

На правах рукописи

ХАЗИМУЛЛИНА ЛАРИСА НИКОЛАЕВНА

**Хемилюминесценция сульфатов урана(IV) и тербия (III)
в твердофазных реакциях**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2007

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского
научного центра РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Мамыкин А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Фурлей И.И.

доктор физико-математических наук
Лачинов А.Н.

Ведущая организация: Институт биохимической физики им.
Н.М.Эмануэля РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится « 02 » февраля 2007 года в 14⁰⁰ на засе-
дании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической
химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Ок-
тября, 71. Тел.(факс) (347) 235 61 11, e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского
научного центра РАН.

Автореферат разослан « 29 » декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Реакции, приводящие к образованию возбужденных молекул и ионов, изучались большей частью в газовой фазе и растворах. Между тем, область твердофазного взаимодействия имеет интересные особенности, которые помогут по-иному подойти к этому явлению. Как известно, выходы фотолюминесценции органических веществ и соединений переходных металлов в твердой фазе при фотовозбуждении значительно превышают таковые для растворов. Поэтому представляло интерес провести исследование хемилюминесценции реакций в твердой фазе, где дезактивация возбужденных ионов на несколько порядков ниже.

Реакции в твердой фазе отличаются от реакций в растворе не только способностью лучше сохранять возбужденные частицы, но также более устойчивыми промежуточными продуктами химического взаимодействия. Именно это свойство привлекает внимание к исследованию твердофазных процессов хемилюминесцентным методом, поскольку, наблюдая за поведением интенсивности свечения во времени, иногда можно получить информацию не только о стадии, в которой образуется электронно-возбужденный продукт, но и о стадиях, предшествующих его образованию.

Среди возможных эмиттеров фотонов привлекают внимание ионы актинидов и лантанидов из-за характерных для них спектров испускания. Объектом данной работы являются твердофазные хемилюминесцентные реакции, протекающие в смесях соединений урана(IV) и ксенона, Tb(III) и персульфата натрия.

Настоящая работа является частью исследований, проводимых в ИОХ УНЦ РАН по теме: «Электронно-возбужденные состояния в реакциях диоксиранов, диоксетанов и других сильных окислителей (в их числе фториды и оксиды ксенона)», номер Государственной регистрации № 01.20.00 13593. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 02-03-32515, № 05-03-32285 и Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (№ НШ-591.2003.3, НШ-1693.2003.3, НШ-5486.2006.03 - и НШ-1693.2003.3), по программе ОХНМ РАН № 10002-251/ ОХНМ – 01/118 – 141/160603 – 687, № 10002-251/–(№ 1 – ОХ), а также Фонда содействия отечественной науке и гранта DOE U.S. RUC2-20012-MO-04.

Цель работы:

- поиск и исследование хемилюминесцентных твердофазных реакций с участием соединений урана (IV), тербия (III);
- идентификация эмиттера излучения, промежуточных и конечных продуктов реакций с применением физико-химических методов (спектроскопия, масс-спектрометрия).

Научная новизна.

Обнаружена новая яркая хемилюминесцентная реакция – взаимодействие порошков сульфата урана (IV) и перксената натрия. Реакция протекает аномально быстро для твердофазных процессов. По спектрам ХЛ идентифицирован эмиттер излучения – ион UO_2^{2+} .

Спектрофотометрически выявлено образование интермедиата - перксенатного комплекса урана (IV). Окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию возбужденного уранила, происходят внутри такого комплекса в реакции урана (IV) с лигандом.

Установлено, что взаимодействие сульфата урана (IV) с перксенатом натрия сопровождается всплесками интенсивности свечения и фиксируемым масс-спектрометрически скачкообразным выделением газообразных продуктов реакции.

Показано, что скорость реакции, интенсивность и выход хемилюминесценции зависят от содержания кристаллизационной воды в реагентах. Уменьшение ее количества приводит к уменьшению не только скорости реакции (и соответственно, максимальной интенсивности свечения), но и выхода хемилюминесценции.

Обнаружена хемилюминесценция в твердофазных реакциях окисления гидроксо-комплексов урана (IV) дифторидом ксенона и перксенатом натрия.

Зафиксирована ХЛ, возникающая при нагреве смеси порошков персульфата натрия с сульфатом тербия (III). Эмиттером свечения является возбужденный ион лантаноида.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на 13 Международном симпозиуме по биолюминесценции и хемилюминесценции (Япония, Йокогама, 2004); на II Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, 2004); Международной конференции по актинидам (Великобритания, Манчестер, 2005); на конкурсе научных работ молодых ученых и аспирантов ИОХ УНЦ РАН и АН РБ (Уфа, 2005); на XVI и XVII симпозиумах «Современная химическая физика» (Туапсе, 2004, 2005); на VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006); на V Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2006» (Дубна, 2006).

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях и тезисах 6 докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 123 страницах машино-

писного текста, включает 52 рисунка и фотографии. Список литературы содержит 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Известно, что яркость хемилюминесценции (ХЛ) – I пропорциональна ее выходу - η и скорости реакции - v . В свою очередь, η состоит из произведения выхода возбуждения - η_v на выход излучения эмиттера фотонов - $\eta_{\text{и}}$

$$I = \eta \cdot v = \eta_v \cdot \eta_{\text{и}} \cdot v$$

Окисление ионов четырехвалентного урана в водных кислых растворах дифторидом или триоксидом ксенона сопровождается хемилюминесценцией, высокий выход возбуждения в которой вовсе не означает высокого выхода излучения возбужденного иона $^*UO_2^{2+}$, так как большей вероятностью обладают процессы безызлучательной дезактивации. Например, время жизни иона $^*UO_2^{2+}$ в возбужденном состоянии в хлорнокислом растворе сокращается по сравнению с соответствующей твердой хлорнокислой солью почти на три порядка. Соответственно, на три порядка падает и выход люминесценции, а следовательно, и хемилюминесценции. Это же относится и к люминесценции других актинидов. Так, ионы нептуния и плутония ярко флюоресцируют при активировании ими кристаллов, но вовсе не флюоресцируют в растворах. В этой связи проведение реакции окисления солей урана (IV) соединениями ксенона в твердой фазе должно привести к увеличению выхода хемилюминесценции (а следовательно и ее яркости) на несколько порядков по сравнению с растворами.

1. Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии порошков сульфата урана (IV) и перксената натрия

Твердофазные окислительно-восстановительные реакции актинидов, обычно протекающие при высоких температурах, известны. В таких условиях температурная дезактивация так велика, что не дает шансов зарегистрировать излучение фотонов, даже если ионы актинида в процессе реакции образуются в возбужденном состоянии. Соединения ксенона в этом отношении привлекательны тем, что продуктом их восстановления является газообразный ксенон, поэтому можно было ожидать обновления поверхности кристаллов при их разрушении вследствие газовой выделения и, следовательно, были основания для протекания реакции при более низких температурах.

