

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ СОЛЯХ¹⁾

В. Зейт

Электрическая проводимость твердых солеобразных соединений уже в течение целого ряда лет привлекала внимание многочисленных исследователей. Большое число интересных экспериментальных работ и часто резко противоречащих друг другу теорий составляют почти необъятную литературу этой области физики²⁾. Время от времени издавались обзорные работы по этому вопросу. Они отмечали постоянный прогресс наших знаний в указанном направлении и особенно четко выявляли собственную точку зрения автора в истолковании различных вопросов¹⁾. В настоящем обзоре будет рассмотрено развитие наших знаний об электрической проводимости твердых неметаллических веществ вплоть до начала 1936 г., которые привели к соединению современных представлений о механизме прохождения тока в этих соединениях. Ввиду того, что эти представления одновременно служат и созданию новых взглядов на строение твердых тел, значение их в значительной мере выходит за рамки настоящей темы. С тех пор как стало известно, что кристаллы солей построены из ионов, образующих ионную решетку, стали делать попытки на основе такого представления заключать и о механизме переноса тока в этих системах. Но здесь исследователи натолкнулись на целый ряд трудностей. Энергия решетки, удерживающая ионы на их местах, значительно больше, чем те значения работ вырывания, которые получаются на основе исследования электропроводности. Так, например, энергия, необходимая для разделения ионов решетки NaCl и переноса их на бесконечно большое расстояние друг от друга, составляет 182 000 кал/моль, в то время как, что будет показано позднее, вычисленная из данных по электропроводности работа вырывания иона Na в решетке составляет всего ~ 45 000 кал, а для иона Cl⁻ лишь незначительно больше 50 000 кал на ион²⁾. Далее, в кристаллической решетке, все места которой заполнены, можно, пожалуй, объяснить самодиффузию, но не перенос тока путем обмена местами одноименно заряженных соединенных ионов. Существуют только две возможности обойти эти затруднения, а именно, или предположив, что

¹⁾ Z. Elektrochem., 42, 635, 1936. Перевод В. П. Жузе.

²⁾ В списке приведены лишь работы, использованные в настоящем обзоре.

в идеальной кристаллической решетке не может происходить обмена местами между соседними ионами, а проводимость может возникнуть лишь в тех местах, где это идеальное строение решетки нарушено (дефектные места кристалла)³, или же представив себе, что ионы и в идеально правильной кристаллической решетке, когда они обладают значительной энергией, могут покидать свои места в решетке и, оставляя после себя пустое место („дырка“), временно занимать места в междокристаллическом пространстве („Zwischengitterplatz“)⁴. Прежде чем перейти к обсуждению этих вопросов, рассмотрим сначала экспериментальные данные, позднее мы дадим им теоретическое толкование.

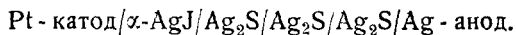
ЗАКОН ФАРАДЕЯ И ЧИСЛО ПЕРЕНОСА

Первый вопрос, решение которого имеет решающее значение, это вопрос о роде носителей электрических зарядов в кристаллических веществах. Габе и Толлочко⁵, а позднее Бруни и Скарпа⁶ сумели доказать выполнимость законов Фарадея при электролизе твердых BaCl_2 или AgJ , а следовательно, и электролитическую природу электропроводности в этих веществах. Лишь экспериментальное искусство Тубандта и его сотрудников⁷ позволило обобщить эти факты. Было показано, что большое число исследованных веществ действительно является ионными проводниками. Однако от расплавов и водных растворов твердые соли отличаются тем, что в них, вместо, примерно одинакового участия в переносе тока обоих сортов ионов, передвигаются практически лишь ионы одного знака, в то время как ионы, противоположно заряженные, остаются неподвижными.

Следовательно, для ионов одного знака число переноса равно 1, а для другого равно нулю, т. е. здесь имеет место так называемая униполярная проводимость. Опыты Тубандта показали, что спрессованные из исследуемой соли цилиндрики, прижатые друг к другу, можно количественно отделить друг от друга после нагревания и пропускания тока, при этом замену одного вида ионов другим при электролизе можно легко определить простым взвешиванием цилиндров до и после опытов. С другой стороны, большинство опытов по электролизу твердых солей показало, что металл выделяется в виде тонких дендритообразных нитей, быстро прорастающих через кристалл от катода к аноду, что в свою очередь приводит к короткому замыканию системы. Оказалось, однако, что это явление не наблюдается у AgJ . Используя защитные цилиндрики из $\alpha\text{-AgJ}$ между исследуемой солью и катодом, можно во многих случаях устранить образование металлических нитей⁸. Несмотря на то, что эти работы пользуются широкой известностью, все же здесь будет уместно привести некоторые примеры как для иллюстрации точности метода, так и для того, чтобы показать, что даже и эта точность результатов в случае Ag_2S привела к ложному представлению о механизме проводимости.

Для определения чисел переноса применяют целый ряд цилиндри-

ков из исследуемой соли, приготовляемых прессованием и зажатых между электродами. При исследовании, например, Ag_2S применяется следующая система:



По неизменности веса среднего цилиндра можно судить о правильном ходе опыта.

В качестве примера в табл. 1 приведены экспериментальные данные для двух исследованных веществ.

ТАБЛИЦА 1

	AgJ (160°)	AgS (180°)
1. Вес осадившегося в Ag-вольтамetre серебра	0,6477	0,2896
2. Вес осадившегося из AgJ на Pt-катоде серебра	0,6476	0,2899
3. Вес прикатодного цилиндрика соли до опыта	4,3918	2,3713
4. Вес прикатодного цилиндрика соли после опыта	4,3919	2,3714
5. Вес среднего цилиндрика из соли до опыта	2,5334	1,3032
6. Вес среднего цилиндрика из соли после опыта	2,5332	1,3034
7. Вес цилиндрика соли у анода до опыта	3,9973	1,1476
8. Вес цилиндрика соли у анода после опыта	3,9972	1,1476
9. Потеря в весе Ag-анода	0,6479	0,2894

Совпадение 1, 2, 9, а также равенство 3, 4, 7 и 8 строк таблицы указывают на то, что в рассмотренных веществах перенос тока обусловлен исключительно ионами серебра, а, следовательно имеет место чистая катионная проводимость. В том случае, если бы передвигались и ионы иода, то тогда 3 было бы > 4 и $7 < 8$; при наличии же некоторой доли электронной проводимости 1 было бы > 2 и 9.

Опытами, подобными описанным, было установлено, что к чисто катионным проводникам следует отнести: AgCl , AgBr , $\alpha\text{-AgJ}$, AgNO_3 и т. д., а к анионным проводникам — PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , BaF_2 , BaCl_2 , BaBr_2 ; $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ является смешанным проводником, у которого электронная часть электропроводности постепенно растет с повышением температуры вплоть до точки превращения при 179° , когда происходит переход в ионно-проводящую α -форму.

У $\gamma\text{-CuJ}_2$ наблюдается постепенный переход от чистой электронной проводимости к чистой ионной проводимости (рис. 1). Одновременная подвижность анионов и катионов была обнаружена у PbJ_2 , что позднее было подтверждено и другим способом. Ввиду того, что PbJ_2 образует с AgJ легко плавящийся при низкой температуре смешанный кристалл, употреблять AgJ в качестве защитного электрода нельзя. Зато в этом случае можно с успехом использовать для этой цели PbCl_2 .

Результаты опытов, произведенных с PbJ_2 при 270° , сведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

1. Pt-катод PbCl_2 I	— 0,035 г	В Ag-вольтамetre отложи- лось 0,0106 г Ag, что соот- ветствует 0,01017 г Pb или: 0,01247 г J или: 0,00350 г Cl J — Cl = 0,00897 г Pb + Cl = 0,01367 г
2. PbCl_2 II	0,0000 „	
3. PbJ_2 III	0,0012 „	
4. PbJ_2 IV	0,0000 „	
5. PbJ_2 V	0,0012 „	
6. PbCl_2 VI Ag-анод	+ 0,0035 „	

Так как PbCl_2 является анионным проводником, то в случае чистой анионной электропроводности PbJ_2 цилиндрики 3 и 5 должны были бы соответственно уменьшить и увеличить свой вес на 0,00897 г; при катионной же проводимости они должны были бы соответственно увеличить или уменьшить свой вес на 0,01367 г. Изменение же веса цилиндров 3 и 5 на $\pm 0,0012$ г позволяет вычислить число переноса для свинца

$$\frac{0,0012 + 0,00897}{0,01367 + 0,00897} = 0,450.$$

В изученной области температур участие в переносе тока принимают в равной мере оба сорта ионов. В качестве других примеров биполярно проводящих солей можно указать на NaCl , NaF и KCl . Однако определение чисел переноса в этих случаях значительно труднее, так как осаждающийся щелочной металл легко испаряется при температуре опытов. Поэтому приходится прибегать к различным приемам экспериментирования для уменьшения ошибок. Несмотря на это, полученные данные часто в достаточно сильной степени различаются друг от друга⁹. Так, например, Фиппс и Лесли определили число переноса для ионов Cl^- в NaCl при 600° и нашли его равным 0,056—0,095, в то время как Иост дает 0,55. В NaF

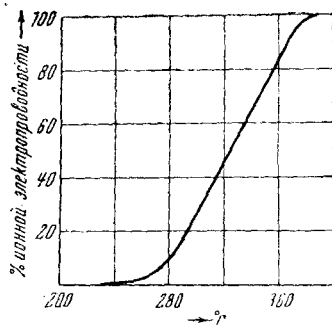


Рис. 1. Температурная зависимость ионной и электронной частей электропроводности $\gamma\text{-SnJ}_2$ (по Тубандту, Риндторфу и Йосту).

доля участия анионов в электропроводности, в пределах температур от $550\text{—}625^\circ$, возрастает от 0,004 до 0,139, а в KCl , между $435\text{—}600^\circ$, от 0,044 до 0,116. Точное значение чисел переноса имеет большое значение для выяснения механизма проводимости. В смешанных кристаллах и двойных соединениях часто подвижны несколько анионов или катионов. Несколько подобных соединений

также исследовано Тубандтом и его сотрудниками. Так, например, в смешанном кристалле $PbCl_2 - PbBr_2$ при температуре в 250° участие иона Br в переносе тока возрастает с увеличением концентрации $PbBr_2$ следующим образом: при 25% — 0,206; 50% — 0,49; 75% — 0,886. Участие в переносе тока, понятно, может сильно отличаться от относительного содержания данного иона в смешанном кристалле. Для смешанного кристалла $AgCl - NaCl$ при 280° было найдено, что число переноса Na при 25% содержания $NaCl$ равно 0,015; при 50% — 0,35 и при 75% $NaCl$ — 0,055. С другой стороны, в смешанных кристаллах часто имеет место почти одинаковая подвижность обоих соответствующих ионов, как, например, в случае $\alpha\text{-}AgJ - CuJ$.

Значение чисел переноса для компонент смешанного кристалла позволяет, как это мы увидим позднее, на основании коэффициента диффузии одной из компонент, содержащейся в незначительной концентрации, сделать заключение о самодиффузии основной компоненты.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Ионная проводимость твердых солей сильно возрастает с повышением температуры. В области высоких температур экспериментальные данные особенно хорошо описываются впервые примененным для этого явления Рашем и Гинрихсеном¹⁰ уравнением Вант-Гоффа:

$$\sigma = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad (1)$$

или

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{B}{T}. \quad (2)$$

Уравнение (1) может быть переписано в следующем виде:

$$\sigma = Ae^{-\frac{Q}{RT}}, \quad B = \frac{Q}{R}, \quad (3)$$

где проведена параллель между σ и скоростью химической реакции и где Q можно рассматривать как значение энергии, соответствующее теплоте активации и которое называется энергией вырывания (Ablösungsenergie) или „теплотой разрыхления“ (Auflockungswärme).

Эта константа, так же как и константа A , вначале не могла быть определена из других известных величин. Уравнение (2), графически представленное в координатах $\ln \sigma$ и $\frac{1}{T}$, дает прямую линию (рис. 2). Этот прямолинейный участок кривой может охватывать значительный температурный интервал, как например в случае $TiBr$ и $TiCl$. При достаточном расширении температурной области все же наблюдаются отступления от прямолинейного хода.

Вблизи точки плавления наблюдается, большей частью, загиб

в сторону больших значений электропроводности. Это явление вызывается загрязнениями и может быть сильно уменьшено при использовании для исследования более чистых образцов. Этот участок прямой, следовательно, не имеет ничего общего с собственной проводимостью исследуемой соли, а обуславливается наличием эвтектики с низкой температурой плавления.

При низких температурах обычно также наблюдается излом прямой, после излома ход электропроводности в зависимости от температуры в координатах $\ln \sigma$ и $\frac{1}{T}$ опять хорошо изображается прямой линией (рис. 3).

Эти факты заставили Смекаля¹¹ трактовать наблюдаемую зависимость σ от T как результат суперпозиции двух частных проводимостей, каждая из которых может быть представлена уравне-

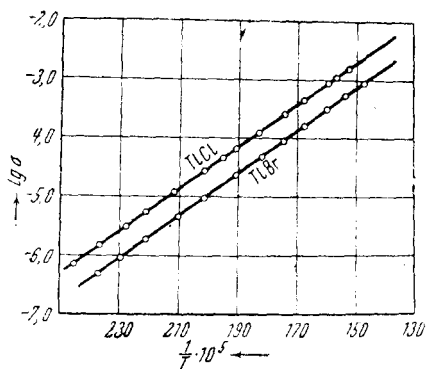


Рис. 2. Электропроводность TlCl и TlBr (по Филпсу и Партриджу).

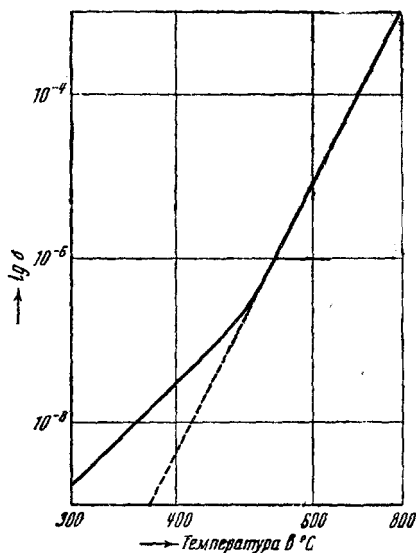


Рис. 3. Электропроводность кристаллов NaCl (по Лефельду).

нием вида (1) (рис. 3). Ход полной кривой изображается в этом случае уравнением вида:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}. \quad (4)$$

При изображении в логарифмическом масштабе, как это обычно принято, кривая, представляющая полную проводимость, на некотором расстоянии от перегиба приближается к прямой, соответствующим ходу частных проводимостей. Смекаль считает, что более крутой участок кривой проводимости, соответствующий большей работе вырывания, обусловлен проводимостью самой решетки, т. е. движением диссоциированных ионов внутри самой решетки, в то время как более пологий участок кривой соответствует проводимости, обусловленной ионами, созданными при низких температурах на механических неоднородностях решетки. Эти ионы могут дви-

гаться в местах нарушения правильности кристаллической решетки, главным образом на внутренних поверхностях, возникающих вследствие неправильностей строения, имеющих в каждом реальном кристалле.

На возможность этой точки зрения указывает тот факт, что крутая часть кривой прекрасно воспроизводима и ее наклон¹² может рассматриваться как материальная константа, в то время как величина и наклон пологой части кривой меняются от образца к образцу.

В зависимости от предварительной обработки электропроводность двух образцов при одной и той же температуре может отличаться на несколько порядков (рис. 4). Однако, по большей части, наклон этих нижних пологих участков кривой одинаков, что указывает на то, что в уравнении (4) меняется лишь величина A , в то время как B остается почти постоянной.

Так как кривые $(\ln \sigma, \frac{1}{T})$ с двумя прямолинейными участками различного наклона иногда наблюдаются и в тех случаях, когда

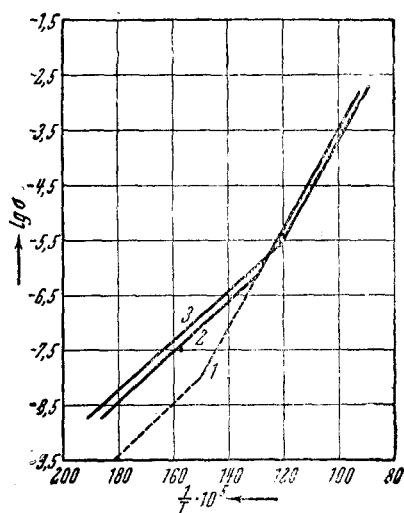


Рис. 4. Электропроводность NaCl. 1 — Сеелен, 2, 3 — Фиппс, Кук.

униполярный характер проводимости безусловно доказан, приходится вместе со Смекалем принять, что один и тот же сорт ионов может быть связан в решетке двумя различными видами связи и вести себя в кристалле двояко: как ион, находящийся в регулярном положении покоя в кристаллической решетке, и как ион, находящийся в иррегулярном положении (Lockerion), например на поверхности какой-либо механической неоднородности, и тем самым обуславливать как структурно - нечувствительную проводимость, так и структурно-чувствительную дефектную проводимость (Störleitung).

Следует отметить, что то доминирующее значение, которое

приписывает Смекаль „испорченным местам“ в электропроводности реальных кристаллов на основании целого ряда современных данных, представляется значительно преувеличенным. Неоднородности и „испорченные места“ несомненно играют существенную роль, но нам кажется маловероятным, что они являются основным фактором, определяющим ход процесса.

Предположение Фиппса¹² о том, что оба участка кривой обусловлены различным участием анионов и катионов в проводимости, удалось доказать лишь для PbJ_2 . В случае биполярной проводимости

мости кривая температурной зависимости электропроводности уже не может быть описана двухчленным уравнением. В этом случае необходимо ввести в рассмотрение от трех до четырех пар констант A и B , особенно в случае необходимости правильно учесть все возможности. Однако, вряд ли можно точно подсчитать значения постоянных трех- или четырехчленного уравнения из экспериментально полученных кривых температурного хода электропроводности. Проводимость смешанных кристаллов, в составе которых имеется два униполярно проводящих проводника, может быть также представлена двухчленом. Для смешанного кристалла, содержащего 80 мол. % AgBr и 20 мол. % CuBr , температурный ход электропроводности представлен по Рейнольдсу и Шульцу¹³ уравнением:

$$\sigma = \sigma_{\text{Ag}} + \sigma_{\text{Cu}} = 850e^{-\frac{42300}{T}} + 7,3e^{-\frac{1860}{T}}.$$

Может, однако, случиться, что подвижности обоих одинаковых ионов равны, как, например, в случае смешанного кристалла AgJ—CuJ , и тогда достаточно одночленного уравнения.

ДЕФЕКТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

При измерении электропроводности при низких температурах, а следовательно, в области дефектной проводимости, следует иметь в виду, что „истинная проводимость“ существует лишь в первое мгновение после включения тока, так как быстро возникающая поляризация понижает вскоре значение проводимости до некоторой определенной постоянной величины, называемой остаточной проводимостью. Эта поляризация возникает не у электродов, а обусловлена образованием внутри кристалла объемного заряда, который может быть измерен также и после выключения внешнего поля¹⁴. Измерение начального тока, или же экстраполяция временного спада тока до нуля, в большинстве случаев невозможны.

Беран и Квитнер¹⁵ предложили способ измерения напряжения поляризации, обусловленной образованием пространственного заряда, при котором непосредственно определяется величина электродвижущей силы поляризации. Уничтожение образовавшейся поляризации можно сильно замедлить, если не допустить прохождения обратного тока. В этом случае уничтожение объемного электрического заряда происходит только благодаря диффузии, т. е. процессу, происходящему много медленнее, чем перенос зарядов электрическим током. К исследуемому образцу прикладывается некоторая разность потенциалов V_0 и выжидается установление стационарного остаточного тока, после этого электрод образца очень быстро соединяется с другим, меньшим источником напряжения V . Напряжение подбирается таким образом, что электромметр, соединенный с другим электродом, не дает никакого отклонения, указывая, что величина поляризации P в точности равна V . Отсюда легко подсчитать и истинную проводимость образца.

Как истинную, так и остаточную проводимость можно хорошо представить с помощью экспоненциальной формулы вида (1) (рис. 5). На форму кривой, изображающей зависимость электропроводности кристалла соли от температуры, могут сильно влиять примеси посторонних веществ. В этом направлении уже в 1897 г. С. Фритш¹⁶ опубликованы опыты, указывающие на значительное повышение проводимости PbCl_2 при прибавлении небольших количеств NaCl . Необходимо, правда, отметить, что как методика исследования, так и объяснение оставляли желать лучшего.

Ле-Блан¹⁷ и позднее Кетцер¹⁸ указывают на уже ранее найденную зависимость электропроводности от предварительной обработки

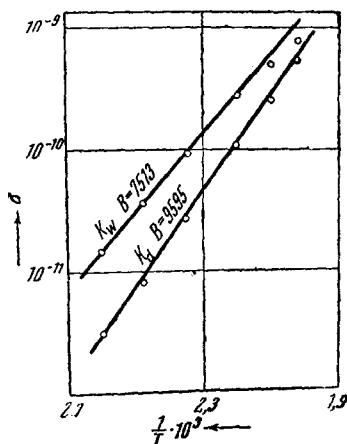


Рис. 5. Истинная (K_w) и остаточная (K_d) электропроводности (по Берану и Квитнеру).

образца путем просушивания, отжига и сжатия, применяемых при изготовлении пастилок¹⁹. Кетцер установил, что электропроводность PbCl_2 при прибавлении 0,001% NaCl увеличивается приблизительно в 50 раз. Гьюлай²⁰ также исследовал PbCl_2 как в чистом виде, так и с прибавлением незначительного количества KCl ; по данным этого исследования, изменяются не только постоянная A , но и работа вырывания — от 10 860 до 8720 кал. Как показали опыты Тубанда и Рейнгольда²¹ по определению чисел переноса, примеси в таких случаях не принимают участия в переносе тока. Таким образом увеличение проводимости происходит за счет увеличения числа дефектных мест в кристалле, обладающих мень-

шим значением работы вырывания. На рис. 6 приведены результаты измерений Лефельда с KCl с незначительными добавками посторонних веществ. Этот эффект наблюдался также и в опытах Гевеши²², исследовавшего электропроводность монокристаллов NaNO_3 . Электропроводность того же самого вещества, затвердевшего после плавления уже в виде кристалла, оказалась значительно выше. Спрессованные пластинки также отличаются гораздо лучшей проводимостью чем монокристаллы из того же самого вещества²³. Готальс²⁴ указал, что прибавление 62% по объему чистого кварцевого песка так сильно увеличивает внутреннюю поверхность образца NaNO_3 , что электропроводность увеличивается почти вдвое. Смекаль и Квитнер²⁵ сравнивали проводимость монокристаллов NaCl , полученных путем кристаллизации из раствора и из расплава. При 90° кристаллы, полученные из раствора, имели проводимость порядка $10^{-16} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, полученные же из расплава — порядка $10^{-14} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. Кристаллы, полученные из раствора, очевидно, обладают гораздо более совершенным строением, чем кристаллы, образовавшиеся из расплава.

Лефельд²⁶ показал, что кристаллы при длительном пропускании тока электролитически освобождаются от нарушающих их правильное строение загрязнений и тем самым улучшаются.

Деформация также может служить причиной образования в кристалле мест с дефектным строением („испорченных мест“). Гьюлай и Гартли²⁷ определяли проводимость кристаллов NaCl при одновременной их деформации. При скачкообразной нагрузке кристалла каменной соли в пределах от 20 до 700 кг/см², после каждого увеличения нагрузки наблюдается скачок проводимости, исчезающей, однако, через несколько минут. При разгрузке никакого эффекта не наблюдается, и при новой нагрузке эффект появляется лишь в том случае, если величина ее превышает величину предшествовавшей. А. Иоффе²⁸ думает, что скачок электропроводности происходит не благодаря увеличению числа подвижных ионов, а обусловлен сдвигом пространственного заряда. Гьюлай, однако, выступает в одной из своих следующих работ против этой точки зрения.

Степанов³⁰ смог доказать, что объяснение скачка электропроводности следует действительно искать в моментальном повышении истинной проводимости кристалла, а не в уменьшении электродвижущей силы поляризации. Несколько позднее Борос и Гьюлай³¹ использовали величину скачка электропроводности как меру уменьшения прочности при отжиге кристалла, упрочненного с помощью пластической деформации. Если кристалл, который уже однажды подвергался действию нагрузки, перед следующей нагрузкой отжечь, то тогда опять наблюдается скачок проводимости, даже в условиях, когда величина первой нагрузки не будет превзойдена. Эти вторичные скачки проводимости вначале малы, однако при увеличивающейся продолжительности и температуре отжига их величина приближается к той, которая наблюдалась при первой нагрузке.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что дефектная проводимость сильно зависит от всех изменений структуры исследуемого образца, а следовательно находится в тесной связи также и с более грубыми нарушениями правильности строения кристалла и обусловлена сравнительно немногочисленными ионами с малой работой вырывания. Отношение числа этих ионов

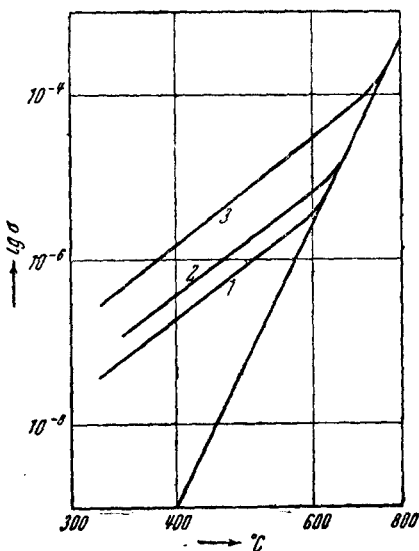


Рис. 6. Дефектная проводимость кристаллов KCl (по Лефельду): 1 — исходный материал, 2 — $C \sim 0,3$ мол. % Cu, 3 — еще $\sim 0,3$ мол. % Pb.

к числу ионов самой решетки кристалла составляет по Смекалю ³² около 0,0001; работа вырывания же составляет приблизительно 0,4 таковой для ионов решетки.

СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ИЛИ ПРОВОДИМОСТЬ РЕШЕТКИ

Верхняя часть кривой, изображающей температурную зависимость электропроводности (в координатах $\ln \delta, \frac{1}{T}$), выделяется благодаря тому обстоятельству, что она не зависит от структуры, т. е. проводимость в этой области мало или даже совсем не зависит от предварительной истории образца. В то время как механизм дефектной проводимости весьма сложен и лишь с трудом допускает теоретические подсчеты, попытки теоретического рассмотрения собственной проводимости совершенной решетки являются значительно более успешными. Здесь установлен целый ряд закономерностей. Если пытаться составить себе представление об общем механизме проводимости исключительно разнообразно ведущих себя в этом отношении различных солей, то очень полезно рассмотреть явление электропроводности вблизи точки плавления. Если принять, что электропроводность расплава соли сильных электролитов, примерно, одинакова, то скачок проводимости, наблюдаемый при переходе кристалла в расплав и рассматриваемый Гевеши ³³ как мера разрушения кристалла при плавлении, дает возможность судить об изменениях тех препятствий, которые встречаются ионы проводимости при своем движении в различных кристаллических решетках.

ТАБЛИЦА 3

NaNO ₃	LiNO ₃	KCl	PbCl ₂	SnCl ₂	NaCl	CdCl ₂
20 000	10 000	9000	5000	4000	3000	200

TlCl	11J	AgCl	AgBr	AgJ	CuBr
160	100	30	5	0,9	0,7

На основании рассмотрения табл. 3 следует отметить, что имеются соли, которые в твердом состоянии проводят лучше, чем в жидком.

При низких температурах разница в значениях электропроводности различных солей делается еще больше, так как те соли, которые обладают высокой электропроводностью, имеют небольшую работу вырывания (B), т. е. при понижении температуры и

электропроводность убывает медленнее, чем у солей и при высоких температурах, обладающих незначительной электропроводностью.

ТАБЛИЦА 4

Соль	Температура плавления	σ (при т. плав.)	A	ϵ	B	Наблюдатель
LiF	842	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^7$	2,20	25 500	Лефельд
LiCl	606	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^7$	1,65	19 000	"
NaF	992	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^6$	2,25	26 000	"
NaCl	800	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$	1,90	22 000	"
NaBr	735	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$	1,78	20 600	"
NaJ	661	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^6$	1,42	16 500	"
KF	846	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^7$	2,35	27 200	"
KCl	768	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^6$	2,06	23 900	"
KBr	728	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^6$	1,97	22 800	"
KJ	680	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^5$	1,77	20 500	"
RbCl	712	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^6$	2,12	24 600	"
RbBr	680	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^6$	2,03	23 500	"
TlCl	427	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^3$	0,79	9160	"
TlBr	457	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^3$	0,80	9280	"
AgCl	455	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^6$	0,96	11 100	Тубандт
AgBr	422	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^6$	0,89	10 300	"
α -AgJ	522	25	5,5	0,05	593	"
Ag_2HgJ_4			$4 \cdot 10^2$	0,37	4300	Кетелаар
PbCl_2	501	$5 \cdot 10^{-3}$	6,6	0,47	5480	Зейт
PbJ_2	402	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^5$	1,30	15 000	"
			$9,8 \cdot 10^4$	0,40	4680	"

В табл. 4 приведены некоторые значения постоянных A и B , относящиеся к верхней части кривой электропроводности, т. е. характеризующие собственную проводимость кристаллической решетки. На рис. 7 приведены для большей наглядности некоторые из соответствующих кривых, изображающих зависимость электропроводности от температуры, заимствованные большей частью из работы Лефельда³⁴.

Как можно видеть из таблицы, здесь имеет место целый ряд закономерностей, особенно хорошо наблюдаемых для тщательно исследованных галоидных соединений щелочных металлов. На рис. 8

графически представлена зависимость работы вырывания (в eV) от радиуса аниона по Лефелдду. Поляризационная способность аниона, увеличивающаяся с его величиной, способствует, по Фаянсу³⁵ и Рейсу³⁶, увеличению подвижности катиона, точно так же как это обуславливает поляризующее действие самого катиона, увеличивающееся в последовательности: Rb, K, Na, Li.

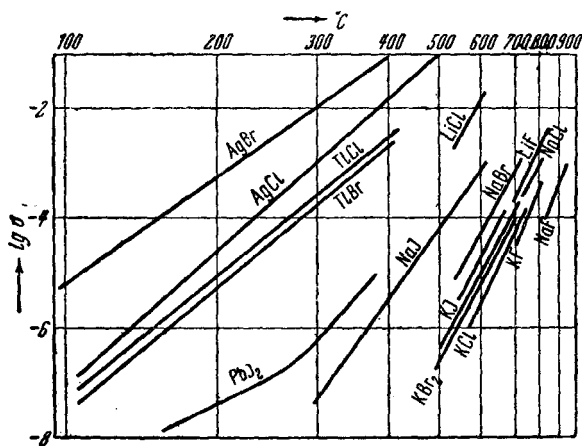


Рис. 7. Зависимость электропроводности от температуры.

Электропроводность и диффузия

Под самодиффузией определенного сорта ионов в кристалле подразумевают диффузию этих ионов через некоторую плоскость, проведенную в кристалле, причем предполагают, что ионы по одну сторону этой плоскости каким-либо образом отмечены.

Для такого перемешивания идентичных частиц характерно то обстоятельство, что при этом общая концентрация ионов в данном сечении кристалла не изменяется. Число ионов, участвующих в этом явлении, и сопротивление, которое они должны преодолеть, такое же, как и при электролитической проводимости. Между электропроводностью униполярного проводника или долей участия ионов одного вида в электропроводности биполярного проводника и константой диффузии этого иона должна существовать тесная связь. Нернст³⁷ и несколько позднее Эйнштейн³⁸ вывели для водных растворов следующее соотношение:

$$D = \frac{RT}{N} B, \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии, B — подвижность иона под действием силы, равной единице, N — число Авогадро, R — газовая постоянная, а T — абсолютная температура. Это уравнение Гевеши³⁹, а также Тубандт, Рейнгольд и Йост⁴⁰ применили к твердым ионным проводникам. К. Вагнер⁴¹ в обстоятельной теорети-

ческой работе еще раз показал, что уравнение (5) соответствует соотношениям в твердых ионных проводниках. Лишь в небольшом числе случаев возможно непосредственно определить самодиффузию ионов в твердых солях. Ввиду того, что большинство солей является униполярным проводником, одним из простых путей для определения диффузии является определение электропроводности. Так, например, в PbCl_2 можно было определить самодиффузию ионов свинца с помощью радиоактивного свинца, причем обнаружено, что хлористый свинец является практически чистым анионным проводником. Непосредственно измеренная доля участия ионов хлора в электропроводности представлена уравнением ⁴².

Температурная зависимость самодиффузии ионов свинца представлена выражением:

$$\sigma = 6,55 e^{\frac{5480}{T}}. \quad (6)$$

Температурная зависимость самодиффузии ионов свинца представлена выражением:

$$D = 6,76 \cdot 10^5 e^{-\frac{17900}{T}} \text{ см}^2 \cdot \text{д}^{-1}. \quad (7)$$

Различие показателей степени при e указывает на различную величину работ вырывания. Числа переноса для ионов свинца, вычисленные на этом основании, равны при 90, 273 и 484°— 10^{-10} , 10^{-5} и 10^{-3} , соответственно. Доля участия ионов свинца в переносе тока лежит вблизи точки плавления, ниже предела точности непосредственного определения чисел переноса по Тубандту ⁴³. Сравнение обоих методов было возможно произвести для иодистого свинца. Температурная зависимость электропроводности иодистого свинца в пределах 155 до 376° следует уравнению:

$$\sigma = 9,78 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{4680}{T}} + 1,15 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{15000}{T}}, \quad (8)$$

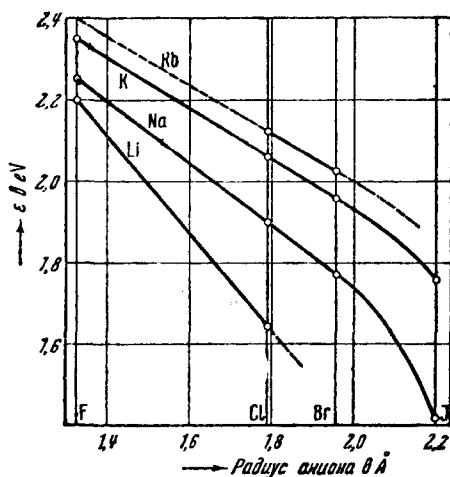


Рис. 8. Зависимость работы вырывания в eV от радиуса анионов в галогенидных соединениях щелочных металлов (по Лефельду).

Самодиффузия ионов свинца, измеренная в пределах от 114 до 315°, представлена уравнением:

$$D = 3,43 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{15000}{T}} \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) мы видим, что второй член в выражении для температурной зависимости электропроводности, который соответствует крутой части кривой (рис. 9), обусловлен подвижностью ионов свинца. Часть кривой $\ln \delta, \frac{1}{T}$ с меньшим наклоном характеризует участие в электропроводности ионов иода.

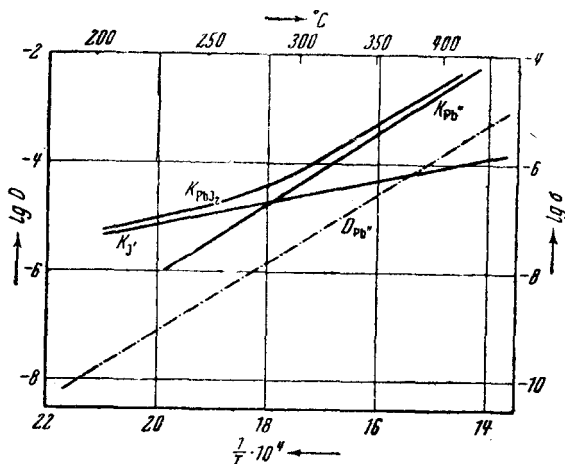


Рис. 9. K_{PbJ_2} — проводимость PbJ_2
 $K_{J'}$ — участие в проводимости J' - ионов
 $K_{Pb''}$ — участие проводимости Pb'' - ионов
 $D_{Pb''}$ — самодиффузия Pb'' - ионов.

В этом случае отношение второго члена уравнения (8) к сумме обоих членов дает значение числа переноса для ионов свинца, которое и было определено Тубандтом, Рейнгольдом и Либольдом⁴⁴. Значения чисел переноса приведены в табл. 5. Также и в том

ТАБЛИЦА 5

Температура	155	194	228	255	270	290	338	376
Тубандт	—	—	—	0,38	0,45	0,67	—	—
Зейт	0,004	0,03	0,12	0,30— 0,35	0,40— 0,50	0,55— 0,65	0,79— 0,85	0,99— 1,00

случае, когда отсутствует возможность использования радиоактивных индикаторов, данный метод может быть применен, так как самодиффузия определяется на основании исследования диффузии родственных элементов.

Браун⁴⁵ определял подвижность ионов в Ag_2S , давая возможность продиффундировать в этом веществе небольшим количеством Cu и Se . Скорости диффузии Cu и Se в Ag_2S в зависимости от температуры хорошо определяются уравнениями:

$$D_{\text{Cu}} = 40,3 \cdot e^{-\frac{1590}{T}}, \quad (10)$$

$$D_{\text{Se}} = 59,3 e^{-\frac{10120}{T}}. \quad (11)$$

Работа вырывания аниона, как это явствует из значения $B = 10\,120$, значительно больше, чем катиона, для которого $B = 1590$. Число переноса для аниона можно подсчитать из следующего уравнения:

$$u = \frac{2D_{\text{Se}}}{D_{\text{Se}} + D_{\text{Cu}}}. \quad (12)$$

Значение числа переноса достигает при

177°	$0,9 \cdot 10^{-8}$
571°	$0,6 \cdot 10^{-4}$
694°	$2,2 \cdot 10^{-4}$
836°	$0,7 \cdot 10^{-3}$

Скорость диффузии, определенная при помощи прибавления небольших количеств родственных элементов, вообще говоря, конечно, не может точно соответствовать самодиффузии основного вещества; однако же отклонения могут быть определены, если по Тубандту, Рейнгольду и Иосту⁴⁶ участие ионов основного вещества и участие ионов прибавленного родственного элемента в электропроводности определяют по измерениям чисел переносов в полученном смешанном кристалле. Коэффициент самодиффузии ионов основного вещества будет находиться в том же отношении к коэффициенту диффузии примеси, как и отношение долей участия обоих видов ионов в механизме электропроводности.

Диффузия в AgCl определяется с ионами Na и Cu как индикаторами. При 238° значения коэффициентов диффузии Na и Cu сильно отличаются друг от друга: $D_{\text{Na}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{д}$ и $D_{\text{Cu}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{д}$. Если подсчитать, как это указано выше, коэффициент самодиффузии ионов Ag , то мы получим хорошо совпадающие значения для D_{Ag} : $0,9 \cdot 10^{-4}$ и $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{д}$.

