

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 30 (1957)

Heft: I

Artikel: Détermination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes

Autor: Jordan, P. / Pochon, M.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112802>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 14.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Détermination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes*)

par P. Jordan et M. Pochon.

(4. IX. 1956.)

Résumé. La cinétique des échanges isotopiques hétérogènes entre les trois modifications allotropiques de l'iodure d'argent et ses ions en solution aqueuse a été étudiée entre 20 et 200° C. Le solide était constitué par des particules calibrées, de diamètres moyens allant de 3 à 300 μ , ou par des tablettes comprimées.

Echange des ions Ag. Les trois modifications allotropiques de l'iodure d'argent échangent quantitativement leurs ions Ag⁺ avec ceux d'une solution dans laquelle elles sont immergées.

La mobilité des ions Ag⁺ dans α -AgJ est si grande que la vitesse d'échange n'est pas limitée par la diffusion dans le solide.

Elle l'est par contre dans le cas de β et de γ -AgJ; les valeurs suivantes ont été déterminées:

$$\text{Pour } \beta\text{-AgJ: } D_{\text{Ag}^+} = 0,32 \exp. (-14200/RT)$$

$$\text{Pour } \gamma\text{-AgJ: } D_{\text{Ag}^+} = 5 \cdot 10^{-4} \exp. (-8500/RT).$$

Les coefficients de diffusion calculés à partir des vitesses d'échange ont été comparés avec ceux obtenus par mesure de l'autodiffusion et de la conductivité, pour des tablettes et cylindres comprimés. Les résultats des diverses méthodes concordent.

L'influence des traitements préalables subis par le solide a été mise en évidence et étudiée.

Echange des ions J'. Sur des particules rugueuses non recuites, l'échange, dû à la recristallisation, est limité aux couches superficielles. Une borne supérieure du coefficient de diffusion de J' dans AgJ hexagonal, à 20° C, a été déterminée et peut être exprimée par:

$$D_{J'} < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

La modification cubique chaude de AgJ échange quantitativement ses ions J'. Le coefficient de diffusion mesuré est:

$$D_{J'} = 4,8 \cdot 10^{-5} \exp. (-14500/RT).$$

*) Extrait de la thèse de M. POCHON, E.P.F., Zurich 1956.

On sait que les travaux de ZIMENS¹⁾, de PITTS²⁾ et de BERTHIER³⁾, entre autres, ont donné à la méthode des échanges isotopiques hétérogènes des bases théoriques qui font de celle-ci un intéressant moyen d'investigation de la structure des solides. Il est même possible, dans certaines conditions expérimentales favorables, de déterminer des coefficients de diffusion avec une précision satisfaisante; c'est ce qui a été tenté, dans le présent travail, avec l'iodure d'argent dont les modifications allotropiques font un sujet d'étude particulièrement attrayant.

Le comportement à l'échange de l'iodure d'argent a déjà fait l'objet d'observations expérimentales; mais celles-ci furent, pour la plupart, effectuées sur des produits fraîchement formés, et eurent plutôt le caractère qualitatif qu'il convient d'attribuer aux études de vieillissement des précipités^{4) à 9)}. Nous nous sommes efforcés, pour notre part, d'opérer avec des variétés aussi bien définies que possible, dont nous allons rappeler les caractéristiques essentielles avant de passer à la description de nos expériences.

Tableau I.

Les modifications allotropiques de AgJ.

Modification	α -AgJ	β -AgJ	γ -AgJ
Désignation	cubique chaud	hexagonal	cubique froid
Domaine de stabilité	de 147 à 555 ⁰ C	< 147 ⁰ C	< 147 ⁰ C
Type de réseau	—	wurtzite C_{6v}^4	blende T_d^2
<i>a</i>	5,034 A ⁰	4,59 A ⁰	6,49 A ⁰
<i>c</i>	—	7,53 A ⁰	—

Le tableau II et la fig. 1 rendent compte numériquement et graphiquement des résultats obtenus pour les différentes constantes de diffusion de l'argent et de l'iode.

L'iodure d'argent existe sous trois modifications allotropiques, dont les domaines de stabilité respectifs sont limités par un point de transition à la température de 146,6⁰ C. Tandis qu' α -AgJ est seul stable au-dessus de cette température, β -AgJ et γ -AgJ peuvent coexister indéfiniment au-dessous de celle-ci. Les potentiels thermodynamiques de ces deux modifications sont si voisins que l'on ne

Tableau II. Coefficients de diffusion mesurés pour Ag et J' sur les diverses modifications de AgJ.

