

Академик В. И. СПИЦЫН, М. И. ГЛИНКИНА, А. Ф. КУЗИНА

К ХИМИИ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ТЕХНЕЦИЯ

Данная работа посвящена синтезу хлоридных соединений технеция (V) в виде оксокомплекса K_2TcOCl_5 и оксогидроксокомплекса $K_2TcO \cdot (OH)Cl_4$ из солянокислого раствора пертехнетата калия с целью доказательства существования гидролизных форм технеция (V). Сведения в литературе по синтезу и исследованию пятивалентного технеция крайне ограничены, а результаты, представленные в работах (¹, ²), находятся в противоречии и не вносят ясности в аналитическую химию технеция (V). Так, Рябчиков и Поздняков (¹) изучали восстановление TcO_4^- концентрированными растворами HCl методом спектрофотометрии. Они идентифицировали промежуточную стадию как Tc(VI) на основании того, что данный оксохлорокомплекс не образует с роданид-ионами малиново-красное соединение, экстрагируемое бутилацетатом и эфиром и характерное для Tc(V), и приписали ему формулу $[TcOCl_5]^-$. Однако авторы (²), выделив из концентрированного раствора HCl комплекс технеция в твердом виде, химическим анализом установили, что технеций находится в пятивалентном состоянии, а состав соединения соответствует формуле $[TcOCl_5]^{2-}$.

Как известно, реакция образования малиново-красного роданидного комплекса Tc(V) протекает только в среде разбавленных кислот (³, ⁴). Данные же, полученные с помощью хроматографии на бумаге (⁵⁻⁷), наводят на мысль о возможном гидролизе оксохлорокомплексов технеция (V) при понижении кислотности раствора. Таким образом, в солянокислых растворах с различной концентрацией кислоты должны существовать несколько комплексов технеция и не все из них дают соединения с роданидом, аналогичные полученным в работах (³, ⁴).

Для исследования поведения оксохлоротехнетата (V) в растворах соляной кислоты различной концентрации, навеску пертехнетата аммония растворяли в 11,5 M HCl и полученный раствор $[TcOCl_5]^{2-}$ -аниона с концентрацией технеция $1 \cdot 10^{-4}$ M разбавляли водой до необходимой кислотности. Таким образом были приготовлены три раствора с концентрацией кислоты: 1—5,5 M; 2—3,7 M; 3—1,85 M. Контроль за ходом происходящих процессов производили с помощью спектрофотометра СФ-4. Спектры снимали сразу после приготовления растворов и затем через определенные промежутки времени. Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1а, в 5,5 M растворе HCl еще происходит восстановление оксохлоротехнетата (V) (кривая 1) до гексахлоротехнетата (IV) (кривая 5).

Возникновение в 3,7 M растворе HCl (рис. 1б) соединения с максимумами поглощения при λ 238 мμ и λ 325 мμ, позволяет предположить, что происходит реакция гидролиза. Реакция идет очень медленно и только приблизительно через месяц (26 суток) концентрация соединения, образующегося в результате гидролиза, становится преобладающей в растворе. Наличие изобестической точки при λ 305 мμ говорит о том, что в растворе находятся два взаимно превращающихся соединения. Предварительными опытами было установлено, что при восстановлении пертехнетата аммония аскорбиновой кислотой в присутствии ионов трехвалентного железа (метод определения технеция Говарда и Вебера) образуется соединение, по форме спектра и по положению максимумов поглощения при λ 238 мμ и λ 325 мμ идентичное полученному при гидролизе. И действительно, при добавле-

нии кристаллика роданида аммония к раствору оксохлоротехнетата (V) в 3 M HCl, выдержанному в течение 26 суток, незамедлительно возникает малиново-красное окрашивание с максимумом поглощения при λ 510 мμ, легко экстрагирующееся эфиром и бутилацетатом. Разбавление раствора до концентрации кислоты равной 1,85 M (рис. 1в) приводит к более глубокому гидролитическому расщеплению аниона и появляется соединение, спектр которого имеет один максимум поглощения при λ 275 мμ. При дальнейшем стоянии раствора технеций окисляется, вероятно, кислородом воздуха до семивалентного состояния.

