

А. МУРИН и Ю. ТАУШ

О ДИФФУЗИИ ИОНОВ СЕРЕБРА И БРОМА В ТВЕРДОМ БРОМИСТОМ СЕРЕБРЕ

(Представлено академиком П. И. Лукирским 20 VII 1951)

Диффузия собственных ионов в твердых солях в последнее время была предметом теоретических и экспериментальных исследований⁽¹⁻³⁾.

Особый интерес при этом должно представлять изучение диффузии ионов обоих знаков в бромистом серебре как в силу существующих в настоящее время противоречивых представлений о природе термических дефектов в его кристаллической решетке, так и потому, что диффузия ионов в кристаллах AgBr играет, безусловно, существенную роль в процессе образования скрытого фотографического изображения.

Определение коэффициентов диффузии ионов бромида серебра в области низких температур (порядка комнатной) возможно как косвенным методом определения коэффициентов электрической проводимости и чисел переноса, пользуясь соотношением $n\sigma/D = Ne^2/kT$ (σ — коэффициент электропроводности, n — число переноса для данного иона⁽⁴⁾), так и более прямым способом с помощью явления обмена изотопными ионами серебра и брома в системах AgBr/Ag⁺ (в растворе) и AgBr/Br⁻ (в растворе)⁽⁵⁾.

Опыты по определению чисел переноса в твердом бромиде серебра⁽⁶⁾ показали, что даже при высоких температурах число переноса иона Br⁻ практически равно нулю, независимо от структурных особенностей исследуемого образца⁽⁷⁾. Тем не менее в системе AgBr/Br⁻ наблюдается в ряде случаев быстрый и полный изотопный обмен, который некоторые авторы⁽⁸⁾ склонны объяснить неструктурочувствительной самодиффузией ионов брома в кристаллах осадка. Последнее предположение опровергается результатами экспериментов одного из авторов настоящего сообщения, показавшего, что обмен ионами брома в системе AgBr/Br⁻, по всей видимости, осуществляется благодаря перекристаллизации массы осадка⁽⁹⁾.

Данная Ленджером интерпретация результатов опытов по обмену побудила, однако, к попыткам создания нового представления о структуре реального кристалла бромистого серебра⁽¹⁰⁾, якобы содержащего значительное количество весьма подвижных нейтральных дефектов, образованных попарно ассоциированными вакантными узлами катионов и анионов кристаллической решетки. Подобные дефекты не являются токонесущими, но способны вызвать заметную диффузию ионов брома, а тем самым, возможно, играть существенную роль в процессе образования скрытого фотографического изображения.

Мы поставили себе целью измерение коэффициентов диффузии обоих ионов при достаточно высокой температуре, где возможно

непосредственное определение подобных величин с помощью радиоактивных индикаторов. Для этой цели нами был использован метод «идеального контакта», примененный ранее Тубандом (11) для изучения гетерогенной диффузии. Этим исследователем было отмечено, что подобный метод дает хорошие результаты в случае достаточно пластичных солей, когда соблюдается надежный контакт между сжатыми цилиндрами из прессованных солей. Следовательно, этот способ должен давать вполне удовлетворительные результаты и в случае бромистого серебра, по крайней мере, при достаточно высокой температуре опыта.

Мы применяли цилиндрические образцы из прессованного химически чистого бромида серебра, один из которых состоял из сравнительно толстой (~ 2 г/см²) неактивной подкладки с напрессованным на нее равномерным тонким слоем активного Ag¹¹⁰Br или AgBr⁸². Ранее чем подобный плотно спрессованный ($p \cong 1800$ кг/см²) слоистый цилиндр вынимался из прессформы, на нем, как на основании, прессовался второй цилиндр из неактивного бромистого серебра толщиной ~ 2 г/см².

Полученные таким образом цилиндры зажимались в маленьком прессе с сохранением того взаимного расположения (в том числе и по азимуту), который они имели в прессформе. Далее цилиндры нагревались при определенной температуре ($300 \pm 1^\circ$) и определенное время в атмосфере азота, после чего разнимались, обычно с применением значительного усилия, но с сохранением гладких поверхностей контакта и первоначального веса цилиндров.

Эксперимент заканчивался измерением γ -активности каждого из цилиндров после нагревания.

Результаты наших опытов и вычислений соответствующих коэффициентов диффузии приведены в табл. 1.

При расчете коэффициентов диффузии мы использовали общеизвестные таблицы Стефана (12), дополненные авторами цитированной выше статьи (11). Легко показать, что отношение разностей активностей обоих цилиндров ($A_1 - A_2$) после нагревания к сумме этих активностей ($A_1 + A_2$), умноженное на 10^4 , есть величина, значения которой даны как сумма первого и второго столбца в таблицах Стефана. Таким образом, сравнение экспериментально найденной величины $\frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \cdot 10^4$ с данной в таблицах позволяет определить величину $x = \frac{h}{2V D t}$ (h — толщина активного слоя, t — время диффузии), а следовательно, вычислить коэффициент диффузии D .

Таблица 1

Диффундирующий ион	Время нагревания в часах	$4h$ в см	A_1 в имп/мин	A_2 в имп/мин	$D \cdot 10^7$ в см ² /сек	$D \cdot 10^7$ средн. в см ² /сек
Ag ⁺	3,0	0,035	1074	602	1,08	} 1,02
	3,0	0,038	1212	632	0,95	
	3,0	0,048	1301	662	1,03	
Br ⁻	2,83	0,0035	4056	395	$3,1 \cdot 10^{-4}$	} $2,9 \cdot 10^{-4}$
	8,0	0,0060	5733	413	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
	8,0	0,0064	3042	312	$3,8 \cdot 10^{-4}$	

Данные табл. 1 показывают, что коэффициент диффузии ионов брома на 3—4 порядка ниже коэффициента диффузии ионов серебра и, соответственно этому, число переноса для ионов брома, вычисленное с помощью вышеприведенного соотношения $n\tau/D = Ne^2/kT$, ока-

зывается примерно равным $3 \cdot 10^{-4}$, т. е. лежит за пределом чувствительности обычных весовых методов измерения этой величины.

Коэффициент диффузии ионов серебра, вычисленный по той же формуле, по данным опытов Лефельда (4), приближенно равен $D_{300} \cong 1,7 \cdot 10^{-7}$ см²/сек, что удовлетворительно согласуется с результатом непосредственного измерения.

Наблюденное большое различие в порядках величин коэффициентов диффузии ионов серебра и ионов брома не согласуется с представлением о присутствии в решетке реального кристалла бромистого серебра значительного количества подвижных парных вакантных мест ($\text{Ag}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$), так как большая концентрация дефектов подобного типа привела бы к равным (по порядку величины) коэффициентам диффузии ионов обоих знаков.

Маловероятным представляется также предположение, что в кристаллах AgBr осуществляется чистый тип нарушений правильности решетки в виде равного числа вакантных катионных (Ag^{\oplus}) и анионных (Br^{\ominus}) мест. Обычная, правда, довольно грубая оценка концентрации ассоциированных дефектов (13) ($\text{Ag}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$) приводит нас к выводу, что при $t = 300^\circ \text{C}$ порядок величины концентрации подобных дефектов был бы в этом случае, по крайней мере, тот же, что и порядок величины концентрации одиночных дефектов Ag^{\oplus} и Br^{\ominus} . В кристаллах бромида серебра, видимо, преобладают «дефекты по Френкелю» (14) в виде межузловых ионов серебра (Ag_0^+) и сопряженных вакантных катионных мест (Ag_\square^+), которые и обуславливают, в основном, диффузию ионов серебра и электролитическую проводимость соли.

Кстати говоря, только подобный тип беспорядка в кристаллической решетке позволяет объяснить наличие минимума на изотермах электропроводности смешанных кристаллов вида $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ (15), знак и величину термоэлектрического эффекта в бромистом серебре (16), два максимума на кривых зависимости диэлектрических потерь от частоты и температуры (17) и т. д.

Нарушения правильности кристаллической решетки в форме вакантных мест ионов брома и дополнительных, обусловленных требованием электронейтральности, вакантных мест серебра, видимо, присутствуют в виде «примеси» к основному типу дефектов «по Френкелю» и определяют слабую диффузию ионов брома. Осуществляется ли последняя одиночными дефектами Br^{\ominus} или ассоциированными дефектами $\text{Ag}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$, можно будет сказать лишь после постановки опытов по непосредственному определению чисел переноса ионов брома в электрическом поле, выполненных параллельно с диффузионными экспериментами.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
20 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Zimen, G. Johansson and M. Hillert, Journ. Chem. Soc. London, 392 (1949). ² А. Мури и Б. Лурье, ДАН, 73, № 5 (1950). ³ D. Marother, H. Crooks and R. Maurer, Journ. Chem. Phys., 18, № 9 (1950). ⁴ Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, 1949. ⁵ А. Полесицкий и А. Мури, ДАН, 45, № 6 (1944). ⁶ Handbuch d. Experimentalphysik, 12, 1932. ⁷ J. Shapiro and J. Kolthoff, Journ. Chem. Phys., 15, 41 (1947). ⁸ A. Langer, ibid., 11, 311 (1943). ⁹ А. Мури, ДАН, 74, № 1 (1950). ¹⁰ J. Mitchell and H. Wills, Phil. Mag., 40, 667 (1949). ¹¹ C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Zs. anorg. allg. Chem., 177, 273 (1929). ¹² Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, 1948. ¹³ F. Seitz, Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946). ¹⁴ Я. Френкель, Zs. f. Phys., 35, 652 (1926). ¹⁵ J. Teltow, Ann. d. Phys., 6F, 5, 63 (1949). ¹⁶ K. Wirtz, Phys. Zs., 44, 221 (1943). ¹⁷ K. Breckenridge, Journ. Chem. Phys., 16, 959 (1948).