

固体表面化学

〔英〕S. J. 格雷格 著

胡为柏 译

1956.3.15
上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书根据 S. J. 格雷格 (Gregg) 著“固体表面化学” (The Surface Chemistry of Solids) 一书的 1961 年版 (第 2 版) 譯出。

本书內容概括了吸附、催化、粘附、摩擦、潤湿等固体表面現象的近代研究成果,介紹了有关測定吸附量、潤湿热、粒度、比表面的实验方法以及小角度 X-射綫、电子衍射、电子显微鏡等的应用,評述了有关吸附等温式、接触催化、潤湿阻滯、活化固体的各种理論基础,并就表面化学观点,較深入地討論了:浮游选矿、粉末冶金、摩擦潤滑、焊接粘附、防水和潤湿、催化劑及活化固体、色譜法及离子交換等近代技术。

本书可作为高等学校有关专业师生,浮游选矿、燒結团矿、粉末冶金、催化、焊接、潤滑、色譜及离子交換等专题研究工作者与技术人員的参考书。

THE SURFACE CHEMISTRY OF SOLIDS

S. J. Gregg

Chapman & Hall Ltd (1961)

固 体 表 面 化 学

胡 为 柏 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 11 12/32 排版字数 300,000

1966 年 2 月第 1 版 1966 年 2 月第 1 次印刷

印数 1-2,700

統一书号 13119·692 定价(科六) 1.70 元

30543/05
譯 序

固体表面化学是一門研究固-气、固-液、固-固界面各种物理化学过程的科学。虽然象潤湿、粘附、潤滑、油漆、摩擦、烟尘等与日常生活密切相关的現象，久已引起人們的注意。但只有在近代工业生产发展需要推动下，并由于表面化学牵涉到許多重大的近代工业技术，如浮游选矿、粉末冶金、焊接、潤滑、油漆、洗染、粘附、烟尘回收等，因而受到普遍的重視。尤其是近十余年来，在人工降雨、抑制蒸发、用表面覆盖膜控制农田气候条件等方面，表面化学的貢獻尤为突出。

由于表面化学領域广、发展快，因而有关論文都分散于各种不同学科(如物理化学、实验物理、生物化学、矿冶、化工等)的杂志中，这就給有关工程技术人員的学习带来一定困难。虽然国外有一些表面物理化学的教科书，如 N. K. Adam: The Physics and Chemistry of Surfaces, 1952; T. Reis: Introduction à la Chimie-Physique des Surfaces, 1952; K. L. Wolf: Physik und Chemie der Grenzflächen, 1957 等，但大都偏重于液气界面及古典理論。本书的特点是：內容密切結合各种近代工业技术問題，也扼要地評述了近年来有关的重要理論，如吸附的定位說、相变說、毛細管冷凝說；接触催化的活化綜合体說、活性中心說；燒結的扩散說；潤湿阻滯說等。另外还介紹了适用于工艺过程理論研究的各种測定方法，如吸附量、潤湿热、粒度、比表面、密度、孔隙容积等，还附有大量文献，可供进一步查閱。本书体裁系从日常現象出发，通过对实验結果的分析和处理，深入到各种理論，这就显得通俗易懂，可供我国高等学校学生与研究生，以及其他有关人員閱讀，使他們通过本书，能較快地接触到近代表面化学的概貌，有利于他們学习与研究工作的开展。本书的缺点，首先是不够全面，例如界面电現象就全

付闕如。要补足这方面,可参閱 И. И. Жуков, Электрокинетические Свойства Капиллярных Систем, АН СССР, 1956 及 T. A. Butler, Electrical Phenomena at Interface, 1951 等书。同时,本书取材只限于英文发表的文献,对其他文字的論文則很少涉及,这方面可以根据讀者的专业需要,进行补充。

目前我国还缺乏有关表面化学的专门著作,希望本书的出版能初步满足这方面的一部分需要。在翻譯过程中,得到傅鷹、李法西两教授的鼓励与陈煜华同志和严文兴同志的帮助,均此致謝。譯者淺学,如有走失原意之处,希望讀者指教。

