

Особенности термического разложения смешанных кристаллов

Г.Т. Мечков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Метод допирования используется для направленного изменения скоростей реакций термического, фото- и радиационного разложения, а также для выяснения особенностей и механизма реакций такого рода в твердых веществах [1 + 3].

Систематические исследования термической устойчивости смешанных кристаллов проводятся на ряде систем, в основном на азидах [3-15], оксалатах [3,16-24], перхлоратах [25-27] металлов. Однако в большинстве цитированных выше работ основные положения, определяющие способ образования и тип смешанных кристаллов используются либо формально, либо совсем не учитываются. Так совершенно не учитывался характер распределения примеси по объему кристаллов и влияние его на термическую устойчивость смешанных кристаллов в работах [4,11,16-20], не изучалось влияние разных способов получения на возможность образования смешанных кристаллов [4-11,22-27]. В работах [4-8] не установлены вид смешанных кристаллов и способы их образования. Следует заметить, что в отдельных случаях были попытки определения типа смешанных кристаллов [9-11], способа их построения [9-11,28] и учета характера распределения микропримеси по объему микрокристаллов [12,28].

Отсутствие таких сведений, т.е. незнание модели (вида смешанных кристаллов и способа их построения) может привести к несостоятельным выводам при обсуждении механизма действия примесей (добавок) на термическую устойчивость твердых веществ.

В этой связи в настоящей работе кратко рассматриваются основные типы и способы построения смешанных кристаллов, ко-

годы их идентификации и в некоторых случаях предсказывается характер влияния добавки (микрокомпонента) на термическую устойчивость субстрата (макрокомпонента).

Поскольку условия образования смешанных кристаллов (твердых растворов) того или иного вида связаны прежде всего с природой микро- и макрокомпонента и с условиями их сокристаллизации и подробно рассмотрены в работах [29-31], то здесь они не рассматриваются.

Что касается классификации смешанных кристаллов, то она была проведена Никитиным [29], который формально разделил их на три группы.

1. Истинные (изоморфные) смешанные кристаллы, состоящие из веществ, имеющих однотипную химическую формулу и равенство валентностей соответствующих частиц, как например: $SrSO_4 - BaSO_4$, $K_2SO_4 - K_2SeO_4$. Условия их образования, определяющиеся зарядом, радиусом замещающих ионов, типом кристаллической решетки сформулированы Гриммом [30, 31].

2. Смешанные кристаллы нового рода (Гриммовские кристаллы) составленные из веществ с однотипной химической формулой, но с различной валентностью соответствующих частиц, как например $KMnO_4 - BaSO_4$, $SrSO_4 - KClO_4$.

3. Аномальные смешанные кристаллы, состоящие из веществ, один из ионов которых общий $CaWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$, или из комбинации веществ с различной химической формулой $Ba(NO_3)_2$ - метиленовая синь.

Хан [32] выделил в отдельную группу также внутренне-адсорбционные системы. Ионы примеси не входят при этом в решетку исходного вещества. Смешанные кристаллы этого типа, как правило, имеют верхнюю границу смешиваемости.

Перечисленным выше типам смешанных кристаллов соответствуют и разные способы их образования [1, 31]. Все виды смешанных кристаллов могут быть по-видимому охвачены шестью способами их построения.

1. Замещение ионов, атомов или комплексных ионов эквивалентными им частицами в узлах решетки. По этому способу построены все истинные твердые растворы.

2. Способы сложного комбинированного замещения.

а) замещение нескольких ионов равным числом соответственно сходных по размеру, но отличных по заряду при сохранении суммы зарядов (замещение ионов Ti на $FeTa_2$ в системе $FeTa_2O_6 - TiO_2$).

б) замещение нескольких ионов разного знака комплексным ионом при сохранении суммы зарядов ($2NH_4^+$ и $4Cl^-$ на $MnCl_4 \cdot 2H_2O$ в работе (41))

3. Замещение целых участков кристаллических решеток чистых компонентов, при наличии у них определенной структурной аналогии - трехмерной у истинных твердых растворов, двумерной - у аномальных смешанных кристаллов.

4. Внедрение посторонних частиц в междоузлия решетки.

