

УДК 661.866.8:546.171.8

DOI: 10.31040/2222-8349-2026-0-2-59-64

АЗИД-ИОН КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ Yb^{3+} ДО Yb^{2+}

© А.В. Мамыкин, Г.А. Масыгутова, С.Л. Хурсан

Спектральными методами (фотолюминесценция, УФ-, видимая, ИК-спектроскопия, РФА-анализ) исследовано взаимодействие хлорида трехвалентного иттербия с азидоводородной кислотой в среде этилцеллозоля (ЭЦ). Обнаружено, что между компонентами системы $\text{Yb}^{3+}/\text{N}_3^-$ протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию иона двухвалентного иттербия. Реакция протекает самопроизвольно, при комнатной температуре в течение нескольких часов и завершается образованием осадка. При нагревании до 60°C в герметичной кювете реакция завершается за 4 часа. В спектре фотолюминесценции (ФЛ) твердого продукта реакции обнаружена широкая бесструктурная полоса эмиссии в области 400–600 нм с максимумом при 445 нм, характерная для иона Yb^{2+} . В спектре возбуждения ФЛ наблюдаемый максимум (350 нм) согласуется с максимумом поглощения хлорида иттербия(II), известным из литературных данных, что подтверждает эмиссию Yb^{2+} , а не «примесных» частиц. Методом РФА обнаружено значительное уменьшение содержание хлора по отношению к иттербию в ходе реакции: если в исходном образце его содержание составляло 75 ат.%, то в продукте реакции – 20 ат.%. В то же время в ИК-спектре продукта зафиксировано поглощение в интервале частот 2160–2080 cm^{-1} , отсутствующее в исходном образце, которое в соответствии с литературными данными относится к антисимметричным колебаниям связи N-N в азидо-группе.

Предложена возможная схема химических процессов в системе $\text{Yb}^{3+}/\text{N}_3^-$ – ЭЦ, включающая: 1) замещение иона СГ ионом азида в координационной сфере Yb^{3+} ; 2) внутримолекулярный перенос электрона с N_3^- на Yb^{3+} , приводящий к восстановлению последнего до двухвалентного состояния. Предпосылкой протекания этой реакции является низкое значение потенциала ионизации (2.68 эВ) азид-аниона и термодинамическая нестабильность образующегося азидного радикала, а также низкая величина редокс-потенциала пары $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ (–1.15 эВ). Схема также учитывает координацию азид-аниона с образовавшимся ионом Yb^{2+} , что подтверждается ростом интенсивности ФЛ твердого продукта реакции при возбуждении светом 275 нм, соответствующим максимуму поглощения азид-аниона.

Предложено использовать реакцию восстановления Yb^{3+} азид-анионом в качестве простого способа получения этого лантанида в двухвалентном состоянии.

Ключевые слова: соединения иттербия(II), лантаниды, флюоресценция, азиды, восстановление, этилцеллозоль.

Введение. Соединения двухвалентных лантанидов характеризуются комплексом уникальных физико-химических свойств, определяющих их широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности, науки и в медицине [1]. В частности, ионы Sm^{2+} выступают в роли прецизионных сенсоров давления и температуры, также его ионы перспективны в качестве люминофоров для детекции рентгеновского излучения. Соединения Tm^{2+} представляют практический интерес для фотоэлектрического

преобразования энергии и квантовой электроники. Галогениды Yb^{2+} рассматриваются как эффективная альтернатива Eu^{2+} при разработке сцинтилляционных материалов и люминофоров для светоизлучающих диодов. Ионы Nd^{2+} и Dy^{2+} позиционируются как перспективные активаторы для лазерных сред, функционирующих в ближней ИК-области спектра.

К настоящему времени получены соединения большинства двухвалентных лантанидов [1–3] и продолжается поиск новых или совер-

МАМЫКИН Александр Васильевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: mamykin@anrb.ru

МАСЯГУТОВА Гульшат Авхадиевна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: gulshat212@mail.ru

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: khursansl@anrb.ru

шенствование уже известных способов их получения, более простых и удобных в технологическом отношении.

