

Б. Е. ГОРДОН

СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ И РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОГО УРАНИЛА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VIII 1950)

Если силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества больше сил между этими молекулами и растворителем, то следует ожидать агрегации растворенного вещества в непостоянные и непрочные группы.

Подобные отступления от молекулярной смешиваемости, „микрoкристалличность“, наблюдал В. И. Данилов в жидких эвтектических сплавах ⁽¹⁾. Имеется ряд данных в пользу „микрoкристалличности“ расплавленных электролитов ⁽²⁾ и водных растворов электролитов ⁽³⁾.

Если пространственная симметрия кристаллов и симметрия микрoкристаллических образований в растворе совпадают, то между спектрами концентрированных растворов и соответственных кристаллов нужно ожидать далеко идущего сходства, в особенности в случае достаточно защищенного электронного перехода.

Специально поставленные исследования, однако, показали, существенное различие спектров водных растворов электролитов и кристаллов ⁽⁴⁾. В этих работах сравнивались растворы и монокристаллы.

Не говоря о том, что при таком сравнении накладывается эффект поляризации света в монокристаллах, нужно учесть еще два обстоятельства.

В растворе, вследствие гидролиза и диссоциации, возможно несколько молекулярных форм электролита, и, кроме того, из растворов кристаллизуются два типа кристаллов. При достижении некоторой концентрации „насыщения“ в растворах появляются и при повышении концентрации медленно растут более или менее правильные монокристаллы (кристаллы I). При тщательной же очистке раствора от взвешенных частиц образуются „пересыщенные“ растворы.

При некотором критическом „пересыщении“ наступает спонтанная кристаллизация, не требующая затравки, и выделяются мелкие кристаллы (кристаллы II).

Допускалось, как правило, что кристаллы I и II отличаются лишь размерами ⁽⁵⁾.

Это допущение требует, однако, проверки. Были выбраны сернокислые соли двухвалентных металлов. В растворах сернокислых солей двухвалентный металл присутствует в молекулярных образованиях только одного вида. Среди этих солей один сернокислый уранил люминесцирует. Спектры люминесценции состоят из довольно узких, особенно при низких температурах, полос и являются удобным критерием тождества химического состава, симметрии и энергии кристаллической решетки.

Сернокислый уранил готовился из азотнокислой соли (препарат Кальбаума) действием серной кислоты х. ч. Избыток кислоты удалялся прокаливанием при 450° . Полученная соль дважды перекристаллизовывалась из воды, а при третьей кристаллизации фиксировались ее условия.

Для получения кристаллогидратов (I) концентрированный раствор оставлялся с открытой поверхностью на несколько суток. Кристаллогидраты (II) получались концентрированием раствора до появления пленки на поверхности раствора. Пленка удалялась, а раствор сливался в кристаллизатор, снабженный термометром. Если раствор был достаточно сконцентрирован, то при достижении комнатной температуры происходило быстрое выделение большого количества весьма мелких ($0,02 - 0,05$ мм) кристаллов.

Кристаллы отсасывались на воронке Бюхнера, сушились между листами фильтровальной бумаги и сохранялись в закрытых боксах. Они были подвергнуты химическому анализу. Определялось SO_4 в виде BaSO_4 и UO_2 в виде U_3O_8 . Кристаллизационная вода рассчитывалась по разности.

Результаты анализа и для I и для II кристаллов привели к формуле $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Однако при сушке до постоянного веса при 80° оказалось, что кристаллы теряют 2,5, а II только около 1,5 молекулы из 3 молекул кристаллизационной воды.

Кристалло-оптическое исследование, любезно проведенное по нашей просьбе Н. Половко в Институте геологии АН УССР, показало также, что кристаллы не идентичны.

I представляют собой положительные кристаллы с положительным удлинением и косым (около 15°) угасанием. Показатели преломления: $N_g = 1,555$, $N_p = 1,543$.

II — отрицательные кристаллы с положительным удлинением и прямым угасанием. Показатели преломления: $N_g = 1,594$, $N_p = 1,579$.

Нами сняты спектры люминесценции кристаллов обоих типов при температуре жидкого воздуха. Стеклянная кюветка с истертыми в порошок кристаллами вставлялась в медную полую болванку с выпиленным окном. Болванка крепилась на нейзильберовом стержне так, что ее можно было погружать в прозрачный стеклянный дюар с жидким воздухом.

