

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmalzried H. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – P.551.
2. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. – 262 с.
3. Ostyn K.M., Carter C.B. // J. Am. Cer. Soc. – 1984. – Vol. 67. – P.679.

УДК 546.723:546.623

А.Е. Соколовский, канд. хим. наук, асс.; Е.В. Радион, канд. хим. наук, зав. кафедрой;
Н.А. Коваленко, канд. хим. наук, ст. преп.; В.А. Салоников, студент;
Г.В. Архутик, студентка; Д.А. Рудаков, студент

ПОЛИЯДЕРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И АЛЮМИНИЯ(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ

Polynuclear complexation in the systems Al^{3+} -EDTA and Fe^{3+} - Al^{3+} -EDTA has been studied by spectrophotometry and pH-metric titration methods. Homo- and heteronuclear complexonates formation has been established under certain conditions (pH-range, concentration, Fe^{3+} : Al^{3+} :EDTA mole correlation). Crystal ethylenediaminetetraacetates have been synthesized and investigated by infrared spectroscopy and X-ray phase analysis.

Объектом настоящего исследования являлись гомо- и гетерополиядерные этилендиаминтетраацетатные комплексы железа(III) и алюминия(III), а целью – изучение процесса комплексообразования в системах, содержащих указанные ионы металлов и ЭДТА, выяснение условий образования полиядерных комплексонатов и условий синтеза соответствующих кристаллических этилендиаминтетраацетатов.

В работе использованы методы потенциометрического титрования (иономер И-160 с микропроцессором и термостатируемой pH-метрической ячейкой, подключенной к универсальному ультратермостату UTU-2.84), спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-46 с микропроцессором), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Specord M80), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3 с ионизационной регистрацией лучей; излучение CuK_{α} , 1000 и/с; детектор – счетчик Гейгера).

Для проведения исследований использовались фиксаналы ЭДТА и КОН. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ был приготовлен, как описано в [1]. Получение нитрата алюминия проводилось растворением в HNO_3 гидроксида алюминия. Последний был приготовлен осаждением из $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ раствором КОН с последующей отмывкой. Очистка осуществлялась методом перекристаллизации. Определение концентрации Fe^{3+} проводилось прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буфера с сульфосалициловой кислотой [2]. Определение концентрации Al^{3+} проводили обратным комплексонометрическим титрованием солью Cu^{2+} в среде ацетатного буфера в присутствии индикатора ПАН [3]. Кроме того, для синтеза твердых комплексонатов использованы: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК), синтезированная действием концентрированной H_2SO_4 (ч.д.а.) на насыщенный раствор трилона Б (ч.д.а.); Fe_2O_3 (о.с.ч.); металлический алюминий (ч.).

Потенциометрические исследования системы Al^{3+} - Fe^{3+} -ЭДТА (табл.) и обсуждение полученных данных проводились так же, как в работе [1]. Получены кривые нейтрализации ионов металлов, свободного лиганда ЭДТА и комплексонатов при различном отношении Me :ЭДТА (1:1 и 2:1) и различном сочетании исследуемых ионов ме-

таллов ($\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:1$ и $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$). В последнем случае для систем с избытком ионов металлов (1:1:1) варьировали порядок смешения компонентов.

При титровании раствора, содержащего эквимольные количества металлов и ЭДТА ($0.01\text{M Al}^{3+} + 0.01\text{M Fe}^{3+} + 0.02\text{M ЭДТА}$), значение рН монотонно увеличивается, гидроксидный осадок не выпадает. На дифференциальной кривой наблюдается четыре пика (рис. 1). Первый относится к окончанию титрования кислоты, образовавшейся при синтезе комплексонатов. В случае, если бы металлы и ЭДТА количественно прореагировали между собой, следовало ожидать образования 2 моль кислоты и отношения $\text{ОН}/\Sigma\text{Me} \approx 2$, однако оно существенно меньше. Последний пик соответствует титрованию комплексонатов железа и алюминия. Третий пик по величине рН начала скачка 4.65 можно отнести к титрованию алюминия(III). Второй пик не может отвечать процессу титрования железа(III) (оно титруется при более низких значениях рН) или титрования не вступившего в реакцию ЭДТА (титруется при более высоком значении рН) (табл.). Следовательно, в растворе присутствуют соединения железа(III) и алюминия(III) с ЭДТА с отношением $\Sigma\text{Me}:\text{ЭДТА} > 1:1$.