Modification allotropique	Forme du solide	Dimensions du solide δ = épaisseur \bar{D} = diamètre moyen l = longueur	Temp. (°C)	D_{Ag} ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)	$D_{J'}$ ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)	Fig. 1 courbe N°	
Hexagonale (γ -AgJ)	paillettes crist. grains arrondis rugueux	$\delta = 8,1 \mu$; $14,7 \mu$; $16,0 \mu$ $\bar{D} = 98 \mu$; 212μ ; 280μ	20°	$\geq 0,5 \cdot 10^{-11}$			
			20°	$\geq 1 \cdot 10^{-11}$			
	grains arrondis, lissés et recuits	130 μ 126 μ 126 μ	20°	$\left. \begin{array}{l} 9,4 \cdot 10^{-12} \\ 9,4 \cdot 10^{-12} \\ 4,0 \cdot 10^{-11} \\ 1,3 \cdot 10^{-10} \\ 5,2 \cdot 10^{-10} \\ 9,8 \cdot 10^{-9} \end{array} \right\} 0,32 \cdot e^{-\frac{14200}{RT}}$			5
			81°				4
			140°				4
			20°				4
			81°				4
			140°				4
	tablettes comprimées	$\delta = 93,5 \mu$; 200μ ; 400μ 400 μ 400 μ	20°				4
			134,5°				4
cylindres comprimés	$l = 8 \text{ mm}$ 8 mm 12 mm 8 mm	20°				4	
		140°				4	
Cubique froide (β -AgJ)	grains arrondis, lissés	$\bar{D} = 127 \mu$	20°	$\left. \begin{array}{l} 2,4 \cdot 10^{-10} \\ 2,8 \cdot 10^{-9} \\ 1,3 \cdot 10^{-8} \end{array} \right\} 5 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{8500}{RT}}$			3
			140°				
Cubique chaude (α -AgJ)	grains arrondis, lissés et recuits	$\bar{D} = 132 \mu$	157°	$\left. \begin{array}{l} 1,2 \cdot 10^{-5} \\ 1,6 \cdot 10^{-5} \\ 1,7 \cdot 10^{-5} \end{array} \right\} 1,63 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{2230}{RT}}$	$\left. \begin{array}{l} 2,0 \cdot 10^{-12} \\ 4,1 \cdot 10^{-12} \\ 9,1 \cdot 10^{-12} \end{array} \right\} 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{14500}{RT}}$		2
			177°				
	197°					1	
	222°					1	
		$l = 8 \text{ mm}$					

* Valeur de TUBANDT, cf. ¹¹).

possède pas encore de données certaines sur leurs stabilités relatives. Nous n'avons nous-mêmes observé aucune transition d'une modification froide à l'autre au cours des réactions d'échange. On trouvera dans le tableau I les principaux renseignements concernant l'iodure d'argent.

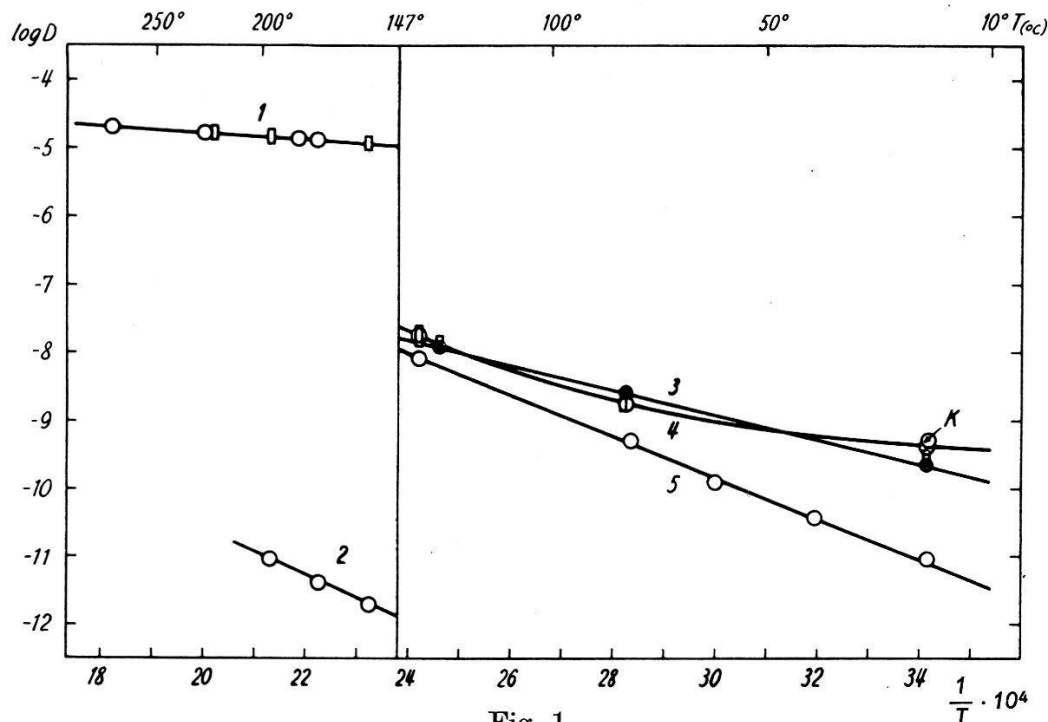


Fig. 1.

Log. des coefficients de diffusion de Ag^+ et J' dans AgJ en fonction de $1/T$.

- 1 Diffusion de Ag^+ dans $\alpha\text{-AgJ}$ (cylindres).
- 2 Diffusion de J' dans $\alpha\text{-AgJ}$ (particules arrondies, lissées et recuites).
- 3 Diffusion de Ag^+ dans $\gamma\text{-AgJ}$ (particules arrondies et lissées).
- 4 Diffusion de Ag^+ dans des tablettes et cylindres comprimés; K , point calculé à partir d'une mesure conductimétrique sur un cylindre comprimé.
- 5 Diffusion de Ag^+ dans $\beta\text{-AgJ}$ (particules arrondies, lissées et recuites).

Quelques traits caractéristiques des systèmes d'échange étudiés.

