

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТЯПКИНА и П. Д. ДАНКОВ

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СЕРЕБРА МОЛЕКУЛЯРНЫМ  
КИСЛОРОДОМ И В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ***(Презентовано академиком В. А. Кистяковским 20 XII 1947)*

1. Как один из благородных металлов, серебро при взаимодействии с молекулярным кислородом при комнатной температуре не образует на своей поверхности полимолекулярной оксидной пленки. По данным Бентона и Дрейка (1) для порошкообразного серебра, Марион Армбрустер (2) для полированной серебряной жести и С. М. Файнштейна (3) для конденсированных в вакууме тонких слоев серебра, в этих условиях развивается активированная адсорбция, завершающаяся образованием мономолекулярного слоя  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Воздействие озона также при комнатной температуре приводит к образованию пленки оксида предельной толщины (50—70 Å) (4).

Наши электронографические опыты показали, что при окислении конденсированных в вакууме слоев серебра в электрическом газовом разряде образуется полимолекулярная пленка кубического оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  с решеткой типа куприта (5). Таким образом, было обнаружено, что активные частицы ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ), возникающие в условиях электрического разряда в кислороде, были способны привести к глубокому окислению серебра.

Для выяснения механизма явления образования полимолекулярного слоя оксида нами была изучена зависимость скорости окисления серебра от времени обработки его в электрическом разряде. Кроме того, была исследована первичная стадия взаимодействия конденсированных в вакууме пленок серебра с молекулярным кислородом.

2. Первая часть опытов была проведена с тонкими слоями серебра, полученными конденсацией пара серебра в высоком вакууме на внутренней поверхности цилиндрической трубки диаметром 10—16 мм. Пар серебра получался путем накаливания электрическим током серебряной проволоки, натянутой по оси трубки. Временной ход поверхностного окисления серебра молекулярным кислородом, изготовленным путем термического разложения перманганата калия и просушки с помощью ловушки с жидким кислородом, определялся путем измерения давления кислорода манометром Мак-Леода. С помощью того же манометра фиксировалось давление кислорода в трубке до и после многих кратковременных (1—2 сек.) периодов электрического разряда, совершавшегося между тонким слоем металла на стекле и концентрически с ним расположенной серебряной проволокой, причем тонкий слой служил в качестве анода. После каждого отдельного периода разряда давление в трубке приводилось к первоначальной величине.

Исходное давление кислорода обычно приближалось к 0,3 мм Hg, температура 18° С, напряжение разряда удерживалось приблизительно

но около 700 В, сила тока разряда была близка к величине в 2 мА. При всех операциях цилиндрическая трубка, содержащая окисляемый металл, предохранялась от паров ртути и крановых жиров ловушкой с жидким кислородом.

Во второй части опытов применялась серебряная фольга, изготовленная путем прокатки металлической пластинки. Так как фольга соприкасалась с воздухом перед введением ее в указанную цилиндрическую трубку, то исследовалась только вторая стадия окисления, т. е. в условиях электрического разряда. При этом измерения велись тем же способом, как и в случае тонких пленок, полученных конденсацией пара металла в вакууме.

3. Окисление тонких пленок серебра молекулярным кислородом производилось непосредственно после конденсации металла, т. е. в соприкосновение с кислородом приводилась совершенно чистая (в пределах достигнутого вакуума порядка  $10^{-6}$  мм Нг) поверхность серебра, не подвергавшаяся воздействию каких-либо газов, например водорода, применение которого было обязательным в опытах других авторов (1, 2). Временной ход окисления оказался весьма сходным с тем, который описан вышеуказанными авторами.

Рис. 1 дает представление о полученной зависимости; здесь по оси абсцисс отложено время в минутах, а по оси ординат число молекул кислорода, поглощенных тонкой пленкой серебра с геометрически измеренной площадью в  $125 \text{ см}^2$ . Расчет на указанную площадь показывает, что предельная толщина пленки в 5 раз превышает мономолекулярный слой  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; в соответствии с данными Армбрустер о мономолекулярной толщине оксида на серебре и в согласии с общими представлениями о сложном рельефе поверхности тонких пленок металла, конденсированного из пара в вакууме, можно допустить, что действительная поверхность тонкой пленки была близка к величине в  $625 \text{ см}^2$ .

4. Дальнейшее окисление тонких пленок серебра, совершаемое с помощью активных частиц кислорода ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ), которые возникают в условиях тлеющего электрического разряда, протекало также при  $18^\circ \text{C}$ . Результаты измерения даны на рис. 2.