Проведение твердофазной реакции соли урана (IV) с твердым триоксидом - $ХеО_3$ опасно ввиду его хорошо известных сильно взрывчатых свойств бризантного характера. Соли восьмивалентного ксенона более устойчивы, и можно было предположить, что при последовательном восстановлении восьмивалентного ксенона до $Хе(0)$ ксенон будет проходить и шестивалентное состояние, хемилюминесцентные реакции которого с четырехвалентным ураном хорошо известны.

Мы обнаружили, что при простом смешивании стеклянной палочкой солей $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ без растирания (!) возникает свечение, хорошо видимое невооруженным глазом в слабо затемненной комнате. Цвет

свечения зеленоватый и нет сомнений в том, что эмиттером излучения в реакции является возбужденный ион уранила (рис. 1).

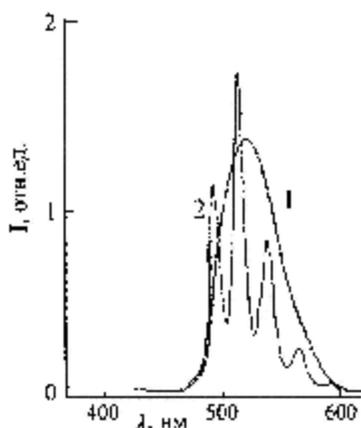


Рис. 1. Спектры:

1- ХЛ в реакции сульфата урана (IV) с перксенатом натрия, снятый на монохроматоре МЗД-2;

2- фотолюминесценции $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

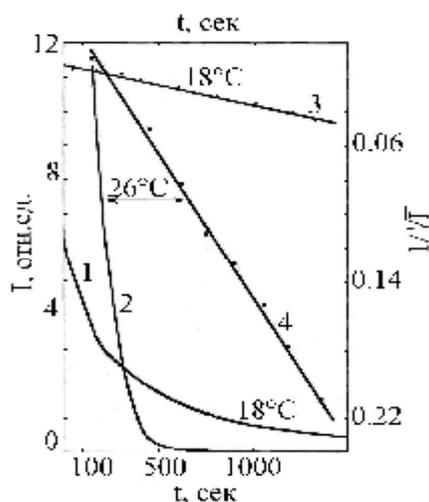


Рис. 2. Кинетические кривые спада ХЛ реакции порошков $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ + $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ (1:1экв.) при $18^\circ C$ (1) и $26^\circ C$ (2) и их линейные анаморфозы при соответствующих температурах (3 и 4).

При первых же наблюдениях за ходом реакции обнаружилась аномально высокая для твердофазных взаимодействий скорость реакции.

На рис 2. представлена зависимость интенсивности ХЛ от времени при двух температурах – $18^\circ C$ и $26^\circ C$. Зависимость интенсивности ХЛ (I) от времени очень хорошо спрямляется в координатах $1/\sqrt{I} - t$ (время).

Значения константы скорости ($k_{18^\circ C} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$; $k_{26^\circ C} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$), полученные из таких кривых, являются эффективными, ибо не известны не только элементарные стадии образования возбужденных ионов, но даже и валентные состояния соединений ксенона, в которых он взаимодействует в лимитирующих стадиях. Тем не менее, для данных размеров кристаллов значения констант скорости дают представление о времени протекания реакции, которая заканчивается полностью за час - полтора. Если оценить энергию активации в столь небольшом температурном интервале, то получим значение $\approx 22 (\pm 3)$ ккал/моль. Можно полагать, что на активационные процессы самих окислительно-восстановительных превращений накладываются структурные или релаксационные и фазовые переходы либо в соли перксената, либо сульфата урана.

При плавном нагревании смеси происходит значительное увеличение яркости свечения и на кривой зависимости интенсивности ХЛ от температуры появляются два максимума: – при ~ 28 и 41°C (рис. 3).

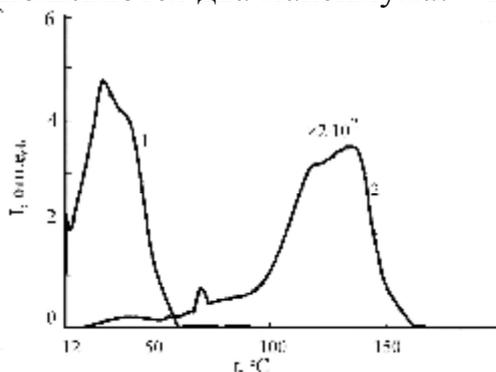


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{хл}}$ от температуры при плавном нагреве смесей порошков $U(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1:1экв) (1), и $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1:1экв) (2).

Энергия активации, определенная на начальном участке подъема свечения, когда изменением количества прореагировавшего вещества еще можно пренебречь, составляет величину, близкую к энергии активации, которая была оценена в изотермических условиях при двух температурах. Надо отметить, что термическое разложение чистого перксената происходит только выше 300°C и не сопровождается свечением, а значит, изменения на кривой определяются целиком и полностью только окислительно-восстановительными реакциями ионов урана с разными валентными формами соединений ксенона. Свечение, наблюдаемое при нагревании смеси $U(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ заканчивается полностью после полного разрушения перксената натрия при 300°C .

Мы обнаружили, что твердым продуктом реакции является не чистый сульфат уранила, а его комплексная соль с бисульфатом натрия. Об этом свидетельствуют спектры возбуждения, ФЛ и диффузного отражения твердого продукта реакции и модельной смеси сульфата уранила с бисульфатом натрия.

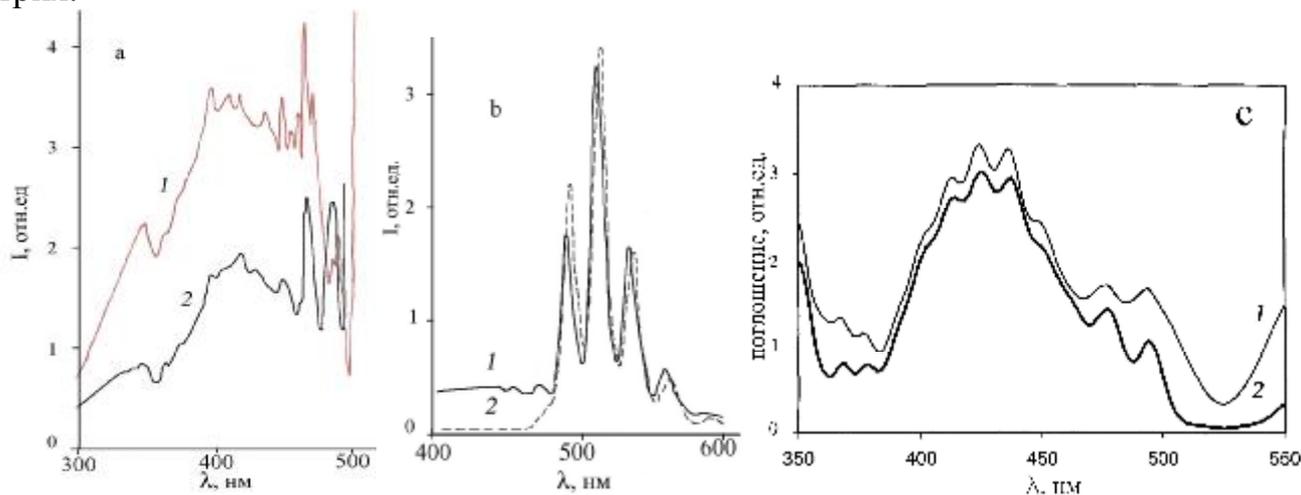


Рис.4. Спектры возбуждения(а), ФЛ(б) и отражения(с): продуктов реакции $U(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1:1экв.) (1); смеси $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4$ (1:1экв.) (2).

