

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БОРНО-СЕРЕБРЯНЫХ СТЕКОЛ

Б. И. Маркин

Научно-исследовательский химический институт при Ленинградском Государственном университете

1. В течение последних лет Р. А. Мюллером и мной было проведено систематическое изучение движения ионов щелочных и щелочно-земельных металлов в борных стеклах [1, 2]. Нами были исследованы электропроводности боратов металлов первой главной группы элементов периодической системы.

Из числа наиболее легко получаемых стеклообразных боратов металлов второй главной группы элементов периодической системы были выбраны для изучения электропроводности бораты бария, а из числа легко получаемых боратов металлов второй побочной группы элементов — бораты цинка.

Эти исследования несколько углубили и расширили представления о движении ионов металлов в твердых стеклообразных системах.

Основным результатом исследования электропроводности бинарных щелочных борных стекол ($\text{Me}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$) является установление ряда подвижностей ионов щелочных металлов в стеклах:

$$U_{\text{Li}^+} > U_{\text{Na}^+} > U_{\text{K}^+} > U_{\text{Rb}^+},$$

а также установление резкого возрастания электропроводности в области концентраций, 2,5—3 моля Me_2O на литр стекла.

Исследование электропроводности бинарных систем бариевых и цинковых борных стекол показало, что ионы бария и цинка действительно движутся в стекле, хотя их подвижность и снижена значительно относительно подвижности ионов щелочных металлов.

Также были исследованы более сложные трехкомпонентные стеклообразные борно-щелочные системы [3]. Полученные данные электропроводности для этих систем показали, что электропроводенном эквивалентном замещении одного щелочного окисла другим имеют глубокий минимум. В первом приближении электропроводность сложного стекла, содержащего два основных окисла, равна сумме электропроводностей двух простых стекол, содержащих по одному щелочному окислу при тех же молярных концентрациях щелочей, что и в сложном стекле.

Изучение электропроводности тройных систем барий-натровых боратов показало, что окись бария сильно снижает подвижность ионов натрия.

После исследования движения в стеклах ионов металлов главных первых двух групп периодической системы представляло большой интерес исследование движения ионов металлов первой побочной группы.

Для этой цели нами были выбраны стеклообразные бораты серебра, которые удалось получить в довольно широкой области концентраций окиси серебра (от 10 до 60 вес. % Ag_2O).

2. Для приготовления серебряных борных стекол мы пользовались азотно-кислым серебром и очищенной трехкратной перекристаллизацией русской борной кислотой.

Сплавление навесок, перемешанных обычным путем, не давало однородного стекла и приводило к восстановлению серебра до металла. Такая расплавленная масса в случае высоких концентраций, серебра содержала в себе много вкрапленных капель темнубурого цвета, обогащенных окисью серебра относительно остальной массы стекла. При изготовлении из такого расплава образцов, в последних можно было отметить неоднородности, причем бурные вкрапления при охлаждении меняли свой цвет и становились желтыми.

Для получения однородного стекла взятые навески азотнокислого серебра и борной кислоты перед плавкой растворялись в воде. Раствор затем выпаривался. Этой операцией мы добивались тщательного молекулярного перемешивания борной кислоты и азотнокислого серебра.

Плавка стекол после смещения навесок в растворе проходила нормально, вся расплавленная масса стекла была однородной. Нужно отметить, что расплавленная масса серебряных борных стекол при любом содержании серебра имеет опалесценцию, которая пропадает по охлаждении расплава.

Серебряные стекла, содержащие до 25—30% Ag_2O , бесцветны, но стекла, имеющие больше 30% Ag_2O , окрашены в твердом состоянии в слабожелтый цвет, который у стекол, содержащих 60% Ag_2O , переходит в яркооранжевый. Независимо от состава, серебряные стекла после затвердевания и охлаждения покрываются тончайшей пленкой металлического серебра. У стекол, богатых окисью серебра, эта пленка покрывает образцы плотным, непрозрачным металлическим зеркалом.