Как видно из кривой окисления, процесс протекает значительно глубже и быстрее, чем активированная адсорбция кислорода, причем предела окисления не обнаруживается даже после образования пленки

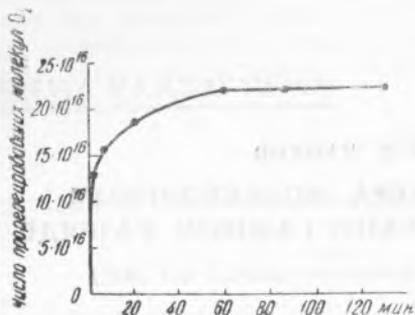


Рис. 1

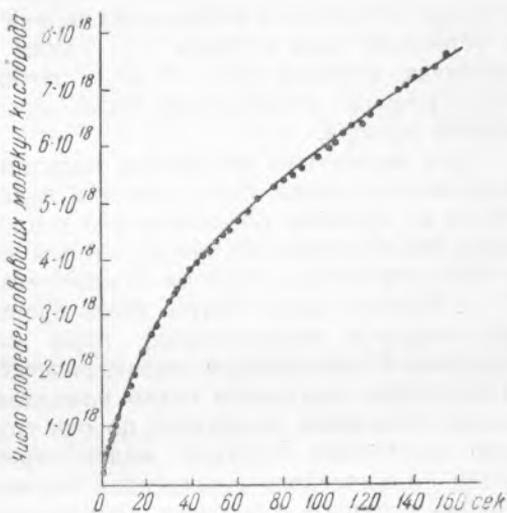


Рис. 2

оксида ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) толщиной  $\sim 800 \text{ \AA}$  при расчете на видимую поверхность, или  $\sim 160 \text{ \AA}$  при расчете на вероятную действительную поверхность. Заключение о пределе на основании опытов с тонкими пленками серебра все же не удавалось сделать, так как этот предел не достигался даже при почти полном исчезновении металла. До этого момента, как видно из кривой окисления, процесс совершался по параболическому закону.

5. Более глубокое окисление серебра в электрическом разряде было осуществлено в случае применения серебряной фольги. Измерения были продолжены до образования оксидной пленки толщиной в  $\sim 2070 \text{ \AA}$  при расчете на видимую поверхность фольги. Полагая, как обычно, коэффи-

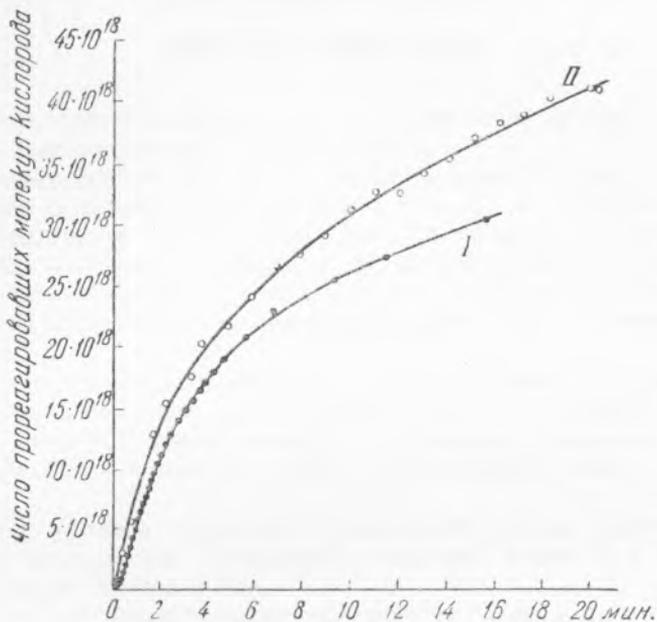


Рис. 3

циент извилистости поверхности прокатанного металла равным 2,5, мы приходим к вероятной действительной толщине пленки в  $\sim 824 \text{ \AA}$ . При этом также установлено, что окисление серебра протекает по параболическому закону.

Рис. 3 (I) дает представление о ходе окисления со временем. Кривая II на этом же рисунке была получена при повторном окислении фольги, освобожденной от оксида путем длительного прогрева в вакууме при температуре  $300\text{--}350^\circ \text{C}$ . Кажущееся увеличение скорости окисления при повторной обработке можно объяснить тем обстоятельством, что при операциях восстановления металла рельеф поверхности усложняется. Обе кривые не дают основания ожидать появления предела окисления при дальнейшей обработке фольги в электрическом разряде.

Лаборатория структуры поверхностных слоев  
Института физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
9 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. F. Benton and L. C. Drake, J. Am. Chem. Soc., 56, 255 (1934). <sup>2</sup> Marion Agtbruster, J. Chem. Soc., 64, 2545 (1942). <sup>3</sup> С. М. Файнштейн, ЖФХ, 21, в. 1 (1947). <sup>4</sup> L. Tronstad and T. Növerstad, Trans. Farad. Soc., 30, 114 (1934). <sup>5</sup> В. В. Тяпкина и П. Д. Данков, ДАН, 54, № 5 (1946).