Ionische dielektrische Relaxationsprozesse in Festkörpern, I

Niederfrequente Relaxation von K^+ - oder NH_4^+ -Ionen in Einkristallen von glimmerartigen Schichtsilicaten. Untersuchung von $N-H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindungen

Ionic Dielectric Relaxation Processes in Solids, I

Low-frequency Relaxation of K^+ - or NH_4^+ -Ions in Single-Crystals of Mica-Type Layer Silicates. Investigation of $N-H \cdots O$ Hydrogen Bonds

GÜNTER SCHÖN

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28b**, 721–730 [1973]; eingegangen am 23. Juli 1973) $N-H \cdots O$ hydrogen bonds, ionic dielectric relaxation, vermiculites

Dielectric measurements have been made on single-crystals of mica-type layer silicates (vermiculites) in the frequency range between 30 Hz and 10 MHz. The migration of K^+ - and NH_4^+ -interlayer cations by free cation sites causes a low-frequency relaxation. It is interpreted by the orientation of large dipoles they form with parent negative layer charges. For both ions the activation enthalpy of diffusion across the lattice is 11.9 kcal/mole. Additional $N-H \cdots O$ hydrogen bonds are formed by the NH_4^+ ions at low temperatures. There results a bond enthalpy of 1.3 kcal/mole and a life-time of $1.2 \cdot 10^{-5}$ sec (at 40 °C). A discussion of the different rate process equations yields the applicability of the Bauer equation.

I. Einleitung

Relaxationsprozesse treten allgemein in Systemen auf, die durch eine Störung aus ihrem Gleichgewicht gebracht wurden und diesem wieder zustreben. Relaxation kann als die Verzögerung der Reaktion auf eine Änderung der Kräfte, denen das System unterworfen ist, definiert werden. Untersucht man die Rückeinstellung des Gleichgewichtes in seinem zeitlichen Ablauf, so kann man häufig Kinetik und Mechanismus des atomistischen Geschehens deuten. In der Literatur charakterisiert man Relaxationsprozesse oft in Analogie zur „chemical rate theory“ als „rate processes“ (activated state rate theory) mit einer Relaxationszeit $\tau = 1/k'$ ($k' \equiv$ Geschwindigkeitskonstante).

Relaxationsprozesse in Festkörpern zeigen häufig eine bemerkenswerte Abhängigkeit von den struk-

turellen Gegebenheiten. Bereits leichte Unterschiede in den Atomanordnungen führen zu komplizierten Verteilungen von Relaxationszeiten um ein mittleres τ . Bei einem dielektrischen Relaxationsprozeß wird der Festkörper durch das Anlegen eines äußeren Feldes polarisiert und kehrt bei dessen Wegfall durch den Zerfall der Polarisation ins thermodynamische Gleichgewicht zurück. Anomale, d. h. bei niedrigen Frequenzen ablaufende, dielektrische Relaxationsprozesse in Ionenkristallen, mit einer einzigen Relaxationszeit wurden zuerst von BRECKENRIDGE¹ in Alkalihalogenid- und Silberchlorideinkristallen, die mit zweiwertigen Kationen dotiert waren, entdeckt und gedeutet. Ihre Ursache ist die Wanderung von Kationenfehlstellen, die mit der positiven Überschußladung des Fremdions einen Dipol wechselnder Orientierung bilden. In nachfolgenden Arbeiten konnte dieser Effekt bei geeigneter Fehlstellenkonzentration auch an anderen Verbindungen²⁻⁷ bestätigt⁸⁻¹⁰ werden, wobei sich jedoch die relativ große Gleichstromleitfähigkeit

Sonderdruckanforderungen an Dr. GÜNTER SCHÖN, D-6100 Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Abt. Anorg. Chemie II, Hochschulstraße 4.

bei den Messungen als störend erwies. Die Bedeutung solcher Untersuchungen liegt in der Möglichkeit der Bestimmung von Aktivierungsenthalpien der Diffusion von ionischen Fehlstellen im gestörten Gitter. Demgegenüber fehlen in der Literatur bisher Messungen an Substanzen mit solchen Gittern, die von ihrem Bauprinzip her a priori Leerstellen enthalten. Die Untersuchung des dielektrischen Relaxationsverhaltens von Ionen in diesen Kristallen sollte die Bestimmung von Aktivierungsenthalpien und Entropien von Platzwechselvorgängen in diesen Gittern ermöglichen.

In diesem Zusammenhang bieten sich glimmerartige Schichtsilicate mit K^+ und NH_4^+ als Zwischenschichtkationen als Modellsysteme an, die sowohl niederfrequente dielektrische Relaxation durch Platzwechselvorgänge von K^+ - oder NH_4^+ -Ionen im ungestörten Gitter, als auch im Falle der Ammoniumverbindung den Einfluß zusätzlicher $N-H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindungen zeigen sollten.

Neben der Bindungsenthalpie der Ionen im Gitter ergeben solche Messungen durch die Relaxationszeit Auskunft über die Lebensdauer von $N-H \cdots O$ -Brücken, die in biologischen Systemen (Proteine, Nucleinsäuren) besonders wichtig sind. In diesen selbst bereitet eine Abschätzung des Wasserstoffbindungsanteils besondere Schwierigkeiten, weil meist große Molekülverbände mit den brückenbildenden Gruppen verbunden sind. Ein indirekter Weg dazu ist der Vergleich von K^+ - und NH_4^+ -Verbindungen, wenn letztere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden¹¹.