Явление восстановления серебра на поверхности борных серебряных стекол представляет чрезвычайно большой интерес и требует специального исследования и потому в настоящей статье не рассматривается.

Плавка серебряных стекол проводилась нами в тиглях Розе. Благодаря предварительному смещению борной кислоты и азотнокислого серебра в растворе, перемешивания расплава в течение плавки можно было не производить. Таким способом нам удалось приготовить стекла от 10 до 60 вес. % окиси серебра. Сделанные нами попытки приготовить стекла с содержанием больше 60% Ag_2O не привели к успешным результатам. Во время плавки часть серебра восстанавливалась до металла и оседала на дно тигля в виде мелких капель.

Наши наблюдения хорошо согласуются с данными Фохе [4], который также указывает на то, что выше 61% Ag_2O стеклообразные бораты серебра получить не удастся и что избыточное серебро в данном случае выделяется в виде металла.

Приготовленные нами образцы стекол отжигались в муфельной печи, в которой температура с 400—450° падала до комнатной температуры в течение 9—10 час. После отжига первая и последняя порции стекла отбирались для анализа. Стекла анализировались по способу Volhard [5]. Навеска стекла растворялась в воде. К полученному раствору добавлялось 2—3 мл крепкой азотной кислоты, и проба титровалась раствором роданистого калия в присутствии железосаммиачных квасцов.

ТАБЛИЦА 1

№№ стекол	Вес. % Ag_2O	δ	М	— lg α		$T_{\text{кр.}}$	А		В	
				230 °С	300 °С		Нижне $T_{\text{кр.}}$	Выше $T_{\text{кр.}}$	Нижне $T_{\text{кр.}}$	Выше $T_{\text{кр.}}$
145	9.90 ± 0.04	2.06	0.88	12.20	10.50	283° С	19550	29900	9.26	27.95
146	15.08 ± 0.00	2.18	1.42	11.65	10.10	283	17950	33300	7.42	31.3
147	19.87 ± 0.01	2.31	1.98	11.15	9.80	283	17000	27140	6.82	24.8
148	25.44 ± 0.08	2.48	2.72	10.55	9.40	—	16100	—	6.55	—
149	31.56	2.66	3.63	9.50	8.50	—	14980	—	5.72	—
150	41.74 ± 0.04	3.05	5.49	7.50	6.70	—	12075	—	5.68	—
151	51.00 ± 0.17	3.51	7.73	(6.55)	(6.10)	—	(6210)	—	(—3.15)	—
153	57.27	3.87	9.58	(6.60)	(6.00)	—	(8790)	—	(—1.59)	—
155	39.92 ± 0.05	3.02	5.20	(8.80)	(8.00)	—	—	—	—	—
158	57.35	3.99	9.87	(6.25)	(5.75)	—	(6900)	—	(—1.15)	—

Примечание. Цифры в скобках даны для стекол, электропроводность которых была измерена с патровой бурой.

Результаты анализов даны в табл. 1 в графе „вес. % Ag_2O “, откуда видно, что полученные нами образцы стекол были достаточно химически однородны. В этой же таблице приведены вычисленные нами молярные концентрации окиси серебра в молях Ag_2O на литр стекла (М). Необходимые для вычисления этой величины удельные веса стекол определялись нами гидростатическим методом [6]. Погрешность этих данных не превышала 1%. Данные удельных весов приведены в табл. 1 в графе „ δ “ и, кроме того, воспроизведены на рис. 1, где по оси абсцисс

отложена величина M , а по оси ординат δ . Из рисунка видно, что удельный вес серебряных стекол меняется линейно, относительно молярного содержания серебра.

3. Электропроводность стекол измерялась электрометрическим методом, который разработали Шукарев и Мюллер [7].

