

ХИМИЯ

А. Н. МУРИН

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБМЕНА ИОНАМИ
МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ОСАДКОМ**

(Представлено академиком П. И. Лукирским 4 VII 1950)

Обмен ионами серебра и ионами галоида между водным раствором азотнокислого серебра или раствором соответствующего галогенида (например, NaBr) и осадками галогенидов серебра был предметом многочисленных исследований А. Е. Полесицкого⁽¹⁾, Кольтгофа⁽²⁾ и ряда других экспериментаторов. Несмотря на это, механизм обмена не может считаться окончательно выясненным. Автор провел, частично совместно с В. Чистяковой и И. Шиловой, ряд опытов по обмену ионами серебра и брома между раствором AgNO_3 в воде и других растворителях и осадками AgCl и AgBr . В качестве индикаторов, регистрирующих обмен, нами были использованы долгоживущий радиоактивный изотоп серебра и радиоактивный бром.

Осадки галогенидов серебра получались как обычными методами — осаждением галогенида из водного раствора AgNO_3 хлоридом или бромидом натрия или калия с последующим в случае необходимости „старением“ или перекристаллизацией из аммиака, так и растиранием застывших расплавов галогенидов с равной по весу навеской чистого кварца.

В тех случаях, когда обмен ионами между раствором и осадком шел в присутствии тонкоизмельченного кварца, было необходимо учесть возможную адсорбцию ионов раствора кварцем. Это существенно важно в случае раствора азотнокислого серебра, когда по нашим контрольным опытам примешанный кварц обратимо адсорбировал 6—10% серебра, находящегося в растворе, и не играло практически никакой роли в случае раствора бромида. Мы определяли удельную поверхность осадков, окрашивая их метиленовой синью. В тех случаях, когда порошок галогенида серебра был смешан с кварцем, мы предварительно отделяли последний центрифугированием в водистом метиле. В отдельных случаях мы определяли поверхность осадка AgBr , предварительно окрашенного краской, радиометрически с помощью активного бромида.

На рис. 1 нанесены результаты некоторых опытов по обмену ионами серебра и брома между раствором и осадком AgBr . Опыты велись с 0,1 N растворами при температуре -22° . Отношение массы серебра в растворе к массе серебра в осадке было $M_{\text{раств}}/M_{\text{осад}} = 1$.

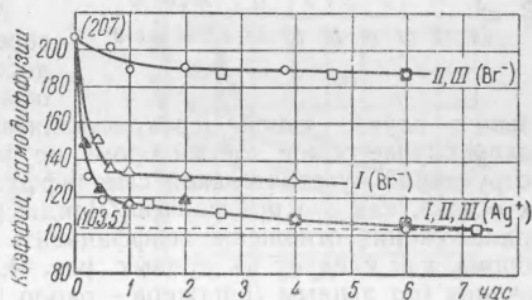


Рис. 1

Осадки I и II получены осаждением AgBr — бромистым натрием из раствора азотнокислого серебра ⁽⁴⁾: осадок I свежий с удельной поверхностью $3,42 \frac{\text{мг краски}}{\text{г осадка}}$, осадок II — „состаренный“ с удельной поверхностью $0,89 \frac{\text{мг окраски}}{\text{г осадка}}$. В процессе обмена поверхность осадка I сильно изменяется, особенно в случае встряхивания осадка в растворе KBr, когда величина поверхности осадка уменьшается за 20 мин. до 30% своего первоначального значения, что указывает на явную перекристаллизацию осадка. Поверхность осадка II остается постоянной в пределах точности определения ее величины ($\pm 5\%$). Осадок III — плавленый и растертый AgBr (адсорбция ионов серебра кварцем учтена). Поверхность осадка составляла $1,73 \frac{\text{мг краски}}{\text{г осадка}}$.

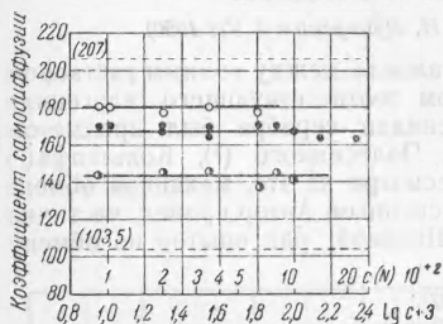


Рис. 2

Следуя А. Полесицкому ⁽¹⁾, можно считать, что 1,4 мг метиленовой сини закрашивает 1 м² поверхности. В таком случае этот результат ($\sim 1,2 \text{ м}^2/\text{г осадка}$) удовлетворительно согласуется с результатом радиометрического определения, давшего удельную поверхность в $1,13 \text{ м}^2/\text{г осадка}$.

