

Dispersion der Kationen-Leitfähigkeit in α -Silberjodid im Mikrowellenbereich

WILHELM JOST, KLAUS FUNKE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
und ALEXANDER JOST

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie Göttingen
(Z. Naturforsch. 25 a, 983–984 [1970]; eingegangen am 25. Mai 1970)

Ionenkristalle haben im allgemeinen unterhalb des Schmelzpunktes Fehlordnungsgrade $\leq 10^{-2}$. Eine nahezu vollständige Fehlordnung der Kationen liegt dagegen bei strukturell fehlgeordneten Kristallen wie α -AgJ, α -CuBr, α -CuJ u. a. vor. Weit unterhalb des Schmelzpunktes können die mittleren Kationen-Beweglichkeiten in diesen Salzen größer sein als die in wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur ². Die elektrische Leitfähigkeit von α -Silberjodid beträgt bei 147°C $1,3 \text{ } (\Omega \text{cm})^{-1}$, bei 555°C $2,6 \text{ } (\Omega \text{cm})^{-1}$. Normale Kristalle, wie z. B. Kaliumjodid, haben Leitfähigkeiten, die je nach der Temperatur z. B. um acht Größenordnungen kleiner sind.

Nach STROCK ³ bilden die Jodionen im α -Silberjodid ein kubisch raumzentriertes Gitter, dagegen sollen den beiden in einem Würfel von Jodionen befindlichen Silberionen viele (42) annähernd gleich wahrscheinliche Lagen zur Verfügung stehen. Während in normalen Ionenkristallen die Bewegung fehlgeordneter Kationen wegen der größeren Abstände der Fehlstellen voneinander nahezu unabhängig erfolgen kann, muß bei struktureller Fehlordnung eine starke Korrelation zwischen den Bewegungen der Teilchen angenommen werden. Die formale „Aktivierungsenergie“ bei α -Silberjodid von 1,2 kcal/Mol ist etwa gleich $R T$ ⁴. Modellrechnungen zeigen, daß ein wanderndes Teilchen die Energie eines Nachbarn gleicher Art etwa um diesen Betrag beeinflussen kann. Für α -Silberjodid läßt sich eine mittlere Aufenthaltszeit der Kationen von etwa $\leq 10^{-10} \text{ sec}$ abschätzen. Man sollte daher im Mikrowellenbereich oberhalb etwa 10^{10} Hz eine Dispersion von ϵ' und σ vermuten ⁵. (ϵ' = relative Dielektrizitätskonstante, σ = Leitfähigkeit. Aus der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ wird die Leitfähigkeit nach $\sigma = \epsilon_0 \epsilon'' \omega$ berechnet, ϵ_0 = elektrische Feldkonstante, ω = Kreisfrequenz.)

Für Untersuchungen am α -Silberjodid im Mikrowellenbereich eignen sich die üblichen Meßmethoden schlecht ⁶, u. a. wegen der mechanischen Eigenschaften der Substanz (in der α -Phase oberhalb 147°C hat AgJ ein kleineres Volumen als in der Tieftemperatur-Phase). Deshalb wurde ein Mikrowellen-Kurzschlußverfahren benutzt, bei dem die Seitenwände eines Rechteck-Hohl-

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Jost, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, D-3400 Göttingen, Bunsenstraße 10.

¹ W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, 3rd Ed., Academic Press, New York 1960.

² C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. Physik. Chem. **87**, 513, 543 [1914].

³ L. W. STROCK, Z. Physik. Chem. **B 25**, 411 [1934]; **B 31**, 132 [1936].

leiters aus α -Silberjodid bestehen und ein Kurzschlußschieber im Bereich der hohen Temperaturen (bis oberhalb 400°C) über mehrere Wellenlängen verstellt werden kann ⁷. Dabei müssen für die Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstanten die Wellenlänge (im heißen Hohlleiter mit dem Dielektrikum) und das Stehwellen-Verhältnis in Abhängigkeit von der Lage des Kurzschlußschiebers gemessen werden. Die Messungen wurden mit Geräten der Firma Hewlett-Packard zwischen 10 und 40 GHz ausgeführt.

Im Bereich höherer Frequenzen, im fernen Infrarot, wurden Fourier-Spektralphotometer der Fa. Beckman Instruments verwendet. Der so ausgenützte Frequenzbereich erstreckte sich von 8 bis 400 cm^{-1} , also von etwa $2 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$ bis 10^{13} Hz . Hier wurden Transmission und Reflexion untersucht. Daraus ergeben sich (formal) die Leitfähigkeit σ und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ' ⁸.