5. Одновременное замещение ионов, имеющих одинаковые размеры, но разный заряд и внедрение в междоузлия лишнего иона, для компенсации заряда (дефект по Френкелю).

6. Замещение иона с меньшим зарядом на ион с большим зарядом с образованием ионных вакансий (дефекты по Шоттки).

По способам 2 а, б образуются некоторые виды аномальных смешанных кристаллов. Чаще встречаются аномальные смешанные кристаллы, образованные по способам 4-6.

Распределение примесей определяется в первую очередь условиями кристаллизации [29, 31-33] .

Гомогенное, равномерное распределение примесей по объему кристаллов происходит в соответствии с законом распределения Бертло-Нерста [33, 34] . и возможно, согласно Хлопину [35-36], в случае истинного равновесия между раствором и твердой фазой. Общепринятое математическое выражение закона предложено Гендерсоном и Крачком [37] .

$$\frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}$$
 где x, y - количество микро- и макрокомпонента в твердой фазе,

a, b - количество микро-и макрокомпонента в растворе.

В тех случаях, когда кристаллизация протекает быстро, из пересыщенных растворов без перемешивания или в покоящемся растворе при незначительных пересыщениях образуются неоднородные смешанные кристаллы, здесь распреде-

денже примеси подчиняется закону Дернера-Хоскинса [38] .

$$\ln \frac{x}{a} = \lambda \ln \frac{y}{b}$$

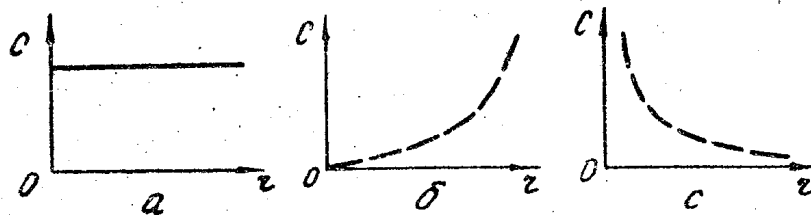


Рис. I. Распределение примесей по объему кристаллов

- а) равномерное, б) поверхностное,
 с) неравномерное, преимущественно
 в центре кристалла.

В общем виде распределение примеси по объему кристалла можно представить графически рис. (I) в координатах концентрация микропримеси C - радиус кристалла r (кристалл условно принят сферической формы)

В этой связи при исследовании термической устойчивости важно уметь разделять и знать свойства 4-х типов смешанных кристаллов, перечисленных выше, способы их построения и распределения примесей.

Различия между кристаллами нового рода (II) и аномальными смешанными кристаллами (III) только формально, а способ замещения и свойства в значительной мере сходны и часто одинаковы, что было показано Никитиным и Хлопиным [39] . Изоморфизм первого рода (смешанные кристаллы) отличается от аномальных смешанных кристаллов не только формально, но и по способу изоморфного замещения и по свойствам смешанных кристаллов. Различия кристаллохимических свойств аномальных и изоморфных смешанных кристаллов сформулированы Никитиным [29] и представлены ниже (табл. I).

Таблица I

Аномальные смешанные кристаллы, (аномальные твердые растворы)	Изоморфные смешанные кристаллы (твердые растворы)
1. Замещение иногда идет участками решеток чистых компонентов	Замещение происходит ион за ион
2. Рентгенограммы показывают смешение линий	То же
3. При образовании смешанных кристаллов из солей типа AX и BY отношение A:X и B:Y всегда равно стехиометрическому соотношению	При образовании смешанных кристаллов из солей AX и BY отношение A:X и B:Y в кристаллах может колебаться в широких пределах
4. Часто имеют нижнюю границу образования, зависящую от типа решетки, концентрации ионов в растворе и их адсорбционных свойств	Не имеют нижней границы образования
5. Присутствие посторонних ионов повышает нижнюю границу образования	Присутствие посторонних ионов сказывается только на количественном соотношении компонентов в кристаллах
6. Закон распределения может быть применим только формально	Приложим закон распределения Берглю-Нерста-Хлопина [33-36]
7. Диффузия связана с резкими нарушениями решетки	Диффузия происходит без нарушения решетки кристаллов

Среди многих методов экспериментального разделения различных видов смешанных кристаллов наиболее доступными, надежными и хорошо разработанными являются химические методы.

