

Н. И. СМЕРНОВ, А. Ф. ВОЛКОВ

**ОБНАРУЖЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ДИГИДРАТЕ
ХЛОРАТА ЛАНТАНА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО
РЕЗОНАНСА ^{35}Cl**

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 29 III 1974)

До настоящего времени методом ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.) достаточно подробно были исследованы хлораты лишь одно- и двухвалентных металлов. Подробная библиография по этим работам до 1970 г. приведена в книге (1). Сведения по я.к.р. ^{35}Cl в хлоратах трехвалентных металлов ограничиваются данными по частотам я.к.р. в $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ga}(\text{ClO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при 77 и 298° К, приведенными в работе (2). Исследование я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляло интерес

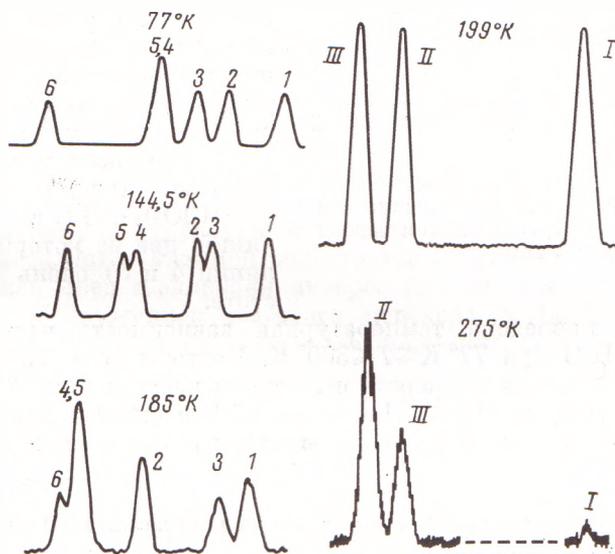


Рис. 1. Спектры я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

в связи с тем, что такие исследования галогенатов лантанидов не проводились. Учитывая отсутствие каких-либо данных по структуре дигидрата хлората лантана, результаты измерений я.к.р. могли дать некоторые сведения о симметрии структуры этого соединения и, возможно, выявить другие представляющие интерес особенности.

Мы использовали в работе поликристаллический образец дигидрата хлората лантана, выпускаемого отечественной промышленностью (МРТУ 6-09-6264-69). Количество кристаллизационной воды контролировалось термическим обезвоживанием в вакууме. Спектры я.к.р. были получены на спектрометре я.к.р. ИС-3. Температурную зависимость частот я.к.р. исследовали в диапазоне 77—300° К. Точность определения температуры образца составляла 1° К.

На рис. 1 приведены спектры я.к.р. ^{35}Cl в дигидрате хлората лантана при 77; 144,5; 185; 199 и 275° К. Частоты линий этих спектров приведены в табл. 1. На этом рисунке и в таблице линии спектров при $T < 190^\circ \text{К}$ обозначены арабскими цифрами в порядке возрастания частот при 77° К, а при $T > 190^\circ \text{К}$ — римскими цифрами в порядке возрастания частот при 199° К. Мы будем придерживаться таких обозначений и в дальнейшем.

При 77° К спектр состоит из 5 линий, 4 из которых имеют одинаковую, а одна — удвоенную интегральную интенсивность. Нам не удалось

разрешить этот сдвоенный пик даже при самом медленном прохождении сигнала. Однако имеются два обстоятельства, позволяющие предположить, что этот сигнал складывается из двух пиков, несколько сдвинутых по частоте. На экране осциллографа отчетливо видны низкочастотные биения этого сигнала, что происходит при наложении двух пиков, слабо различающихся по частоте. По частоте биений можно оценить разницу частот резонансов, составляющих большой сигнал; эта разница приблизительно равна 20 кгц. Завышенная по сравнению с другими ширина большого сигнала также указывает на то, что составляющие его два пика имеют разную частоту. Таким образом, можно утверждать, что при 77° К спектр я.к.р. в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоит из шести линий, две из которых (а именно, линии 4 и 5) очень близки по частоте.