В большинстве случаев различие между скоростью самодиффузии ионов основного вещества и диффузией ионов примеси лишь весьма незначительно. Если в $\alpha\text{-AgI}$ ввести ионы Cu , то полученное

значение коэффициента диффузии будет лишь в 1,35 раза больше коэффициента самодиффузии ионов Ag. Тубандт, Рейнгольд и Иост вычислили для сравнения коэффициенты самодиффузии также и по уравнению Нернста из электропроводности.

Эти данные приведены в табл. 6 ($D_{\text{вычисл.}}$).

ТАБЛИЦА 6

Коэффициент самодиффузии ионов Ag в AgCl по измерениям электропроводности и диффузии (в $\text{см}^2 \cdot \text{д}^{-1}$)

Температура	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
$D_{\text{вычисл.}}$	1,48 2,14	1,68 2,68	1,89 3,32	2,04 3,86	2,22 4,60	2,35 5,25	2,46 5,85
$D_{\text{исправл.}} \cdot \alpha$	1,53 0,71	2,00 0,75	2,48 0,75	2,88 0,75	3,46 0,75	3,98 0,76	4,19 0,72

Под $D_{\text{исправл.}}$ фигурируют значения коэффициентов самодиффузии, вычисленные по данным диффузии Cu. Значения коэффициентов самодиффузии, найденные двумя методами, совпадают с точностью до постоянного фактора α . Уравнение (4) должно быть, вследствие этого, переписано так:

$$D = \frac{RT}{N} B \cdot \alpha. \quad (5a)$$

Теоретическое значение постоянного коэффициента α , который фигурирует и в других случаях (CuJ, PbJ и др.), не может быть объяснено с точки зрения теории К. Вагнера.

Механизм химических реакций в твердой фазе может быть с успехом разъяснен посредством изучения электропроводности Рейнгольд и Мöring определяли скорость образования пленки $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ на серебряной проволоке, помещенной в жидкую серу между 130 и 170°. Зависимость скорости образования этой пленки (дающей цвета побежалости) от температуры представляется урав-

нением: $k = 17 \cdot e^{-\frac{10500}{T}}$. Удельная электропроводность $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в этом температурном интервале очень сильно зависит от отклонения состава препарата от стехиометрического. В случае, если состав вещества соответствует стехиометрической формуле, температурная зависимость электропроводности определяется уравнением: $\sigma = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{6800}{T}}$, а при избытке серы (когда проволока находится в соприкосновении с серой) $\sigma = 8 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{10700}{T}}$. Чистый $\beta\text{-Ag}$ на 99% является электронным проводником, в то время как ме-

низм образования пленки сернистого серебра на Ag идентичен с механизмом проводимости препарата, содержащего в избытке серу.

Случай образования пленки CuI на меди, находящейся в парах иода, был исследован при 195° Нагелем и К. Вагнером⁴⁸. Рациональный коэффициент скорости этой реакции⁴⁹, при непосредственном определении по увеличению в весе, оказался равным $k = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эквив. $\text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$.

Из того факта, что коэффициент, характеризующий скорость образования „пленки побежалости“, вычисленный из данных о ионной части электропроводности, оказался равным $3,8 \cdot 10^{-10}$ эквив. $\text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$, можно заключить, что механизм образования пленки заключается в том, что ионы Cu и электроны непрерывно диффундируют через уже образовавшийся слой CuI и с его внешней стороны реагируют с иодом.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ НАПРАВЛЕНИЯ

Электропроводность правильных кристаллов, как показал А. Иоффе, не зависит от ориентировки кристалла по отношению к направлению тока⁵⁰. Однако в кристаллических системах с неравноценными осями, как например в кварце, хорошо выражена анизотропия.

Зейт⁵¹ определял проводимость монокристаллов PbJ_2 в различных направлениях и нашел, что зависимость электропроводности от направления хорошо выражена. Его данные приведены на рис. 10. Как ясно видно, эти данные сильно отличаются от результатов исследования спрессованных образцов (рис. 9).

На рис. 10 кривая *I* соответствует проводимости вдоль оси *C*, *2a* и *2b* — проводимости в направлении, перпендикулярном оси *C*, в то время как *3a* и *3b* представляют результаты исследования участия ионов иода и свинца в проводимости спрессованного образца PbJ_2 .

Самодиффузия ионов свинца, определенная индикаторным методом, с помощью радиоактивного свинца, почти одинакова в обоих направлениях. Эти данные вполне понятны, если иметь в виду, что PbJ_2 имеет слоистую решетку, в которой слой атомов свинца чередуется с двумя слоями атомов иода. Большие ионы иода, требующие для оставления своего места значительно меньшей энергии, чем ионы свинца (9000 кал и 3000 кал соответственно),

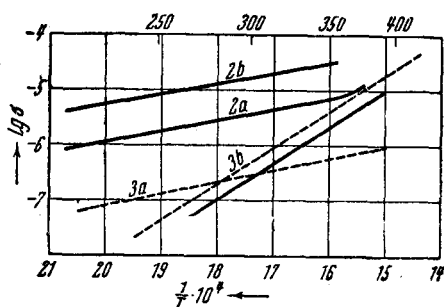


Рис. 10. Зависимость электропроводности PbJ_2 от направления.

двигаются преимущественно вдоль слоев, что согласуется с большой структурной чувствительностью этой части проводимости. Более мелкие ионы свинца, напротив, передвигаются в основном перпендикулярно к слою, между легко поляризующимися ионами иода, образующими сильно разрыхленные слои, так же легко, как и вдоль слоя.

Следует отметить, что не только суммарная электропроводность, но и числа переноса зависят от направления в кристалле. Таким образом разница в электролитической проводимости объясняется одновременным присутствием двух родов ионов в решетке, а не разной подвижностью одного определенного иона в различных направлениях.

Электропроводность α -Ag₂S

Объяснение механизма проводимости в α -Ag₂S является одной из интереснейших глав в исследовании электрических свойств неметаллических твердых веществ, так как проделанные в этой области эксперименты кажутся, на первый взгляд, столь противоречащими друг другу, что очень трудно представить существование объединяющих их теорий.

Тубандт, Эггерт и Шиббе⁵² в 1921 г. установили, что при электролизе твердого α -Ag₂S на аноде выделяется серебро в строгом соответствии с законом Фарадея, в то время как на катоде выделения вещества нет.

На основании этих опытов было сделано заключение о том, что α -Ag₂S является чистым катионным проводником. Поразительным, однако, было то, что электропроводность α -Ag₂S была приблизительно в 200 раз больше, чем у лучших, уже известных ранее твердых электролитов⁵³. Исследование диффузии дало, напротив, совершенно нормальное значение коэффициента диффузии, причем вычисленное на основании его, по уравнению Нернста, значение электропроводности значительно меньше, чем непосредственно измеренное.

Тубандт и Рейнгольд⁵⁴ должны были заключить отсюда, что, кроме подвижных ионов Ag, наличие которых определяется при измерениях диффузии, должно существовать небольшое число чрезвычайно подвижных ионов, которые и обуславливают большую электропроводность α -Ag₂S.

Однако эти ионы не должны принимать участия в процессе гомогенизации, при диффузии Cu-ионов из Cu₂S в Ag₂S, так как они могут передвигаться преимущественно лишь вдоль нарушенных мест решетки. Это предположение требует совершенно немыслимых значений подвижности для этих быстрых ионов⁵⁵. Иост, так же как в свое время и Тубандт с Рейнгольдом, пришел к заключению, что для объяснения этого затруднения необходимо было бы предположить участие в электропроводности α -Ag₂S электронов, если бы опытная проверка закона Фарадея (определение чисел переноса) не указывала бы столь определенно и однозначно на

исключительно ионный механизм проводимости у этого вещества.

Разъяснение этих вопросов удалось получить К. Вагнеру⁵⁶. Он исходил из предположения, что ионная проводимость $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ действительно имеет величину, которая получается на основе вычисления коэффициента диффузии ионов Ag. Наблюдаемая же зависимость электропроводности $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ от упругости паров серы в окружающем пространстве⁵⁷ говорит о том, что одновременно с ионной проводимостью существует и электронная, так как с теоретической точки зрения маловероятно, чтобы могла иметь место столь сильная зависимость ионной проводимости от упругости паров серы.

Напротив, такая зависимость, как известно, наблюдается у электронно проводящей Cu_2O , проводимость которой, как показали Дюнвальд и Вагнер, в сильной степени зависит от давления кислорода⁵⁷.

На этом основании опыты по определению чисел переноса для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, проделанные Тубандтом, Эггертом и Шиббе, несмотря на то, что возможные ошибки представляются совершенно исключенными, должны быть еще раз критически пересмотрены. Схема их опытов была такой: Ag — анод/ $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ /AgJ/Pt — катод. При прохождении тока наблюдалось уменьшение веса анода и увеличение веса катода, равное весу отложившегося в кулонометре серебра, что объяснялось тем, что при электролизе на 96 540 кулонов переносится 1 г экв серебра от анода через $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и AgJ к катоду. Вагнер же показал, что существует еще и другая возможность, при которой число переноса ионов серебра в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ не будет равно единице, а может быть значительно меньше. Механизм прохождения тока через систему пастилок при определении чисел переноса можно представить таким образом: электроны двигаются преимущественно от границы AgJ и Ag_2S к аноду, и только незначительное число ионов Ag перемещается в противоположном направлении, в то время как ток от границы раздела AgJ и $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ переносится к катоду ионами Ag. Поэтому на границе раздела наблюдается обеднение ионами и электронами, что приводит в конце концов к появлению соответствующего избытка серы.

Диффузия серебра от анода через $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ к границе раздела непрерывно пополняет этот недостаток атомов серебра. Однако это возможно лишь в том случае, когда работают с малыми значениями плотности тока.

Иост и Рютер⁵⁸ после того, как Вагнер указал на возможность рассмотренного выше механизма явления, экспериментально показали, что при систематическом повышении плотности тока уменьшение веса серебряного анода действительно всегда меньше, чем это следовало бы по данным кулонометра, и что наблюдается выделение серы на границе AgJ и Ag_2S . Дальнейшее доказательство незначительного участия ионов Ag в переносе тока дано К. Вагнером⁵⁹. Вагнер измерял электродвижущую силу в цепи: Pt/сера/

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S/Ag}$, причем она оказалась равной $E_0 n_{\text{Ag}}$, где E_0 — значение, э. д. с., вычисленное по химическому сродству в предположении совершенно ионной проводимости, а n_{Ag} — коэффициент, определяющий долю участия ионов Ag в механизме проводимости. Значение E_0 равно, примерно, 0,2 V, в то время как измеренное значение эдс цепи достигает всего лишь 0,002—0,005 V, что соответствует, очевидно, 1—30% ионной проводимости.

Почти одновременно с появлением работы К. Вагнера, Тубандт и Рейнгольд⁶⁰ показали, что $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ и $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ являются смешанными проводниками с преобладанием электронной проводимости. С помощью этих данных вполне разъясняется первоначальное расхождение результатов исследования диффузии и проводимости.

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является преимущественно электронным проводником. Большая часть тока (99%) переносится электронами, несмотря на то, что число свободных и обладающих большой подвижностью электронов незначительно по сравнению с числом движущихся ионов. Расположение ионов в кристаллической решетке подобно описанному ниже для $\alpha\text{-AgJ}$ ⁶¹. Наличие электронной проводимости подтверждается также и наблюдениями эффекта Холла⁶².

Электропроводность $\alpha\text{-AgJ}$

Одним из лучших ионных проводников является $\alpha\text{-AgJ}$. Это вещество обладает той особенностью, что проводимость его значительно выше при температурах ниже точки плавления, чем в расплавленном состоянии. Температурный коэффициент проводимости очень мал, что заставляет предположить очень незначительную работу вырывания ионов Ag. С другой стороны, коэффициент диффузии ионов серебра очень велик и хорошо согласуется с величиной электропроводности. Следовательно, мы имеем здесь дело с механизмом проводимости, который предполагает очень большую подвижность ионов серебра. В толковании этого механизма, мнения долгое время расходились⁶⁵. Смекаль пытался объяснить высокую проводимость $\alpha\text{-AgJ}$ исключительно большой подвижностью ионов, находящихся в „иррегулярном“ положении, исследования же Блю и Иоста⁶⁴, произведенные над слоями AgJ толщиной в 10^{-5} см, показавшие, что электропроводность их не больше, чем электропроводность компактного материала, а также наблюдения Гевеши и Ринэккера⁶⁵ над гоменизацией смешанных кристаллов AgJ—CuJ посредством диффузии говорят как раз об обратном. Целый ряд теоретических соображений также говорит против взгляда Смекаля, хотя аргументы по большей части и не очень убедительны. Разъяснение механизма проводимости $\alpha\text{-AgJ}$ принадлежит Строкку⁶⁶, который воспользовался для решения задачи рентгенографическим исследованием структуры решетки $\alpha\text{-AgJ}$. Исследование показало, что решетка $\alpha\text{-AgJ}$ построена из ионов иода, расположенных в пространственно-центрированную кубическую решетку, в то время как маленькие ионы серебра распределены совершенно беспорядочно в

промежутках между атомами иода. Их большая подвижность обусловлена, следовательно, тем обстоятельством, что число возможных для них мест в решетке значительно больше их числа и высокая электропроводность возможна потому, что в переносе тока принимают участие в равной мере все ионы серебра, а не только те, которые находятся на „особых“ местах решетки. Такой же механизм проводимости установлен Кетелааром⁶⁷ и для Ag_2HgJ_4 . Здесь два иона серебра и один ион ртути имеют в своем распоряжении всего четыре возможных места в решетке для переходов, как это следует из рентгенографического определения структуры. На рис. 11 представлено изменение электропроводности с температурой для $\alpha\text{-AgJ}$ и Ag_2HgJ_4 . Верхнему участку кривой для Ag_2HgJ_4 соответствует

$$\sigma = 400 \cdot e^{-\frac{4300}{T}}.$$

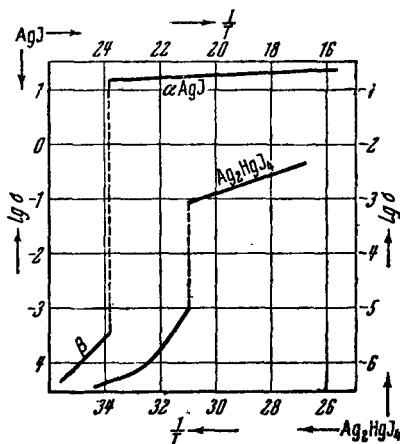
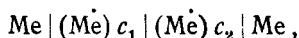


Рис. 11. Электропроводность AgJ и Ag_2HgJ_4 .

• ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА И ТЕРМОЛИЗ

Если погрузить два металлических проводника в растворы, соединенные между собой, и присоединить их к прибору, измеряющему разность потенциалов, то последний отметит наличие электродвижущей силы, величина которой зависит от концентрации ионов в растворах. Схема такой концентрационной цепи может быть представлена в таком виде:



где c_1 и c_2 — концентрации ионов в растворах.

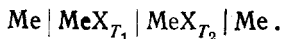
В твердой соли число ионов почти всегда одинаково, но число ионов, способных перемещаться в кристаллической решетке, в сильной степени зависит от температуры. Раш и Гинрихсен⁷⁰ уже давно указали на то, что из уравнения

$$\sigma = A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

можно определить степень термической диссоциации

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_\infty} = e^{-\frac{Q}{RT}},$$

так как для $T = \infty$ $\sigma = A$. Это соответствует отношению $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ для растворов, где Λ_{∞} — эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении. Следовательно, можно представить цепь, составленную из твердых солей, в которой вместо различных концентраций будут поддерживаться различные температуры. Схема такой цепи может быть представлена, как



Несмотря на сложность механизма возникновения эдс в такой цепи, все же можно легко обнаружить связь его с ионной электропроводностью. По Рейнгольду⁶⁹, который описал реферируемые здесь исследования в ряде статей, термоэлектродвижущая сила, возникающая в такой цепи, так же как и в металлических системах представляется сложной величиной.

Здесь можно выделить две компоненты: так называемую гетерогенную часть термоэлектродвижущей силы цепи, возникающую в месте „спаев“, соответственно эффекту Пельтье у металлов, и гомогенную часть термоэлектродвижущей силы, происхождение которой обусловлено падением температуры вдоль средней, однородной части цепи. Величину гетерогенной составляющей термоэлектродвижущей силы можно определить из уравнений К. Вагнера⁷⁰ и Рейнгольда⁶⁹. Например, в случае цепи, составленной из галоидных соединений серебра, эта компонента составляет лишь незначительную часть измеряемой термоэлектродвижущей силы, в то время как большая часть ее обусловлена гомогенным эффектом. У PbCl_2 и PbBr_2 вторая компонента термо-эдс (гомогенная) даже больше, чем измеренная термоэлектродвижущая сила, так как гетерогенный эффект имеет обратный знак.

Величину эффекта, достигающего у α -AgJ — 0,30 V/град, хорошо демонстрирует следующий опыт Рейнгольда. Между двумя серебряными электродами зажимается несколько положенных друг на друга пластинок из α -AgJ, и цепь замыкается на измерительный прибор. Если поддерживать концы цепи при температурах в 220 и 490°, то в цепи идет ток в 2 мА, переносящий соответствующее количество серебра от горячего электрода к холодному. Теоретический вывод величины гомогенной составляющей термоэлектродвижущей силы, в цепи твердых ионных проводников дает К. Вагнер:

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{Q^*}{zRT}. \quad (13)$$

Здесь: Q^* — теплота переноса соответствующего иона (Überführungswärme), а z — его валентность. Взаимную связь между гомогенной составляющей термоэлектродвижущей силы и подвижностью ионов следует ожидать хотя бы на основании существующего параллелизма величины термоэлектродвижущей силы и работы вырывания. Для галоидных соединений серебра AgCl, AgBr, AgJ зна-

чение $\frac{d\varphi}{dT}$ равно соответственно 0,85; 0,62 и 0,30, а Q^* — 22 000, 20 600 и 1200. Более глубокое разъяснение вопроса принадлежит Рейнгольду, исследовавшему эффект Людвиг-Соре. Если создать вдоль смешанного кристалла, например двойного катионного проводника с общим анионом, некоторое падение температуры, то в нем устанавливается стационарное распределение концентрации.

Величина градиента концентрации определяется по К. Вагнеру следующим выражением:

$$\frac{dx_2}{dT} = \frac{x_1 x_2 (E_1^* - E_2^*)}{RT^2}, \quad (14)$$

где x_1 и x_2 — молярные концентрации компонент, в E_1^* и E_2^* — элементарные энергии переноса.

Так как электропроводность определяется уравнением вида (4), а число переноса, как было показано выше, является отношением одного члена к сумме двух членов, то эффект Людвиг-Соре возникает лишь в том случае, когда Q_1^* не равно Q_2^* , т. е., иначе говоря, когда числа переноса изменяются с температурой.

Эффект тем больше, чем больше разность $E_1^* - E_2^*$ или $Q_1^* - Q_2^*$. Рейнгольд проверил это дополнительно на смешанных кристаллах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ и $\text{CuBr} - \text{AgBr}$. Он сумел показать, что стационарное распределение концентрации в случае наличия падения температуры вдоль образца достигается лишь тогда, когда концентрации и соответствующие им температуры, отложенные по осям координат, образуют кривую, вдоль которой числа переноса всюду одинаковы (рис. 12). При этом будет соответственно обогащаться сравнительно менее подвижная компонента. Говоря другими словами, это значит, что ионы с большим значением E^* двигаются в направлении падения температуры, а ионы с меньшими значениями E — в противоположном направлении.

Особенно большой эффект наблюдается в тех случаях, когда соль имеет точку превращения при температуре, лежащей в пределах наложенной на образец разности температур, причем имеет место сильное изменение чисел переноса до и после точки превращения. Предположение о том, что теплоты переноса и работы вырывания идентичны, не подтверждается, несмотря на то, что разности $E_1^* - E_2^*$ и $Q_1 - Q_2$ равны между собой. Особенно инте-

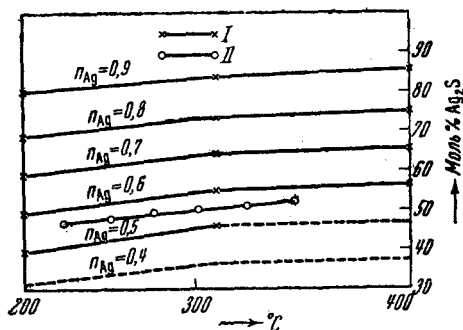


Рис. 12. Кривые равных чисел переноса для смешанного кристалла $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ (по Рейнгольду). I — кривые равных чисел переноса, II — распределение концентраций в области падения температуры.

ресные соотношения были обнаружены Рейнгольдом и Шульцем у смешанного кристалла $\text{CuBr} \cdots \text{AgBr}$. В этом случае знак термолитического эффекта и, соответственно, температурных коэффициентов чисел переноса меняется в определенном интервале концентраций и в определенной области температур таким образом, что достигается стационарное состояние.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Как было уже упомянуто ранее, недостатка в попытках теоретического рассмотрения данных по исследованию электропроводности не было.

Ввиду того, что механизм переноса тока ионами и механизм самодиффузии принципиально один и тот же, а величина электропроводности и коэффициент диффузии связаны уравнением Нернста, следует сначала коротко упомянуть об исследованиях, которые посвящены выяснению только механизма диффузии. Дешман и Ленгмюр⁷² дают полуэмпирическую формулу для коэффициента диффузии, содержащую лишь одну материальную константу — теплоту разрыхления (Auflockerungswärme):

$$D = \frac{Qa^2}{Nh} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (15)$$

Здесь a — постоянная решетки, N — число Авогадро, h — постоянная Планка. Область применения этого уравнения ограничена, однако, всего лишь несколькими примерами. Брауне⁷⁵ пытался охватить проблему с другой стороны. Он исходил из представлений Линдемманна о плавлении кристаллов, согласно которым распад решетки и вместе с тем и расплав наступают тогда, когда амплитуда тепловых колебаний атомов начинает превышать некоторую известную величину. В этом случае отношение коэффициента диффузии при данной температуре (D_T) к коэффициенту диффузии непосредственно ниже температуры плавления (D_{T_s}) будет равно:

$$\frac{D_T}{D_{T_s}} = e^{3b^2 \left(1 - \frac{T_s}{T}\right)}, \quad (16)$$

где b — численный коэффициент, равный ~ 2 .

Уравнению (16) подобно и уравнение, предложенное Лимптом⁷⁴ в его теории рекристаллизации, здесь скорость диффузии связана с атомной частотой ν и постоянной решетки a следующим образом:

$$D = \frac{\pi a^2 \nu}{6} \cdot e^{-\frac{3b^2 T_s}{T}}. \quad (17)$$

В последнее время эта теория была им развита подробнее⁷⁵.

В основе всех этих соображений лежит мысль о том, что в обмене местами принимают участие лишь атомы решетки, находя-

щиеся в правильном положении покоя. Другой путь избрал Иоффе^{76, 78}. Он считает, что подвижными является только определенное количество ионов, которые можно рассматривать как „диссоциированные“. Эти ионы двигаются в пространстве между элементами решетки и следовательно — не занимая регулярных мест решетки. Как на пример такого движения можно указать на электролитическое перемещение Li через NaNO_3 .

В этом случае величина Q , содержащаяся в уравнении (3),

$$k = Ae^{-\frac{Q}{RT}},$$

должна состоять из двух слагаемых, первое из которых зависит от диссоциации, а второе от подвижности ионов. Френкель⁴ придерживается этого представления и приписывает атомам или ионам следующие возможные типы теплового движения в кристаллической решетке:

1. Колебания атомов около правильного (регулярного) или неправильного (иррегулярного) положения равновесия.

2. Диссоциация, т. е. переход атома с определенного регулярного места в решетке в иррегулярное положение в междоузельном пространстве.

3. Перемещение в междоузельном пространстве.

4. Ассоциация, т. е. процесс обратной диссоциации.

5. Перемещение свободных мест („дырок“) решетки посредством перехода на них ближайших частиц.

На основании этого представления диссоциация происходит таким образом, что ион, находящийся на определенном регулярном месте решетки, диссоциирует на ион, занимающий иррегулярное положение между элементами решетки, и на пустое место в решетке, т. е. „дырку“. На основании рассмотрения возможностей 1, 2 и 3, Френкель приходит к формуле (16):

$$D = \frac{a^2}{6 \sqrt{g \tau_0 \tau_0'}} e^{-\frac{u_0 + u_0'}{2kT_0}}, \quad (18)$$

где a — постоянная решетки, g — числовой коэффициент, равный ~ 1 , τ_0 и τ_0' — периоды свободных колебаний атомов в регулярном и иррегулярном состояниях, соответственно, а u_0 и u_0' — энергии перехода для явлений 2 и 3. За основу при выводе формулы принимается, что вероятность „обмена местами“ в единицу времени

равна $\alpha = e^{-\frac{u_0}{kT}}$ и $D' = \frac{1}{b} \frac{a^2}{\tau_0'}$. Формула (18) может быть преобразована, как указывают на это Нернст и Эйнштейн, в формулу для определения электропроводности.

Браунбек⁷⁷ показал, что можно теоретически получить количественную зависимость ионной проводимости NaCl от температуры, не пользуясь представлениями о промежуточных „иррегулярных“ местах в решетке, введенными в рассмотрении Френке-

лем, и об „испорченных“ местах решетки Смекаля. Пространственное рассмотрение явления упрощается введением предположения о том, что лишь ионы Na совершают линейные колебания, в то время как ионы хлора остаются неподвижными на своих местах в кристаллической решетке. Как известно, в решетке NaCl ион Na находится в средней точке октаэдра, углы которого заняты шестью ионами Cl.

