

К. И. ПЕТРОВ, А. Ф. КУЗИНА, Н. И. ДОЛГОРУКОВА,
Ю. М. ГОЛОВИН, академик Викт. И. СПИЦЫН

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПЕРТЕХНЕТАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

Колебательным спектрам пертехнетатов, насколько нам известно, посвящено лишь две работы (¹, ²), в которых исследованы и.к. спектры поглощения и спектры к.р. пертехнета калия, а также и.к. спектры пертехнетатов аммония и таллия.

В настоящей работе мы ставили целью изучение и интерпретацию колебательных спектров пертехнетатов аммония и всех щелочных металлов, за исключением лития. Синтез пертехнетатов $MeTcO_4$ ($Me = Na, NH_4^+, K, Rb$ и Cs) проводился действием соответствующих щелочей или карбонатов на 0,1 N раствор пертехнециевой кислоты — $HTcO_4$. Экспериментально колебательные спектры регистрировались в виде и.к. спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния (спектры к.р.). Запись и.к. спектров поглощения осуществлялась на спектрометрах UR-20 (область $400-1000\text{ см}^{-1}$) и EPI-L фирмы «Хитачи» (область $200-400\text{ см}^{-1}$). Образцы обычно исследовались в виде таблеток с KBr или эмульсии с вазелиновым маслом. Спектры к.р. были получены при возбуждении спектральной линией $\lambda 6328\text{ \AA}$, генерируемой лазерным источником света ЛГ-36А (мощность 80 мвт). Образец весом в несколько миллиграмм находился в запаянном стеклянном капилляре (диаметр 2—3 мм), торец которого освещался лазерным пучком и рассеянное излучение собиралось с поверхности капилляра. Спектры к.р. регистрировались спектрометром ДФС-12 в первом порядке дифракционных решеток.

Фрагменты полученных и.к. спектров поглощения и спектров к.р. представлены на рис. 1 и 2. Измеренные из спектров частоты колебаний

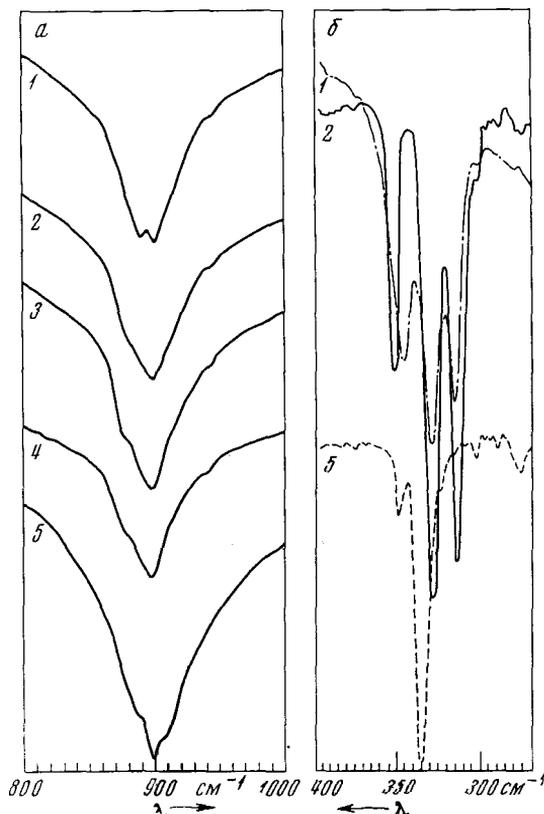


Рис. 1. И.к. спектры $MeTcO_4$. Область валентных (а) и деформационных (б) колебаний иона TcO_4^- . 1 — NH_4TcO_4 , 2 — $NaTcO_4$, 3 — $KTcO_4$, 4 — $RbTcO_4$, 5 — $CsTcO_4$.

