

СПЕКТРЫ ПМР ОСНОВНЫХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ

Перепелица А. П., Калиниченко А. М.

Ряд работ последних лет посвящен синтезу и изучению физико-химических свойств основных молибдатов РЗЭ состава $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ [1-5]. Авторы [5] показали, что объем моноклинной ячейки этих солей в ряду РЗЭ монотонно изменяется вследствие уменьшения радиуса иона РЗЭ. Цель настоящей работы – получить количественные ПМР-величины $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ и установить характер их изменения в ряду РЗЭ.

Синтез $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ осуществляли по [1, 3], используя исходные рефктивы квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.». Спектры ПМР $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ снижали на установке РЯ-2301, а экспериментальные значения вторых моментов протонов этих солей определяли на вычислительной машине «Мир-2». Ошибка определения ширины линии спектра ПМР была до 10%, экспериментально найденного второго момента протонов – меньше 20%.

Поскольку высушенные на воздухе соли содержат наряду с ОН-группами кристаллизационную и адсорбированную воду, получение количественных характеристик их спектров ПМР затруднительно. Поэтому образцы $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ для ПМР-спектроскопии сушили в вакууме при 200° , а затем хранили в герметично закрытых пробирках.

Как видно из рис. 1, спектры ПМР основных молибдатов не являются идентичными для всех РЗЭ. Для протонов ОН-групп солей иттрия, а также лантана-европия и лютеция характерны сравнительно узкие ширины линий $\Delta H = 1,8\text{—}2,3$ гс, для солей тербия, гольмия, туллия и иттербия – 3,3 – 3,8, скандия – 4,1, гадолиния – 7,0, диспрозия – 5,1 и эрбия – 6,7 гс.

Расчет второго момента протонов [6] $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ выполнили по методу [7] для первой и второй половин спектра, а разность этих значений составила асимметрию спектра, которая наибольшая для солей с ланталом, самарием, эрбием, тербием, иттербием и лютецием, меньше для гидроксомолибдатов европия, гадолиния, гольмия, небольшая для солей празеодима, неодима и туллия. Появление асимметрии спектров ПМР (запись производили не меньше трех раз для каждого образца) вызвано наличием косвенных электронно-ядерных взаимодействий между протонами и парамагнитными ионами. Обычно она связана с аксиальной симметрией g-фактора парамагнитного иона. Для соединений Се и Ду спектры ПМР практически полностью симметричны, что может указывать на изотропный g-фактор этих ионов.

Исследование $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ методом ПМР-спектроскопии показало, что значения ширины линии в спектре ПМР и второго момента для различных ионов РЗЭ колеблются в значительных пределах (таблица). Например, для $R(\text{OH})\text{MoO}_4$, где $R\text{-La-Eu}$, Lu , $M_{2\text{эксп}} = 0,9\text{--}2,1$ гс², для иттриевой соли найдено минимальное значение второго момента – 0,68 гс² а для скандия – 7,1 и 7,8 гс². Для соединений гадолиния – иттербия эта величина изменяется от 5,3 до 24,3 гс². На рис. 2 представлена зависимость ширины линии спектра ПМР и $M_{2\text{эксп}}$ $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ от порядкового номера РЗЭ. Установлено, что эта зависимость в ряду соединений с гадолинием – лютецием имеет нелинейный характер, и, хотя значения асимметрии спектров ПМР основных молибдатов лантана, самария, тербия, эрбия, иттербия и лютеция составляет 31-46 %, это не повлияло на общий вид данной зависимости. Из рис. 2 видно, что, начиная с гадолиния, значения второго момента и ширины линий $R(\text{OH})\text{MoO}_4$ резко увеличивается, причем в ряду Gd-Lu зависимость $M_{2\text{эксп}}$ и ΔH от порядкового номера РЗЭ имеет вид ломаной линии с максимумами для гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия. Это вызвано тем, что вклад парамагнитной составляющей в значение названных величин неодинаково и больше для ионов

Gd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , в 4 f-слое который есть нечетное число электронов. Минимальное значение $M_{2эксп}$ и ΔH в ряду Gd-Lu отвечают ионам Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tu^{3+} , Yb^{3+} , где 4 f-слоем содержит четное число электронов [8]. Таким образом, величина парамагнитной составляющей $M_{2эксп}$ определяется электронной структурой иона лантаноида.

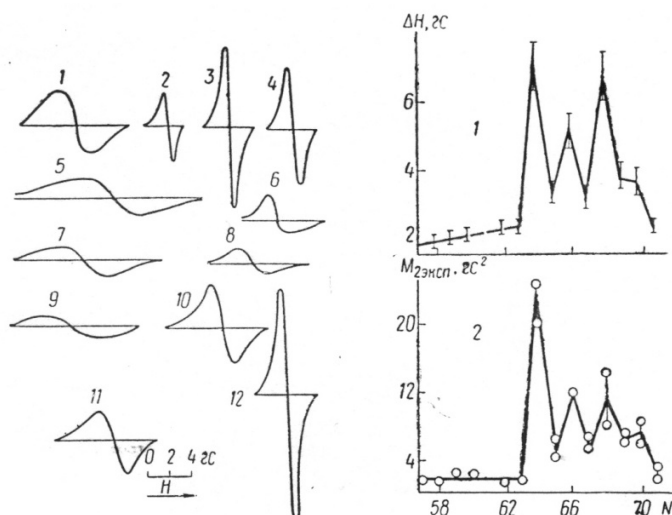


Рис. 1. Спектры ПМР основных молибдатов РЗЭ состава $R(OH)MoO_4$. R-Sc (1), Y (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5), Tb (6), Dy (7), Ho (8), Tu (10), Yb (11), Lu (12).