II. Vermiculit mit K^+ - bzw. NH_4^+ -Zwischenschichtkationen

Das glimmerartige Schichtsilicat Vermiculit mit K^+ oder NH_4^+ als Zwischenschichtkation bietet eine Reihe von sehr günstigen Voraussetzungen für diese Messungen:

- Es bildet große, fehlerfreie Kristalle aus, deren Gleichstromleitfähigkeit im dehydrierten Zustand bei dielektrischen Messungen nicht mehr stört.
- Wegen der geringen Zahl der negativen Gegenladungen steht den K^+ - oder NH_4^+ -Ionen im statistischen Mittel ein Überschuß an geometrisch ähnlichen, benachbarten unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung, in die die Kationen springen können.
- In den Gitterplätzen für die Ammoniumionen sind die Abstandsbedingungen für $N-H \cdots O$ Wasserstoffbrückenbindungen ($N-O$ -Abstand ca. 2,9 Å) erfüllt¹².

a. Struktur von Vermiculit

Das glimmerartige Schichtsilicat Vermiculit läßt sich durch die idealisierte Formel

beschreiben. Die polymeren Anionen bilden 2-dimensional-unendliche Schichtverbände aus, die im Kristall parallel übereinander gestapelt sind. In Abb. 1 ist das Bauprinzip dieser Silicatschichten

Abb. 1. Bauprinzip einer Silicatschicht. Die Tetraeder bilden ebene 12gliedrige $(\triangle Si(Al)/O)_6$ -Ringe („R“), in die ladungsausgleichende Kationen eingebaut werden können.

schematisch dargestellt. Sie sind aus SiO_4 -Sechsering-Schichten aufgebaut, in denen die freien Tetraederspitzen in *cis-cis*-Position stehen. Zwei solcher Schichten sind so zueinander angeordnet, daß ihre freien Tetraederspitzen gegeneinander stehen. Die O-Atome an diesen Spitzen bilden mit zusätzlichen OH-Gruppen eine Schicht von Oktaedern mit Mg^{2+} als Zentralatomen aus. Da in den Tetraedern $[x] Si^{4+}$ -Ionen statistisch durch Al^{3+} -Ionen ersetzt sind, tragen die Silicatschichten eine negative Überschußladung, die bei Vermiculit etwa $x = 0,7 [e_0/FE]$ (Elementarladungen pro Formeleinheit) beträgt. Zum Ladungsausgleich sind zwischen den Schichten Kationen M^{q+} eingelagert. Sie befinden sich in oder über den Tetraedersechseringen der SiO_4 -Schichten („R“ in Abb. 1). Dadurch werden die Silicatschichten elektrostatisch verknüpft. Der Schichtabstand beträgt dann mindestens 9,8 Å.

Die Zwischenschichtkationen können sich solvatisieren und infolge ihrer Beweglichkeit in den Sol-

vatschichten gegen andere Kationen quantitativ ausgetauscht werden. Tauscht man K^+ - oder NH_4^+ -Ionen ein, so geht dieses Solvationsvermögen jedoch verloren¹³.

b. Untersuchung der Stapelvarianten bei K^+ - und NH_4^+ -Vermiculit

Die Art der Stapelung der Silicatschichten im Kristall bestimmt die relative Lage der Gitterplätze der K^+ - und NH_4^+ -Ionen in den Si-O_6 -Ringen der im Schichtzwischenraum gegenüberliegenden Silicatschichtseiten. In der Literatur werden bei den Glimmern und Illiten verschiedene Stapelvarianten beschrieben, die zu monoklinen, orthorhombischen, trigonalen bzw. hexagonalen Kristallsymmetrien führen und deren c -Achsen von ca. 10 Å (dem einfachen Schichtabstand) bis zu ca. 60 Å reichen¹⁴. Die hier vermessenen K^+ - und NH_4^+ -Vermiculiteinkristalle gehören nach Buerger-Precession- und Weißenbergaufnahmen dem trigonalen Kristallsystem mit den in Tab. I wiedergegebenen Achsen an.

Tab. I. Achsen von K^+ - und NH_4^+ -Vermiculit (Si-geeicht).

K^+ -Vermiculit [Å]	NH_4^+ -Vermiculit [Å]
$a = 5,34 \pm 0,05$	$a = 5,31 \pm 0,05$
$c = 30,5 \pm 0,3$	$c = 30,7 \pm 0,3$

Eine c -Achse von über 30 Å besagt, daß in der Elementarzelle 3 Silicatschichten übereinander gestapelt sind.

Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich als mögliche Raumgruppen $P3_112$ und $P3_212$. Diese wurden bisher auch bei Glimmern und trioktaedrischem Illit mit einer c -Achse von ca. 30 Å diskutiert¹⁵. Da der hier dargestellte K^+ -Vermiculit diesem auch chemisch nahezu gleicht¹⁶, konnte dieses Ergebnis erwartet werden. Beide in Frage kommenden Raumgruppen bedingen eine Schraubenachse in c -Richtung. Übereinander liegende Silicatschichten sind demnach um 120° verdreht. Abb. 2 zeigt die Zuordnung zweier Tetraederschichten zueinander und die sich daraus ergebenden Gitterplätze für die K^+ - bzw. NH_4^+ -Ionen im Schichtzwischenraum. Dabei wurden nur die Dreiecksgrundflächen der Tetraeder in den Schichten gezeichnet. Man erkennt, daß einem vorgegebenen

Abb. 2. Stapelung zweier übereinanderliegender Silicatschichten zur Veranschaulichung der relativen Lage der Kationenplätze in K^+ - und NH_4^+ -Vermiculit. Es wurden nur eckenverknüpfte Dreiecksflächen der Tetraederschichten gezeichnet. Die dunklen Dreiecke gehören zur unteren Tetraederschicht der darüberliegenden Silicatschicht, die hellen zur oberen Tetraederschicht der untenliegenden Silicatschicht.

