

UV-ABSORPCIA Ag(I) VO VODNÝCH ROZTOKOCH A KRYŠTÁLOCH NaCl

LUBOMÍR MACHOVIČ, Bratislava

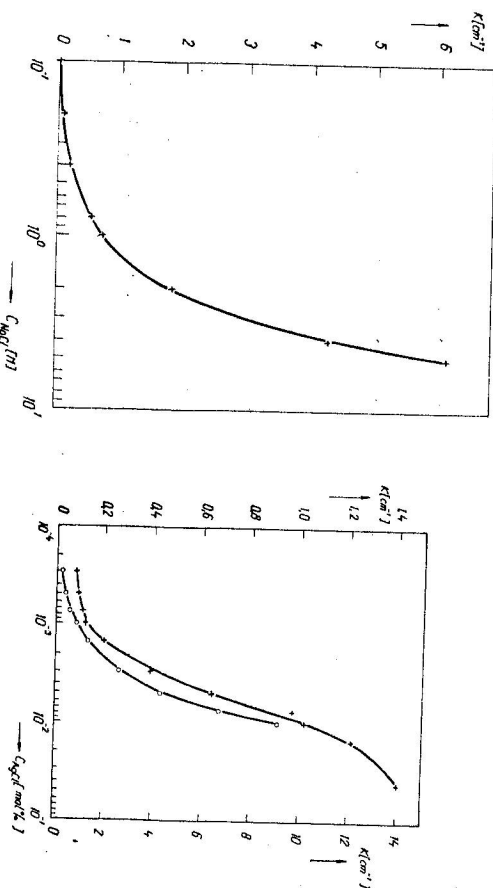
Alkalické halogenidy dotované Ag(I) vykazujú niekoľko absorpčných pásov v spektrálnej oblasti, ktorá leží pod základnou absorpčiou hranej čistých kryštálov [1–8]. Hodnoty energie pozorovaných pŕvkov odpovedajú hodnotám energie pre elektrónové prechody $4d_{10} \rightarrow 4d^9 5s$. Vo voľnom ióne Ag^+ sú tieto prechody zakázané výberovým pravidlom parity, avšak stávajú sa dovolené v mriežke následkom interakcie s mriežkovými vibráciami [6]. Absorpciou Ag(I) v roztokoch alkalických halogenidov sa zaoberali H. Fromherz a W. Menschick [9–11], ktorý namerali v roztokoch NaCl absorpčný pás pri $216,2 \text{ nm}$ a tento pás pripísali iónu komplexu AgCl_2^- .

Výšetřovali sme absorpciu Ag(I) v roztoku a v kryštále NaCl za účelom identifikácie absorpčných pásov a stanovenia obsahu Ag v kryštáloch. Absorpcia Ag(I) v kryštáloch a vo vodných roztokoch NaCl sa merala na spektrálnom prístroji ORD/UV-5, fy. Jasco v oblasti od 185 – 280 nm pri izbovej teplote (24°C). Ako normál pri meraní sa použil čistý kryštál NaCl , resp. roztok NaCl prístupnej koncentrácie. Merané kryštály boli vypestované Kyropoulosovou metódou v inej atmosfére na našom ústave. Koncentrácia roztoku NaCl sa menila od $0,1$ – 5 M , do ktorého sa pridávalo Ag(I) v tvare komplexu $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ o koncentracii od 10^{-4} – $10^{-2} \text{ mol } \%$.

Výraznejší absorpčný pás Ag(I) v roztokoch s jednoduchým pŕkom sa pozoroval až pri koncentrácii $0,4 \text{ M NaCl}$, kde pŕk pásu ležal pri 221 nm . Zvyšováním koncentrácie NaCl absorpčný pás narastal a súčasne sa posuval smerom ku kratším vlnovým dŕkam. U hraničnej koncentrácie roztoku (5 M) NaCl pŕk pásu ležal pri $216,5 \text{ nm}$. V 4 M roztoku NaCl sa pás nachádzal pri teže vlnovej dŕžke ako v kryštále, t. j. pri $217,5 \text{ nm}$. Kvantitatívne zvyšovanie absorpcie Ag(I) s koncentraciou NaCl je zobrazené na obr. 1a, kde je vynesená závislosť extinkčného koeficientu K na koncentracii NaCl . Extinkčný koeficient K sa určil zo známeho absorpčného zákona Bouguert-Lambertovho v tvare $I = I_0 \cdot 10^{-Kd}$, kde d je hrúbka kryštálu v cm .