Значительная часть работ проведена с соединениями европия [4–5], что связано с яркой люминесценцией и относительной легкостью получения его двухвалентной формы. Ранее [6] мы сообщали о возможности получения двухвалентного иона европия в реакции взаимодействия EuCl_3 с NaN_3 в растворах диметилсульфоксида. Азид-ион интересен тем, что в определенных условиях проявляет выраженные восстановительные свойства, поскольку имеет низкий потенциал ионизации или, что то же самое, интермедиат его восстановления ($\text{N}_3^- \leftrightarrow \cdot\text{N}_3 + e^-$) – радикал $\cdot\text{N}_3$ имеет высокое значение сродства к электрону, 2.68 эВ [7]. Активация азид-аниона фотооблучением приводит к восстановлению иона европия до двухвалентного состояния в водном растворе [8]. Термический распад дигидроксиазида европия (III) в твердой фазе при температуре выше 160°C также приводит к образованию двухвалентного европия и сопровождается хемиллюминесценцией [9]. В ряду лантанидов ближайшим соседом европия по величине редокс-потенциала является иттербий, для которого $E^\circ(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+})$ равен -1.15 эВ [2]. Формально, величины сродства к электрону радикала $\cdot\text{N}_3$ недостаточно для перевода иона Yb^{3+} в двухвалентное состояние. Однако азидный радикал крайне нестабилен и его рекомбинация с образованием очень стабильного молекулярного азота сообщает реагирующей системе дополнительную энергию 8.58 эВ [7], что с лихвой перекрывает энергетический дефицит. Проверке возможности восстановления Yb^{3+} в Yb^{2+} азид-анионом посвящена настоящая работа. Из возможных растворителей для первых опытов был выбран ДМСО. Однако ввиду высокой температуры кипения, выделение конечного продукта из этого растворителя оказалось проблематичным. Поэтому в настоящей работе использовали этилцеллозольв.

Экспериментальная часть. Обезвоживание $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки хч, Россия) до чистого безводного хлорида проводили в присутствии NH_4Cl по методике, приведенной в [10]. Этилцеллозольв (2-этоксизтанол) очищали ректификацией технического продукта («высший сорт»). Раствор азидоводородной кислоты готовили по методике [11], используя вместо диэтилового эфира ЭЦ. Азид натрия (марки хч, Вектон, Россия) использовали без дополнительной очистки.

Спектры поглощения растворов получали на спектрофотометре Specord M-40 Carl Zeiss Jena. Спектры флюоресценции записывали на спектрофлюориметре Solar CM-2203 при фотооблучении в кварцевых кюветах под углом 35 градусов. Для твердых образцов использовали соответствующую приставку из комплекта прибора. Спектры рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) регистрировали на спектрометре X-Calibur («Xenometrix»). ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре FT-805, используя приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Результаты и их обсуждение. Хлорид иттербия и азидоводородная кислота хорошо растворимы в этилцеллозольве, что позволяет работать с растворами достаточно высокой концентрации. Спектр поглощения YbCl_3 в ЭЦ (рис. 1, а, спектр 1 и рис. 1, б, спектр 1) подобен его спектру в водном растворе и характеризуется наличием широких полос в ультрафиолетовой (220–300 нм) и ближней ИК-области (900–1000 нм, $\lambda_{\text{max}} = 970$ нм). Для азидоводородной кислоты характерно сильное поглощение в области 240–300 нм с максимумом 270 нм (рис. 1, а, спектр 2). Растворы устойчивы и могут храниться продолжительное время без видимых изменений.

Смешивание растворов YbCl_3 и HN_3 приводит к появлению слабой опалесценции, которая усиливается при выдерживании смеси при комнатной температуре в течение нескольких часов и завершается выпадением осадка, что свидетельствует о протекании химического взаимодействия между реагентами. При нагревании раствора образование дисперсии и выпадение осадка происходят значительно быстрее.