K^+ -Ionenplatz drei analoge Gitterplätze (1, 2 und 3) in der angrenzenden Silicatschicht benachbart sind. Da zwei Formeleinheiten vier solcher Plätze umfassen und darin jedoch nach der Stöchiometrie nur $2 \cdot |x| = 1,34$ Kationen eingebaut sein können, bleiben im Mittel zwei der drei benachbarten Gitterplätze unbesetzt. Hier bietet sich dem K^+ - oder NH_4^+ -Ion die Möglichkeit, über diese Leerstellen durch den Zwischenschichtraum zu diffundieren.

III. Meßergebnisse

Der Realteil der dielektrischen Permeabilität $\epsilon'(\omega)$ und der dielektrische Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$ von K^+ - und NH_4^+ -Vermiculiteinkristallen wurden im Frequenzbereich zwischen 30 [Hz] und 10 [MHz] im Temperaturbereich zwischen -10 und +130 °C bestimmt. Die Ergebnisse waren auch bei verschiedenen Kristalldicken und Elektrodenanpreßdrücken gut reproduzierbar. Alle Messungen erfolgten im Hochvakuum ($p < 10^{-5}$ Torr). Zur Entfernung von adsorbiertem Wasser waren die Kristalle bei diesem Druck mehrere Tage lang bei 100 °C ausgeheizt worden.

a. K^+ -Vermiculit

In Abb. 3 ist die Frequenzabhängigkeit von ϵ' und ϵ'' bei Raumtemperatur (25 °C) für K^+ -Vermiculit dargestellt. Der dielektrische Absorptionskoeffizient zeigt ein Maximum bei niedrigen Frequenzen mit einer kritischen Frequenz $\nu_c = 1/2\pi\tau = 1,65 \cdot 10^3$ [Hz] (Relaxationszeit $\tau = 9,6 \cdot 10^{-5}$ [sec]). Dementsprechend fällt der Realteil der dielektrischen Permeabilität von $\epsilon'_0 = 3,64$ auf ϵ'_∞

= 2,65 ab. Die Kurven zeigen einen an sich für polare Relaxationsprozesse typischen Verlauf.

Abb. 3. Frequenzabhängigkeit des Realteils der dielektrischen Permeabilität $\varepsilon'(\omega)$ und des dielektrischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon''(\omega)$ bei 25 °C für wasserfreien K^+ -Vermiculit.

Eine Darstellung von ε' gegen ε'' in der komplexen Ebene ergibt einen unverzerrten Cole-Cole-Kreisbogen¹⁷ mit dem relativ großen Parameter $h = 0,6$ bei 25 °C. Daraus folgt – wie auch schon aus der großen Breite der Resonanzkurve –, daß kein Debye'sches Verhalten mit einer einzigen Relaxationszeit τ vorliegt, sondern daß man eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten um einen mittleren Wert τ annehmen muß. Wegen dieses Verhaltens konnten die kritischen Frequenzen ν_c für die

verschiedenen Meßtemperaturen nach der Fuoss-KIRKWOOD-Beziehung¹⁸ rechnerisch bestimmt werden.

In Abb. 4 ist das gemessene ε'' , ν , t -Profil für K^+ -Vermiculit dargestellt. Weil glimmerartige Schichtsilicate besonders gute Dielektrika sind, zeigt sich im Gegensatz zu den Messungen an dotierten Ionenkristallen bei niederen Frequenzen (und niederen Temperaturen) keine störende Gleichstromleitfähigkeit. Auch bei hohen Temperaturen bleibt die Resonanzkurve nahezu ohne störenden Untergrund. Der dielektrische Absorptionskoeffizient ist bei Temperaturen unter –10 °C sehr klein, erreicht bei $t = 90$ °C ein Maximum mit $\varepsilon'' = 0,28$ ($\tau = 2,3 \cdot 10^{-6}$ [sec]) und klingt bei $t = 130$ °C wieder deutlich ab.

b. NH_4^+ -Vermiculit

In Abb. 5 ist das ε'' , ν , t -Profil für den NH_4^+ -Vermiculit dargestellt. Bei Temperaturen unter 30 °C existiert zunächst nur ein einziges Relaxationsgebiet bei niederen Frequenzen (Tiefemperaturrelaxation). Zu diesem kommt mit wachsender Temperatur ein zweites, höherfrequentes (Hochtemperaturrelaxation) hinzu. Bei 40 °C zeigen beide Relaxationsprozesse mit $\varepsilon'' = 0,14$ bereits die gleiche

Abb. 4. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon''(\omega)$ für K^+ -Vermiculit.

Abb. 5. Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon''(\omega)$ für NH_4^+ -Vermiculit.

Intensität. Sie sind deutlich voneinander getrennt. Auch eine Cole-Cole-Darstellung zeigt zwei sich überlagernde Kreisbögen mit ähnlichen Parametern wie bei der Kaliumverbindung. Es liegen also zwei getrennte Spektren von Relaxationszeiten ähnlicher Verteilung vor. Bei höheren Temperaturen nähern sich die kritischen Frequenzen der beiden Prozesse einander an. Gleichzeitig sinkt die Intensität der Tieftemperaturrelaxation. Schließlich sind die beiden Relaxationsprozesse bei 130 °C nicht mehr separierbar.

c. Temperaturabhängigkeit der kritischen Frequenzen ν_c

Üblicherweise stellt man zur Deutung von dielektrischen Relaxationsprozessen als „rate processes“ die Temperaturabhängigkeit von ν_c nach der Arrhenius'schen (Gl. [2a]), der Eyring'schen (Gl. [3]) oder der Bauer'schen Theorie (Gl. [4]) dar. Die Anwendbarkeit dieser Theorien wird bei der Deutung der Meßergebnisse genauer diskutiert.

