

УДК 541.14+541.15+772/773+541.13+535.37 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. КАЗАКОВ, Р. Г. БУЛГАКОВ, Г. С. ПАРШИН

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛА И ЛАНТАНОИДОВ.

НОВАЯ ЯРКАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 VII 1973)

Электрохемилюминесценция (э.х.л.) сернокислых растворов, содержащих ионы лантаноидов (Ln^{3+}) и уранила (UO_2^{2+}), была обнаружена в 1965 г. (^{1, 2}). В работе (³) описано свечение, возникающее при переменноточковом электролизе этих растворов.

Нами идентифицирована новая яркая хемилюминесцентная реакция, которая, как оказалось, вносит основной вклад в интенсивность переменноточковой э.х.л. Эта реакция обнаруживает себя при электрохимическом восстановлении серной кислоты (17,5 М), содержащей уранил и озон в области потенциалов, при которых серная кислота восстанавливается до элементарной серы. Последняя окисляется растворенным озоном, а уранил является эффективным акцептором энергии, выделяющейся при этой реакции. В концентрированной серной кислоте (17,5 М) зависимость интенсивности э.х.л. от потенциала (рис. 1) содержит три ступени. Две из них

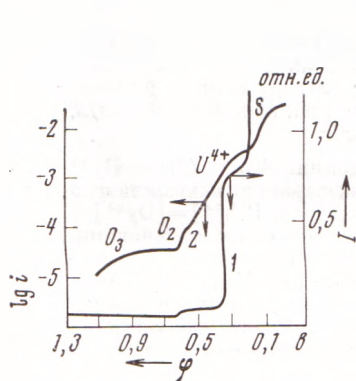


Рис. 1

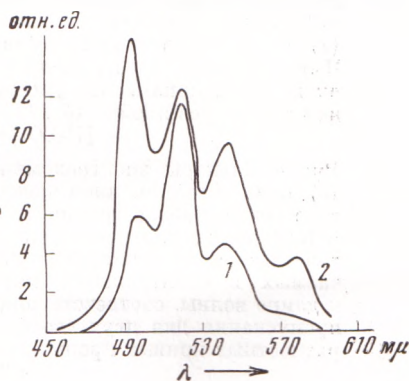


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности электрохемилюминесценции (1) и плотности тока (i , $\mu\text{а}/\text{см}^2$) (2) от потенциала Pt-электрода в растворе уранила и озона в серной кислоте. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}$ мол/л, $[\text{O}_3] = 10^{-4}$ мол/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 17,5$ мол/л

Рис. 2. Спектр хемилюминесценции, наблюдаемой при пропускании озона через раствор уранила в H_2SO_4 , содержащий мелкодисперсную серу (1) и спектр фотолюминесценции этого раствора (2). $[\text{UO}_2^{2+}] = 6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 17,5$ мол/л

(при потенциалах +0,62 и +0,33 в) наблюдаются и в разбавленных растворах кислоты (5 М H_2SO_4), содержащей O_3 и уранил (⁴). Первая совпадает с волной восстановления кислорода до перекиси водорода на кривой зависимости тока от потенциала электрода (⁵), вторая — с образованием на электроде U (IV). При окислении последнего озоном уранил переходит в электронно-возбужденное состояние. Третья ступень на кривой э.х.л. при +0,16 в наблюдается только в концентрированной кислоте. Именно здесь появляется сера в результате восстановления кислоты и яркое свечение,

возникающее в этой области потенциалов, вызвано окислением ее озоном. И действительно, введение мелкодисперсной серы в раствор озона и уранила в серной кислоте вызывает яркое свечение, хорошо видимое невооруженным и неадаптированным глазом в слабозатемненной комнате. Картина осложняется процессами дезактивации возбужденных состояний уранила, из которых наиболее существенный вклад вносит тушение соединениями, участвующими в реакциях (ионами $U(IV)$, озоном и SO_2). Тушение

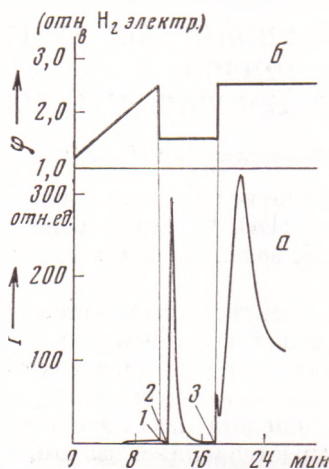


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения (а) и потенциала Рт-анода (б) от времени при добавлении раствора тербия к серной кислоте после ее анодного электролиза. Участок до стрелки (1) на кривой свечения отвечает предварительному электролизу H_2SO_4 . Стрелками отмечены моменты выключения тока через ячейку (1), приливание раствора Tb^{3+} (2), вторичного включения тока через ячейку (3). $[Tb^{3+}]$ после приливания 10^{-2} мол/л, $[H_2SO_4]=17,5$ мол/л