В виду хорошей проводимости серебряных стекол сопротивление образцов измерялось методом сравнения. Температура постепенно менялась и измерялась термопарой, отградуированной с поправкой на ее сопротивление.

Электродами при измерении сопротивлений образцов стекол № 145—150 служила амальгама серебра.

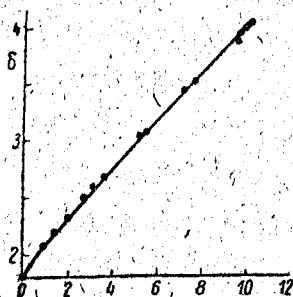


Рис. 1.

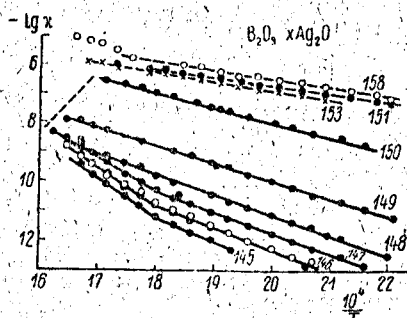


Рис. 2.

4. Полученные экспериментальные данные зависимости электропроводности от температуры даны на рис. 2, где на оси абсцисс отложена величина, обратная абсолютной температуре, а на оси ординат — отрицательный логарифм электропроводности. Из приведенного рисунка видно, что у стекол № 145, 146, 147 прямые $\lg \kappa = -\frac{A}{T} + B$ имеют изломы, расположенные в области температуры 280° , лежащей, очевидно, в критической области температур. Значения логарифмов удельных электропроводностей при 250 и 300° приведены в табл. 1. Значения коэффициентов A и B , пересчитанные на натуральные логарифмы, приведены в табл. 1, причем для первых трех стекол они даны для температур ниже и выше излома прямых.

При высоких температурах у стекол (в частности у стекла № 146) была отмечена аномально повышенная электропроводность. Были произведены повторные измерения электропроводности другого образца стекла № 146, на края которого был нанесен бакелитовый лак в виде кольца.

Полученные таким образом данные с бакелитовым кольцом для стекла № 146 нанесены на рис. 2 белыми кружками. Из рисунка видно, что данные, полученные без бакелитового кольца и с кольцом, совпали и легли на одни и те же общие прямые, причем точки излома прямых в обоих опытах также совпали.

Это, повидимому, указывает на отсутствие влияния поверхностной проводимости на излом прямых.

При измерении электропроводности стекол № 151 и 153 (вес. % $\text{Ag}_2\text{O} > 40$) с электродами из амальгамы серебра нами было обнаружено совершенно новое, ненаблюдаемое нами ранее ни в одной системе стекол явление, требующее специального рассмотрения, к которому мы сейчас и обратимся.

5. Измеряя электропроводность стекла № 150 (40 вес. % окиси серебра) с электродами из амальгамы серебра, мы заметили, что при высоких температурах проводимость этого стекла весьма неустойчива. Нить электрометра начала дрожать, иногда совсем пропадала из поля зрения. Потенциал аккумуляторной батареи в это время также неустойчив и сильно колеблется. Аналогичное явление нами было замечено ранее при измерении проводимости щелочных

борных стекол с большим содержанием окиси металла [1]. Образец серебряного стекла № 150 после опыта под электродами имел темный, непрозрачный вид, причем после излома образца в объеме стекла можно было видеть на-глаз вкрапления металла. Попытка измерить проводимость стекла, содержащего 50% окиси серебра (№ 151) с электродами из амальгамы серебра, была безуспешной, так как уже при низких температурах нить электрометра и потенциал батареи были неустойчивы, что не давало возможности измерять проводимость. Оказалось, что после наложения потенциала на стекло в объеме стекла прорастают металлические нити — дендриты, которые замыкают анод и катод накоротко. Дрожание и неустойчивость нити электрометра и потенциала батареи, повидимому, нужно было приписать замыканию анода и катода металлическими нитями и дальнейшим их обрывом вследствие прохождения по ним повышенного электрического тока. Образцы таких стекол были настолько пронизаны металлическими нитями, что нам удавалось через такое стекло пропускать ток 0.5—0.7 А.

