

Ю. Я. ХАРИТОНОВ, А. И. МОСКВИН

ИССЛЕДОВАНИЕ И.-К. СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПТУНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 29 III 1971)

Нами изучены и.-к. спектры поглощения некоторых соединений нептуния (IV, V, VI) с гидроксильными, нитратными, сульфитными оксалатными и карбонатными группами. Цель исследований состояла в выяснении характера связывания указанных групп в изучавшихся соединениях нептуния и их влияния на связи нептуний — кислород

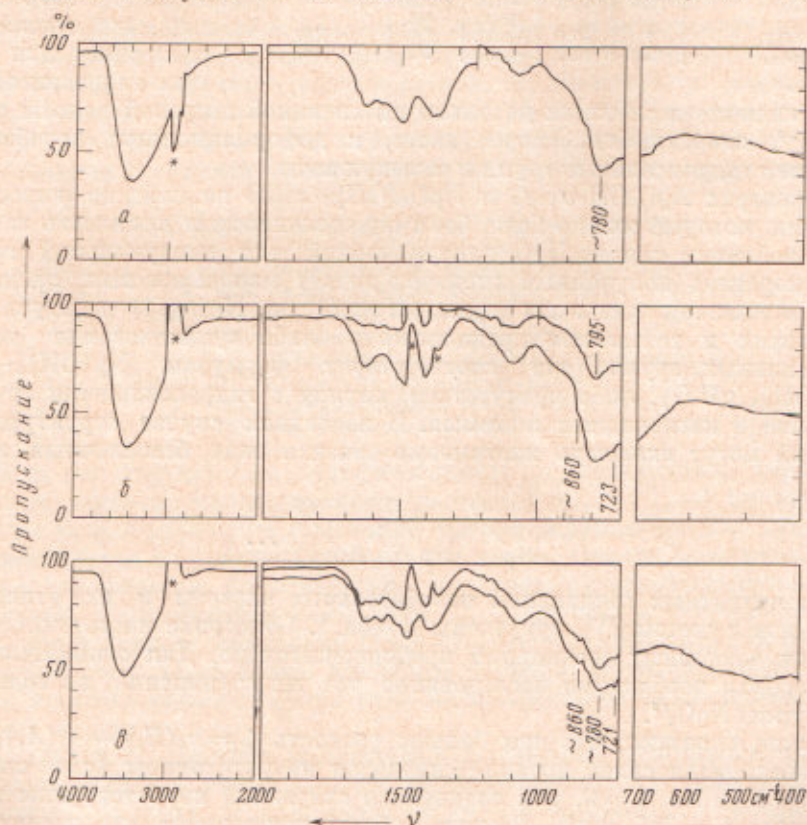


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения (в вазелиновом масле): а — $\text{NpO}_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Полосы поглощения (или провалы) вазелинового масла отмечены звездочками

в группировках нептуноила $\text{NpO}_2(\text{I})$ и нептунила $\text{NpO}_2(\text{II})$. Исследования колебательных спектров нептунильных и нептуноильных соединений пока немногочисленны (¹⁻⁸), поэтому представляет интерес экспериментальное изучение и.-к. спектров поглощения соединений нептуния с различными лигандами.

Исследовавшиеся соединения получены известными методами, описанными в литературе. И.-к. спектры поглощения ($400-4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометрах UR-10 с использованием методики растирания с вазелиновым и фторированным маслами и гексахлорбутадиеном.

Полученные спектры гидроокисей $\text{Np}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ аналогичны (рис. 1) и различаются лишь отдельными деталями. В области $\sim 3000-3600\text{ см}^{-1}$ имеются интенсивные широкие полосы поглощения валентных колебаний связей OH гидроксильных групп и молекул воды. К деформационным колебаниям $\delta(\text{H}_2\text{O})$ воды относятся довольно широкие полосы с максимумами около 1635 см^{-1} ,

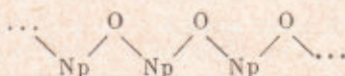
Таблица 1

Колебательные частоты (см^{-1}) нитратных комплексов нептуния

Соединение	Нитратогруппа				$\nu_{\text{ас}}(\text{NpO}_2)$
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_2)$	$\nu_3(B_1)$	$\nu_4(B_2)$	
$\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$	1286	1033	~ 1533 (1522)	745 806	—
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3$	?	1050	~ 1533	798	748?
$\text{CsNpO}_2(\text{NO}_3)_3$	1272	1022	~ 1518	748	960?