На рис. 1, б представлено изменение спектра поглощения раствора в ходе реакции YbCl_3 с HN_3 . Перед регистрацией спектров реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, центрифугировали и фотометрировали прозрачный раствор, находящийся над осадком. При взаимодействии YbCl_3 с HN_3 происходит уменьшение оптической плотности иона Yb^{3+} (рис. 1, б), что может быть связано с переходом его в осадок.

Осадок продукта отделили от раствора в центрифуге, промыли диэтиловым эфиром, повторно центрифугировали и высушили в вакууме в течение 1 часа при комнатной температуре. Глубокой осушки не проводили, поскольку сухой продукт из-за возможного содержания в нем азид-иона мог быть опасен в обращении.

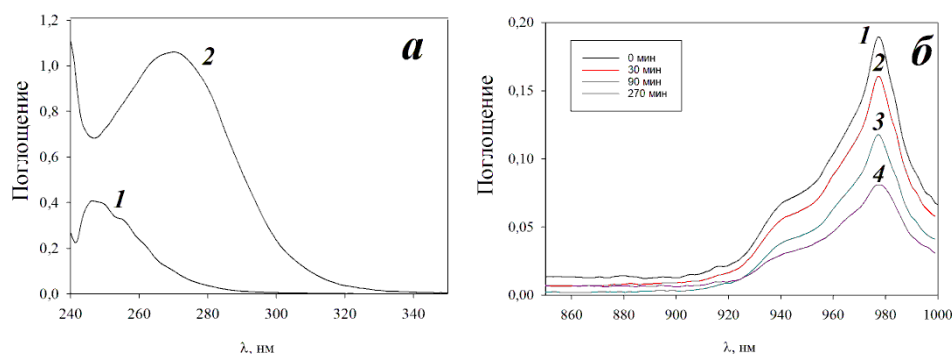


Рис. 1: *a* – спектры поглощения в этилцеллозоле, 1 – $[YbCl_3] = 0.1$ М, длина оптического пути $l = 1$ мм; 2 – $[HN_3] = 0.45$ М, $l = 1$ мм; *б* – изменение оптической плотности $YbCl_3$ в ходе реакции с HN_3 , 1 – в начальный момент, 2 – через 30 минут, 3 – через 90 минут, 4 – через 270 минут от начала реакции. $[YbCl_3]_0 = 0.05$ М; $[HN_3]_0 = 0.17$ М; Условия: растворитель – этилцеллозоль, $60^\circ C$, $l = 20$ мм

