

Ю. А. БАРБАНЕЛЬ, В. П. КОТЛИН, А. Г. ГОРСКИЙ

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА AmCl_6^{3-}
ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ Am(III) В ЭТАНОЛЬНЫХ
РАСТВОРАХ HCl**

(Представлено академиком Б. П. Никольским 30 IV 1971)

Образование октаэдрических структур, как и вообще комплексов с координационным числом шесть, не является типичным для f -переходных элементов ⁽¹⁾. Предположение о частичном образовании октаэдрического комплекса AmCl_6^{3-} в этанольных растворах, содержащих 1,5—4,5 M HCl , высказывалось в сообщении ⁽²⁾ на основе предварительного изучения спектров поглощения Am(III) в этих средах. В настоящем исследовании, в результате существенного увеличения концентрации HCl в этанольных растворах Am(III) , получен спектр, который можно приписать существованию всего америция в октаэдрической конфигурации; оценена доля октаэдрически координированного америция в этанольных и этанольно-водных растворах различного состава. Кроме того, на примере Pr(III) и Nd(III) получены необходимые для подтверждения спектроскопической идентификации комплекса AmCl_6^{3-} данные об образовании в аналогичных условиях комплексов LnCl_6^{3-} .

В работе применялся $> 99,8\%$ этанол, насыщаемый осушенным хлористым водородом. Концентрация Am в сериях исследуемых растворов составляла $1,0 \cdot 10^{-3} M$; спектр, приписываемый октаэдрической конфигурации, уточнялся при содержании $1,5 \cdot 10^{-2} M$ Am . Спектры поглощения Am и Pr получены с помощью спектрофотометра СФ-8, Nd — с помощью СФ-9. Детализация данных о положении и структуре полос поглощения достигалась путем записи спектров в масштабе 0,6 Å/мм. Отнесение полос в спектрах Am(III) дается в соответствии со схемой $f-f$ -электронных переходов, приведенной в ⁽³⁾.

Представленные на рис. 1 данные о спектрах Am(III) в области наиболее интенсивного поглощения (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) показывают, что увеличение концентрации HCl в этаноле до $\sim 7 M$ приводит к переходу америция в форму, которой отвечает определенный ($\nu_{\text{max}} = 19585 \text{ см}^{-1}$), не изменяющийся при дальнейшем введении HCl спектр (кривая 4). Последний факт сам по себе дает основание полагать, что образующийся комплекс является предельным продуктом замещения молекул этанола хлорид-ионами, не содержащим уже во внутренней координационной сфере этих молекул. Об этом свидетельствует также большая стабильность данного комплекса по отношению к действию воды. Как видно из рис. 2, введение в этанольный раствор, содержащий 8,5 M HCl , до 4% воды не приводит к заметному изменению спектра (кривая 1). В то же время, специально поставленный эксперимент показывает, что спектры сольватированных этанолом ионов металла, присутствующих в $\sim 0,1 M$ по HCl этанольных растворах AmCl_3 , PrCl_3 и NdCl_3 , весьма чувствительны к добавкам воды уже в количестве десятых долей процента.

Наиболее характерной особенностью спектра, представленного кривой 4, рис. 1, кривой 1, рис. 2 и изображенного в измененном масштабе на рис. 3, является резкое (примерно десятикратное) падение интенсивности, в сравнении со спектром аква-иона (рис. 1, 5), а также в сравнении со всеми приводимыми в литературе спектрами растворов Am(III) . Значи-

тельное падение интенсивности наблюдается и для большей части остальных полос поглощения Am(III) , отвечающих $f-f$ -переходам и расположенных в исследованной области $30\,000-10\,000\text{ см}^{-1}$. Например, для перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ второго по интенсивности в спектре $\text{Am}_{\text{aq}}^{3+}$ ($\epsilon_{\text{max}} \approx 60$), находим в $\geq 7\text{ M}$ по HCl этаноле $\epsilon_{\text{max}} = 9$ (при $\nu = 12\,200\text{ см}^{-1}$) с компонентой $\epsilon = 3$ при $\nu = 12\,740\text{ см}^{-1}$. Исключение составляют три пика, которым в этанольных растворах с концентрацией $\text{HCl} \geq 7\text{ M}$ отвечают значения ϵ_{max} : 5 ($21\,020\text{ см}^{-1}$), 11 ($21\,870\text{ см}^{-1}$), 10 ($21\,706\text{ см}^{-1}$), — в отличие от существенно меньших

