

А. ТОПОРЕЦ

К МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМАРНЫХ И КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 IV 1937)

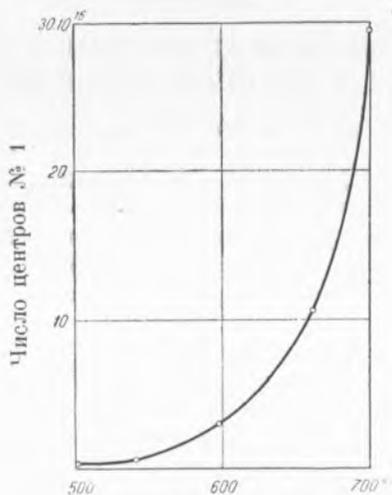
В предыдущей работе ⁽¹⁾ мы показали, что при проникновении электронов в кристалл щелочно-галогидной соли, содержащий серебро в ионном виде, кроме атомарных центров щелочного металла (*F*) возникают атомарные центры серебра (центры *A*). Центры *F*, как известно, в электрическом поле движутся, между тем как центры *A* по нашим наблюдениям к полю нечувствительны.

1. Возникает вопрос, как распределяются электроны между катионами решетки и ионами серебра при различных температурах. Для выяснения этого вопроса мы измеряли поглощение кристаллов, содержащих центры того и другого сорта, в ультрафиолетовой области на кварцевом спектрографе Хильгера, с приспособлением для фотометрирования Дж. Льюиса, в видимой—на спектрофотометре Кенига-Мартенса. Число центров тех и других вычислялось по дисперсионной формуле из значений максимального коэффициента поглощения и полуширины полосы поглощения.

№ кристаллов	Концентрация в плаве	Темпер. опыта	Напряж. в вольтах	Макс. коэфф. поглощ. в см ⁻¹	Полуширина полосы в eV	Число атомарных центров	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8
6	KBr +0.001 Mol %	550	120	5.98	0.45	2.6·10 ¹⁶	
7	» +0.001 » %	640	50	5.98	0.44	2.55·10 ¹⁶	
10	» +0.001 » %	720	40	5.3	0.48	2.46·10 ¹⁶	
12	KBr +0.002 Mol %	500	115	9.9	0.40	3.84·10 ¹⁶	
13	» +0.002 » %	720	40	6.9	0.50	3.36·10 ¹⁶	Чуть заметная желтизна
14	» +0.002 » %	600	50	9.2	0.39	3.47·10 ¹⁶	Полоса <i>F</i> не удалена
15	» +0.002 » %	600	50	9.2	0.40	3.60·10 ¹⁶	Полоса <i>F</i> удалена
16	» +0.002 » %	600	50	9.2	0.40	3.60·10 ¹⁶	Электроны вгонялись и выгонялись 7 раз

В таблице приведены данные опытов и измерений. Как видно из графы 7, число центров Ag, при одной и той же концентрации Ag в плаве, не зависит от температуры, при которой электроны проникают в кристалл. Между тем число центров *F* зависит от температуры экспоненциально (фиг. 1). Причину такого различия по видимому следует искать в том, что все имеющиеся в кристалле ионы серебра нейтрализуются электронами целиком уже при низких температурах (500°). В пользу последнего допущения говорит еще и следующее. Полоса поглощения исходных кристаллов начинается около 250 мμ (NaCl, KCl, KBr), а после того, как в нем образуются атомарные центры, возникает новая полоса около 300 мμ, и в сторону более коротких длин волн кристалл становится прозрачным.

Следовательно электроны в кристалле улавливаются преимущественно понами Ag, а это значит, что концентрация образующихся атомов серебра



Фиг. 1.

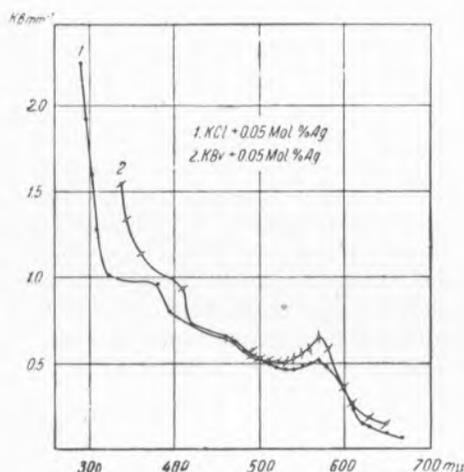
определяется не вероятностью перехода электронов, а наличным числом ионов в кристалле*.

По этой причине в кристалле с примесью серебра должно наблюдаться уменьшение концентрации электронов в электронном облаке по мере продвижения его по кристаллу. Действительно, если образовать центры *F* у одного края кристалла и затем прогонять их дальше по кристаллу, то совершенно ясно видно, как облако центров *F* рассасывается; при этом кристалл становится или совершенно прозрачным в видимой части спектра или превращается из синего (KBr) в желтый. В первом случае происходит переход электронов от центров *F* к ионам Ag, т. е. образуются атомы серебра, имеющие полосу поглощения в ультрафиолете; во втором—одновременно с атомами серебра образуется и коллоид его. Но если электроны поступают в кристалл непрерывно, наблюдается уменьшение скорости распространения центров *F*, причем, чем больше концентрация ионов серебра, тем меньше скорость. Так, для концентрации 0.05 Mol% Ag в KCl подвижность центров *F* при 695° ~ в 7 раз меньше, чем в чистом кристалле.