Для подтверждения полученных спектрофотометрических данных были выделены в чистом виде оксохлоротехнетат калия и его первая гидролизованная форма — оксогидроксохлоротехнетат калия.

С этой целью 0,430 г пертехната калия обрабатывали 17 мл HCl о.ч. удельного веса 1,177 (11,5 M). Выпавшие зеленые кристаллы оксохлоротехнетата калия отделены от раствора, промыты спиртом, эфиром и высушены под вакуумом при комнатной температуре. Гидролиз полученной соли K_2TcOCl_5 проводили в 3 M HCl как при комнатной температуре, так и при нагревании на водяной бане для ускорения процесса. Контроль за ходом реакции гидролиза осуществляли спектрофотометрическим методом.

Выделение кристаллов оксогидроксохлоротехнетата определенной формы и состава оказалось трудным делом. Как правило, гидролизованная соль выделялась в виде мелкодисперсного порошка и состав ее, а также спектр в у.-ф. области сильно зависел от условий опыта: изменение концентрации технеция в растворе, незначительные колебания в концентрации кислоты, скорость испарения раствора, т. е. скорость кристаллизации. Химический анализ образцов из различных синтезов показал, что технеций во всех случаях сохранял пентавалентное состояние, а отношение Tc : Cl колебалось от 1 : 3,8 до 1 : 4,5. Колебания в составе образцов отражались на их спектрах поглощения в у.-ф. области. Первый максимум поглощения, обусловленный переходом электронов от хлора к технецию сохранял свое постоянное значение равное λ 238 мμ. Второй же максимум поглощения, определяемый окраской соединения, менял свое положение. Общая форма спектра оставалась постоянной (рис. 1а, 2). Только в одном образце, показавшем отношение

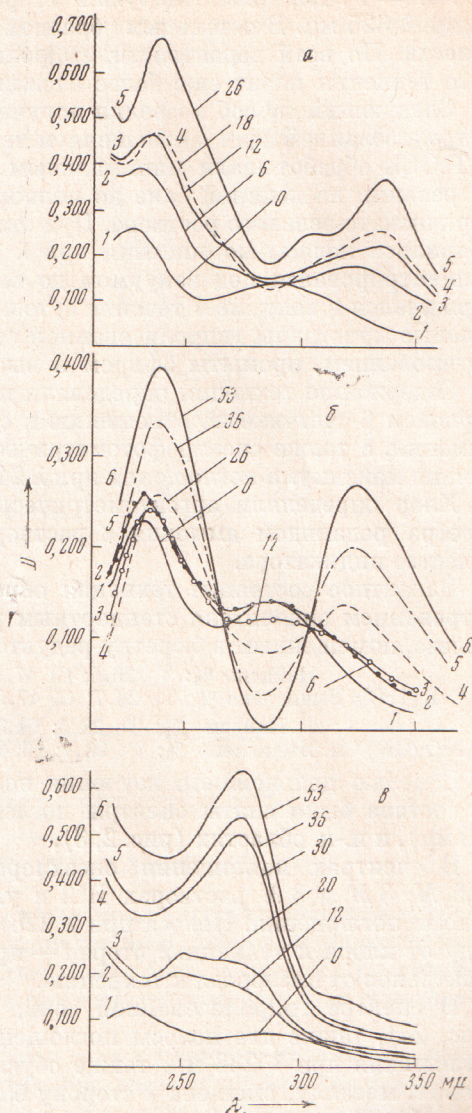


Рис. 1. Изменения спектров поглощения $[TcOCl_5]^{2-}$ -аниона в растворах HCl различной концентрации в зависимости от продолжительности воздействия (в сутках): а — 5,5 M HCl; б — 3,7 M HCl; в — 1,85 M HCl

$Tc : Cl = 1 : 4,5$, был обнаружен второй максимум поглощения при значении λ 325 мμ. В остальных образцах он смещен в более длинноволновую область. По всей вероятности, гидролиз оксохлорокомплекса пентавалентного технеция носит еще более сложный характер, чем мы предполагаем.