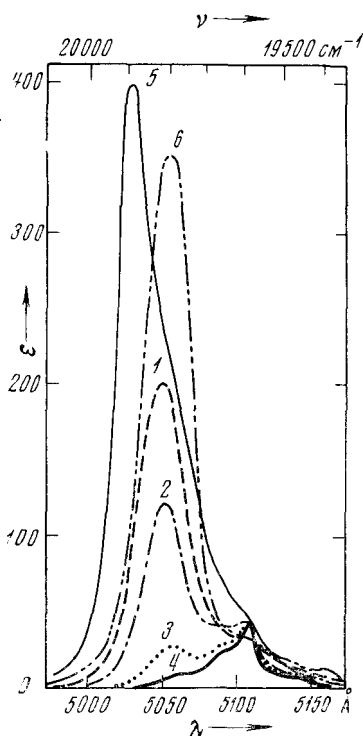


Рис. 1

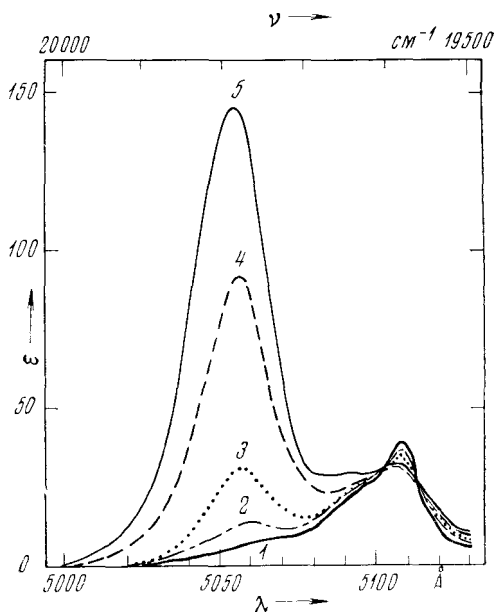


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения Am(III) в этанольных (1—4) и водных (5, 6) растворах с различной концентрацией HCl : 1 — 1,25; 2 — 2,4; 3 — 4,7; 4 — $(6,8 \div 8,5)$; 5 — 0,1; 6 — 12,5 M

Рис. 2. Спектры поглощения Am(III) в этанольно-водных смесях с $C_{\text{HCl}} = 8,5\text{ M}$ и различным содержанием этанола: 1 — >96 ; 2 — 90; 3 — 83; 4 — 77; 5 — 73 об. %

значений ($\epsilon \sim 1$) для $\text{Am}_{\text{aq}}^{3+}$. Первые два из указанных пиков, наряду с малоинтенсивными компонентами при $21\,370\text{ см}^{-1}$ и $21\,670\text{ см}^{-1}$, наблюдаются в той области спектра ($21\,000-22\,000\text{ см}^{-1}$), где, согласно (3), расположены лишь переходы на уровни 5D_2 , 5G_2 . Третьему пику, находящемуся в ультрафиолетовой части спектра, весьма близко отвечает значение энергии $27\,148\text{ см}^{-1}$, рассчитанное (3) для следующего уровня 5G_2 . Таким образом, все три пика, интенсивность которых не только не испытывает резкого падения, но, наоборот, существенно возрастает, удовлетворяют правилу отбора для «сверхчувствительных» переходов: $\Delta J = 2$.

Подобная картина изменения спектра — уменьшение на порядок величины ϵ_{max} для всех переходов, за исключением «сверхчувствительных», — совпадает с описанной Райаном и Йоргенсенем (4) при получении октаэдрических гексахлоридных и гексабромидных комплексов р.з.э. Стехиометрический состав (MX_6^{3-}) этих комплексов, выделенных в виде анионной части твердых солей, был установлен по данным химического анализа (4), а октаэдрическое строение подтверждено наличием колебательной структуры в спектрах (1) и анализом штарковского расщепления в спектре NdCl_6^{3-} (4). Следует при этом подчеркнуть, что образование октаэд-

рических комплексов ⁽¹⁾ — единственный описанный в литературе случай, когда спектры р.з.э. претерпевают изменения указанного рода. Известен также факт интенсификации сверхчувствительных переходов в