С целью определения газообразных продуктов, выделяющихся в ходе реакции сульфата урана (IV) с перхлоратом натрия, мы провели масс-спектрометрическое исследование.

На рис.5 и 6 представлены результаты масс-спектрометрических измерений, выполненные при комнатной температуре (рис.5) и в режиме линейного нагрева образца (рис.6).

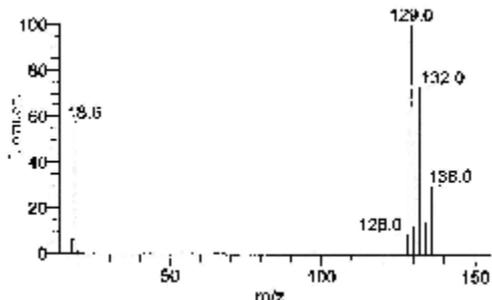


Рис.5. Масс-спектр газообразных продуктов реакции (20°C).

Основным газообразным продуктом твердофазной реакции окисления $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ солью $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ является ксенон, пары воды и, к удивлению, кислород. Появление последнего фиксируется при температурах выше 100°C. Ксенон же выделяется на всем промежутке времени регистрации ионного тока, как при комнатной температуре, так и в режиме постоянного роста температуры от 20°C до 270°C. Максимальное его выделение происходит выше 100°C. Мы ожидали, что максимальная скорость выделения ксенона будет соответствовать максимуму интенсивности хемилюминесценции. Однако, предполагаемой зависимости мы не обнаружили.

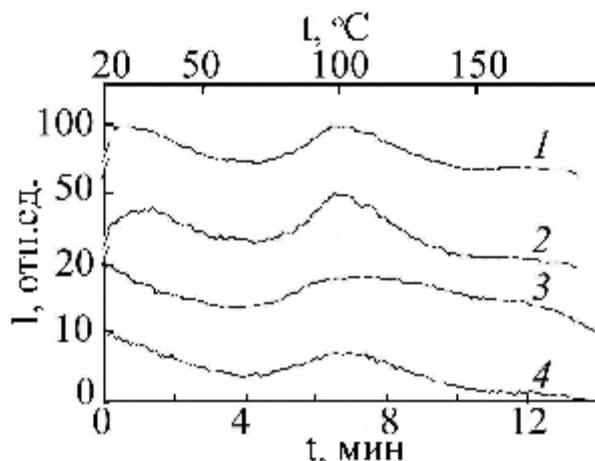


Рис. 6. Зависимость суммарного ионного тока (1) и отдельных газообразных продуктов реакции (2- H_2O , 3- Xe , 4- O_2) в ходе плавного нагрева образца от 20 до 170°C со скоростью 13°C/мин.

Вполне возможно, что такой зависимости и не существует, поскольку хемилюминесценция является итогом многочисленных реакций с участием разновалентных форм как Xe (от 8 до 0), так и урана (4,5,6) и возможных фазовых переходов этих соединений с изменением температуры.

Наличие ксенона в промежуточных степенях окисления (XeO_3^+ , XeO_2^+ , XeO^+) обнаружено масс-спектрометрически (рис.7). Их вклад в общий ионный ток составляет примерно 0,3%.

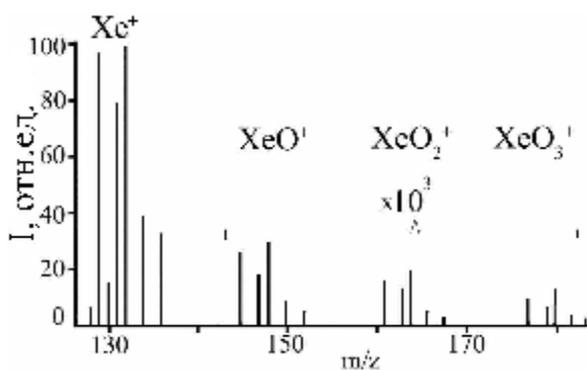
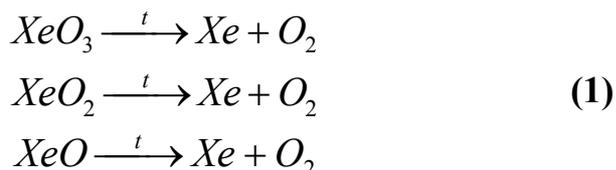


Рис. 7. Масс-спектр оксидов ксенона (VI, IV, II), образующих в ходе реакции сульфата урана (IV) с перксенатом натрия ($t = 20-170^\circ\text{C}$ скорость нагрева $13^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Весьма неожиданным было появление в масс-спектрах относительно большого количества кислорода, который отсутствует при проведении реакции при 20°C , и количество которого возрастает при повышении температуры до 50% от количества ксенона.

С целью определения источника его появления мы провели контрольный опыт, анализируя состав газообразных продуктов разложения чистого перксената натрия. Оказалось, что при температуре до 200°C протекает исключительно дегидратация препарата без заметных признаков разложения. Только в интервале температур $200-350^\circ\text{C}$ начинается газовыделение; оно достигает максимального значения при $375 \pm 5^\circ\text{C}$. Таким образом, кислород, обнаруженный в ходе масс-спектрометрического определения газообразных продуктов, не может появляться вследствие термического разложения ($t < 200^\circ\text{C}$) перксената натрия.

Мы полагаем, что присутствие в газовой фазе кислорода, скорее всего, обусловлено разложением промежуточно образующихся неустойчивых оксидов ксенона (VI, IV, II):



Таким образом, можно предложить следующее уравнение реакции, относящееся к брутто-процессу и не отражающее ее многостадийность:



Составляя уравнение (2), мы не включили в него в качестве конечного продукта кислород, поскольку при комнатной температуре его выделения не происходит. Мы полагаем, что он выделяется в параллельно протекающих реакциях разложения оксидов ксенона (1) при повышении температуры.

Необычная легкость протекания реакции, которую мы отметили в начале главы, свидетельствует о том, что вряд ли она проходит без участия кристаллизационной воды. Всего в реакции в соответствии с уравнением (2) участвует 24 молекулы кристаллизационной воды и часть ее может выделиться в ходе реакции в свободном виде. Поэтому мы проверили, как отразится частичное обезвоживание на интенсивности ХЛ и кинетике реакции.

