



Doctoral Thesis

## Heterogene Ionen-Austauschreaktionen an Silbersalzen

**Author(s):**

Reber, Klaus

**Publication Date:**

1969

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089212> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# Heterogene Ionen-Austauschreaktionen an Silbersalzen

Abhandlung

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

KLAUS REBER

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 10. Juli 1939

von Wimmis und Diemtigen, Kanton Bern

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. F. BERG, Referent

PD Dr. P. JORDAN, Korreferent

VERLAG DR. OTHMAR HELWICH

DARMSTADT UND WIEN

Darmstadt 1969

# Heterogene Ionen-Austauschreaktionen an Silbersalzen

Klaus REBER \*)

Photographisches Institut der ETH, Zürich

1. Fortsetzung und Schluß

Abstract

## Heterogeneous Ion Exchange Reactions on Silver Salts

The kinetics of heterogeneous ion exchange reactions on thin AgBr crystals with Ag<sup>+</sup>-solution were investigated using <sup>110m</sup>Ag; they are controlled by the speed of the interface reaction as well as by the self-diffusion coefficient in the solid D<sup>s</sup>. Both increase with increasing Ag<sup>+</sup>-concentration, D<sup>s</sup> from 5.2 · 10<sup>-11</sup> to 1.2 · 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/hour in the p<sub>Ag</sub> range between 6.2 and 2.7. The interface reaction is not affected by adsorbed substances. The exchange kinetics of the system silverbenzene and Ag<sup>+</sup> in solution is controlled solely by the diffusion in the solid. D<sup>s</sup> is about 10<sup>-12</sup>cm<sup>2</sup>/hour. Between AgBr and <sup>109</sup>Cd<sup>2+</sup> in solution no exchange occurs, neither are Cd<sup>2+</sup>-ions adsorbed on (100) faces when their concentration is very small (10<sup>-9</sup> molar).

## Inhaltsübersicht

### 1. Übersicht

### 2. Die Austauschreaktion im System Silberbromidgitter – Silberionen in Lösung

#### 2.1. Einführung

#### 2.2. Literatur

##### 2.2.1. Überblick

##### 2.2.2. Mathematische Formulierungen

##### 2.2.3. Die Versuche von ZIMEN

#### 2.3. Experimente

##### 2.3.1. Silberbromid-Kristalle

##### 2.3.2. Austauschversuche

##### 2.3.3. Aktivitätsmessung

##### 2.3.4. Konzentrationsmessung

##### 2.3.5. Messungen an der adhärierenden Flüssigkeitsschicht

##### 2.3.6. Autoradiographie

#### 2.4. Resultate

##### 2.4.1. Reaktionsverlauf

##### 2.4.2. Adsorbierte Stoffe an der Kristalloberfläche

##### 2.4.3. Temperaturabhängigkeit

##### 2.4.4. Konzentrationsabhängigkeit

##### 2.4.5. Vergleich mit den Resultaten von ZIMEN

#### 2.4.6. Autoradiographie

#### 2.5. Diskussion

##### 2.5.1. Auswertung der Versuchsergebnisse

##### 2.5.2. Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Parameter

### 3. Aufnahme von Cadmium-Ionen aus wässriger Lösung in AgBr-Kristalle

#### 3.1. Einführung

#### 3.2. Experimente und Resultate

#### 3.3. Diskussion

### 4. Selbstdiffusion von Silber in Silberbenzenat

#### 4.1. Einführung

#### 4.2. Experimente

#### 4.3. Resultate

#### 4.4. Diskussion

### 5. Zusammenfassung

### 6. Literaturzusammenstellung

## 1. Übersicht

Die Anwendung von Radioisotopen zur Lösung der verschiedensten Probleme hat in den letzten Jahren eine große Verbreitung erfahren. Auch die photographische Forschung bedient sich dieser Methoden, vor allem zur Klärung der Vorgänge bei der Reifung und Sensibilisie-

rung. Daneben werden auch weniger breite Gebiete mit Hilfe der heute leicht zugänglichen Isotopen bearbeitet.

Zu den ältesten Versuchen gehören Diffusionsmessungen an den Silberhalogeniden. Das Ziel war, etwas über die Beweglichkeit der Silber- und Halogenionen zu erfahren. Grundsätzlich stehen dazu zwei Wege offen: entweder überzieht man einen größeren Kristall mit einer dünnen Schicht des aktiven Ions und beobachtet die Verteilung

\*) Gegenwärtige Adresse: CIBA Photochemie AG, CH-1701 Fribourg

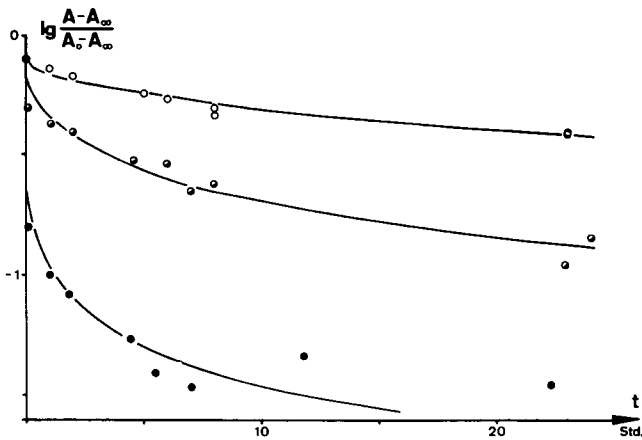


Fig. 12 - Austauschkurven im System Ag-Behenat - Ag<sup>+</sup> in Lösung.