Возбуждение люминесценции производилось ртутной лампой в комбинации с черным фильтром.

Спектры снимались под углом 45° на стеклянном трехпризменном спектрографе Штейнхель. Линейная дисперсия спектрографа составляла около $70 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ в области $20\,000 \text{ см}^{-1}$. Ширина щели употреблялась $0,1 \text{ мм}$, или 7 см^{-1} на спектре.

Для сравнения снят также спектр замороженного $3,6 \text{ M}$ водного раствора UO_2SO_4 . Раствор в открытой кюветке быстро замораживался погружением в жидкий воздух.

Спектры приведены на рис. 1 (см. вклейку, стр. 928).

Спектры I и II кристаллов отличаются коренным образом. Спектр же раствора представляет собой несколько размытый спектр кристаллов II.

В табл. 1 приведены положения максимумов наиболее интенсивных полос. Максимумы полос спектра раствора определены микрофотометрированием с помощью нерегистрирующего микрофотометра Хильгера и соответствуют положению более интенсивных компонент двойных полос в спектре кристаллов II.

Имевшиеся в нашем распоряжении несколько образцов $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ различного происхождения дали спектр, являющийся суперпозицией спектров I и II кристаллов. Такой же спектр мы получили для кри-

Положение максимумов наиболее интенсивных полос в спектрах люминесценции сернокислого уранила при температуре жидкого воздуха в см^{-1}

Образцы	П о л о с ы									
	000	001	010	011	020	021	030	031	040	041
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)			19675		18825		17975		17125	
			850		850		850			
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)	20340		19475	19395	18615	18530	17750	17665		
	865		860		865		85			
3,6 M раствор UO_2SO_4	20310		19460		18610		17750		16900	
	850		850		860		850			

сталлов своего приготовления в том случае, если кристаллизация проводилась обычным в лабораторной практике методом из метастабильных растворов.

С. И. Вавилов и В. Л. Левшин (⁶) и В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев (⁷) уже обращали внимание на существование образцов сернокислого уранила с различным спектром люминесценции. Большинство авторов получали спектры при комнатной температуре (⁷). Легко видеть, однако, что все они работали со смесью I и II кристаллов. При анализе данных следует лишь иметь в виду изменения в спектре, какие вносятся повышением температуры (смещение всего спектра в сторону меньших частот и появление новых полос, связанных с более высокой вибрационной энергией возбужденных молекул).

Спектр при комнатной температуре, приводимый в ряде работ, состоит из двух серий максимумов. Одна из них соответствует полосам спектра I кристаллов, а вторая — центрам тяжести дублетных полос спектра II кристаллов.

Кроме этого много раз описанного спектра с двойными максимумами В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев наблюдали спектр с одинарными максимумами после того, как они подвергли перекристаллизации препарат Кальбаума.

Авторы не указывают условий кристаллизации, но надо думать, что она была проведена не из пересыщенных растворов, так как приводимый ими спектр соответствует спектру I кристаллов.

Следует отметить, что при классификации полос и интерпретации спектров люминесценции ураниловых солей до сего времени не учитывалось, что исследованные кристаллы не являются однородными.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность чл.-корр. АН УССР А. Ф. Прихотько за предоставление возможности выполнить настоящую работу.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Данилов и И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1153 (1937); В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 30 (1941); К. Бунин, Изв. АН СССР, ОТН, 305 (1946).
- ² О. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, 561 (1948).
- ³ W. E. Morell and J. H. Hildebrand, Journ. Chem. Phys., 4, 225 (1936); J. Prins, *ibid.*, 3, 75 (1935); S. J. Weissman and S. Freed, *ibid.*, 8, 227, 840 (1940).
- ⁴ Н. Ley, Zs. anorg. u. allg. Chem., 173, 287 (1928); R. Tréhin, Ann. de Phys., 20, 372 (1945); Y. K. Chow и К. Н. Heilwege, Zs. Phys., 125, 18 (1948).
- ⁵ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 1, Томск, 1937, стр. 67.
- ⁶ С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, Zs. Phys., 48, 397 (1928).
- ⁷ В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев, ЖЭТФ, 17, 209 (1947).