

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТЯПКИНА и П. Д. ДАНКОВ

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ
ПЛЕНOK СУЛЬФИДА НА СЕРЕБРЕ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 20 XII 1947)

1. Образование пленки сульфида на изделиях из серебра при воздействии на них атмосферного воздуха представляет нередкое явление, вызывающее так называемое потускнение металла. Как было неоднократно отмечено (1), потускнение серебра происходит только в том случае, если воздух содержит примесь сернистых соединений, особенно сероводорода. Вместе с тем обнаружилось (2), что процесс

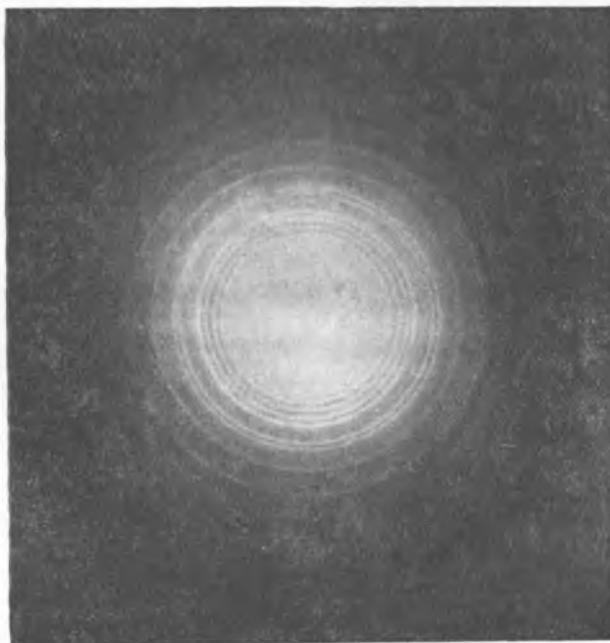


Рис. 1

не развивается, если на серебро действует чистый, сухой сероводород: потускнение происходит только при добавке к сероводороду воды и кислорода. Это обстоятельство находится в непосредственной зависимости от подмеченной нами (3) закономерности, говорящей о трудностях образования фазово-выраженных поверхностных соединений при относительно малой работе их образования сравнительно с энергией испарения исходного металла.

Сложность процесса возникновения пленки, обуславливающей потускнение металла, и участие в этом процессе нескольких реагентов значительно затрудняют понимание его механизма. Вопрос осложняется недостаточностью сведений о составе и структуре пленки, особенно в первичных стадиях ее образования.

Проведенное нами электронографическое исследование дает ответы на последние вопросы.

2. Образцы для исследования структуры сульфидной пленки изготовлялись из тонких поликристаллических слоев серебра, полученных конденсацией пара металла в вакууме на заранее изготовленной и укрепленной на алюминиевой рамке пленке целлулоида. Образец помещался в колбу с влажным сероводородом, полученным путем разложения сернистого железа серной кислотой; специальных мер по освобождению сероводорода от воздуха не принималось. Воздействие сероводорода осуществлялось при 20° С и протекало в течение нескольких часов. Как показало дальнейшее исследование, пленка серебра толщиной в $\sim 100 \text{ \AA}$ полностью превращалась в сульфид. Исследование структуры проводилось в описанном раньше (4) электронографе при скорости электронов в 40 — 45 kV.

3. В результате электронографического исследования были получены электронограммы (рис. 1), содержавшие большое число дифракционных колец. Расчетные данные для приведенной электронограммы собраны в табл. 1.