Rappelons qu'une réaction d'échange comprend trois processus (diffusion dans le liquide, réaction à la surface du solide, diffusion dans le solide) qui se déroulent simultanément, et que sa vitesse est gouvernée par le plus lent d'entre eux. Si l'un des deux premiers effets est déterminant, l'échange progresse comme une réaction du premier ordre, et l'on obtient des droites dont l'ordonnée à l'origine est égale à 0, en portant le log du quotient

$$\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$$

en fonction du temps porté en abscisse. A_t représente la radioactivité au temps t de la phase initialement marquée, A_0 et A_∞ les radioacti-

vités de la même phase au début et à la fin de la réaction. La constante cinétique d'échange est proportionnelle, dans ces deux premiers cas, à la surface spécifique du solide, c'est-à-dire inversement proportionnelle au diamètre des grains qui constituent ce dernier; elle dépend en outre du coefficient de diffusion de l'élément échangeant dans la solution et de sa concentration dans celle-ci, ainsi que des conditions d'agitation du système.

Si la vitesse de l'échange est limitée par la diffusion dans le solide, elle dépend du coefficient de diffusion D de l'élément échangeant dans ce dernier, et est inversement proportionnelle au carré du diamètre des grains qui le constituent. Sans entrer dans le détail des calculs (cf. 1) permettant la détermination de D à partir des grandeurs A_0 , A_t et A_∞ mesurées, nous nous bornerons à souligner ce qui suit: il suffit, pour déterminer D , de connaître A_0 , A_∞ , et une seule valeur, A_t , de la radioactivité de l'une des phases, mesurée au temps t . Mais si l'on dispose d'une série de mesures A_1 , A_2 ... A_i faites à des temps différents, les valeurs D_1 , D_2 ... D_i calculées à partir de celles-ci doivent, pour autant que l'échange s'effectue selon la loi prévue par la théorie, être toutes égales et ne pas dépendre du degré de progression de l'échange. Cette constance de D n'est pratiquement vérifiée qu'au prix de certaines précautions expérimentales: lorsque des facteurs tels que la recristallisation du solide ou la diffusion intercrystalline contribuent à l'échange, il se manifeste une variation systématique des valeurs calculées pour D . La recristallisation est généralement reconnaissable en ce qu'elle entraîne un échange restreint, qui cesse dès que le solide se trouve en équilibre de cristallisation avec la solution.

Il est plus difficile de mettre en évidence le rôle de la diffusion intercrystalline. Son intervention n'a pas été envisagée dans les travaux relatifs à la théorie des échanges isotopiques hétérogènes. Par contre, comme il a été publié quelques considérations théoriques sur ce phénomène de transport, en relation avec l'étude expérimentale de la diffusion dans des cylindres¹⁰), nous avons également appliqué cette technique, de façon à pouvoir comparer ses résultats avec ceux qui nous furent livrés par les réactions d'échange. Mentionnons brièvement l'une des différences essentielles permettant de distinguer entre la diffusion intercrystalline et la diffusion réticulaire: lorsque cette dernière domine, la concentration momentanée c de l'espèce diffusante dans un plan perpendiculaire à l'axe d'un cylindre est donnée, en fonction de la distance x de ce plan à celui dans lequel se trouvait initialement l'espèce en question, par une expression de la forme

$$c = A_1 \cdot e^{-B_1 \cdot x^2}$$

où la constante B_1 est égale à $\frac{1}{4}Dt$. La pente de la droite $\log c$ en fonction de x^2 , pour un temps donné, permet de calculer D .

FISCHER¹⁰⁾ a d'autre part montré sur la base d'un modèle simplifié que, dans le cas de la diffusion intercrystalline la distribution spatiale de la substance diffusante obéit à la loi suivante :

$$c = A_2 \cdot e^{-B_2 \cdot x}$$

On obtient cette fois-ci une droite en représentant $\log c$ en fonction de x .

Mesures de la cinétique d'échange de Ag⁺ entre AgJ solide et AgNO₃ en solution.

Etant donné la structure de AgI, on pouvait prévoir un échange de l'argent, sinon exclusif, du moins considérablement plus élevé que celui de l'iode, le processus devant être le plus rapide dans le cas de la modification cubique chaude. C'est ce que nous avons observé d'une manière générale, avec des particularités de comportement dont la description suit.

I. Modification hexagonale.

1. Solide sous forme de paillettes cristallines.

Trois fractions de paillettes préparées par recristallisation, d'épaisseurs moyennes différentes, ont été soumises à l'échange à la température de 20° C. Les nombreuses valeurs calculées pour le coefficient de diffusion D à partir des radioactivités A_t mesurées pour un même produit à des temps différents, ne sont pas égales ; les écarts ne sont pas répartis statistiquement autour d'une moyenne : au fur et à mesure que s'accomplit la réaction d'échange, on obtient pour D des valeurs de plus en plus petites. Cet effet est reproductible ; il n'est pas supprimé, par exemple, si le solide a déjà été en contact avec une solution d'ions Ag⁺ non marqués avant l'addition du traceur.

Les pailletes cristallines, dont le diamètre est environ 10 fois plus grand que l'épaisseur, ne se laissent pas trier, par tamisage, en fonction de celle-ci, qui est justement déterminante pour le calcul de D . Comme, pour obtenir des résultats quantitatifs précis, il faut disposer de fractions de particules bien définies, dont les dimensions ne s'écartent pas trop de la valeur moyenne, nous avons préparé des grains de forme aussi voisine de la sphère que possible.

2. Solide sous forme de particules arrondies.

Ces particules, d'un diamètre de 100 à 300 μ , ont été préparées à partir d'un produit fondu, puis concassé et meulé dans un cyclone à paroi tapissée de papier d'émeri¹²); très rugueuses après le meu-



Photo 1.

