

УДК 543.42

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. СЕМИН, А. К. МОСКАЛЕВ, В. И. ПАХОМОВ,
Е. М. МИХАЙЛОВА, Е. Е. ВИНОГРАДОВ, Л. А. АЗАРОВА

СПЕКТРЫ Я.К.Р. НЕКОТОРЫХ ИОДАТОВ И ИХ СООТВЕТСТВИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ ДАННЫМ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 22 XII 1972)

Кристаллические структуры простых и смешанных иодатов изучались рядом авторов (¹⁻⁹). Ядерным квадрупольным резонансом эти соединения впервые изучал Герлах (¹⁰), а позднее — авторы работ (¹¹⁻¹³).

Нами изучены при 77° К спектры я.к.р. J^{127} ряда простых и смешанных иодатов. Данные по простым иодатам хорошо согласуются с ранее опубликованными. Спектры я.к.р. смешанных иодатов публикуются впервые. В табл. 1 представлены: частоты я.к.р. при 77° К, константы квадрупольной связи (e^2Qq_{zz}), параметры симметрии (η), симметрия кристаллов и числа структурно неэквивалентных положений (n) атома иода, взятых из рентгеновских данных.

В ряду иодатов первой группы (Li, Na, K, Rb и Cs) наблюдается последовательное уменьшение e^2Qq_{zz} от LiIO_3 к CsJO_3 . Поскольку вклад атомов кислорода в константу квадрупольной связи на ядрах иода остается почти постоянным, это указывает на уменьшение ионного вклада металла на e^2Qq_{zz} иода. Для всех этих соединений имеется соответствие между числом структурно неэквивалентных положений атома иода и спектром я.к.р.

В J_2O_3 наблюдалось для J^{127} три линии я.к.р. разной интенсивности, однако в структуре J_2O_3 (¹) имеется только два неэквивалентных положения атомов иода. Одна из линий ($\eta = 48,8\%$), по-видимому, наблюдается от искаженной примесными атомами водорода конфигурации. На это указывает и слабая интенсивность сигнала с отношением сигнал — шум порядка 3.

В соединении $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ наблюдалось шесть линий я.к.р. перехода ($1/2 - 3/2$) для J^{127} почти равной интенсивности. Количество линий соответствует общим положениям работы (⁸). Из спектра я.к.р. следует, что пространственная группа кристалла $P4$. Стоит отметить, что верхняя линия перехода ($1/2 - 3/2$) в этом соединении лежит выше, чем частота я.к.р. J^{127} в HJO_3 . В $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{LiJO}_3$ имеется прямая связь спектра я.к.р. с нашими рентгенографическими данными (табл. 1), указывающими на три неэквивалентные позиции атомов иода в структуре, аналогичная картина наблюдается в $\text{RbJO}_3 \cdot 2\text{LiJO}_3$.

Интерес представляет соединение $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$, которое при 77° К имеет пять линий с отношением интенсивностей 6 : 2 : 2 : 3 : 3. Однако из данных работы (⁹) следует наличие четырех неэквивалентных групп атомов иода, из шестнадцати содержащихся в элементарной ячейке. В этом случае в спектре я.к.р. должны наблюдаться четыре равно интенсивные линии. Специально проведенный нами химический анализ показал, что молярный состав соединения отвечает соотношению KJO_3 к HJO_3 как 1 : 1. По-видимому, требуется дополнительное изучение причины несоответствия спектра я.к.р. и опубликованной структуры кристалла.

