

А. МУРИН и Б. ЛУРЬЕ

ОПЫТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИФФУЗИИ ИОНОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА В БРОМИДЕ СЕРЕБРА

(Представлено академиком П. И. Лукирским 1 VII 1954)

Изучение процесса самодиффузии ионов в кристаллах галогенидов серебра и щелочных металлов представляет существенный интерес как для решения проблемы строения реального кристалла, так и для установления механизма ряда физико-химических процессов, например механизма образования скрытого фотографического изображения. В одной из предыдущих работ ⁽¹⁾ были изложены результаты опытов по определению коэффициентов самодиффузии ионов серебра и брома в чистом бромиде серебра* при температуре 300°.

В настоящее время нами определены коэффициенты самодиффузии ионов серебра в интервале температур 200—350°. При этом мы воспользовались как методом «идеального» контакта ⁽¹⁾, так и более простым абсорбционным способом ⁽²⁾. В последнем случае мы наносили на поверхность прессованных цилиндров (AgBr) активный нитрат или сульфат серебра (Ag¹¹⁰NO₃ или Ag₂¹¹⁰SO₄) из водных растворов этих солей.

Относительное уменьшение активности образца, измеренной на β-счетчике (после прогрева образца в атмосфере азота), позволяет, зная массовый коэффициент поглощения β-лучей, испускаемых индикатором (Ag¹¹⁰), определить коэффициент диффузии ионов.

В нашем случае кривая поглощения не может быть представлена простой экспонентой, но с достаточным приближением изображается равенством вида:

$$\frac{I}{I_0} = \alpha_1 e^{-\frac{\tau_1}{\rho} d} + \alpha_2 e^{-\frac{\tau_2}{\rho} d} = 0,67^{-27,5d} + 0,33^{-3,45d},$$

где I/I_0 — доля прошедшего излучения при толщине фильтра в d г/см²; τ_1/ρ и τ_2/ρ — массовые коэффициенты поглощения мягкой и жесткой компонент излучения, выраженные в см²/г; ρ — плотность бромида серебра. Примененный нами счетчик — алюминиевый цилиндрического типа (толщина стенки ~100 м).

Сложный характер кривой поглощения незначительно усложняет вычисление коэффициентов самодиффузии ионов серебра, которое, как легко показать, выполняется при помощи графически решаемого уравнения

$$\frac{A}{A_0} = 2\alpha_1 e^{z_1^2/2} \left(\frac{1}{2} - \Phi(z_1) \right) + 2\alpha_2 e^{z_2^2/2} \left(\frac{1}{2} - \Phi(z_2) \right);$$

$$z_1 = \tau_1 \sqrt{2DT}; \quad z_2 = \tau_2 \sqrt{2DT}; \quad \Phi(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^z e^{-x^2/2} dx.$$

* Содержание примесей по данным спектрального анализа, выполненного В. Ушатским: Cd, Zn, Pb не обнаружены, Са ≤ 0,001%.

Здесь A/A_0 — отношение активности после нагревания к активности до нагревания; D — коэффициент диффузии; t — продолжительность нагревания.

Результаты наших опытов представлены на рис. 1.

Данные, полученные по методу «идеального» контакта, изображены при этом кружками, а результаты адсорбционных опытов — черточками, длины которых учитывают величины среднеквадратичных ошибок.

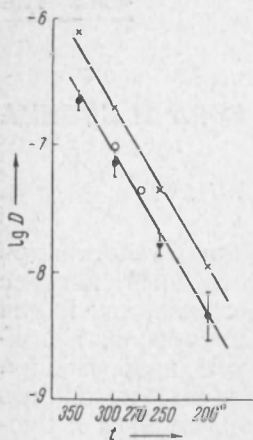


Рис. 1

Верхняя прямая рис. 1 соответствует значениям коэффициентов самодиффузии, вычисленным при помощи соотношения $D = kT\sigma / Ne^2$ (σ — коэффициент электропроводности, N — число ионов серебра в 1 см^3 бромида серебра), по данным наших измерений электропроводности и по сходящимся с нашими результатами опытов Лефельда (¹⁰).

Таким образом, величины коэффициентов диффузии, полученные из непосредственных измерений и вычисленные по значениям электропроводности, относятся как $D_{\text{изм}}/D_{\text{выч}} \cong 0,5$, при полном согласии в величине значений энергии активации ($Q \cong 16500$ кал/моль), определенной обоими методами.