Grains obtenus simplement par broyage.

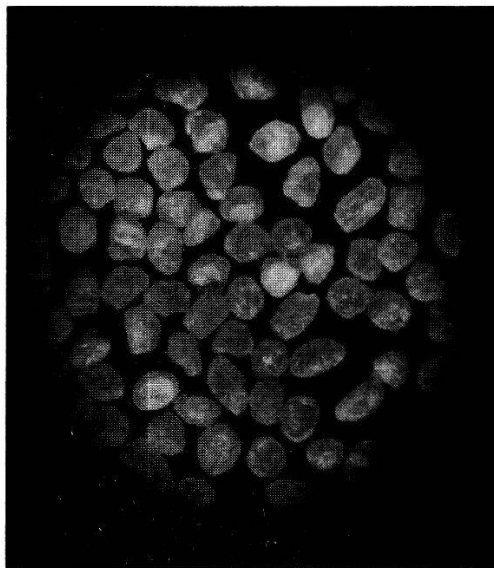


Photo 2.

Grains meulés.

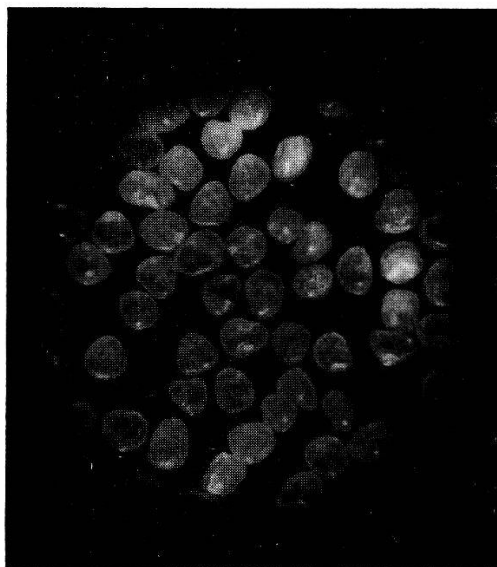


Photo 3.

Grains lissés, diamètre moyen $\bar{D} = 260 \mu$.

lage, elles devinrent lisses et brillantes à la suite d'une agitation prolongée dans des solutions de nitrate d'argent ou d'iodure de potassium, à des températures allant de 80 à 140° C (photo 1, 2, 3).

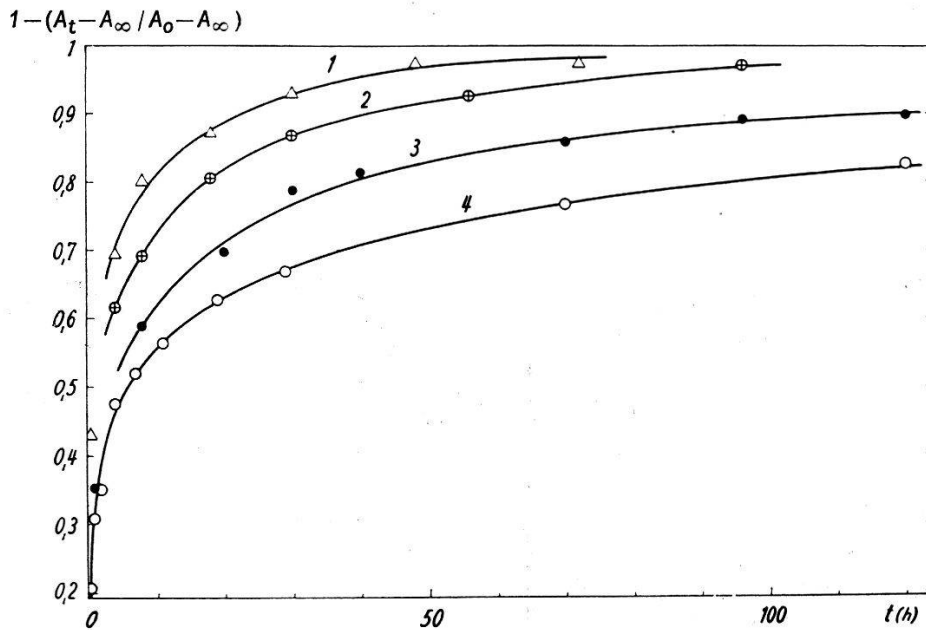


Fig. 2.

Cinétique d'échange AgJ/Ag*, à 20° C (β -AgJ, grains arrondis rugueux).

1 Diamètre moyen $\bar{D} = 98 \mu$

3 Diamètre moyen $\bar{D} = 212 \mu$

2 Diamètre moyen $\bar{D} = 130 \mu$

4 Diamètre moyen $\bar{D} = 280 \mu$

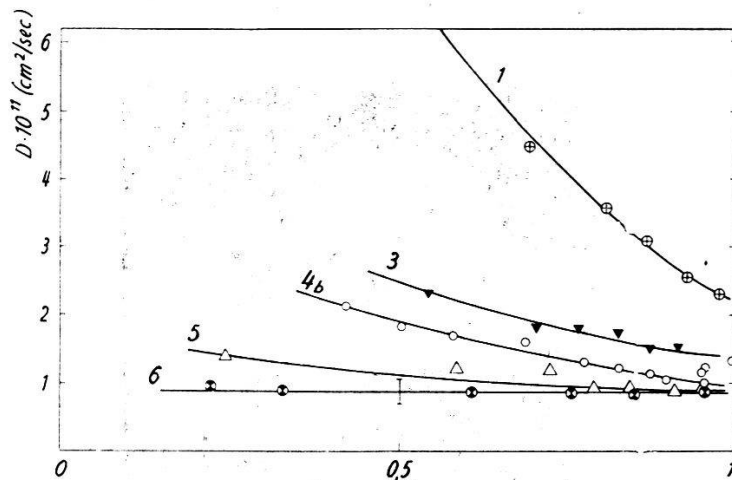


Fig. 3.

