

Abb. 3. Dunkelentladung einer angeregten Probe (5 min 3 keV-Elektronen). a) Aus Abb. 2 wurde die Anfangsintensität der Abklingkurven entnommen und gegenüber den Wartezeiten aufgetragen. b) Messung durch punktweise Lichteinstrahlung.

¹ R. H. PARTRIDGE, J. Polymer Sci. A 3, 2817 [1965].

² E. ZIMMER, Dissertation, Erfurt 1969.

Thermoelectric Properties of High-Conductivity Solid Electrolytes

ALDO MAGISTRIS, ELISABETTA PEZZATI,
and CESARE SINISTRI

Centro di studio per la termodinamica ed elettrochimica
dei sistemi salini fusi e solidi del CNR
Istituto di Chimica Fisica, Università di Pavia (Italy)
(Z. Naturforsch. 27 a, 1379—1381 [1972]; received 7 June 1972)

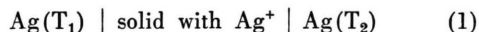
The thermoelectric powers of the solid high-conductivity phases of the salts: AgI, KAg₄I₅, RbAg₄I₅, NH₄Ag₄I₅, (CH₃)₄NI·6.5 AgI, Ag₂HgI₄ and Ag₃SI have been measured by means of a silver-electrode thermocell. On the basis of the data the transport entropies of the silver ion have been calculated. Moreover the possibility to obtain heats of transport from thermoelectric measurements has been briefly discussed.

Reprint requests to Prof. CESARE SINISTRI, Istituto di Chimica Fisica della Università di I-27100 Pavia (Italy), Viale Taramelli.

Introduction

In the last years several high-conductivity solid electrolytes have been found¹, among which those based on AgI are very interesting: they have a crystalline structure that allows a high mobility of the Ag⁺ ions, their transport number being very close to unity.

The aim of this work is the study of the thermoelectric behaviour of some such solids in thermocells of the type:



The thermoelectric power ε for (1) is given by²:

$$\varepsilon = \frac{1}{\mathcal{F}} (S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{*+} - S_e^*) \quad (2)$$

where: $\mathcal{F}$ = Faraday's constant; S_{Ag} = entropy of the silver metal; $S_{\text{Ag}}^{*+} \equiv Q_{\text{Ag}}^{*+}/T + S_{\text{Ag}}^{*+}$ = transport entropy of the silver ion (S_{Ag}^{*+} is the partial ionic entropy of

der OSEE aus Abb. 2 übernommen und gegenüber den verschiedenen Wartezeiten aufgetragen. Bei Kurve b) erfolgte während 1–2 sec kurzzeitige Lichteinstrahlung in den angegebenen Meßpunkten. Die Übereinstimmung der beiden Kurven bestätigt, daß durch die kurze Lichteinwirkung die Elektronenkonzentration an der Oberfläche nicht wesentlich verändert wird.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich mit Hilfe der OSEE die Aufladung von Polymeren studieren läßt. Eine Verwendung dieser Materialien als Exoelektronendosimeter ist jedoch zumindest bei optischer Stimulierung auf Grund der gefundenen Ergebnisse nicht möglich.

Der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Wissenschaften danken wir für Zuwendungen.

Ag⁺ in the solid and Q_{Ag}^{*+} is the heat of transport of Ag⁺); S_e^* = transport entropy of the electron in the metal. Numerical values for S_{Ag} and S_e^* are available in literature³; from (2) S_{Ag}^{*+} can be easily calculated by means of the experimental values of ε .

Results

Plots ε vs. $1/T$ are given in Figs. 1 and 2, respectively for α -AgI and for the compounds KAg₄I₅, RbAg₄I₅, NH₄Ag₄I₅ and (CH₃)₄NI·6.5 AgI (the last recently found by OWENS⁴): in each case the high-conductivity temperature range is considered. Figure 3 reports the results obtained for Ag₂HgI₄ and Ag₃SI.

Values of ε , along with the corresponding transport entropies of the silver ion as calculated according to (2), are summarized in Table 1.