На рис. 8 приведены кривые зависимости интенсивности ХЛ во времени для реакции перксената натрия (октагидрат) с частично обезвоженным сульфатом урана (IV) - 2,8 и 1,1 молекул H_2O). Очевидно, что потеря воды приводит к резкому замедлению скорости реакции и, соответственно к уменьшению максимальной интенсивности свечения. Не столь резкие изменения отмечаются для светосумм реакций: $6,4 \cdot 10^{-11}$; $1,6 \cdot 10^{-11}$ и $1,1 \cdot 10^{-11}$ эйншт. соответственно для кристаллогидратов с 4,6; 2,8 и 1,1 молекул воды), но уменьшение также очевидно.

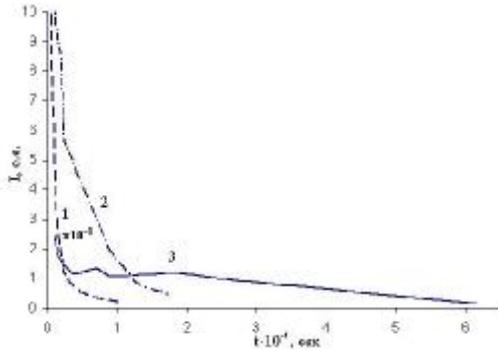


Рис. 8. Кинетические кривые спада $I_{ХЛ}$ реакции сульфата урана (IV) с перксенатом натрия (1:1 экв.) с различной степенью осушки сульфата урана (IV); 1 – $U(SO_4)_2 \cdot 4,6H_2O$; 2 – $U(SO_4)_2 \cdot 2,8H_2O$; 3 – $U(SO_4)_2 \cdot 1,1H_2O$.

Без сомнения, по мере обезвоживания реагентов, существенную (а может, определяющую) роль начинают играть процессы диффузии.

В одном из экспериментов мы использовали гидраты $Na_4XeO_6 \cdot 1,8H_2O$ и $U(SO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$. После смешивания реагентов и нагревания образца до $110^\circ C$ мы дождалась, пока интенсивность свечения уменьшится почти до фоновой. Затем отключили нагрев, образец охладили, перемешали стеклянной палочкой, снова поставили в измерительную камеру, включили нагрев. И вновь перо самописца поползло вверх, свидетельствуя о том, что реакция продолжается. Такую процедуру мы повторили 6 раз. И каждый раз обнаруживали наличие свечения. Значения светосумм, высвеченных в таких циклах, составили (в % по отношению к первому циклу): 89,4; 47,8; 14,4; 18,4; 12,3. (рис. 9)

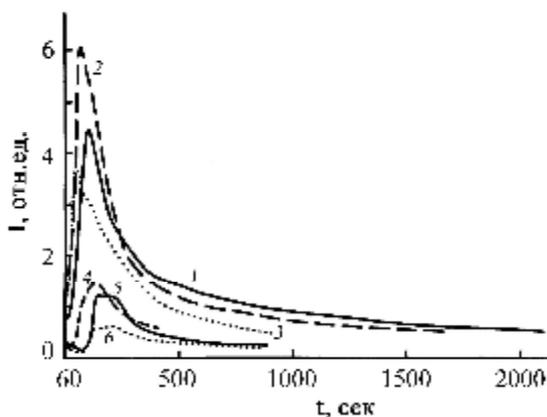


Рис. 9. Зависимость интенсивности ХЛ от времени в реакции $U(SO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ с $Na_4XeO_6 \cdot 1,8H_2O$ в изотермическом режиме ($110^\circ C$). Кривые 2-6-повторный нагрев смеси после перемешивания.

Мы полагаем, что столь сильное влияние кристаллизационной воды на скорость реакции и выход ХЛ обусловлено несколькими причинами.

1. Как следует из стехиометрического уравнения (2), всего в реакции участвует 24 молекулы кристаллизационной воды и часть ее, несомненно, выделяется в свободном состоянии. Молекулы воды могут образовать на поверхности реагирующих кристаллов водную поверхностную микрофазу с

помощью которой окислительно- восстановительные реакции сильно ускорятся.

2. Как известно из литературных источников, необходимым условием возникновения характерной для ураниловых соединений фотолюминесценции является координация у иона уранила электронодонорных молекул, например, воды. По мере удаления воды из координационной сферы интенсивность ФЛ уменьшается, а при полной дегидратации ФЛ исчезает совсем.

3. Окисление урана (IV) до соединений уранила включает образование связи U-O (формирование «актинильной структуры»), которая в твердой фазе при температурах, близких к комнатной, протекает, скорее всего, с участием кристаллизационной воды. Уменьшая ее количество в координационной сфере урана (IV), мы тем самым уменьшаем и скорость гидролиза, что может иметь следствием уменьшение выхода ХЛ.

То, что при определенных условиях кристаллизационная вода может образовать жидкую микрофазу, мы обнаружили под микроскопом, наблюдая за границей контакта сближенных порошков. Мы увидели, что при соприкосновении порошков начинается интенсивное движение кристаллов по границе контакта за счет сил адгезии и создается впечатление, что сульфат урана (IV) как бы «втягивает» в себя кристаллы перксената натрия (но не наоборот). Далее «втянутый» перксенат реагировал с большим избытком сульфата урана (IV). Через минуту от начала реакции реакционная масса представляла из себя вязкий продукт (напоминающая стеклообразную массу) светло-зеленого цвета, из которого прорывались газообразные продукты, оставляя «кратеры» на его поверхности. При проведении реакции в иных условиях (эквивалентные количества реагентов или избыток перксената натрия) жидкую микрофазу мы не видели под микроскопом, но можно полагать, что она присутствовала, например, в виде тонкой пленки между кристалликами реагентов.

Причиной образования жидкой фазы мог быть экзоэффект реакции. Однако, сколько-нибудь заметного повышения температуры мы не обнаружили. Более того, оказалось, что ни сульфат урана (IV) ($\cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$), ни перксенат натрия ($\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) не плавятся в собственной кристаллизационной воде даже при температурах их разложения. Поэтому мы полагаем, что образование жидкой фазы связано с образованием промежуточного соединения урана(IV) с перксенат-анионом, которое способно удерживать меньше кристаллизационной воды, чем исходные соединения.

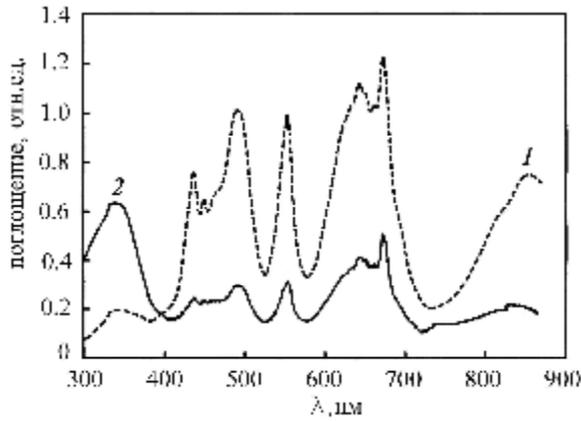
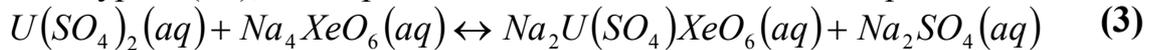


Рис. 10. Спектры диффузного отражения: 1 - чистого $U(SO_4)_2 \cdot 4,6H_2O$; 2- смеси $U(SO_4)_2 \cdot 4,6H_2O$ с $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$. (Эталон – MgO).