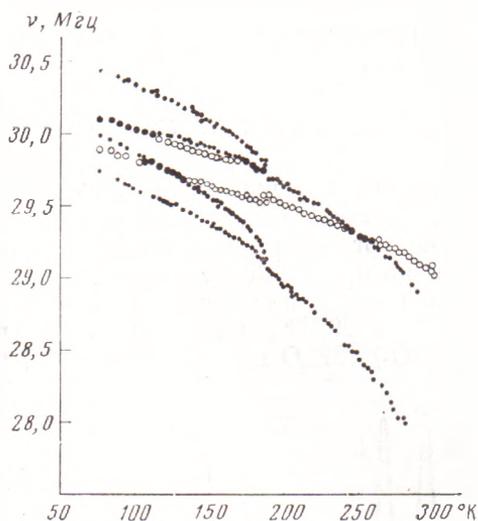


Рис. 2. Температурная зависимость частот я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Большие черные точки соответствуют частотам сдвоенных линий

На рис. 2 приведена температурная зависимость частот я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $77^\circ \text{К} \leq T \leq 300^\circ \text{К}$. Частоты всех сигналов уменьшаются с увеличением температуры, причем частота пика 3 уменьшается существенно быстрее, чем 2. Последнее обстоятельство приводит к тому, что при $T \sim 118^\circ \text{К}$ пики 2 и 3 сливаются в единый сигнал, имеющий при

Таблица 1

Частоты я.к.р. ^{35}Cl в дигидрате хлората лантана (Мгц)

№ линии	77° К	144,5° К	185° К	№ линии	199° К	275° К
1	29,74	29,41	29,14	I	28,97	28,09
2	29,89	29,66	29,53	II	29,52	29,21
3	29,98	29,61	29,24	III	29,65	29,11
4	30,09	29,87	29,81			
5	30,09	29,93	29,81			
6	30,43	30,11	29,83			

118° К удвоенную амплитуду и равную с одиночными пиками ширину. При $T > 118^\circ \text{К}$ пики 2 и 3 снова расходятся. Общий ход температурной зависимости частот этих сигналов убеждает в том, что при 118° К происходит просто пересечение сигналов 2 и 3, т. е. при $T > 118^\circ \text{К}$ сигнал 2 имеет большую частоту.

При $120^{\circ}\text{K} < T < 180^{\circ}\text{K}$ пик 4–5 разрешается. На рис. 1 приводится спектр при $144,5^{\circ}\text{K}$. При этой температуре спектр состоит из 6 отдельных линий, причем в этом спектре пик 2 имеет частоту более высокую, чем пик 3. При $T \geq 180^{\circ}\text{K}$ линии 4 и 5 снова сближаются, давая единый неразрешаемый сигнал (см. спектр при 185°K на рис. 1).

При 190°K спектр я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ резко меняется. Из приведенной на рис. 2 температурной зависимости частот я.к.р. видно, что при этой температуре скачком меняются частоты я.к.р. и мультиплетность спектра. При $T > 190^{\circ}\text{K}$ спектр состоит из трех линий. На рис. 1 приведен спектр я.к.р. при 199°K . Все три линии спектра имеют одинаковую интенсивность. Частоты я.к.р. при $T > 190^{\circ}\text{K}$ уменьшаются с ростом температуры, причем частота сигнала III уменьшается быстрее, чем сигнала II (см. рис. 2). При 244°K линии II и III пересекаются аналогично тому, как это было с линиями 2 и 3 при 118°K . При $T > 190^{\circ}\text{K}$ интенсивность сигналов я.к.р. быстро уменьшается с ростом температуры, причем быстрее уменьшается интенсивность низкочастотных сигналов (см. спектр при 275°K на рис. 1). Это «увядание» сигналов я.к.р. приводит к тому, что при достаточно высоких температурах они становятся ненаблюдаемыми. Температуры исчезновения пиков I, II и III соответственно 277 ; 301 и $292,5^{\circ}\text{K}$.

Обнаружение в спектре я.к.р. ^{35}Cl в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ шести линий при $T < 190^{\circ}\text{K}$ и трех линий при $T > 190^{\circ}\text{K}$ свидетельствует о наличии в структуре дигидрата хлората лантана шести кристаллографически неэквивалентных положений группы ClO_3 при $T < 190^{\circ}\text{K}$ и лишь трех таких положений при $T > 190^{\circ}\text{K}$.

Скачкообразное изменение мультиплетности спектра я.к.р. и частот его линий при 190°K (см. рис. 2) типично для фазового перехода 1-го рода. Уменьшение числа линий спектра от шести до трех свидетельствует о том, что фазовый переход сопровождается увеличением симметрии структуры дигидрата хлората лантана.

Низкая симметрия структуры дигидрата хлората лантана и прозрачность его кристаллов в видимой области выдвигают, по нашему мнению, этот объект как представляющий интерес для оптических исследований.

В связи с обнаружением фазового перехода в $\text{La}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мы предполагаем провести поиск сегнетоэлектрических свойств в этом соединении.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
6 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, Л., 1972. ² R. Moshier, Inorg. Chem., v. 3, 199 (1964).