Согласно Хлопину [38] зависимость коэффициента кристаллизации D от количества выпавшего осадка микро-

компонента позволяет разделить 3 типа смешанных кристаллов. 1. Неизменность D при изменении в широких пределах концентрации микрокомпонента указывает на образование истинных смешанных кристаллов. 2. Уменьшение D при уменьшении концентрации микрокомпонента - свидетельствует об образовании аномальных смешанных кристаллов. 3. Уменьшение D при увеличении концентрации микрокомпонента соответствует внутренне-адсорбционному соосаждению.

Разделение истинных смешанных кристаллов и адсорбционных явлений может быть проведено некоторыми другими приемами [36,40-42].

1. При испытании скорости установления равновесия между раствором и кристаллами, относительно распределяющегося микрокомпонента. Для этого анализируют содержание микрокомпонента через определенное время при выделении твердой фазы из а) - пересыщенного раствора, содержащего микрокомпонент; б) - перекристаллизация твердой фазы (макрокомпонента) в растворе, содержащем оба компонента. При адсорбционном захвате количество микрокомпонента, перешедшее в твердую фазу, в обоих случаях одинаково. При изоморфном соосаждении количество микрокомпонента в осадке окажется значительно больше в случае "а", чем в случае "б".

2. При исследовании количества микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу при перекристаллизации. Для изоморфной сокристаллизации количество микропримеси в твердой фазе при перекристаллизации практически не изменяется, а для адсорбционных процессов - резко уменьшается.

3. При изучении влияния изменения знака заряда и величины заряда поверхности на относительное количество микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу. При адсорбционном захвате количество микропримеси сильно зависит от знака заряда поверхности, при изоморфной сокристаллизации - не зависит.

4. Наличие в растворе небольших количеств многозаряд-

ных, сильно адсорбирующихся ионов (Fe^{+++} , Zr^{++++} и др.) не влияет на концентрацию микропримеси в осадке при изоморфном соосаждении и сильно уменьшает её — при адсорбционном соосаждении.

В ряде случаев для установления типа смешанных кристаллов может оказаться полезным метод радиогрaфии [32], однако для его применения необходимы крупные кристаллы, радиоактивные изотопы, специальные сорта мелкозернистых фотоматериалов.

Оценка возможностей разграничения вида смешанных кристаллов некоторыми перечисленными выше методами дана в таблице 2 [43] .

Таблица 2
Сравнительная характеристика различных видов соосаждения

Вид соосаждения	При изменении содержания макрокомпонента в осадке	При изменении содержания микрокомпонента в исходном растворе	При радиогрaфии
Истинные смешанные кристаллы	D не меняется	D не меняется	Однородное почернение
Аномальные смешанные кристаллы	D не меняется	D не меняется или имеет нижнюю границу смешиваемости	Однородное почернение
Внутренне-адсорбционные системы	D не меняется	имеется верхняя граница смешиваемости	Преимущественно неоднородное почернение, но может быть и однородное

Для отличия изоморфного соосаждения от адсорбционного Коренман [44] предлагает исследовать соосаждение березменных количеств микрокомпонента при постоянных кон-

чествах макрокомпонента. Зависимость количества микрокомпонента в твердой фазе (осадок) от его количества оставшегося в растворе даёт изотерму, которая имеет вид характерной кривой для адсорбционного - и прямой - для изоморфного типов соосаждения. Чувствительность химических методов определяется чувствительностью методов анализа на содержание отдельных элементов - микропримесей и позволяет определять иногда менее 10^{-9} моль % микропримеси в смешанных кристаллах.

Следует заметить, что химические методы не дают прямых сведений о способе построения смешанных кристаллов. Такие сведения могут быть получены при изучении электропроводности смешанных кристаллов [45,47] . Для этого строят изотермы относительной электропроводности (смешанного кристалла / σ чистого макрокомпонента) в зависимости от концентрации микрокомпонента. Анализ такой изотермы позволяет определить способ построения смешанных кристаллов, концентрацию и подвижность носителей тока, границы смешиваемости [3,45] . Метод измерения электропроводности позволяет определить концентрацию примеси $\sim 10^{-6}$ моль %. Анализ способа построения смешанных кристаллов возможен в ряде случаев для систем, обладающих фотопроводимостью.

