

38 267-

Авт.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

В. Т. АЛЕКСАНИАН

Спектры поглощения некоторых
соединений четырехвалентного урана
при низкой температуре

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель чл.-корр. АН СССР,
профессор Я. К. СЫРКИН

Москва — 1957 г.

Редкоземельные элементы (лантаниды), в атомах которых происходит заполнение $4f$ — электронной оболочки, обладают целым рядом физических и химических особенностей, которые выделяют их среди остальных элементов периодической системы Д. И. Менделеева. В частности, спектры поглощения трехвалентных ионов лантанидов характерны наличием поразительно резких полос, которые в ряде случаев сравнимы по ширине с линиями в эмиссионных спектрах, в отличие от спектров поглощения других объектов, которые состоят, как правило, из широких полос. Эта особенность ионов лантанидов объясняется наличием хорошо экранированной от внешних воздействий незаполненной $4f$ — оболочки, переходам внутри которой приписываются узкие полосы в наблюдаемых спектрах поглощения. Эти переходы внутри $4f$ — оболочки запрещены правилами отбора и появляются лишь в результате частичного снятия запрета под влиянием возмущающего действия окружения ионов в конденсированной среде.

В 1945 году Сиборгом была высказана так называемая активная гипотеза, согласно которой актиний, торий, протактиний, уран и полученные искусственным путем нептуний, плутоний, америций, кюрий и другие новые элементы образуют второй ряд редкоземельных элементов — актинидов, — у которых происходит заполнение $5f$ — электронной оболочки. Гипотеза Сиборга в настоящее время может, по-видимому, считаться доказанной в свете большого экспериментального материала, накопленного за прошедшие 12 лет. О справедливости ее свидетельствует общность их физико-химических свойств (выраженная, впрочем, не так отчетливо, как у лантанидов) и их сходство с лантанидами. Следовало поэтому ожидать, что по аналогии с последними, в спектрах поглощения ионов актинидов проявятся такие же особенности, как у ионов лантанидов, т. е. будут наблюдаться запрещенные переходы внутри $5f$ — оболочки.

Изучению спектроскопических свойств ионов актинидов посвящено много работ. На основании полученных данных в настоящее время склоняются к общему мнению, что наблюдаемые полосы поглощения в инфракрасной, видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра обусловлены переходами такого же типа, как и соответствующие полосы в спектрах ионов лантанидов, т. е. запрещен-

ными переходами в пределах $5f$ — оболочки. Нужно признать, однако, что этот вывод основан скорее на внешней аналогии спектров актинидов со спектрами лантанидов, не всегда достаточно убедительной, чем на обстоятельном и всестороннем изучении спектров. Это в первую очередь касается спектров поглощения ионов первых членов актинидного ряда, у которых разница энергий $5f$ — и $6d$ — оболочек невелика. Следовательно, в некоторых валентных состояниях или даже у некоторых соединений одного и того же иона энергетические условия могут быть такими, что пребывание несвязанных валентных электронов в $6d$ — оболочке окажется более выгодным. Так, ряд авторов, на основании измерений магнитной восприимчивости некоторых соединений четырехвалентного урана, пришли к выводу, что два оставшихся несвязанных электрона U(IV) в этих соединениях находятся в $6d$ — оболочке.

В спектроскопическом отношении соединения урана представляют большой интерес, так как он является первым элементом актинидного ряда, для которого в нейтральном состоянии надежно установлено наличие электронов в $5f$ — оболочке (основная конфигурация $U I 5f^3 6d 7s^2$). Поэтому в валентных состояниях U(V), U(IV) и U(III) можно ожидать присутствия соответственно одного, двух и трех электронов в $5f$ — оболочке.

Между тем, спектры соединений урана в указанных валентных состояниях исследованы сравнительно мало. Большинство работ касается спектров поглощения растворов, где полосы поглощения значительно шире. В твердом состоянии исследованы лишь спектры поглощения UF_4 , $NaUF_5$, KUF_5 , Na_2UF_6 (две модификации), UCl_3 , UCl_4 и спектры отражения UF_4 , UCl_4 , UBr_4 , K_2UF_6 , K_2UCl_6 , $U(SO_4)_2$, $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и UCl_3 . Между тем, исследование спектров поглощения соединений урана представляет большой интерес и для химии урана, в связи с его положением в периодической системе. Действительно, по своим химическим свойствам уран не является вполне типичным редкоземельным элементом. Как известно, наиболее устойчивым валентным состоянием урана является шестивалентное, тогда как, по мере передвижения к середине ряда актинидов, все более и более устойчивым становится трехвалентное состояние, а для юрия оно является единственно возможным. Это существенным образом отличает актиниды от лантанидов, у которых аномальная валентность в начале ряда наблюдается лишь у церия и, в исключительных случаях, у празеодимия. Поэтому в случае урана становится актуальной проблема определения энергии $5f$ — $6d$ — переходов. Другая, также важная проблема, это — изучение особенностей взаимодействия иона урана с окружающей средой в кристаллической решетке.