○	p <sub>Ag</sub> = 4,0	D = 2,5	} · 10 <sup>-13</sup> cm <sup>2</sup> /Std.
◐	p <sub>Ag</sub> = 4,3	D = 7,7	
●	p <sub>Ag</sub> = 5,0	D = 13,0	

doch recht verschieden war. Als Näherung kann der Festkörper als Zylinder mit dem Radius  $\Delta$  betrachtet werden. G. BERTHIER [12] löste die Diffusionsgleichung für zeitbestimmende Festkörperdiffusion in diesem Fall. Das Resultat wurde in Kapitel 2.2.2 zitiert.

Geeignete Wahl von D ergibt in der Tat Kurven, welche das Experiment recht genau beschreiben. In Fig. 12 wurden die theoretischen Kurven mit den angegebenen Werten für D gezeichnet. Wohl ist eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom p<sub>Ag</sub>-Wert festzustellen. Da aber die Lösung wegen der Vereinfachung der Geometrie nur Näherungscharakter aufweist, scheint es sinnvoller zu sein, aus den Resultaten einen Mittelwert zu bilden. Dann ergibt sich  $D = 7,7 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/Std.

### 5. Zusammenfassung

Es wurden Austauschversuche an drei Systemen durchgeführt.

1. Silberbromid in Form von dünnen Plättchen wurde in radioaktive Silberlösung (p<sub>Ag</sub> = 2,7 bis 6,2) getaucht und die Austauschreaktion verfolgt. Dabei beeinflusste sowohl die Reaktion an der Grenzfläche wie auch die Diffusion im Festkörper die Kinetik. Die Grenzflächenreaktion ließ sich durch Adsorbenten nicht wesentlich beeinflussen. Beide Größen konnten berechnet werden, sie sind abhängig vom p<sub>Ag</sub>-Wert der Lösung. Die möglichen Gründe dafür werden diskutiert.

### 4.4. Diskussion

Der Diffusionskoeffizient ist sehr klein, sogar bedeutend kleiner als im Silberbromid. Damit ein Silberion aus dem Innern an die Oberfläche diffundieren könnte, müßte es rund 1  $\mu$  zurücklegen, was  $6,5 \cdot 10^8$  Std. dauern würde. Der praktische „Entwicklungs“-Prozeß geht aber sehr rasch, in wenigen Sekunden wird alles Behenat reduziert. Die Beweglichkeit muß also außerordentlich vergrößert werden, sobald die Reduktion beginnt. Das wäre erklärbar durch die Schaffung von Lücken in der Silberebene an der Kristalloberfläche, wodurch die Ionen im Innern die Möglichkeit haben, diese aufzufüllen; sie würden dann durch das Reduktionsmittel gleichsam aus dem Kristall herausgesaugt. Für einen solchen Mechanismus spricht auch die beobachtete Abhängigkeit von D vom p<sub>Ag</sub>-Wert der Lösung. Durch Erhöhung der Silberionen-Konzentration in der Lösung wird die an sich schon kleine Zahl von Lücken in der Silberebene des Kristalls weiter verkleinert, wodurch die Verschiebungsmöglichkeiten reduziert werden.

In einem Vorversuch wurde das Silber-Behenat zu einem Plättchen gepreßt. An diesem war kein Austausch mehr zu beobachten. Der Festkörper war in diesem Fall polykristallin, die Silberionen-Ebenen waren nicht mehr zusammenhängend und die Bahnen für die Diffusion waren unterbrochen. Dieser Versuch läßt vermuten, daß sich die Silberionen nur in ihren Ebenen fortbewegen können.

\*

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. W. F. BERG für seine Hilfsbereitschaft und für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, herzlich danken. Auch Herrn Dipl.-Phys. K. SEIDEL schulde ich Dank für die Ausarbeitung der Computer-Programme und Herrn W. BAUR für seine Hilfsbereitschaft bei der Lösung mechanischer und elektronischer Probleme.

Die Firmen *Eastman Kodak Company*, Rochester, *Minnesota Mining and Manufacturing Company*, St. Paul, und *CIBA Photochemie AG*, Fribourg, stellten Ausgangsmaterialien zur Verfügung, wofür ihnen bestens gedankt sei.

2. Eine reine Silberbromid-Emulsion wurde in einer Lösung von trägerfreiem <sup>109</sup>Cadmium behandelt und die vom Kristall aufgenommene Menge Cadmium bestimmt. Es konnte dabei nicht soviel Cadmium nachgewiesen werden, wie für die Deutung einiger Effekte nötig wäre.
3. Aus der Austauschkinetik mit Silberbehenat konnte der Selbstdiffusionskoeffizient der Silberionen bestimmt werden. Er ist zu klein, um die beobachtete rasche Reduktion zu Silber in thermographischen Prozessen zu erklären. Die Beweglichkeit wird erst vergrößert, wenn die Reduktion an der Kristalloberfläche einsetzt.

### 6. Literatur

[1] A. E. POLESSITSKY, C. r. acad. sci. URSS 24, No. 7, 668 (1939).  
 [2] A. LANGER, J. Chem. Phys. 10, 321 (1942); 11, 11 (1943).  
 [3] A. N. MURIN, A. E. POLESSITSKY, Doklady Akad. Nauk. SSSR 45, 254 (1944); C. r. acad. sci. URSS 45, 238 (1944).  
 [4] A. N. MURIN, Doklady Akad. Nauk. SSSR 74, 65 (1950).