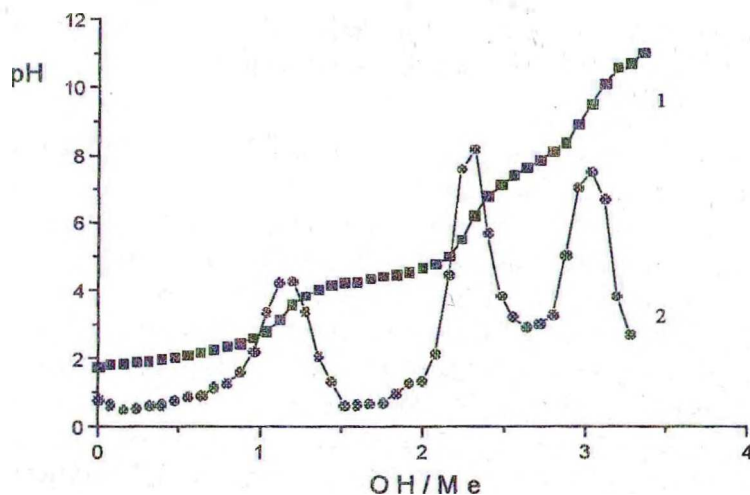


Рис. 1. Кривая титрования системы $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}:\text{ЭДТА}=1:1:2$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

На кривых титрования систем $\text{Al}^{3+}-\text{Fe}^{3+}-\text{ЭДТА}$, $\text{Al}^{3+}-\text{ЭДТА}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{ЭДТА}-\text{Al}^{3+}$ (последовательность компонентов соответствует порядку их смешения, концентрации $0.01\text{M Al}^{3+}+0.01\text{M Fe}^{3+} +0.01\text{M ЭДТА}$) наблюдаются 3 скачка. Кривые полностью совпадают между собой, что указывает на одинаковый состав всех трех растворов (рис.2). Дифференциальные кривые также практически совпадают. Первый пик отвечает процессу нейтрализации кислоты, образовавшейся при синтезе комплексонатов. Второй по своим параметрам отвечает процессу титрования алюминия(III), а последний – более устойчивого комплексоната железа. Таким образом, судя по полученным данным, алюминий(III) и железо(III) не образуют гетероядерного комплексоната.

Таблица

Параметры скачков кривых титрования растворов, содержащих Fe^{3+} , Al^{3+} и ЭДТА
(ОН/Ме / рН начала скачка)

Раствор	Первый скачок	Второй скачок	Третий скачок	Четвертый скачок
Fe^{3+}	2.88/2.9			
ЭДТА	1.0/6.66			
Fe^{3+} :ЭДТА=1:1	1.84/2.4	2.96/7.6		
Fe^{3+} :ЭДТА=2:1*	2.08/2.94	2.72/7.6		
Al^{3+}	2.88/4.7			
Al^{3+} :ЭДТА=1:1	1.92/2.9	3.04/6.14		
Al^{3+} :ЭДТА=2:1*	0.96/2.32	2.32/4.64	2.88/5.93	
Fe^{3+} : Al^{3+} :ЭДТА=1:1:2	1.36/2.23	1.84/4.22	2.24/4.65	2.8/7.1
Fe^{3+} : Al^{3+} :ЭДТА=1:1:1*	1.04/2.18	2.36/4.46	3.04/7.83	
Al^{3+} :ЭДТА: Fe^{3+} =1:1:1*	1.12/2.2	2.32/4.47	3.04/7.62	
Fe^{3+} :ЭДТА: Al^{3+} =1:1:1*	0.96/2.19	2.32/4.46	2.96/7.79	

* При титровании происходило образование осадка.

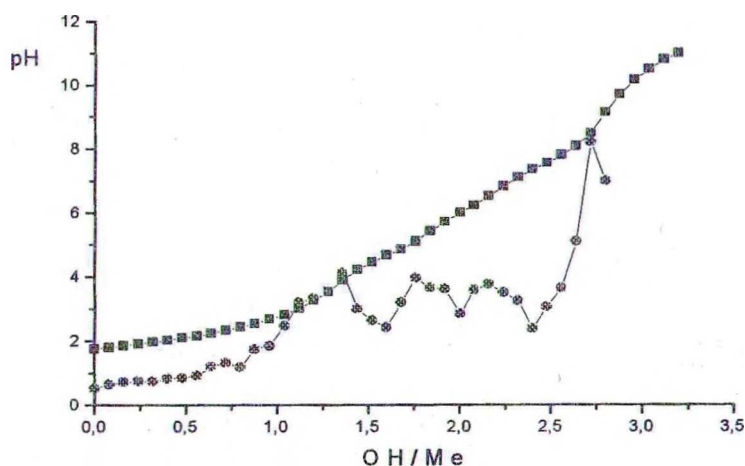


Рис. 2. Кривая титрования системы Al^{3+} - Fe^{3+} -ЭДТА: 1 – интегральная; 2 - дифференциальная