Из изложенного очевидно, что через стекло прорастали дендриты и проводимость стекла становилась электронной. Как и следовало ожидать, при этом наблюдалось характерное для электронных проводников отрицательное значение температурного коэффициента. Ниже приводятся данные удельной электропроводности для образца стекла № 151, содержавшего 51% окиси серебра. Electroды были из серебряной амальгамы.

$t^{\circ}C$	$\times 10^4$
20	1.78
180	1.78
200	1.78
264	1.59
320	1.35

Интересно отметить, что проводимость стекла, в котором уже образовались дендриты, не зависит от времени пропускания через такое стекло электрического тока. Нами был взят образец стекла № 151, уже имеющий дендриты, и мы пропускали через него ток при платиновых электродах при комнатной температуре.

При этом получены следующие результаты:

Время пропускания тока t мин.	$\times 10^{12}$
0	2.40
7	2.40
15	2.24
30	2.24
60	2.24

Эти данные показывают, что время пропускания тока не оказывает влияния на сопротивление стекла, имеющего дендриты.

Следует отметить, что дендриты образуются не только при электродах из амальгамы серебра, но и при электродах из пластинок серебра и платины. Подвергнутый электролизу образец стекла № 151 с электродами из серебряной пластинки через некоторое время был весь пронизан металлическими нитями, видимыми простым глазом.

Взятый для опыта с платиновыми электродами свежий образец стекла № 152 показал обычную для стекол поляризацию, но в то же время по истечении некоторого времени стало заметным образование металлических нитей в объеме стекла. Нить электрометра дрожала и сопротивление стекла было неустойчивым. Эти опыты представлены на рис. 3, где по оси абсцисс отложено время пропускания тока в минутах, а по оси ординат — удельная электропроводность. Время появления дендритов отмечено вертикальной пунктирной линией. В области, лежащей справа от пунктира, наблюдается образование дендритов, и полученные данные электропроводностей, отложенные на кривой, являются нижним пределом проводимости. Эти данные получены нами при 255° .

С целью выяснения влияния электродов на проводимость стекла нами была измерена электропроводность при электродах из серебряных пластин у стекла, в котором мы не наблюдали образования дендритов. На рис. 4 представлены результаты измерений электропроводности образца стекла № 149а (белые кружки), полученные с электродами из серебряных пластин. Здесь же для сравнения нанесена прямая, полученная нами с амальгамовыми электродами (№ 149). Из рисунка видно, что электропроводность, полученная при электродах из пластин серебра, довольно сильно снижена, но одновременно нужно заметить, что проводимость в данном случае по мере пропускания тока не была постоянной, а постепенно повышалась. На рис. 5 дана кривая возрастания электропроводности стекла № 149а, в зависимости от времени пропускания тока при 290°. Из рисунка видно, что электропроводность по истечении полутора часов установилась и во времени почти не менялась. Полученные данные до пропускания тока отмечены на рис. 4 белыми кружками, а данные, полученные после пропускания тока, нанесены на

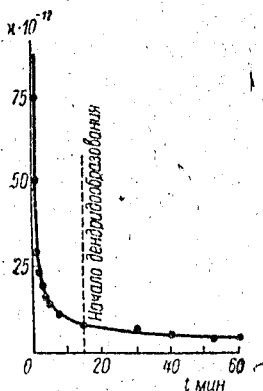


Рис. 3.

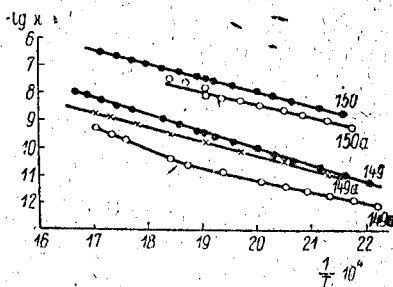


Рис. 4.