譯 者

目 录

譯 序

第一章 緒 論..... 1

界面的重要性(2); 固体的結構(4); 晶体的不完整性(6); 缺陷(6); 非計量化合物(7); 半导性(9); 杂质离子(10); 位錯(10); 表面力(12); 气体吸附牽涉的力——化学和物理吸附(13); 色散力(13); 靜电力(15); 离子吸附剂上的位能(16); 导电性吸附剂上的位能(18); 在离子吸附剂中負离子的移位(19); 极板間的力(19); 化学力(21); 固体的真实表面(21); 外表面和內表面(22)。

第二章 气-固界面24

A. 气体和蒸气的物理吸附24

吸附等温綫(24); 吸附热(29); 吸附热的数量級(30); 典型吸附剂材料(33); 吸附膜的厚度(33); 阻滯現象(34); 水蒸气的吸附(35); 吸附所引起的肿胀(36); 肿胀和收縮对油画的效应(39); 非剛性吸附剂(39); 粘土的肿胀(40); 物理吸附的理論(42); 单层容量(x_m)和被吸附分子的断面积(A_m)(43); 藍繆尔理論(45); BET 方程式(47); 对 BET 理論的一些批評(51); 吸附剂的表面自由能的降低鋪展压(52); 吸附膜的状态方程式(55); 哈金斯-朱腊方程式(56); 毛細管凝結理論(59); 毛細管凝結理論的修正(61); 压强接近饱和时的毛細管凝結(62); I 型等温綫的毛細管凝結(62); 吸附的熵(63); 模型的熵(65); 熵的理論值和实验值的比較(66); 熵和单层的充滿(70); 阻滯現象的解釋(70); 肿胀理論(72)。

B. 化学吸附73

化学吸附和物理吸附的实验判別(74); 化学吸附的机理(76); 金属吸附剂(76); 在氧化物上的化学吸附(78); 化学吸附热(79); 化学吸附速率(82); 等温綫(83); 化学吸附膜对于适

应系数的效应(85)。

C. 多相催化(接触催化)86

活化能和频率因素(87); 接触催化的机理(88); 活化复合体(91); 影响催化活度的因素(94); 几何因素(94); 电子因素(100); 不完整性(活性中心)的效应(103); 促进剂(105); 催化剂的构造(106); 附录(106); (1)吸附——实用容量法(106); 重量法(108); (2)吸附热——量热计测定(109); (3)吸附热——根据克劳修斯-克萊普朗方程式计算(110); (4)BET 方程式的推导——加和法(111); (5)吉布斯吸附方程式(113); (6)吸附分子的平移熵(115)。

第三章 固-固界面117

A. 固体的表面能117

B. 粘附和吸附对粘附的效应122

粉末颗粒的粘附(128); 粉体的烧结(130); 烧结机理(131); 在原子尺度上的机理(134); 实验验证(135); 塔曼温度(135); 杂质的的重要性(135); 表面状态对脆性固体强度的效应(138)。

C. 摩擦和润滑145

非金属的摩擦(148); 水动力润滑及边界润滑(149); 边界润滑的机理(149); 润滑剂的剪切强度(151); 被吸附气体对摩擦的效应(152); 石墨作为润滑剂(153); 固体润滑剂(153)。

第四章 固-液界面155

A. 从液体和从溶液的吸附155

吸附等温线(156); 各别等温线的计算(157); 稀溶液(162); 温度的影响(165); 吸附力-优先吸附(165); 用从溶液中吸附测定比表面(168)。

B. 液体向固体上的铺展170

接触角 θ (170); 接触角的测量(173); 接触角的典型数值(174);

接触角的重要性(174); 鋪展系数(176); 接触角的阻滞(177);
表面粗糙度对接触角的影响(178); 焊接(179); 鋁焊(181);
矿物的浮选(182); 捕收剂、活化剂和抑制剂、起泡剂(183); 抗
水和防水(185); 聚縮硅醇材料(185); 潤湿剂(188)。