Действительно, в спектре диффузного отражения эквимольной смеси сульфата урана(IV) с перксенатом натрия сразу же после смешивания появляется интенсивный максимум поглощения 340 нм, который отсутствует в спектрах индивидуальных соединений (рис. 10). Регистрируя спектры отражения некоторых комплексных соединений урана (IV) мы обнаружили, что та же синяя компонента присутствует в комплексных карбонате и оксалате урана(IV), то есть в тех комплексах урана, где в качестве лиганда входит анион слабой кислоты. Поскольку ксеноновая кислота также является слабой, можно полагать, что изменения в спектрах отражения связаны не с окислением урана(IV), а с образованием его комплексного перксената:



Таким образом, уже в самом начале реакции возможно образование комплексного перксената урана (IV). Дальнейшие стадии реакции могут проходить внутри такого комплекса за счет окисления комплексообразователя лигандом.

Из интересных особенностей реакции следует отметить импульсный характер ее протекания. Он проявляется в хаотических всплесках интенсивности свечения на кривой изменения интенсивности хемилюминесценции во времени. Этот эффект в большей степени выражен, если реакция протекает при комнатной температуре и в несколько меньшей – при нагревании. При масс-спектрометрическом наблюдении за ходом реакции также отмечается импульсное, скачкообразное выделение газообразных продуктов (рис.11).

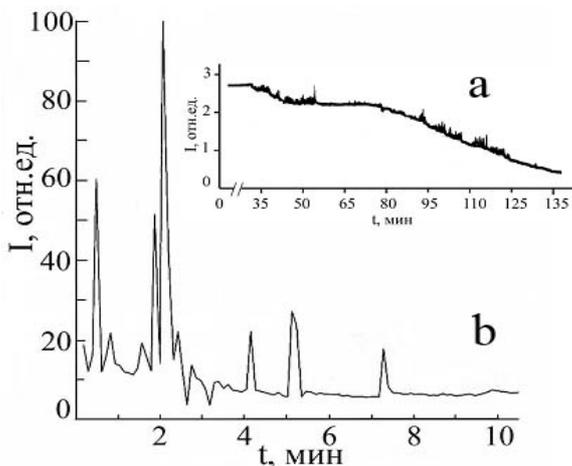


Рис. 11. Зависимости $I_{ХЛ}$ (а) и суммарного ионного тока (б) масс-спектрометра от времени, иллюстрирующие пульсирующий характер реакции.

Особенно резко оно проявляется при проведении реакции при комнатной температуре. При более высокой температуре также можно видеть «отголоски» импульсного протекания, но они значительно сглаживаются из-за большей скорости реакции (рис.6). Тем не менее, в большей или меньшей степени кривая всегда носит «зубчатый» характер. Амплитуда зубцов значительно превышает фоновые флюктуации. По-видимому, мы столкнулись с новым явлением - пульсирующим характером протекания реакции. Возможной причиной импульсного протекания реакции может быть образование оксидов ксенона (VI, IV, II), которые известны своей неустойчивостью и склонностью к взрывообразному разложению (XeO_3).

2. Хемилюминесценция при механическом активировании смеси порошков сульфата урана (IV) с перксенатом натрия и дифторидом ксенона

Характерной особенностью химических реакций в смесях твердых веществ является локализация процесса только в местах соприкосновения между исходными реагентами. Поэтому исследование кинетики твердофазных реакций включает в качестве необходимого этапа изучение скорости реакции в зависимости от степени измельчения компонентов.

Растирание перксената натрия или дифторида ксенона и тем более сульфата урана (IV) не сопряжено с опасностью взрыва. Однако неизвестно, как поведет себя смесь этих веществ при интенсивном перемешивании, поскольку в ходе реакции между ними, возможно образование оксидов ксенона (VI, IV, II), известных своей неустойчивостью (особенно триоксид ксенона, разлагающийся со взрывом). Поэтому мы сочли необходимым изучить поведение таких смесей, подвергая их ударным и растирающим воздействиям.

После смешивания порошков возникает хемилюминесценция, обусловленная протеканием собственно реакции окисления урана (IV) соединениями ксенона. Ударные воздействия приводили к вспышкам свечения, амплитуда которых значительно превышала начальную интенсивность ХЛ.

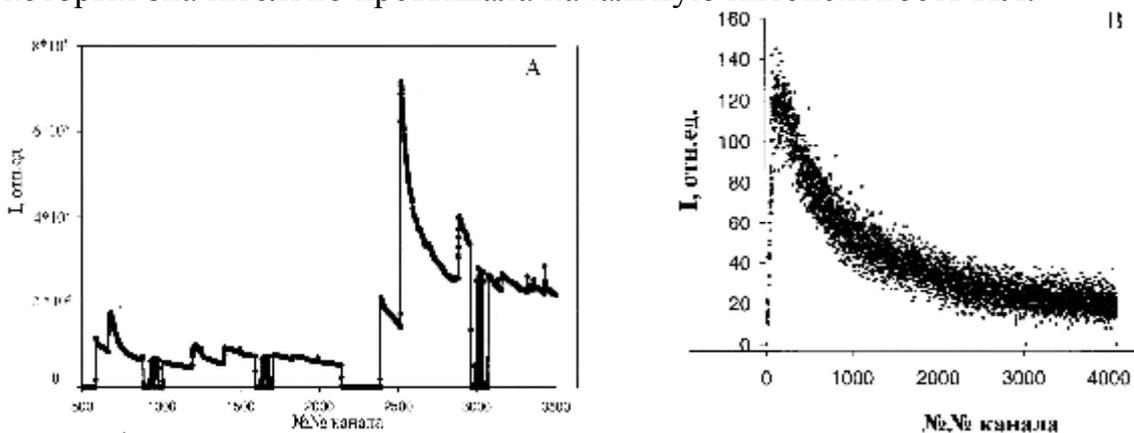


Рис.12. Зависимость интенсивности свечения во времени при ударных воздействиях на смесь сульфата урана(IV) с перксенатом натрия:

A – последовательные удары; *B* – одиночный удар (энергия удара $(1,7 - 2,8) \cdot 10^2 \text{ Н}\cdot\text{с}$).

На рис.12 представлена зависимость интенсивности свечения во времени, когда образец подвергался последовательным ударным воздействиям и одиночному удару. Интенсивность свечения образца при последовательных ударах изменялась от 100 до 800 тыс. имп./с, что в 2-16 раз превышало начальную интенсивность (50 тыс.имп./с).

