

Die Kinetik im Gitter des Silbersulfates

GEORG JOHANSSON und ROLAND LINDNER

Abteilung „Kristallkinetik“, Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

Das Silbersulfat, Ag_2SO_4 , ist als Teilnehmer einiger der vor etwa 25 Jahren bearbeiteten »Platzwechselreaktionen«¹ bekannt.

Es erschien uns lohnend, in diesem Zusammenhang Klarheit über die Beweglichkeitsverhältnisse im Gitter des Silbersulfates zu schaffen. Dazu erweist sich als am besten geeignet die Messung der Selbstdiffusion mit Hilfe radioaktiver Indikatoren sowie die Messung der Ionenleitfähigkeiten (spezifische Leitfähigkeit und Überführungszahl).

Im einzelnen wurde durch einen von uns (G. J.) die Selbstdiffusionskonstante mittels der Methoden der aktiven dünnen Schicht sowie der aktiven Teiltabelle gemessen. Diese Messungen wurden ergänzt durch Bestimmung mittels der Kontaktmethode² sowie durch Versuche der Messung einer etwaigen Ionendiffusion des Sulfatrestes und Messung von Leitfähigkeit und Überführungszahl (R. L.).

DIE VERSUCHE

Bei der Bestimmung der Selbstdiffusionskonstante des Silbers mit Hilfe der Absorption radioaktiver Strahlung gelangte das Ag-Isotop 111 (7,5 Tage Halbwertszeit) zur Anwendung. Dieses entsteht durch einen (d, n)-Prozess* aus Palladium-110 und wird nach Auflösung des Palladiummetalls in Königswasser mit etwas Silber als Träger als Chlorid gefällt, zum Metall reduziert und schliesslich als Silbernitratlösung erhalten³.

Daraus konnte, eventuell nach entsprechender Verdünnung mit inaktivem Silbernitrat, durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure ein Silbersulfat von geeigneter spezifischer Aktivität erhalten werden.

* Die Bestrahlungen wurden mit dem Zyklotron des Nobelinstitutes für Physik in Stockholm-Frescati (Prof. M. Siegbahn) durchgeführt.

Sämtliche Versuche wurden an Tabletten von Ag_2SO_4 angestellt, die in der Handpresse hergestellt worden waren und deren Dichte (ca. 5,3) sich nur wenig von der theoretischen (5,45) unterschied.

Die Erwärmung auf die Diffusionstemperatur geschah in Vakuumöfen, bestehend aus einem Supremax-Schliffrohr mit aufgeschobenem Wärmekörper (Chromnickelband zwischen zwei Supremaxrohren) in definierter Gasatmosphäre, (entweder gereinigtem Stickstoff oder 10^{-2} mm Luftdruck).

Der Effekt der Heizwicklung wurde mit in Serie geschalteten Eisen-Wasserstofflampen stabilisiert, was eine ausreichende Temperaturkonstanz ($\pm 2^\circ \text{C}$) ergab.

Die Temperaturmessung geschah mit kalibrierten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen, die bei den Methoden 1 und 2 unmittelbar oberhalb der Tabletten angebracht, bei der Methode 3 auf diesen aufgedrückt waren.

Die radioaktiven Messungen wurden in gewohnter Weise mit einem Zählrohrverstärker nebst Untersetzter unter streng definierten Bedingungen durchgeführt. (Reproduzierbare Lage des Präparates, Apparaturkontrolle durch Standardmessungen.)

A. DIE BEWEGLICHKEIT DES SILBERS

1. Methode der aktiven Teiltabelle

Hierbei wird auf eine lose gepresste inaktive Tablette ein bestimmter Bruchteil der Gesamtmenge, z. B. $1/4$ oder $1/2$, aktives Material fest aufgedrückt. Die Diffusion wird verfolgt durch Messung der zunehmenden Aktivität auf der einen Seite und der abnehmenden Aktivität auf der anderen Seite, wonach die Diffusionskonstante graphisch ermittelt werden kann.