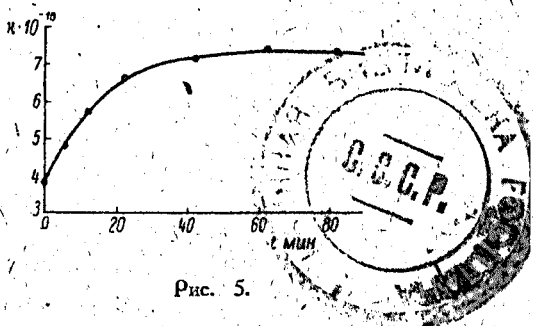


Рис. 5.

том же рисунке крестиками. Из этого рисунка можно видеть, что проводимость, измеренная при электродах из пластин серебра, по мере пропускания тока приближается к электропроводности, измеренной с амальгамовыми электродами.

На приведенном рисунке (рис. 4) несколько выше даны прямые для стекла № 150а, измеренного с электродами из пластин серебра (белые кружки) и для сравнения дана прямая, полученная для стекла № 150, такого же по составу, что и стекло 150а, измеренного с амальгамовыми электродами.

При высоких температурах у стекла 150а наблюдалось прорастание дендритов и его электропроводность была неустойчивой так же, как и у стекла № 150.

Снижение проводимости в случае применения электродов из серебряных пластин, повидимому, следует отнести за счет несовершенного контакта между отшлифованными образцами стекол и серебряными пластинами.

6. Установленное нами явление образования дендритов у серебряных стекол характерно для кристаллов солей. Было установлено^[8], что дендриты в кристаллах прорастают от катода через весь объем к аноду, причем в кристаллах солей в таких случаях наблюдается неустойчивая проводимость, которая наблюдалась нами у серебряных стекол.

Как показал Тубандт^[9], прорастание дендритов у кристаллов исчезает, если между металлическим катодом и измеряемым образцом дендритообразующего кристалла поместить пластинку другого кристалла, не дающего дендритов

(например, α -Ag). Тогда же С. А. Шукарев^[10] указал на применимость для этой же цели также покровных силикатных стекол.

В связи с этим Р. А. Мюллером было предложено в рассматриваемом здесь случае измерять электропроводность дендритообразующих стекол с применением пластинок из стеклообразной натровой буре, поместив такой образец между катодом и измеряемым образцом стекла.

С целью выяснения влияния пластинки буре на проводимость измеряемого образца стекла нами были измерены проводимости стекол № 148а и 155 (близкого по составу к стеклу № 150, табл. 1), у которых не наблюдалось образования дендритов. Эти данные представлены на рис. 6 (белые кружки).

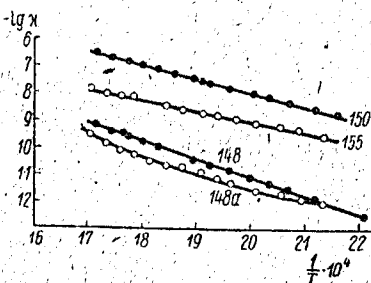


Рис. 6.

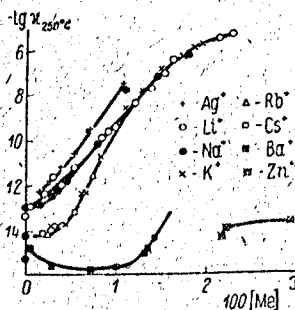


Рис. 7.

На приведенном рисунке для сравнения нанесены данные, полученные без пластинок буре (черные кружки). Из рисунка видно, что проводимость в случае применения буре несколько снижена. Это снижение мы относим за счет несовершенного контакта между шлифованными пластинами буре и измеряемого образца стекла.