К аналогичным результатам приводили механические воздействия на смеси сульфата урана (IV) с дифторидом ксенона (превышение начальной интенсивности свечения в 12-20 раз) Однако длительность послесвечения для таких смесей не превышала 15-20 секунд, что значительно меньше, чем для смесей урана (IV) с перксенатом натрия (от 20 до 150 сек).

Механическое растирание также приводило к увеличению интенсивности ХЛ, которое зависело от скорости вращения диска (рис. 13).

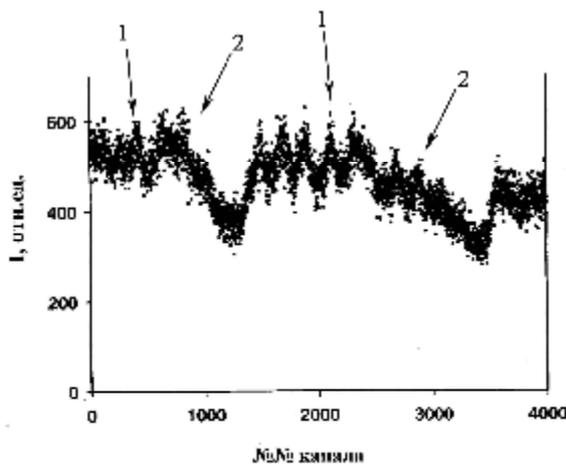


Рис. 13. Поведение ХЛ во времени при перетирании смеси сульфата урана (IV) с перксенатом натрия. Скорость перетирания: 1 - 1 об/с; 2-0,5 об/с (ширина канала 91 мс/к).

Если принять во внимание отсутствие кратковременных интенсивных всплесков свечения при растирании смесей сульфата урана (IV) с соединениями ксенона и длительные времена послесвечения при ударных воздействиях на такие смеси, можно прийти к выводу, что взрывного разложения промежуточных продуктов при растирании смесей не происходит и они представляют для работы меньшую опасность, чем некоторые индивидуальные соединения ксенона (XeO_3 , перксенат калия)

3. Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии порошков XeF_2 и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{U}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Мы обнаружили, что соединения ксенона (XeF_2 и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) реагируют с твердыми порошками гидроксидов четырехвалентного урана $\text{U}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ значительно быстрее и более сложно, чем, например, с сульфатом урана (IV) и при комнатной температуре. Реакции, как правило, заканчиваются полностью менее, чем за час при 20 °С.

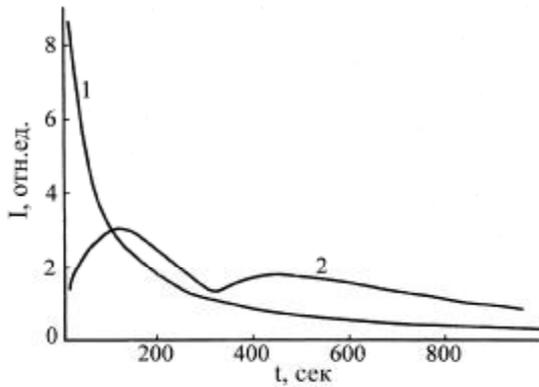


Рис. 14. Кинетические кривые спада ХЛ реакции смеси порошков:
1- $U(OH)_4 \cdot nH_2O$ с $Na_4XeO_6 \cdot nH_2O$;
2 - $U(OH)_4 \cdot nH_2O$ с XeF_2 .

Кинетика ХЛ взаимодействия $U(OH)_4 \cdot nH_2O$ с перксенатом натрия и дифторидом ксенона отличаются разительно. Если в первом случае обнаруживается (рис. 14 кривая 1) всплеск интенсивности с последующим плавным спадом, то во втором (рис.14 кривая 2) кинетика ХЛ весьма причудлива. В этом случае свечение разгорается с начального момента после смешивания, проходит сначала через один, а затем второй максимум.

Одна из причин сложной кинетики обеих реакций, возможно, лежит в большей стабильности ионов урана (V) в щелочной среде, что дает предпосылки для его накопления в процессе реакции, и является причиной образования одного из максимумов в реакции с дифторидом ксенона. Другой причиной может быть участие в реакции нескольких форм гидроксокомплексов как урана (IV), так и образующихся урана (V) и урана (VI). Если в кислой среде мы имеем дело только с одной формой шести и пятивалентного урана - формой иона уранила или ураноида соответственно, то в щелочной помимо иона ураната – $U_2O_7^{2-}$ возможны также различные модификации полиядерных соединений.

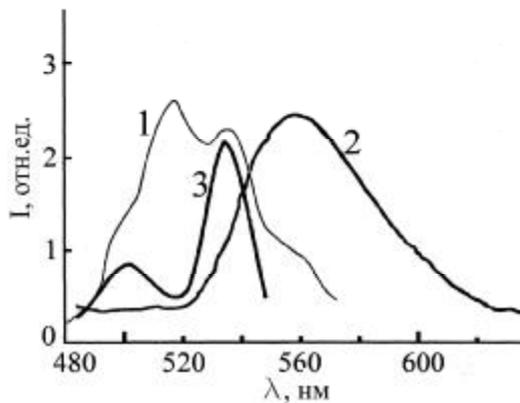


Рис. 15. Спектры ФЛ (1,2) и ХЛ (3):
1-раствора уранилацетата при комнатной температуре (в 0,1%- ном NaOH); 2 - порошка $UO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$ (77K) 3 - при взаимодействии порошков $U(OH)_4 \cdot nH_2O$ с XeF_2 снятый с использованием светофильтров.

Как известно, спектр фотолюминесценции соединений шестивалентного урана теряет свою структуру в щелочных растворах, характерную для иона уранила - UO_2^{2+} . Надо сказать, что структура спектра расплывается и в том случае, если уранил находится в форме комплексного соединения с перксенатными ионами.

Спектр ХЛ реакций попадает в спектральную область излучения как иона UO_2^{2+} в кислых растворах, так и его гидроксокомплексов, и дает нам некоторое основание считать, что эмиттером излучения ХЛ являются гидроксокомплексы шестивалентного урана, образующиеся при окислении U(IV) (рис.15).

Вместе с тем, он не имеет тонкой структуры, характерной для уранил-иона в кислых растворах. Мы нашли, что спектр твердого гидроксида уранила (как возможного эмиттера излучения), также не имеет тонкой структуры, и смещен он в красную область. И только щелочной раствор ацетата уранила имеет спектр фотолюминесценции, весьма близкий к наблюдаемому излучению при твердофазной реакции.

В спектре ФЛ продуктов взаимодействия XeF_2 и гидроксида урана (IV) присутствует довольно сильная синяя компонента, но она, вероятно, обусловлена дефектами структуры. Эта составляющая, как правило, сопутствует твердым щелочам.

4. Хемилюминесценция при термическом разложении персульфата натрия в присутствии тербия (III)

Среди возможных эмиттеров фотонов хемилюминесценции привлекают внимание ионы лантаноидов из-за характерных для них почти линейчатых спектров испускания. Данный раздел работы посвящен исследованию хемилюминесценции в твердофазных реакциях, протекающих в солях иона персульфата, активированного ионами тербия.