Качественные сведения о положении примесей в смешанных кристаллах можно получить, изучая изменение фоточувствительности, скорости фотоотклика, расширения спектральной области фотопроводимости смешанных кристаллов. Количественные сведения о положении и природе примесей в смешанных кристаллах могут быть получены при изучении изменения концентрации свободных носителей с температурой, появления новых полос в спектре фотопроводимости, появления новых полос поглощения, связанных с примесями, и некоторых других характеристик [46] .

Среди других электрофизических методов следует отметить измерение диэлектрической проницаемости и $\operatorname{tg} \delta$ смешанных кристаллов [45,47] , позволяющих помимо кон-

центрации дефектов и примесей определять также энергию связи комплекса примесь - дефект решетки, что имеет большое значение в твердофазных реакциях. Электрофизические методы исследования смешанных кристаллов, несмотря на ценность получаемой с их помощью информации, требуют специальных установок и длительных экспериментов.

В этом отношении чрезвычайно простым и экспрессным является метод Э.П.Р. (электронный парамагнитный резонанс). Метод ЭПР пригоден для решения некоторых из перечисленных выше вопросов. Так, он позволяет определить концентрацию парамагнитных примесей в смешанных кристаллах [48,49]. Наличие сверхтонкой структуры (С.Т.С) в спектрах ЭПР указывает на отсутствие диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными атомами и тем самым свидетельствует о вхождении примеси в решетку субстрата [50]. Высокая чувствительность метода Э.П.Р. (обнаруживает до 10^{-12} парамагнитных частиц примеси), экспрессность, возможность использования порошкообразных и монокристаллических веществ, доступность позволяют считать его одним из самых перспективных методов анализа смешанных кристаллов.

Процессы образования, распада смешанных кристаллов или выделения примесей в отдельную фазу могут быть обнаружены при изучении термограмм смешанных кристаллов, т.к. температуры диссоциации, плавления, фазовых переходов и других изменений смешанных кристаллов, сопровождающихся тепловыми эффектами, отличаются от таковых для чистых компонентов [51].

Для идентификации вида смешанных кристаллов и способа их построения, по-видимому, целесообразно применение указанных выше методов в порядке их перечисления. В ряде случаев полезно использовать для получения дополнительной информации о свойствах смешанных кристаллов измерения оптических спектров, рентгенографический анализ, измерения микротвердости, плотности, визуальные наблюдения изменения окраски и т.д. [47,52].

При рассмотрении вопроса о влиянии примесей на термическую устойчивость смешанных кристаллов следует ожидать,

что для изоморфных смешанных кристаллов (твердых растворов) термическая устойчивость определяется степенью деформации решетки, зависящей от размеров примесного иона. Характер распределения примесей существенного влияния на кинетику и скорость распада по-видимому не должен оказывать.

Для соединений, относящихся к I-й группе классификации Болдырева [53] , следует по-видимому ожидать в этом случае уменьшение термической устойчивости, однако в некоторых случаях возможно и возрастание термической устойчивости в результате донорно-акцепторных свойств примеси [54,55]. Для соединений второй группы возможно как увеличение, так и уменьшение термостабильности, которое будет коррелировать с изменением оптических и других физических характеристик твердого раствора.

Как уже указывалось выше (таблица I), законы распределения формально могут быть применимы и к аномальным смешанным кристаллам, поэтому все наши последующие рассуждения будут относиться также и к ним.

Для аномальных смешанных кристаллов, образованных по способам 2а, 4, 5, 6 при равномерном распределении микрокомпонента по объему кристаллов и отсутствии адсорбции его на поверхности, иновалентные примеси вызывают согласно теории разупорядоченности Шоттки-Вагнера [56,57] соответствующие изменения концентрации ионных и электронных дефектов, а также деформацию и искажение решетки на местах включения примесей. Термическая устойчивость в этом случае определяется в первую очередь видом и концентрацией ионных и электронных дефектов [58,60] , а затем и деформацией решетки. Влияние примеси будет проявляться в течение всего хода реакции термического и фотохимического распада и приведет также к изменению скоростей образования и роста ядер, их концентрации и возможно вызовет изменение кинетики распада.