第五章 固体的外表面190

A. 取决于外表面的一些性质190

粒度(190); 粒度分布(192); 粗糙度因素(193); 孔隙度和整体
密度(195); 孔隙度及其与粒度和形状的关系(196); 粘附对
整体密度的影响(197); 沉积体积(198); 固体层的渗透性(199);
外表面的計算值(202); 沉降速度(205); 消光(205)。

B. 固态气溶胶: 烟和尘206

烟(207); 聚結体的結構(211); 电荷(215); 尘(217); 灰尘
爆炸(218); 危害健康(219); 除尘(220); 尘作为除虫剂(222)。

C. 应用电子光学研究外表面223

电子显微镜(223); 原生粒和次生粒(224); 样品的制备(224);
顆粒的形状(225); 立体及阴影技术(227); 表面复現膜(230);
电子衍射(234)。

第六章 固体的內表面及一些相关的属性。孔隙結構237

密度(237); 浸入液体中測定表观密度(242); 內表面积的測定
(243); 溶液中溶质的吸附(244); 浸湿热(244); X-射綫檢查
(綫条寬化和小角度散射)(248); 汉恩射气法(251); 孔隙体积
的測定(251); (a)利用在汞中測定密度法(251); (b)吸附等温
綫法(252); 体积:表面比;孔隙大小的分布(253); 寬孔隙(259);
附录(260); (1)浸湿热的測定(260); (2)在大气压下浸在汞中
測定密度(262)。

第七章 活性固体263

“活性”(264); 活化固体的制备(265); 研磨(265); 沉淀(269);
蒸发金属膜和烟(270); 煅燒(271); 活性固体的燒結(273);

杂质的作用(286); 矿石的煅烧(288); 其他活化过程(288);
除去混合物中的某一组分(289); 結論(289)。

第八章 色譜法和离子交换的表面化学現象290

色譜法的各种形式(290); (a)“古典”色譜法(291); (b)气-固
色譜法(291); (c)液态流动相的分配色譜(292); (d)有气态流
动相的分配色譜。气-液色譜(293); 吸附色譜法的理論(294);
綫性等温綫(296); 非綫性等温綫(296); 理論的校驗(301);
阻滯因素(307); 供色譜用的吸附剂(307); 从色譜計算等温綫
(308); 理論板处理法(310); 离子交换(310); 理論(312);
应用(313); 无机分析中的色譜(314)。

第九章 固体表面在化学反应中所起的作用315

A. 固-气反应317

界面的推进(318); 博藍伊-韦格內表述式(321); 金属在气态
氧中的氧化(321); 綫性氧化(323); 鉄的氧化(326); 胡須的
形成(326)。

B. 固-液反应326

C. 固体間的反应328

参考文献331

中、英名詞对照及索引349

第一章 緒 論

固体表面化学是研究固体的表面(与固体的整体有区别)起特别显著作用时的一些重要性质。举一简单实验为例:如将一片玻璃用肥皂和水仔细洗涤干净,水会流过整片玻璃,将它完全润湿。但是,如果将此玻璃片用抹布擦干,再浸入水中,提出后将看到水不能把玻璃完全润湿,而留下一些象是涂了油脂似的干的部分。这是因为有微量的油脂从抹布转移到玻璃上,从而显著地改变了玻璃的“润湿性”。这一作用,显然只限于表面,因为我们知道,油脂是不会渗透到玻璃内部去的。

同样,众所周知的摩擦现象主要是“表面”效应。当一个固体在另一固体上滑移,所遇到的摩擦阻力,在很大程度上取决于该表面的状态,即视该表面是平滑的或是粗糙的;污染的还是清洁的而定。当有肉眼可见的润滑剂薄膜存在时,就有可能把摩擦从原来的数值减低至它的 $1/4$ 或更低。由于摩擦还与两种金属的硬度有关,因而不能把它看成为单纯的现象,在一定程度上还牵涉到它的整体性质。