Coefficients de diffusion de Ag* dans β -AgJ, en fonction du degré de réaction d'échange, $\alpha = (A_0 - A_t) / (A_0 - A_\infty)$, pour des particules arrondies ayant subi divers traitements.

1 Grains rugueux, $\bar{D} = 126,5 \mu$.

3 Grains lissés 12 jours dans AgNO₃ à 80° C, $\bar{D} = 139 \mu$.

4b Grains lissés 13 jours dans KJ à 140° C, $\bar{D} = 140 \mu$.

5 Grains lissés 30 jours dans KJ à 140° C, $\bar{D} = 148 \mu$.

6 Grains lissés, puis recuits à 350° C, $\bar{D} = 148 \mu$.

I = dispersion de \bar{D} correspondant à une dispersion d' α de $\pm 1,5\%$.

La vitesse d'échange de particules rugueuses soigneusement fractionnées par tamisage est déterminée par la diffusion dans le solide: elle est indépendante de la concentration de la solution et proportionnelle au carré des diamètres moyens (fig. 2); cependant, ici aussi, les valeurs de D varient systématiquement en fonction du temps d'échange (fig. 3, courbe 1); cet effet dépend fortement des traitements préalables subis par le solide (fig. 3, courbes 1 à 6). La courbe 6 de la fig. 3 montre que, pour des particules lissées et recuites, l'échange s'effectue selon la loi prévue par la théorie.

Sur de telles particules, d'un diamètre moyen $\bar{D} = 277 \mu$, la cinétique d'échange a été mesurée à 20, 40, 60, 80 et 140° C (fig. 1, droite 5). Il s'en suit, pour l'énergie d'activation du processus de diffusion de Ag^+ dans AgJ hexagonal, une valeur de:

$$E = 14200 \pm 200 \text{ cal/mole}$$

d'où

$$D = 0,32 \exp(-14200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

3. Solide sous forme de tablettes comprimées.

Les tablettes ont été fabriquées en comprimant une fine poudre de AgJ dans des formes cylindriques d'un diamètre de 4,8 ou 8 mm. Le diamètre moyen des particules constituant la poudre était inférieur à 3μ . La pression appliquée était de 7500 kg/cm^2 ; deux séries de tablettes comprimées à 5000 et à 10000 kg/cm^2 ont échangé avec la même vitesse. Jusqu'à 0,2 mm d'épaisseur, les tablettes étaient transparentes à tel point qu'on pouvait lire un texte fin à travers celles-ci.

La période de la réaction d'échange ne dépend pas de la concentration des ions Ag^+ dans la solution; elle est proportionnelle au carré des épaisseurs des tablettes. Dans ce cas aussi, la cinétique est gouvernée par le processus de diffusion dans le solide. La représentation graphique de $\log D$ en fonction de $1/T$ donne une courbe (cercles de la courbe 2, fig. 1): les valeurs absolues des coefficients de diffusion mesurés sur ces tablettes sont nettement plus élevées que pour les particules décrites précédemment. La perturbation réticulaire du solide a une influence d'autant plus prononcée sur la mobilité des ions Ag^+ que la température est plus basse.

Fait intéressant, sur des tablettes recuites à 400° C, on a mesuré à 20° C un coefficient de diffusion égal à $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$, c'est-à-dire 15 fois plus faible.

Nous pensons que le comportement particulier de l'iodure d'argent, tel qu'il est mis en évidence par l'allure caractéristique des

courbes de la fig. 3, constitue un indice important du degré de perturbation élevé du réseau de cette substance, avec une distribution continue de l'énergie d'activation de diffusion à partir d'une limite supérieure correspondant à un réseau non perturbé.

4. Autodiffusion de Ag⁺ et conductivité dans des cylindres de AgJ.

Pour les raisons expliquées plus haut, nous avons aussi étudié l'autodiffusion de Ag⁺ dans des cylindres de AgJ comprimé.

Deux cylindres (diamètre 4,8 mm, longueur 12 mm, épaisseur de la couche marquée 0,10 mm) ont été chauffés pendant 142 h et

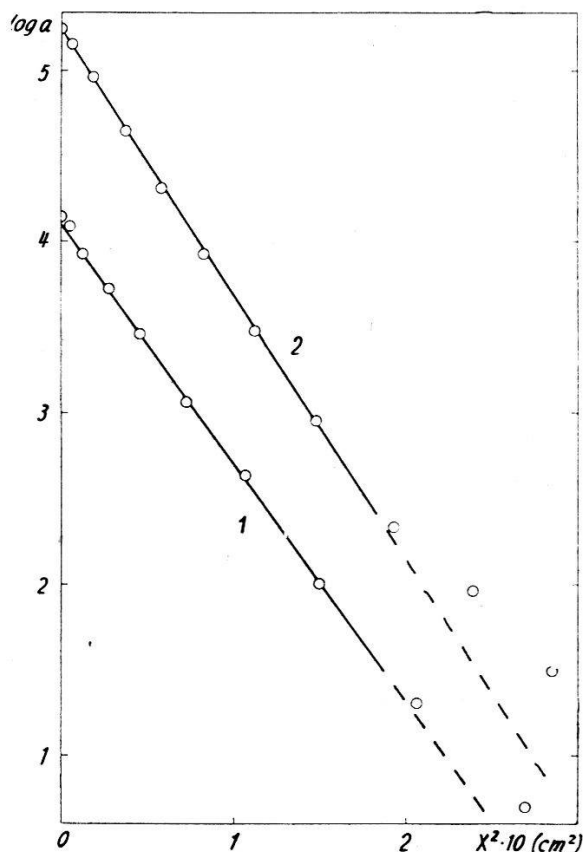


Fig. 4.