Мы опирались при этом на работу Лапшина А. И. выполненную почти 40 лет назад, в которой описана яркая хемилюминесценция, сопровождающая термическое разложение порошков персульфата натрия, активированных (сокристаллизацией из растворов) ионами тербия и европия.

Мы нашли, что активирование кристаллов солей персульфата ионами лантаноида вовсе не является необходимым условием наблюдения хемилюминесценции. Достаточно перемешать кристаллы сульфата тербия с персульфатом натрия и нагреть смесь, чтобы вызвать яркое свечение. Свечение легко наблюдается в слабо затемненной комнате невооруженным глазом без всякой адаптации.

Несмотря на некоторые отличия, поведение интенсивности свечения образцов, приготовленных различными способами, примерно одинаково и свидетельствует о тождественности реакций, приводящих в возбуждению Tb(III). При этом смесь светится зеленым цветом, характерным для люминесценции ионов тербия. Нет никакого сомнения, что эмиттером хемилюминесценции ионы лантанида. Это подтверждают спектры ХЛ, зарегистрированные на светосильном спектрометре а также спектры ХЛ, снятые граничными светофильтрами (рис.16).

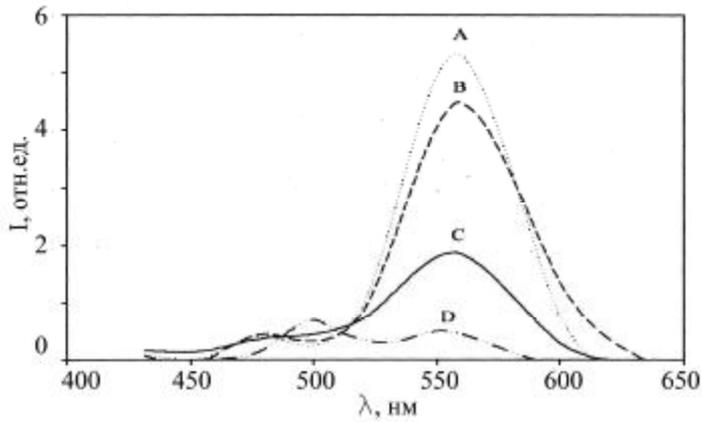


Рис. 16. Спектры ХЛ: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ без Tb(III)-D ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с Tb(III) – А, В, С (в различные моменты времени).

Поскольку температура проведения реакций слишком мала, чтобы можно было считаться с заметной диффузией за время реакции ионов тербия (III) в кристаллическую решетку персульфата натрия для его активирования, можно уверенно считать, что свечение возникает на границе соприкосновения кристаллов. Конечно, в процессе реакции происходит постоянное обновление поверхности, ибо ионы персульфата разлагаются с образованием газообразного кислорода, который разрушает кристаллы. Свечение прекращается одновременно с прекращением процесса термического разложения персульфата.

Надо заметить, что и при нагреве неактивированных лантаноидами кристаллов персульфата натрия наблюдается хемилюминесценция, которая, по-видимому, обязана образованию синглетного кислорода и его димоля, излучающего в видимой (в том числе и красной) области спектра.

Ранее предполагалось, что возбуждение ионов лантаноидов происходит по индуктивно-резонансному механизму, то есть ион лантаноида получает энергию от какой-либо экзотермической стадии реакции разложения персульфата, переходит в возбужденное состояние и отдает избыток энергии в виде кванта света.

Однако, ХЛ в присутствии тербия начинается задолго до начала признаков термического разложения персульфата, интенсивность ее на два порядка выше и вся реакция заканчивается быстрее (рис. 17). Причем, активатор – сульфат тербия (III) – остается, в конечном счете, без изменения, о чем и свидетельствуют спектры фотолюминесценции исходной смеси и продуктов реакции (рис. 18).

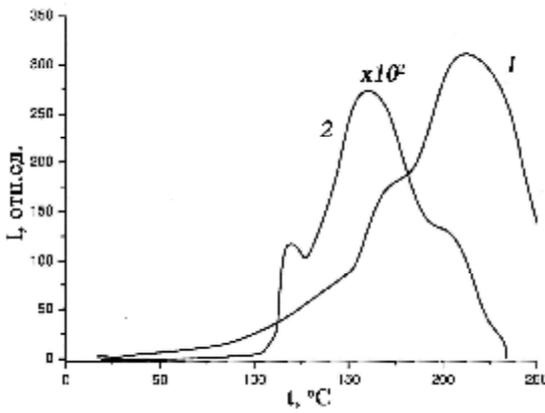


Рис. 17. Зависимость интенсивности ХЛ, сопровождающей термическое разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 1- чистого (неактивированного); 2-эквимольной смеси порошков $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (скорость нагрева - $6^\circ\text{C}/\text{мин}$).

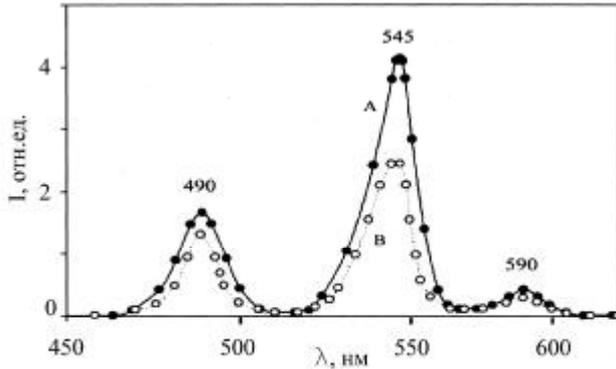


Рис.18. Спектры ФЛ: А- исходной смеси порошков $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; В- продукта реакции.

Таким образом, можно говорить о каталитическом влиянии тербия (III) на скорость разложения персульфата натрия.

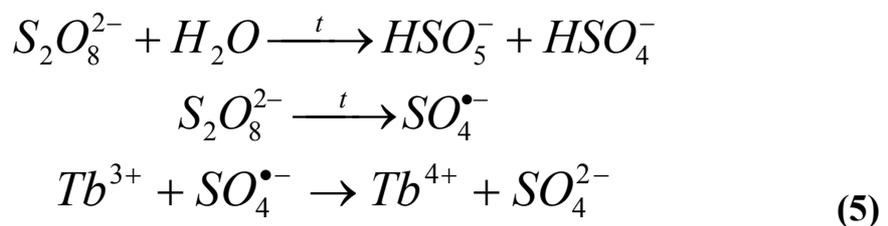
Мы полагаем, что при смешивании и последующем нагревании смеси реагентов протекает обменная реакция:

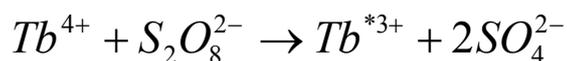
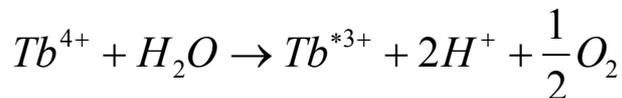
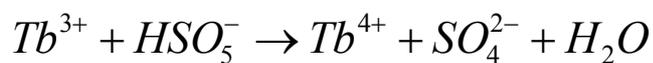


приводящая к образованию смешанных сульфат-персульфатных комплексов.