当把一金属棒浸入酸中,其作用大都局限在棒的表面。表面逐渐被侵蚀掉,从而暴露出新的表面。因此,溶解速率取决于金属的面积。如将金属棒切成小块,甚至进一步切削成细屑,则其溶解速率将相应地加快。

然而,有时表面所起的重要作用,可能并不那么明显。象玻璃那样的脆性固体以及在一定程度上一金属的强度,都深受表面状态的影响。存在着那些微细得连肉眼都看不出的裂缝,会使强度大大降低。例如测定的岩盐的抗张强度,比按它的已知结构所预期的强度要低几百倍,这就是由于这种表面不完整性所致。

同样,气体被固体吸附也是表面性质,可能粗看也不是很明显

的。在一般的實踐中,吸附好象是那些如木炭、硅胶或活性氧化鋁等多孔性固体的特殊性质。但更細致的調查研究表明,任何固体的表面都能吸附一薄层气体,它的厚度往往不超过一个分子。被吸附的气体量是如此之少,以致难于用普通方法加以測定;除非面积非常大,才有可能測定。这就是为什么吸附这种性质,看来好象只限于象剛才所列举的那些物体,它們的有效表面积可能达到每克几十甚至几百平方米(这是由于它們的海綿状或肺状結構所致)。在色譜法中很重要的从溶液中吸附溶解物,也是相似类型的表面性质。

最后,应当提及固体在另一固体上的粘附,它使得有可能焊接热金属和燒結金属粉。

上面所引的一些例子可能令人认为,它們牽涉到的,与其說是化学性质,毋宁說是物理性质。实际上,要将表面化学与它的姊妹学科——表面物理学截然划分是很困难的。而把表面化学和表面物理学看作同一学科領域的組成部分,是比較好的。两者間的區別,不是主題不同,而是各有偏重而已。在表面化学中,人們的兴趣更特別集中于物料的本性;而表面物理学則集中于过程的本性。由于本书的观点較偏重于前者,或許用“表面化学”这一标题是适当的。

界面的重要性

迄今我們所說的是固体表面,更确切地說,应采用界面这一术语(除非物体是悬在真空中)。一般地固体是与气体、液体或其他固体相接触的。并且,固体与其他物体間的界面是表面化学中令人感到兴趣的焦点(图 1.1 a、b、c)。

除了牽涉固体的三种界面外,另外还有两种:液-液界面和液体-蒸气界面(图 1.1 d、b)。

在一个世紀和更早一些時間里,只模糊地認識到,界面是具有相当特殊性质的部位。但是,吉布斯(J. Willard Gibbs¹)首先将这学科系统化,并且把它建立在穩固的理論基础上。在 1875~1878

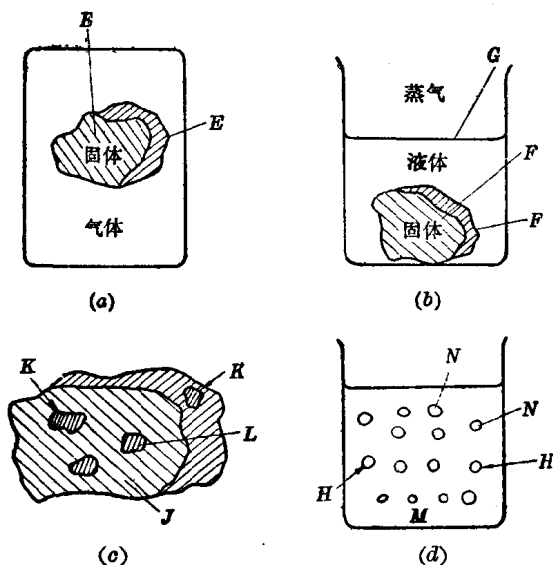


图 1.1 各种界面的示意图

(a) 固-气界面, 在 E, E; (b) 固-液界面, 在 F, F; 液-蒸气界面, 在 G; (c) 固-固界面, 在 K, K, 等。固体块 L 嵌在固体 J 中 (例如, 石墨嵌在鑄鉄中); (d) 液-液界面, 在 H, H。液体 N 滴在液体 M 中 (例如, 油在水中)