Мы видим, что обмен ионами серебра во всех случаях идет достаточно быстро, скорость же обмена ионами брома значительна

только в случае явной перекристаллизации всей массы осадка. Во всяком случае обмен ионами брома не может осуществляться путем неструктурно чувствительной самодиффузии ионов серебра в кристаллах осадка, как это предполагал Ленджер ⁽⁴⁾. Вычисленное при таком предположении отношение коэффициента самодиффузии ионов серебра и брома, как следует из кривых рис. 1, не сохраняет постоянного значения (по данным Ленджера — около 6), а изменяется в пределах более двух порядков. Значительно более убедительной кажется точка зрения А. Е. Полесицкого ⁽³⁾, предполагавшего, что обмен ионами брома осуществляется путем перекристаллизации, в то время как в случае обмена ионами серебра самодиффузия в твердой фазе может определять скорость процесса, особенно в случае устойчивых („состаренных“ и т. п.) осадков, сохраняющих постоянную величину удельной поверхности.

Мы провели также ряд опытов по изучению влияния концентрации раствора на скорость обмена ионами серебра между водным раствором AgNO₃ и осадком AgCl и AgBr. Как показывают кривые рис. 2, в изученном нами интервале концентраций 0,006—0,23 N подобного рода зависимость обнаружена не была. При этом нами были использованы осадки следующего происхождения: I — AgCl свежий, уд. пов. равна $1,60 \frac{\text{мг краски}}{\text{г осадка}}$, время обмена (встряхивания в растворе) 1 час; II — AgCl перекристаллизованный из аммиака, уд. пов. равна $1,20 \frac{\text{мг краски}}{\text{г осадка}}$, время обмена 4 часа; III — AgCl, поверхность осадка покрыта метиленовой синью, уд. пов. равна $1,08 \frac{\text{мг краски}}{\text{г осадка}}$, время обмена 1,5 часа. Температура всех опытов 25° М_{раств}/М_{осад} = 1.

Опыты с осадком AgBr дали совершенно аналогичные результаты. Опыты по обмену ионами серебра между растворами азотнокислого серебра в различных средах и осадком AgCl, проведенные при той

же температуре, также показали независимость скорости обмена от растворителя.

Результаты этих опытов иллюстрируются табл. 1.

Таблица 1

Время обмена в час.	Активность раствора в имп/мин.			Примечания
	Вола	Ацетон	Абс. спирт	
0	207	207	207	Концентрация азотнокислого серебра во всех опытах $1,13 \cdot 10^{-2} N$
0,5	185	183	184	
1	175	180	168	
1,5	164	159	162	Отношение массы серебра в растворе к массе в осадке $M_{\text{раств}}/M_{\text{осад}} = 1$
2	160	153	—	
2,5	150	148	152	
4	149	145	—	

Статистическая точность наших измерений была $\sim 2-3\%$.

Опыты с растворами различных концентраций и опыты по обмену в различных средах, где скорости приобретения или потери ионами

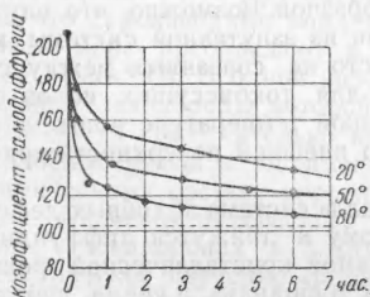


Рис. 3

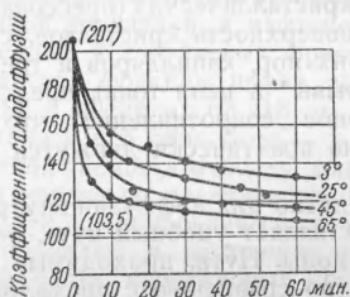


Рис. 4

Ag^+ сольватных оболочек различны, убеждают нас в том, что при достаточно большом радиусе зерен осадка ($\sim 1 \mu$) процесс обмена на поверхности осадка не может являться (как это предположил Цименс⁽³⁾) процессом, определяющим скорость обмена*. Следовательно, при условии отсутствия заметной перекристаллизации результаты опытов по обмену между растворами $AgNO_3$ и осадками галогенидов серебра могут служить для определения коэффициентов самодиффузии ионов серебра в кристаллах галогенидов серебра при низких температурах опыта. Подобные определения стали возможными, когда автору настоящей статьи удалось дать математическое решение соответствующей задачи теории диффузии. Оценка порядка величины вычисляемых таким образом коэффициентов дана А. Полесицким и автором в одной из предыдущих работ⁽³⁾.

