

## Kurze Mitteilungen

### Über die Jodaufnahme des Silberjodids

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 21. 4. 60)

Es ist bekannt, daß *Kupferjodid* in wägbarer Menge (über das stöchiometrische Verhältnis hinaus) Jod aufnehmen kann<sup>1</sup>. Dabei besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Größe des äußeren Joddampfdrucks und dem Jodgehalt des *CuJ*. Gleichzeitig ist eine überwiegende Defektelektronen-Leitfähigkeit zu beobachten<sup>2</sup>.

Beim *Silberjodid* ist die elektronische Überföhrungszahl selbst unter höheren Joddampfdrucken klein im Vergleich zu derjenigen der Kationen, wie sich aus der Bilanz der entsprechenden festen thermoelektrischen Ketten nach REINHOLD<sup>3</sup> ergibt<sup>4</sup>. Es kann vermutet werden, daß sich die Defektelektronen-Beweglichkeit im *AgJ* gröÖenordnungsmäßig nicht von derjenigen im *CuJ* unterscheidet, so daß die Beobachtung<sup>4</sup> die Folgerung nahelegt, daß im *AgJ* auch die Defektelektronen-Dichte unter gleichen Bedingungen wesentlich geringer sein wird als im *CuJ*.

Andererseits wurde wiederholt berichtet, daß auch *AgJ* wägbare Mengen Jod aufnehmen kann. So fand SIEG<sup>5</sup> nach einer nicht näher beschriebenen Joddampfbehandlung einen Gehalt von  $5 \cdot 10^{-4}$  an analytisch nachweisbarem, „freiem“ Jod, welches die Bildung der

<sup>1</sup> K. BAEDER, Ann. Physik 29 (1909) 566; R. J. MAURER, J. chem. Physics 13 (1945) 321.

<sup>2</sup> H. DÜNWARD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. Abt. B 22 (1933) 212; K. NAGEL und C. WAGNER, Z. physik. Chem. Abt. B 25 (1934) 41; B. H. VINE und R. J. MAURER, Z. physik. Chem. 198 (1951) 147.

<sup>3</sup> H. REINHOLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933) 290.

<sup>4</sup> K. WAGENER, Z. physik. Chem. Neue Folge 21 (1959) 74.

<sup>5</sup> L. SIEG, Naturwissenschaften 40 (1953) 439.

hexagonalen Phase des  $AgJ$  verursachen soll. WEISS<sup>6</sup> fand eine Aufnahmefähigkeit — je nach Temperatur und Dampfdruck — von  $(2 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-4}$  des  $AgJ$ -Gewichtes. Allerdings wurden beide Beobachtungen in der Weise ausgeführt, daß die Joddampfbehandlung im Zustand der  $\alpha$ -Phase des  $AgJ$  (beständig oberhalb  $146^\circ\text{C}$ ) erfolgte, während die Wägungen erst nach Abkühlung der Probe bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden. Eine eindeutige Abhängigkeit des (wägbaren) Gehalts an „überschüssigem“ Jod vom angewandten Dampfdruck scheint daher durch diese Beobachtungen noch nicht sichergestellt zu sein, da die Möglichkeit einer oberflächlichen Kondensation bei der Abkühlung nicht auszuschließen sein wird.

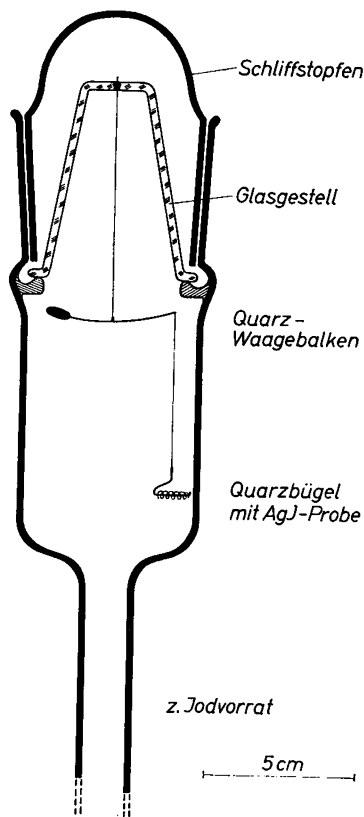


Abb. 1. Quarzfadenwaage

Zur näheren Untersuchung dieser Frage wurde eine  $AgJ$ -Probe unmittelbar in einer variablen Jodatmosphäre und unter definierten Temperaturen gewogen. Dazu diente eine Quarzfadenwaage (Abb. 1). Ein dünnes, schwach gebogenes Quarzstäbchen trug am einen Ende ein fest in Quarz eingeschmolzenes Gegengewicht, am anderen einen kleinen Quarzbügel (durch einen Quarzfaden mit ihm verbunden) als Träger für die Probe. Der Waagebalken wurde an einem  $12 \mu$  dicken Quarzfaden aufgehängt, der oben an ein Glasgestell angekittet wurde. Am Waagebalken waren beide Quarzfäden angeschmolzen.

Die Probe wurde aus einer Silberdrahtspirale (Heraeus, 99,99%) hergestellt, die vor und nach der Jodierung gewogen wurde:  $Ag$  142,60 mg,  $AgJ$  310,3 mg. Daraus ergibt sich ein Gewichtsverhältnis Jod/Silber von 1,176 (berechnet 1,1765).

Die Waage wurde in ein evakuierbares Glasgefäß gebracht und dieses in einem Ofen mit zwei einander gegenüberliegenden Fenstern

<sup>6</sup> K. WEISS, Dissertation. Göttingen 1956.

montiert. Die Ablesung der Waage erfolgte durch ein Fernrohr mit Okularskala. Die Nullpunktskonstanz der Waage war ausgezeichnet und die Eichung der Waage in einem weiten Bereich linear. Die Empfindlichkeitsgrenze lag bei etwa 0,03 mg. Da außer der Temperatur in dem weit herausragenden Jodvorratsgefäß während der Messung nichts verändert wurde, waren Fehlmessungen infolge thermischer Ausdehnung der Waage oder deren Halterung ausgeschlossen.

Die beiden Arme des Waagebalkens waren nicht volumenkompensiert, so daß eine Druckänderung im Gefäß infolge ungleichen Auftriebs einen Ausschlag der Waage bewirkte. Die erforderliche Korrektur wurde durch den Auftrieb in Luft geeicht.

Es wurde bei zwei Temperaturen gemessen. Im Ausgangs- und Endzustand wurde dabei jeweils das Jod im unteren Teil des Vorratsgefäßes mit Hilfe eines  $CO_2$ -Methanol-Kühlbades kondensiert. Die Endlage der Waage entsprach stets genau der Ausgangslage; eine bleibende Gewichtsveränderung wurde nicht beobachtet.

1. *Wägung.* Proben temperatur 280 °C, Joddampfdruck 120 Torr. Keine mit Sicherheit nachweisbare Gewichtszunahme. Grenze der Nachweisbarkeit 0,03 mg, d. h. die Jodaufnahme ist unter diesen Bedingungen  $\leq 1 \cdot 10^{-4}$  des *AgJ*-Gewichts.

2. *Wägung.* Proben temperatur 200 °C, Joddampfdruck 120 Torr. Gewichtszunahme 0,09 mg; das entspricht einer Jodaufnahme von  $3 \cdot 10^{-4}$  des *AgJ*-Gewichts.

Eine Kondensation von elementarem Jod auf der Probe kommt nicht in Betracht, da die Proben temperatur erheblich über der des Jodbodenkörpers lag. Die Jodaufnahme könnte aber auf einer oberflächlichen Adsorption beruhen, unter Einschluß der inneren Oberflächen der polykristallinen Probe.

Ein solcher Sachverhalt sollte sich im Charakter der Abhängigkeit äußern, den die Jodaufnahme vom Dampfdruck zeigt. Auf Grund der gefundenen Größenordnung des Effektes ist zu erwarten, daß dieser Zusammenhang mit einer etwas größer ausgeführten und damit empfindlicheren Waage gut beobachtbar sein sollte.

Eine homogene „Lösung“ des vom *AgJ* in wägbarer Menge reversibel aufgenommenen Jods erscheint unwahrscheinlich. Das Jod müßte dann in irgendeiner Weise in das *AgJ*-Gitter eingebaut werden. Ein Einbau auf normalen Anionen-Gitterplätzen (durch den das bestehende Gitter nach außen erweitert würde) scheint aber nicht

vorzuliegen, denn er würde eine elektronische Leitfähigkeit im Valenzband hervorrufen, die nach <sup>4</sup> zumindest nicht in dem Maße auftritt, wie es dann zu erwarten wäre. Ein Einbau auf Zwischengitterplätzen ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich; auch spricht gegen eine solche Annahme die Kleinheit des Jodionen-Selbstdiffusionskoeffizienten <sup>7</sup>.

**K. WAGENER**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

---

<sup>7</sup> J. NÖLTING, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 118.