Так, для системы $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ действие добавки проявлялось вплоть до 80% разложения, а скорость образования и роста ядер при термическом разложении существенно

изменялась [21].

Роль контактных явлений в таких смешанных кристаллах по-видимому, пренебрежимо мала, однако они (контактные явления) могут играть конкурирующую и даже преобладающую роль для систем с органической смешиваемостью при адсорбции части, не вошедшей в решетку примеси на поверхности микрокристаллов. В случае значительных различий термической устойчивости примеси и субстрата в таких системах следует ожидать двух максимумов скорости на кинетических кривых термораспада, а также влияния продуктов распада нестойкого компонента на распад всей системы по электронным представлениям [58,60]. Возможно, что именно этими причинами объясняется понижение температуры плавления, уменьшение фотопроводимости и чувствительности к возбуждению взрыва светом в кристаллах азидата таллия, допированного ионами $CN[61]$. Характерно, что на допированных кристаллах отчетливо видны оранжевые пятна, что скорее всего обусловлено выпадением Tl_2CN_2 в отдельную фазу. В результате выделения примеси в отдельную фазу может измениться даже характер влияния примеси. Так, Свиридов [62] приводит ряд примеров многообразного влияния гомофазных примесей Tl^+ , Pb^{++} , Cu^{++} на светочувствительность и скорость фотолиза галогенидов серебра. Эти примеси либо не влияли, либо ускоряли или уменьшали скорость фотолиза и светочувствительность галогенидов серебра. Такое непонятное, на первый взгляд, поведение примесных ионов, предположительно объясняется различным влиянием примесей, вошедших в решетку и адсорбированных на поверхности кристаллов.

Когда же концентрация примеси наибольшая, в центре кристалла (рис. I, с) влияние добавок будет сказываться на поздних стадиях разложения, что вызовет изменения скорости роста ядер и величины максимальной скорости реакции.

При поверхностном распределении микропримеси (рис. I, б) действие добавок будет наиболее эффективно в начальный момент времени, что изменит длительность индукционного периода, вследствие изменения скорости образования зародышей и их концентрации. По-видимому, подобный случай имел место в работе [25], где действие гомофазной примеси Cu^{++} , вве-

денной в NH_4ClO_4 соосаждением, проявлялось только до 20% разложения перхлората аммония. Скорость образования зародышей и количество их на единицу поверхности увеличивалось по сравнению с "чистым" перхлоратом аммония. Скорость же роста зародышей, согласно микроскопическим наблюдениям, не изменялась.

Для смешанных кристаллов, образованных по способу 3, замещение идет не ион за ион, а участками решетки, каждый из которых в целом электронейтрален. Следовательно, в такой системе мы будем иметь дело с микродисперсными мозаичными структурами, термическая устойчивость которых определяется в первую очередь контактными явлениями (плавлением, взаимной диффузией реагирующих частиц, электронными процессами и т.д.) на границах раздела микронеоднородных участков [58-60], деформацией и искажением решетки макрокомпонента и возникновением добавочного количества дислокаций.

Распределение примеси не будет при этом играть существенной роли. Следует лишь заметить, что при меньшей термической устойчивости примеси по сравнению с субстратом, примесь будет "выгорать" т.е. разлагаться в I-ую очередь. Это приведет к аномальным эффектам на кинетических кривых (появлению 2-го максимума скорости), а термическая устойчивость такой системы будет изменяться, по-видимому, в результате процессов, происходящих на границе раздела субстрат-продукт термического разложения примеси.