Нужно заметить, что при расчете электропроводности серебряного стекла, измеренной с пластинкой натровой буре, сопротивление последней, конечно, учитывалось.

С применением пластинок натровой буре нами были измерены проводимости образцов таких стекол, как № 151, 153, 158 (табл. 1), у которых совершенно нельзя было получить данных электропроводности вследствие образования дендритов. Действительно, в течение опыта мы не замечали прорастания дендритов. Проводимость стекла была устойчивой и после опыта ни простым глазом, ни в микроскоп нельзя было заметить металлических нитей в объеме стекла. В этих опытах мы убедились, что образования дендритов в стеклах не происходит, так же как и в кристаллах, если между катодом и измеряемым образцом поместить пластинку натровой буре. Полученные данные для стекол 151, 153 и 158 нанесены на рис. 2 пунктирными прямыми. Эти данные нужно считать несколько сниженными по сравнению с действительными, и это снижение, как отмечено выше, нужно отнести за счет плохого контакта между двумя стеклянными пластинками (буре и измеряемого образца).

Во всех опытах, сделанных с применением натровой буре, мы в качестве электродов пользовались серебряной амальгамой.

7. Обращаясь к анализу полученных нами экспериментальных данных, мы в первую очередь остановимся на зависимости удельной электропроводности серебряных борных стекол от концентрации серебра в стекле (табл. 1). Эта зависимость представлена на рис. 7, который заимствован нами из работы Р. А. Мюллера^[11]. На этом рисунке на оси ординат отложен отрицательный логарифм удельной электропроводности, а на оси абсцисс концентрация металла $[Me]$, выраженная в грамм-атомах на кубический сантиметр стекла. Эта величина численно равна:

$$[Me] = \frac{2M}{1000},$$

где: M — молярное содержание окиси металла на литр стекла.

На этом рисунке для сравнения представлены данные электропроводностей всех изученных нами бинарных стеклообразных систем щелочных и щелочно-земельных металлов. Из рисунка видно, что верхняя кривая, отвечающая электропроводности серебряных стекол (вертикальные кресты), лежит выше всех кривых электропроводностей для других систем. Это указывает на то, что борносеребряные стекла имеют наибольшую электропроводность среди стекол всех других бинарных систем. Из этих данных видно, что ионы серебра обладают повышенной подвижностью в стеклах сравнительно с ионами других металлов.

Обращаясь к рассмотрению величин энергии диссоциации E в уравнении электропроводности:

$$\kappa = c \cdot e^{-\frac{E}{2RT}},$$

можно видеть, что они близки по своему значению к энергиям диссоциации щелочных боратов.

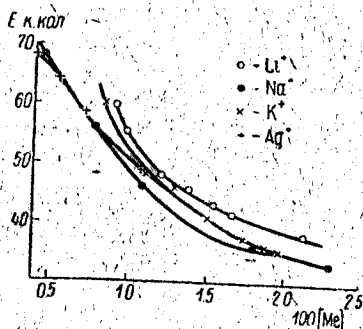


Рис. 8.

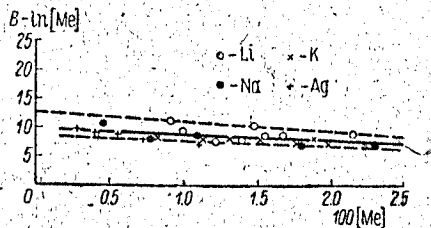


Рис. 9.

На рис. 8, также заимствованном нами из указанной работы Р. А. Мюллера, представлена для сравнения величина E для боратов лития, натрия, калия и серебра. Важно отметить, что характер концентрационной зависимости энергий диссоциации для боратов серебра аналогичен наблюдаемому у щелочных борных стекол.

Наконец, величина $B - \ln[Me]$, входящая в выражение для молярной электропроводности, для боратов серебра, также близка по своему значению к значениям этой величины у боратов щелочей.