. Наименьшее значение работы, потребной для удаления иона Na из октаэдра, будет иметь место в 8 направлениях, соединяющих середину октаэдра с серединами плоскостей октаэдра; при этом ион Na займет новое место, освобождающееся подобным же образом. Браунбек определил вероятность того, что подобный процесс имеет место в течение периода колебания иона Na, и получил, пользуясь значением коэффициента самодиффузии, выражение для электропроводности:

$$\sigma = \frac{2e^2}{3\tau a c \varphi_0} e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}, \quad (19)$$

где $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ CGSE; $a = 5,63 \cdot 10^{-8}$ см, $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. Вместо τ следовало бы, собственно говоря, подставить продолжительность перехода; однако, вместо этого подставляют период колебания иона Na в решетке NaCl, $\tau_0 = 2,1 \cdot 10^{-13}$ сек. C представляет собой значение кривизны кривой хода потенциала в том месте, где мы предполагаем положение иона Na. Для NaCl $C = 8,3$ (температура плавления NaCl — 1073°). Вместо потенциального барьера, преодолеваемого при обмене местами, подставлено значение потенциального барьера для явления плавления⁷⁸.

Пользуясь приведенным выше уравнением (19), можно представить значение σ в следующем виде:

$$\ln \sigma = 27,7 - \frac{10400}{T}.$$

Сеелен¹⁴ экспериментально нашел, что в области температур от 20 до 500°

$$\ln \sigma = 25,9 - \frac{10700}{T}.$$

Совпадение, как следует из сравнения этих формул, достаточно хорошее. Постоянные вышеприведенной формулы имеют те же значения, которые найдены и для электропроводности в области низких температур, хотя последняя и не следует указанному выше механизму. В области собственной проводимости решетки константы A и B соответственно равны: 10^6 и 22 000. Вследствие очень сильного упрощения сделанная выше подстановка не пригодна для того, чтобы до конца разъяснить эти явления, хотя мы молчаливо и предполагаем существование пустых мест в решетке, так как место, на которое переходит ион, должно быть свободным заранее.

На основе представлений Френкеля, Иост⁷⁹, пользуясь методами теории вероятности, пришел к заключению, что число ионов на иррегулярных местах в междокристаллическом пространстве должно быть равно:

$$n_1 \approx Ne^{\frac{E}{2kT}} \quad (20)$$

или

$$\ln \frac{n_1}{N} \approx -\frac{1}{2} \frac{E}{kT}, \quad (21)$$

где N — общее число ионов. Этот вывод вполне совпадает с данными Френкеля, полученными другим путем. Частицы, находящиеся в особом положении (n_1), не могут, однако, еще диффундировать, так как они должны для получения этой возможности преодолеть потенциальный барьер, поэтому в показателе степени, кроме $\frac{E}{2}$, появляется еще и u . Для оценки величины коэффициента диффузии Иост предположил, что каждое пустое место („дырка“) окружено шестью ионами. Общее число граничащих с „дырками“ ионов равно, таким образом, $6n_1$. Иост показал, что вблизи „дырки“ коэффициент определяется следующим выражением:

$$D_{\text{дырг}} = \frac{1}{6} \left(a \cdot \frac{v}{2} \right) e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (22)$$

где a — параметр решетки, а v — средняя скорость ионов. Это число следует еще умножить на $\frac{6n_1}{N}$, т. е. на отношение числа ионов, окружающих „дырки“, к полному числу ионов в решетке. Это отношение равно:

$$6e^{-\frac{E}{2kT}}.$$

Тогда

$$D = \frac{1}{6} \left(d \frac{v}{2} \right) e^{-\frac{u}{kT}} \cdot 6e^{-\frac{E}{2kT}} = \frac{dv}{2} e^{-\frac{\left(\frac{E}{2} + u\right)}{kT}}. \quad (23)$$

Если принять, что $d = 3 \cdot 10^{-4}$ см и $v = 5 \cdot 10^{-4}$ см/сек⁻¹, то тогда $A = 7,5 \cdot 10^4$ см² сек⁻¹, или $65c$ м² · д⁻¹. Полученное значение A определяет лишь скорость диффузии. Однако, пользуясь уравнением Нернста (5) $D = BkT$, где B — подвижность диффундирующего иона под действием силы, равной единице, мы можем перейти к уравнению электропроводности. Коэффициент перед экспоненциальным членом в уравнении электропроводности имеет почти такое же значение, как и $\frac{dv}{2}$, если D выражено в см² · д⁻¹.

Уравнение, изображающее температурную зависимость электропроводности, выведенное на основе предположений Йоста, имеет следующий вид:

$$\sigma \approx (10 \text{ до } 100) e^{-\frac{\frac{E}{2} + u}{kT}}. \quad (24)$$

В целом ряде случаев значение постоянной A действительно лежит между 10 и 100. Наблюдаются, конечно, и значительные отклонения в ту или иную сторону, которые еще ждут своего объяснения. После определения A Йост пытался оценить значения E и u для модели решетки NaCl. Для переноса иона с места 111 в положение $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ необходимо затратить энергию, равную $2,27 \frac{e^2}{a} \approx 13 \text{ eV}$, или $300\,000 \text{ кал/моль}$, в то время как экспериментально определенное значение теплоты разрыхления достигает всего $40\,000 \text{ кал/моль}$.

Фаянс и Рейс^{80, 81} впервые указали на значение взаимной поляризации ионов. Взаимная поляризация обуславливает различие работ вырывания ионов, что в свою очередь часто обуславливает практически униполярную электропроводность. Ион будет двигаться тем легче, чем меньше его заряд, чем незначительнее его деформируемость и чем больше его деформирующее действие на соседние ионы⁸². Этим объясняется тот факт, что как раз хорошие проводники всегда обладают униполярной проводимостью. Несимметричные электрические поля, в которых силы поляризации могут достигать такого же значения, что и кулоновы силы, особенно легко возникают при наличии „испорченных“ мест в решетке (трещины, разрывы, атомы и ионы в междоузлиях кристаллического пространства). Если рассматривать кристалл как диэлектрический континуум, то

$$E_{\text{пол}} = -\frac{e^2}{r_0} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon}, \quad (25)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная кристалла. Если принять $\epsilon = 6$, а $r_0 = \frac{a}{2}$, то $E_{\text{пол}} = -1,67 \frac{e^2}{a}$.

Окончательно получаем, что:

$$E = (2,27 - 1,67) \frac{e^2}{a} \approx 2,5 \text{ eV} \approx 60\,000 \text{ кал/моль}, \quad (26)$$

что приблизительно соответствует результатам опыта.

Йост подсчитал, что для ионной части проводимости $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ $E = 0,24$. Это значение по порядку величины согласуется с экспериментальными данными ($E = 0,14 \text{ eV}$).

Особенно интересен результат подсчета потенциального барьера, преодолеваемого ионами Ag при переходе в соседнюю „дырку“. Высота барьера получилась обычного порядка величины и равна

2eV. Так как, однако, опытные данные для $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ показали, что истинное значение высоты потенциального барьера гораздо меньше, то Иост предположил, что в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ „обмен местами“ предпочтительно происходит в междокристаллическом пространстве. При переходе иона с одного места в междокристаллическом пространстве к другому $u = 0,45$ eV, если при этом принять во внимание, что ионы, находящиеся вблизи места, через которое проходит диффундирующий через данную плоскость решетку ион, расталкиваются последним друг от друга. Так как предположения, положенные в основу вычисления, являются весьма схематичными, то совпадения можно ждать лишь в порядке величины.

Почти в то же время, как Иост произвел приведенный выше расчет энергетических величин, Вагнер⁸³ был занят созданием картины механизма „обмена местами“ ионов в кристаллической решетке, которая и была им построена на основе представлений, развитых Шоттки и Вагнером в их теории упорядоченных растворов⁸⁷.

При опубликовании данных по электропроводности полагают обычно, что исследованное вещество в достаточной степени определено, если известна степень чистоты препарата и способ его приготовления, и расхождение результатов разных исследователей всегда стараются свести к различию этих двух факторов. Однако еще Бедеккер⁸⁵ обнаружил, что электропроводность CuJ , являющаяся электронным полупроводником, сильно зависит от парциального давления паров иода в окружающей образец атмосфере или, иначе говоря, от избытка иода, по отношению к стехиометрическому составу, в исследуемом образце. Штейнберг⁸⁶ установил, что и эффект Холла зависит от того же фактора.

Гудден⁸⁷ заключил на основании как приведенных выше, так и других многочисленных исследований, что электропроводность таких электронных полупроводников, как CuJ , Cu_2O , NiO , UO_2 , обусловлена избытком отрицательной компоненты.

Вагнер развил картину механизма ионной и электронной проводимости в полярных соединениях, основанную на теории „разупорядочения“ кристаллической решетки, которая была уже рассмотрена в связи с общей теорией упорядоченных растворов. При этом он исходил из трех возможностей для образования избытка компоненты (В) в решетке соединения (AB).

Находящиеся в избытке атомы В могут находиться между основными атомами решетки (тип внедрения или междокристаллический тип).

Возможны случаи, когда все атомы компоненты В образуют правильную решетку (Teilgitter), в то время как определенное число мест в решетке, образуемой атомами компоненты А, соответствующее числу избыточных атомов В, остается незамещенным. Иначе говоря, на месте недостающих атомов А образуются пустые места (Leerstellentypus).

Наконец, возможен третий случай, когда происходит замена

отдельных атомов А избыточными атомами компоненты В (тип замещения).

Третий случай в отношении полярных соединений необходимо выделить. В ионной решетке не может иметь места избыток ионов одного знака, так как должна быть соблюдена электрическая нейтральность решетки. Избыток катионов обуславливает одновременное появление избытка электронов, а избыток анионов должен быть связан с появлением пустых мест в решетке („дырок“). Эти пустые места могут образоваться путем перехода катионов в состояние высшей валентности или анионов в состояние низшей валентности. Кроме того, образование „испорченных мест“ в кристалле совершенного стехиометрического состава может быть разъяснено путем рассмотрения следующих равновесий:

1. „идеально-совершенный“ кристалл $\rightleftharpoons$ квази-свободный электрон $+$ „дырка“.

2. „идеально-совершенный кристалл $\rightleftharpoons$ катионы между нормальными узлами решетки $+$ пустые места в катионной решетке.

3. „идеально-совершенный кристалл $\rightleftharpoons$ анионы в межкристаллическом пространстве $+$ пустые места в анионной решетке.

Здесь следует особенно подчеркнуть, что число „испорченных“ мест решетки (Fehlstellen) определяется по Вагнеру термодинамическим равновесием, устанавливающимся между обеими сторонами приведенных выше схем.

Существование „идеально-совершенного“ кристалла не является поэтому практически возможным. Величина электропроводности определяется положением равновесия и связана с наличием „испорченных“ мест в решетке кристалла.

На основании изложенной выше точки зрения Смекаля „испорченные“ места рассматриваются так же, как места, где возникают ионы проводимости. Количество их определяет степень несовершенства реального кристалла по сравнению с „идеально-совершенным“.

К. Вагнер⁸⁸ установил в общем 5 классов, объединяющих 12 различных возможностей образования „неупорядоченности“ кристаллической решетки, а также 12 механизмов электропроводности, которые вытекают из указанных выше 2 типов отклонений от стехиометрического состава и 3 возможностей образования „испорченных“ мест в соединениях строго стехиометрического состава. Так как избыток или недостаток одной из компонент соединения обуславливает величину электропроводности, то последняя зависит от парциального давления отрицательной компоненты во внешней, окружающей образец, атмосфере, а направление и величина этой зависимости позволяют создать классификацию практических случаев на этом основании. Ниже мы приводим классификацию Вагнера различных типов проводимости в том виде, в каком она дана в его оригинальной работе:

1. Электронная проводимость (Überwiegende Elektronenleitung), уменьшающаяся с увеличением парциального давления отрицательной компоненты.

Избыток металла = катионы + электроны.

Электронная „избыточная“ проводимость.

2. Электронная проводимость, растущая с увеличением парциального давления отрицательной компоненты.

Избыток отрицательной компоненты = анионы + пустые места („дырки“) в сплошь заполненной электронами полосе квантовых состояний. Дырчатая проводимость (Elektronen-Defektleitung).

3. Электронная проводимость, независимая от давления отрицательной компоненты.

Равенство эквивалентных концентраций свободных электронов и „дырок“.

4. Избыточная катионная проводимость. Равенство концентраций анионов в междоузлиях кристаллического пространства и пустых мест в анионной решетке.

В случаях 1 и 2 имеется избыток ионов одной компоненты, что обуславливает наличие разного числа квазисвободных электронов или пустых мест в сплошь заполненной электронами полосе квантовых состояний, т. е. „дырок“. Во всех этих случаях наблюдается преобладающая электронная проводимость вследствие большей подвижности электронов, причем величина проводимости уменьшается или увеличивается с увеличением парциального давления отрицательной компоненты в зависимости от того, находится ли в избытке катионы или анионы.

В качестве примера для первого случая можно указать на ZnO и CdO , электропроводность которых недавно была тщательно исследована Баумбахом и Вагнером⁸⁹. У этих веществ электропроводность падает с увеличением давления кислорода (рис. 13).

Вопрос о том, имеет ли здесь место „избыточная“ электронная или дырчатая („дефектная“) проводимость, был решен К. Вагнером⁸⁸ на основе исследования термоэлектродвижущей силы пары, составленной из двух образцов соответствующего полупроводника различной электропроводности (т. е. с различным содержанием избыточного кислорода). Вагнер показал, что ZnO обладает „избыточной“ электронной проводимостью.