It can be observed that the transport entropies for the investigated MeAg₄I₅ salts are close to the value $4/5 S_{\text{Ag}}^{*+}$ as calculated for α -AgI: this might mean that going from α -AgI to MeAg₄I₅ the S_{Ag}^{*+} and Q_{Ag}^{*+} terms remain approximately constant. For what regards α -Ag₃SI the thermoelectric power shows a strong and non-linear dependence on $1/T$: probably, for this compound, the transport mechanism is not a single one and there are also electronic contributions.

TAKAHASHI et al.⁵ have recently reported the following thermoelectric measurements on the solids

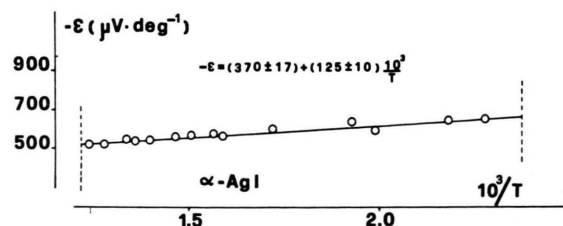


Fig. 1. Thermoelectric power of α -AgI (from 147 to 552 °C) as a function of $1/T$ (°K).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

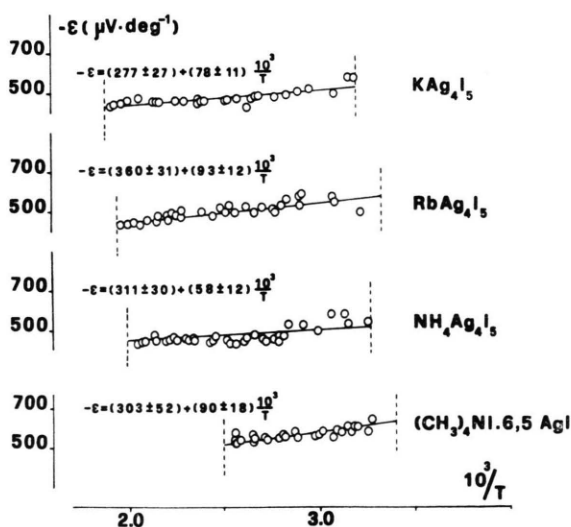
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Table 1. Values of ε ($\mu\text{V}/\text{deg}$) and of S_{Ag}^{*+} (in $\text{cal}/\text{deg}\cdot\text{g ion}$) at various temperatures. The values for $\alpha\text{-AgI}$ below 147°C are extrapolated.

$T^\circ\text{K}$	$\alpha\text{-AgI}$	S_{Ag}^{*+}	KAg_4I_5	S_{Ag}^{*+}	RbAg_4I_5	S_{Ag}^{*+}	$T^\circ\text{K}$	$\beta\text{- and } \alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$	S_{Ag}^{*+}
	$-\varepsilon$		$-\varepsilon$		$-\varepsilon$			$-\varepsilon$	
300	787	28.4	537	22.6	570	23.4	300	479	21.3
350	727	27.9	500	22.7	526	23.3	350	479	22.2
400	683	27.7	472	22.9	493	23.4	400	479	23.0
450	648	27.7	450	23.1	467	23.5	450	479	23.8
500	620	27.7	433	23.4	446	23.7	500	358	21.6
$T^\circ\text{K}$	$\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$		$(\text{CH}_3)_4\text{NI}\cdot 6.5\text{ AgI}$		$\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$		550	350	22.1
	$-\varepsilon$	S_{Ag}^{*+}	$-\varepsilon$	S_{Ag}^{*+}	$-\varepsilon$	S_{Ag}^{*+}	600	324	22.0
300	504	21.8	603	24.1	—	—	650	283	21.6
350	477	22.2	560	24.1	871	31.3	700	229	20.8
400	456	22.5	528	24.2	727	28.8	750	162	19.8
450	440	22.9					800	92	18.6
500	427	23.2							

Fig. 2. Thermoelectric power of KAg_4I_5 (from 36 to 253°C), RbAg_4I_5 (from 27 to 232°C), $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ (from 32 to 232°C) and $(\text{CH}_3)_4\text{NI}\cdot 6.5\text{ AgI}$ (from ≈ 25 to $\approx 120^\circ\text{C}$) as a function of $1/T$ ($^\circ\text{K}$).

