Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ФИЗИКА

А. Н. МУРИН, Г. Н. КАЗАКОВА и Б. Г. ЛУРЬЕ

ОПЫТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИФФУЗИИ БРОМА В ТВЕРДОМ БРОМИДЕ СЕРЕБРА

(Представлено академиком П. И. Лукирским 9 VII 1954)

В предыдущих работах нами были определены коэффициенты диффузии ионов серебра в интервале температур 200—350 °С ([1], [2]) и коэффициент диффузии ионов брома в чистом бромиде серебра при температуре 300° ([1]). В настоящем сообщении изложены результаты наших опытов по определению коэффициентов диффузии ионов брома в чистом бромиде серебра в интервале температур 250—350° и коэффициентов диффузии брома в твердых образцах AgBr, содержащих избыток брома.

В последнем случае химически чистое бромистое серебро растиралось в агатовой ступке и подвергалось бромированию в парах брома при комнатной температуре ($p_{Br_2} \cong 130$ мм рт. ст.) в течение 30—40 час. Избыток брома в полученном таким образом препарате определялся путем его выделения из расплава при температуре около 450° и увлечения выделившегося брома струей азота, очищенного от следов кислорода, в три последовательно включенных приемника (барботера), наполненных 0,01 *н* раствором иодистого калия. Масса выделившегося брома рассчитывалась по концентрации образовавшегося при этом комплекса KJ_3, определенной калориметрированием раствора в ультрафиолетовом свете ($\lambda \cong 365$ мμ).

Контрольные опыты показали, что при температуре 450° разложения чистого AgBr не наблюдается.

По данным наших опытов избыток брома составляет около $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ г Br_2 на 1 г брома в бромиде серебра, т. е. порядка 10^{-4} мол. %.

Диффузия брома как в чистых, так и в бромированных образцах изучалась на прессованных под давлением около 180 кГ / см² таблетках при помощи радиоактивного индикатора Br^{82}. В случае чистого AgBr был использован как ранее описанный нами метод контакта ([1]), так и адсорбционный метод ([3]); в последнем случае радиоактивный бром наносился на торцевую поверхность образца в виде тонкого слоя активного бромида натрия из водного раствора последнего.

Определение коэффициента поглощения β-лучей Br^{82}, знание величины которого необходимо для адсорбционного определения значения коэффициента диффузии, было выполнено как при помощи алюминиевых ($\mu_d(Al) \cong 44$ см² / г), так и оловянных фильтров ($\mu_d(Sn) \cong 73$ см² / г), с соответствующей интерполяцией на случай поглощения излучения в бромиде серебра.

Как видно из кривой *1* рис. 1, данные, полученные обоими методами, сходятся вполне удовлетворительным образом и могут быть представлены равенством

$$D_{Br^-} = 0{,}50\, e^{-24000/RT} \text{ см}^2/\text{сек}. \qquad (1)$$

В случае бромированных образцов определение коэффициентов диффузии проводилось одим адсорбционным методом. Результаты изображены на кривой *2* рис. 1 и соответствуют равенству вида

$$D_{Br^-} = 1{,}0 \cdot 10^{-5} e^{-12500/RT} \text{ см}^2/\text{сек}. \quad (2)$$

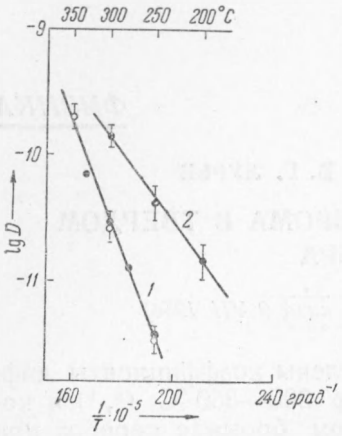


Рис. 1. Коэффициенты диффузии ионов Br^- в твердом AgBr. *1* — чистый AgBr, *2* — бромированный образец

Отметим, что изображенные на рис. 1 экспериментальные точки, полученные адсорбционным методом, соответствуют средним значениям коэффициентов диффузии из 5—6 параллельных измерений. Вероятные ошибки характеризуются при этом размерами вертикальных черточек. Надо полагать, что диффузия брома в бромированном AgBr осуществляется перемещением атомов (или молекул) абсорбированного брома.