Autodiffusion de Ag⁺ dans des cylindres de AgJ comprimé. Log de l'activité spécifique en fonction du carré de la distance à l'extrémité marquée.

1 143 h à 134,5⁰ C.

2 136,5 h à 134,5⁰ C.

136,5 h à 134,5⁰ C, puis découpés en tranches d'environ 0,5 mm d'épaisseur, dont l'activité a été mesurée. La fig. 4 montre que la migration de l'argent radioactif obéit aux lois de la diffusion réticulaire; on calcule pour D :

$$1,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

$$1,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$

Pour expliquer ce résultat, on doit admettre que la mobilité des ions Ag^+ est du même ordre de grandeur dans les zones perturbées que dans le reste du réseau de AgJ ; ou que l'ensemble du réseau est complètement perturbé, probablement par suite de la compression.

Les résultats des mesures de D effectuées à 20, 80 et 140° C au moyen de la technique des cylindres concordent exactement avec ceux obtenus par la méthode des échanges hétérogènes sur les tablettes comprimées (fig. 1, courbe 4, rectangles; la longueur des rectangles représente les écarts maxima observés pour chaque point sur les huit couches de deux cylindres).

Par ailleurs, nous avons mesuré, à 20° C, sur un cylindre comprimé, une conductivité:

$$K = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne pour le coefficient de diffusion:

$$D = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Cette valeur, point K de la fig. 1, correspond d'une façon satisfaisante aux valeurs trouvées par les méthodes d'échange sur les tablettes et d'autodiffusion dans les cylindres.

II. Modification cubique froide.

Solide sous forme de particules arrondies.

Les grains de cette modification ont été obtenus à partir d'un produit fondu, par concassage prolongé dans un moulin à billes, suivi d'un lissage. L'étude de la diffraction des rayons X révéla qu'ils étaient cubiques polycristallins.

La diffusion de Ag^+ , mesurée par la méthode des échanges sur des particules de diamètre moyen $\bar{D} = 127 \mu$, s'est avérée plus rapide que dans des particules de la modification hexagonale; l'énergie d'activation est moindre (fig. 1, droite 3):

$$E = 8500 \pm 200 \text{ cal/mole.}$$

III. Modification cubique chaude.

1. Autodiffusion de Ag^+ dans des cylindres.

Les résultats des mesures effectuées à 157, 197 et 222° C sur des cylindres de la modification cubique chaude sont représentés par les rectangles de la droite 1, fig. 1. Les cercles sur la même droite ont trait aux coefficients de diffusion calculés par TUBANDT¹¹⁾ à

partir de mesures conductimétriques effectuées sur un solide préalablement fondu. L'accord des résultats obtenus par les deux techniques est excellent. L'énergie d'activation publiée par TUBANDT est :

$$E = 2230 \text{ cal/mole.}$$

2. Vitesse d'échange des ions Ag^+ dans le cas où le solide est constitué par des particules arrondies.

Une mesure de la cinétique d'échange à $157^{\circ}C$, c'est-à-dire au-dessus du point de transformation hexagonal/cubique chaud, sur des particules lissées et recuites, donne une droite passant par l'origine pour la représentation graphique de $\log(A_t - A_{\infty})/(A_0 - A_{\infty})$

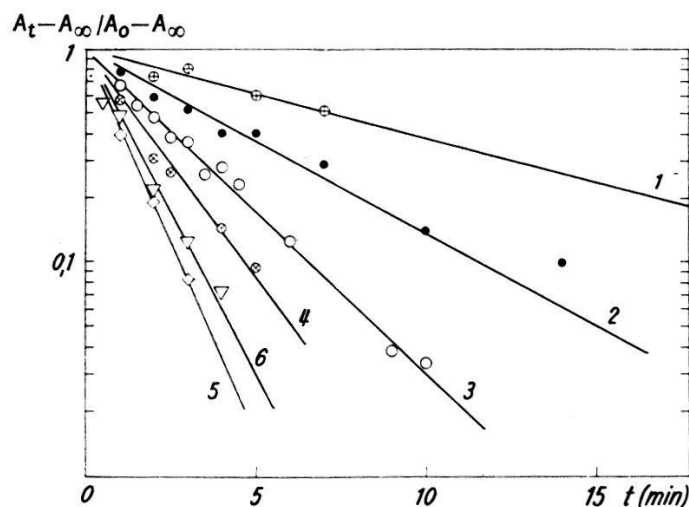


Fig. 5.