Diese Methode wurde zwischen 360° und 650°C angewendet, wobei Diffusionskonstanten zwischen $1,2 \cdot 10^{-9}$ und $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erhalten wurden. Die einzelnen Werte sind in Fig. 1 eingetragen. (Einige derartige Versuche am Silbersulfat sind schon 1946 von Zimen und Hillert durchgeführt worden und zeigten ähnliche Werte.)

2. Methode der aktiven dünnen Schicht^{2,4}

Hierbei wird eine sehr dünne Schicht des aktiven Materials, etwa durch Kondensation im Vakuum, gleichmässig auf der zu untersuchenden Tablette aufgebracht, und die im Laufe der Diffusion auf der aktiven Seite der Tablette auftretende Aktivitätsabnahme verfolgt.

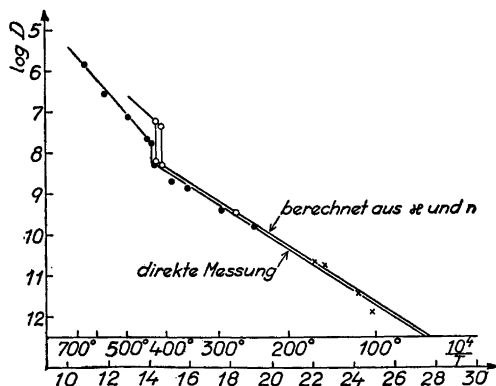


Fig. 1. Die Selbstdiffusionskonstante von Silber in Silbersulfat, logarithmisch dargestellt als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

Die Diffusionskonstante wird dann aus der graphischen Darstellung $A/A_0 = f(\mu\sqrt{Dt})$ entnommen². Für den Absorptionskoeffizienten wurde der Wert $16 \text{ cm}^2/\text{g}$ für Ag-111 verwendet. Mit dieser Methode, die empfindlicher ist als die erstere, konnte zwischen 250° und 650°C gemessen werden, wobei sich Werte zwischen $2 \cdot 10^{-10}$ und $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ergaben. Die einzelnen Werte sind wiederum Fig. 1 zu entnehmen.

3. Methode des Überganges bei idealem Kontakt²

Diese Methode basiert auf dem Übergang radioaktiver Substanz von einer stark aktiven auf eine inaktive Tablette. Die beiden Tabletten sind in einem geeigneten Halter gegeneinander gepresst, wobei ihr Kontakt durch Messung der Leitfähigkeit kontrolliert werden kann⁵.

In diesem Fall wurde Ag-110 als Indikator benutzt (250 Tage Halbwertszeit)*, dessen härtere Strahlung hier vorteilhaft ist, da im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden hier möglichst keine Absorption vorliegen soll.

Die Streuung der Werte, in Fig. 1 durch Kreuze bezeichnet, ist allerdings in diesem Falle erheblich grösser als bei den anderen Methoden; dennoch scheint die Methode anwendbar zu sein, was uns wichtig war mit Rücksicht auf die weiter unten erwähnten Versuche zur Untersuchung einer etwaigen Beweglichkeit des Sulfatrestes.

Alle Diffusionswerte sind in Fig. 1 wiedergegeben in der üblichen Darstellung $\log D = f(1/T)$, die zwei Geraden verschiedener Neigung ergibt, getrennt durch eine Unstetigkeit bei etwa 430°C , welche auf die kristallographische

* Geliefert von der Isotope Division des Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England).

Umwandlung des Silbersulfates zurückzuführen ist. Die Diffusionskonstante der Tieftemperaturmodifikation folgt der Gleichung:

$$D = 6,7 \cdot 10^{-5} \exp (-13400/RT)$$

während für die Hochtemperaturmodifikation gilt:

$$D = 2,5 \cdot \exp (-26500/RT)$$

B. DIE MESSUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT UND DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL

Zur vollständigen Charakterisierung der Beweglichkeitsverhältnisse gehören auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Überführungszahlen. Dies liefert einerseits einen weiteren Wert für die Diffusionskonstante ², gibt andererseits aber auch Aufschluss über die elektrische Natur der wandernden Teilchen, also darüber, ob Diffusion von Ionen oder von Neutralteilchen oder aber direkter »Platztausch« benachbarter Gitterbausteine vorliegt.