Для спектрофотометрических исследований были приготовлены растворы комплексонов с концентрацией алюминия(III) и ЭДТА 0,01 моль/л и значениями рН 2,13-10,78. На всех спектрах наблюдаются две полосы поглощения в ультрафиолетовой области (230 и 300 нм). Зависимости светопоглощения A от рН для обеих длин волн имеют сложный вид, свидетельствующий о существовании в определенных интервалах значений рН различных форм комплексов. Во всем изученном интервале рН светопоглощение зависит от кислотности раствора, что указывает на протекание реакций с участием протонов. Согласно литературным данным, раствор комплексоната алюминия(III) обладает наибольшим поглощением при рН=7,57 [4]. По полученным нами данным, это значение составляет 6,93. Для алюминия(III) характерно образование с ЭДТА не только протонированных и средних комплексонатов AlHY ($\lg K=2,5$) и AlY^- ($\lg K=16,3$), но и гидроксокомплексонатов AlOHY^{2-} ($\lg K=5,89$). Оптимальная область рН существования нормального комплексоната алюминия(III) довольно узкая – от 3,5 до

4,5. Протонированные комплексоны доминируют при рН 0-2 [5, с.133]. При рН 7,5-8,0 комплексонат алюминия(III) находится в форме $AlOHY^{2-}$ [цит. по 6]. На кривых зависимости А от рН при значениях рН 7,42-7,85 имеются небольшие площадки (поглощение практически не зависит от рН), следовательно, можно считать, что в этих условиях нашего эксперимента доминирует гидроксокомплексонат. С учетом изложенных выше литературных данных можно предположить, что небольшой участок кривой при рН 2,99-4,61, где поглощение практически не зависит от рН, указывает на доминирование в этом интервале нормального комплексоната. При значениях рН 7,42-7,85 в растворе доминирует гидроксокомплексонат. При более высоких значениях рН и в интервале $4,61 < \text{pH} < 7,42$ в той или иной степени протекают процессы гидролиза и полимеризации как иона алюминия(III), так и образовавшегося нормального комплексоната.

Для исследования равновесий в системе $Al^{3+}-Fe^{3+}$ -ЭДТА были приготовлены растворы 0,005М Fe(III)+0,005М Al(III)+0,01М ЭДТА со значениями рН 5,61-8,42. В последнем растворе в течение 3 суток после приготовления выпал осадок. Осадок был отделен от раствора путем фильтрования, и спектрофотометрические исследования были проведены с полученным фильтратом. Спектры поглощения представлены на рис.3. На этот же рисунок для сравнения нанесены вдвое уменьшенные спектры поглощения комплексонатов железа(III) (поскольку спектры FeY^- сняты при большей концентрации железа(III) – 0,01М) при двух значениях рН [1]. Аддитивный спектр не был построен, т.к. комплексонат алюминия не поглощает свет в области 350-600 нм. На всех кривых наблюдается интенсивный максимум поглощения при 360 нм. Как было показано выше, для комплексоната алюминия(III) $\lambda_{\text{max}}=230$ нм, для комплексоната железа(III) – 370 нм [1]. Таким образом, в исследуемой системе наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения FeY^- . Кроме того, исчез максимум поглощения этого же комплексоната при 490 нм. Все это свидетельствует о появлении в растворе новых форм поглощающих частиц, отличных от индивидуальных комплексонатов. Весьма показательными являются различия между кр.1-3 и кр.4,5. В области максимума поглощения растворов алюминия(III)-железа(III)-ЭДТА значительно превышает поглощение растворов железа(III)-ЭДТА. Поскольку значительный рост светопоглощения и сдвиг полос указывают на процесс комплексообразования, то можно говорить о том, что в исследуемой системе во всем изученном интервале значений рН 5,61-8,42 доминируют гетероядерные комплексоны алюминия(III)-железа(III).

Наиболее перспективными прекурсорами для получения неорганических материалов являются формы комплексонатов, не содержащие посторонних ионов. Ими являются протонированные (НМеУ) и аммонийные (NH_4MeY) формы, которые были синтезированы и изучены методами ИК-спектроскопии и РФА.

