Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ и А. М. ТРУБИЦИН

О СООТВЕТСТВИИ УСТОЙЧИВОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 1 XII 1954)

Между величиной электрической прочности $E_{пр}$ чистых кристаллов щелочногалоидных солей и теплотой образования химического соединения в твердом виде Q имеется зависимость, представленная на рис. 1.

Увеличение теплоты образования соединения в твердом или газообразном виде для данного щелочного металла сопровождается возрастанием электрической прочности; последнее согласуется с возрастанием энергии электронного сродства к иону галоида. Для одного и того же галоида теплота образования соединения уменьшается при переходе от Rb к K и Na. В этом случае с уменьшением теплоты образования наблюдается увеличение электрической прочности, которое согласуется с возрастанием электрической прочности и увеличением ионизационного потенциала атома металла.

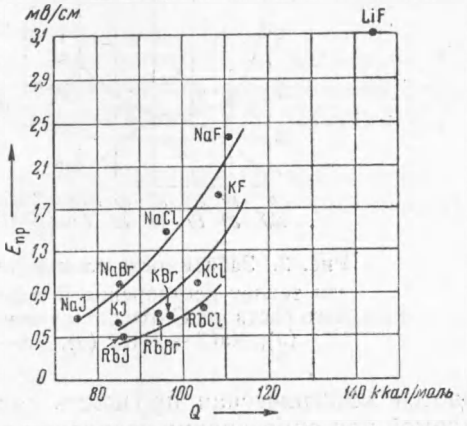


Рис. 1. Связь электрической прочности монокристаллов чистых щелочногалоидных солей с теплотой образования твердого соединения

Рассмотрим изменение электрической прочности монокристаллов изоморфных смесей с замещенным галоидом по экспериментальным данным.

На рис. 2 представлена зависимость электрической прочности $E_{пр}$ монокристаллов твердых растворов для KCl — KBr, NaCl — NaBr, KJ — KBr от их состава. Электрическая прочность определялась на импульсах длительностью 7 μ сек. Пробивное напряжение измерялось при помощи электронного осциллографа. На рис. 2 представлена также зависимость величины электрической прочности монокристаллов системы KCl — RbCl, полученная Хиппелем на постоянном напряжении.

На этом же рисунке изображена теплота Q, поглощенная при образовании твердого раствора, по данным Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного, Ф. Ромбаха, В. Хэви, Файнемана и Уоллеса и др. ([1-4]), которая характеризует устойчивость твердого раствора. Н. С. Курнаков предложил определять теплоту образования изоморфных смесей как разность теплот растворения в воде двухкомпонентного сплава и механической смеси тех же компонент. Калориметрические измерения Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного, Ф. Ромбах и др. показали, что при растворении в воде механической смеси солей теплоты поглощается больше, чем при растворении сплава. Следовательно, при сплавлении солей поглощается некоторое количество теплоты, повышающее запас потенциальной энергии системы и делающее ее менее устойчивой, чем механическая смесь двух солей. Вследствие этого многие сплавы оказываются при комнатной температуре неустойчивыми и распадаются. Распад твердых растворов сопровождается помутнением кристалла.

Во всех случаях, на рис. 2 наблюдается одинаковый вид зависимости между изменением электрической прочности и теплотой, поглощенной при образовании монокристаллов твердых растворов, а именно: с увеличением энергии, поглощенной при образовании твердого раствора, умень-

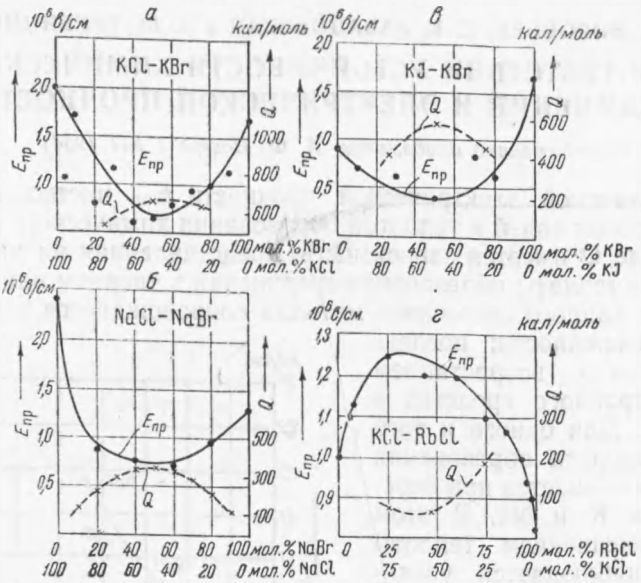


Рис. 2. Зависимость электрической прочности $E_{пр}$ и разности теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора Q от состава монокристаллов систем: KCl — KBr (*а*), NaCl — NaBr (*б*), KJ — KBr (*в*) и KCl — RbCl (*г*)

шается электрическая прочность системы; уменьшение энергии, поглощаемой при образовании твердого раствора, сопровождается повышением его электрической прочности. А. Ф. Городецкий (5) сопоставил опубликованные данные по измерению электрической прочности твердых растворов с теплотой образования и пришел к выводу, что электрическая прочность твердого раствора уменьшается при его распаде.

Электрическая прочность монокристаллов щелочногалоидных солей возрастает с увеличением теплоты, выделяющейся при их образовании, т. е. с увеличением устойчивости соединения.

Зависимость электрической прочности монокристаллов твердых растворов от химического состава может проходить через минимум. Это обстоятельство затрудняет проведение аналогии между явлениями электропроводности металлических сплавов и явлениями электронной проводимости и пробоя твердых диэлектриков, к которой ранее прибегали.

Имеющиеся экспериментальные данные о теплотах образования недостаточны. Отсутствуют практически интересные данные для окислов, сульфидов и других соединений элементов второй группы таблицы Менделеева. Представляющие большой теоретический интерес данные для щелочногалоидных солей также недостаточны. Это затрудняет выбор состава диэлектриков.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
7 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, 1938. [2] N. Fontell, V. Hovi, A. Mikkola, Ann. Acad. Sci. Fenn., **AI**, 54 (1948). [3] M. Finneman, J. Chem. Phys., **18**, 771 (1950). [4] С. Ф. Жемчужный, Ф. Ромбах, Изв. СПб Политехн. инст., **12**, 349 (1909); **5**, 61 (1952). [5] А. Ф. Городецкий, Изв. Томск. политехн. инст., **71**, 21 (1952).