Cinétique d'échange $\alpha\text{-AgJ}/Ag^+$ à $157^{\circ}C$. Particules arrondies, lissées et recuites.
Concentration de Ag^+ dans la solution :

1	$2,77 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	4	$16,65 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)
2	$4,16 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	5	$33,3 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)
3	$8,32 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 272 \mu$)	6	$8,32 \cdot 10^{-6} \text{ M/cm}^3$ ($\bar{D} = 132 \mu$)

en fonction de t (fig. 5, droite 3). Ce résultat signifie que ce n'est pas la diffusion dans le solide qui détermine la vitesse de réaction. Il est explicable par le fait que, selon TUBANDT¹¹), les ions Ag^+ sont environ 4000 fois plus mobiles dans la modification chaude de AgJ que dans la modification froide; ils se déplacent aussi rapidement dans $\alpha\text{-AgJ}$ que dans une solution aqueuse.

Pour obtenir une confirmation de ce que la diffusion dans le solide n'est pas le processus déterminant la vitesse de réaction, nous avons fait varier la concentration des ions Ag^+ dans la solution, et la dimension des particules. Nous avons observé que la vitesse de la réaction dépendait effectivement de la concentration (fig. 5,

droites 1 à 5), et que la période était directement proportionnelle au diamètre moyen des particules (fig. 5, droites 3 et 6).

Il se peut que la vitesse de la réaction soit déterminée soit par la diffusion des ions Ag^+ dans la pellicule de liquide qui adhère au solide (couche de Nernst), soit par la réaction d'échange proprement dite à la surface du solide. Pour trancher entre ces deux possibilités, il faudrait connaître ou mesurer l'épaisseur de la couche de Nernst dans les conditions de l'expérience d'échange; en effet, dans l'un et l'autre cas, un changement de la concentration de la solution influence la vitesse de la réaction dans le même sens et ne permet pas de faire la distinction entre les deux processus.

De mesures effectuées à 157, 197 et 222° C, il résulte une énergie d'activation:

$$E = 4700 \pm 2000 \text{ cal/mole.}$$

L'imprécision provient des temps de réaction très courts et de la difficulté de refroidir et d'ouvrir rapidement des tubes de verre contenant une solution aqueuse sous pression.

Mesures de la cinétique d'échange de J' entre AgJ solide et KJ en solution.

Les structures des trois modifications de l'iodure d'argent sont constituées par des assemblages fixes d'ions J' dont la mobilité, à en juger par les mesures conductimétriques, est très faible, tandis que les ions Ag^+ , plus petits, se déplacent facilement dans les interstices du réseau. Nous avons tiré parti du manque de mobilité des ions J' pour déterminer, par une mesure de la cinétique d'échange de l'iodure d'argent avec une solution d'iodure de potassium marquée, la contribution à l'échange de la recristallisation ou du réarrangement des zones perturbées.

1. Modification hexagonale.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que, dans de l'iodure d'argent dont les imperfections susceptibles d'augmenter la mobilité des ions ont été éliminées, la diffusion de J' est si lente qu'elle n'intervient pas dans la mesure de l'échange.

Effectivement, sur des particules de modification hexagonale, lissées et recuites, d'un diamètre moyen de 132 μ , nous n'avons observé aucun échange à 20° C après 140 h. Cette expérience permet d'assigner au coefficient de diffusion de J' dans AgJ hexagonal une borne supérieure:

$$D < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Avec des grains non recuits, l'échange ne dépasse pas une certaine limite dont la valeur dépend du traitement préalable subi par le solide, de l'état de sa surface, et de la température :

A 20° C, sur des grains rugueux, l'échange affecte 1,5 % du solide soit environ un millier de couches atomiques.

A 140° C, pas moins de 12 % du solide sont susceptibles d'échanger (fig. 6, courbe 2).

Sur des grains lissés dans une solution d'iodure de potassium à 140° C, l'échange est nul à 20° C ; à 80° et à 140° C, il n'affecte que le 1,8 % du solide (fig. 6, courbe 4).

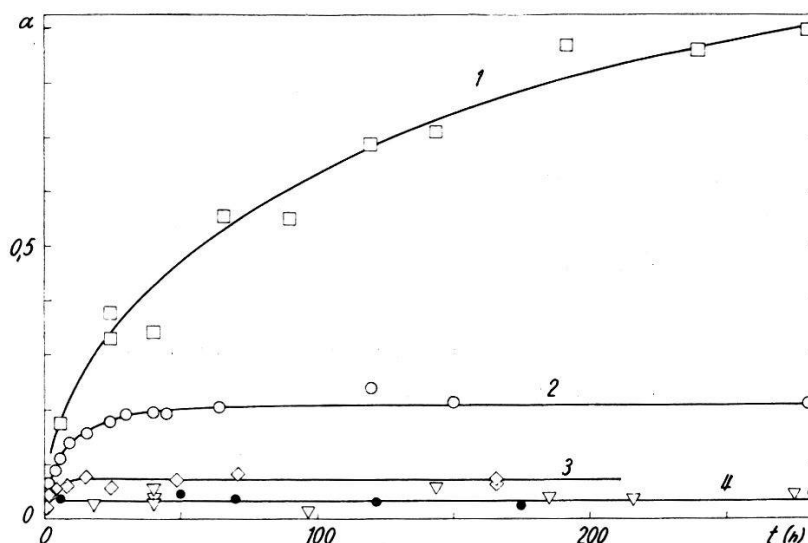


Fig. 6.

Cinétique d'échange de J' entre des grains arrondis de AgJ et une solution marquée de KJ.