Sowohl die Darstellung von $\lg \nu_c$ (Arrhenius) und $\lg \nu_c/T$ (Eyring), als auch die von $\lg \nu_c/T^{1/2}$ (Bauer) gegen $1/T$ ergibt innerhalb der Fehlergrenzen Geraden. Abb. 6 zeigt die nach der Bauer'schen Theorie angepaßten Geraden. Der Grafik liegt nach $\nu_c = 1/2\pi\tau$ die aus der Messung folgende makroskopische Relaxationszeit τ zugrunde. Wegen des inneren Feldfaktors muß diese auf die mikroskopische Relaxationszeit τ' korrigiert werden. Eine

solche Korrektur kann nur dann vernachlässigt werden, wenn $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_\infty$ ist. Hier ergibt sich jedoch $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \approx 1$. Von den verschiedenen Möglichkeiten liefern die Powles-Glarum-Faktoren f^{19} nach

$$\tau' = \{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty) / 3\varepsilon_0\} \tau = f \cdot \tau$$

normalerweise eine befriedigende Anpassung. Es folgen mittlere f -Werte von 0,91.

Mit der Arrhenius'schen, der Eyring'schen und der Bauer'schen Theorie (vgl. Gl. (2a, 3 und 4)) ergeben sich aus dem exponentiellen Term Aktivierungsenthalpien (ΔH_A^* , ΔH_E^* und ΔH_B^*)

Abb. 6. Darstellung von $\lg \nu_c/T^{1/2}$ ($\nu_c \equiv$ kritische Frequenz) gegen $1/T$ nach der Bauer'schen Theorie für die K^+ - und die NH_4^+ -Hoch- und Tieftemperaturrelaxationen.

und aus dem nichtexponentiellen Term weitere Parameter (ν_0 , ΔS_E^* und ΔS_B^*). Tab. II zeigt diese Werte aus den auf τ' korrigierten Daten. Es fällt auf, daß die ΔH^* -Werte für die K^+ -Relaxation und

die NH_4^+ -Hochtemperaturrelaxation innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Dagegen sind ν_0 und die ΔS^* -Werte für die beiden NH_4^+ -Relaxationen jeweils gleich.

Tab. II. Aktivierungsenthalpien und Entropieparameter aus den verschiedenen „rate process“-Gleichungen für K^+ - und NH_4^+ -Vermiculit.

		K^+ -Vermiculit	NH_4^+ -Vermiculit Hochtemperaturrelaxation	NH_4^+ -Vermiculit Tiefemperaturrelaxation
Arrhenius	ΔH_A^* [kcal/Mol]	12,1 ₇	12,3 ₅	13,5 ₀
	ν_0 [Hz]	$1,5_2 \cdot 10^{12}$	$3,9_6 \cdot 10^{12}$	$3,9_0 \cdot 10^{12}$
Eyring	ΔH_E^* [kcal/Mol]	11,5 ₂	11,6 ₃	12,8 ₃
	ΔS_E^* [cal/°Mol]	-1,4	0,4	0,1
Bauer	ΔH_B^* [kcal/Mol]	11,8 ₈	11,9 ₉	13,2 ₄
	ΔS_B^* [cal/°Mol]	5,5	6,6	6,8

IV. Deutung der Meßergebnisse

Da in den untersuchten Kristallen kein Hydratwasser eingebaut ist, scheidet zur Deutung ein Orientierungsmechanismus von H_2O -Dipolen aus*. Platzwechselvorgänge der Al^{3+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen innerhalb der Silicatschichten können nach allen Erfahrungen der Silicatchemie bei diesen niederen Temperaturen ausgeschlossen werden.

Die gemessenen Relaxationsphänomene müssen daher durch Translation der Zwischenschichtkationen verursacht werden. Dies zeigt besonders deutlich das unterschiedliche Verhalten beim Einbau von NH_4^+ anstelle von K^+ als Zwischenschichtkation: Während die K^+ -Verbindung nur ein einziges Spektrum von Relaxationszeiten aufweist, zeigt die NH_4^+ -Verbindung ein Doppelspektrum. Dabei erhöhen sich auch die kritischen Frequenzen für das leichtere NH_4^+ -Ion (bei der Hochtemperaturrelaxation).

a. Strukturelle Deutung der K^+ -Relaxation und der NH_4^+ -Hochtemperaturrelaxation

Eine Deutung als Relaxation von K^+ - oder NH_4^+ -Ionen beim Übergang auf benachbarte unbesetzte Gitterplätze ist möglich, weil diese mit der festen negativen Gegenladung in den AlO_4 -Tetraedern einen großen elektrischen Dipol bilden. Die Umorientierung dieses Dipols durch den Platzwechsel

ist der der Verteilung von Relaxationszeiten zugrunde liegende Elementarprozeß.