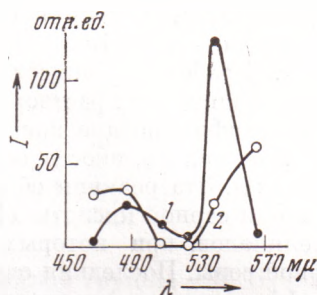


Рис. 4

Рис. 4. Спектры электрохемилюминесценции Tb^{3+} (1) и Dy^{3+} (2), снятые при анодном электролизе их сернокислых растворов с помощью набора граничных светофильтров. $[Tb^{3+}]=[Dy^{3+}]=10^{-2}$ мол/л; плотность тока $1,4$ ма/см 2 ; I — относительная интенсивность свечения, пропорциональная числу фотонов, излучаемых в спектральном интервале $\Delta\lambda$ — $(\Delta N/\Delta\lambda)$, отнесенная к длине волны, соответствующей максимуму разностной кривой пропускания для двух «соседних светофильтров» (полуширина разностных кривых пропускания светофильтров $-\Delta\lambda$ составляла ~ 20 мμ)

следует закону Штерна — Фольмера с бимолекулярными константами тушения равными $1,6 \cdot 10^6$, $0,8 \cdot 10^7$ и $2,5 \cdot 10^5$ л/мол · сек при $20^\circ C$ для тушения ионами $U(IV)$, озоном и двуокисью серы соответственно. Как видно, первые две константы близки к диффузионным. Таким образом, процесс тушения протекает по обменному механизму.

Однако выход хемилюминесцентной реакции $S+O_3$ в присутствии уранила высок ($>10^{-3}$). Возбуждение уранила энергетически возможно как на стадии образования SO , так и SO_2 . Но поскольку SO_2 является тушителем возбужденных состояний иона уранила мы должны отдать предпочтение первой из этих двух возможностей. Спектр хемилюминесценции этой реакции отвечает хорошо известным излучательным переходам иона уранила $(^6)$. Однако электронно-колебательная структура его (рис. 2) отличается от структуры спектра фотолуминесценции. Мы связываем это с тем, что SO , являясь донором энергии, одновременно входит в координационную сферу сульфатного комплекса уранила, меняя таким образом электронно-колебательную структуру его спектра при хемилюминесцен-

ции. В отсутствие уранила свечение также наблюдается, но его интенсивность в этом случае меньше по крайней мере на три порядка. Таким образом, комплексы уранила являются акцепторами энергии реакции окисления серы озоном на стадии образования SO . Между тем уранил — не единственно возможный акцептор. Оказалось, что столь же успешно эту роль выполняют ионы лантаноидов Tb^{3+} и Dy^{3+} , в результате передачи энергии на которые происходит возбуждение из $4f$ -оболочки.

Таким образом, реакция $\text{S} + \text{O}_3$ служит основным источником энергии возбуждения переменного-токовой э.х.л. сернокислых растворов лантаноидов, однако этой реакцией не исчерпываются возможности возбуждения э.х.л. в этих растворах. Яркое свечение наблюдается также вследствие химических реакций только анодных продуктов окисления H_2SO_4 (рис. 3).

Из формы зависимости интенсивности э.х.л. от потенциала и времени видно, что здесь имеют место несколько физико-химических процессов и реакций, оказалось, например, что O_3 тушит (Tb^{3+})*. Было установлено, что одна из них связана только с образованием озона и его хемилюминесцентного взаимодействия с Tb^{3+} или Dy^{3+} . Как при протекании постоянного тока (в анодном пространстве) (рис. 4), так и при переменного-токовом электролизе раствора лантаноидов максимумы спектров э.х.л. отвечают излучательными переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ f -оболочки Tb^{3+} и Dy^{3+} соответственно.

Приведенные результаты позволяют надеяться на обнаружение новых ярких э.х.л. реакций с возбуждением $4f$ и $5f$ элементов.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
5 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Казаков, ЖФХ, 39, 12, 2936 (1965). ² В. П. Казаков, А. И. Лапшин, Теоретич. и эксп. хим., 2, 3, 376 (1966). ³ Г. С. Паршин, В. П. Казаков и др., Хим. высоких энергий, 7, 1, 30 (1973). ⁴ Г. С. Паршин, Р. Г. Булгаков и др., там же, 7, в. 2, 181 (1973). ⁵ А. А. Раков, К. И. Носова, Э. В. Касаткин, Тр. IV совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 839. ⁶ В. Л. Левшин, Фотолуминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951.