

А. ЗАЙДЕЛЬ, Я. ЛАРИОНОВ и О. В. НОВИКОВА-МИНАШ
О ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ
ПРАЗЕОДИМА

(Представлено академиком Д. С. Риждественским 26 IX 1938)

Известно, что растворы солей редких земель обладают, помимо узких дискретных полос поглощения, также и областью сплошного поглощения. Это последнее начинается для большинства редких земель у $2\ 800\text{--}2\ 900\ \text{Å}$ и тянется далеко в сторону коротких волн. Однако согласно данным Прандтля и Шейнера ⁽¹⁾ растворы солей празеодима и иттербия представляют в этом отношении исключение—сплошное поглощение у них отсутствует во всей исследованной этими авторами области спектра (от $9\ 300$ до $2\ 200\ \text{Å}$). Эти результаты были подвергнуты сомнению Мекерджи ⁽²⁾, который обнаружил в растворах солей празеодима в области $2\ 560\ \text{Å}$ ряд дискретных полос; однако в самое последнее время Ланге ⁽³⁾ показал, что полосы, наблюдавшиеся Мекерджи, принадлежат церию, присутствовавшему в препарате этого автора в качестве загрязнения. Собственного поглощения празеодима в ультрафиолетовой области (до $44\ 000\text{см}^{-1}$) Ланге обнаружить не мог.

Для окончательного решения вопроса о существовании диффузных ультрафиолетовых полос поглощения празеодима мы предприняли детальное исследование поглощения его растворов в ультрафиолетовой области спектра.

Для исследования поглощения применялась обычная методика. Источником света служила водородная трубка. Съемки производились на кварцевом спектрографе Цейсса со средней дисперсией в этой области $20\ \text{Å}/\text{мм}$ на пластинках, сенсibilизированных спиртовым раствором салициловокислого натра, а также на шумановских пластинках. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась над марганцевокислым калием и проверялась спектрографически на отсутствие поглощения в исследуемой области спектра. Соли, перед растворением их, прокаливались при $500\text{--}600^\circ$ для удаления возможных органических загрязнений. Толщина поглощающего столба варьировала от 2 до 5 см.

В виду того, что даже самые чистые препараты редких земель почти неизбежно содержат небольшие примеси ряда других элементов этой группы, исследование сопровождалось тщательным контролем степени чистоты препарата.

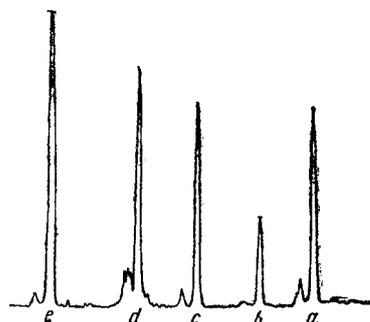
В особенности опасным для данного исследования являлось загрязнение празеодима церием, который обладает весьма интенсивными полосами поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Эти полосы, накла-

дываясь на поглощение празеодима, могут совершенно исказить получающийся результат, что по данным Ланге⁽³⁾ и имело место у Мекерджи⁽²⁾. Поэтому было весьма существенно воспользоваться наиболее чистым в отношении церия препаратом. Чистота препарата определялась с помощью разработанного нами совместно с А. Н. Филипповым флюоресцентного метода⁽⁴⁾, который дает чрезвычайно большую чувствительность при определении церия.

Для анализа на одной и той же пластинке при строго одинаковых условиях снимался спектр флюоресценции 0.2% раствора сернокислого празеодима и ряд спектров флюоресценции растворов сернокислого церия, начиная от концентрации $10^{-3}\%$ и до 10^{-7} . Флюоресценция возбуждалась в обоих случаях оптимальным источником возбуждения для малых концентраций церия, а именно, искрой между железными электродами⁽⁵⁾. Сравнение интенсивности полосы флюоресценции церия в растворе празеодима с интенсивностью полос в стандартных растворах позволило установить, что наиболее чистым из имеющихся в нашем распоряжении препаратов празеодима является изготовленный и любезно предоставленный в наше распоряжение проф. И. Н. Заозерским препарат, в котором содержание церия не превышает $5 \cdot 10^{-3}\%$ (по отношению к празеодиму). Препарат Ролла, поставляемый фирмой А. Хильгер, оказался содержащим примерно в десять раз большее количество церия. Специальными опытами было при этом установлено, что в пределах тех малых концентраций, с которыми мы работали, яркость флюоресценции церия прямо пропорциональна концентрации его в растворе и практически не зависит от присутствия в том же растворе празеодима. На фиг. 1 дана микроспектрофотограмма максимума полосы флюоресценции церия в растворе празеодима Заозерского и в ряде стандартных растворов церия. Остальные возможные загрязнения празеодима менее опасны, однако препарат тщательно проверялся на отсутствие других редких земель, в частности неодима, методом эмиссионного спектрального анализа, а также исследованием спектров поглощения.