В настоящей работе задача состояла в исследовании спектров поглощения кристаллов соединений четырехвалентного урана при температуре жидкого азота для того, чтобы выяснить, в какой степени эти спектры можно связать с возможным присутствием в $5f$ — оболочке двух не участвующих в связях валентных электронов, а также какова степень взаимодействия иона урана с его окружением в кристаллической решетке.

Выбор соединений четырехвалентного урана продиктован тем, что 1) они лучше изучены и сравнительно устойчивы, в то время, как число известных соединений трех- и пятивалентного урана незначительно и они нестойки; 2) спектры соединений $U(IV)$ интересны с точки зрения гипотезы о $5f^4 \leftarrow 5f$ — переходах, так как в оптических переходах может участвовать конфигурация $5f^2$, имеющая семь термов, тогда как в пятивалентном состоянии уран может иметь только один $5f$ — электрон, единственный оптический переход которого в пределах $5f$ — оболочки лежит в менее доступной для исследования инфракрасной области.

При выборе соединений четырехвалентного урана для исследования принимались во внимание следующие их особенности: 1) насколько хорошо разработана методика получения данного соединения, 2) какова устойчивость его в отношении окисления на воздухе и 3) насколько узки полосы поглощения в спектре при низкой температуре. Последнее требование связано с тем, что предполагалось по возможности изучить также тонкую структуру спектров поглощения соединений $U(IV)$. Перечисленным требованиям больше всего удовлетворяют различные комплексные оксалаты $U(IV)$, условия получения которых были заново подробно изучены. В результате, кроме известных ранее комплексных оксалатов $U(IV)$, удалось получить также несколько новых соединений этого класса, ранее нигде не описанных, а именно, $Ca_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 10H_2O$, $Sr_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$, $Na_2Sr[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$ ¹ и $(NH_4)_2Sr[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$.

В настоящей работе впервые исследованы спектры поглощения при температуре жидкого азота кристаллов следующих 17 соединений (включая перечисленные выше четыре соединения): $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$, $Ca_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$, $Ba_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$, $K_2Ca[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$, $K_2Sr[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$, $K_2[U_2(C_2O_4)_5] \cdot 8H_2O$, $Na_2[U_2(C_2O_4)_5] \cdot 8H_2O$, $(NH_4)_2[U_2(C_2O_4)_5] \cdot 8H_2O$, $Na_4[U(P_2O_7)_2] \cdot 8H_2O$, $U_2(C_2O_4)_3 \cdot Cl_2 \cdot 12H_2O$ и $4(NH_4)_2SO_4 \cdot U(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

¹ Данные о числе молекул кристаллизационной воды являются предварительными.

В диссертации подробно описаны методы синтеза как перечисленных соединений, так и всех промежуточных продуктов, а также результаты химического анализа, при помощи которого устанавливался их состав.

Спектры изучались с помощью стеклянного трехпризмного спектрографа ИСП-51¹ (камера с $F = 270$ мм; линейная дисперсия 35 Å/мм в области 5 000 Å и 130 Å/мм в области 7 200 Å). Образцы порошков, зажатые между двумя покровными стеклами, при фотографировании спектров погружались в специальный сосуд Дьюара наполненный жидким азотом. Применявшаяся аппаратура, фотопластинки позволили охватить область спектра от 4 200 до 7 500 Å.