Сравнительные данные величины $B - \ln[Me]$ для боратов серебра и боратов щелочей представлены на рис. 9 [11].

Рассмотренные данные для серебряных стекол позволяют сделать предположение о том, что, несмотря на принадлежность серебра к побочной группе элементов периодической системы, природа движения ионов серебра в стеклах принципиально не отличается от природы движения ионов щелочных металлов.

Несмотря на отмеченное сходство боратов серебра с боратами щелочных металлов, в заключение необходимо отметить имеющуюся все же особенность, отличающую эти бораты друг от друга.

Отмеченное выше образование пленки металлического серебра на поверхности борно-серебряных стекол, при плавке их, не наблюдалось нами ранее ни в одной из изученных систем стекол.

Это явление восстановления серебра представляет, несомненно, большой теоретический и практический интерес и требует дополнительного исследования.

Кроме того, до сих пор при электролизе стекол самых разнообразных составов не было замечено образования дендритов. Только при электролизе серебряных борных стекол удалось наблюдать прораствание от катода к аноду

через весь объем/стекла металлических серебряных нитей, видимых даже невооруженным глазом. При этом появлялась металлическая проводимость.

Выводы

1. Борно-серебряные стекла получают при концентрации окиси серебра ниже 60%. Серебряные стекла, независимо от состава, после отжига покрываются тончайшей пленкой металлического серебра.

У стекол, богатых окисью серебра, эта пленка принимает характер плотного слоя с зеркальной поверхностью.

2. Электропроводность борно-серебряных стекол в зависимости от температуры подчиняется формуле:

$$\lg \kappa = -\frac{A}{T} + B,$$

где: κ — электропроводность, T — абсолютная температура, A и B — постоянные.

У стекло с содержанием окиси серебра до 20% наблюдаются изломы прямых, расположенные при температуре около 280°.

3. У стекло с содержанием окиси серебра больше 40% при пропускании электрического тока через них, независимо от материала электродов (амальгама серебра, амальгама натрия, платина, серебро), наблюдается образование дендритов в объеме стекла, которые обуславливают электронную проводимость. При наложении поля до 80 В/см к стеклу с образовавшимися дендритами плотность тока достигает 0.5—0.7 А/см².

4. Образование дендритов не наблюдается, если между катодом и измеряемым образцом серебряного стекла (содержащего больше 40% окиси серебра) поместить пластинку стеклообразной натровой буры. Таким образом удается измерить электропроводность стекол, богатых окисью серебра.

5. Полученные изотермы электропроводностей серебряных стекол в зависимости от состава показывают, что подвижность серебряного иона в стеклах является наибольшей среди подвижностей ионов всех других металлов.

6. Полученные величины E и $B - \ln [Me]$ по своему порядку имеют значения, близкие к значениям их у щелочных стекол. Это указывает на сходство природы проводимости серебряных и щелочных борных стекол.

В заключение приношу сердечную благодарность профессору Р. А. Мюллеру за руководство, внимание и ценные советы при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мюллер и Маркин. Ж. физ. х., 5, 1262 (1934). — [2] Мюллер и Маркин. Ж. физ. х., 7, 595 (1936). — [3] Маркин. ЖТФ, 10, 66 (1940). — [4] Фох. С. Р., 205, 349 (1938). — [5] Volhard. Lieb. Ann., 190, 23 (1878). — [6] Ostwald-Luther. (1931), 242. — [7] Шукарев и Мюллер. Ж. физ. х., 1, 625 (1930). — [8] S. A. Schtschukarew. Z. f. Physik, 37, 554 (1925). — [9] Tübandt. Handbuch der Experimentalphysik. XII, Teil I, 400 (1932). — [10] Цит. по А. Ф. Иоффе. Физика кристаллов, Л. (1929). — [11] Мюллер. Стеклообразное состояние и электрохимия стекла. Диссертация, Ленинград, 1940 г.

Поступило в Редакцию
30 июня 1940 г.