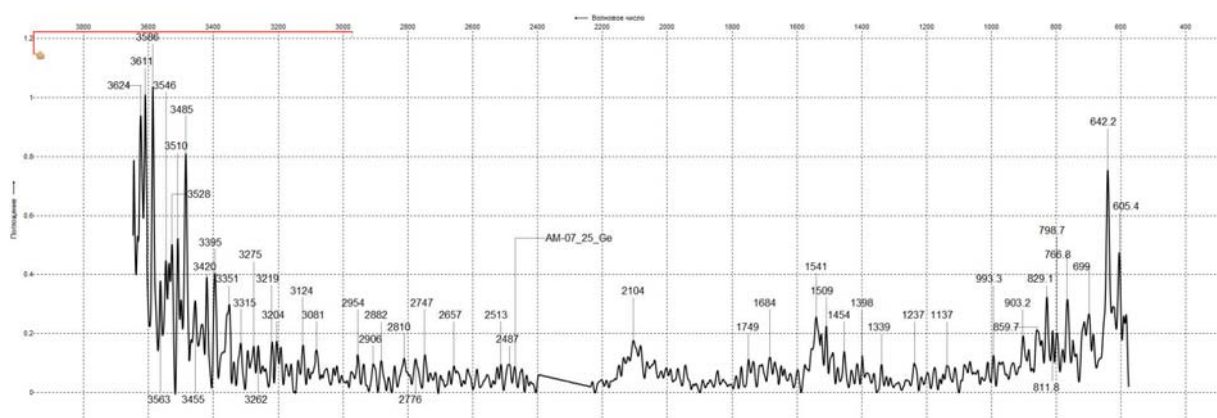


Рис. 2. ИК-спектр твердого продукта реакции $YbCl_3$ с HN_3

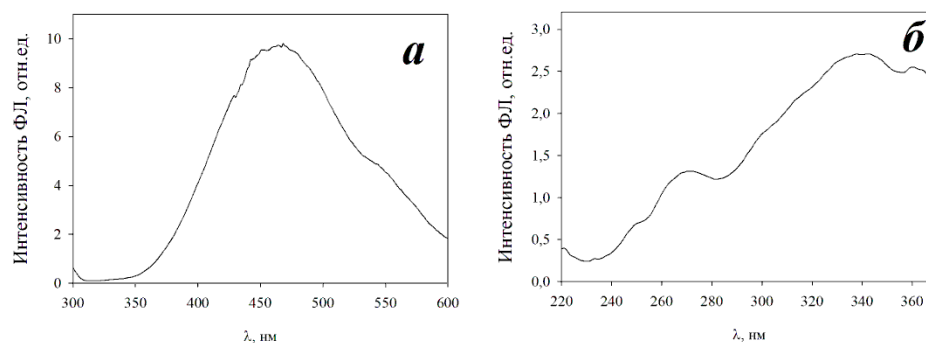


Рис. 3: *a* – спектр ФЛ твердого продукта реакции $YbCl_3$ с HN_3 в ЭЦ, $\lambda_{ex}=340$ нм; *б* – спектр возбуждения ФЛ твердого продукта реакции $YbCl_3$ с HN_3 в ЭЦ, $\lambda_{em}=445$ нм

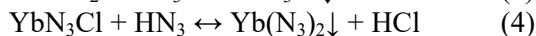
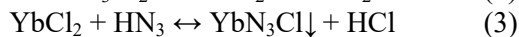
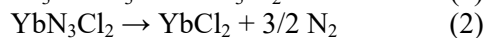
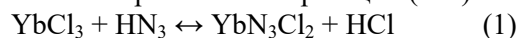
Полученный таким способом образец исследовали далее спектрально-люминесцентным методом. Методом РФА обнаружено значительное уменьшение содержания хлора по отношению к иттербию. Если в исходном образце его содержание составляло 75 ат.%, то в продукте реакции – 20 ат.%. В ИК-спектре продукта зафиксировано поглощение в интервале час-

тот 2160–2080 cm^{-1} , которое в соответствии с литературными данными [12] соответствует антисимметричным колебаниям связи N-N в азидо-группе (рис. 2). Результаты РФА и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что значительная часть анионов Cl^- в координационном окружении иттербия была замещена азид-анионом.

При люминесцентном исследовании продукта реакции обнаружена широкая полоса эмиссии фотонов в спектральной области 400–500 нм с максимумом при 445 нм (рис. 3, а), которая не наблюдалась в исходном хлориде иттербия YbCl_3 . Сопоставление результатов регистрации спектров испускания и возбуждения ФЛ (рис. 3, а, б) позволяет сделать однозначный вывод о том, что продуктом взаимодействия YbCl_3 с HN_3 является ион Yb^{2+} , поскольку наблюдаемые спектральные характеристики хорошо согласуются с известными литературными данными о спектральных свойствах Yb^{2+} [13].

Еще одним подтверждением такого вывода является форма спектра возбуждения ФЛ твердого продукта (рис. 3, б). Спектр представляет собой широкую полосу в ультрафиолетовой области с явно выраженными максимумами 350 и 270 нм. Максимум возбуждения 350 нм совпадает с максимумом поглощения хлорида иттербия(II) [14] и поэтому соответствует образованию возбужденных ионов именно Yb^{2+} , а не «примесных» частиц. Максимум возбуждения 270 нм не наблюдается для чистого хлорида иттербия (II). По этой причине его можно отнести к азид-иону, имеющему максимум поглощения 270 нм (рис. 1, а). Эмиссия фотонов в этом случае происходит за счет переноса энергии возбуждения с лиганда (N_3^-) на центральный ион металла. Последнее утверждение согласуется с результатом ИК-спектроскопии (рис. 2).