Твердый комплексонат железа(III) был синтезирован из суспензии 15 г Fe_2O_3 и 50 г ЭДТК в 250 мл воды. Реакция протекала при температуре 80°C в течение 20 часов. Выход составил 80% от теоретического (по ЭДТК). Попытка синтеза протонированной формы комплексоната алюминия(III) по аналогичной методике оказалась неудачной, поэтому синтез был проведен из 5 г активированного ртутью металлического алюминия и 50 г ЭДТК в виде суспензии в 200 мл воды. Реакция протекала в течение трех суток при умеренном нагревании на водяной бане. Выход целевого продукта составил 80% от теоретического (по ЭДТК). Смеси протонированных форм комплексонатов Fe^{3+} и Al^{3+} готовили растворением индивидуальных комплексонатов в дистиллированной воде в мольном отношении 1:1 с последующим выпариванием в сушильном шкафу при 50°C.

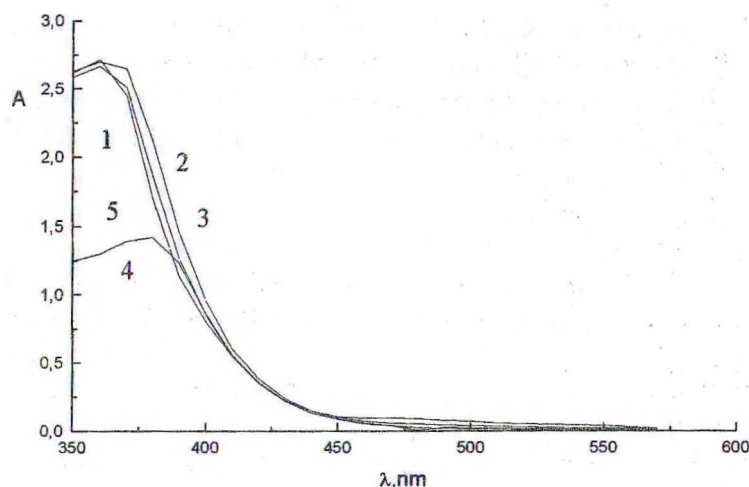


Рис. 3. Спектры поглощения растворов $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ -ЭДТА в зависимости от pH: 1 - 5.61; 2 - 6.84; 3 - 8.42; 4 - спектр поглощения FeY^- при pH=5,57; 5 - то же при pH=8,52

Аммонийные формы комплексонов готовили следующим образом. Индивидуальные протонированные формы комплексонов или их смеси в мольном отношении 1:1 растворяли в воде и нейтрализовали раствором аммиака до pH 8-9. Полученные растворы выпаривали в сушильном шкафу при 50°C .

ИК-спектроскопические исследования твердых комплексонов железа(III) и алюминия(III) проведены с целью уточнения их строения и особенностей взаимодействия при смешении. Отнесение полос поглощения проведено согласно литературным данным [7-9]. Наиболее интересной в плане исследования структуры комплексонов является область $1600\text{-}1750\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным асимметричным колебаниям -COO^- группы ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$).

На спектре протонированной формы комплексоната железа(III) наблюдаются две полосы поглощения при длинах волн 1640 и 1650 см^{-1} , что можно трактовать в пользу координации всех четырех карбоксильных групп ионом железа(III). Однако плечо при длине волны 1730 см^{-1} указывает на наличие неионизированных карбоксильных групп [7]. В области валентных симметричных колебаний карбоксильной группы ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) имеются три полосы при длинах волн 1320 , 1360 и 1450 см^{-1} . Разность между максимумами полос ν_{as} и ν_{s} составляет 290 см^{-1} , что указывает на ковалентный характер связи O-Fe.

Наибольший интерес представляет спектр протонированной формы комплексоната алюминия(III), поскольку это соединение до настоящего времени не изучено. На нем в области $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ наблюдаются небольшое плечо при 1720 см^{-1} и слабая полоса поглощения при 1700 см^{-1} . Максимум поглощения 1655 см^{-1} однозначно отвечает координированной карбоксильной группе. В области $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ наблюдаются три полосы поглощения 1320 , 1385 и 1470 см^{-1} . Максимальную интенсивность имеет полоса 1385 см^{-1} . Разность между максимумами поглощения ν_{as} и $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ составляет 270 см^{-1} . Для натриевой соли комплексоната алюминия она составляет 165 см^{-1} [9]. Это означает, что в

натриевой форме связь алюминий-карбоксильная группа является ионной, а в протонированной форме – ковалентной.

