Прохождение тока через твердые кристаллические соединения.

C. Tubandt. Ueber Elektrizitätsleitung in festen krystallinischen Verbindungen II Mitt. Ueberführung und Wanderung der Jonen in einheitliche. festen Elektrolyten. Zeitschr. anorg. u. allg. Ch. **115**, 105—126, (1921).

При прохождении тока через раствор электролита перенос электричества производится частью анионами, частью катионами; определяя изменения концентрации раствора у анода и катода, можно найти количественно, какая часть всего тока переносится ионами каждого рода, т.-е. определить соответственные числа переноса. Метод этот неприменим к твердым электролитам, и в связи с этим сведения наши о механизме переноса электричества в твердых электролитах весьма ограничены. Только в случае твердого стекла или кварца вопрос был вполне выяснен. Как показали Warburg и Tegetmeier при электролизе этих тел движется только ион натрия (или лития) из силиката натрия, который содержится в твердом растворе, в то время как ионы кальция и кислоты остаются неподвижными. Результат этот был без достаточных оснований распространен на другие электролиты, следствием чего явилось часто встречающееся в литературе утверждение, что в твердых электролитах обладают подвижностью только катионы, анионы же неподвижны.

Метод, которым пользовался автор, основан на следующих соображениях. Подобно тому, как в случае растворов отношение подвижностей ионов можно найти, измеряя изменения концентрации, в случае твердых электролитов это же отношение можно определить по изменениям веса, которые испытывают два цилиндра из исследуемого вещества, прижатые друг к другу отшлифованными поверхностями при переносе ионов через границу между этими цилиндрами. Практическое выполнение этого метода связано с двумя условиями: 1) перенос вещества не должен вызывать срастания соседних цилиндров, так чтобы в конце опыта их можно было бы без труда отделить друг от друга; 2) продукты электролиза должны выделяться в таком виде, чтобы было возможно их количественное определение. Опыт показал, что первое условие на практике всегда выполняется, если только вещества безукоризненно чисты. Гораздо большие трудности представляет выполнение второго условия, так как при электролизе большинства солей металл выделяется на катоде в виде тонких нитей, которые очень быстро прорастают через всю массу электролита и изменяют весь ме-

ханизм переноса электричества. Чтобы избежать этого, между катодом и исследуемым электролитом вставлялся цилиндрик из иодистого серебра, так как из этого соединения металл выделяется в виде достаточно компактной массы, без склонности к образованию дендритов. В отдельных случаях приходилось вводить еще третью промежуточную соль. По этому методу были исследованы следующие вещества:

Иодистое серебро (правильное). Электролизу подвергалась следующая система серебряный анод, три цилиндра из иодистого серебра, платиновый катод. Приведем результаты одного из опытов ($t = 150^0$): в кулометре выделилось серебра 0,8337 гр., на катоде выделилось серебра 0,8339 гр.; изменения веса первого, второго и третьего цилиндра соответственно: — 0,0003 гр., + 0,0002 гр., — 0,0001 гр.; потеря в весе анода 0,8336 гр. Таким образом, вес отдельных цилиндров AgJ остался совершенно постоянным, в то время как из анода перешло в анодный цилиндр, а из катодного цилиндра выделилось количество серебра, эквивалентные прошедшему количеству электричества. Отсюда следует, что через всякое поперечное сечение этого электролита при прохождении тока проходят ионы серебра в количестве, определяемом законом Фарадэя, в то время как ионы иода остаются неподвижными, так как если бы последние принимали участие в переносе электричества, то анодный цилиндр должен был бы увеличиться, а катодный уменьшиться в весе. Абсолютная подвижность иона серебра в иодистом серебре равна $0{,}55.10^{-3}$ см./сек. при 145^0 (в предположении полной диссоциации AgJ). Аналогичные результаты дало исследование хлористого и бромистого серебра, как и в случае иодистого серебра, перенос электричества производится в этих солях только ионами серебра, анионы же остаются неподвижными. Подвижность иона Ag в $AgCl$ вблизи точки плавления этой соли равна $0{,}030.10^{-3}$ см./сек.

Хлористый свинец. Электролизу подвергалась следующая система: катод, три цилиндра из хлористого свинца, серебряный анод. По окончании опыта выделившийся на катоде свинец взвешивался вместе с катодным цилиндром хлористого свинца, образовавшееся на аноде $AgCl$ вместе с анодным цилиндром. Приведем результаты одного из опытов ($t = 2.0^0$): вес серебра, выделившегося в кулометре 0,1215 гр.; изменение в весе катодного цилиндра — 0,0401 гр., промежуточного цилиндра + 0,0005 гр., анодного цилиндра + 0,1617 гр., серебряного анода — 0,1214 гр. Отсюда следует, что количество хлора, покинувшее катодный цилиндр, равно 0,0401, количество хлора проникнувшее в анодный цилиндр 0,4C0, в то время как по закону Фарадея, в предположении, что весь перенос электричества производится ионами Cl', это количество должно было бы равняться 0,0 99. Таким образом, в $PbCl_2$ неподвижными оказываются катионы и перенос тока производится анионами. Подобный же результат был получен и для PbF_2.

Сернистое серебро. Исследование этого вещества, о котором в литературе имеется целый ряд самых противоположных сведений, чрезвычайно затруднено склонностью выделяющегося на катоде металла проростать через электролит. Вводя промежуточный слой AgJ, удалось однако доказать следующее: α — модификация Ag_2S, устойчивая выше 179^0, проводит ток подобно галоидным солям серебра (подвижность иона серебра в этом случае необычайно высока, вблизи точки превращения она равна 0.11 см./сек.). β-модификация Ag_2S (ниже 179^0) оказалось смешанным проводником: около 80% тока переносятся, как и в случае α-модификации, ионами серебра; прохождение остальных 20% вообще не связано с переносом вещества. Иначе говоря β-Ag_2S является на 80% проводником второго рода, и на 20% — проводником первого рода.

В случае полусернистой меди модификация устойчивая выше 91^0 ведет себя аналогично α-Ag_2S; характер электропроводности модификации устойчивой ниже 91^0 до сих пор установить не удалось.

А. Фрумкин.