阵的不同截数和 Miller 指数的关系

平面格子	x	y	z 截数	Miller 指数
ABC	$1a$	$2b$	$1c$	(212)
DEF	$2a$	$4b$	$3c$	(634)
$DE\infty$	$2a$	$4b$	∞	(210)

由于六角晶系的晶体中晶面的取法习惯上与其它晶系不同,

为了明显地反映出六次轴而采用另外一种系统,采用四个晶轴 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 轴,三个 a 轴同在一个平面上,其夹角各为 120° , c 轴与这三个水平面垂直。依照晶面表示法,表示各晶面的指数。用这种四轴系统方法求得六个柱面的指数,分别为 $(10\bar{1}0)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(1\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}010)$,这新指数称为密勒-布喇菲指数,一般常用 $hkil$ 字母表示。而且这四个数之间存在 $h+k=-i$ 的关系,也有的书上用 h, k, l 表示。六角晶体晶面指数表示见图 1-9。

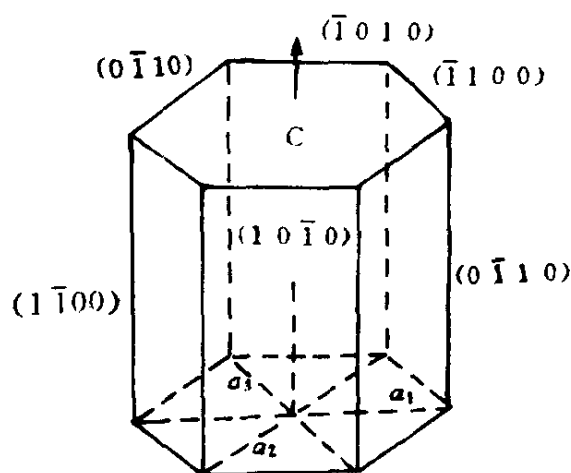


图 1-9 六角晶体晶面指数

图 1-10 为用倒易截数即密勒指数表示的晶面间的关系。晶体上每个晶面一般为原子或原子团按晶体点阵中,间距较大的平面点阵铺成的平面。而这样的平面点阵一般具有较为简单的 Miller 指数。从图 1-10 可以看到 Miller 指数越简单,其点阵点的密度就越大。晶体生长就是在点阵点密度较大的面上一层层生长上去的,因此晶体外型的晶面都是 Miller 指数最简单的面,这些晶面与内部的点阵面平行。而且平面点阵的间距随其 Miller 指数的上升而递减。由于把与某一轴平行的指数定为零,可看出密勒指数的优越性。

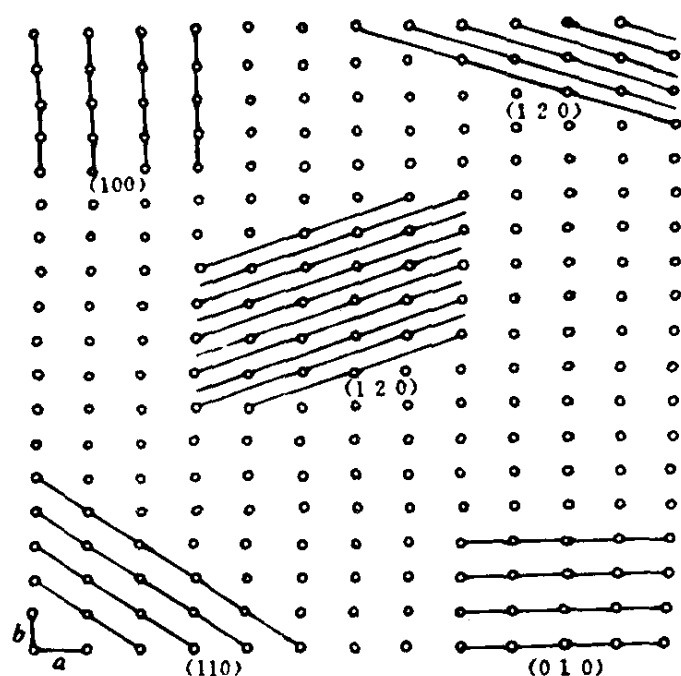


图 1-10 密勒指数与晶面间距的关系

5. 晶体的点群、晶系和空间群

5.1 晶体的 32 个点群

在晶体的多面体外形中能够反映出来的对称元素有对称中心、镜面、轴次 $n = 1, 2, 3, 4, 6$, 的旋转轴和反轴。这些对称元素的对称动作都是点动作(对称动作中都有一点不动), 在晶体的多面体外形中, 可以只有一个对称元素, 如图 1-11 上方的两个晶体就是这样。但也可以像图 1-11 下方的两个晶体, 具有一个以上的对称元素。在后者的场合下, 各个对称元素一定会通过一个公共点。(如不相交, 则会成为点阵式的图形, 如两个镜面不相交而互相平行时, 就成为点阵式图形)。在晶体的多面体外形中存在的对称元素系总共有 32 种, 它们称为晶体的 32 个点群的对称元素系, 每一点群代表晶体的一种对称类型。

图 1-11 示出若干种晶体的多面体外形及其对称元素系, 晶体