Результаты наших опытов по обмену ионами серебра между $0,1 N$ раствором азотнокислого серебра и мелкозернистыми плавными $AgCl$ и $AgBr$, выполненные при различных температурах, изображены кривыми рис. 3 и 4. Эти опыты позволяют оценить энергию активации процесса обмена, которая оказывается приблизительно равной 8000 кал/моль для $AgBr$ и около 10000 кал/моль для $AgCl$. Последний результат совпадает с результатом, полученным Ленджером⁽⁴⁾.

* Если только концентрация растворов $AgNO_3$ не чрезвычайно мала.

Теплота активации процесса обмена, с нашей точки зрения, должна быть интерпретирована как теплота самодиффузии ионов серебра в твердых AgCl и AgBr , тем более, что перекристаллизация в случае растертого расплава галогенида, как показывают опыты по обмену ионами брома, не играет существенной роли. Измеренные энергии активации можно сравнить с энергиями активации процесса электролитической проводимости. Униполярная проводимость (Ag^+) — AgCl и AgBr как функция температуры изображается формулой вида

$$\sigma = Ae^{-Q_1/RT} + Be^{-Q_2/RT},$$

где Q_1 и Q_2 — энергии активации процесса проводимости соответственно в области низких и в области высоких температур. Энергии активации процесса обмена, измеренные нами, близки к соответствующим значениям величины Q_1 для хлорида и бромида серебра. Так например, по данным Шапиро и Кольтгофа (⁶), для бромистого серебра

$$\sigma = Ae^{-8300/RT} + Be^{-18000/RT}.$$

Шапиро и Кольтгоф интерпретируют величину Q_1 (8300 кал/моль) как энергию активации процесса поверхностной электролитической проводимости, осуществляемой ионами серебра внешней (доступной молекулам органической краски) поверхности отдельных кристалликов поликристаллических (прессованных) образцов. Возможно, что внутренняя поверхность кристаллов, состоящая из запутанной системы мельчайших пор, капилляров и трещин, часто не связанных между собой („обрывы“ в цепи тока), представляет для токонесущих ионов столь большое „сопротивление“, что при низкой температуре ионы действительно практически движутся лишь по внешней поверхности кристаллов.

Однако для диффузии внутрь кристалла система подобных дефектов представляет удобный путь, по которому и движутся диффундирующие ионы. Пути, проходимые ими в самой кристаллической решетке малы (по сравнению с проходимыми по трещинам), и время, необходимое для диффузии в решетке, не определяет скорость обмена. Таким образом, в наших опытах мы имеем дело с диффузией во внутренней поверхности, не удивительно, что хотя в явлении обмена принимают участие ионы всей массы кристалла, энергия активации этого процесса должна быть приравнена теплоте диффузии поверхностных ионов. С этой точки зрения близость энергий активаций, определяемых из опытов по измерению электропроводности и обмена, вполне понятна.

Пользуюсь случаем выразить благодарность акад. П. И. Лукирскому за ценные указания при обсуждении результатов этой работы.

Поступило
27 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Полесицкий, ДАН, **24** (1939). ² I. M. Kolthoff and A. S. Brien, Journ. Am. Chem. Soc., **61**, 340 (1939); Journ. Chem. Phys., **7**, 401 (1939).
- ³ А. Полесицкий и А. Мурин, ДАН, **54**, № 6 (1944). ⁴ A. Langer, Journ. Chem. Phys., **10**, 321 (1942); **11**, 311 (1943). ⁵ K. Zimens, Arkiv f. Kemi, Miner. och Geol., **20**, No. 18, 1 (1945); **23** A, No. 16, 1 (1947). ⁶ I. Shapiro and I. M. Kolthoff, Journ. Chem. Phys., **15**, No. 1, 41 (1947).