а полосы при 1500 см^{-1} и, возможно, $\sim 1390\text{ см}^{-1}$ — по-видимому, к деформационным колебаниям гидроксильных групп. Природа довольно широких малоинтенсивных полос около $1170-1180\text{ см}^{-1}$ пока неясна. Характерным для всех трех гидроокисей является наличие в спектрах довольно интенсивной широкой полосы около 800 см^{-1} , относящейся, скорее всего, к деформационным колебаниям с участием гидроксильных групп и молекул воды.

В спектрах $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ не найдено полос поглощения, которые можно было бы с определенностью приписать валентным колебаниям связей NpO нептуноильной или нептунильной групп. Такой характер полученных спектров делает маловероятным предположение о наличии «ильных» групп $\text{NpO}_2(\text{I})$ и $\text{NpO}_2(\text{II})$ в изученных гидроокисях и заставляет предположить либо существование только гидроксильных групп (что соответствует формулам $\text{Np}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), либо присутствие, наряду с гидроксильными группами, также и кислородных мостиков. В последнем случае структуры соединений могут включать мостиковые связи в виде бесконечных цепей типа



Для нитратных соединений колебательные частоты и их отнесение (сделанное с учетом ⁽⁹⁾), приведены в табл. 1. Отнесение частот $\nu_{\text{ас}}(\text{NpO}_2)$ для всех изученных соединений предположительно. Для окончательного их отнесения необходимо исследование тех же соединений, но содержащих группы NpO_2^{18} .

Обычно полагают, что чем больше разность $\Delta = \nu_4(B_1) - \nu_1(A_1)$, тем более ковалентна связь металл — кислород нитратогруппы (для ионных нитратов K и Na $\Delta = 0$, для ковалентно связанной нитратогруппы в метилнитрате $\Delta = 385\text{ см}^{-1}$). Данные табл. 1 показывают, что исследовавшиеся комплексы содержат координированные нитратогруппы, а не нитрат-ионы. Разность Δ составляет (см^{-1}):

	$\nu_4(B_1)$	$\nu_1(A_1)$	Δ
$\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$	~ 1533	1286	~ 247
$\text{CsNpO}_2(\text{NO}_3)_3$	~ 1518	1272	~ 246

Отсюда можно предположить, что в этих двух соединениях нитратогруппы связаны существенно ковалентными связями с атомами нептуния. Хотя частота $\nu_1(A_1)$ для комплекса $\text{Np}(\text{V})$ не идентифицирована, однако

Некоторые колебательные частоты (см^{-1}) карбонатных соединений нептуния

Соединение	Бидентатная карбонатогруппа					Монодентатная карбонатогруппа		$\nu_{as}(\text{NpO}_2)$
	$\nu_1(\text{CO})$	$\nu_2(\text{CO})$	$\nu_3(\text{CO})$	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	
$\text{Na}_4\text{Np}(\text{CO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\sim 1552^*$ 1625 1645 1665	~ 1325 — $\sim 1410^*$	1039 1061	858 865 902	718, 755, 723, 786, 730	1444 1478	1068?	—
$\text{K}_6\text{Np}(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1665	~ 1385	1025 1037 1060	847 862 883	~ 778	1450	1076?	—
$\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1635? $\sim 1500^*$	~ 1385	1025 1050	$\sim 835?$	725?	—	—	928?
$(\text{NH}_4)_2\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2$	$\sim 1682^*$ $\sim 1530^*$	1350	1023 1055 1065	848?	719	—	—	896?
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Карбонат-ион: $\nu(\text{CO}_3)$ 1483; $\delta(\text{CO}_3)$ 826, 852							720?

* Сложная полоса поглощения.

остальные частоты близки к частотам нитрогрупп комплексов $\text{Np}(\text{IV})$ и $\text{Np}(\text{VI})$. Поэтому можно заключить, что состояние нитрогрупп во всех трех комплексах одинаково. Предположения о существенной ковалентности связей нептуний—нитратогруппа согласуются с данными (⁷).

Из спектров сульфитных соединений ниже обсуждается спектр $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отнесение найденных колебательных частот сделано на основании сравнения со спектрами сульфитокомплексов других металлов (¹⁰, ¹¹).

Колебательные частоты (см^{-1}) $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\nu_1(\text{SO}_3)$	~ 832 , симметричные валентные колебания;
$\nu_2(\text{SO}_3)$	639, симметричные деформационные колебания;
$\nu_3(\text{SO}_3)$	~ 920 , 974, валентные колебания;
$\nu_4(\text{SO}_3)$	484, 539, деформационные колебания;
$\delta(\text{NH}_4^+)$	1418, деформационные колебания иона аммония;
$\nu(\text{NH}_4^+) \sim 3000$ —3300	валентные колебания связей NH и OH;
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1635, деформационные колебания воды;
$\nu_{as}(\text{NpO}_2)$	775?, антисимметричные валентные колебания NpO_2 .

Если бы координация сульфитогруппы осуществлялась через атом серы, то, согласно представлениям, развитым в (¹⁰, ¹¹), по крайней мере одна из частот валентных колебаний сульфитогруппы должна существенно увеличиться по сравнению с сульфит-ионом. Однако экспериментально это не наблюдается. Следовательно, координация сульфитогруппы через атом серы с сохранением симметрии C_{2v} исключается. Можно предположить, что в данном соединении связь сульфитогруппы с атомом нептуния осуществляется через атомы кислорода, причем, возможно, сразу всеми тремя атомами кислорода; при этом не исключается существование сульфитных мостиков.

Анализ и.-к. спектров карбонатных соединений в принципе дает возможность отличить монодентатные карбонатогруппы от бидентатных (мостиковых). В табл. 3 приведены (с учетом данных (¹², ¹³)) некоторые колебательные частоты исследованных карбонатных соединений нептуния. При этом отнесение частот ν_2 и ν_3 моно- и бидентатных карбонатогрупп в известной мере условно, так как соответствующие полосы поглощения обеих групп перекрываются. Рассмотрение спектра $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ приводит к выводу, что CO_3^{2-} -группа в нем близка к ионному состоянию.

Частоты оксалатогрупп для оксалатных соединений нептуния с учетом данных (¹⁴, ¹⁵) приведены в табл. 4. Сопоставление и.-к. спектров комплексов типа $\text{M}_2\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показывает, что спектры их в области основных колебательных частот C_2O_4 -группы весьма сходны и по

Некоторые колебательные частоты (см⁻¹) оксалатных соединений непутия

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{NpO}) + \delta(\text{OCO})$	$\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{NpO})$	$\nu(\text{NpO}) + \delta(\text{циклол}) + \delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NpO}_2)$
$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1635	~1430?	1313; 1355	908?	805	482	—
$(\text{NH}_4)_2\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	~1600; 1655 (1705?)	*	1312	900?	805	~423; ~450	—
$\text{Na}_4\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~1645	~1455	1322; 1338	902	774; 793	517	—
$\text{K}_4\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1625; 1650; 1665	1440	1290; 1316; 1353	902	~782; 798	430; 500	—
$\text{NpO}_2(\text{HC}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~1630	~1410; ~1435	1302	904	~795	~488	?
$\text{KNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~1614; 1628 (~1715?)	1472?	1317; 1365	902	772; 782; 805; 817; 835	~487; 497	723? 740?
$\text{CsNpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~1630; ~1650	1400	1318; 1340	935	805	~485	742?
$\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~1630	~1390	~1330	935	~795	~495	825?

* Маскируется полосой иона аммония.

характеру близки к спектрам соединений с типичной бидентатной координированной оксалатогруппой. По-видимому, связи оксалатогрупп с атомом непутия в этих соединениях существенно ковалентны.

Для оксалатных соединений $\text{Np}(\text{V}, \text{VI})$, частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ преимущественно валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ (~1600—1650 см⁻¹) относительно невысоки. Последнее обусловлено, возможно, тем, что связи атомов непутия с оксалатогруппами в соединениях $\text{Np}(\text{V}, \text{VI})$ несколько менее ковалентны (более ионны), чем в комплексах $\text{Np}(\text{IV})$.

С использованием найденных частот $\nu_{\text{as}}(\text{NpO}_2)$ оценены силовые константы $K(\text{NpO}) - K(\text{NpO}, \text{NpO})$ связей NpO групп NpO_2 в исследованных соединениях непутия. С использованием этих силовых констант вычислены по формуле Беджера (¹⁶) приближенно длины связей NpO групп NpO_2 :

	$K(\text{NpO}) - K(\text{NpO}, \text{NpO}), \text{ мдин/Å}$	$r(\text{NpO}), \text{ Å}$
$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{I})$	~4,3—5,0	~1,80—1,83
$\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{II})$	~6,7—7,7	~1,72—1,75

Можно заключить, что в непутионильной группе силовые константы связей NpO ниже, а длины этих связей—больше, чем в непутионильной группе.

Для соединений $\text{Np}(\text{V})$ состава 1:1 по влиянию на группу $\text{NpO}_2(\text{I})$ в порядке убывания силовой постоянной лиганды (анионы кислот) можно расположить в ряд $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_3^{2-} < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$.

Для соединений $\text{Np}(\text{VI})$, преимущественно состава 1:3, анионы кислот по влиянию на группу $\text{NpO}_2(\text{II})$ в порядке убывания силовой постоянной располагаются в ряд $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{CO}_3^{2-}$.

Эти ряды составлены с учетом литературных данных.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. H. Jones, R. A. Penneman, J. Chem. Phys., 21, 3, 542 (1953). ² L. H. Jones, J. Chem. Phys., 23, 11, 2405 (1955). ³ K. W. Bagnall, J. B. Laidler, J. Chem. Soc., 1964, 2693. ⁴ S. P. McGlynn, J. K. Smith, J. Mol. Spectr., 6, 1, 188 (1961). ⁵ В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, М. Г. Кузина, Радиохимия, 2, 3, 312 (1960). ⁶ K. W. Bagnall, J. B. Laidler, J. Chem. Soc. A, 1966, 516. ⁷ J. B. Laidler, J. Chem. Soc. A, 1966, 780. ⁸ K. Ohwada, Spectrochim. acta, 24A, 2, 97 (1968). ⁹ Ю. Я. Харитонов, И. З. Бабиенская, ДАН, 168, 3, 615 (1966). ¹⁰ А. В. Бабаева и др., ЖНХ, 6, 10, 2263, 2281 (1961); 7, 6, 1247 (1962). ¹¹ Ю. Я. Харитонов, В. Н. Твердохлебов, А. К. Молодкин, ЖНХ, 11, 11, 2608 (1966). ¹² Ю. Я. Харитонов, А. К. Молодкин, Т. А. Балакаева, ЖНХ, 14, 10, 2761 (1969). ¹³ J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto, J. Chem. Phys., 36, 2, 339 (1962). ¹⁴ Ю. Я. Харитонов и др., ЖНХ, 9, 6, 1369 (1964); 10, 4, 853 (1965). ¹⁵ M. J. Schmelz, T. Mijazawa et al., Spectrochim. acta, 9, 1, 51 (1957). ¹⁶ R. M. Badger, J. Chem. Phys., 2, 3, 128 (1934); 3, 11, 710 (1935).