Следующий способ позволил получить хорошо образованные кристаллы гидролизованной соли с отношением технеция к хлору равным $1 : 4$. 0,120 г K_2TcOCl_5 обрабатывали минимальным объемом 3 М НСl при осторожном нагревании на водяной бане до полного растворения соли с образованием коричневатого-зеленого раствора. При этом в спектре раствора в у.-ф. области появились полосы поглощения при λ 238 мμ и λ 357 мμ. Затем раствор концентрировался под вакуумом до выделения первых кристаллов и выдерживался в вакууме в течение суток. Выпавшие блестящие коричневатозеленые кристаллы гидролизованной соли отделены от маточника центрифугированием, промыты эфиром и высушены до постоянного веса.

Содержание технеция определяли после окисления до пертехнетата на торцовом β-счетчике по отношению к стандартному раствору пертехнетата аммония, а также спектрофотометрическим методом в у.-ф. области по величине максимума поглощения при λ 244 мμ.

Хлор определяли аргентометрически, обратным титрованием избытка серебра роданидом аммония с раствором железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора.

Валентное состояние технеция определяли цериметрически, обратным титрованием окислителя стандартным раствором сульфата двухвалентного железа, помещенным в бюретку-редуктор из серебра.

Найдено %: Тс 26,5; Cl 47,9; Кислородн. экв. 2,01; $Tc : Cl$ 1 : 5,1

K_2TcOCl_5 Вычислено %: Тс 26,7; Cl 47,9; Кислородн. экв. 2; $Tc : Cl$ 1 : 5

Найдено %: Тс 26,5; Cl 39,4; Кислородн. экв. 2,05; $Tc : Cl$ 1 : 4,1

$K_2TcO(OH)Cl_4$. Вычислено %: Тс 28,1; Cl 40,3; Кислородн. экв. 2; $Tc : Cl$ 1 : 4

С целью дальнейшего изучения полученных соединений относительно их состава были сняты спектры поглощения в у.-ф., видимой (от 200 до 800 мμ), и и.-к. областях (рис. 2, 3).

В спектрах поглощения оксохлоротехнетата калия, наблюдаемых в 11,5 М, 8 М и 3 М растворах НСl в у.-ф. области (рис. 2а) найдены две полосы поглощения. Полоса при λ 228 мμ относится к электронному переходу от хлора к технецию, вторая — при λ 294 мμ обусловлена переходом электронов от кислорода к технецию.

В спектре гидролизованной соли, $K_2TcO(OH)Cl_4$, снятом в 3 М НСl (рис. 2а), также две полосы поглощения, при λ 238 и λ 357 мμ. Полоса поглощения при λ 238 мμ, также обусловленная переходом электронов от хлора к металлу, смещена в сторону более длинных волн, что свидетельствует об уменьшении энергии связи, о разрыхлении соединения в процессе гидролиза. Полосы поглощения, наблюдаемые в видимой области спектра, при λ 480 и λ 600 мμ для K_2TcOCl_5 и λ 625 мμ для $K_2TcO(OH)Cl_4$ — обуславливаются переходом электронов внутри атома технеция (рис. 2б).

И.-к. спектры оксохлоро- и оксогидроксохлоротехнетатов, представленные на рис. 3, имеют следующие полосы поглощения:

K_2TcOCl_5 — 980 cm^{-1} (основная) и 900 cm^{-1} (слабая)

$K_2TcO(OH)Cl_4$ — 900 cm^{-1} (основная) и 3400 cm^{-1}

Так как структура оксохлоротехнетатов аналогична структуре оксохлороренатов, полоса поглощения при 980 cm^{-1} должна отвечать связи $Tc=O$ аналогично полосе поглощения 980 cm^{-1} в $[ReOCl_5]^{2-}$ -анионе, отвечающей связи $Re=O$. Понижение частоты колебаний связи $Tc=O$ в спектре гидролизованной соли до 900 cm^{-1} может быть обусловлено наличием второй кислородной связи, аналогично ренийевым комплексам диоксотипа. Полоса поглощения при 3400 cm^{-1} у гидролизованной соли относится к валентным колебаниям ОН-группы.