На спектре смеси протонированных форм комплексонов алюминия(III) и железа(III) полосы поглощения практически совпадают с полосами поглощения индивидуальных протонированных форм. В области ν_{as} COO^- отсутствуют полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы, что указывает на координацию всех четырех карбоксильных групп ионами металлов.

На спектре аммонийной формы комплексонов железа(III) в области 1600-1750 cm^{-1} наблюдается одна интенсивная полоса поглощения 1620 cm^{-1} , что указывает на равноценность всех четырех карбоксильных групп при координации ионом Fe^{3+} . В области ν_s COO^- присутствуют четыре полосы 1340, 1400 (максимум), 1440 и 1470 cm^{-1} . Разность между максимумами полос поглощения ν_{as} и ν_s COO^- составляет 220 cm^{-1} , что указывает на ионный характер связи металл – карбоксильная группа.

Полосы поглощения в области ν_{as} COO^- аммонийной формы комплексонов алюминия 1670 (максимум) и 1690 cm^{-1} несколько смещены по сравнению с протонированной формой (1655 cm^{-1}). Нет никаких признаков наличия свободных карбоксильных групп, то есть все четыре карбоксильные группы ЭДТА координированы ионами Al^{3+} . Область ν_s COO^- содержит четыре полосы поглощения 1340, 1370, 1460 и 1480 cm^{-1} . Наиболее интенсивна полоса при 1370 cm^{-1} . Разность ν_{as} и ν_s COO^- составляет 300 cm^{-1} , что указывает на ковалентный характер связи алюминий – карбоксильная группа в хелатном цикле. В этом плане аммонийная форма существенно отличается от натриевой формы комплексонов алюминия(III).

На спектре смеси аммонийных форм комплексонов алюминия(III) и железа(III) в области ν_{as} COO^- наблюдается одна широкая полоса с максимумом 1630 cm^{-1} , совпадающая с аналогичной полосой на спектре поглощения аммонийной формы комплексонов железа(III). Полоса поглощения 1670 cm^{-1} на спектре смеси комплексонов не наблюдается. В области ν_s COO^- наблюдаются три полосы поглощения 1340, 1395 и 1440 cm^{-1} . Максимальное поглощение происходит при 1395 cm^{-1} , что практически совпадает с максимумом поглощения аммонийной формы комплексонов железа(III). Полоса максимального поглощения аммонийной формы комплексонов алюминия(III) на спектре смеси не наблюдается. Таким образом, в смеси аммонийных форм комплексонов алюминия(III) и железа(III) комплексонат алюминия (III) теряет индивидуальность.

При помощи РФА осуществлена идентификация кристаллических фаз, сформированных при термической обработке комплексонов. Режим термической обработки: температура обжига – 900 °С, время выдержки при максимальной температуре – 30 минут. Расшифровка дифрактограмм проведена по американской рентгенометрической картотеке JCPDS [10]. Для исследования методом РФА были подготовлены 2 образца: смесь протонированных форм комплексонов железа(III) и алюминия(III) в отношении 1:1 и смесь аммонийных форм комплексонов железа(III) и алюминия(III) в том же отношении. По данным РФА, исследуемые образцы, просушенные при 50-60°С, являются аморфными, что подтверждается наличием кольца «галло» на рентгенограммах. После термообработки при 900 °С синтезированные образцы по своему фазовому составу идентичны. На их дифрактограммах независимо от способа получения обнаруживаются линии оксида железа Fe_2O_3 . Рефлексы от каких-либо модификаций Al_2O_3 на рентгенограммах отсутствуют, что свидетельствует об аморфном состоянии этого оксида. В то

же время, судя по присутствию рефлексов в области $2\theta = 33-34^\circ$, $36-37^\circ$, $57-59^\circ$ и $64-65^\circ$, в исследуемых образцах в небольшом количестве присутствует фаза $Al_2Fe_2O_6$.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые получены данные о состоянии ионов железа(III) и алюминия(III) в водных растворах ЭДТА при совместном присутствии двух ионов. Методом спектрофотометрии установлено образование гетероядерных комплексонов алюминия(III)-железа(III) и определены условия (интервал значений рН, концентрация) их доминирования в растворе. Методом ИК-спектроскопии показано, что выделенные из растворов кристаллические образцы не являются механической смесью индивидуальных комплексонов, а представляют собой химические соединения, после термообработки которых, по данным РФА, образуется смешанный оксид $Al_2Fe_2O_6$.

Полученные данные могут применяться для разработки и совершенствования методов разделения, определения и маскирования ионов железа и алюминия с использованием ЭДТА, а также для дальнейшей разработки метода комплексоновой гомогенизации при синтезе двухкомпонентных оксидных соединений на основе Fe(III) и Al(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Радион Е.В., Соколовский А.Е., Салоников В.А. и др. Полиядерное комплексообразование железа(III) и хрома(III) с этилендиаминтетраацетатом // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ - 2000. - Вып. VIII. - С.166-178.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 360с.
3. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. - М.: Химия, 1992. - 400 с.
4. Столяров К.П., Агрест Ф.Б. Оптическая характеристика комплексонов металлов // В сб. Вопросы аналитической химии минеральных веществ. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1966. - С.41-61.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. - М.: Химия, 1988. - 544 с.
6. Аветисов А.П., Чацкий П.И., Фридман А.Я., Махаров-Землянский Я.Я. О строении и устойчивости комплексов гидроксокомплексонов алюминия с металлизующимися анионными полиазокрасителями // ЖПХ. - 1979. - Т.52. - С.148-152.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и органических соединений. - М.: Мир, 1966. - 411с.
8. Спицина В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. - М.: Издательство Московского университета, 1979. - 252с.
9. Sawyer D.T., McKinnie J.M. Properties and infrared spectra of ethylenediaminetetraacetic acid complexes // J.Amer.Chem.Soc. - 1960. - V.82. - № 16. - P.4191-4196.
10. Powder diffraction file. JCPDS International center for diffraction data.

Таким образом, полученные образцы демонстрируют хорошую чувствительность к водороду, воспроизводимость свойств и стабильность показаний. Такие тонкие пленки могут быть практически использованы в качестве сенсоров на восстановительные газы, в частности на водород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavazoglou D., Georgouleas K. Low pressure chemically vapor deposited WO_3 thin films for integrated gas sensor applications// J. Electrochem. Soc. – 1998. – 145, № 4. – P. 1346-1350.
2. Ando M., Tsuchida T., Suto S., etc. Nippon seramikusu kyokai gaxujutsu ronbunshi // J. Ceram. Soc. Japan. – 1996. – 104, № 1216. – P. 1112-1116.
3. Dae-Sik Lee, Sang-Mun Lee, Jeung-Soo Huh, etc. / The TiO_2 -adding effects in WO_3 -based NO_2 sensors prepared by coprecipitation and precipitation method // Sensors and Actuators B 65 2000. – P. 331–335.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, доцент; В.А. Черкасов, аспирант; Д.В. Косов, студент

КОРРЕКТНЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ВАГНЕРА ДЛЯ ПЕРЕНОСА ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ ПО АКТИВАЦИОННОМУ И БЕЗАКТИВАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

The new type of Vagner equation named Vagner -2 was obtained by elementary method as well as classic Vagner one.

При наличии градиента концентрации происходит перераспределение частиц вследствие хаотического движения, которое выглядит как направленный поток частиц. Такой направленный поток может быть вызван не только градиентом концентрации, но и градиентами силовых полей. Это может быть градиент электрического поля, создаваемого внешним источником и характеризуемого электрическим потенциалом ϕ или напряженностью электрического поля E . Поле оказывает влияние лишь на величину межузельного потенциального барьера ΔG_a , что учитывается стандартным образом. Если поле E направлено слева направо, для положительно заряженных частиц происходит снижение потенциального барьера справа на величину $qEa/2$, где q – заряд частицы, a – межатомное расстояние, а слева – возрастание на эту же величину. Тогда барьер в направлении поля будет определяться как $\Delta G_a - qEa/2$. А в противоположном направлении этот барьер на такую же величину станет выше и равным $\Delta G_a + qEa/2$. Поэтому частота удачных прыжков *в направлении поля*, рассчитанная для барьера $\Delta G_a - qEa/2$, есть

$$\nu(-) = \nu_0(zN_d/N)\exp[-(\Delta G_a - qEa/2)/kT], \quad (1a)$$

где ν_0 – собственная частота колебаний атома в решетке; N_d – абсолютная концентрация дефектов; N – концентрация узлов; k – постоянная Больцмана; z – координационное число.

Частота прыжков в направлении против поля через барьер величиной $\Delta G_a + qEa/2$ есть

$$\nu(+)=\nu_0(zN_d/N)\exp[-(\Delta G_a +qEa/2)/kT]. \quad (16)$$