Для смешанных кристаллов, образованных по способу 2 б, в зависимости от условий синтеза, как это имеет место для системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ [63], возможно как наличие нижней границы смешиваемости, так и отсутствие её. В первом случае следует ожидать, что термическая устойчивость этих смешанных кристаллов будет определяться теми же факторами, что и для кристаллов, образованных по способу 3. Во втором случае эти кристаллы по способу построения не отличимы от истинных (изоморфных) смешанных кристаллов и, по-видимому, их термическая устойчивость будет определяться теми же факторами. Не исключено также разложение отдельных молекул микропримеси, особенно при поверхностном распределении при-

меси (рис. I,б).

В заключение отметим, что в реальных условиях в картина влияния примесей на термическую устойчивость твердых тел может значительно усложнена возможным изменением валентности добавки [64,65] и взаимодействием адсорбированных газов [66] и газообразных продуктов распада [67] с исходным веществом.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены типы смешанных кристаллов, способы их образования, методы и последовательность их применения для идентификации смешанных кристаллов.

2. Обсуждено возможное влияние микрокомпонента и распределения примесей на термическое разложение смешанных кристаллов.

Автор выражает благодарность доцентам Г.Г.Савельеву и Ю.А.Захарову за сделанные ценные замечания и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Из-во ТГУ, Томск, 1963.
2. В.В. Болдырев. Кинетика и катализ, УШ, 15, 1179, 1967.
3. Ю.А.Захаров, Влияние примесей на термическую, фото - и радиационную устойчивость некоторых ионных солей. Канд. диссертация, Томск, 1963.
4. P.G. Gray, T.C. Waddington, *Chem. and Industr.*, 1256, 1955
5. S.K. Deb, B.L. Evans, A.D. Yoffe, *VIII Symp. on Combust. Baltimore*, 829, 1962

6. S.K. Deb, A.D. Yoffe, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1, 106, 1959
7. P. Gray, T.C. Waddington, *Chem. and Industr.*, 1555, 1955
8. S.K. Deb, B.L. Evans, A.D. Yoffe, *Nature*, 180, 294, 1957.
9. Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, Г.Т.Щечков. Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, № II, II9I, 1967.
10. Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, Г.Т.Щечков. Ж. Физ. Химия., № 7, 169I, 1967.
11. Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, Г.Т.Щечков, Р.А.Васюткова., Изв. ТПИ, т. 15I, 40, 1966.
12. V.R. Pai. Verneker, A.C. Forsyth
J. Phys. Chem., 72, N1, 1968.
13. D. Fair, A.C. Forsyth, *Preprints of the 6th Internat. Symp. on the React. of Solid*, 1968.
14. V.R. Pai. Verneker, A.C. Forsyth,
Inorg. and Nucl. Chem. Letter,
3, N7, 257, 1967
15. Г.Т.Щечков, Е.П.Абакумов, Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, С.П.Баклыков, Ж.неорг.химии, 1969 (в печати).
16. П.И. Белькевич, А.А.Волков, Б.В.Ерофеев, Изв. АН БССР, № 6, 1948.
17. Ю.А.Захаров, В.В.Болдырев, В.М.Льхин, Л.А.Вотинова, Г.Г.Савельев, А.Х.Брегер, Докл. АН СССР, 145, 122, 1962
18. В.П.Корниенко, М.Н. Дубровская, *Украин. хим. Ж.*, 22, 262, 1963.
19. Ю.А.Захаров, Г.Г.Савельев, В.К.Журавлев, В.В.Болдырев, *Кинетика и катализ*, 6, 415, 1965.
20. В.И.Ерошкин, Н.М.Бакин, *Кинетикаа и катализ*, 7, 918, 1966.
21. В.В.Болдырев, В.И.Ерошкин, В.Т.Письменко, И.А.Рыжак, А.Медвинский, И.В.Шмидт, Л.М.Кефели, *Кинетика и катализ*, IX, 2, 260, 1968.
22. В.В.Болдырев, В.И.Ерошкин, Л.М.Кефели, И.А.Рыжак, Докл. АН СССР, 173, 117, 1967.
23. O. Cadlec, V. Dapes, *collect. Czech. Chem. Comm.*, 33, N4, 1174, 1968.
24. Э.М.Гореева, В.В.Болдырев, *Кинетика и катализ*, 9, 63, 542, 1968.