Zum Verständnis der strukturellen Gegebenheiten zeigt Abb. 7a die obersten Atomlagen einer Silicatschicht. In einem Tetraeder ist ein Si^{4+} -Ion durch ein Al^{3+} -Ion (—) ersetzt. Auf einem benachbarten Gitterplatz befindet sich im Abstand von ca. 3,2 Å ein ladungsausgleichendes K^+ - oder NH_4^+ -Ion (+). Daraus resultiert ein großes lokales Dipolmoment von $\mu = 15,4$ Debye. In Abb. 7b findet sich diese Schicht in einem Schnitt in Richtung 1, 2 oder 3 (vgl. Abb. 2) obenliegend wieder. Darunter liegt die nächste Silicatschicht. (Gegenüber Abb. 2 wird hier von einer idealisierten Stapelung ausgegangen mit gleichem Durchtrittsquerschnitt zu den Plätzen 1, 2 und 3). Beim Sprung des Kations (siehe Pfeilrichtung) in einen dieser freien Gitterplätze orientiert sich der Dipol (parallel zum elektrischen Feldvektor).

Wegen der Wechselwirkung dieses Dipols mit den statistisch verteilten negativen Ladungen in Nachbar-tetraedern und mit benachbarten K^+ - bzw. NH_4^+ Ionen orientiert sich mit jedem Elementarprozeß ein ganzes Spektrum von Dipolen (und Multipolen). Deshalb ergibt sich experimentell eine Verteilung von Relaxationszeiten um ein mittleres τ . Weiterhin sind die Gitterplätze 1, 2 und 3 strukturell nicht gleichwertig, was zu einer Verbreiterung dieser Verteilung führt.

Der K^+ - und der NH_4^+ -Vermiculit sind isotyp mit nahezu gleichem Schichtabstand. Deshalb sind die K^+ - und NH_4^+ -Plätze in beiden Verbindungen strukturell fast gleich. Betrachtet man bei der

* Selbst das Verbleiben isolierter Wassermoleküle zwischen den Silicatschichten würde das niederfrequente Relaxationsverhalten lediglich durch erhöhte Leitfähigkeitsverluste beeinflussen²⁰.

Hochtemperaturrelaxation des NH_4^+ -Ion als frei rotierend, so ist für einen Platzwechsel die gleiche mittlere Aktivierungsenergie wie bei der K^+ -Verbindung erforderlich, denn beide Ionen müssen die gleiche mittlere Potentialbarriere zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen überwinden. Aus Tab. II ersieht man, daß dies im Mittel mit $\Delta H_B = 11,9$ [kcal/Mol] der Fall ist**. Im Vergleich dazu beträgt die Aktivierungsenthalpie für Ionensprünge in verschiedenen Zeolithen²¹ in Abhängigkeit vom Gehalt an adsorbierten Fremdmolekülen und je nach Ionengröße ca. 6–17 [kcal/Mol]. An dehydratisierten K^+ -Zeolithen X und Y²² wurden bei einem restlichen Na^+ -Gehalt niederfrequente ionische Relaxationen mit Aktivierungsenthalpien von 11,5 und von ca. 17 [kcal/Mol] gefunden. Hier wandern die Kationen über Zwischengitterplätze durch die Käfige der Ionenaustauscher. Dabei orientieren sich Dipole, die sie mit unbesetzten negativ geladenen Gitterplätzen bilden.

** Dieser Wert bleibt von der nachfolgenden Diskussion der Anwendbarkeit der verschiedenen „rate-process“-Gleichungen unberührt, da gilt $\Delta H_B^* = \Delta H_A^* - 1/2 RT_m = \Delta H_E^* + 1/2 RT_m$. $T_m \equiv$ mittlere Temperatur des betrachteten Temperaturintervalles.

b. Deutung der NH_4^+ -Tiefemperaturrelaxation mit zusätzlichem Wasserstoffbrückenbindungsanteil

Die Tieftemperaturrelaxation der NH_4^+ -Verbindung zeigt eine um 1,3 [kcal/Mol] erhöhte Aktivierungsenthalpie (vgl. Tab. II). Während bei der Hochtemperaturrelaxation die NH_4^+ -Ionen als frei rotierend angenommen wurden, sind sie bei tieferen Temperaturen offensichtlich unter zusätzlicher Ausbildung von $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Bindungen in ihrer Bewegungsfreiheit mehr gehemmt. Da der Abstand vom Zentrum der NH_4^+ -Gitterplätze zu den umgebenden O-Atomen 2,9 bis 3,3 Å beträgt, sind günstige Abstände für solche Bindungen gegeben. Aus räumlichen Gründen können bis zu drei Brückenbindungen zu einer Silicatschicht ausgebildet werden. Es ist jedoch vorläufig nicht möglich, Aussagen über die Zahl der beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen zu machen. Als Bindungsenthalpien für $\text{N-H} \cdots \text{O}$ -Brücken in anderen Systemen finden sich in der Literatur je nach Bindungsabstand Angaben bis zu 4 [kcal/Mol]^{23,24}.

Im Vergleich dazu ist der gemessene Wert von 1,3 [kcal/Mol] sehr klein. In Festkörpern können allerdings solche Wasserstoffbrückenbindungsenthalpien sehr stark erniedrigt sein: So beträgt die Aktivierungsenergie für die Rotation von Methanol in

Abb. 7a. Aufsicht auf die obersten Atomlagen einer Silicatschicht. Ein K^+ - oder NH_4^+ -Ion (+) bildet einen großen Dipol mit einer negativen Gegenladung (—) in einem AlO_4 -Tetraeder.

Abb. 7b. Schnitt senkrecht zu a. Das Kation (+) kann in einen freien Gitterplatz der darunterliegenden Silicatschicht (Pfeilrichtung) springen. Dadurch orientiert sich der Dipol.

Hydrochinonclathrateinkristallen 2,3 [kcal/Mol]²⁵ und diejenigen der Diffusion eines strukturellen L-Defektes (einer Protonenleerstelle zwischen zwei Sauerstoffatomen) in Einkristallen von hydratierten glimmerartigen Schichtsilicaten ebenfalls nur 2,4 [kcal/Mol]²⁰.

c. Deutung des nichtexponentiellen Terms in den „rate-process“-Gleichungen

Dielektrische Relaxationsprozesse sind „rate-processes“ und die Relaxationszeit τ ist der reziproke Wert einer mittleren Geschwindigkeitskonstanten k' . Drei theoretische Beziehungen, die Arrhenius'sche, die Eyring'sche oder die Bauer'sche Gleichung (Formeln 2a, 3 und 4) liefern für polare Relaxationsprozesse in Gasen und Flüssigkeiten sowie mit Einschränkungen auch in Festkörpern gute Näherungen²⁶. Alle drei Beziehungen besitzen den gleichen exponentiellen Term $\exp(-\Delta H^*/RT)$, so daß eine Unterscheidung nach den experimentellen Daten im normalen Temperaturbereich wegen der Meßfehler nicht ohne weiteres möglich ist.

Die Arrhenius'sche Gleichung lautet:

$$k' = 1/\tau = 2\pi\nu_0 \exp(-\Delta H_A^*/RT) \quad (2)$$

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-\Delta H_A^*/RT) \quad (2a)$$

mit $\Delta H_A^* \equiv$ Arrhenius'sche Aktivierungsenthalpie pro Mol.

Hier ist ν_0 eine temperaturunabhängige numerische Konstante. Sie wird häufig als Grenzfrequenz für die kritische Frequenz ν_c kleiner Moleküle²⁷ und im Falle von ionischen Relaxationen im Festkörper als eine Art Grundfrequenz des relaxierenden Ions gedeutet²⁸. Nach Tab. II ergibt sich für die Hochtemperatur- und die Tieftemperaturrelaxation der NH_4^+ -Verbindung das gleiche mittlere ν_0 bei ca. $3,9 \cdot 10^{12}$ [Hz]. Für das schwerere K^+ -Ion erhält man einen tieferen Wert von $1,5 \cdot 10^{12}$ [Hz]. Im Vergleich dazu läßt sich z. B. die Grundfrequenz von Li^+ in dotierten Lithiumfluorideinkristallen⁸ mit $7,0 \cdot 10^{12}$ [Hz] richtig einreihen.

Wegen des nichtexponentiellen Terms in dieser einfachen Form gilt jedoch die Arrhenius'sche Gleichung nicht streng. Bereits in Flüssigkeiten führt molekulare Komplexität (z. B. durch kooperative Prozesse) im allgemeinen zu nicht-Arrhenius'schem Verhalten des ganzen Mediums. Daher wendet man häufig die Eyring'sche Gleichung an, weil sie die Bestimmung einer Entropiegröße aus

dem nichtexponentiellen Term erlaubt. Sie lautet

$$\nu_c/T = k/2\pi h \exp(\Delta S_E^*/R) \exp(-\Delta H_E^*/RT) \quad (3)$$

mit $\Delta H_E^* \equiv$ Eyring'sche Aktivierungsenthalpie pro Mol,

$\Delta S_E^* \equiv$ Entropiegröße des Prozesses.

ΔS_E^* ist jedoch nicht viel mehr als ein Maß für die Abweichung von einer festen Grundfrequenz $kT_m/2\pi h$ ($T_m \equiv$ mittlere Temperatur des betrachteten Temperaturintervalles).

Nach Tab. II sind die hier bestimmten ΔS_E^* -Werte klein und sogar negativ, was für diesen ionischen Relaxationsprozeß nicht sehr wahrscheinlich ist.

Eine allgemeinere Form zur Beschreibung von dielektrischen Relaxationsprozessen, die nicht nur die Orientierung kleiner Dipole in Gasen und verdünnten Lösungen, sondern auch das Verhalten von großen Dipolen im Festkörper gut beschreibt²⁹, ist die Bauer'sche Gleichung. Sie lautet

$$\nu_c/T^{1/2} = (k/8\pi^2 I)^{1/2} \exp(\Delta S_B^*/R) \exp(-\Delta H_B^*/RT) \quad (4)$$

mit $\Delta H_B^* \equiv$ Bauer'sche Aktivierungsenthalpie pro Mol,

$\Delta S_B^* \equiv$ Entropiegröße des Prozesses,

$I \equiv$ Trägheitsmoment des Dipols.

In diese Gleichung geht das Trägheitsmoment des Dipols als freier Rotator ein. Bei dem hier nachgewiesenen ionischen Relaxationsprozeß bewegt sich das K^+ - oder NH_4^+ -Ion in einem Abstand von 3,2 Å um die feste Gegenladung, d. h. der Dipol rotiert um den negativen Ladungsschwerpunkt. Die Bauer'sche Gleichung sollte gültig bleiben, wenn man das Trägheitsmoment eines Pendels dieser Länge mit der K^+ - bzw. NH_4^+ -Masse einsetzt. Es ergeben sich Werte von $I_{\text{K}^+} = 6,7 \cdot 10^{-38}$ [cgs] und $I_{\text{NH}_4^+} = 3,1 \cdot 10^{-38}$ [cgs]. Sie sind so groß wie das Trägheitsmoment eines kleineren Moleküls. Wie man aus Tab. II erkennt, errechnen sich damit plausible Werte für ΔS_B^* , die zwischen 5,5 und 6,8 Entropieeinheiten liegen.