表 1.1

界 面	全部或部分地由界面所引起的现象, 或界面在其中起特别重要作用的现象
固-气	气体吸附; 摩擦, 升华; 固体的抗張强度; 尘、烟 (气溶胶); 固体分解得出固体和气体; 气体和固体的化学反应; 催化
固-液	从溶液中吸附溶质; 电极过程; 固体在液体中的溶解速率; 胶态溶胶; 焊接; 潤湿性; 防水; 浮游选矿; 催化
固-固	粘附和聚合; 摩擦; 合金的强度; 固体間的反应
液-气	蒸发; 蒸餾; 表面張力; 泡沫; 霧
液-液	乳状液

年出版的他的古典名著“不均匀物体的平衡”中, 他应用数学推理指出了在界面上的物质的濃度一般地不同于各相的主体中的濃度。在以后的几章中, 我們將更詳細地提吉布斯的一些工作。現在我們暫限于对全部或主要发生在各种类型的界面上的现象加

以簡略的討論。這將使我們稍微超出了固体表面化学的範圍。但是,由此可以表明,我們所討論的固体表面化学与整个表面化学領域中的其余部分之間的关系。

固体的結構

为了理解固体表面如何和它的内部有显著的差别,有必要简单地討論一下固体的結構。首先要区别晶态固体和非晶态固体。只有晶体才具有明确的象熔点这种能重現的性质。例如純的食盐、銅和冰,在常压下,分別于 804°C 、 1083°C 和 0°C 时总是熔化的。与此相反,非晶体的性质却取决于它們原先的經歷,从而有变化,并且不固定。例如,玻璃就沒有熔点,只有軟化範圍。典型的鈉玻璃約在 500°C 开始軟化,并且逐漸变軟,直至約 1500°C 才全部熔化,从而变成能和其他液体一样地被傾注。在上述範圍內,沒有任何一个温度可称为熔点。

应用 X-射綫衍射,根据固体組成质点的排列位置的有序程度,可以区别晶体和非晶体。按照特定固体的种类,这些质点可能是离子、原子或分子。在晶体中,这些质点排列成一定的陣式,或空間晶格。可以想象,晶体是由少数质点結合成的单个的、重复的单元,或称“晶胞”砌成的。在給定的結晶物质中,如該固体是純粹的并且未受过胁变,則在一定温度时,晶胞的大小和晶胞中各质点的位置——晶格参数总是一样的。如果晶格受过严重的胁变,例如金属在冷焊时或脆性固体在磨碎时那样,則晶格参数可能被稍稍改变。然而經過回火,晶格参数将恢复它們的平衡值。在无定形物质中,几乎完全沒有有序性的痕迹,而且其质点表现为杂乱无序,象液体那样但无流动性。在完整的晶体的远程有序性和无定形物的完全缺乏有序性之間,可能存在着介于其間的各种不同程度的有序性。这可用有序性延續的距离,或从晶格参数平衡值偏离的百分数表示。