Wir führten die Messung der Leitfähigkeit mit dem oben erwähnten Pastillhalter durch, wobei sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur die Leitfähigkeit mit Hilfe einer Philips-Messbrücke (Philiskop) gemessen wurde. Auch bei der Leitfähigkeitsmessung macht sich ein Sprung der Werte am Umwandlungspunkte bemerkbar. Dabei ist zweckmässiger Weise mit steigender Temperatur zu arbeiten, da die Umwandlung leicht zu unterkühlen ist, bei rasch fallender Temperatur der Umwandlungspunkt also — bis zu 20 Grad — zu tief erhalten werden kann. (was die bisherige Literaturangabe 411° statt, wie hier gefunden, 430° erklären kann).

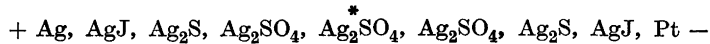
(Dieser Effekt ist mit der Methode der thermischen Differentialanalyse näher untersucht worden ⁶.)

Die Leitfähigkeit des Silbersulfat unterhalb des Umwandlungspunktes ist schon einmal von Jagitsch ⁷ gemessen worden, mit dessen Werten unsere Messungen befriedigend übereinstimmen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden durch Bestimmung der Überführungszahl ergänzt, nachdem die annähernde Übereinstimmung ⁵ zwischen den direkt gemessenen und aus der spezifischen Leitfähigkeit berechneten ² Diffusionskonstanten Grund zu der Annahme ergeben hatte, dass der Strom ausschliesslich durch Silberionen getragen wird.

Dabei war die Überföhrungszahl für Silber zu 1 angenommen worden, was nun hier gemessen werden sollte.

Auch zur Bestimmung der Überföhrungszahl wurde der mehrfach erwähnte Pastillhalter ⁵ benutzt und in Weiterentwicklung der »Kontaktmethode« die durch Einwirkung des elektrischen Feldes überföhrte Menge radioaktiv bestimmt *. Das Verhältnis dieser Menge zum Stromäquivalent war innerhalb der Fehlergrenzen (1—2 %) gleich 1. Es wurden Versuche bei 135° C und 145° C durchgeführt; die Anordnung der Tabletten war:



(Die Verwendung höherer Temperaturen verbietet sich wegen der zu festen Verschweissung der Tabletten, die sich dann nicht mehr voneinander trennen lassen.)

Aus den Leitfähigkeitswerten und der Überföhrungszahl sind die Selbstdiffusionskonstanten berechnet worden, die ebenfalls in Fig. 1 eingetragen sind.

C. UNTERSUCHUNG EINER ETWAIGEN BEWEGLICHKEIT DES SULFATIONS IM SILBERSULFAT

Bei Überföhrungsmessungen kann man mit einer Genauigkeit von ca 1 %, bei guten Ionenleitern auch von 0,1 % ⁸ rechnen; d. h. eine Überföhrungszahl kleiner als 10^{-3} entzieht sich den elektrischen Messungen. Eine kleinere relative Beweglichkeit einer Gitterkomponente lässt sich also nur durch Diffusionsmessungen feststellen.

Da nach den obigen Messungen keine oder nur eine sehr geringe Beweglichkeit des Sulfations zu erwarten war, wurde zunächst die empfindliche Kontaktmethode benutzt. Die Anordnung war völlig identisch mit der bei der Messung der Silberselbstdiffusion, nur dass diesmal die Aktivität der einen Tablette durch S-35 ** gegeben war.

Das aktive Silbersulfat wurde auf folgende Art hergestellt: ⁹

Ca 2 g Schwefelpulver (aktiv) wurden in einem 200 ml-Erlenmeyerkolben mit 30 ml H₂O und ca. 15 ml Brom versetzt und das ganze umgeschüttelt. Nach etwa 15 min. Stehen (bis sich aller Schwefel im Brom gelöst hat) wurden 20 ml Äther hinzugefügt und umgeschüttelt, bis sich der Äther vollständig mit der Bromschicht vereinigt hatte. Eine leichte Erwärmung zeigt die beginnende Oxydation des Schwefels an, die in etwa 1/2 Stunde beendet ist.

* Eine eingehende kritische Betrachtung des Verfahrens muss einer späteren Mitteilung vorbehalten werden.

** Geliefert von der Isotope Division des AERE, Harwell (England).

Äther und Brom wurden auf dem Wasserbade abdestilliert, und die Lösung darauf auf der Bunsenflamme auf halbes Volumen eingedampft. Die radioaktive Schwefelsäure wurde mit einem Überschuss von Silbernitrat gefällt, der (aus Silbersulfat und Silberbromid bestehende) Niederschlag durch Auskochen ausgelaugt und das herausgelöste Silbersulfat durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.

Ein mit drei Tablettpaaren bei 180° C durchgeführter Versuch zeigte praktisch keinen Übergang radioaktiven Schwefels, woraus geschlossen werden kann, dass die Beweglichkeit des Sulfates im Silbersulfat (β -Modifikation) offenbar gleich Null, unter der Berücksichtigung der Fehlergrenzen aber jedenfalls kleiner als 10^{-4} von der des Silbers ist.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Diffusionskonstante für Silber im Silbersulfat folgt in der Tieftemperaturmodifikation der Beziehung:

$$D = 6,7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-13400/RT)$$

in der Hochtemperaturmodifikation der Beziehung:

$$D = 2,5 \exp(-26500/RT)$$

2. Beim Übergang in die Hochtemperaturmodifikation springt die Diffusionskonstante auf etwa den 3,5 fachen Wert.

3. Messungen von Leitfähigkeit und Überführungszahl und deren Vergleich mit den Diffusionsmessungen ergeben, dass im Silbersulfat Silberionen die Leitung des Stromes übernehmen sowie für den Materietransport bei der Diffusion verantwortlich sind. Ein direkter Austausch zwischen benachbarten Gitterplätzen findet nicht in messbarem Masstabe statt.

4. Es liess sich keine messbare Beweglichkeit des Sulfations feststellen. Die kinetischen Vorgänge im Gitter des Silbersulfates werden demnach ausschliesslich durch Silberionen getragen.

(Aus experimentellen Gründen können die Aussagen unter 3 und 4 bisher nur für die Tieftemperaturmodifikation des Silbersulfates gemacht werden.)

Bei der Ausführung der Versuche war uns Ing. Percy Löwenhard behilflich. Wir danken Prof. J. A. Hedvall für sein Interesse an dieser Arbeit, Prof. M. Siegbahn und fil.lic. A. Hedgran für Bestrahlungen, und *Statens Tekniska Forskningsråd* für die Bereitstellung von Mitteln.

LITERATUR

1. Hedvall, J. A. und J. Heuberger *Z. anorg. Chem.* **135** (1924) 49.
2. Lindner, R. und Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 307.
3. Zimen, K. E. *Z. Naturforschung* **4a** (1949) 95 (Hahn-Festschrift).
4. Zimen, K. E., Johansson, G. und Hillert, M. *J. Chem. Soc. London* (1949) 392.
5. Lindner, R. *J. Chem. Soc. London* (1949) 395.
6. Hedvall, J. A., Lindner, R. und Hartler, N. *Acta Chem. Scand.* Im Druck.
7. Jagitsch, R. *Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar* Nr. 11 (1942) S. 16.
8. Tubandt, C., Wien-Harms, *Handbuch der Experimentalphysik* 12,1 S. 394.
9. Biltz, H. und Biltz, W. *Ausführung qualitativer Analysen* (1947) S. 312.

Eingegangen am 8. Mai 1950.