Auffällig ist die Übereinstimmung der ΔS_B^* -Werte für die Hochtemperatur (HT)- und die Tieftemperaturrelaxation (TT) der NH_4^+ -Verbindung bei ca. 6,7 [cal/°Mol]. Wegen $\tau_{\text{TT}} > \tau_{\text{HT}}$ (da $\nu_{\text{cTT}} < \nu_{\text{cHT}}$, vgl. Abb. 6) ist die Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Tieftemperaturrelaxation

xation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Obwohl die Gerade für die NH_4^+ -Tiefemperaturrelaxation wegen des zusätzlichen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Bindungsanteils steiler verläuft, dürfen sich demnach in Abb. 6 die beiden Geraden für die NH_4^+ -Relaxationen bei niederen Temperaturen, bei denen die Rotation der NH_4^+ -Ionen noch durch Wasserstoffbrückenbindungen behindert ist, nicht schneiden. Da jedoch die Entropiewerte numerisch für hohe Temperaturen aus dem nichtexponentiellen Term der Bauer'schen Gleichung extrapoliert werden, müssen sich für beide NH_4^+ -Relaxationen gleiche ΔS_B -Werte ergeben. Weil die Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Tiefemperaturrelaxation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann man die Relaxationszeit τ_{TT} als Maß für die Lebensdauer der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Bindungen betrachten. Bei 40°C z.B. ergibt sich mit $\tau_{\text{TT}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ [sec] noch eine relativ lange Lebensdauer. Vergleichsweise findet man für Eis I bei 0°C für $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Brücken mit $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ [sec] ungefähr die gleiche Relaxationszeit³⁶.

In einer nachfolgenden Arbeit soll der Isotopieeffekt an ND_4^+ -Vermiculit mittels dielektrischer Messungen untersucht werden.

V. Präparatives

Die Synthese großer Einkristalle von glimmerartigen Schichtsilicaten (Durchmesser $> 0,5$ bis 1 cm) ist bisher noch nicht befriedigend gelungen. Deshalb wurde auf natürliche Kristalle eines Südafrika-Vermiculites zur weiteren Präparation zurückgegriffen. Alle Proben wurden aus einem einzigen, möglichst fehlerfreien Kristall geschnitten.

a. Bestimmung der Schichtladung

Die Schichtladung x wurde an Probestückchen des Ausgangsmaterials nach der Methode von G. LAGALY und A. WEISS³¹ bestimmt. Dazu wurden zunächst die in den natürlichen Kristallen gebundenen Mg^{2+} -Zwischenschichtkationen gegen langkettige n -Alkylammoniumionen ($n_K = 12$) ausgetauscht und dann der n -Alkylammoniumvermiculit mit langkettigen Alkoholen ($n_A = 14$ und 16) vollständig solvatisiert. Es ergab sich eine Schichtladung von $x = 0,67 [e_0/\text{FE}] \pm 7\%$. Dies entspricht dem Idealwert für Vermiculit³².

b. Darstellung der K^+ - und NH_4^+ -Verbindung

Zur Darstellung¹³ des K^+ - und des NH_4^+ -Vermiculites wurden die Ausgangskristalle zum quantitativen Austausch der Mg^{2+} -Zwischenschichtkationen elf Monate lang mit häufig erneuerten 1N KCl - bzw. NH_4Cl -Lösungen bei 65°C behandelt. Danach wur-

den die Kristalle bis zur Salzfreiheit mit H_2O gewaschen. Die röntgenographische Bestimmung des Schichtabstandes (naß und lufttrocken) ergab

$$d_{\text{K}^+} = 10,17 [\text{\AA}] \text{ und } d_{\text{NH}_4^+} = 10,23 [\text{\AA}].$$

Diese Werte sind gegenüber den Schichtabständen der völlig wasserfreien Glimmer mit K^+ -Zwischenschichtkationen und denen der dehydratierten Vermiculite mit Erdalkalizwischenschichtkationen um etwa $0,4 \text{\AA}$ erhöht. Bei letzteren befinden sich bei einem auf ca. $10,25 \text{\AA}$ aufgeweiteten Schichtabstand isolierte Wassermoleküle in einem Teil der freien Kationenplätze²⁰. Dieses Restwasser kann jedoch im Hochvakuum bei 100°C in ca. 150 Stdn. entfernt werden. Deshalb wurden K^+ - und NH_4^+ -Vermiculitproben unter diesen Bedingungen eine Woche lang behandelt und der Schichtabstand unter Luftabschluß erneut bestimmt. Es ergaben sich unveränderte Werte, so daß angenommen werden muß, daß diese Proben völlig wasserfrei sind. Die Erhöhung des Schichtabstandes bei K^+ - und NH_4^+ -Südafrikavermiculit kann durch die Ausbildung einer anderen Stapelvariante der Silicatschichten bedingt sein, die sterisch ungünstigere Verhältnisse zum Einbau von isolierten Wassermolekülen bietet.

VI. Apparatives

a. Die Meßanordnung

Der Realteil der dielektrischen Permeabilität $\epsilon'(\omega)$ und der dielektrische Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$ wurden im Frequenzbereich zwischen 30 [Hz] und 100 [kHz] mit einer modifizierten Scheringbrücke und bis zu 10 [MHz] mit einer speziellen Superposition- bzw. Substitutionsbrücke DK 06 (beide von WTW Wissenschaftlich Technische Werkstätten Weilheim, Deutschland) gemessen. Der Aufbau der temperierten, evakuierbaren Einkristallmeßzelle wurde in früheren Arbeiten beschrieben^{20,33}. Die Elektrodenoberflächen des Meßkondensators waren sorgfältig plangeschliffen. Zur Vermeidung von „Luftspalteffekten“³⁴ wurde die Gegenelektrode mit einem Druck bis zu 1000 p/cm^2 auf den Kristall gepreßt. Die Gefahr von Elektrodenpolarisation³⁵ besteht bei Messungen an glimmerartigen Schichtsilicaten im Hochvakuum nicht, da sich dünne Glimmerfolien selbst als geeignet erwiesen haben, Elektrodenpolarisation zu verhindern²². Der Absolutfehler in der Meßfrequenz beträgt für beide Geräte weniger als $\pm 0,5\%$. Für ϵ' liegen die Fehlergrenzen bei etwa $\pm 1\%$. Der Fehler in ϵ'' beträgt für DK 05 weniger als $\pm 2\%$, sowie zwischen $\pm 3\%$ und $\pm 10\%$ bei DK 06, je nach Meßbereich.

b. Mechanische Präparation der Vermiculiteinkristalle

Die Vermiculitkristalle wurden für die spezielle Geometrie des Meßkondensators (der elektrische

Feldvektor steht senkrecht auf den Silicatschichten) in planparallele Plättchen von $0,8 \cdot 10^{-2}$ bis $1,2 \cdot 10^{-2}$ [cm] Dicke parallel zu den Silicatschichten gespalten und in Spezialhalterungen zu kreisförmigen Scheibchen von 0,5 [cm] Durchmesser geschliffen²⁰.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Frau VERA KLINK danke ich für die gewissenhafte Durchführung der Messungen. Herrn Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER bin ich für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

- ¹ R. G. BRECKENRIDGE, J. chem. Physics **16**, 959 [1948].
- ² J. MEINNEL u. Y. MEINNEL, J. Phys. Radium **17**, 78 [1956].
- ³ M. FREYMAN, Compt. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **260**, 2193 [1965].
- ⁴ J. L. RIVAIL, J. chem. Physics **63**, 1171 [1966].
- ⁵ A. S. NOWICK u. M. W. STANLEY, J. appl. Physics **40**, 4995 [1969].
- ⁶ W. J. DE VOS u. J. VOLGER, Physica [Utrecht] **47**, 13 [1970].
- ⁷ CH. KOKOTT u. F. FISCHER, Z. Physik **249**, 31 [1971].
- ⁸ J. S. DRYDEN u. N. D. A. A. S. RAO, J. chem. Physics **25**, 222 [1956].
- ⁹ J. S. DRYDEN u. R. J. MEAKINS, Discuss. Faraday Soc. **23**, 39 [1957].
- ¹⁰ J. S. COOK u. J. S. DRYDEN, Proc. phys. Soc. **80**, 479 [1962].
- ¹¹ G. C. PIMENTEL u. A. L. MCCLELLAN, The Hydrogen Bond, S. 56, W. H. Freeman and Company, San Francisco u. London 1960.
- ¹² A. WEISS, E. MICHEL u. AL. WEISS, Hydrogen Bonding, S. 495, Pergamon Press, London 1959.
- ¹³ A. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 257 [1958].
- ¹⁴ J. V. SMITH u. H. S. YODER, Miner. Mag. **31**, 209 [1956].
- ¹⁵ A. A. LEVINSON, Amer. Min. **40**, 41 [1955].
- ¹⁶ A. WEISS, A. SCHOLZ u. U. HOFMANN, Z. Naturforschung **11b**, 430 [1956].
- ¹⁷ K. S. COLE u. R. H. COLE, J. chem. Physics **9**, 341 [1949].
- ¹⁸ R. M. FUOSS u. J. G. KIRKWOOD, J. Amer. chem. Soc. **63**, 385 [1941].
- ¹⁹ M. DAVIES, Dielectric Properties and Molecular Behaviour, S. 297, van Nostrand Reinhold Company, London 1969.
- ²⁰ G. SCHÖN, Dissertation, München 1970.
- ²¹ B. MORRIS, J. Phys. Chem. Solids **30**, 73, 89 u. 103 [1969].
- ²² R. A. SCHOONHEYDT u. J. B. UYTTERHOEVEN, Adv. Chem. Ser. **101**, 456 [1971].
- ²³ C. A. COULSON, Die chemische Bindung, S. 327, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1969.
- ²⁴ J. A. SCHELLMAN, Compt. rend. lab. Carlsberg, Sér. chim. **29**, 223 [1955].
- ²⁵ J. S. DRYDEN, Trans. Faraday Soc. **49**, 1333 [1953].
- ²⁶ wie ¹⁹, S. 316.
- ²⁷ J. G. POWLES, Molecular Relaxation Processes, S. 127, Academic Press, London u. New York 1966.
- ²⁸ wie ¹⁹, S. 382.
- ²⁹ wie ¹⁹, S. 319.
- ³⁰ D. EISENBERG u. W. KAUZMANN, The Structure and Properties of Water, S. 113, at the Clarendon Press, Oxford 1969.
- ³¹ A. WEISS u. G. LAGALY, Kolloid-Z. **216-217**, 356 [1967].
- ³² G. LAGALY u. A. WEISS, Proc. of the Intern. Clay Conf., Tokio **I**, 61 [1969].
- ³³ G. SCHÖN u. A. WEISS, Proc. Span.-Belg. Meet. Clay Min., S. 36, Madrid 1970.
- ³⁴ D. MILIOTIS u. D. N. YOON, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1241 [1969].
- ³⁵ wie ¹⁹, S. 280.