可以方便地区別四种晶格:离子晶格、共价晶格、分子晶格以及金属晶格。在第一种晶格中,組成的质点是离子(荷电的单原子

或原子集团)。其中,具有某种电荷的各个离子是被少数的异性电荷的离子以相等的距离并且对称地圍繞着的。例如,在氯化鈉里,每一个 Na^+ 离子和六个 Cl^- 离子之間的距离相等,反之亦然(图 1.2 b)。因而,它的结构是由于不同电荷的吸引也就是由“庫倫”力而联在一起的。在共价晶格中,組成的质点是中性原子,各个原子是由一般的化学价,也就是各个原子共有一对电子而联系起来的。著名的例子是金剛石(图 1.2 a)。其中,每一个碳原子是以价鍵和邻近的四个碳原子联結。在金属晶格中¹,存在于晶体中所有的电子,可以认为是組成一聚合体。在孤立的原子中,大家都知道,电子是按壳层排列的。壳层中还有亚层(以 s 、 p 、 d 和 f 等符号表示),分別包括 1、3、5 及 7 个軌道,每一軌道被給定的能量所标識,并各能容納两个电子。在整体金属中,按照莫特(Mott)和琼斯(Jones)^{3a}的理論和給定軌道对应的能量。扩展成一个能量的区域或能“帶”。因此金属可以有一个或多个命名为 s 、 p 、 d 及 f 的帶。根据鮑林(Pauling)的另一种处理^{3b},认为这个問題是金属中某一原子和它的相邻原子間形成价鍵的問題。在化学吸附和催化中,有特殊兴趣的过渡金属,其特征是在单独原子中有空位 d 軌

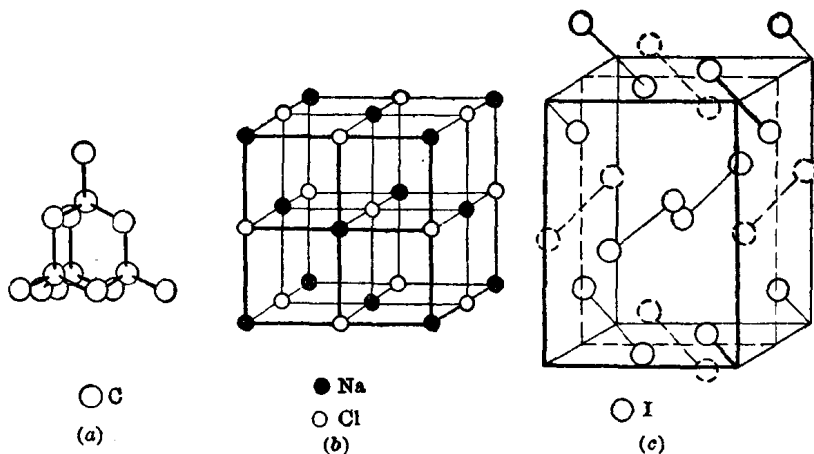


图 1.2 晶格结构

(a) 金剛石——共价晶格; (b) 岩盐——离子晶格; (c) 碘——分子晶格
在上述各图中,圆圈表示原子或离子的中心位置而不表示它的相对大小

道,或称为“在 d 帶中有空穴”。高 d 标識,对应于在 d 帶中有少数的几个空穴,反之亦然。

一方面,离子鍵和共价鍵之間並沒有截然的分界;另一方面,在金属鍵和共价鍵間也是如此。它們彼此互相融合。組成一个完整的离子鍵的离子應該是完全剛性的,但是真实固体的离子却表現为变形的球体。它們的变形度或极化度遵循一定的規則。例如,阴离子的变形度大于阳离子,并且变形度随阴离子的半徑而增大。如是,一个高度变形的离子鍵,就相当于一个不对称的共价鍵。

分子晶格是有規則地排列着的分子,它們相互間以范德华(van der Waals)引力联系。和其他三种晶格的联系力一样,范德华力的起源也是由于电性。它是由相邻分子的电子之間的相互作用产生的(参閱 13 頁),因此,范德华力是永远存在的,不过在离子和共价晶格中,范德华力分別被靜电力和价鍵力所掩蔽而已。对于揮发性物质,当其呈气态时的范德华方程式中的常数 a 值,可作为該分子的范德华吸引場的大致量度。

由于范德华力比价鍵力弱得多,相邻两个分子之間的原子的最近距离总比同一分子內部的两相邻原子間的距离大得多。典型的分子晶格,如硬脂酸,它的相邻分子的碳原子間的最近距离是 $3.5 \text{ \AA}$,而硬脂酸分子內部的相邻碳原子的距离只是 $1.54 \text{ \AA}$ 。分子晶格的其他例子有碘(图 1.2 c)和单斜晶硫。