Pre určenie obsahu AgCl v kryštáloch NaCl : Ag sa s výhodou použila závislosť optické hustoty maxima absorpčného pásu Ag(I) v roztoku NaCl

na koncentrácii AgCl . Za tým účelom sa previedli merania závislosti extinkčného koeficientu maxima pásu Ag(I) na koncentrácii AgCl pre dve koncentrácie roztoku NaCl : 1 a 4 M (obr. 1b). V prvom prípade sa pŕk nachádzal pri 221 nm , v druhom pri $217,5 \text{ nm}$. U 1 M roztoku NaCl sa pri vyšších koncentráciách AgCl pozorovalo jeho vypadávanie, čo sa prejavilo v spektrách zvýšením nulovej hladiny extinkcie a tiež posunutím pŕku Ag(I) smerom ku kratším vlnovým dŕkam. Na obr. 1b je to znázornené horným ohybom krivky. U vyššej koncentrácie NaCl (4 M) sa tento jav nepozoroval, čo potvrdzuje ten poznatok, že AgCl je dobre rozpustné v dostatočne koncentrovaných roztokoch NaCl a úplne rozpustné v nasýtených roztokoch NaCl .



Obr. 1a. Závislosť extinkčného koeficientu K maxima absorpčného pásu Ag(I) v roztoku NaCl + $5.10^{-3} \text{ mol } \% \text{ AgCl}$ na koncentrácii NaCl [M].

Obr. 1b. Závislosť extinkčného koeficientu K maxima absorpčného pásu Ag(I) na koncentrácii AgCl [mol %]: + — v 1 M roztoku NaCl (meritko K vľavo), O — v 4 M roztoku NaCl (meritko K vpravo).

Kryštály, v ktorých sa určoval obsah AgCl , sa rozpustili v redestilovanej vode tak, aby sa vytvorili roztoky prístupnej koncentrácie NaCl (1 a 4 M). Z kriviek na obr. 1b sa potom určila prístupná koncentrácia AgCl v rozpustených kryštáloch. Takto získané hodnoty koncentrácie AgCl sa porovnávali s hodnotami určenými spektrálnou analýzou a sú uvedené v tab. 1. Z tabuľky 1 je vidieť, že hodnoty sa pomerne dobre zhodujú. Pri nízkych hodnotách koncentrácie, kde je citlivosť metódy nižšia, hodnota spektrálnej analýzy leží

Tabulka 1

Koncentrácia AgCl [mol %] v kryštáloch NaCl: Ag			
v tavenine	v kryštále (spektrálna anal.)	v rozpustených kryštáloch (spektrofotometricky)	
		1 M NaCl	4 M NaCl
10 ⁻³	6,6 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴	7,6 · 10 ⁻⁴
10 ⁻²	3,6 · 10 ⁻³	3,2 · 10 ⁻³	3,2 · 10 ⁻³
10 ⁻¹	3,3 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻²	— ¹⁾

¹⁾ neurčené pre nezmerateľnú hodnotu extinkcie

medzi hodnotami pre 1 M a 4 M roztoky. U najvyššej dotácie AgCl v kryštáloch sme opäť na hranici citlivosti pre 1 M roztok ako je zrejme z obr. 1b. U 4 M extinkcie pri kryštáloch hrúbky 1 mm, nakoľko spektrálny prístroj nebol vybavený menšími kvetami a registroval extinkciu len do hodnoty 1,0. Veľmi dobrá zhoda hodnôt je v prípade strednej koncentrácie AgCl (10⁻³ mol %) ako v prípade 1 M tak aj 4 M roztoku NaCl.