Замена катиона щелочного металла катионом тербия может сопровождаться уменьшением термической стабильности аниона персульфата, что способствует протеканию реакции в области низких температур.

Промежуточными продуктами термического разложения персульфат-аниона являются, как известно из литературных данных, пероксомоно- и пероксодисульфат анионы, обладающие сильными окислительными свойствами. В частности, они окисляют тербий(III) до четырехвалентного состояния. Мы полагаем, что хемилюминесцентной стадией может быть образование возбужденного тербия (III) в результате восстановления неустойчивого тербия(IV) исходным анионом персульфата или молекулой воды:





ВЫВОДЫ

1. Обнаружена новая яркая хемилюминесцентная реакция – взаимодействие порошков сульфата урана (IV) и перксената натрия. Реакция протекает аномально быстро для твердофазных процессов.
2. Спектрофотометрически обнаружено образование интермедиата - перксенатного комплекса урана (IV). Окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию возбужденного уранила, происходят внутри такого комплекса в реакции урана (IV) с лигандом.
3. Обнаружено, что взаимодействие сульфата урана (IV) с перксенатом натрия сопровождается всплесками интенсивности свечения и фиксируемым масс-спектрометрически скачкообразным выделением газообразных продуктов реакции.
4. Установлено, что скорость реакции, интенсивность и выход хемилюминесценции зависят от содержания кристаллизационной воды в реагентах. Уменьшение ее количества приводит к уменьшению не только скорости реакции (и соответственно, максимальной интенсивности свечения), но и выхода хемилюминесценции.
5. Обнаружено, что механические воздействия (удар, трение) на смеси сульфата урана (IV) с перксенатом натрия или с дифторидом ксенона сопровождаются вспышками света. Вспышки света в смесях сульфата урана (IV) с дифторидом ксенона отличаются большей интенсивностью, чем с перксенатом натрия.
6. Обнаружена хемилюминесценция в реакциях окисления гидроксокомплексов урана (IV) перксенатом натрия и дифторидом ксенона.
7. Доказано, что во всех изученных реакциях эмиттером фотонов является ион уранила.
8. Обнаружена ХЛ, возникающая при нагреве смеси порошков персульфата натрия с сульфатом тербия (III). Эмиттером свечения является возбужденный ион лантаноида.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Khazimullina L.N., Antipin V.A., Mamykin A.V., Tananaev I.G., Kazakov V.P., Myasoedov B.F. Bright chemiluminescence during the solid-phase reaction of uranium (IV) and sodium perxenate powders // J. Mend. Com. - 2005, -V. 15, №4. - P.138-140.
2. Khazimullina L.N., Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Kazakov D.V., Mamykin A.V., Antipin V.A., Klimina S.N., Kochneva O.A. Chemiluminescence in

- the reactions of uranium and lanthanides // Proceeding of the 13-th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence; Yokohama, Japan; August 2004, Eds. Stanley P.E. and Kricka L.J.- 2005.- P.143-146.
3. Khazimullina L.N., Antipin V.A., Mamykin A.V., Tananaev I.G., Kazakov V.P., Myasoedov B.F. Chemiluminescence in solid-phase reactions of uranium (IV) and terbium (III) compounds // Proceeding of Internat. Conf."Actinides-2005". – Manchester- 2005 - P.752-755.
 4. Хазимуллина Л.Н., Антипин В.А., Мамыкин А.В., Тананаев И.Г., Казаков В.П., Мясоедов Б.Ф. Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии порошков XeF_2 и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{U}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Радиохимия.- 2007. - Т.49, вып.1. – С.38-39.
 5. Khazimullina L.N., Galkin E. G., Mamykin A.V., Tananaev I. G., Kazakov V. P., Myasoedov B. F. Mass-spectrometric analysis of the solid-phase reaction of $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // J. Mend. Com. – 2007. -V.17, №1. -P.15-17.
 6. Хазимуллина Л.Н., Мамыкин А.В., Галкин Е.Г., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Казаков В.П. Исследование твердофазных реакций взаимодействия перксената натрия с сульфатом урана (IV) и термического разложения перксената уранила методами хемилюминесценции, спектроскопии и масс-спектрометрии // Сборник статей IV Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». - Кисловодск.- 2006. - С.159-160.
 7. Хазимуллина Л.Н., Кавсарова И.Ф, Остахов С.С., Алябьев А.С., Казаков В.П. Люминесцентное исследование динамики обратимого фазового перехода жидкость-твердое тело в системе α -циклодекстрин- H_2O -4-пиколин // Сборник статей IV Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». - Кисловодск.- 2006. - С.157- 159.
 8. Хазимуллина Л.Н., Антипин В.А., Мамыкин А.В., Тананаев И.Г., Казаков В.П., Мясоедов Б.Ф. Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии порошков Na_4XeO_6 и $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Тез.докл. XVI Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе.- 2004.-С.112.
 9. Khazimullina L.N., Kazakov V.P., Ostakhov S.S., Kazakov D.V., Mamykin A.V., Antipin V.A., Klimina S.N., Kochneva O.A. Chemiluminescence in the reactions of uranium and lanthanides // J. Luminescence, Abstracts of the 13-th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence; Yokohama, Japan; 2004.- V.19, № 3.- P.152
 10. Хазимуллина Л.Н., Антипин В.А., Мамыкин А.В., Тананаев И.Г., Казаков В.П., Мясоедов Б.Ф. Хемилюминесценция при твердофазном взаимодействии порошков Na_4XeO_6 и $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Вестник УГТУ-УПИ - Екатеринбург.- 2004.- т.17, №47.- С.51.
 11. Хазимуллина Л.Н., Антипин В.А., Мамыкин А.В., Тананаев И.Г., Казаков В.П., Мясоедов Б.Ф., Хемилюминесценция при твердофазном

- взаимодействии порошков XeF_2 и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{U}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Тезисы докл. XVII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе.- 2005.- С.103.
12. Хазимуллина Л.Н., Антипин В.А., Мамыкин А.В., Казаков В.П., Активирование твердофазной хемилюминесценции лантаноидами и уранилом при термическом разложении персульфата натрия // Тезисы докл. XVII Всероссийского Симпозиума «Современная химическая физика» - Туапсе.- 2005.- С.104.
13. Хазимуллина Л.Н., Галкин Е.Г., Мамыкин А.В., Антипин В.А., Тананев И.Г., Мясоедов Б.Ф., Казаков В.П. Твердофазная хемилюминесценция в реакциях сульфата и гидроксида урана (IV) с соединениями ксенона (XeF_2 и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) // Тезисы докл. V Российской конференции по радиохимии.- Дубна.- 2006.- С.49.