晶体的不完整性

有很多証据表明,晶格完整的晶体是罕見的。实际上几乎所有遇到的晶体都遭受到各种使其产生不完整性作用。而和我們現在有兴趣的領域特別有关的是位錯和缺陷。現在联系到离子晶格来对这两者进行扼要的討論。

缺 陷^{4,5}

缺陷主要有两种:間隙离子和空位,并且常被分別称为弗兰克尔(Frenkel)缺陷和肖特基(Schottky)缺陷。在弗兰克尔缺陷中,

晶格的某些离子(常为阴离子)进入间隙位置,而对应数量的正常晶格位置是空着的(图 1.3 b);在肖特基缺陷中,可以认为是从理想晶体中把离子从它们的正常位置移到表面(图 1.3 c),阴离子和阳离子的空位数目相等。

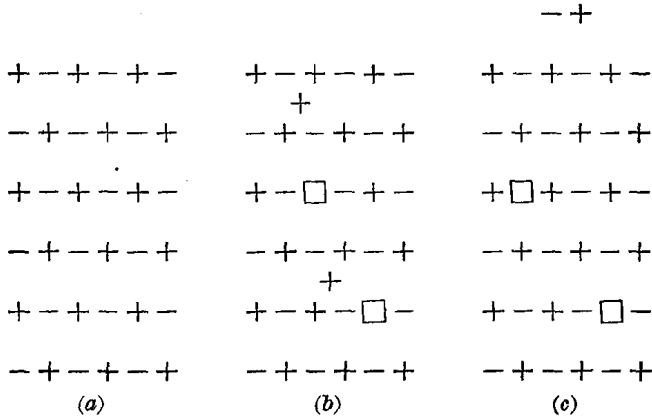


图 1.3 弗兰克尔和肖特基缺陷示意图

(a)理想晶体; (b)具有弗兰克尔缺陷的晶体; (c)具有肖特基缺陷的晶体

原则上,两类缺陷都可能在任何一个离子型晶体中出现。但由于所牵涉到的能量关系,实际上其中一类将比另一类占优势。所以,如果阴离子和阳离子差不多同样大小,则肖特基无序将占优势(除非出现离子的大规模变形),这是因为没有足够的空间允许任何离子进入间隙的位置之故。肖特基缺陷的例子是氯化钠和氯化钾。但是,相反地,如一种离子(实际是阳离子)比另一种离子小得多,则将出现弗兰克尔缺陷,因为有足够的空间允许小离子进入空隙位置。离子变形还会进一步有利于小离子进入空隙。弗兰克尔缺陷的例子是溴化银和氯化银。在纯计量的化合物中,缺陷所占的比例是相当小的,例如,氯化银在 200°C 时仅 14000 分之一的晶格位置是空着的。

非计量化合物

在许多化合物中,元素的比例与简单化学式所要求的比例相

差, 虽然很少超过1%, 但是仍为可观。例如, 氧化亚铜中含有稍稍过量的氧; 氧化鋅中有稍稍过量的鋅。这种从化学計量的偏离, 对催化、燒結及其他有关学科有重大的影响。这种偏离可以从晶格缺陷方面去理解。由于金属或电負性組分都可能过量, 而且伴随每种过量还可能有間隙或空位之分, 所以原則上可能有四种非計量化合物。它們的类型可分为⁶: (I) 金属过量带阴离子空位(图 1.4a); (II) 金属过量带有間隙阳离子(图 1.4b); (III) 电負性組分过量带有間隙阴离子(图 1.4c—此种少见); (IV) 电負性組分