Полученные спектры по степени узости полос поглощения в ряде случаев довольно сильно отличаются друг от друга. Наряду со спектрами некоторых оксалатных комплексов U(IV), например, $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др., обладающих рядом резких полос поглощения, встречаются и спектры, состоящие из широких и диффузных полос и имеющие слабо выраженную структуру (спектры $\text{Na}_4[\text{U}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Как и в случае соединений лантанидов, полосы поглощения в спектрах исследованных соединений собраны довольно компактными группами в разных областях спектра. Можно указать на четыре такие группы в следующих областях: от 6 900—6 700 до 6 300—6 200 Å (I), от 5 700—5 500 до 5 400—5 300 Å (II), от 5 200—5 150 до 5 050—4 900 Å (III) и от 4 500—4 450 до 4 350—4 300 Å (IV). Кроме того в спектрах некоторых соединений наблюдается коротковолновый край еще одной группы полос на границе области чувствительности фотопластинок (около 8 000 Å). Найденные длины волн перечисленных групп полос, включая предполагаемую группу в инфракрасной области, хорошо согласуются с результатами измерений поглощения растворов, с той разницей, что вместо широких полос поглощения, характерных для растворов, в спектрах кристаллов, полученных при температуре жидкого азота, в большинстве случаев наблюдается значительное число хорошо разрешенных резких полос. Резкость их неодинакова по всему спектру: полосы узки вплоть до 5 000 Å; далее, в сторону коротких волн, характер спектра заметно меняется, полосы становятся более

¹ Небольшая часть спектров была получена на стеклянном трехпризмном спектрографе «ГОИ», имеющем сходные характеристики.

широкими и диффузными, число деталей тонкой структуры уменьшается.

Каждая группа состоит из нескольких интенсивных и большей частью резких полос, расположенных в центре, значительного числа слабых, также преимущественно резких полос в длинноволновой части [длинноволновые спутники] и сравнительно широких полос, лежащих на фоне значительной интенсивности в коротковолновой части [коротковолновые спутники].

Между основными группами полос, характеризующимися сравнительно большой интенсивностью, наблюдается значительное число более слабых полос, появляющихся при фотографировании толстых слоев препаратов. В спектрах, характеризующихся широкими и диффузными полосами, о существовании этого типа поглощения можно судить по диффузному фону с отдельными признаками структуры.

Перечисленные особенности очень характерны для общего вида исследованных спектров.

Наблюдаемые спектры связываются с оптическими переходами, обусловленными главным образом с участием иона урана. Этот вывод очевиден, если учесть, во-первых, общность спектров различных соединений, во-вторых, согласие длин волн групп полос поглощения в спектрах кристаллов и широких полос поглощения растворов, и, наконец, то обстоятельство, что другие молекулы или ионы, входящие в состав исследованных соединений, не поглощают в видимой области.

Далее, в диссертации высказано предположение, что по крайней мере наиболее интенсивные полосы отдельных групп соответствуют чисто электронным переходам. Действительно, интенсивность чисто электронных переходов меньше интенсивности электронно-колебательных переходов, сопровождающихся одновременным колебательным и электронным возбуждением, лишь в том случае, когда наложение колебания на чисто электронный переход ведет к полному или частичному снятию запрета, действующего для чисто электронного перехода. Обсуждаемые переходы в спектрах соединений $U(IV)$ должны быть отнесены к типу запрещенных, поскольку они наблюдаются лишь при исследовании конденсированной фазы и отсутствуют в спектре паров UCl_4 (по крайней мере в области больше 4 500 Å). Этот факт, с другой стороны, свидетельствует о том, что само по себе частичное снятие запрета с чисто электронных переходов $U(IV)$ в конденсированной фазе не обусловлено наложением колебаний. Действительно, в противном случае эти переходы должны были бы появиться в спектре паров UCl_4 , молекулы которого очевидно обладают собственными колебатель-

ными степенями свободы. Приведенные рассуждения показывают, что отнесение наиболее интенсивных полос к чисто электронным переходам правильно.

Отсутствие поглощения у паров UCl_4 (а также у паров PtJ_3) показывает, что появление в спектрах поглощения соединений лантанидов и U (IV) в конденсированной фазе соответствующих запрещенным переходам обусловлено не воздействием электростатического поля атомов галоидов, а, по-видимому, специфическим взаимодействием поглощающих центров, сущность которого в настоящий момент еще не вполне ясна.

В диссертации приводятся также результаты анализа тонкой структуры отдельных групп полос. Показано, что длинноволновые спутники копируют расположение интенсивных полос и высказано предположение, что они обусловлены переходами из возбужденных подуровней высшего уровня U (IV), расщепленного в электрическом поле кристалла, на те же верхние уровни. Основанием для такого отнесения является, во-первых, тот факт, что расстояния этих спутников от интенсивных линий одинаковы для всех групп полос одного и того же соединения, и, во-вторых, что интенсивность их всегда меньше интенсивности основных полос. Последнее легко понять, если учесть, что населенность возбужденных подуровней по сравнению с основным значительно меньше. Результаты анализа для некоторых соединений, которые можно считать надежными, приведены в таблице № 1.