Рис. 2. Зависимость ширины линии (1) и второго момента (2) $R(OH)MoO_4$ (R-La-Lu) от порядкового номера РЗЭ.

Если сравнивать средние величины ΔH и $M_{2эксп}$ для рядов $Ce^{3+}-Eu^{3+}$ и $Gd^{3+}-Yb^{3+}$ с величинами значений эффективных магнитных моментов этих ионов [9], то можно сделать вывод, что для первого ряда парамагнитный вклад меньше, чем для второго. И действительно, для $Ce^{3+}-Eu^{3+}$ $\mu_{эфф} = 1,5-3,4 \mu_B$, а для $Gd^{3+}-Yb^{3+}$ $\mu_{эфф} = 4,5-10,6 \mu_B$. Наблюдается совпадение скачка R^{3+} от порядкового номера РЗЭ при переходе от Eu^{3+} к Gd^{3+} .

Результаты ПМР- спектроскопии $R(OH)MoO_4$

R	ΔH , гс	$M_{2эксп}$ гс ²		Асимметрия спектра, %	R	ΔH , гс	$M_{2эксп}$ гс ²		Асимметрия спектра, %
		для первой половины спектра	для второй половины спектра				для первой половины спектра	для второй половины спектра	
Sc	4,1	7,8	7,1	19	Sc	7	24,3	19,5	25
Y	1,8	0,68	0,68	—	Y	3,3	5,6	3,7	33
La	1,9	1,44	1,1	31	La	5,1	11,21	11,2	—
Ce	1,9	1,38	1,26	—	Ce	3,1	5,8	4,6	26
Pr	2,0	2,13	1,87	10	Pr	6,7	13,7	7,4	46
Nd	2,1	2,12	1,94	10	Nd	3,8	6,5	5,9	14
Sm	2,3	1,16	0,90	33	Sm	3,6	7,9	5,3	33
Eu	2,3	1,42	1,16	17	Eu	2,3	2,1	1,4	33

Из приведенных данных следует, что форма линии ПМР $R(OH)MoO_4$ зависит от природы иона РЗЭ, причем парамагнитные ионы вызывают увеличение ΔH и $M_{2эксп}$. Необходимо отметить, что для молибдата скандия, содержащего ОН-группы, наблюдается довольно широкая линия ПМР ($M_{2эксп} - 7 \text{ зс}^2$), в то время как для соли иттрия $M_{2эксп} = 0,68 \text{ зс}^2$. Поскольку оба иона диамагнитны при валентности 3^+ , то такие различия в спектрах, что вызвано различной структурой этих соединений [4].

Итак, методом ПМР-спектрокопии обнаружено, что изменение ширины линии и второго момента $R(OH)MoO_4$ от порядкового номера РЗЭ имеет прямолинейный характер для La^{3+} - Eu^{3+} , Lu^{3+} и вторая – Gd^{3+} - Yb^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Голуб А. М., Аганиязов К. С. Получение моногидроксовольфраматов и молибдатов РЗЭ и их свойства. - «Укр. хим. ж.», 1969, т. 35, № 12, с. 1227—1229 с ил.
2. Иванов-Эмин Б. Н., Захарикова Е. И. Исследование взаимодействия солей лантанидов с молибдатами щелочных металлов и аммония в водном растворе. - «Ж. неорг. х.», 1969, т. 14, № 1, с. 145—148 с ил.
3. Голуб А. М., Перепелица А. П., Говоров А. А. Средние и основные молибдаты некоторых РЗЭ. - «Ж. неорг. х.», 1971, т. 16, № 3, 690 – 662 с ил.
4. Перепелица А. П., Соломаха В. Н. Основные молибдаты редкоземельных элементов, - «Ж. неорг. х.», 1973, т. 18, № 1, с. 28—30 с ил.
5. Протасова В. И., Харченко Л. Ю., Клевцов П. В. Гидротермальный синтез и кристаллографические свойства гидрооксимолибдатов РЗЭ состава $R(OH)MoO_4$ —«Неорг. мат-лы», 1973, т. 9, № 3, с. 421 – 423 с ил.
6. Керингтон А., Мак-Лечман Э.— В кн.: Магнитный резонанс и его применение в химии, М., «Мир», 1970, с. 24, 54.
7. Калиниченко А. М., Литовченко А. С., Матяш И. В., Польшин Э. В., Иваницкий В. П. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии, К., «Наукова думка», 1969, с. 11.
8. Голуб А. М. – В кн.: Загальна та неорганічна хімія. К., «Вища школа», 1971, с. 203-204.
9. Сорин Л. М., Власова М. В., Левандовский В. Д. - В кн.: Введение в радиоспектроскопию парамагнитных монокристаллов, К., «Наукова думка», 1969, с. 17.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
20 мая 1976 г.