RbAg_4I_5 and $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$:

$$\varepsilon_{\text{RbAg}_4\text{I}_5} = -303 - 7.8 \cdot 10^4/T \text{ (}\mu\text{V/deg)},$$

$$\varepsilon_{\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5} = -297 - 9.3 \cdot 10^4/T \text{ (}\mu\text{V/deg)}.$$

These results can be compared with those reported in Figure 2.

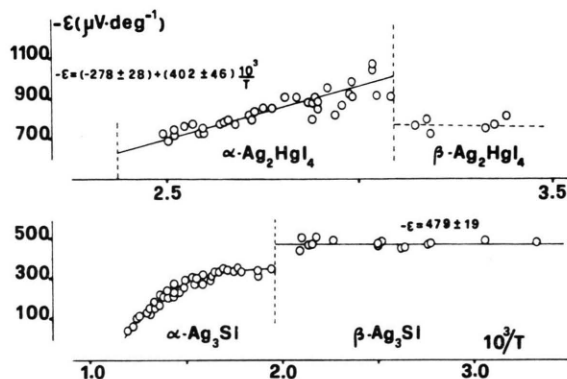
According to Takahashi the sum [see Eq. (2)]:

$$\sum S = S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{*+} - S_{\text{e}}^{*+} \quad (3)$$

can be considered as temperature independent owing to a compensation of the temperature coefficients of the two terms S_{Ag} and S_{Ag}^{*+} . From (2) it follows:

$$\varepsilon \mathcal{F} = \sum S - Q_{\text{Ag}}^{*+}/T. \quad (4)$$

Thus, the slope of the function $\varepsilon \mathcal{F}$ vs. $(1/T)$ gives directly the heat of transport Q_{Ag}^{*+} . However, the tem-

Fig. 3. Thermoelectric power of Ag_2HgI_4 (from 50 to 158°C) and Ag_3SI as a function of $1/T$ ($^\circ\text{K}$).

perature independence of sum (3) is an approximation to be used with some caution.

Should it be possible to evaluate the ionic entropy of the silver ion in these systems, the heat of transport Q_{Ag}^{*+} would be immediately obtained on the basis of ε measurements. Unfortunately the S_{Ag}^{*+} value is not directly measurable and can only be estimated in some particular cases. Let us consider, e.g., the compound RbAg_4I_5 . Calorimetric measurements by JOHNSTON et al.⁶ give a standard entropy value at 300°K of 147.07 e.u. The lattice disorder due to the Ag^+ ions contributes to this quantity with 13.06 e.u. As a first approximation, the S_{Ag}^{*+} term can be considered as the sum of a vibrational contribution, which can be roughly estimated as 1/10 of the value $147.07 - 13.06$ (≈ 13.4), and a configurational one, equal to $13.06/4$ (≈ 3.3). It follows that the value of S_{Ag}^{*+} at 300°K can be estimated at 16.7. With this value and with $S_{\text{Ag}}^{*+} = 23.4$ (see Table 1) the term Q_{Ag}^{*+}/T can be estimated at 6.7, and finally Q_{Ag}^{*+} at 2.0 kcal/g ion.

On the other hand, the results reported in Fig. 2 give, with Eq. (4), a value of $Q_{\text{Ag}}^{*+} = 2.1$ kcal/g ion. Both computations are rather crude, nevertheless the agreement between the heat of transport values seems to be interesting.

Experimental

The experimental equipment has been described in detail previously⁷.

- ¹ See, e. g., R. T. FOLEY, J. Electrochem. Soc. **116**, 13 c [1968]; B. B. OWENS, Solid Electrolyte Batteries, in Adv. Electrochem. and Electrochemical Engineering **8**, 1 [1971], J. Wiley, New York.
- ² C. SINISTRI, Z. Naturforsch. **20 a**, 1045 [1965].
- ³ For S_e^* see: B. R. SUNDHEIM and J. ROSENTRICH, J. Phys. Chem. **63**, 419 [1959]; for S_{Ag} see: D. R. STULL and G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Ed. Amer. Chem. Soc. **1956**, p. 185.
- ⁴ B. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. **117**, 1536 [1970].

The salts were prepared according to methods available in the literature^{4, 8-10}. In every case the products were controlled by x-ray diffraction and thermal analysis.