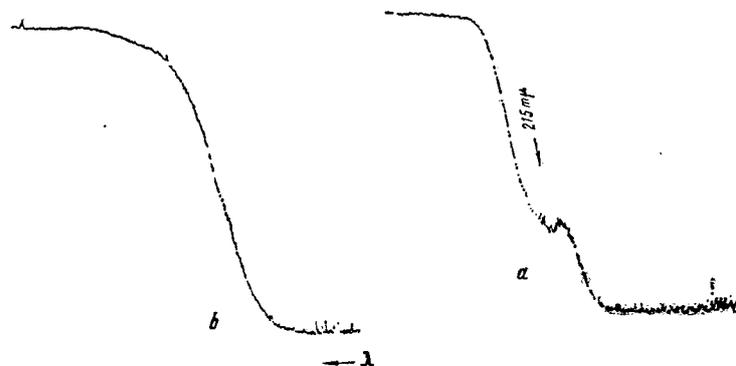
В контрольных опытах препарат искусственно загрязнялся другими редкими землями в количествах, заведомо больших, чем те, на которые давал указание анализ (в празеодим вводилось $5 \cdot 10^{-20}\%$ Се и 1% Nd). Во всех этих случаях поглощение введенных загрязнений не сказывалось на спектре поглощения празеодима.

Исследование показало, что растворы солей празеодима обладают одной широкой (ширина $\sim 2150 \text{ см}^{-1}$) полосой поглощения в ультрафиолетовой области с максимумом, лежащим примерно у 215 м μ . Эта полоса наблюдается лишь в довольно узком интервале концентраций празеодима (0.06—0.17% при длине поглощающего столба в 2 см). При больших концентрациях наблюдается сплошное поглощение, тянущееся далеко в область длинных волн, но возможно частично обусловленное поглощением примесей, присутствующих в празеодиме. Вид полосы иллюстрируется микроспектрофотограммой, изображенной на фиг. 2; для сравнения приведена микроспектрофотограмма спектра поглощения чистой воды. Полосы, обнаруженные Мекерджи в растворе празеодима, повидимому действи-



Фиг. 1.—Анализ празеодима Заозерского на церий: *a* — интенсивность середины полосы флюоресценции Се в 0.2% растворе Pr; *b*, *c*, *d* и *e* — то же для растворов Се: $6 \cdot 10^{-6}\%$, $8 \cdot 10^{-6}\%$, $1 \cdot 10^{-5}\%$ и $2 \cdot 10^{-5}\%$ соответственно (микроспектрофотограмма).

тельно принадлежат не празеодиму, а церию, присутствовавшему в препарате Мекерджи в качестве загрязнения. Наличие поглощения празеодима в области $2\ 100\text{--}2\ 300\ \text{Å}$ непосредственно подтверждается также опытами по возбуждению флюоресценции растворов солей празеодима, о которой мы уже упоминали ранее (6). Спектр флюоресценции растворов сернокислого и хлористого празеодима состоит из трех широких полос, две из которых расположены в ультрафиолетовой ($220\text{--}265$ и $265\text{--}310\ \text{m}\mu$) и одна в зелено-голубой областях спектра. Вид ультрафиолетовых полос флюорес-

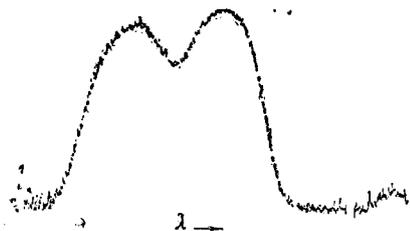


Фиг. 2.—Поглощение раствора празеодима (а) и чистой воды (b) в ультрафиолетовой области (микроспектрофотограмма с пластинки, сенсibilизированной салициловокислым натрием).

ценции растворов солей празеодима показан на фиг. 3.

Совершенно очевидно, что излучение этой флюоресценции должно быть связано с поглощением света.

Из закона Стокса следует, что область поглощения должна лежать там же, где расположена самая коротковолновая полоса флюоресценции, либо еще дальше в сторону коротких волн. В полном согласии с этим находится тот факт, что флюоресценция празеодима лучше всего возбуждается длинами волн $2\ 100\text{--}2\ 300\ \text{Å}$ (конденсированная искра между никелевыми электродами). Таким образом область возбуждения совпадает с найденной нами полосой абсорбции. Весьма странно, что Ланге, который не мог не знать о существовании флюоресценции празеодима, наблюдавшейся не только нами, но также и в лаборатории Томашека (7), все же, не считаясь с этим фактом и не упоминая о



Фиг. 3.—Флюоресценция раствора празеодима в ультрафиолетовой области (микроспектрофотограмма с пластинки, сенсibilизированной салициловокислым натрием).

нем, не пошел в своем исследовании дальше $44\ 000\ \text{cm}^{-1}$, хотя в этой области поглощение празеодима уже вполне отчетливо заметно, что между прочим явственно видно и на репродукции, помещенной в статье Ланге.

Обнаруженная нами полоса поглощения празеодима лежит в ультрафиолетовой области спектра, где согласно вычислениям Ланге у $42\ 088\ \text{cm}^{-1}$ должна лежать необнаруженная им полоса, соответствующая переходу $4f^2\ ^1S\text{--}4f^2\ ^3H_4$. Однако есть основания полагать, что обнаруженная нами полоса связана не с этим переходом, а с переходом электрона из оболочки $4f$ на внешние оболочки иона Pr IV , аналогично полосам поглощения иона Ce IV (8). На это указывает диффузный вид полосы, отсутствие после свечения

растворов Pr (как и растворов Ce), а также значительное расхождение частоты наблюдаемой нами полосы с частотой, вычисленной Ланге для перехода $^1S-^3H_4$. Это расхождение увеличится еще больше, если для термина 1S взять значение, вычисленное Мекерджи⁽⁹⁾. Полосы флюоресценции празеодима [как и полоса флюоресценции церия⁽⁶⁾] также не могут пока быть уложены в схему термов иона Pr IV. Изучение этого типа диффузных спектров свечения редких земель продолжается.

После того как эта работа была уже закончена, была опубликована статья Мекерджи [P. C. Mukherji, ZS. Phys., **109**, 573 (1938)], посвященная флюоресценции солей лантана, церия, неодима и празеодима.

Вся статья эта основана повидимому на недоразумении, которое произошло от пользования недостаточно чистыми препаратами и отсутствия контроля степени их чистоты. Эта ошибка уже привела однажды Мекерджи к открытию несуществующих полос поглощения празеодима^(2,3). Более подробную критику результатов Мекерджи мы дадим в одной из следующих статей, здесь же необходимо указать, что наблюдаемая этим автором полоса 390—320 м μ принадлежит только Ce, а не Ce, La, Pr и Nd, как это считает Мекерджи. Полосы 297—263 и 252—237 м μ принадлежат только Pr, а не Pr и Nd. Это следует хотя бы из того, что полоса 320—390 м μ хорошо возбуждается длинами волн у 2700 Å, где отсутствуют полосы поглощения празеодима, а полосы флюоресценции 297—263 и 252—237 м μ (все цифры взяты из статьи Мекерджи) полностью отсутствуют в достаточно чистых препаратах неодима.

Комиссия по изучению редких земель при
Академии Наук СССР.
Ленинград.

Поступило
26 X 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Prandtl u. K. Scheiner, ZS. anorg. u. allg. Chem., **220**, 107 (1936).
² P. C. Mukherji, Ind. J. Phys., **10**, 319 (1936). ³ H. Lange, Ann. Phys., **31**, 609 (1938). ⁴ А. Зайдель, Я. Ларионов и А. Н. Филиппов, Журнал общей химии, **8**, 943 (1938). ⁵ А. Зайдель и Я. Ларионов, ДАН, **20**, 351 (1938). ⁶ А. Зайдель и Я. Ларионов, ДАН, **XIX**, 683 (1938).
⁷ R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. ZS., **34**, 374 (1933). ⁸ S. Freed, Phys. Rev., **38**, 2122 (1931); R. W. Roberts, L. A. Wallace a. I. T. Pierce, Phil. Mag., **17**, 934 (1934). ⁹ P. C. Mukherji, Ind. J. Phys., **11**, 399 (1938).