Второй случай был практически реализован Дюнвальдом и Вагнером⁹⁰ на примере Cu_2O , проводимость которой очень сильно повышается с увеличением парциального давления кислорода (рис. 14). При высоких температурах, наряду с электронной проводимостью, появляется и ионная проводимость, причем подвижны ионы меди. При 1000° число переноса для ионов меди равно $4 \cdot 10^{-4}$. Так как, однако, подвижность ионов Cu по сравнению с подвижностью электронов весьма мала, то число их должно быть все же довольно значительным. Знак термоэлектродвижущей силы указывает на дефектную проводимость Cu_2O .

В то время как Баумбах и К. Вагнер в своих исследованиях стремились к получению соответствующего равновесного состояния в образце, выдерживая его продолжительное время при температуре измерения в атмосфере кислорода, другие исследователи⁹⁴ образец, нагретый до высокой температуры, „закачивали“ мгновенно.

венным охлаждением и таким образом исследовали так называемое „замороженное“ равновесие. Результаты и той и другой группы исследователей достаточно хорошо согласуются. По данным Жузе и Курчатова⁹¹, а также Вайбеля⁹², стехиометрическая Cu_2O является изолятором с $\sigma = 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, в то время как при на-

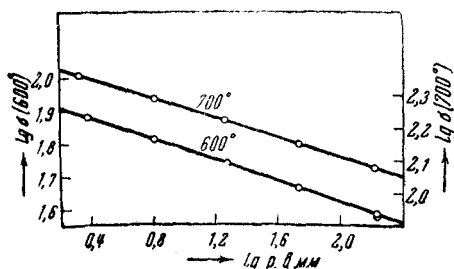


Рис. 13. Зависимость электропроводности CdO от давления кислорода (по Баумбаху и Вагнеру).

сыщении образца избытком O_2 электропроводность при комнатной температуре возрастает до $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ ⁹³. Окись меди CuO является представительницей третьей группы, с установившимся равновесием между „дырками“ и квази-свободными электронами. Баумбах, Дюнвальд и Вагнер⁹⁷ показали, что электропроводность CuO не зависит от давления кислорода.

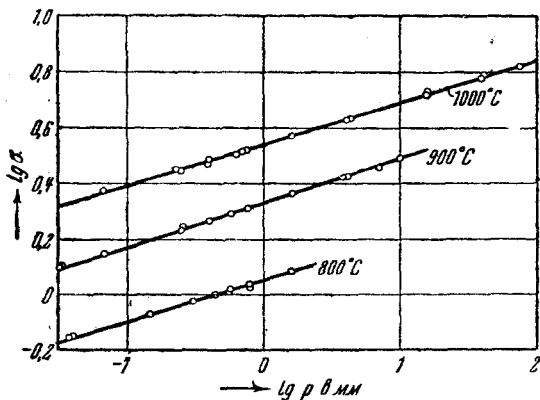
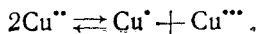


Рис. 14. Зависимость электропроводности Cu_2O от давления (по Дюнвальду и Вагнеру)

Схему (I): „идеально-совершенный“ кристалл $\rightleftharpoons$ электроны = проводимости + „дырки“, можно для этого случая написать так:



Для двух последних случаев, 4 и 5, характерным является то обстоятельство, что концентрация подвижных электронов исключительно мала по сравнению с числом подвижных ионов. К этим группам относятся все кристаллы с чисто-ионной или, по крайней мере, с преобладающе-ионной проводимостью, как например AgCl или BaCl_2 .

Рассмотренная выше классификация, естественно, охватывает лишь типичные предельные случаи и поэтому, ни в коем случае, не исчерпывает всех возможностей. Для объяснения свойств Ag_2S , электропроводность которого, по данным Тубандта и Рейнгольда⁹⁴, уменьшается с увеличением давления паров серы, можно, например, сделать такое предположение.

Наряду с равновесием катионов в междокристаллическом пространстве и пустых мест (катионных), существует в кристалле некоторое число квази-свободных электронов и „дырок“ (роль „дырок“ могут, например, играть ионы серы с одним зарядом). Увеличение упругости паров серы влечет за собой уменьшение числа катионов в междокристаллическом пространстве, а также и квази-свободных электронов, что в свою очередь ведет к уменьшению электропроводности. В солях, обладающих биполярной проводимостью, при рассмотрении механизма электропроводности следует принимать во внимание образование „испорченных“ мест в обеих ионных решетках (анионной и катионной).

По данным исследования О. Кубашевского⁹⁵, предпринятого по предложению Зейта, иодистый свинец обладает настолько сильной зависимостью электропроводности от давления паров иода, что можно предполагать наряду с ионной наличие электронной проводимости. Однако однозначного решения этой проблемы еще нет.

К. Нагель и К. Вагнер⁹⁶ показали, что зависимость электропроводности иодистой меди (CuI) от давления паров иода, измеренная в пределах от 40 до 300°, так же как и измерения термоэлектродвижущей силы и эффекта Холла, с несомненностью указывают на „дырчатую“ электронную проводимость этого вещества. Наряду с этим, те же авторы установили наличие в этом веществе и катионной проводимости, достигающей при 200° и давлении паров иода в 40 мм Hg величины $1,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Тубандт и Бодуин⁹⁷ для электропроводности CuI , находящейся при 200° в высоком вакууме, потерявшей часть стехиометрического иода, дают значение $5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом в этом случае также и ионная проводимость является зависящей от давления, что указывает на наличие пустых мест в решетке Cu -ионов.

Успех, достигнутый благодаря работам К. Вагнера, заключается в развитии теории „механизма“ обмена местами „между атомами“ (Platzwechselmechanismus), с помощью которой удалось разъяснить целый ряд экспериментальных данных. С помощью теории „обмена местами“ удалось, с одной стороны, разъяснить механизм переноса тока через совершенную ионную решетку, а с другой —

привести в соответствие подвижность ионов, обусловленную наличием „испорченных“ мест в решетке, происхождение которых обусловлено тепловым движением и число которых определяется своего рода термодинамическим равновесием, с подвижностью за счет наличия „испорченных“ мест в виде примесей, разрывов и других механических повреждений кристалла.

Эти соображения прежде всего относятся к механизму электропроводности в области высоких температур, однако их можно распространить и на низкие температуры.

На основе изложенных выше опытов и вычислений Иоста, Шоттки⁹⁸ развил свои взгляды на механизм проводимости в твердых солях, являющиеся ценным вкладом в эту область знания. В качестве рабочей модели была выбрана решетка NaCl, так как уже после работ Иоста было показано, что Ag₂S представляет особый, недостаточно характерный случай. Прежде всего Шоттки, пользуясь методом Иоста, с учетом поляризационной энергии ионов друг на друга, подсчитал работу активации, которая оказалась равной 1,6 eV, т. е. хорошо совпадающей по порядку величины с опытными данными. В дальнейшем Шоттки пошел значительно дальше, чем Иост. Иост представлял себе, что в униполярно проводящем кристалле „испорченные“ места образуются лишь за счет подвижного сорта ионов, в то время как другие ионы прочно занимают свои места в кристаллической решетке. Это прежде всего приводит к тому следствию, что в таком кристалле число „испорченных“ мест равно числу пустых мест.

Если же, наоборот, принять, как это делает Шоттки, что в образовании „испорченных“ мест в одинаковой мере могут принимать участие оба сорта ионов, то можно представить систему, в которой число пустых мест будет во много раз больше или меньше числа замещенных мест в межкристаллическом пространстве и при этом без отказа от необходимой электрической нейтральности кристалла в целом. Должно быть одинаково лишь число пустых мест в катионной и анионной решетках, а также число катионов и анионов во внутрикристаллическом пространстве. Следует отметить, что развитые представления могут быть распространены не только на гетерогенный кристалл биполярной соли, но также и на гомогенный кристалл, построенный из одного сорта атомов, как например металлический; при этом предполагается, что такой кристалл содержит в межкристаллическом пространстве или избыток пустых мест или, наоборот, атомов вещества. Сказанное выше можно свести к двум следующим равновесиям:

1. Атом в правильном („регулярном“) положении покоя $\rightleftharpoons$ пустое место в решетке (Gitterlücke) + атом в „иррегулярном“ положении (в межкристаллическом пространстве).

2. Атом в „регулярном“ положении покоя $\rightleftharpoons$ пустое место в решетке + атом, внутренне адсорбированный.

Шоттки прямо говорит о „растворимости внутрикристаллических частиц“ и о „растворимости пустых мест“, причем „произведение их растворимостей“ определяет работу „разупорядо-

чения" решетки. Предположение о том, что число пустых мест в решетке и частиц в „иррегулярном“ положении неодинаковы, настолько выходит из рамок общих представлений, что новая трактовка проблемы дает картину, значительно лучше соответствующую экспериментальным данным. Так например, весьма мало вероятно, чтобы в такой плотно упакованной решетке, какой является решетка NaCl, не содержащая каких-либо избыточных атомов, электропроводность была обусловлена движением катионов в междокристаллическом пространстве.

В результате расчета, детали которого здесь не могут быть приведены, Шоттки нашел, что:

$$I \quad RT \ln x_{(\text{Na})} \cdot x_{[\text{Na}]} = \sim - E_{(\text{Na})} - E_{[\text{Na}]} = \Delta E_{\text{Na}}, \quad (27)$$

$$II \quad RT \ln x_{(\text{Cl})} \cdot x_{[\text{Cl}]} = \sim - E_{(\text{Cl})} - E_{[\text{Cl}]} = \Delta E_{\text{Cl}}. \quad (28)$$

Здесь $x_{(\text{Na})}$ — отношение числа ионов натрия в „иррегулярном“ положении (т. е. в внутрикристаллическом пространстве) $n_{(\text{Na})}$ к числу всех ионов натрия (n), т. е.

$$x_{(\text{Na})} = \frac{n_{(\text{Na})}}{n},$$

$x_{(\text{Na})}$ — значение соответствующего отношения для пустых мест в катионной решетке.

$E_{(\text{Na})}$ — изменение энергии при переходе одного иона Na, при температуре абсолютного нуля, из регулярного в иррегулярное положение. $E_{[\text{Na}]}$ — соответствующее изменение энергии при заполнении пустого места в ионной решетке Na. Соответственно тот же смысл имеют обозначения $x_{(\text{Cl})}$; $x_{[\text{Cl}]}$; $E_{(\text{Cl})}$ и $E_{[\text{Cl}]}$.

Если в уравнении (27) число „иррегулярных“ мест (мест, в междокристаллическом пространстве) будет равно числу пустых мест, то:

$$\ln x_{(\text{Na})} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{RT}. \quad (29)$$

Уравнение (29) идентично выражено, впервые данному Иостом. Для определения всех четырех интересующих нас концентраций, а именно концентраций катионов и анионов в междокристаллическом пространстве и концентрации пустых мест в катионной и анионной решетках приведенных уравнений недостаточно.

Необходимы дополнительные уравнения. Одно из них можно получить, если предположить стехиометрический состав и электрическую нейтральность кристалла. Тогда:

$$III \quad x_{(\text{Na})} - x_{[\text{Na}]} = x_{(\text{Cl})} - x_{[\text{Cl}]} . \quad (30)$$

Два других уравнения Шоттки получил, введя еще в рассмотрение борновскую энергию решетки, E_g :

$$IV \quad RT \ln x_{(\text{Na})} x_{(\text{Cl})} = - [E_{(\text{Na})} + E_{(\text{Cl})}] + E_g, \quad (31)$$

$$V \quad RT \ln x_{[\text{Na}]} x_{[\text{Cl}]} = - E_g + [E_{[\text{Na}]} + E_{[\text{Cl}]}] . \quad (32)$$

Этих пяти уравнений вполне достаточно для определения всех четырех концентраций. При этом надо иметь в виду, что вычисление дает вместо значений соответствующих концентраций лишь значение следующих выражений:

$$(E_{(\text{Na})} - E_{[\text{Na}]}), (E_{[\text{Na}]} + E_{(\text{Cl})}), (E_{(\text{Na})} + E_{(\text{Cl})}), \text{ и } (E_{[\text{Na}]} + E_{[\text{Cl}]}).$$

Особенно наглядные соотношения приведены несколько ниже и в них фигурируют следующие величины:

$$K = e^{-\frac{E_g - (E_{[\text{Na}]} + E_{[\text{Cl}]})}{RT}},$$

$$k_1 = e^{-\frac{(E_{(\text{Na})} + E_{(\text{Cl})}) - E_g}{RT}},$$

$$k_2 = e^{-\frac{(E_{(\text{Cl})} + E_{[\text{Na}]}) - E_g}{RT}}.$$

Величины k_1 и k_2 заслуживают особого внимания, так как в показатель степени при e входит новая комбинация энергий, позволяющая разобраться в механизме электропроводности. Выражения: $E_{\text{катион}} + E_{[\text{анион}]}$ и $E_{[\text{катион}]} + E_{\text{анион}}$, обозначаемые Шоттки как сопряженные энергии и представляющие собой, соответственно, суммы энергий катиона в междоузельном пространстве и пустого анионного места или аниона в междоузельном пространстве и катионной „дырки“, определяют, в зависимости от того больше они или меньше, чем энергия решетки E_g , значение величин k_1 и k_2 (которые, соответственно, могут быть значительно меньше или больше 1).