Таблица № 1

Энергии возбужденных подуровней основного состояния U (IV) в некоторых соединениях

	$Ca_2[U(C_2O_4)_4]6H_2O$; $Sr_2[U(C_2O_4)_4]6H_2O$; $Ba_2[U(C_2O_4)_4]8H_2O$; $K_2Ca[U(C_2O_4)_4]8H_2O$			
Энергии возбужденных подуровней в cm^{-1}	156±4 220±5	175±2 261±6	103±5 226±4	197±4

Показано также, что коротковолновые спутники и полосы в промежутках между отдельными группами обусловлены электронно-колебательными переходами, с участием колебательных частот различных анионов и, возможно, H_2O , входящих в решетку кристалла. Справедливость данного отнесения доказывается сравнением значений, частот колебаний иона оксалата, найденных из спектров поглощения некоторых щелочно-земельных солей уран—(IV)—щаве-

левой кислоты, с частотами инфракрасного поглощения родственного соединения — $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица № 2

Сравнение найденных значений частот колебаний иона оксалата в спектрах щелочно-земельных оксалатов урана с частотами инфракрасного поглощения $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]6\text{H}_2\text{O}$.

Найденные значения частот колебаний иона оксалата			Частота полос инфракрасного поглощения $(\text{NH}_4)_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]8\text{H}_2\text{O}$	
—	—	191±3	—
503±5	492±5	497±3	—
—	—	—	670 (слабая)
809±4	—	—	790 (сильная)
—	—	—	900 (сильная)
1165±4 (?)	—	1169±5	—
1310±5	1311±4	1295±1	1320 (слабая)
1425±8 (?)	—	—	—
1644±5	—	1629±1	1630 (сильная)

Совпадение следует признать вполне удовлетворительным, если учесть возможные небольшие вариации значений частот в различных соединениях, и то, что найденные из спектров поглощения значения частот относятся к электронно-возбужденному состоянию кристалла, тогда как частоты полос инфракрасного поглощения — к основному состоянию. Последнее обстоятельство не должно, однако, существенно сказаться на значениях колебательных частот, так как возбуждение, по-видимому, в основном локализовано в ионе урана и мало влияет на силовое поле иона оксалата.

Появление в спектрах поглощения кристаллов соединений U (IV) полос электронно-колебательных переходов свидетельствует о существенном взаимодействии (coupling) уровней энергии иона урана с колебаниями кристаллической решетки. Наличие такого взаимодействия облегчает превращение энергии электронного возбуждения в энергию колебаний решетки. В этих случаях ионы флюоресцируют слабо или совсем не проявляют способности к флюоресценции. В соответствии с этим соединения U (IV) не должны флюоресцировать, что и соответствует действительности.

Изучение тонкой структуры групп полос и положения центров тяжести интенсивных полос каждой группы в исследованных

спектрах позволяет высказать об их строении некоторые предположения, основанные на применении разработанной Бете теории расщепления атомных термов в кристаллическом поле.

Так, спектры поглощения $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаруживают удивительное сходство в положении и структуре расположения интенсивных полос поглощения. Различие частот соответствующих полос не превышает $20\text{--}40\text{ см}^{-1}$. Сопоставив этот факт с одинаковым химическим составом этих соединений (различающихся только щелочно-земельным металлом) и одинаковой формой их кристаллов, можно заключить, что в этих соединениях одинакова структура кристаллической решетки, и приблизительно одинакова сила кристаллического поля. С другой стороны, число интенсивных полос в спектре $\text{Ba}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ больше, чем в спектрах предыдущих соединений, а порядок их расположения заметно иной. Отсюда следует, что строение решетки $\text{Ba}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ иное, чем у $\text{Ca}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_2[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; кроме того, симметрия поля вокруг иона урана у последних двух более высокая, чем у первого. Значительное сходство наблюдается также в спектрах поглощения изоморфных соединений $\text{Me}^I_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$, которые, по-видимому, также характеризуются с одинаковым строением кристаллической решетки.