- 1 γ -AgJ, $\bar{D} = 127 \mu$, $T = 140^\circ \text{C}$.
- 2 β -AgJ, grains rugueux, $\bar{D} = 126 \mu$, $T = 140^\circ \text{C}$.
- 3 β -AgJ, grains rugueux, $\bar{D} = 126 \mu$, $T = 81^\circ \text{C}$.
- 4 β -AgJ, grains lissés, $\bar{D} = 132 \mu$, cercles : $T = 80^\circ \text{C}$; triangles : $T = 140^\circ \text{C}$.

Ces résultats montrent que l'échange par recristallisation est très restreint, et n'est pratiquement pas responsable de l'allure caractéristique des courbes de la fig. 3.

II. Modification cubique froide.

La modification cubique froide échange très lentement ses ions J' à 140° C (fig. 8, courbe 1). Malheureusement, pour une raison qui nous échappe, la dispersion des valeurs obtenues pour α atteint $\pm 5\%$. Il semble que l'échange soit dû à la recristallisation. Cependant, la diffraction des rayons X ne révèle aucun changement de modification cristalline.

Si l'on admet que la diffusion dans le solide détermine la vitesse de réaction, on calcule pour le coefficient de diffusion de J' dans AgJ cubique froid, à 140° C:

$$D \approx 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

III. Modification cubique chaude.

La modification cubique chaude échange ses ions J' ; les particules utilisées pour ces mesures, effectuées à 157, 177 et 197° C étaient hexagonales à la température du laboratoire, lissées et recuites. Le coefficient de diffusion calculable à partir des valeurs mesurées est donné par l'expression:

$$D = 4,8 \cdot 10^{-5} \exp(-14500/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Il n'avait pas été possible jusqu'ici de mettre en évidence par une autre méthode, — notamment par des mesures conductimétriques — cette mobilité des ions J' dans α -AgJ, mobilité qui est à 150° C environ 10^7 fois moindre que celle des ions Ag.

Technique expérimentale.

Le volume de solution utilisée pour chaque essai était en général de 5 cm³. La concentration des ions Ag⁺ ou J' , qui varia, selon les séries d'essais, de 3 à 32 mM/L, fut déterminée par gravimétrie de AgJ. Le solide fut pesé à 1⁰/₁₀₀ près. Les quantités d'ions échangeants en présence dans les deux phases étaient égales.

Les modifications froides de AgJ ont été déterminées soit par observation microscopique en lumière polarisée, soit par l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus par la méthode de Debye-Scherrer. Les dimensions des particules solides ont été déterminées par des mesures statistiques à l'aide d'un microscope à oculaire micrométrique.

Les essais à la température ambiante ont été faits dans des fioles coniques à bouchon rodé. L'étanchéité absolue a été obtenue par graphitage des surfaces rodées. Les fioles étaient fixées à un dispositif d'agitation tournant dans une cuve-thermostat remplie d'eau, dont la température était contrôlée à $\pm 0,1^{\circ}$ C près.

Les essais à des températures au-dessus de 30° C ont été faits dans des tubes de verre Pyrex scellés au vide, et agités dans une étuve thermostatée.

Les radioindicateurs utilisés étaient Ag¹¹⁰ et J¹³¹. Pour la mesure de leur activité, les solutions étaient pipetées dans des cuvettes

de verre cylindriques, d'une contenance de 20 cm³, pouvant s'enfiler sur un tube de Geiger-Müller à rayons γ disposé verticalement. Il a été tenu compte des corrections habituelles pour l'effet de fond, les pertes dues à l'inertie du compteur, et la décroissance de la radioactivité. L'erreur statistique probable des mesures était inférieure à 0,5%.

Nous remercions vivement Monsieur le Prof. SCHERRER dont l'appui bienveillant nous a permis de réaliser ce travail.

Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

Bibliographie.

- 1) K. E. ZIMENS, Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi **20A**, n^o 18 (1945); **21A**, n^o 16 et 17 (1946); **23A**, n^o 16 (1946).
- 2) E. PITTS, J. Chem. Phys. **22**, 56 (1954).
- 3) G. BERTHIER, J. Chim. phys. **49**, 527 (1952).
- 4) A. LANGER, J. Chem. Phys. **10**, 321 (1942) et **11**, 11 (1943).
- 5) G. K. SCHWEITZER, J. W. NEHLS, J. Phys. Coll. Chem. **55**, 215 (1951).
- 6) R. AUSSÉDAT, G. KAYAS et P. SÜE, Bull. Soc. chim. France, 848 (1950).
- 7) J. M. KOLTHOFF, A. S. O'BRIEN, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3409 (1939); J. Chem. Phys. **7**, 401 (1939); J. M. KOLTHOFF, H. C. YUTZY, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1634 (1937).
- 8) A. POLESSITSKY, Compt. rend. acad. sci. URSS. **24**, 668 (1939), **28**. 441 (1940) et **45**, 238 (1944).
- 9) A. N. MURIN, Doklady Akad. Na uk SSSR. **74**, 65 (1950).
- 10) J. C. FISHER, J. Appl. Phys. **22**, 74 (1951).
- 11) C. TUBANDT, E. LORENTZ, Z. phys. Chem. **87**, 513 (1914); C. TUBANDT, H. REINHOLD, W. JOST, Z. anorg. Chem. **177**, 253 (1928).
- 12) P. JORDAN, Comptes rendus du 3^e symposium sur la réactivité des solides. Madrid 1956, Thèse d'habilitation, EPF, Zurich 1956.