Частоты (см^{-1}) колебаний TcO_4^- в пертехнетатах

NaTcO_4		KTcO_4		NH_4TcO_4		RbTcO_4		CsTcO_4		Отнесение
и.-к.	к. р.	и.-к.	к. р.	и.-к.	к. р.	и.-к.	к. р.	и.-к.	к. р.	
~923	921	920	923	916	922	918	921	915	920	} Валентные колебания
903	910	902	909	901	907	905	912	904	910	
		880	881		871		882	895	888	
	351	360	392	361	348	357	358	350	359	} Деформационные колебания
	331	348	130	349	330	345	346	346	342	
	314	322	314	317	316	328	323	324	317	

иона TcO_4^- приведены в табл. 1. Приступая к интерпретации колебательных спектров кристаллических пертехнетатов, следует иметь в виду следующее.

Во-первых, из исследования спектров к.р. водных растворов ⁽¹⁾ бесспорно установлено, что «свободный» ион TcO_4^- имеет тетраэдрическую структуру (точечная группа симметрии T_d), и его колебания распределяются по неприводимым представлениям следующим образом:

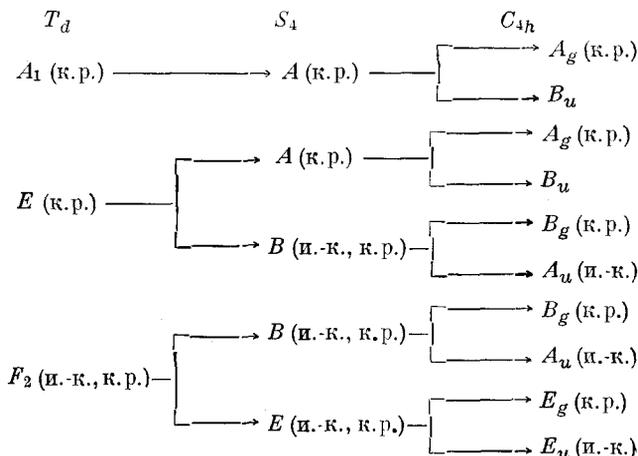
$$\Gamma = A_1 + E + 2F_2.$$

Значения колебательных частот TcO_4^- ⁽³⁾ (см^{-1}): $\nu_1(A_1) = 912$, $\nu_2(E) = 347$, $\nu_3(F_2) = 912$, $\nu_4(F_2) = 325$. Существенно отметить, что частоты $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ «свободного» иона TcO_4^- совпадают либо чрезвычайно близки.

Во-вторых, к настоящему времени установлены кристаллические структуры пертехнетатов щелочных металлов и аммония. Соли NaTcO_4 , KTcO_4 , NH_4TcO_4 и RbTcO_4 изоструктурны ⁽³⁻⁵⁾ и образуют кристаллы шеелитного типа (пространственная группа $C_{4h} - I4_1/a$, $Z = 4$), а CsTcO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии ($D_{2h}^{16} - Pnma$, $Z = 4$, так называемый псевдошеелитный тип) ^(3, 4).

Совокупность приведенных фактов позволяет подойти к интерпретации колебательных спектров обсуждаемых пертехнетатов, пользуясь методами сайт-групповой и фактор-групповой аппроксимации.

В кристаллических пертехнетатах шеелитной структуры ионы TcO_4^- располагаются в частных позициях с локальной симметрией S_4 . В этом случае корреляция между неприводимыми представлениями точечной группы, местной группы и фактор-группы выглядит следующим образом:



Из этой схемы следует, что учет локальной симметрии TcO_4^- в кристалле приводит к частичному снятию вырождения внутренних колебаний кристалла и изменению правил отбора, причем каждому внутреннему колебанию в и.-к. спектре соответствуют нечетные давидовские компоненты (A_u, E_u), а в спектре к.р. — четные компоненты (A_g, B_g и E_g). В частности, и.-к. спектры в области частот валентных колебаний TcO_4^- должны содержать две полосы, а спектры к.р. — три линии.

Экспериментальные данные (рис. 1 и 2, табл. 1) вполне удовлетворительно соответствуют изложенной схеме. В и.-к. спектрах пертехнетатов натрия, калия, аммония и рубидия действительно наблюдается сложная полоса с двумя максимумами при $900-915 \text{ см}^{-1}$ (B - и E -типы в обозначениях для локальной группы симметрии S_4), обусловленная валентными колебаниями иона TcO_4^- . В спектрах к.р. частотам валентных колебаний соответствуют три линии: интенсивная при $\sim 910 \text{ см}^{-1}$ (A -тип), средней интенсивности $\sim 880 \text{ см}^{-1}$ (E -тип) и слабая $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ (B -тип). Расхождение между колебательными частотами, определенными из и.-к. спектров и спектров к.р., не удивительно, поскольку мы имеем дело с различными компонентами по фактор-группе.

Область частот деформационных колебаний TcO_4^- характеризуется в и.-к. спектрах тремя полосами в интервале $310-350 \text{ см}^{-1}$. Число полос находится в соответствии с правилами отбора, установленными при рассмотрении как локальной группы TcO_4^- в кристалле, так и фактор-группы. Спектры к.р. в обсуждаемой области содержат лишь три линии, одна из которых ($\sim 320 \text{ см}^{-1}$) интенсивная, а две другие — весьма слабые. Это число наблюдаемых линий к.р. меньше ожидаемого, ибо по правилам отбора для шеелитных кристаллов должно быть в спектрах к.р. четыре линии. Возможно, что в условиях эксперимента не удается измерить одну из линий вследствие ее чрезвычайно малой интенсивности. Дать однозначное отнесение наблюдаемых полос в области низких частот и.-к. спектра и линий к.р. к определенным типам колебаний кристалла не представляется возможным, пока не выполнены поляризационные измерения на монокристаллах. Однако полоса в и.-к. спектрах при $\sim 348 \text{ см}^{-1}$, по всей видимости, относится к B -типу.

Таким образом, и.-к. спектры и спектры к.р. кристаллических пертехнетатов, имеющих структуру шеелита, вполне надежно интерпретируются в рамках сайт-группового и фактор-группового приближения.

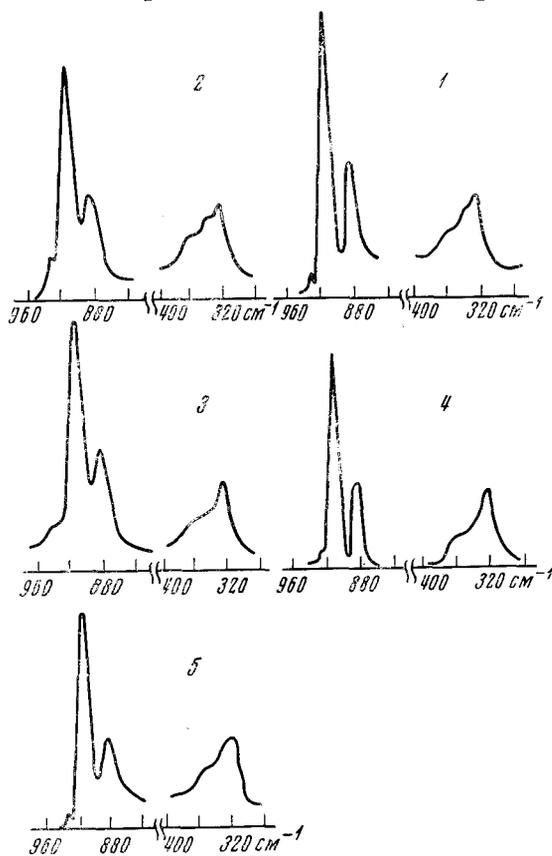


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния MeTcO_4 : 1 — NaTcO_4 , 2 — CsTcO_4 , 3 — RbTcO_4 , 4 — KTcO_4 , 5 — NH_4TcO_4 .

Переходя к рассмотрению колебательного спектра CsTcO_4 , кристаллы которого относятся к ромбической сингонии, следует иметь в виду, что правила отбора в этом случае даются следующей корреляционной схемой:

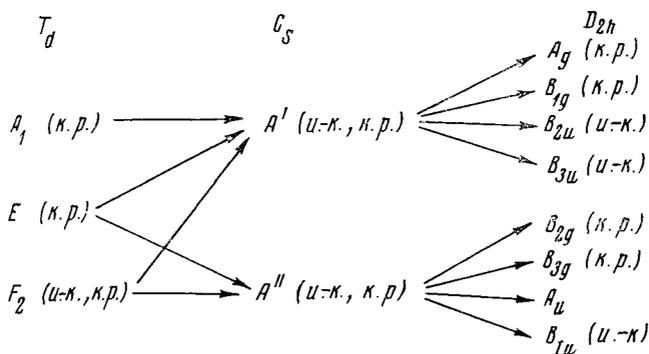


Схема записана в упрощенном виде: на самом деле $F_2 \rightarrow 2A' + A''$.

Из схемы корреляции следует, что при учете локальной симметрии C_s ионов TcO_4^- следует ожидать в колебательном спектре до 4 частот в интервале $850-950 \text{ см}^{-1}$ (область $\nu \text{ TcO}_4^-$) и по меньшей мере 5 частот деформационных колебаний, причем все колебания активны как в и.-к. спектрах, так и в спектрах к.р. Учет фактор-группы D_{2h} дает основания появлению в и.-к. спектре для колебаний типа A' компонент B_{2u} и B_{3u} и для типа A'' одной компоненты B_{1u} . В спектре к.р. каждому неприводимому представлению группы C_s соответствует по две четных компоненты.

Экспериментальные данные, однако, показывают определенные отклонения от ожидаемой картины. Так, и.-к. спектр CsTcO_4 содержит лишь по три полосы в области частот валентных и деформационных колебаний TcO_4^- . Для спектра к.р. характерно присутствие также по три линии в соответствующих интервалах частот колебаний TcO_4^- . Эти особенности могут служить указанием на сравнительно слабую величину кристаллического поля в CsTcO_4 , что обуславливает небольшую асимметризацию тетраэдров TcO_4^- . Вследствие этого, например, в и.-к. спектре в интервале $890-920 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, не удастся наблюдать полосу, соответствующую $\nu_1(A_2) \text{ TcO}_4^-$, которая мала по интенсивности и перекрывается тремя интенсивными компонентами $\nu_3(F_2)$. Примерно аналогичными причинами: незначительным расщеплением вырожденных частот и малой интенсивностью отдельных компонент можно объяснить характер δTcO_4^- .

Фактор-групповое расщепление колебательных частот в спектре CsTcO_4 не наблюдается, что является следствием слабого межкатионного взаимодействия в кристалле.

Вероятно, ослабление кристаллического поля в CsTcO_4 является не случайным, а связанным с большой величиной ионного радиуса Cs^+ . Действительно, возвращаясь к кристаллическим пертехнетатам шеелитного типа, можно видеть, что величина расщепления частоты $\nu_3 \text{ TtO}_4^-$ в и.-к. спектрах изменяется от 20 до 13 см^{-1} при переходе от NaTcO_4 к RbTcO_4 . Следовательно, степень асимметризации тетраэдров TcO_4^- и величина внутрикристаллического поля уменьшаются с ростом ионного радиуса одновалентных катионов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 II 1972

Московский институт

тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Busey, O. Keller, J. Chem. Phys., **41**, 215 (1964). ² A. Müller, V. Krebs, Zs. Naturforsch., **20A**, 967 (1965). ³ A. Müller, A. Fadini, Spectrochim. acta, **22**, 1523 (1966). ⁴ B. McDonald, J. Tyson, Acta crystallogr., **15**, 87 (1962). ⁵ K. Schwocha, Zs. Naturforsch., **17**, 630 (1962). ⁶ C. Keller, B. Kanellakopoulos, Radiochim. acta, **1**, 107 (1963).