Мы полагаем, что наблюдаемые изменения спектральных характеристик в исследуемой системе (рис. 3, а, б) обусловлены протеканием последовательных и равновесных реакций (1–4):



После смешивания растворов реагентов возможна реакция ионного обмена, приводящая к вхождению аниона N_3^- в координационную сферу иона Yb^{3+} (реакция 1). Основанием для такого утверждения может быть весьма малая устойчивость хлоридных комплексов Yb^{3+} в водном растворе, $K_1 = 0.6 \pm 0.2$ [15]. Поэтому N_3^- , как анион более слабой кислоты, может образовывать достаточно прочные комплексы с ионом иттербия. При этом известно, что анион N_3^- может проявлять восстановительные свойства [7]. В интермедиате – смешанной соли YbN_3Cl_2 – происходит восстановление Yb^{3+} до

Yb^{2+} (реакция 2), что приводит к уменьшению оптической плотности раствора на длине волны 977 нм и появлению спектра ФЛ максимума эмиссии 550 нм. В силу большего сродства азид-иона к катиону иттербия (II), по сравнению с хлорид-ионом, далее протекает ступенчатый процесс замещения хлорид-иона в координационной сфере Yb^{2+} на азид-ион (реакции 3, 4). Ограниченная растворимость конечного продукта реакции – диазида иттербия – приводит к выведению его из реакционной среды в виде осадка, способствуя смещению равновесий вправо в реакциях 3, 4.

Выводы. Таким образом, азид-ион в неводных растворах может выступать в качестве восстановителя по отношению к трехвалентному состоянию лантанидов. Более подробное изучение этой реакции представляет интерес по двум причинам. Во-первых, данная реакция может быть основой для разработки нового, не описанного в литературе способа получения соединений двухвалентных лантанидов. Вместо азидоводородной кислоты можно использовать ее соли. Например, после смешивания растворов YbCl_3 и азиды натрия в спектре поглощения появляется новая полоса с максимумом при 310 нм, характерная для иона Yb^{2+} , а в спектре ФЛ наблюдается максимум 440 нм, также соответствующий излучению Yb^{2+} . Следует отметить, что азидоводородная кислота и азиды щелочных металлов являются легкодоступными соединениями, а работа с ними требует несложных, хотя и несколько повышенных мер безопасности. Во-вторых, при проведении реакций восстановления в неводных растворителях возможно получение средних солей азидов лантанидов, которые до настоящего времени не получены, соответственно, не известны их спектрально-люминесцентные свойства.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Уфимского Института химии УФИЦ РАН по теме «Механизм и кинетические закономерности окислительных трансформаций с участием высокоактивных интермедиатов в химических и биохимических процессах» (№ госрегистрации 125020601626-9).

Литература

1. Suta M., Wickleder C. Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} // J. Lumin. 2019. Vol. 210. P. 210–238.

2. MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W., Furché F.E., Evans W.J. Completing the Series of +2 Ions for the Lanthanide Elements: Synthesis of Molecular Complexes of Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} , and Lu^{2+} // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. № 26. P. 9857–9868.

3. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Synthesis and luminescent properties of new molecular compounds of divalent lanthanides $LnCl_2 \cdot 0.5H_2O$ ($Ln = Yb, Sm, Tm, \text{ and } Eu$) // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2023. Vol. 438. P. 114559.

4. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Hassan Samee M.A., Pautler R.G., Allen M.J. Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. № 50. P. 23053–23060.

5. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H. B., Rabbuffetti F. A. Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54. № 36. P. 4545–4548.