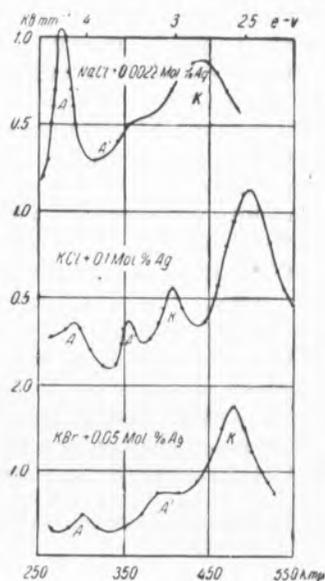
Этот факт становится понятным из следующих простых соображений.

* Преимущественное оседание электронов связано с тем, что потенциальный потенциал серебра много больше, чем у щелочных металлов.

Пусть при данной температуре в кристалл проникает в секунду N электронов. В чистом кристалле они образуют N' центров F и $N-N'$ центров U . В кристалле с примесью серебра число центров F уменьшается на число ионов Ag (N''), и в зависимости от того, как велико это число по сравнению с N , могут быть различные случаи. При $N'' \ll N$ скорость электронного облака уменьшается незначительно. Но при $N'' \gg N$ проникновение электронов в кристалл сильно замедляется, и это особенно заметно, когда $N'' \gg N$. В некоторых кристаллах с малой концентрацией при низких температурах удавалось получить атомарные центры одного



Фиг. 2.



Фиг. 3.

только Ag без центров F . Повидимому в этом случае число проникающих в кристалл электронов или равнялось числу ионов серебра или было меньше последнего.

2. Образование коллоида серебра. Как было указано выше, наряду с атомарными центрами Ag при проникновении электронов в кристалл могут образоваться и коллоидальные частицы серебра. Полоса поглощения их расположена в фиолетовой части спектра (около 420 μ), и поэтому кристалл, содержащий коллоид Ag , имеет желтый цвет. Образование коллоида не всегда возможно. Так установлено, что при концентрации 0.001 Mol % Ag в плаве, что соответствует $\sim 3 \cdot 10^{18}$ атомов на 1 cm^3 (см. таблицу) в кристалле, коллоид не образуется, и следовательно приведенную концентрацию можно рассматривать как предельную.

Но и при больших концентрациях (0.002—0.01 Mol %) коллоид серебра образуется не по всему объему, занятому электронным облаком. Как правило появляется желтая кайма на границе электронного облака, т. е. там, где концентрация электронов наименьшая, а в середине облака обнаруживаются только атомы Ag и центры F . Если же центры F удалить током и после этого кристалл прогреть при температуре 650—700°, то атомы Ag агрегируют по всему объему. Отсюда можно заключить, что присутствие центров F затрудняет образование коллоидных частиц серебра.

В случае больших концентраций атомарных центров серебра после-

дующее нагревание вызывает видимое окрашивание кристалла в желто-розовый цвет. Полоса поглощения такого кристалла имеет сложный вид (фиг. 2); при этом ультрафиолетовая часть спектра целиком поглощается.

Все сказанное относилось к KCl и KBr. В кристаллах NaCl и NaBr даже при концентрации 0.0022 Mol% Ag получить атомарное распределение серебра в чистом виде не удалось. Сразу же при проникновении электронов образуется желтый коллоид. Может быть этот факт следует отнести за счет того, что вследствие значительной разницы в ионных радиусах серебра и натрия ($r_{Ag}=1.13 \text{ \AA}$, $r_{Na}=0.98 \text{ \AA}$) кристалл сильно деформирован, а деформация, как известно, способствует коагуляции.

На фиг. 3 приведены полосы поглощения кристаллов KCl, KBr и NaCl с примесью серебра. Как видно из фигуры, кроме атомарной (*A*) и коллоидальной (*K*) полос существует еще промежуточная полоса с максимумом около 360 мμ (*A'*). Полоса эта не всегда присутствует в спектре поглощения окрашенного кристалла и в чистом виде не была получена. Как удалось выяснить, она может возникнуть в кристалле, содержащем атомы серебра, при освещении его светом из полосы *A* или при нагревании до не слишком высоких температур ($<300^\circ$). Здесь происходит переход центров *A* в центры *A'*, и этот переход можно рассматривать как «возбуждение» (Erregung), подобное тому, какое наблюдается в чистых кристаллах с полосой *F*. Есть некоторые основания предполагать, что полоса *A* переходит в полосу *K* не непосредственно, а через полосу *A'*.

Подробное выяснение этого весьма важного для механизма коагуляции вопроса послужит предметом дальнейших исследований.

В заключение считаю долгом выразить благодарность проф. Т. П. Кравцу и М. В. Савостьяновой за ценные советы и интерес к работе.

Государственный оптический
институт.

Поступило
2 IV 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Топорец, ДАН, IV, 25 (1935).