Центры групп полос поглощения в спектрах трех оксалатов $\text{Me}^I_2[\text{U}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смещены относительно таковых в спектрах $\text{Me}^{II}[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6(8)\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в сторону коротких волн на $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Такая же картина наблюдалась Йёргенсеном при изучении спектров ионов $\text{U}_{a q}^{+4}[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{-4}$ в водных растворах: полосы поглощения первого из них смещены относительно второго на 400 см^{-1} в сторону коротких волн. По Йёргенсену наблюдаемое различие вызвано повышением энергии основного состояния урана в ионе $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{-4}$ в поле аддендов. Полученные нами данные ставят под сомнение интерпретацию данную Йёргенсеном, поскольку разные группы полос испытывают различное смещение, а иногда и противоположное по знаку, что наблюдается например, в спектрах поглощения $\text{Na}_2\text{Sr}[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Sr}[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что влияние аддендов сказывается не только на энергии основного, но и на энергии возбужденных состояний.

Заключительная глава диссертации посвящена вопросу о типе переходов, ответственных за наблюдаемые спектры поглощения соединения четырехвалентного урана.

Анализ результатов, полученных в диссертации, а также литературных данных о спектроскопических, магнитных и других свойствах урана и его соединений позволяют сделать следующие два вывода:

1. Наиболее вероятной для основного состояния U (IV) является конфигурация $5f^2$.

II. Наблюдаемый спектр поглощения U (IV) является, по-видимому, спектром конфигурации $5f^2$, хотя в целом картина по сравнению с лантанидами значительно сложнее.

Основанием для этих выводов являются следующие главные соображения:

1. Величины магнитных восприимчивостей соединений U (IV) хотя и значительно меньше тех, которые соответствуют конфигурациям $5f6d$ и $5f^2$ ¹ тем не менее почти всегда больше величин, соответствующих конфигурации $6d^2$. Таким образом, хотя магнитные данные и не дают четкого ответа, они все же говорят скорее в пользу $5f6d$ — или $5f^2$ — конфигурации U (IV) в основном состоянии, чем в пользу $6d^2$ — конфигурации.

2. Выбор между конфигурациями $5f6d$ и $5f^2$ может быть сделан исходя из данных по спектрам поглощения, поскольку числа возбужденных уровней конфигураций $5f6d$ и $5f^2$ неодинаковы и равны соответственно 19 и 12. В спектрах растворов и кристаллов соединений U (IV) в инфракрасной, видимой и ближней ультрафиолетовой областях наблюдается всего 8 полос. Для того, чтобы согласовать наблюдаемое число полос с ожидаемым для конфигурации $5f6d$ необходимо допустить, что большое число значений энергий отдельных возбужденных уровней совпадает, что представляется очень искусственным и мало вероятным, или предположить, что общее расщепление конфигурации $5f6d$ превышает $40.000\text{--}45.000\text{ см}^{-1}$; тогда часть переходов попадет в далекую ультрафиолетовую область. Последнее также мало вероятно, поскольку общее расщепление конфигурации $5f6d$ у Th III² равно всего около 20.000 см^{-1} (меньше расщепления конфигурации Th III $5f^2$ — около 36.000 см^{-1}). Поэтому, учитывая, что при переходе от Th III к U (IV) расщепление конфигурации $5f6d$ должно увеличиться не более чем в полтора-два раза, следует ожидать, что все (или почти все) термы конфигурации $5f6d$ должны лежать в области до $40.000\text{--}45.000\text{ см}^{-1}$.

¹ Конфигурация $5f6d$ и $5f^2$ имеют один и тот же основной терм — 3H_4 — и, поэтому, ведут себя в магнитном отношении одинаково.

² Спектроскопическое обозначение Th III химически соответствует не трехвалентному, а двухвалентному торию.

3. В пользу $5f^2$ — конфигурации для основного состояния $U(IV)$ говорит еще и следующее. Дело в том, что судя по литературным данным, с ростом степеней ионизации $5f^2$ — оболочка становится все более и более выгодной. Учитывая, что при первой ионизации урана удаляется $6d$ — электрон, есть основания думать, что из валентных электронов последними будут удаляться $5f$ — электроны, т. е. в основном состоянии $U(IV)$ два электрона находятся в $5f$ — оболочке.