6. Мамыкин А.В., Масыгутова Г.А., Хурсан С.Л. Азид-ион как восстановитель Eu^{3+} до Eu^{2+} // *Известия Уфимского научного центра РАН.* 2023. № 4. С. 17–21.

7. Yang X., Kiran B., Wang X.-B., Wang L.-S., Mucha M., Jungwirth P. Solvation of the Azide Anion (N_3^-) in Water Clusters and Aqueous Interfaces: A Combined Investigation by Photoelectron Spectroscopy, Density Functional Calculations, and Molecular Dynamics Simulations // *The J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108. № 39. P. 7820–7826.

8. Kunkely H., Vogler A. Photolysis of aqueous europium(III) azide complexes: formation of europium(II) induced by ligand-to-metal charge transfer excitation // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. Vol. 8. № 1. P. 117–118.

9. Mamykin A.V., Masyagutova G.A., Ostakhov S.S., Khursan S.L. Generation of Eu(II) excited state during thermolysis of Eu(III) dihydroxyazide // *J. Lumin.* 2022. Vol. 244. P. 118743.

10. Wendlandt W.W. The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. Vol. 5. № 2. P. 118–122.

11. Fair H.D., Walker R.F. *Energetic Materials: 1 Physics and Chemistry of the Inorganic Azides.* New York: Springer US, 1977. 503 p.

12. Yoshikawa S., Caughey W.S. Infrared evidence of azide binding to iron, copper, and non-metal sites in heart cytochrome c oxidase // *J. Biol. Chem.* 1992. Vol. 267. № 14. P. 9757–9766.

13. Jenks T.C., Allen M.J. Divalent Lanthanide Luminescence in Solution, in *Modern Applications of Lanthanide Luminescence* / Ed. by A. de Bettencourt-Dias, Springer International Publishing: Cham. 2023. P. 67–92.

14. Каменская А.Н. Низшее состояние окисления лантанидов в растворах // *Журнал неорганической химии.* 1984. Т. 29. С. 439–449.

15. Peppard D.F., Mason G.W., Hucher I. Stability constants of certain lanthanide(III) and actinide(III) chloride and nitrate complexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. Vol. 24. № 7. P. 881–888.

Reference

1. Suta M., Wickleder C. Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} // *J. Lumin.* 2019. Vol. 210. P. 210–238.

2. MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W., Furché F.E., Evans W. J. Completing the Series of +2 Ions for the Lanthanide Elements: Synthesis of Molecular Complexes of Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} , and Lu^{2+} // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. № 26. P. 9857–9868.

3. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Synthesis and luminescent properties of new molecular compounds of divalent lanthanides $LnCl_2 \cdot 0.5H_2O$ ($Ln = Yb, Sm, Tm, \text{ and } Eu$) // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2023. Vol. 438. P. 114559.

4. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Hassan Samee M.A., Pautler R.G., Allen M.J. Systemic Delivery of Divalent Europium from Ligand Screening with Implications to Direct Imaging of Hypoxia // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. № 50. P. 23053–23060.

5. Jenks T.C., Bailey M.D., Corbin B.A., Kuda-Wedagedara A.N.W., Martin P.D., Schlegel H.B., Rabbuffetti F.A. Allen M.J. Photophysical characterization of a highly luminescent divalent-europium-containing azacryptate // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54. № 36. P. 4545–4548.

6. Мамыкин А.В., Масыгутова Г.А., Хурсан С.Л. Азид-ион как восстановитель Eu^{3+} до Eu^{2+} // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN.* 2023. № 4. С. 17–21.

7. Yang X., Kiran B., Wang X.-B., Wang L.-S., Mucha M., Jungwirth P. Solvation of the Azide Anion (N_3^-) in Water Clusters and Aqueous Interfaces: A Combined Investigation by Photoelectron Spectroscopy, Density Functional Calculations, and Molecular Dynamics Simulations // *The J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108. № 39. P. 7820–7826.

