

( $\mu=3.13 D$ ). Однако прямые доказательства существования таких комплексов нам не известны, поэтому высказанное предположение нуждается в дополнительной проверке.

### Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] О. П. Гирин, С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 25, 207, 1968.
- [3] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 322, 1974.
- [4] В. И. Вахлюева, А. Г. Френкель, Л. М. Свердлов, А. И. Андреева. Опт. и спектр., 25, 433, 1968.
- [5] В. И. Вахлюева, С. М. Кац, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 24, 643, 1968.
- [6] Л. М. Свердлов. Ученые записки Саратовского госуниверситета, 40, 137, 1954.
- [7] М. И. Шманько, Е. Л. Жукова, В. И. Васильченко. В сб. «Материалы конференции аспирантов и молодых ученых УжГУ, секция физических наук», деп. ВИНТИ, № 2579, 109, 1975.

Поступило в Редакцию 27 января 1976 г.

УДК 535.371

## ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ УРАНИЛА В ХЛОРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОТОНОВ И $UO_2^{2+}$

В. П. Казаков, Р. Г. Булгаков, Ю. Е. Никитин и Г. Л. Шарипов

Зависимость интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) уранила от концентрации кислоты давно известна и многократно исследовалась [1-3]. Однако при варьировании концентрации кислот ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и др.) в растворе меняется одновременно как концентрация ионов водорода, так и концентрация аниона. Флуоресценция ионов  $UO_2^{2+}$  в этом случае подвержена влиянию двух факторов — изменению первой координационной сферы уранила вследствие образования комплексных ионов  $UO_2^{2+}$  с анионами кислот и изменению качественного состава гидратного окружения  $UO_2^{2+}$  в результате образования ионов  $H_3O^+$ . Естественно представляет интерес исследование влияния каждого из этих факторов в отдельности, и в первую очередь только ионов водорода. Для достижения этой цели из кислот в выигрышном отношении находятся хлорная, ибо, как показано спектрофотометрически в [4], ион  $ClO_4^-$  не образует каких-либо соединений с уранил-ионом, вплоть до концентрации  $HClO_4$ , равной 9 М. Поэтому изучение зависимости интенсивности ФЛ уранила от концентрации  $HClO_4$  исключает влияние комплексообразования  $UO_2^{2+}$  с анионом кислоты.

Интенсивность флуоресценции измерялась на спектрофлуориметре, собранном на основе монохроматора спектрофотометра СФ-4. Флуоресценция возбуждалась линией ртутной лампы ( $\lambda=365$  нм) осветителя ОСЛ-1, выделяемой монохроматором ДМР-4. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре «Спекорд». Величина поглощения возбуждающего света и молярный коэффициент экстинкции исследуемых растворов оставались постоянными при изменении концентрации  $HClO_4$  и  $UO_2^{2+}$  соответственно.

Мы нашли, что в интервале концентраций от 0.1 до 8.5 М не наблюдается каких-либо изменений спектров люминесценции хлорнокислого раствора  $UO_2^{2+}$ . В то же время в указанных пределах концентраций  $HClO_4$  происходит изменение интенсивности ФЛ (см. рисунок, кривая 1). Как видно из рисунка, яркость ФЛ непрерывно растет с увеличением концентрации  $HClO_4$ .

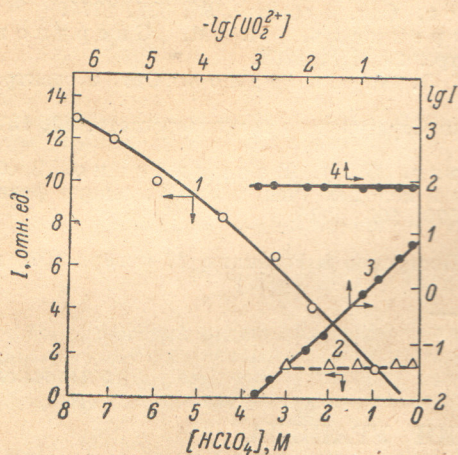
В случае, когда концентрация  $H^+$  в растворе оставалась постоянной (0.1 М), а менялась лишь концентрация  $ClO_4^-$  в результате добавления соли  $LiClO_4$  вплоть до насыщения раствора ( $\sim 3$  М  $LiClO_4$ ), интенсивность ФЛ уранила остается постоянной. Таким образом, все наблюдаемое изменение интенсивности ФЛ при изменении концентрации  $HClO_4$  обусловлено варьированием концентрации ионов  $H^+$  в растворе.