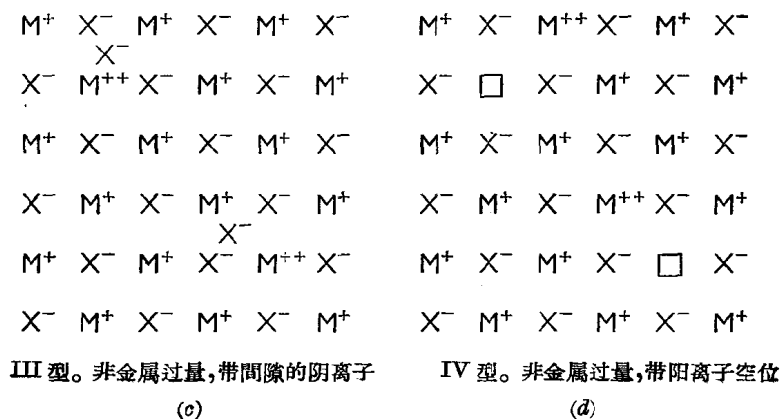
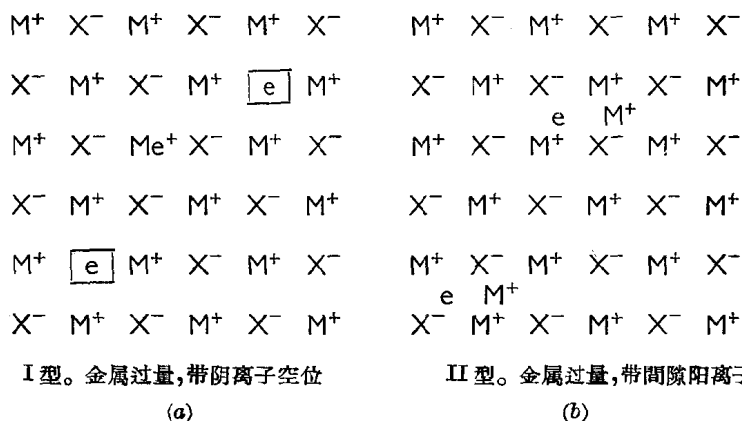


图 1.4 化学計量的不同类型

M—金属; X—非金属(电負性組分)

过量带有阳离子空位(图 1.4 d)。

在 I 型和 II 型中, 当阴离子空位或间隙阳离子的附近获得电子时, 就得到电中性。而在 III 型和 IV 型中, 有“正孔”的存在, 相当于靠近间隙阴离子或阳离子空位处的阳离子的电荷(价)增加(参阅图 1.4)。

半 导 性^{7,8}

缺陷的存在给予固体以半导体性。半导体的特点就是它的电导率 σ 比金属低很多(比方说, $10^{-5} \sim 10^{-9}$ 姆欧·厘米和 $10^3 \sim 10^5$ 姆欧·厘米), 并且与金属不同, 半导体的电导率随温度而增加。除在高温下, 电导率是由电子的运动所致。这可用下式表示:

$$\sigma = Ae^{-U/kT} \quad (1.1)$$

其中 U 是将一个电子移入“传导带”时所需要的能量。非指数因子 A 的值随缺陷的浓度的增加而增加, 但并不是一个简单的关系。

当半导体性是由于获得电子的存在(I 型及 II 型)所致时, 则半导体称为 n -型(n 代表“负”); 当由于正孔的存在(III 型及 IV 型)所致时, 则称为 p -型(p 代表“正”)。确定某一物质是 n -型或 p -型半导体, 并不总是容易的。但是, 有一个可用来检验的方法, 如果该固体是氧化物, 则就是去找该固体的电导率和与它相接触的氧气压强的关系。如果 σ 随氧气压强而增加, 则为 p -型, 因为正孔的数量由于氧化作用而得到增加(增加了金属的价)。如果 σ 减低, 则为 n -型, 因为金属离子的过量程度由于加入的电负性组分而减少。

在高温下(约高于 $0.5 T_m$, 此处 T_m °K 是氧化物的熔点——参阅 135 页), 则不仅电子能移动, 即使离子也会移动: 一个间隙离子能从一个空隙位置迁移到靠近的另一个空隙位置; 靠近空位的离子会移入到空位中去。于是, 在效果上是空位循着相反的方向上移动。这样, 就在低温下已存在的电子电导之外, 现在又加上了离子电导。