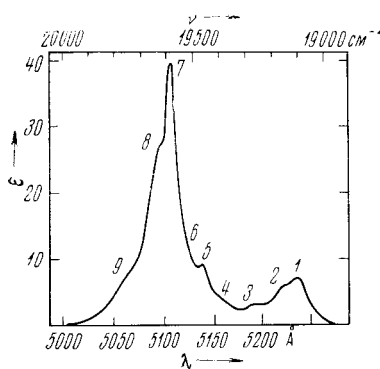


Рис. 3. Спектр поглощения Am(III) в этаноле при $C_{\text{HCl}} \geq 7 \text{ M}$; значения энергии: 1 — 19 100; 2 — 19 160; 3 — 19 280; 4 — 19 400; 5 — 19 465; 6 — 19 510; 7 — 19 585; 8 — 19 650; 9 — 19 750 см^{-1}

эффекту частичной координации хлорид-ионов, происходящей без существенного изменения структуры сольвата (координационное число $N = \text{const}$). Обращает внимание (рис. 1) близкое совпадение полосы, отвечающей этанольному сольвату, со спектром Am(III) в водном растворе 12,5 M HCl ; еще более близки эти спектры в области переходов ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ (12 170 см^{-1}) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ (21 900 см^{-1}). Аналогичная картина обнаружена нами при изучении в тех же условиях спектров неодима: спектр этанольного сольвата практически полностью совпадает со спектром, измеренным в 12,5 M водном растворе HCl . Оба эти спектра следует отнести к типу, характерному для $N = 8$, — в соответствии с их подобием спектру твердого $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеющего структуру $[\text{Cl}_2\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ⁽⁶⁾.

Можно предположить, основываясь на отмеченной аналогии Am(III) и Nd(III) , что максимум в районе 19 800 см^{-1} (рис. 1, 2) отвечает структуре (скорее всего, с $N = 8$), характерной для этанольных, этанольно-водных и водных растворов америция при соответствующих концентрациях HCl . Небольшие смещения этого максимума в зависимости от состава раствора определяются изменением соотношения между числом молекул растворителя (этанола, воды) и хлорид-ионов во внутренней координационной сфере. При переходе от данной структуры к продукту полного замещения молекул растворителя Cl^- -ионами — октаэдрическому комплексу AmCl_6^{3-} должно наблюдаться значительное усиление нефелоксетического эффекта соответственно сокращению расстояний металл — лиганд при уменьшении N до 6. Подобная картина структурных изменений хорошо коррелируется с большим батохромным смещением ($\nu_{\text{max}} = 19 585 \text{ см}^{-1}$), которое наблюдается в спектре (рис. 3), приписываемом комплексу AmCl_6^{3-} . Наличие «сжатой» структуры, отвечающей $N = 6$, согласно рассуждениям авторов ⁽³⁾, может рассматриваться так же как причина отмеченной выше интенсификации «сверхчувствительных» переходов в исследуемых спектрах растворов Am(III) .

Вывод о существовании в этанольных растворах HCl аниона AmCl_6^{3-} находит дальнейшее подтверждение в том, что празеодим и неодим действительно образуют подобные анионы в условиях эксперимента, принятых для америция. Об этом свидетельствует характер изменения спектров Pr(III) и Nd(III) при увеличении содержания HCl в этаноле, типичный, в соответствии с ⁽¹⁾, для октаэдрической координации р.з.э. Празеодим яв-

спектре твердого AmJ_3 , где америций координирован шестью йодид-ионами ⁽³⁾. Таким образом, есть все основания предполагать, что и в случае исследуемых растворов Am(III) наблюдаемая характерная картина изменения интенсивности полос поглощения обусловлена образованием октаэдрического гексагалогенидного комплекса типа MX_6^{3-} , т. е. AmCl_6^{3-} .

Увеличение содержания гексахлоридного комплекса америция с ростом концентрации HCl в этаноле, фиксируемое по спектрам рис. 1, сопровождается убыванием интенсивности полосы (максимум в районе 19 800 см^{-1}), отвечающей этанольному сольвату. Наблюдаемое при этом небольшое батохромное смещение данной полосы, по аналогии с закономерностями смещения полос в спектрах р.з.э. ⁽⁶⁾, следует приписать нефелоксетическому эф-