Die Leitfähigkeiten des α -Silberjodids bei niedrigen Frequenzen und bei 10^{10} Hz zeigen bereits eine geringe systematische Abweichung [$\sigma(10^{10} \text{ Hz}) < \sigma(0 \text{ Hz})$]. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Leitfähigkeiten des AgJ bei 25°C und bei 250°C in einem weiten Frequenzbereich. Der Vergleichsmöglichkeit halber wurden Transmission und Reflexion im fernen Infrarot durch ϵ' und σ ausgedrückt (s. o.).

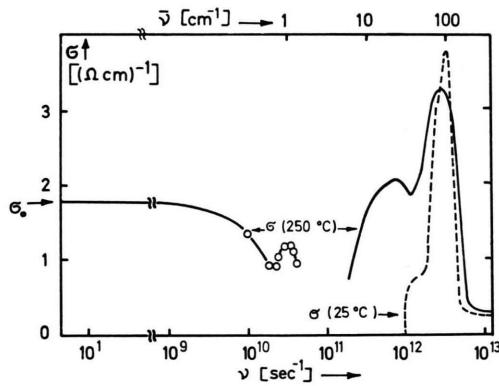


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit von α -AgJ (s. a. Text).

Man erkennt deutlich den Rückgang der Leitfähigkeit des α -AgJ im Mikrowellengebiet um 20 GHz. Sie zeigt bei etwa 30 GHz ein zusätzliches relatives Maximum. Die relative Dielektrizitätskonstante hat einen entsprechend zu erwartenden Verlauf. Die im Infraroten stark verbreiterte Absorptionsbande der Hochtemperatur-Phase bei 250°C ist wohl mit Sicherheit auf die strukturelle Fehlordnung der Silberionen zurückzuführen.

⁴ W. BIERMANN u. W. JOST, Z. Physik. Chem. N.F. **25**, 1 [1960].

⁵ W. JOST, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 753 [1967].

⁶ A. JOST u. H. SCHNEIDER, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Nr. 16, 217 [1967].

⁷ K. FUNKE u. A. JOST, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Nr. 15, 137 [1969].

⁸ K. FUNKE, Dissertation, Göttingen 1970.



ren. Im Vergleich zu normalen Ionen-Kristallen wie KJ oder CsJ bei Zimmertemperatur ist die Absorptionsbande im Infraroten des β -AgJ schon bei 25 °C verbreitert. Dies könnte auf eine bereits hier relativ große Fehlordnung des AgJ hinweisen. Für eine eventuelle Deutung dieser hohen Fehlordnung siehe ⁹. Möglicherweise stehen auch die beiden Schultern der Absorption im Infraroten zum langwelligen Gebiet hin in Zusammenhang damit.

Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen am α -AgJ ist in Vorbereitung ¹⁰.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung eines Teils der Mikrowellen-Apparaturen. Wir danken den Herren G. HAYWARD und M. STONE bei der Fa. Beckman Instruments (London) für ihre großzügige Hilfe bei den Messungen im fernen Ultravioletten. Einer der Autoren (A. J.) ist den Herren L. DEMAEYER, M. EIGEN und H. STREHLLOW (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie Göttingen) für die Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Herr H. SCHNEIDER (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie Göttingen) hat durch viele wertvolle Diskussionen einen wesentlichen Beitrag zu der Arbeit geliefert. Hierfür gilt ihm unser besonderer Dank.

⁹ K. D. BECKER, G. W. HERZOG, D. KANNE, H. RICHTERING u. W. STADLER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. (im Druck).

¹⁰ K. FUNKE u. A. JOST, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. (in Vorbereitung). — Die Selbstdiffusions-Koeffizienten der Silberionen in α -AgJ wurden neuerdings gemessen von: A. KVIST u. R. TÄRNEBERG, Z. Naturforsch. **25a**, 257 [1970].

BERICHTIGUNG

Zu S. PIZZINI, C. RICCARDI, V. WAGNER, and C. SINISTRI, On the Thermoelectric Power of Stabilized Zirconia, Z. Naturforsch. **25a**, 559 [1970] :

The work was done at the Reactor Material Laboratory, Thermochemistry Group, CCR EURATOM, Petten N. H. Nederland.