Таблица 1

Данные электронограммы от тонкой пленки серебра, обработанной газообразным сероводородом при комнатной температуре ($2\lambda L = 671$)

Относительная интенсивность	Диаметр колец в мм	Брегговские междусетчатые расстояния в \AA	
		опытные	вычисленные по Эммонсу (5)
Слабая	20,0	3,15	3,36
Средняя	22,5	2,98	3,02
»	24,0	2,79	2,78
»	26,5	2,53	2,54
Сильная	28,5	2,35	2,34
Слабая	31,0	2,16	2,20
Средняя	33,0	2,03	2,06
»	34,5	1,94	1,92
Слабая	36,5	1,84	1,89
Оч. слабая	38,0	1,80	1,84
Средняя	39,5	1,70	1,69
Оч. слабая	43,0	1,56	1,55
Оч. оч. слабая	—	—	1,52
Слабая	47,0	1,43	1,44
»	48,5	1,38	1,39
»	51,0	1,32	1,31
»	53,0	1,27	1,26

Сопоставление результатов расчета с рентгеновскими данными (5), относящимися к акантиту — ромбической модификации сульфида серебра (Ag_2S), — показало, что первичный сульфид, возникающий в описанных условиях, образует мелкие кристаллики с ромбической решеткой типа акантита.

4. Таким образом, наше электронографическое исследование позволило сделать заключение о составе (Ag_2S) и строении (акантит) пленки, обуславливающей потускнение поверхности серебра. На воз-

возможность образования пленки подобного типа указывали также опыты Баунда и Ричардса (6), пытавшихся обнаружить на поверхности серебра, продолжительно пребывавшего в соприкосновении с атмосферой воздуха, окисную пленку. В соответствии с нашими исследованиями (7) и исследованиями других авторов, серебро в воздухе образует только мономолекулярную пленку оксида, не обнаруживаемую методом электронографии. Однако Баунд и Ричардс нашли в своих электронограммах дифракционные кольца, которые они интерпретировали как принадлежащие поверхностной пленке сульфида ромбической системы.

Кристаллохимическое рассмотрение вопроса дает указание на то, что переход гранцентрированной кубической решетки серебра в кристаллическую решетку сульфида мог бы протекать аналогично образованию кубического оксида на серебре, при котором ориентация атомов серебра в металле сохраняется в образующемся оксиде. Кристаллическая решетка кубического сульфида серебра, аналогичная кубическому оксиду Ag_2O (типа куприта), была описана в рентгенографических исследованиях ряда авторов (8). Однако, несмотря на то, что часто встречающийся в природе минерал аргентит описывается по внешним признакам как минерал с кубической симметрией его кристаллов, сульфиды серебра (состава Ag_2S), в частности, и аргентит, при комнатной температуре не образуют кубической решетки, а всегда встречаются в виде ромбической модификации со строением акантита. Только при повышении температуры препарата до 180°C происходит превращение ромбической формы в кубическую; при последующем понижении температуры решетка сульфида принимает опять форму акантита. Указанные различия между Ag_2O и Ag_2S , очевидно, связаны с переходом величины радиуса аниона ($r_s = 0,34$) в решетке сульфида в такую область, где равновесной формой становится не кубическая модификация.

Итак, несмотря на небольшую толщину пленки серебра, возникающая на нем сульфидная пленка даже в первичной стадии образования не сохраняет кубической симметрии в расположении атомов серебра. При этом совершается особая деформация сульфида, приводящая к переходу кубической формы в ромбическую.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
8 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941, стр. 173.
² S. Lilienfeld and C. E. White, J. Am. Chem. Soc., **52**, 885 (1930). ³ В. В. Тяпкина, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1947. ⁴ П. Д. Данков и Д. В. Игнатов, ДАН, **54**, № 3 (1946). ⁵ R. C. Emmons, C. H. Stockwell and R. H. B. Jones, Am. Mineral., **11**, 326 (1926). ⁶ M. Bound and D. A. Richards, Proc. Phys. Soc., **51**, 256 (1939). ⁷ В. В. Тяпкина и П. Д. Данков, ДАН, **59**, № 7 (1948). ⁸ G. Goll and T. Bakos, Magyar. Chem. Folyoirat., **42**, 110 (1936); P. Rahlfs, Z. phys. Chem., B, **31**, 157 (1936).