8. Kunkely H., Vogler A. Photolysis of aqueous europium(III) azide complexes: formation of europium(II) induced by ligand-to-metal charge transfer excitation // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. Vol. 8. № 1. P. 117–118.

9. Mamykin A.V., Masyagutova G.A., Ostakhov S.S., Khursan S.L. Generation of Eu(II) excited state during thermolysis of Eu(III) dihydroxyazide // *J. Lumin.* 2022. Vol. 244. P. 118743.

10. Wendlandt W.W. The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. Vol. 5. № 2. P. 118–122.

11. Fair H.D., Walker R.F. *Energetic Materials: 1 Physics and Chemistry of the Inorganic Azides*. New York: Springer US, 1977. 503 p.

12. Yoshikawa S., Caughey W.S. Infrared evidence of azide binding to iron, copper, and non-metal sites in heart cytochrome c oxidase // *J. Biol. Chem.* 1992. Vol. 267. № 14. P. 9757–9766.

13. Jenks T.C., Allen M.J. Divalent Lanthanide Luminescence in Solution, in *Modern Applications of Lanthanide Luminescence* / Ed. by A. de Bettencourt-

Dias, Springer International Publishing: Cham. 2023. P. 67–92.

14. Kamenskaya A.N. Nizshee sostoyanie okisleniya lantanidov v rastvorah // *Zhurnal nerganicheskoy himii*. 1984. T. 29. P. 439–449.

15. Peppard D.F., Mason G.W., Hucher I. Stability constants of certain lanthanide(III) and actinide(III) chloride and nitrate complexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. Vol. 24. № 7. P. 881–888.

AZIDE ION AS A REDUCTANT OF Yb^{3+} TO Yb^{2+}

© A.V. Mamykin, G.A. Masyagutova, S.L. Khursan

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The interaction of trivalent ytterbium chloride with hydrazoic acid in ethyl cellosolve (EC) medium was investigated using spectral methods (photoluminescence, UV-Vis, IR-spectroscopy, X-ray diffraction analysis). It was found that an oxidation-reduction reaction occurs between the components of the $\text{Yb}^{3+}/\text{N}_3^-$ system, leading to the formation of divalent ytterbium ions. The reaction proceeds spontaneously at room temperature over several hours and results in the formation of a precipitate. Upon heating to 60°C in a sealed cuvette, the reaction is completed within 4 hours. The photoluminescence (PL) spectrum of the solid reaction product revealed a broad, unstructured emission band in the 400–600 nm region with a maximum at 445 nm, characteristic of the Yb^{2+} ion. The PL excitation spectrum shows a maximum at 350 nm, which is consistent with the absorption maximum of ytterbium (II) chloride reported in the literature, confirming the emission of Yb^{2+} rather than "impurity" species. X-ray fluorescence analysis (XRF) detected a significant decrease in chlorine content relative to ytterbium during the reaction: while the initial sample contained 75 at.% chlorine, only 20 at.% of the latter were found in the reaction product. At the same time, the IR spectrum of the product showed absorption in the frequency range of 2160–2080 cm^{-1} , which was absent in the initial sample. According to literature data, this absorption corresponds to the antisymmetric stretching vibrations of the N-N bond in the azide group.

A possible scheme for the chemical processes in the $\text{Yb}^{3+}/\text{N}_3^-$ – EC system is proposed, including: 1) substitution of Cl^- by azide ion in the coordination sphere of Yb^{3+} ; 2) intramolecular electron transfer from N_3^- to Yb^{3+} , leading to the reduction of the latter to the divalent state. The prerequisites for this reaction are low ionization potential (2.68 eV) of azide anion and thermodynamic instability of resulting azide radical, as well as low redox potential of the $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ couple (–1.15 eV). The scheme also accounts for coordination of azide anion with formed Yb^{2+} ion, which is supported by the increase in PL intensity of the solid reaction product upon light excitation at 275 nm, corresponding to the absorption maximum of azide anion.

Keywords: europium(II) compounds, lanthanides, fluorescence, azides, reduction, ethyl cellosolve.