Мы изучили также методом атомов отдачи (³) диффузию ионов свинца Pb^{++} в твердом бромиде серебра в интервале температур $150\text{--}250^\circ$. В качестве индикатора был применен естественный радиоактивный изотоп свинца ThB , который наносился на торцовую поверхность цилиндрического образца AgBr простым собиранием активного осадка в эманлирующем источнике (RdTh) или в контрольных опытах в форме $\text{ThB}(\text{NO}_3)_2$, а также в виде окисла.

Определение коэффициентов диффузии производилось по относительному уменьшению выхода атомов α -отдачи ThC'' ($\text{ThB} \xrightarrow{\beta} \text{ThC} \xrightarrow{\alpha} \text{ThC}''$). Величина пробега атомов ThC'' в бромиде серебра принята равной $5,3 \cdot 10^{-6}$ см. Это значение вычислено по формулам, приведенным в одной из наших предыдущих работ (⁴).

Результаты измерений коэффициентов диффузии ионов Pb^{++} могут быть представлены в виде равенства

$$D_{\text{Pb}^{++}} \sim 0,04 \exp\left(-\frac{30400}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Определение энергии активации $Q = 30\,400$ кал/моль выполнено при этом с точностью около 10%.

Согласно общепринятым представлениям (⁵), ионы свинца входят в катионную часть кристаллической решетки бромида серебра с одновременным образованием числа вакантных узлов $\text{Ag}_\square^{+}$, равного числу ионов Pb^{++} . При этом возможна (⁶) ассоциация ионов Pb^{++} с вакантными узлами с образованием комплексов вида $(\text{Pb}^{++}\text{Ag}_\square^{+})$.

В случае образования подобных комплексов энергия активации процесса диффузии ионов свинца в чистом бромиде серебра не должна равняться сумме энергии активаций процесса образования дефектов $\text{Ag}_\square^{+}$ и процесса перемещения ионов Pb^{++} в соседний вакантный катионный узел. Энергия образования термических дефектов в бромиде серебра известна из опытов по изучению электропроводности смешанных кристаллов вида $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ (⁷) и составляет 14790 кал/моль. Энергия активации процесса перескока иона Pb^{++} была измерена в опытах по определению коэффициентов диффузии ионов свинца в смешанных кристаллах вида $\text{AgBr} + \text{PbBr}_2$ (⁸) и най-

дена равной 18 000 кал/моль. Сумма этих двух величин, равная 32 700 кал/моль, в пределах точности опытов совпадает с измеренной нами энергией активации процесса диффузии ионов свинца в чистом бромиде серебра. Следует, таким образом, полагать, что образование комплексов вида $(\text{Pb}^{++}\text{Ag}_{\square})$ в чистом AgBr не имеет места. Заметим, однако, что мы не вправе распространить это заключение на случаи других примесей (Cd^{++} , Zn^{++} , Ca^{++}), способных входить в решетку бромида серебра, так как форма существования ионов примеси в кристалле носит, видимо ⁽⁹⁾, весьма индивидуальный характер.

В заключение считаем долгом отметить деятельное участие гг. Ю. Севастьянова и Ю. Прокопчука в выполнении некоторых опытов.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
23 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Мурин, Ю. Тауш, ДАН, 80, № 4, 579 (1951). ² А. Мурин, Б. Лурье, ДАН, 73, № 5, 933 (1950). ³ G. Hevesy, W. Seith, Zs. f. Phys., 56, 790 (1928). ⁴ А. Мурин, Б. Лурье, В. Павлов, ДАН, 77, № 2, 245 (1951). ⁵ E. Koch, C. Wagner, Zs. phys. Chem., (B) 38, 295 (1937). ⁶ D. Marother, H. N. Crooks, R. Maurer, J. Chem. Phys., 18, 1231 (1950). ⁷ I. Teltow, Ann. d. Phys., 5, 63 (1949). ⁸ E. Schöne, O. Stasiw, I. Teltow, Zs. phys. Chem., 197, № 3—4, 145 (1951). ⁹ H. W. Etzel, Phys. Rev., 87, 906 (1952). ¹⁰ Ф. Зейц, Современная теория твердого тела, 1949.