ляется единственным элементом, для которого в работе ⁽¹⁾ изображен спектр $f-f$ -электронных переходов, отвечающий октаэдрической конфигурации. Сопоставив этот спектр с полученным нами предельным спектром при $C_{\text{HCl}} \geq 8 M$ в этаноле, мы могли убедиться, что для наиболее характерной части спектра (переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$) наши данные отличаются от ⁽¹⁾ только меньшим проявлением колебательной структуры; значения $\nu_{\text{max}} = 20\,620 \text{ см}^{-1}$ и $\epsilon_{\text{max}} \approx 1$ согласуются с ⁽¹⁾. В случае неодима увеличение концентрации HCl в этаноле приводит к многократному уменьшению интенсивности поглощения на всех участках спектра, кроме интервала $16\,300-17\,500 \text{ см}^{-1}$, включающего «сверхчувствительный» переход ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$. Перестройка контура полосы поглощения в данном интервале происходит с примерным сохранением интенсивности и заканчивается при $C_{\text{HCl}} \approx 8 M$ образованием предельного спектра, имеющего четкую структуру со следующими характерными элементами (частота — в см^{-1} , м.— максимум, пл.— плечо): $16\,460 \text{ м.}$, $16\,675 \text{ м.}$, $16\,770 \text{ м.}$, $16\,800 \text{ пл.}$, $16\,885 \text{ пл.}$, $16\,990 \text{ м.}$, $17\,030 \text{ пл.}$, $17\,210 \text{ пл.}$, $17\,280 \text{ м.}$ Первый из указанных максимумов расположен в интервале частот, где светопоглощение сольватированных ионов Nd(III) отсутствует. По интенсивности данного максимума можно непосредственно оценить долю комплекса NdCl_6^{3-} по отношению к общему количеству неодима: в этанольных растворах с 2; 4 и 6 M HCl эта величина равна соответственно 0,2; 0,6; 0,9.

Определить содержание комплекса AmCl_6^{3-} в растворах различного состава можно лишь косвенным путем, так как отвечающий ему спектр перекрывается (рис. 1) интенсивной полосой с $\nu_{\text{max}} \sim 19\,800 \text{ см}^{-1}$ (ϵ_{max} , по данным ⁽²⁾, равен 220), которая принадлежит сольватированным ионам Am(III). По величине ϵ при $19\,800 \text{ см}^{-1}$ можно оценить содержание этих ионов ($\epsilon/220$) в растворах, которым отвечают кривые 1—3 рис. 1: соответственно 0,8; 0,45; 0,1 по отношению к общему количеству америция в растворе. Таким образом, уже при концентрации HCl в этаноле 1,25 M доля комплекса AmCl_6^{3-} (единица минус доля сольвата) составляет около 0,2; при 2,4 M HCl величина эта превышает половину, а при 4,7 M достигает 0,9; полностью америций связывается в комплекс при HCl $\sim 7 M$. Сопоставление этих данных с приведенными выше данными для неодима позволяет констатировать большую способность америция к образованию высокозарядных комплексных анионов типа MCl_6^{3-} .

Имея в виду сходство представленных на рис. 1 и рис. 2 спектров, свидетельствующее о сохранении структурного типа сольвата (полоса $\sim 19\,800 \text{ см}^{-1}$), можно оценить содержание сольватированных ионов Am(III) и, следовательно, долю комплекса AmCl_6^{3-} в этанольно-водных смесях (рис. 2) исходя из того же значения $\epsilon_{\text{max}} \approx 220$. Изменение спектра 1 рис. 2 становится заметным лишь при концентрации спирта $< 96\%$, и только в 90% этаноле (2) доля комплекса снижается до величины 0,95. Спектры 3—5 рис. 2 отвечают содержанию комплекса 0,9; 0,67; 0,5 и наблюдаются, соответственно, при концентрации этанола 83, 77, 73%.

Таким образом, результаты исследования позволяют считать, что полученный спектр Am (рис. 3) находится в соответствии с октаэдрической координацией Am(III) и что одной из главных форм его существования в этанольных и этанольно-водных растворах HCl является комплекс AmCl_6^{3-} .

Авторы признательны акад. Б. П. Никольскому за обсуждение работы и ценные замечания.

Поступило
6 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. L. Ruan, C. K. Jorgensen, J. Phys. Chem., **70**, 9, 2845 (1966). ² Ю. А. Барбанель, А. Г. Горский, В. П. Котлин, Радиохимия, **13**, 2, 305 (1971).
- ³ R. G. Pappalardo, W. T. Carnall, R. P. Fields, J. Chem. Phys., **51**, 3, 1182 (1969). ⁴ J. B. Gruber, E. R. Menzel, J. L. Ryan, J. Chem. Phys., **51**, 9, 3816 (1969). ⁵ Н. К. Давиденко, К. Б. Яцимирский, ТЭХ, **6**, 5, 620 (1970).
- ⁶ D. G. Kaggaker, Inorg. Chem., **7**, 3, 473 (1968).