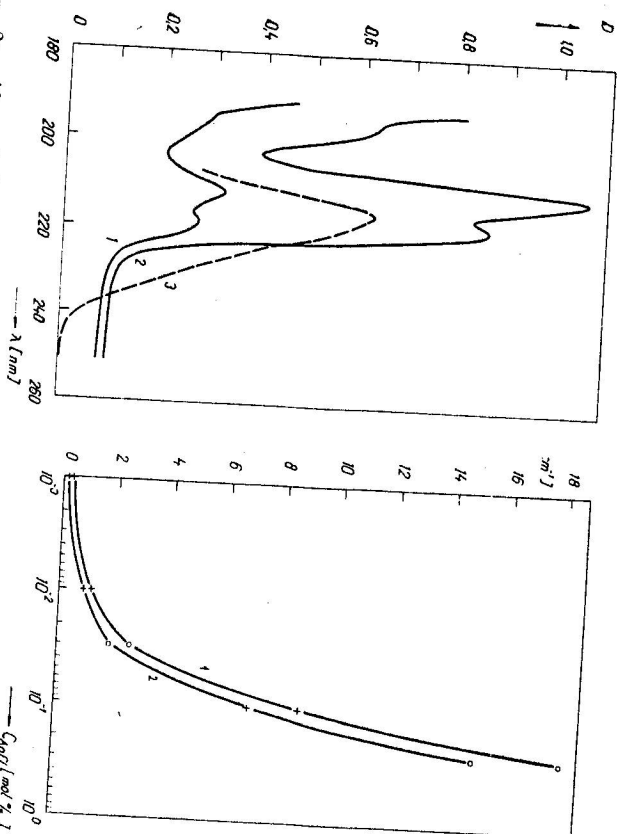
Výšetrovala sa tiež UV-absorpcia kryštálov NaCl dotovaných AgCl o koncentracii 10⁻³, 10⁻² a 10⁻¹ mol % v tavenine. V absorpčných spektrách na obr. 2a sú výrazne viditeľné dva pásy pri 211 a 218 nm a náznačnú pásu pri 196 nm; na rozdiel od roztoku, kde sa nameral jednoduchý pás. Tieto polohy v absorpčných pásoch sú v dobrej zhode s hodnotami uvádzanými autormi v prácach [1–5, 7] (tab. 2). Podrobne študovali UV-absorpciu Ag⁺ iónov v kryštáloch alkalických halogenidov autori práce [5], ktorí vyšetrovali

Tabulka 2

Polohy absorpčných pásov striebra v kryštáloch NaCl: Ag			
	$\lambda_{\max}$ [nm]	Teplota merania [°K]	Literatúra
209,5	217	229,5	[1, 2]
193	210	220	
232		293	[3]
209,8	217,5	83	[4]
196 (D) ²⁾	210 (B)	293	
225 (A*)	189 (E)	296	[5]
163 (G)	179,6(F)	8,5	
209,4(C)	214,1(B)	193,7(D)	
196	211	77	[7]
		297	nami namerané hodnoty

²⁾ V zátvorkách sú uvedené označenia pásov podľa jednotlivých autorov.

Jemnú štruktúru pásov a ich tepelnú závislosť. Namerali celkom 6 pásov v kryštále NaCl: Ag, ktoré označili A*, A, B, C, D a E. Zistili, že zvyšovaním teploty sa maxima pásov A, C a D posúvajú smerom k dlhším vlnovým dĺžkam, zatiaľ čo maxima B pásov ku krašším vlnovým dĺžkam. Súčasne sa so zvyšovaním teploty silne zväčšuje plocha pod pásmi A, B, C, D a E, okrem plochy uvádzajú, že pás pri 230 nm (A*) sa objaví až pri koncentracii 0,05 váh % Ag a znížením teploty sa zvyšuje. V práci [1] bolo ukázané, že pás 230 nm je vyvolaný pásmi iónov Ag⁺ a pásy 209 a 217 nm sú spôsobené jednotlivými iónami Ag⁺.