Аналогичный случай диффузии брома, растворенного в бромиде калия, был исследован ранее ([4]), причем энергия активации процесса диффузии была найдена по порядку величины равной 3000—8000 кал/моль.

Если рассматривать диффузию брома в твердом бромистом серебре, содержащем избыток Br_2, как диффузию растворенных атомов Br, то для величины коэффициента самодиффузии избыточного брома мы получаем аналогичное (2) равенство

$$D_{Br} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-5}}{1{,}5 \cdot 10^{-6}} e^{-12500/RT} \simeq 6{,}7\, e^{-12500/RT} \text{ см}^2/\text{сек}. \quad (2')$$

Быстрая диффузия растворенного брома объясняет возможность быстрого изотопного обмена в системе AgBr — Br_2 (газ), наблюденного Я. А. Фиалковым и Ю. П. Назаренко ([5]), а также Кольтгофом ([6]). Сам факт изотопного обмена, согласно Фиалкову и Назаренко, указывает при этом на образование промежуточных продуктов типа крайне неустойчивых полигалогенидов.

Мы определили также значения коэффициентов электропроводности как бромированных (кривая *1* рис. 2), так и небромированных образцов (кривая *2*).

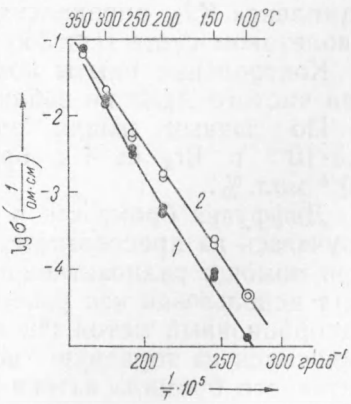


Рис. 2. Коэффициенты электропроводности чистого (*2*) и бромированного (*1*) AgBr

Прессованные цилиндрические образцы покрывались при этом с торцевых сторон металлическим серебром испарением последнего в вакууме. Удельная электропроводность определялась на нескольких образцах двумя методами: при помощи высокочастотного, а также импульсного ([7]) генератора. Результаты определений, выполненных на различных образцах и различными методами, хорошо сходятся.

Предполагая чисто катионную проводимость бромида серебра, уменьшение электропроводности при бромировании представляется возможным объяснить как результат замещения атомами брома вакантных узлов катионной части решетки бромистого серебра, что соответственным образом уменьшает число эстафетных переходов катион-

ных «дырок», участвующих в механизме электропроводности. Действительно, вакантный катионный узел является, видимо, эффективной ловушкой для атома брома ([8]). Однако, так как проблема темновой электронной проводимости бромида серебра не является вполне ясной ([9]), представляется также возможным объяснить снижение электропроводности за счет «улавливания» электронов проводимости избыточными атомами брома.

В связи с обнаруженной нами быстрой диффузией избыточного брома в бромиде серебра обычная теория явлений побежалости ([10]), возникающих при действии газообразного галоида на серебро, предусматривающая лишь диффузию катионной компоненты образующегося галогенида, возможно, нуждается в соответствующем дополнении.

В заключение отметим, что образцы бромида серебра, содержащие избыток брома, отличаются заметно меньшей (по сравнению с образцами из чистого AgBr) пластичностью.

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

Поступило
29 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Мурин, Ю. Тауш, ДАН, **80**, 579 (1951). [2] А. Мурин, Б. Лурье, ДАН, **99**, № 1 (1954). [3] А. Мурин, Б. Лурье, ДАН, **73**, № 5 (1950). [4] F. Mollwo, Ann. d. Phys., **29**, 394 (1937). [5] Я. А. Фиалков, Ю. П. Назаренко, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 590 (1950). [6] M. Kolthoff, J. Chem. Phys., **7**, 401 (1939). [7] H. Etzel, R. Mainer, J. Chem. Phys., **18**, No. 8, 1003 (1950). [8] Сборн. Химия фотографических процессов, 1951, стр. 193. [9] J. Pfeiffer, K. Hauffe, W. Jaenicke, Zs. f. Electrochem., **56**, No. 8, 728 (1952). [10] Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, гл. VIII, 1950.