Таким образом, действительно, в 3 М НСl происходит гидролиз оксохлоротехнетата (V) с образованием оксогидроксохлорокомплекса —

$[\text{TcO}(\text{OH})\text{Cl}_4]^{2-}$. Тогда при реакции с роданид-ионом должно происходить вытеснение 4Cl^- -ионов на 4 иона $(\text{CNS})^-$ и комплекс, имеющий малиново-красную окраску, должен иметь состав $[\text{TcO}(\text{OH}) \cdot (\text{CNS})_4]^{2-}$.

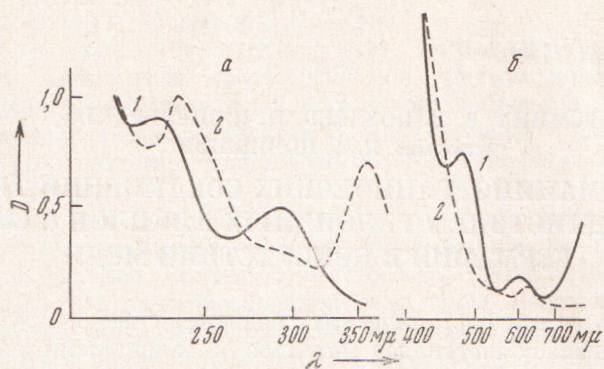


Рис. 2. Спектры поглощения K_2TcOCl_5 (1) и $\text{K}_2\text{TcO}(\text{OH}) \cdot \text{Cl}_4$ (2) в у.-ф. (а) и видимой (б) областях

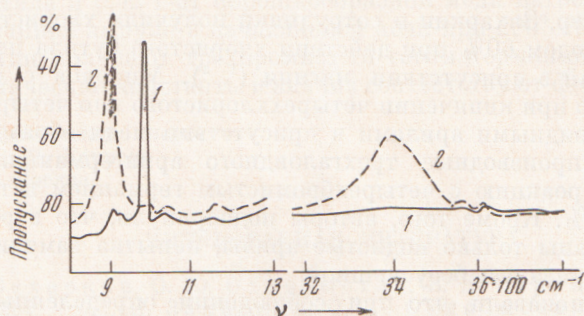


Рис. 3. И.-к. спектры K_2TcOCl_5 (1) и $\text{K}_2\text{TcO}(\text{OH})\text{Cl}_4$ (2)

Малиново-красный комплекс, образованный из оксогидроксохлоротехната калия, с бутилацетатом, эфиром, хлороформом, ацетоном образует настолько прочные сольваты, что полностью может быть перегнан с растворителем. Попытки отогнать растворитель под вакуумом приводят к образованию осмолившегося черного остатка.

Сам оксохлоротехнетат калия (раствор соли в концентрированной соляной кислоте) образует с роданидом комплекс цвета крепкого чая с максимумом поглощения при $\lambda 390$ мμ. Комплекс не экстрагируется названными органическими растворителями. При разбавлении раствора оксохлоротехната калия в 11,5M HCl до концентрации кислоты 3—4M и после прибавления роданида аммония, возникает комплекс, имеющий максимум поглощения при $\lambda 485$ мμ и слабо экстрагирующийся теми же органическими растворителями. По-видимому, присутствие гидроксильной группы в соединении играет решающую роль в механизме процесса экстракции роданидного комплекса технеция.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков, А. А. Поздняков, Сборн. Современные методы анализа, «Наука», 1965, стр. 327.
- ² B. Jeżowska-Trzebiatowska, M. Baluka, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 13, 1 (1965).
- ³ C. E. Crouthamel, Anal. Chem., 29, 1756 (1957).
- ⁴ O. H. Howard, C. W. Weber, Anal. Chem., 34, 530 (1962).
- ⁵ L. Ossicini, F. Saracino, M. Lederer, J. Chromatogr., 16, 524 (1964).
- ⁶ S. K. Shukla, J. Chromatogr., 21, 92 (1966).
- ⁷ S. K. Shukla, Ric. Sci., 36, № 8, 725 (1966).