4. Спектры поглощения кристаллов соединений $U(IV)$ характеризуются, в ряде случаев значительной резкостью полос (хотя и в меньшей степени чем полосы ионов лантанидов) и сравнительно мало меняются от соединения к соединению. Положение отдельных групп полос поглощения в разных соединениях колеблется в пределах ± 300 cm^{-1} . Эти пределы, хотя и больше соответствующих для спектров ионов лантанидов, однако значительно меньше пределов вариаций положения полос поглощения в спектрах ионов первой группы переходных элементов. Большие пределы вариаций положения полос поглощения $U(IV)$ по сравнению с ионами лантанидов объясняют наличие соединений $U(IV)$ с аномальной окраской. Большинство соединений $U(IV)$ окрашены в зеленый цвет. Встречаются однако и соединения имеющие красно-фиолетовый, коричневый, розовый и другие цвета. У лантанидов явление аномальной цветности соединений не наблюдается.

5. Наконец, сила осцилляторов полос поглощения составляет около $1 \cdot 10^{-1} — 5 \cdot 10^{-4}$. Эта величина хотя и больше на полтора-два порядка, чем для ионов лантанидов, все же лучше всего согласуется с гипотезой о $5f-5f$ — переходах. Принятие гипотезы $5f-5f$ — переходов, как соответствующей действительности, приводит к одному очень большому затруднению. Речь идет о длинноволновой границе $5f-6d$ — переходов, разрешенных правилами отбора с высокой интенсивностью (сила осцилляторов $1 \cdot 10^{-1} — 1 \cdot 10^{-2}$). В спектрах поглощения соединений $U(IV)$ интенсивное поглощение наблюдается, приблизительно, начиная с 2.300—2.400 Å и короче. Йёргенсен высказал предположение, что энергии переходов $5f-6d$ больше 40.000 cm^{-1} (больше 115—120 ккал/моль). Приняв это предположение, трудно объяснить, почему наиболее устойчивым для урана является шестивалентное состояние. Вряд ли $5f$ — электроны при образовании дополнительных двух связей остаются в $5f$ — оболочке, так как перекрывание облаков экранированных $5f$ — электронов с электронами присоединяющихся к урану атомов или групп атомов будет незначительным и не приведет к образованию прочной химической связи. Затрата же энергии, необходимой для перевода двух электронов из $5f$ — оболочки в $6d$ — оболочку

(около 230—240 ккал/моль), не окупится образованием двух новых связей. Характерно, что в спектрах поглощения Ce(III) переходы $4f-5d$ лежат в области 2.500А, что согласуется со сравнительной неустойчивостью четырехвалентного церия, являющимся сильным окислителем. У Th IV линии, соответствующие переходам $5f-6d$ лежат в инфракрасной области, т. е. переход $5f$ — электрона в $6d$ — оболочку требует энергии не превышающей 26—27 ккал/моль. Это согласуется с химическими свойствами тория за редкими исключениями известны лишь такие его соединения, где он четырехвалентен.

Можно было бы отнести к переходам $5f-6d$ наблюдаемое различными авторами в спектрах поглощения кристаллов соединений U(IV) сплошное поглощение в области менее 5.000А. Однако по данным настоящей работы, интенсивность этого сплошного поглощения (если им обусловлено наблюдаемое изменение характера спектра соединений U(IV) в области менее 5.000А сравнима с интенсивностью поглощения в более длинноволновой области, т. е. ему соответствуют силы осцилляторов того же порядка 1.10^{-4} . Следовательно их трудно отнести к разрешенным переходам $5f-6d$. Возможно, однако, что правила отбора и предсказываемые теоретические порядки сил осцилляторов переходов к таким сложным системам как атом урана не вполне применимы.

Из приведенных рассуждений видно, что вывод о природе полос поглощения U(IV) как переходов типа $5f-5f$ следует считать предварительным и требующим дальнейшего экспериментального и теоретического подтверждения.

В заключительной главе диссертации рассмотрены также имеющиеся в литературе попытки конкретного отнесения полос поглощения U(IV) к переходам $5f-5f$, основанные на теоретическом расчете. Показано, что эти отнесения находятся в резком противоречии с полученными в настоящей работе результатами по изучению тонкой структуры групп полос поглощения в спектрах соединений U(IV) .

Материалы диссертации изложены на 97 страницах машинописного текста включая 22 таблицы (не считая 16 рисунков и фотографий). Результаты измерения спектров даны отдельно в приложении в виде таблиц (48 страниц). Основные результаты настоящей работы изложены в статье автора, опубликованной в Докладах АН СССР, том 115, № 2, 383 (1957).