В хлорнокислом растворе уранил находится в виде акваина  $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$  [5]. Постоянство вида спектров люминесценции в исследуемом интервале  $HClO_4$  говорит об отсутствии сольватохромного эффекта, т. е. и в возбужденном состоянии не происходит изменения первой координационной сферы гексаакваокомплекса уранила. Можно предположить, что найденное различие в яркости ФЛ уранила связано с изменением второй гидратной координационной сферы  $UO_2^{2+}$ . Это изменение, видимо, заключается в образовании оксониевого иона из молекул воды второй координационной сферы, тем

самым ионы  $UO_2^{2+}$  становятся выведенными из системы водородных связей, связывающих ион уранила с окружающими молекулами воды. Отщепление воды протоном из второй координационной сферы уранила с образованием  $H_3O^+$  ведет к нарушению водородных связей, обеспечивающих связь молекул воды первой и второй сферы.

Именно водородная связь является «хорошо проводящим мостиком», через который осуществляется передача энергии электронного возбуждения ( $UO_2^{2+}$ )\* через растворитель на другие ионы [6-8].

Очевидно, такое нарушение водородной связи должно проявляться и в различной эффективности тушения ( $UO_2^{2+}$ )\* другими ионами уранила, находящимися в основном



1 — зависимость интенсивности ФЛ раствора уранила от концентрации  $HClO_4$ ,  $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}$  M, температура  $20^\circ C$ ; 2 — демонстрирует постоянство интенсивности ФЛ с увеличением концентрации  $LiClO_4$  до 3 M (при постоянной концентрации  $HClO_4$ , равной 0,1 M (снято при большей чувствительности, чем 1); 3 — изменение интенсивности ФЛ раствора уранила от его концентрации в хлорнокислом растворе  $[HClO_4] = 8.5$  M,  $[LiClO_4] = 2.0$  M; 4 — прямая 3 в координатах:  $lg I / lg [UO_2^{2+}] - lg [UO_2^{2+}]$ .

состоянии. Как известно, для сернокислых, азотнокислых, фтористоводороднокислых растворов уранила характерно концентрационное тушение. Увеличение интенсивности ФЛ этих растворов с ростом концентрации  $UO_2^{2+}$  происходит лишь до концентрации  $[UO_2^{2+}] = \sim 10^{-3}$  M, далее она понижается [9]. Как показали наши измерения, в хлорнокислом (8.5 M  $HClO_4$ ) растворе уранила концентрационное тушение не имеет место (см. рисунок, прямые 3, 4).

Таким образом, данный пример показывает, что влияние изменения концентрации ионов  $H^+$  на дезактивацию ( $UO_2^{2+}$ )\* имеет столь же существенное значение, как и комплексообразование  $UO_2^{2+}$  с анионами кислот.

#### Литература

- [1] С. И. Вавилов. Собрание сочинений, 1. АН СССР, М., 1954.
- [2] В. Л. Левшин. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Технико-теоретической литературы, М.—Л., 1951.
- [3] Е. Рабинович, Р. Белфорд. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. Атомиздат, М., 1968.
- [4] П. Н. Палея. Аналитическая химия урана и тория. ИЛ, М., 1956.
- [5] В. М. Вдовенко. Химия урана и трансураниевых элементов. АН СССР, М.—Л., 1960.
- [6] А. Н. Севченко, И. К. Скутов, Д. С. Умрейко. ДАН БССР, 3, 306, 1969.
- [7] И. К. Скутов, Д. С. Умрейко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1346, 1970.
- [8] И. К. Скутов, Д. С. Умрейко. Ж. прикл. спектр., 17, 1027, 1972.
- [9] Т. С. Добролюбская. Люминесцентные методы определения урана. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 30 января 1976 г.

УДК 539.184 + 546.292

### ИССЛЕДОВАНИЕ 4s- И 3d-УРОВНЕЙ НЕОНА С ПОМОЩЬЮ ВЫСТРАИВАНИЯ В РАЗРЯДЕ

С. А. Казанцев и Е. С. Ползик

В последние годы для исследования возбужденных атомов инертных газов широко применяется эффект выстраивания в плазме положительного столба газового разряда [1]. Этим методом были исследованы атомы Ne [2], Ne [3-5], Ar [6], Kr [7], Xe [8] и определены времена жизни и сечения деполаризующих соударений многих возбужденных уровней. В работе [9] была построена модель образования экспериментального сигнала выстраивания и обсуждены возможности корректного определения атомных констант по этим сигналам.