

Л. Л. МАКАРОВ, Н. А. РУДНЕВ, И. В. МЕЛИХОВ, А. М. ТУЗОВА,  
Ю. М. ЗАЙЦЕВ

**ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ  $K_{\alpha_1}$ -РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИНИИ  $Ag^{47}$   
И ИХ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ**

(Представлено академиком И. П. Алимариным 16 VIII 1972)

С целью сравнительного изучения химических соединений Ag, оценки зарядов на атоме, их изменения при образовании твердых растворов и выяснения возможности приложения метода к исследованию механизма процесса сорбции проведено измерение химических сдвигов (х.с.)  $K_{\alpha_1}$ -рентгеновской линии  $Ag^{47}$ . Использован 2М-кристалл — дифракционный спектрометр Кошуа с кристаллом кварца ( $1340$ ,  $d = 1,17$  Å) (1). Приборная ширина линии составляла ~ 12 эв, счет в максимуме линии ~ (60–80) · 10<sup>3</sup> имп/мин, фон ~ 10<sup>3</sup> имп/мин.

Сводка полученных результатов и исследованных состояний Ag дана в табл. 1. Среди изученных соединений рассматриваются также  $AgNO_3$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $AgF$ ,  $(Ag^+)_{aq}$ ,  $Ag^+$  на катионитах и т.п., т.е. те, для которых можно было предположить характер химической связи, близкий к ионному. Широкий выбор соединений и состояний атома Ag был продиктован необходимостью выявить максимально возможный сдвиг линии при переходе Ag в одновалентное состояние.

Таблица 1

Химические сдвиги  $K_{\alpha_1}$ -линии в составе различных соединений, степени ионности связи и эффективные заряды

№№ п.п.	Соединение	t, час	$\delta$ , мэв	k	q	Q	q*	q <sup>(19)</sup>
1	AgF	—	164±7	6	0,99	0,96	0,94	0,39
2	AgCl	—	145±4	6	0,95	0,85	0,90	0,39
3	AgBr	—	114±7	6	0,89	0,67	0,89	0,8 <sup>12</sup>
4	AgJ	—	69±14	4	0,85	0,41	0,86	0,77
5	Ag(Na)Cl $x_2 = 0,7$	—	143±7	6	—	0,84	—	—
6	Ag(Na)Cl $x_2 = 0,5$	—	142±6	6	—	0,84	—	—
7	AgCl(Br) $x_2 = 0,5$	—	130±9	6	—	0,77	—	—
8	Ag <sup>+</sup> /Dowex	—	143±9	—	—	0,84	—	—
9	$(Ag^+)_{aq}$	—	145±10	(6H <sub>2</sub> O)	—	0,85	—	—
10	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> —H <sub>2</sub> O	—	115±12	—	—	0,68	—	—
11	AgNO <sub>3</sub>	—	170±5	—	—	1	—	—
12	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	158±6	—	—	0,93	—	—
13	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	—	148±6	—	—	0,87	—	—
14	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	150±9	—	—	0,88	—	—
15	Ag <sub>2</sub> S	—	72±4	—	—	0,42	—	—
16	2Ag <sub>2</sub> S · Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,5	83±5	—	—	0,42	—	—
17	2Ag <sub>2</sub> S · 0,7Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5	63±9	—	—	0,37	—	—
18	2Ag <sub>2</sub> S · 0,85Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	9	57±4	—	—	0,34	—	—
19	2Ag <sub>2</sub> S · 0,95Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	13	42±5	—	—	0,25	—	—
20	Ag <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	20±6	—	—	0,12	—	—

Примечания. 1. q рассчитано по формуле  $q = 1 - \frac{1}{k} \exp(-0,25(\Delta x)^2)$  с использованием данных (19). 2.  $x_2$  — молярная доля второго компонента, указанного в скобках. 3. t — время взаимодействия галлия с сульфидом серебра в опытах №№ 16–20.

Из табл. 1 видно, что значения х.с. варьируют в широких пределах (от 20 до 170 мэв) и целиком оказываются в положительной области, как это и следовало ожидать, исходя из теоретической оценки (2). Вместе с тем экспериментально полученное предельное значение х.с. для  $\text{AgNO}_3$ , равное  $170 \pm 5$  мэв, существенно выше теоретически предсказанного (+117 мэв), правильно показывающего лишь знак и порядок величины. Поэтому в дальнейшем переходу между конфигурациями  $\text{Ag}^+(4d^{10}) \rightarrow \text{Ag}^0(4d^{10}5s^1)$  условно приписывается экспериментально наблюдаемое значение ( $170 \pm 5$  мэв) и оно используется для оценки эффективных зарядов.

Определение понятия эффективного заряда атома в соединении встречается трудности (3, 4), связанные как со сложным (в общем случае) характером химической связи, так и с тем, что применяемые для определения  $Q$  физические методы по-разному передают изменения, происходящие в области валентной оболочки атома. Несомненно, что и внутренние уровни атома, смещения которых передают данные х.с., «чувствуют» перераспределение электронов, сопутствующее образованию нового химического состояния атома. На это указывают оценки смещений уровней, производимые в рамках теории взаимного экранирования (5, 6), и расчеты одноэлектронных орбитальных энергий методом Хартри — Фока (2). Экспериментальные исследования х.с. (7-9) в переходах между внутренними уровнями атомов тяжелых элементов ( $Z > 30$ ) привели к установлению простых свойств х.с., и среди них, прежде всего, надо отметить чувствительность сдвига к перераспределению внешних электронов по  $l$ -подуровням и пропорциональность степени ионности связи.

Нам представляется, что в тех случаях, когда число ближайших соседей ( $K$ ) изучаемого атома в соединении выше его формальной валентности ( $\omega$ ), необходимо принимать во внимание возможность вовлечения в химическую связь вакантных орбиталей атомов. Это касается и атомов  $\text{Ag}$ , у которого в качестве таковых следует рассматривать прежде всего  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ -орбитали. Поэтому мы предполагаем, что в общем случае х.с. может быть представлен в виде выражения

$$\delta_{\text{MX-M}^0} = \sum_l^{(\omega)} q_l m_l \delta_l^0 - \sum_l^{(k-\omega)} (1 - q_l) m_l^* \delta_l^*, \quad (1)$$

где первый член — вклад в х.с. за счет делокализации со степенью ионности  $q_l$  собственных электронов атома  $M$ , число которых  $\sum_l^{(\omega)} m_l = \omega$ , второй член — вклад от электронов лиганда, частично заселяющих вакантные орбитали  $M$ ,  $m_l$  и  $m_l^*$  — число электронов на соответствующих основных и вакантных  $l$ -подуровнях,  $\delta_l^0$  и  $\delta_l^*$  — сдвиги при полном удалении из атома  $l$ -электронов. Соотношения вида (1) использовались нами ранее при интерпретации сдвигов  $L_{\alpha_1}$ -линии  $\text{U}^{92}$  (10).

Приняв  $\delta_{\text{Ag}^0} = 170$  в качестве сдвига, соответствующего полному уходу  $5s$ -электрона, и полагая, что  $\delta_{5s} \approx \delta_{5p}$  (7, 8), можно оценить эффективные заряды на атоме  $\text{Ag}$  в изученных соединениях:

$$Q_{\text{Ag}(\text{AgX})} = \delta_{\text{AgX}} / \delta_{\text{Ag}^0}^0. \quad (2)$$

Результаты такой оценки представлены в табл. 1. Степени ионности связи  $q$  определены на основании (1) только для галогидных соединений  $\text{Ag}$ , для которых известны структурные данные (11). При этом предполагалось, что в случае  $\text{AgJ}$  ( $K = 4$ ) связь атома  $\text{Ag}$  осуществляется путем образования обычных двухэлектронных молекулярных  $Sp^3$ -орбиталей, а в случае октаэдрически координированных ионов в решетках остальных галогенидов — за счет частичного, на величину  $(1 - q)$ , заселения электронами ортогонально ориентированных  $P_x^-$ ,  $P_y^-$ ,  $P_z^-$ -орбиталей  $X^-$  аналогично ориентированных в пространстве вакантных  $P_x^-$ ,  $P_y^-$ ,  $P_z^-$ -орбиталей иона  $\text{Ag}$ .

В последнем случае пара электронов любой из  $P$ -орбиталей  $X^-$  — оказывается одновременно в поле двух ионов  $Ag^+$  и одного иона  $X^-$ , так что на каждую связь приходится один электрон. Поэтому выражение для х.с., например, пары  $AgBr - Ag^+$  примет вид

$$\delta_{AgBr-Ag^+} = -56 = -0,5(1 - q_{AgBr})68^{\circ}_{(Ag)}.$$

Отсюда легко определяются  $q$  и  $Q$ .

В табл. 1 приведены и оценки степени ионности связи другими методами. Согласие между различными наборами оказывается удовлетворительным. Можно заметить, что определенные нами  $Q$  близки к значениям, полученным из рассмотрения поляризуемостей ионов  $Q_{Ag(AgBr)} = 0,65$ ,  $Q_{Ag(AgCl)} = 0,71$  <sup>(12)</sup>. Представляют интерес эффективные заряды  $Ag$  в составе твердых растворов. Как и следовало ожидать, при изоморфном замещении  $Ag^+$  на  $Na^+$  заряд  $Ag$  остается постоянным, так как это замещение не изменяет его ближайшую координационную сферу (6Cl), и, наоборот, аддитивно меняется ( $Q_{12} \approx x_1Q_1 + x_2Q_2$ ) при изоморфном замещении в анионной подрешетке (система  $AgCl - AgBr$ ).

Присоединение к иону  $Ag^+$  лигандов сопровождается понижением величины х.с., и отрицательный вклад в х.с., приходящийся на одну группу лиганда, может быть принят в качестве меры проникновения электронов лиганда в область остова иона  $Ag^+$ . Это приводит к последовательности



Качественно близкая картина получена нами и для соответствующих соединений кадмия.

Обратимся теперь к данным х.с.  $K_{\alpha_1}$ -линии  $Ag$  для  $Ag_2S$ , продуктов, образующихся в результате сорбции галлия сульфидом серебра и последующего превращения их в результате топохимической реакции (табл. 1, №№ 15—20). В этом случае х.с. характерным образом зависит от времени (рис. 1), изменяясь от +72 мэв в начальной стадии до +20 мэв в конечной, что, очевидно, соответствует изменению во времени относительного содержания различных химических форм  $Ag$ : исходного  $Ag_2S$  (х.с. 72 мэв), первичного продукта сорбции стехиометрического состава  $2Ag_2S \cdot Ga_2S_3$  (х.с. 83 мэв) и конечного химического соединения того же состава (х.с. 20 мэв). Несмотря на несомненную сложность исследуемого гетерогенного процесса, совместное рассмотрение данных х.с. с использованием правила аддитивности х.с., ранее полученной <sup>(13)</sup> кинетической кривой сорбции (рис. 2а) и кривых послойного растворения, позволяет уверенно выявить кинетические кривые превращения всех трех форм  $Ag$ .

На рис. 2 кривая  $b$  представляет изменение во времени  $Ag_2S$ , не связанного с  $Ga_2S_3$ , кривая  $c$  — то же для первичного продукта сорбции и, наконец, кривая  $d$  иллюстрирует накопление конечной химической формы. При этом результаты анализа, полученные с использованием данных по кинетике сорбции и при послойном растворении осадков, оказываются взаимосогласованными (точки 1 на рис. 2,  $d$ ), а S-образный вид кривой ( $d$ ) указывает на автокаталитический характер процесса образования конечной формы <sup>(17)</sup>. Этот вывод согласуется с нашими данными по рентгенографическому изучению накопления рефлексов от новой кристаллической фазы (кривая  $d$ ).

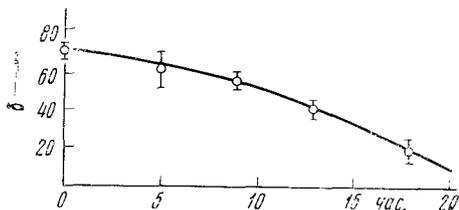


Рис. 1. Зависимость химического сдвига  $K_{\alpha_1}$ -линии  $Ag$  от времени в системе  $Ag_2S - Ga_2S_3$  при  $80^\circ C$

Целесообразно обратить внимание и на то, что в конечной стадии реакции х.с. и  $Q$  падают соответственно до  $(20 \pm 6)$  мэв и 0,12. Близкий к 0 заряд атома Ag позволяет, на наш взгляд, заключить, что электронное состояние атома серебра в конечной стадии близко к таковому в металле, и предположить, что причиной тому является непосредственная координация в его ближайшем окружении атомов Ga, т.е. прямая связь Ag—Ga. Образование этой связи, по-видимому, и составляет основное содержание процесса превращения первично сорбированного продукта и согласуется с ра-

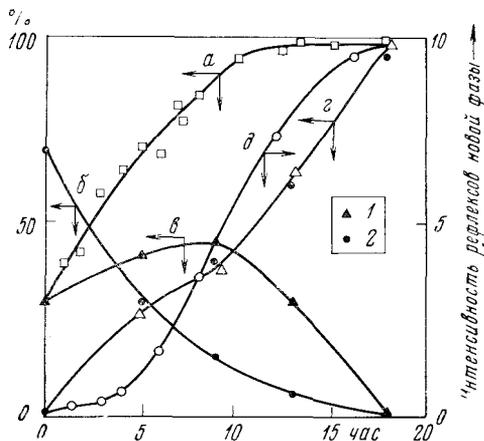


Рис. 2. Результаты анализа кинетических данных по сорбции галлия сульфидом серебра. *a* — кинетика сорбции галлия из раствора при 80°; *б* — изменение Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, не связанного с Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; *в* — изменение первичной формы взаимодействия (мол. %); *г* — кривая накопления конечной формы Ag<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (1 — из данных х.с. и кривой сорбции *a*, 2 — из данных х.с. и опытов по последнему растворению осадка); *д* — изменение интенсивности рефлексов новой кристаллической фазы во времени

нее сделанными выводами (<sup>13</sup>, <sup>14</sup>) о том, что стехиометрические соотношения в особой точке диаграммы сорбции (при избытке второго компонента Ga<sup>3+</sup> в растворе) могут достигаться раньше, чем происходит образование устойчивого соединения Ag<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Наблюдаемое в опытах по измерению х.с. изменение химической связи, видимо, представляет собой лимитирующую стадию общего процесса. Оценка константы скорости последнего, сделанная из данных х.с. и кривой накопления рефлексов новой фазы (*д*), действительно приводит к близким результатам,  $k \sim 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
13 VII 1972

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Л. Макаров, Ю. П. Костиков и др., Тр. Международн. симпозиума. Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, Киев, 2, 1968, стр. 264.
- <sup>2</sup> И. М. Банд, М. Б. Тржафковская, Таблицы собственных значений энергий электронов, Л., 1971.
- <sup>3</sup> Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов, Рентгеноспектральное определение зарядов атомов в молекулах, «Наука», 1966.
- <sup>4</sup> С. С. Бацапов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, 1962.
- <sup>5</sup> С. М. Каральник, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1445 (1957).
- <sup>6</sup> В. Н. Михайлов, М. Н. Хононкин, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, № 1, 86 (1971).
- <sup>7</sup> О. И. Сумбаев, А. Ф. Мезенцев и др., ЖЭТФ, 53, 1545 (1967).
- <sup>8</sup> Е. В. Петрович, О. И. Сумбаев и др., ЖЭТФ, 53, 796 (1967).
- <sup>9</sup> О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович и др., ЖЭТФ, 53, 1545 (1967).
- <sup>10</sup> В. М. Вдовенко, Л. Л. Макаров и др., ДАН, 202, № 4 (1972).
- <sup>11</sup> И. Нарай-Сабо, Неорганическая кристаллография, Будапешт, 1969.
- <sup>12</sup> R. P. Lowndes, Phys. Letters, 21, 1, 26 (1966).
- <sup>13</sup> Н. А. Руднев, А. М. Тузова, Г. И. Малофеева, ЖАХ, 26, 5, 886 (1971).
- <sup>14</sup> Н. А. Руднев, Сборн. Современные методы анализа, «Наука», 1965.
- <sup>15</sup> I. S. Phillips, Rev. Modern Phys., 42, 3, 317 (1970).
- <sup>16</sup> Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, М., 1, 124 (1969).
- <sup>17</sup> С. А. Кутюлиц, Г. К. Храмова, Уравнения кинетики реакций в твердых телах, М., 1968.