Таблица 1

Соединение	$\nu (1/2 \rightarrow 3/2)$, МГц	$\nu (3/2 \rightarrow 5/2)$, МГц	e^2Qq_{zz} , МГц	τ , %	Симметрия	n
J_2O_5	210,30	318,49	1112,7	52,1	Монокл. $P2_1/c$	2
	203,08	316,32	1099,6	48,8		
	177,96	308,10	1052,2	35,3	Ромб.	1
NH_4JO_3	150,475	300,750	1002,6	2,2	$Pna2_1$	
					Ромб.	1
$\alpha-HJO_3$	203,12	330,84	1141,0	43,4	$P2_12_12_1$	
					Гекс.	1
$LiJO_3$	153,537	307,074	1023,58	0	$P6_3$	
					Тетр.	1
	153,629	306,726	1022,71	3,6	$P4_2/n$	
					Ромб.	1
$NaJO_3$	151,438	300,475	1002,82	7,9	$Pbnm$	
					Трикл.	4
KJO_3	150,046	299,925	999,83	2,1	$I1$	
	149,943	299,475	998,45	3,3		
	149,256	298,350	994,58	2,1		
	149,188	298,200	994,10	2,1	Псевдокуб.	1
$RbJO_3$	148,750	297,425	991,46	1,4	$R3m$	
					Псевдокуб.	1
$CsJO_3$	146,912	293,750	979,21	1,4	Монокл.	3
$KJO_3 \cdot 2LiJO_3$	156,788	312,60	1042,51	4,9	$P2_1/a$	
	155,588	308,428	1029,53	8,3	$a = 12,02$	
	155,226	305,74	1021,56	11,0	$b = 12,23$	
					$c = 8,41$	
					$\beta \approx 120^\circ$	
					—	—
$RbJO_3 \cdot 2LiJO_3$	155,721	310,710	1036,09	4,3		
	155,088	307,340	1025,98	8,4		
	154,467	304,320	1016,83	10,8	Монокл.	4
$KJO_3 \cdot HJO_3$	165,634	—	—	—	$P2_1/c$	
	164,754	—	—	—		
	158,116	—	—	—		
	157,906	—	—	—		
$KJO_3 \cdot 2HJO_3$	153,498	—	—	—		
	204,470	336,12	1157,42	42,2	Трикл.	—
	181,426	324,45	1102,07	30,7	$P1$	
	178,720	319,26	1083,91	30,9		
	161,116	312,48	1046,68	15,6		
	156,976	310,20	1035,95	9,7		
	156,355	309,18	1032,45	9,4		
59% $LiJO_3$	204,284	—	—	—	—	—
24% KJO_3	181,424	—	—	—		
18% HJO_3	160,564	—	—	—		
	156,976	—	—	—		
	156,780	—	—	—		
	156,390	—	—	—		
	155,575	—	—	—		
	155,220	—	—	—		
	153,660	—	—	—		

Нами также исследовался состав 18% HfO_3 , 24% KfO_3 и 59% LiF . Спектр его состоит из набора линий, отвечающих сумме спектров $\text{KfO}_3 \cdot 2\text{LiF}$ и $\text{KfO}_3 \cdot 2\text{HfO}_3$. Имеется также остаточная линия от LiF .

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 I 1973

Институт общей и неорганической химии
им. П. С. Курпатова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Selti, A. Kjekshus, *Acta chem. scand.*, **24**, 1912 (1970). ² M. T. Rogers, L. Helmgolz, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 278 (1941); A. F. Wells, *Acta crystallogr.*, **2**, 128 (1949). ³ E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta crystallogr.*, **A25**, Suppl. 53, 37 (1969); G. R. Crane, J. G. Bergeman, A. M. Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 655 (1969). ⁴ A. Rosenzweig, B. Morosin, *Acta crystallogr.*, **20**, 758 (1966); J. L. de Boer, F. van Boltstijn et al., *ibid.*, **21**, 841 (1966); J. Liebertz, *Zs. Phys. Chem., N.F.*, **67**, 94 (1969). ⁵ C. H. Gillavry, C. L. Pantaleon Van Eck, *Res. trav. chim., Pays — Bas*, **62**, 729 (1943); J. Naray-Szabo, J. Neugebauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1280 (1947). ⁶ А. А. Филимонов, Л. Г. Ломова и др., *Кристаллография*, **10**, 255 (1965). ⁷ И. С. Рез, В. И. Пахомов и др., *Вопр. радиоэлектроники, Сер. Детали и компоненты*, в. 7, 85 (1961). N. W. Alcock, *Acta crystallogr.*, **B28**, 2783 (1972). ⁸ de Wolff, *Tech. Phys. Dienst., Delft, Holland*, 243 (1950). ⁹ L. Y. Y. Chan, F. W. B. Einstein, *Acta crystallogr.*, **B27**, 2287 (1971); L. Y. Y. Chan, F. W. B. Einstein, *Canad. J. Chem.*, **49**, 468 (1971). ¹⁰ F. Herlach, *Helv. phys. acta*, **34**, 305 (1961). ¹¹ Б. Г. Игнатов, А. Л. Александров и др., *Зав. лаб.*, **4**, 432 (1972). ¹² Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, *Применение ЯКР в химии*, Л., 1972. ¹³ Т. Г. Баличева, В. С. Гречишкин и др., *ЖНХ*, **17**, № 3, 605 (1972).