На этом основании можно различать четыре типичных случая для концентрации „нарушенных“ мест в решетке (иначе говоря, для „степени неупорядоченности“ решетки (А — катион; В — анион)).

I	$k_1 \gg 1$	$k_2 \ll 1$	тогда превосходят	$x_{[\text{A}^+]}$ и $x_{(\text{A}^*)}$
II	$k_1 \ll 1$	$k_2 \gg 1$	„	$x_{[\text{B}^-]}$ и $x_{(\text{B}^-)}$
III	$k_1 \gg 1$	$k_2 \gg 1$	„	$x_{[\text{A}^+]}$ и $x_{(\text{B}^-)}$
IV	$k_1 \ll 1$	$k_2 \ll 1$	„	$x_{[\text{A}^+]}$ и $x_{[\text{B}^-]}$

Иными словами, возможны четыре механизма электропроводности:

I. Пустые места в катионной решетке и равное число катионов в междоузельном пространстве в „иррегулярном“ положении.

II. Пустые места в анионной решетке и равное число анионов в междоузельном пространстве.

III. Равное число анионов и катионов в междоузельном пространстве.

IV. Равное число пустых мест в анионной и катионной решетках.

Модель, рассмотренная Иостом, принадлежит к случаю I.

То обстоятельство, что анионная и катионная проводимости в кристаллах равны по порядку величины, дало возможность Шоттки заключить, что проводимость в них целиком обусловлена перемещением пустых анионных и катионных мест (случай IV).

Так как числа анионов и катионов, принимающих участие в переносе тока, равны, то отклонение величины чисел переноса от 0,5 обусловлено различной подвижностью анионов и катионов. Грубая оценка величины энергетических барьеров и электропроводности также указывает на преобладающее участие пустых мест решетки в механизме проводимости, хотя, с другой стороны, и ничего не говорит о действительной концентрации этих пустых мест. Однако точное определение концентрации неупорядоченных, т. е. не сидящих на своих местах, атомов, а следовательно, и пустых мест в решетке, так как предполагается строго стехиометрический состав кристалла, вполне было бы возможно, если бы удалось с большой точностью определить показатель степени в уравнении энергии отрыва (~ 9).

Результаты, достигнутые в затронутой нами области, можно сформулировать следующим образом:

механизм ионной проводимости настолько изучен, что сейчас можно уже заранее указать путь, по которому следует вести теоретический расчет каждого отдельного случая, но в то же время для точного проведения этих расчетов необходимо получение более достоверных экспериментальных данных.

В данный момент настоятельно необходима постановка экспериментальных исследований для выяснения, какие же из рассмотренных выше теоретически возможных механизмов „разупорядочения“ решетки имеют место в действительности. Одно из таких исследований было недавно поставлено К. Вагнером и Бейером⁹⁹ с AgBr.

Цель работы заключалась в выяснении того, какой из механизмов „разупорядочения“ Френцеля или Шоттки имеет место в AgBr. Иначе говоря, равно ли число пустых мест числу ионов в межкуристаллическом пространстве (т. е. находящихся в иррегулярном положении) или же число первых значительно больше. Так как повышение температуры имеет следствием увеличение степени неупорядоченности решетки, то во втором случае следовало бы ожидать уменьшения среднего числа молекул в элементарной кристаллической ячейке. Однако и при комнатной температуре и при 400° это число в пределах точности измерений ($\sim 10\%$) оставалось неизменным, в то время как если бы имел место механизм Шоттки следовало ждать уменьшения примерно на 16%. Следовательно, в AgBr число пустых мест в решетке приблизительно равно числу ионов серебра в межкуристаллическом пространстве, что соответствует картине, развитой Френкелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jost, Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik; Smekal, Die Physik 4, 17, 1936; Handb. d. Physik XIV/2, 876, 1933; Gudden, Erg. d. exakt. Naturwiss., 13, 223, 1934; Успехи физических наук, 15, 703, 1935; Tubandt, Z. Elektrochem., 39, 500, 1933; Handb. d. Experimentalphysik XII, 1, 1932; v. Hevesy, Z. Elektrochem., 39, 490, 1933; Handb. d. Physik, XIII, 263, 1928; W. Jander, Z. angew. Chem., 42, 463, 1929.
2. Smekal, Z. physik. Chem., (B) 5, 63, 1929.
3. Smekal, Physik. Z., 26, 707, 1925.
4. Frenkel, Z. Physik, 35, 652, 1926.
5. Haber u. Toloczko, Z. anorg. allg. Chem., 41, 407, 1904.
6. Bruni u. Scarpa, Acad. Lincei, 22 438, 1913.
7. Tubandt, Eggert u. Schibbe, Z. anorg. allg. Chem., 117, 1, 1921.
8. Tubandt u. Lorenz, Z. physik. Chem., 87, 532, 1914; Tubandt, Z. Elektrochem., 26, 358, 1920; Tubandt u. Eggert, Z. anorg. allg. Chem. 110, 196, 1920.
9. Tubandt, Reinhold u. Liebold, Z. anorg. allg. Chem., 197, 225, 1931; Phipps a. Leslie, J. Am. Chem. Soc., 50, 2412, 1928, Joffé, Z. Physik, 62, 730, 1930; Jost u. Schweitzer, Z. physik. Chem. (B), 10, 159, 1930.
10. Rasch u. Hinrichsen, Z. Elektrochem., 14, 41, 1908.
11. Smekal, Z. techn. Physik, 8, 561, 1927.
12. Phipps, Lansing, Cooke, J. Am. Chem. Soc., 48, 112, 1926.
13. Reinhold u. Schulz, Z. physik. Chem., 164, 241, 1933.
14. v. Seelen, Z. Physik, 29, 125, 1924.
15. Beran u. Quittner, Z. Physik, 64, 760, 1930; Wenderowitsch u. Drisina, Z. Physik, 98, 108, 1936.
16. Fritsch, Wied. Ann., 60, 300, 1897.
17. Le Blanc, Z. Elektrochem., 18, 549, 1912.
18. Ketzner, Z. Elektrochem., 26, 77, 1920.
19. Benrath, Z. physik. Chem., 64, 694, 1908; Rosenthal, Wied. Ann., 43, 714, 1891.
20. Gyulai, Z. Physik, 67, 812, 1931.
21. Tubandt u. Reinhold, Z. Elektrochem., 29, 313, 1923.
22. v. Hevesy, Z. physik. Chem., 101, 337, 1922.
23. Tammann u. Veszi, Z. anorg. allg. Chem., 150, 355, 1926;
- v. Seelen, Z. Physik, 29, 125, 1924.
24. Goethals, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 49, 357, 1930.
25. Smekal u. Quittner, Z. Physik, 55, 289, 1929.
26. Lehfeld, Z. Physik, 85, 717, 1933.
27. Gyulai u. Hartly, Z. Physik, 51, 378, 1928.
28. Joffé, Z. Physik, 62, 730, 1930.
29. Gyulai, Z. Physik, 78, 630, 1932.
30. Stepanow, Z. Physik, 81, 560, 1933.
31. Boros u. Gyulai, Z. Physik, 96, 355, 1932.
32. Smekal, Z. techn. Physik, 8, 561, 1927.
33. v. Hevesy, Danske Vidensk. Selskab Medd., 3, 12, 13, 1921.
34. Lehfeld, Z. Physik, 85, 717, 1933.
35. K. Fajans, Fortschr. physik. Wissensch., 5, 294, 1926.
36. Reis, Z. Physik, 44, 353, 1927.
37. Nernst, Z. physik. Chem., 2, 613, 1888.
38. Einstein, Ann. Physik, (4) 17, 549, 1905.
39. v. Hevesy, Wien. Ber., 129, 549, 1920; Z. physik. Chem., 127, 401, 1927.
40. Tubandt, Reinhold u. Jost, Z. anorg. allg. Chem., 177, 253, 1928.
41. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) 11, 139, 1931.
42. v. Hevesy u. Seitz, Z. Physik, 56, 790, 1929; Seitz, ibid. 56, 802, 1929; 57, 869, 1929; Freiburger Ber., 30, 1, 1930.

43. Tubandt u. Eggert, Z. anorg. allg. Chem., **110**, 196, 1920.
44. Tubandt, Reinhold [u. Liebold, Z. anorg. allg. Chem., **197**, 225, 1931.
45. Braune, Z. Elektrochem., **31**, 576, 1925.
46. Tubandt, Reinhold u. Jost, Z. anorg. allg. Chem., **177**, 280, 1928.
47. Reinhold u. Möhring, Z. physik. Chem. (B), **28**, 178, 1935.
48. N. Nagel u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B), **25**, 77, 1934.
49. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B), **21**, 25, 1933.
50. A. Joffé, The Physics of Crystals, 1928, 85; Ann. d. Physik, (4) **72**, 461, 1923.
51. Seitz, Z. Elektrochem., **39**, 538, 1933.
52. Klaiber, Ann. Physik (5), **3**, 229, 1929; Baedeker, Ann. Physik, **22**, 749, 1907.
53. Tubandt, Reinhold, Z. physik. Chem. Bodenstein Festb., 874, 1931.
54. Jost, Z. physik. Chem. (B), **16**, 129, 1932.
55. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **21**, 42, 1933.
56. Tubandt u. Reinhold, Z. Elektrochem., **37**, 589, 1931.
57. Dünwald u. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **22**, 212, 1933.
58. Jost u. Rüter, Z. physik. Chem. (B), **21**, 48, 1933.
59. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B), **21**, 42, 1933; **23**, 469, 1933.
60. C. Tubandt, R. Reinhold, Z. physik. Chem., (B) **24**, 21, 1934.
61. P. Rahls, Z. physik. Chem., (B) **31**, 157, 1936.
62. Klaiber, Ann. Physik (5), **3**, 229, 1929.
63. Smekal, Z. physik. Chem., (B) **5**, 60, 1929; Jost, ibid., (B) **6**, 88, 1929; Smekal, ibid. (B), **6**, 103, 1929; **7**, 234, 1930.
64. O. Blüh u. Jost, Z. physik. Chem., (B) **1**, 270, 1928.
65. G. v. Hevesy u. G. Rienäcker, Ann. Physik (4), **84**, 674, 1927.
66. Strock, Z. physik. Chem. (B), **25**, 441, 1934.
67. Ketelaar, Z. physik. Chem. (B), **26**, 327, 1934.
68. Rasch u. Hinrichsen, Z. Elektrochem., **14**, 41, 1908.
69. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem., **171**, 181, 1928; Z. Elektrochem., **35**, 617, 1929; Z. physik. Chem. (A), **141**, 137, 1929; (B) **11**, 321, 1931; Reinhold u. Schulz, Z. physik. Chem., (A) **164**, 241, 1933.
70. C. Wagner, Ann. Physik (5) **3**, 629, 1929; **6**, 370, 1930.
71. Reinhold u. Schulz, l. c. 79.
72. Dushman a. Langmuir, Phys. Rev., **20**, 113, 1922; **22**, 357, 1923.
73. Braune, Z. physik. Chem., **110**, 147, 1924.
74. van Liempt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **51**, 114, 1932.
75. van Liempt, Z. Physik, **96**, 534, 1935.
76. A. Joffé, Ann. Physik (4) **72**, 461, 1932.
77. Braunbeck, Z. Physik, **44**, 684, 1927.
78. Braunbeck, Z. Physik, **38**, 549, 1926.
79. Jost, Journ. Chem. Phys., **1**, 466, 1933; Rodebuhs a. Cooke, Journ. Chem. Phys., **3**, 834, 1935; Jost, Journ. Chem. Phys., **4**, 323, 1936.
80. K. F. F. ans, Fortschr. d. physik. Wissensch., **5**, 294, 1926; Z. Kristall., **66**, 346, 1928.
81. Reis, Z. Physik, **44**, 353, 1927.
82. v. Hevesy, Z. Elektrochem., **34**, 463, 1928.
83. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **22**, 181, 1933.
84. Schottky u. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **11**, 163, 1930; C. Wagner, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festb., 177, 1931.
85. Baedeker, Ann. Physik, (4) **29**, 566, 1909; Physik. Z., **13**, 1080, 1912.
86. Steinberg, Ann. Physik, (4) **35**, 1009, 1911.
87. Gudden, Erlangen Ber., **62**, 289, 1930.
88. C. Wagner, Z. physik. Chem., (E) **22**, 195, 1933.
89. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **22**, 199, 1933.
90. Dünwald u. C. Wagner, Z. Physik. Chem. (B), **22**, 212, 1933.

91. W. Jouse u. Kurtshatow.
 92. Waibel, Physik. Z., **36**, 760, 1935.
 93. v. Baumbach, Dünwald u. Wagner, Z. physik. Chem. (B), **22**, 226, 1933.
 94. Tubandt u. Reinhold, Z. Elektrochem., **37**, 589, 1931; Z. physik. Chem. Bodenstein-Festb., 874, 1931.
 95. Kubaschewski, Freiburger Ber. (в печати).
 96. K. Nagel u. C. Wagner, Z. physik. Chem., (B) **25**, 71, 1934.
 97. Tubandt, Handb. Experimentalphysik XII, S. 448, Fig. 26, 1932.
 98. W. Schottky, Z. physik. Chem. (B), **29**, 335, 1935.
 99. C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem. (B), **32**, 113, 1936.
-