- 25 Ю.П.Савинцев, Г.Е.Макарова, В.В.Болдырев, Кинетика и катализ, 9, в3, 542, 1968.
26. J.C. Petriciani, S.E. Wiederley, W.H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 64, 1309, 1960.
27. E.C. Fridman, D. Anderson, J. Campisi, *J. Phys. Chem.*, 64, 1727, 1960.
28. С.М.Рябых, Канд. диссертация, Томск, 1968.
29. Б.А. Никитин, Избранные труды, из-во АН СССР, 1956, стр. 10
- 30 H. Grimm, *Z. Electrochem.*, 30, 467, 1924.
31. Б.А. Никитин, Успехи химии, 8, 66, 417, 1944.
32. QXан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, М., 1947, стр. 75.
33. M. Berthelot, Jungfleisch, *Ann. Chim. Phys.*, 26, 396, 1872.
34. W. Herbst, *Z. Phys. Chem.*, 9, 10, 1891.
35. В.Г. Хлопин, Труды РИАН, 4, 34, 1938
36. В.Г. Хлопин, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1957
37. L.M. Henderson, F.C. Krösek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 733, 1927.
38. K.A. Doerner, W.M. Hockins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 652, 1925.
39. V. Chlapin, B. Nikitin, *Z. Phys. Chem.*, A 145, 137, 1929.
40. Радиохимия и химия ядерных процессов, Под ред. А.Н. Мурина, В.Д. Нефедова, В.П. Шведова, Л., 1960, стр. 83.
41. W.L. Grinberg, G.H. Walden, *J. Chem. Phys.*, 8, 645, 1940.
42. В.И. Гребеншикова, Ж. неорг. химии, 30, 20, 1958.
43. Е.И. Старик, Основы радиохимии, из-во "Наука" Л., 1969, гл. 2.
44. И.М. Коренман, Ж. Общей химии, 25, 2399, 1955.
45. А. Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, ИЛ., М., 1962.
46. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел, ИЛ., 1969, стр. 167-222.
47. А.А. Воробьев, Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, Из-во ТГУ, Томск, т. I, 1960, т. 2, 1961.
48. К.А. Блименфельд, З.В. Возводский, А.Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Из-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962, гл. II.
49. А. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ., М., 1961.
50. В.Б. Казанский, З.И. Ежова, А.Г. Либарский, В.В. Воеводский, И.И. Моффе, Кинетика и катализ, 2, 862, 1968.

51. Л.Т. Берг. Введение у в термографию, Изд-во "Наука" Л., 1969, стр. 128-136.
52. А.А. Воробьев, Ионные и электронные свойства щелочно-галогидных кристаллов, Изд-во ТГУ, Томск, 1968.
53. В.В. Болдырев, Кинетика и катализ, 6, 65, 934, 1965.
54. В.В. Болдырев, А.Н. Обливанцев, А.М. Райцимринг, Е.М. Усков, Докл. АН СССР, 166, № 4, 371, 1966.
55. *B.R. Philips, D. Taylor, J. Chem. Soc., 4242, 1962.*
56. *W. Schottky, C. Wagner, Zs. Phys. Chem., 611, 163, 1930.*

57. *C. Wagner, Zs. Phys. Rev., 56, 814, 1939.*

58. Ю.А. Захаров, Г.Г. Савельев, Кинетика и катализ, 7, в1, 1968.
59. Э.С. Курочкин, Канд. диссертация, Томск, 1969.
60. Ф.Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, изд-во ФМ., М., 1960.
61. *S.K. Deb, B.L. Evans, A.D. Yoffe, VIII Symp. on comb. Baltimore, 829, 1962*
62. В.В. Свиридов, Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ, Минск, 1964. стр. 168-171.
63. Н.С. Курнаков, И.П. Лужная, В.Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, О.Х.Н., 3, 577, 1937
64. *F. Moser, N. D. Nail, F. Urbach, Phys. Chem. Solids., 2, 217, 1959.*
65. *A.S. Parasnis, J.W. Mitchell, Phil. Mag., 4, 171, 1959.*
66. *R.F. Walker, N. Gane, F. D. Bowden, F. R.S., Proc. Roy. Soc., A224, 141, 417, 1966.*
67. Е.С. Воронцов, Успехи химии. 37, 81, 1968.