Obr. 2a. Absorpčné spektrá kryštálov a roztokov NaCl: Ag pre rôzne koncentrácie AgCl: 1 – C_{AgCl} = 10⁻² mol %; d = 2 mm, 2 – C_{AgCl} = 10⁻¹ mol %; d = 1,1 mm, 3 – C_{AgCl} + 5 · 10⁻³ mol % AgCl; d = 1 mm.

Obr. 2b. Závislosť extinkčného koeficienta K maxima absorpčného pásu Ag(I) v kryštáloch NaCl na koncentracii AgCl [mol %] v tavenine: 1 – pre absorpčný pás 211 nm, 2 – pre absorpčný pás 218 nm, + – namerané hodnoty, ○ – hodnoty prevzaté z [3].

Na obr. 2b je vynesená závislosť extinkčného koeficienta maxim oboch pásov v kryštále 211 a 218 nm na koncentracii AgCl v kryštáloch pridaného do

taveniny. Porovnaním tohto priebehu extinkčného koeficienta s priebehom pre roztoky (obr. 1b) vidíme, že absorpčné pásy v kryštáloch rastú úmerne k pásu v roztoku. Z toho usudzujeme, že pás v roztoku sa rozdelí na dva pásy v kryštále vplyvom kryštálového poľa.

Zhrnutím poznatkov z meraní absorpčných spektier roztokov a kryštálov NaCl, dotovaných Ag(I), vyplýva:

- a) práca ukázala, že sa dá spektrofotometricky určiť obsah striebra v NaCl v rozsahu od 10^{-3} – 10^{-2} mol % AgCl.
- b) absorpčné pásy 211 a 218 nm v kryštále vznikajú pravdepodobne rozštiepením pásu AgCl₂ vplyvom kryštálového poľa*.

LITERATÚRA

- [1] Etzel H. W., Schulman J. H., Gintner R., Claffy E. W., Phys. Rev. 85 (1952), 1063.
- [2] Etzel H. W., Schulman H. J., J. chem. phys. 22 (1954), 1549.
- [3] Forró M., Z. physik 56 (1929), 534.
- [4] Martienssen W., Proc. Inter. Conf. Semicond. Phys., Czech. Acad. Sci., Prague 1960, XXX.
- [5] Fussgaenger K., Martienssen W., Bilz H., Phys. stat. sol. 12 (1965), 383.
- [6] Maenhout-Van der Vorst W., Dekeyser W., Physica 23 (1957), 903.
- [7] Burstein E., Oberly J. J., Henuis B. W., White H., Phys. Rev. 86 (2) (1952), 255.
- [8] Onaka R., Fukuda A., Inakura K., Mabuchi T., Fujioka Y., Jap. J. Appl. Phys. 4 (1965), Suppl. 1, 631.
- [9] Fromherz H., Menschick W., Z. phys. chem. B 3 (1929), 1.
- [10] Jørgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Pergamon Press, N. Y., London 1962.
- [11] Fromherz H., Z. physik 68 (1931), 233.

Došlo 5. 7. 1969

Fyzikálny ústav SAV,
Bratislava

* Autor ďakuje RNDr. Kesslerovi DrSc. za podnet k tejto práci a užitočnú diskusiu, Ing. Lányimu za prevedenie spektrálnej analýzy a prom. fyz. Vlasákov za vypostovanie kryštálov.

UV ABSORPTION OF Ag(I) IN CRYSTALS AND AQUEOUS SOLUTIONS OF NaCl

Lubomír Machovíř

Summary

The UV absorption spectra of aqueous solutions and crystals of NaCl, doped with Ag(I), are measured at the room temperature. Three absorption bands 196, 211 and 218 nm are observed in the crystals and one band in the solutions. The position of this band in the solution changes with the concentration of NaCl from 221 to 216.5 nm.

The content of AgCl in the crystals is determined by spectrophotometric analysis and the results are compared with those obtained in the spectral analysis.