- ⁵ T. TAKAHASHI, O. YAMAMOTO, and E. NOMURA, Denki Kagaku **38**, 360 [1970].
- ⁶ W. V. JOHNSTON, H. WIEDERSICH, and G. W. LINBERG, J. Chem. Soc. **51**, 3739 [1969].
- ⁷ E. PEZZATI, Atti Soc. Peloritana **16**, 21 [1970].
- ⁸ B. B. OWENS and G. R. ARGUE, Science **157**, 308 [1967].
- ⁹ T. TAKAHASHI and O. YAMAMOTO, Electrochim. Acta **11**, 779 [1966].
- ¹⁰ J. A. A. KETELAAR, Z. Krist. **80**, 190 [1931].

Der Diffusionskoeffizient im Temperaturgradienten

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1381 [1972]; eingegangen am 19. Juni 1972)

The Diffusion Coefficient in a Temperature Gradient

DICAVE und EMERY¹ haben aus Messungen mit einer Diaphragmazelle im Temperaturgradienten 20 bis 40% größere Diffusionskoeffizienten gefunden als in Versuchen unter isothermen Bedingungen. Dies von der Theorie her unverständliche Ergebnis legte weitere Messungen nahe.

- ¹ S. DICAVE u. A. H. EMERY, Industr. Eng. Chem. Fundamentals **7**, 95 [1968].

Bei der Messung des elementaren Soret-Effekts läßt sich aus der Zeitabhängigkeit der Entmischung ein Wert für die charakteristische Zeit Θ und damit für den Diffusionskoeffizienten D ableiten². Für die Messungen wurde das System n-Heptan—n-Hexadecan gewählt, für das in der Literatur genaue Werte für D vorliegen. Bei 25,1 °C und einem Molenbruch von 0,106 in n-Hexadecan wurde so in mehreren Versuchen den Wert $10^5 \cdot D = 1,60 \pm 0,06 \text{ cm}^2/\text{sec}$ aus den Thermodiffusionsmessungen erhalten. Für dieselbe Temperatur und Konzentration haben BIDLACK und ANDERSON³ mit einer interferometrischen Methode $10^5 \cdot D = 1,586 \pm 0,015$ unter isothermen Versuchsbedingungen gefunden. Es ergibt sich also kein Hinweis im Sinne des oben erwähnten Effekts.

- ² H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **24 a**, 444 [1969].

- ³ D. L. BIDLACK u. D. K. ANDERSON, J. Phys. Chem. **68**, 3790 [1964].

Bemerkung zum Einfluß amorpher Kohlenstoffzwischen-schichten auf die Epitaxie von Gold auf Steinsalz

M. PAUNOV *

Bulgarische Akademie der Wissenschaften
Institut für Physikalische Chemie Sofia, Bulgarien

und M. HARSDORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **27 a**, 1381—1382 [1972]; eingegangen am 26. Mai 1972)

Note on the Influence of Interfacial Amorphous Carbonlayers on the Epitaxy of Gold on Rocksalt

Some authors reported that the surfaces of solids exhibit "long range effects" which are responsible for the oriented crystallization on amorphous interfacial layers. In the present

paper it is shown that probably holes or thin parts of the carbonlayers cause the orientation of the deposits.

Bei Orientierungsexperimenten auf mit amorphen Zwischenschichten bedeckten Einkristalloberflächen wird von einigen Autoren behauptet, daß selbst bei Zwischenschichtdicken von einigen hundert Å eine Orientierung des Aufdampfmaterials nach den kristallographischen Achsen der Unterlage erfolgt^{1, 2}; in anderen Arbeiten wird gezeigt, daß der Einfluß der Unterlage schon nach wenigen Atomlagen der amorphen Zwischenschicht abgeklungen ist³⁻⁵. In der vorliegenden Arbeit soll von einigen, bei Keimbildungsexperimenten am System Gold—Kohlenstoff gemachten Beobachtungen berichtet werden, die Hinweise für die Aufklärung der vorliegenden Diskrepanzen liefern können.

1. Experimentelle Voraussetzungen

Auf in Luft gespaltenen Einkristallen von optisch reinem Steinsalz wurde bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr in einer Aufdampfanlage durch Elektronenstrahlverdampfung eine ca. 150 Å dicke amorphe Kohlenstoff-

* Zur Zeit Stipendiat der Alexander v. Humboldt-Stiftung am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg.