

ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN EN
BINDINGSKARAKTER VAN
ZILVEROXIDECOMPLEXEN

R. Blackstone

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA CHEMIE
Wassenaarseweg — Postbus 75
LEIDEN

STELLINGEN

1. De bewering van Morgan, dat de door straling geïnduceerde dimensieveranderingen in reactorgrafiet niet met een één-fase model te verklaren zijn, is gebaseerd op een onjuiste veronderstelling.

W.C. Morgan, Carbon, 4 (1966), 215.

H.H. Yoshikawa, Nucl. Sci. Eng., 19 (1964), 461.

2. De conclusie van Jackson over het bestaan van een grensrek bij vervorming van reactorgrafiet tijdens neutronenbestraling onder mechanische belasting is onjuist.

J.L. Jackson, Carbon, 3 (1966), 397.

3. Bestralingsexperimenten aan grafiet in snelle kernreactoren zijn voor de ontwikkeling van grafietgemodereerde kernreactoren van zeer beperkte waarde.

4. De legering Zr-2,5% Nb verdient als splijtstofomhullingsmateriaal in watergekoelde kernreactoren de voorkeur boven de thans algemeen gebruikte legeringen Zircaloy 2 (Zr - 1,5% Sn - 0,1% Fe - 0,1% Cu - 0,05% Ni) en Zircaloy 4 (idem, echter zonder Ni).

5. De interpretatie die Natsvlishvili en Leselidze geven van de door hen met de electronenmicroscopie waargenomen effecten in bestraald aluminium is aan bedenkingen onderhevig.

G.I. Natsvlishvili en I.K. Leselidze, Proc. Sixth Int. Conf. Electron Microscopy, Kyoto, 1966, pag. 637.

6. Tegen de conclusie van Stuart en Whateley dat het ammonium uranaat systeem continu en homogeen is zijn bezwaren aan te voeren.

W.I. Stuart en T.L. Whateley, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969), 1639.

E.H.P. Cordfunke, J. Inorg. Nucl. Chem., 24 (1962), 303.

7. De mathematische nauwkeurigheid waarmee op basis van de "core + links" theorie van Sillén de experimentele gegevens over de hydrolyse van het

uranylion worden verwerkt is niet in overeenstemming met de waarde van de experimentele gegevens zelf.

R. Arnek en K. Schlyter, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968), 1331.

S. Hietanen, B.R.L. Row en L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963), 2735.

H.S. Dunsmore, S. Hietanen en L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963), 2644.

S. Åhrland, S. Hietanen, L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954), 1907.

8. De door Deschanvres e.a. voorgestelde kristalstructuur van $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is onjuist.

A. Deschanvres, B. Raveau en F. Tollemer, *Bull. Soc. Chim. France* (1967) 4077.

9. De conclusie van Hahn e.a. aangaande de kristalstructuur van mengkristallen in het systeem $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ is voorbarig.

H. Hahn, W. Seemann en H.L. Kohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969), 48.

10. De resultaten van Saltiel e.a. bij de foto-isomerisatie van stilbeen kunnen beschreven worden met het enigszins gewijzigde mechanisme zoals dat door Gegiou e.a. voor deze reactie is voorgesteld.

J. Saltiel en E.O. Megarity, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969), 1265.

D. Gegiou, K.A. Muszkat en E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 3907.

11. De neiging om in natuurwetenschappelijke publicaties aan de discussie van de resultaten een groter belang toe te kennen dan aan de nauwkeurige en gedetailleerde beschrijving van de experimenten en resultaten zelf komt de levensduur van het gepubliceerde als verworven en bruikbare kennis niet ten goede.

12. Stellingen bij een academisch proefschrift zouden zinvoller zijn, indien ze de vorm zouden hebben van een uitgewerkt commentaar of kritische beschouwing, gepubliceerd of te publiceren in de open literatuur.

ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN EN BINDINGSKARAKTER VAN ZILVEROXIDECOMPLEXEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR. J. GOSLINGS,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAAT
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 11 DECEMBER 1969
TE KLOKKE 14.15 UUR

DOOR

ROBERT BLACKSTONE

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE IN 1936

Promotoren: Prof.Dr. E.W. Gorter

Prof.Dr. J.H. van Santen

Het onderzoek werd uitgevoerd onder leiding van

Prof.Dr. A.E. van Arkel

INHOUD

<u>Hoofdstuk</u>	<u>pagina</u>	
I	Inleiding	5
II	Litteratuuroverzicht	11
	II.1 De metalen Cu, Ag en Au	11
	II.2 De elementen in de gasfase	12
	II.3 Verbindingen van Cu, Ag en Au in de vaste toestand	12
	II.3.1 De roosterenergie	13
	II.3.2 De structuur	17
	II.3.3 Interpretatie	20
	II.4 Samenvatting en conclusies	25
III	Het elektrisch geleidingsvermogen van niet-metallische vaste stoffen	29
IV	Experimenteel gedeelte	37
	IV.1 Bereiding van de onderzochte verbindingen	37
	IV.1.1 Zuivere verbindingen	37
	IV.1.2 Mengkristallen en verbindingen met aliovalente onzuiverheden	37
	IV.2 Chemische analyse	38
	IV.3 Röntgendiffractie	38
	IV.4 Het vervaardigen van de meetobjecten voor de elektrische metingen	39
	IV.5 Elektrische metingen	41
	IV.5.1 Weerstand	41
	IV.5.2 Thermospanning	44
	IV.5.3 Transportgetallen	44
V	Meetresultaten	47
	V.1 Het geleidingsvermogen van AgNO_3 , AgSbO_3 en AgBiO_3	49
	V.2 Het geleidingsvermogen van Ag_2CO_3	51
	V.3 Het geleidingsvermogen van Ag_2SO_4 en Ag_2SeO_4	53
	V.4 Het geleidingsvermogen van Ag_2CrO_4 , Ag_2MoO_4 en Ag_2WO_4	55
	V.5 Het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3PO_4	57
	V.6 Het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4	61
	V.7 De thermospanning van Ag_3AsO_4	63
	V.8 Het geleidingsvermogen van mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$	65

V.9	Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,1 \text{ mol\%}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{ mol\%}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	67
V.10	Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 waaraan kleine hoeveelheden Ag_2SO_4 zijn toegevoegd	69
V.11	De thermospanning van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{ mol\%}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 1,0 \text{ mol\%}$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	71
V.12	De thermospanning van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ mol\%}$ Ag_2SO_4	71
V.13	Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 1 \text{ mol\%}$ $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	73
V.14	Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	75
V.15	Het geleidingsvermogen van AgRhO_2	77
V.16	Het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3VO_4	79
V.17	Het geleidingsvermogen van Ag_4SiO_4 , AgKCO_3 , Ag_2PbO_2 , Ag_5JO_6 en Ag_6TeO_6	81
V.18	Samenvatting van de meetresultaten	83
VI	Discussie van de meetresultaten	84
VII	Interpretatie van de meetresultaten in termen van de chemische binding	103
	Appendix	107
	Summary	112

HOOFDSTUK I

INLEIDING

De binding tussen metaalionen in verbindingen die men niet onder de metalen en legeringen rangschikt heeft de laatste jaren veel aandacht gekregen. Enige recente overzichtsartikelen zijn geheel gewijd aan metaal-metaalbindingen in verbindingen van de overgangsmetalen (1),(2),(3) (4). Al eerder was door Van Arkel in een uitvoerig overzicht over de grenzen van de ionogene binding (5) gewezen op het veelvuldig voorkomen van deformaties van het kristalrooster en van, althans vanuit het ionogene model gezien, abnormale kristalstructuren die beide leken te wijzen op binding tussen de kationen onderling. Goodenough (6) behandelt een aantal gevallen waarin directe kation-kationwisselwerking (in de eerste plaats gesteld tegenover kation-anion-kationwisselwerking) voorkomt en hij wijst op de gevolgen van deze wisselwerkingen voor de magnetische en elektrische eigenschappen. Bepaalde aspecten van de veronderstelde binding, voornamelijk de invloed op de kristalstructuur en de magnetische eigenschappen, zijn te Leiden onderzocht (7),(8),(9),(10),(11).

Uit de beschikbare gegevens blijkt, dat het aantal verbindingen waarin ter verklaring van een of meer eigenschappen een directe binding tussen kationen moet worden aangenomen niet gering is. Tevens lijkt het erop, dat de term kation-kationwisselwerking een tamelijk grote verscheidenheid aan verschijnselen dekt.

Van Arkel (5) noemt in zijn overzicht onder meer ook verbindingen als Ag_2F , Cs_3O en $\beta\text{-W(W}_3\text{O)}$. Het is echter duidelijk dat men deze verbindingen niet als heteropolaire verbindingen in de conventionele zin kan opvatten, wanneer men geen abnormale valenties aan de componenten wil toeschrijven. Het ligt eerder voor de hand aan te nemen dat in deze verbindingen "metallische binding", d.w.z. een binding door vrije of in ieder geval niet gelokaliseerde electronen, een rol speelt in combinatie met een ionogene bijdrage. De eigenschappen van deze verbindingen verlenen aan deze zienswijze een basis van aannemelijkheid. Ag_2F bijvoorbeeld is een metallische geleider (12). Verbindingen als deze worden hier echter buiten beschouwing gelaten.

De meest directe experimentele aanwijzing voor het voorkomen van binding tussen kationen wordt gewoonlijk gevonden in de kristalstructuur. Het meest opvallende effect is het voorkomen van afstanden tussen metaalionen of atomen die kort zijn in vergelijking met de afstanden die in het metaal

voorkomen. Toch is dit niet altijd een feilloos criterium. Zoals Lewis (2) opmerkt zijn er ook moleculen waarin de onderlinge afstanden van de metaal-atomen lang zijn in vergelijking met die in het metaal zelf, maar waarin andere aspecten van de kristalstructuur toch het bestaan van een directe binding tussen de metaal-atomen suggereren. Voorbeelden hiervan zijn het mangaancarbonyl dimeer, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (13) en het cyclopentadiëen molybdeen tricarbonyl dimeer $[\text{Mo}(\pi\text{C}_5\text{H}_6)(\text{CO})_3]_2$ (14).

Het is met behulp van röntgendiffractie aangetoond, dat in beide gevallen de twee helften van het molecuul alleen door een metaal-metaalband zijn verbonden. Nochtans is de metaal-metaalafstand in beide gevallen lang in vergelijking met die in het metaal zelf. (Mn-verbinding 2,93A, vgl. metaal 2,48A (15), Mo-verbinding 3,22A, vgl. metaal 2,73A).

Aan de andere kant is terecht herhaaldelijk betoogd dat in anorganische vaste stoffen korte afstanden tussen de metaalionen op zichzelf geen voldoende bewijs vormen voor het optreden van kation-kationbinding. Deze vormen eerst dan een redelijke aanwijzing voor kation-kationbinding indien er voor de betreffende verbinding een van een ionogeen standpunt bezien gunstiger structuur denkbaar is of wanneer de stabiliteit van de verbinding duidelijk groter is dan men voor een ionogene verbinding met die structuur kan verwachten. Zelfs indien aan deze voorwaarden voldaan is blijft het in vele gevallen denkbaar dat de korte kation-kationafstanden niet oorzaak maar gevolg zijn van de structuur, die door andere effecten wordt bepaald.

Als voorbeeld kan genoemd worden de NiAs-structuur. Evenals bij de NaCl-structuur hebben beide ionen een zescoördinatie, echter anders dan bij de NaCl-structuur is slechts het ene ion in een octaederomringing, het andere in een trigonaal-prismatische omringing waarbij de afstand tussen de gelijkgeladen ionen kleiner is dan bij de octaederomringing.

Dit verschil uit zich in de Madelungconstante¹⁾. De Madelungconstante, die de grootte van de belangrijkste energieterm in een ionogeen kristal bepaalt, is primair afhankelijk van het coördinatiegetal van de beide ionen, secundair van de geometrie van beide omringingen. Het is dienovereenkomstig dat de Madelungconstante van de NiAs-structuur kleiner is dan die van de NaCl-structuur. Hoewel dit verschil klein is is niettemin op grond van een ionogeen model niet te verklaren waarom een AB-verbinding in de NiAs-structuur kristalliseert. Van Arkel schrijft het voorkomen van de NiAs-structuur voor een aantal gevallen toe aan kation-kationbinding. De NiAs-structuur komt voornamelijk voor bij ionen van de overgangsovergangen die in ieder geval nog elektronen voor additionele bindingen beschikbaar hebben. Aan de andere kant is de gedachte uitgesproken (16) dat het juist de binding tussen metaal

1) Madelungconstante: zie Appendix

en niet-metaal is die de structuur bepaalt. Het is wellicht significant dat de NiAs-structuur niet gevonden wordt bij oxiden en fluoriden.

Ook bij een groot aantal verbindingen van eenwaardig zilver en voorzover bekend ook van koper en goud vindt men afwijkende structuren, (b.v. Ag_2O , Cu_2O , AgJ , AgKCO_3), verbindingen met een hoge kation-anionverhouding¹⁾ waarin korte kation-kationafstanden hetzij zijn waargenomen (b.v. Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4) hetzij met grote zekerheid verwacht kunnen worden (b.v. Ag_5JO_6 , Ag_6TeO_6) en waarin ondanks de lage Madelungenergie de vormingswarmte relatief hoog is. In complexe sulfiden komen eveneens vaak korte Ag-Ag-afstanden voor (17).

Deze waarnemingen hebben geleid tot de veronderstelling (5) dat ook in deze verbindingen de binding niet meer van zuiver ionogene aard is. Gezien het veelvuldig voorkomen van tamelijk korte kation-kationafstanden²⁾ is de veronderstelling gemaakt dat ook hier een kation-kationbinding een bijdrage tot de roosterenergie levert. Een belangrijk verschil met verbindingen van metalen uit de overgangsreeksen is echter dat de eenwaardige ionen van Cu, Ag en Au in de grondtoestand een geheel gevulde d^{10} -schil hebben en dat er dus niet zonder meer valentieëlectronen beschikbaar zijn voor kation-kationbinding. Een vergelijkbaar geval is wellicht het dubbelmolecule $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$.

Met deze verbindingen van Cu, Ag en Au heeft men misschien het punt bereikt waarop het onmogelijk wordt te zeggen of er wel of niet een binding tussen bepaalde ionen of atomen optreedt. Het leek de moeite waard om juist aan deze grensgevallen enige aandacht te besteden.

1) Onder kation-anionverhouding verstaat men de verhouding van het aantal kationen tot het aantal al dan niet complexe anionen in de formule. Bij complexe verbindingen heeft de kation-anionverhouding alleen nog betekenis voor orthoverbindingen volgens de definitie van Van Arkel: verbindingen waarin het aantal liganden dat volgens de formule bij het centraal-ion van de complexe groep behoort gelijk is aan het coördinatiegetal binnen de complexe groep. Bijvoorbeeld $\text{A}(\text{BC})_n$ is een orthoverbinding indien B omringd is door n ionen of atomen C^m .

2) In zilververbindingen komen vaak Ag-Ag-afstanden van circa 3,0 Å voor. De Ag-Ag-afstand in het metaal is 2,88 Å.

Dit probleem lijkt voorlopig op theoretische wijze niet oplosbaar. Immers, naar men moet aannemen is de bijdrage van een eventuele kation-kationbinding in deze verbindingen een orde van grootte kleiner dan die van de electrostatische binding en men zal ongetwijfeld om berekeningen te kunnen maken het probleem al te drastisch moeten vereenvoudigen.

Anderzijds leken ook de experimentele mogelijkheden beperkt. Voorzover bekend zijn alle belangwekkende verbindingen van Cu^{1+} , Ag^{1+} en Au^{1+} diamagnetisch, hetgeen voor deze verbindingen begrijpelijk is. Spectroscopie leek een goede mogelijkheid - de meeste interessante zilververbindingen zijn sterk gekleurd - maar op het moment waarop met dit onderzoek een begin werd gemaakt was apparatuur voor optische metingen op het laboratorium niet aanwezig. Een van de metingen die althans wat de experimentele problemen betreft binnen de grenzen der mogelijkheden lag was die van het elektrische geleidingsvermogen. Een nadeel van deze methode is, dat de elektrische eigenschappen zeer structuurgevoelig¹⁾ zijn en dat daarom de informatie die de resultaten over de aard van de binding verschaffen van tamelijk indirecte aard is. Spectaculaire effecten, zoals metallisch geleidingsvermogen, waren bij de onderzochte zilververbindingen nauwelijks te verwachten. Niettemin is deze methode gekozen, gedeeltelijk bij gebrek aan een betere experimentele techniek binnen de mogelijkheden die het laboratorium bood.

Tenslotte moet met een enkel woord de keuze van de onderzochte verbindingen worden toegelicht. Om eerder genoemde redenen leek het zinvol om het onderzoek te beperken tot verbindingen met éénwaardig positieve koper-, zilver- en goudionen. Essentieel leek een beperking tot die verbindingen die in eerste benadering nog als ionogene verbindingen kunnen worden opgevat. Dit heeft geleid tot de keuze van de oxidecomplexen van zilver. Van Cu^{1+} en Au^{1+} zijn vrijwel geen verbindingen van deze aard bekend. Onder de oxidecomplexen van zilver treft men een aantal aan die de hierboven aangeduide eigenaardigheden in de kristalstructuur bezitten en wel in het bijzonder de korte kation-kationafstanden. Anderzijds zijn er

1) Onder structuur wordt in dit verband niet verstaan de ideale kristalstructuur doch de makrostructuur. Dit begrip omvat de textuur, de korrelgrootte, de porositeit, de aanwezigheid van disperse fasen, defecten en onzuiverheden in het kristalrooster.

eveneens verbindingen waarvoor de aanname van een ionogene binding tussen kationen en anionen geen al te vèrgaande simplificatie lijkt.

De indeling van dit proefschrift is als volgt:

In hoofdstuk II wordt nagegaan of in de litteratuur gegevens beschikbaar zijn waaruit een conclusie getrokken kan worden over het bestaan van een binding tussen Cu, Ag en Au atomen onderling, eventueel zowel in de metalen als in hun verbindingen.

In hoofdstuk III wordt een korte behandeling gegeven van het elektrisch geleidingsvermogen in niet-metallische kristallijne verbindingen. Op grond van deze behandeling wordt toegelicht op welke wijze metingen van het elektrisch geleidingsvermogen een aanwijzing kunnen geven over de chemische binding.

In hoofdstuk IV worden de gebruikte experimentele technieken beschreven. De meetresultaten worden in hoofdstuk V gepresenteerd.

In hoofdstuk VI wordt getracht de meetresultaten te interpreteren in termen van de defectstructuur van de kristallen.

In hoofdstuk VII tenslotte wordt nader ingegaan op de interpretatie van de meetresultaten in termen van de chemische binding in de onderzochte verbindingen.

Litteratuur

- (1) J. Lewis en R.S. Nyholm, Science Progress 52 557 (1964)
- (2) J. Lewis, Pure and Applied Chem., 10 11 (1965)
- (3) F.A. Cotton, Quarterly Reviews, 20, 389 (1966)
- (4) H. Schäfer en H.G. Schnering, Angew. Chem. 76 833 (1964)
- (5) A.E. Van Arkel, Moleculen en Kristallen, Van Stockum 's-Gravenhage 1961, Hoofdstuk XIII
- (6) J.B. Goodenough, J. Appl. Phys., 31 359 S (1960)
- (7) P.F. Bongers, Dissertatie, Leiden 1957
- (8) D.J.W. IJdo, Dissertatie, Leiden 1960
- (9) C. Crevecoeur, Dissertatie, Leiden 1964
- (10) J.M. van den Berg, Dissertatie, Leiden 1964
- (11) J.W. Roelofsen, Dissertatie, Leiden 1967
- (12) K. Andres, N.A. Kuebler, M.B. Robin, J. Phys. Chem. Solids 27 1747 (1966)
- (13) L.F. Dahl en R.E. Rundle, J. Chem. Phys. 26 1750 (1957)
Acta Cryst. 16 419 (1963)
- (14) F.C. Wilson en D.P. Shoemaker, J. Chem. Phys. 27 809 (1957)

- (15) volgens Pauling voor 8-coördinatie, L. Pauling,
The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press,
Ithaca 1929 pag. 319
- (16) H.F. Franzen, J.Inorg.Nucl.Chem., 28 1575 (1966)
- (17) B. Reuter en K. Hardel, Z.anorg.allg.Chem., 340 158 (1965)

HOOFDSTUK II

Litteratuuroverzicht.

De elementen Cu, Ag en Au nemen een bijzondere plaats in het periodiek systeem in. Dit komt tot uitdrukking in een aantal merkwaardige eigenschappen van de metalen en van hun verbindingen. De vraag die hier wordt gesteld is deze: wijzen de bestaande gegevens op een binding tussen de "metaalionen", eventueel zowel in het metaal als in de verbindingen, en zo ja, van welke aard is deze binding? In dit hoofdstuk zullen gegevens uit de litteratuur worden besproken waarvan gemeend wordt dat ze op dit punt aanwijzingen bevatten.

II.1 De metalen Cu, Ag, en Au.

Uit de sublimatiewarmte blijkt dat de cohesieënergie van de metallische elementen globaal evenredig is met hun hoogste chemische valentie. Relatief hoge waarden¹⁾ vindt men voor Ta(40,0), Hf(42,5) en C(42,9) en zeer lage voor Hg(7,3) en Mn(9,8). Voor de chemisch overwegend eenwaardige metalen Cu, Ag en Au is deze waarde vrij belangrijk hoger (Cu 82,0, Ag 70,0 en Au 90,5). Dit suggereert dat de binding hier, anders dan bij de alkalimetalen, niet uitsluitend afkomstig is van het enkele (n)s valentieëlectron. De volgende feiten steunen deze suggestie:

1) In kwantentheoretische berekeningen krijgt men slechts redelijke overeenstemming met de experimentele waarde van de cohesieënergie van Cu en Ag indien men de electronen in de onderliggende (n-1)d-schil mede in de beschouwing betreft. Bij dergelijke berekeningen zijn echter vèrgaande vereenvoudigingen noodzakelijk. Dit maakt het weinig zinvol om op de details van de berekeningen en op kleine verschillen in de uitkomst verder in te gaan (1),(2),(3),(4),(5),(6),(7).

2) Uit de optische absorptie van Cu-metaal is een ruwe schatting van de van der Waalsenergie gemaakt. De gevonden waarde, 25kcal/grat, is groot genoeg om het verschil tussen de berekende cohesieënergie voor een één-electronbinding en de experimentele waarde voor een groot deel te verklaren. De grote polariseerbare ionen van Cu, Ag en Au zijn inderdaad gunstig voor een van der Waalsbinding. Bij de buurelementen Zn, Cd en Hg zijn de ionen sterk samengetrokken, zonder dat hun onderlinge afstand in het metaal veel kleiner is. De voorwaarden voor van der Waalsbinding zijn hier minder gunstig. Men vindt in deze groep een zeer veel kleinere sublimatieënergie dan bij Cu, Ag en Au. Bij Ni, Pd en Pt is de situatie analoog aan die bij Cu, Ag en Au (8),(9),(10).

1) In kcal/grat per valentieëlectron.

Denkend aan een metaal in de modelvoorstelling van Sommerfeld, metaal-ionen in een zee van electronen, zou men dus bij deze metalen in principe van kation-kationbinding kunnen spreken. Het enige concrete model dat voor deze "extra" binding is voorgesteld is de van der Waalsbinding, maar er lijkt geen reden aanwezig om bij voorbaat een soort covalente binding uit te sluiten. De dichte "ion"-pakking suggereert de aanwezigheid, de lage aanslagenergie $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9(n)s^1$ de mogelijkheid van een sterke ion-ionwisselwerking.

II.2 De elementen in de gasfase.

Hetzelfde punt geldt voor de tweeatomige moleculen van de elementen. De dissociatieënergie van Cu_2 , Ag_2 en Au_2 is vergelijkbaar met die van de halogenen en veel groter dan die van de tweeatomige alkalimoleculen (11) (zie Tabel I). Voor de laatstgenoemde verbindingen ligt het voor de hand een binding door één electronenpaar aan te nemen, analoog aan die in H_2 . Het is dan waarschijnlijk dat in het geval van Cu_2 , Ag_2 en Au_2 de binding niet slechts van één electronenpaar afkomstig is. Dyatkina en Syrkin (12) nemen aan dat een extra binding gevormd wordt door wisselwerking van d-electronen met lege p-orbitals.

TABEL I

ontleend aan Ackerman et al. (11)
bindingsenergie in kcal/mol.

Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
27	18,7	12,6	12	11
	Cu_2	Ag_2	Au_2	
	45,5	37,6	51,5	

II.3 Verbindingen van Cu, Ag en Au in de vaste toestand.

Bij deze bespreking zullen uitsluitend de verbindingen worden beschouwd waarin het metaal als éénwaardig positief ion voorkomt. De ionen hebben dan in de grondtoestand een met tien electronen bezette en dus geheel gevulde d-schil. In de meerwaardige positieve ionen is deze schil echter opgebroken en daarom zijn die ionen beter te vergelijken met ionen van de overgangsmetalen. Het is in feite de geheel bezette d-schil die ons hier interesseert.

Alleen bij Ag is de oxydatietoestand (1+) de normale en stabiele. Bij Cu is de (2+)-toestand in waterig milieu de meest stabiele, bij Au de (3+)-toestand. Het aantal verbindingen dat van Cu^{1+} en Au^{1+} bekend is is om deze redenen slechts zeer klein. Deze bespreking blijft daarom vrijwel tot de zilverterbindingen beperkt.

Twee punten zijn voor dit onderzoek van speciaal belang:

- 1) de roosterenergie
- 2) de kristalstructuur

Daarnaast zijn er wellicht nog aanwijzingen te verkrijgen uit andere fysische eigenschappen.

Waar mogelijk zal getracht worden de Cu-, Ag- en Au-verbindingen op deze punten te vergelijken met de overeenkomstige alkaliverbindingen omdat, naar algemeen wordt aangenomen, bij de alkaliverbindingen de ionogene binding overweegt.

II.3.1 De roosterenergie.

De vormingswarmte van alle verbindingen van Cu, Ag en Au is belangrijk lager¹⁾ dan die van de overeenkomstige alkaliverbindingen. Tabel II geeft voor een aantal anionen de vormingswarmte per equivalent (V) van een aantal overeenkomstige natrium- en zilverterbindingen²⁾. De vormingswarmte van de zilverterbindingen wordt voornamelijk verlaagd door de hoge ionisatie-energie (I) en de hoge sublimatie-energie (S) van zilver. De ionisatie-energie van zilver is 57 kcal/grat. hoger dan die van natrium, de sublimatie-energie 44 kcal/grat. hoger. Bij gelijke roosterenergie (R) zou het verschil in vormingswarmte tussen de natrium- en de zilverterbindingen -101 kcal/equivalent bedragen. Tabel II laat zien dat de verschillen in werkelijkheid kleiner zijn. Dit impliceert dat de zilverterbindingen een belangrijk hogere roosterenergie hebben dan de overeenkomstige natriumverbindingen. Deze verschillen in roosterenergie zijn: $-(R_{\text{NaX}} - R_{\text{AgX}}) = (I_{\text{Na}} - I_{\text{Ag}}) + (S_{\text{Na}} - S_{\text{Ag}}) - (V_{\text{NaX}} - V_{\text{AgX}})$. Zij worden gegeven in kolom 5 van Tabel II.

1) Vrijkomende energie wordt negatief genomen, toegevoerde energie positief. Wanneer echter gesproken wordt van een lage of hoge vormingswarmte c.q. roosterenergie dan wordt de absolute waarde bedoeld.

2) De vergelijking wordt voor natrium en zilver gemaakt daar de thermodynamische gegevens het best bekend zijn voor verbindingen van deze beide elementen. In beginsel zou het beter zijn om zilver met kalium te vergelijken.

TABEL II

1 Anion X	2 3 ¹⁾ Vormingswarmte (kcal/gr.equiv.) verbinding		4 5 Verschil tussen de Na- en Ag-verbinding (kcal/gramequivalent) vormings- rooster- warmte energie		6 7 Afstand(A)		8 Effectieve straal Ag-ion(A) ²⁾
	V_{NaX}	V_{AgX}	$V_{NaX} - V_{AgX}$	$R_{NaX} - R_{AgX}$	$\frac{Ag-X}{Ag-O}$ ³⁾	Ag-Ag	
F ⁻	-136,3	-48,7	-87,6	13,4	2,46	3,47	1,10
Cl ⁻	-98,3	-30,6	-67,7	33,3	2,77	3,91	0,96
Br ⁻	-86,3	-23,8	-62,5	38,5	2,88	4,08	0,93
J ⁻	-69,4	-14,9	-54,5	46,5	3,05	4,98	0,91
O ²⁻	-49,6	-2,6	-47,0	54,0	2,06	3,34	0,66
ClO ₄ ⁻	-100,6	-12,2	-88,4	12,6			
SeO ₄ ²⁻	-130,6	-47,9	-82,7	18,3			
NO ₃ ⁻	-112,4	-30,1	-82,3	18,7			
ClO ₃ ⁻	-82,3	-1,7	-80,6	20,4	2,51		1,11
SO ₄ ²⁻	-163,1	-83,0	-80,1	20,9	2,50	3,59	1,10
CO ₃ ²⁻	-135,2	-60,4	-74,8	26,2	2,30		0,90
PO ₄ ³⁻	-149,0	-79,6(59)	-69,4	31,6	2,34	3,01	0,94
AsO ₄ ³⁻	-119,4	-52,5(59)	-66,9	34,1	2,34	3,06	0,94

1) Tenzij anders vermeld zijn deze gegevens ontleend aan Int. Critical Tables (1929).

2) = afstand Ag-X respectievelijk Ag-O, verminderd met ionstraal (Pauling crystal radius) van X of O. (O²⁻ 1,40A, F⁻ 1,36A, Cl⁻ 1,81A, Br⁻ 1,95A, J⁻ 2,16A).

3) Bij complexe anionen.

Dat de zilververbindingen een hogere roosterenergie bezitten dan de overeenkomstige natriumverbindingen is op zichzelf reeds van belang. Met behulp van een zuiver ionogeen bindingsmodel is dit niet goed te verklaren. Men zou zelfs in de zilververbindingen, bijvoorbeeld de halogeniden, grotere kation-anionafstanden verwachten dan in de overeenkomstige natriumverbindingen. Alleen al om die reden zou men een lagere roosterenergie moeten vinden. Bij de halogeniden echter wordt deze grotere afstand alleen bij het fluoride gevonden. Bij de overige zilverhalogeniden is de kation-anionafstand korter dan bij de overeenkomstige natriumhalogeniden, al is het verschil niet groot. (Dit verschil varieert van 0,05 Å bij het chloride tot 0,18 Å bij het jodide (13)). Het AgJ heeft door zijn lage coördinatie bovendien een uit ionogeen oogpunt bezien minder gunstige structuur dan NaJ, maar het effect van de lagere Madelungconstante wordt vrijwel gecompenseerd door dat van de kortere kation-anionafstand, zodat de Coulombterm in de roosterenergie voor beide verbindingen vrijwel gelijk is. Dit geldt ook voor het oxide.

Wanneer men een reeks zilververbindingen op dit punt onderling vergelijkt, dan blijkt dat bij de halogeniden het genoemde verschil in roosterenergie van fluoride naar jodide toeneemt.

Bij het oxide is het bedrag van dezelfde orde van grootte als bij het jodide. Bij de in de tabel vermelde oxidecomplexen varieert het bedrag tamelijk sterk. Er is een zekere correlatie waar te nemen tussen deze "extra" roosterenergie en de Ag-O-afstand:¹⁾ toenemende "extra" roosterenergie gaat globaal genomen samen met de verkorting van de Ag-O-afstand. Dit komt nog duidelijker tot uitdrukking indien men een fictieve "effectieve" straal van het zilverion beschouwt, die gelijk is aan de afstand Ag-X, respectievelijk Ag-O, verminderd met de straal (Pauling, crystal radius) van het halogenide-ion respectievelijk het O²⁻-ion (O²⁻ 1,40Å, F⁻ 1,36Å, Cl⁻ 1,81Å, Br⁻ 1,95Å, J⁻ 2,16Å). Deze effectieve zilverionstraal varieert van 1,10Å bij het fluoride, het sulfaat en het chloraat tot 0,66Å bij het oxide.

Zowel Morris en Ahrens (14) als Ladd en Lee (15) constateren dat de roosterenergie van de Cu¹⁺-, Ag¹⁺- en Au¹⁺-halogeniden, berekend uit thermodynamische gegevens met de Born-Haber cyclus, hoog is in vergelijking met de theoretische waarde, verkregen met een ionenmodel. De verschillen tussen theoretische en waargenomen roosterenergie bedragen ongeveer de helft van de verschillen tussen de waargenomen roosterenergieën van de overeenkomstige natrium- en zilververbindingen zoals ze in tabel II zijn gegeven. De theoretisch berekende roosterenergieën voor de alkaliver-

¹⁾ Vele van de structuurbepalingen dateren van vóór 1946. De waarden van de zuurstof parameter en daarmee van de Ag-O-afstanden zijn misschien niet in alle gevallen volkomen betrouwbaar. Dit voorbehoud werkt door in veel van wat in dit hoofdstuk wordt geconcludeerd.

bindingen stemmen goed met de waargenomen roosterenergieën overeen. Deze vergelijking - theorie met experiment - is zuiverder dan de vergelijking Na - Ag, maar de conclusies zijn gelijk: de zilververbindingen hebben een abnormaal hoge roosterenergie.

Van Arkel (16) zet uiteen, dat de hoge ionisatieënergie van Cu, Ag en Au en de hogere roosterenergie van hun verbindingen vergeleken met die van verbindingen van de alkalimetalen beide een aanwijzing vormen dat de d^{10} -schil de kernlading minder volledig afschermt dan de s^2 - of p^6 -schil. Dit betekent in feite dat de nevenreeksionen als Cu^{1+} en Ag^{1+} een sterker elektrisch veld hebben dan de overeenkomstige hoofdreeksionen.

Toename van de roosterenergie door afname van de Ag-X- of Ag-O-afstand is ook met het ionenmodel te verklaren zolang de straal van het zilverion buiten beschouwing wordt gelaten, d.w.z. zolang men zich niet om de Bornse afstoting bekommert.

Het is duidelijk dat voor de oxidecomplexen, waarin zuurstof deel uitmaakt van een complexe groep waarbinnen de binding zonder twijfel van covalente aard is, de straal van het "zuurstofion" wel kleiner zal zijn dan 1,40 Å maar het is onmogelijk de effectieve waarde aan te geven. Daarmee is dan ook aan de effectieve straal van het zilverion iedere betekenis ontnomen. Men kan slechts constateren dat de Ag-O-afstand varieert tussen 2,51 Å en 2,06 Å en dat met het korter worden van de Ag-O-afstand de roosterenergie toeneemt.

Ook uit het bestaan van de verbindingen Ag_3AsO_4 , Ag_4SiO_4 , Ag_5JO_6 en Ag_6TeO_6 volgt dat hun roosterenergie, bijvoorbeeld vergeleken met die van de overeenkomstige Na-verbindingen, sterk verhoogd moet zijn. Deze verbindingen zijn zonder twijfel orthoverbindingen volgens de definitie van Van Arkel. Weliswaar is behalve van Ag_3AsO_4 de structuur van geen van deze verbindingen bekend maar de verwachte coördinatie van het centrale ion van de complexe groep is zoals de formule het aangeeft: AsO_4 , SiO_4 , JO_6 en TeO_6 . Deze verbindingen zijn dus weer te geven als A_3B , A_4B , A_5B en A_6B . Zeker voor de laatste twee verbindingen zijn geen structuren denkbaar waarvan de Madelungconstante per equivalent, gebaseerd op de kortste A-B-afstand, groter is dan 0,8. Relatief dichte kationpakkingen, ionoegen bezien op zichzelf al ongunstig, lijken onvermijdelijk.

Over de overeenkomstige alkaliverbindingen is weinig meer bekend dan dat sommige ervan bestaan (17), (18), (19). Alleen Li_3PO_4 en Li_5JO_6 (20) zijn uit waterige oplossing te bereiden. Maar reeds bij Na-fosfaat en Na-arsenaat krijgt men gemakkelijker hydraten en verbindingen waarin één of meer natriumionen door waterstof vervangen zijn.

In tegenstelling hiermee treedt bij zilvercomplexen geen hydrolyse op en de verbinding met het maximale zilveragehalte is steeds makkelijk te bereiden uit waterige oplossingen. Ook op andere wijze, bijvoorbeeld door anionkoppeling, zou een minder dichte kationpakking tot stand kunnen komen, maar ook dit treedt bij de genoemde zilverbindingen blijkbaar niet op.

Speciaal ten aanzien van deze verbindingen kan de vraag worden gesteld in hoeverre juist deze dichte zilverbinding door middel van zilver-zilver-binding bijdraagt tot of zelfs verantwoordelijk is voor de extra stabiliteit.

II.3.2 De structuur.

Opvallend is dat de hierboven genoemde hoge roosterenergie in de verbindingen van de d^{10} -ionen vaak gevonden wordt in structuren waarin de coördinatiegetallen lager zijn dan in de overeenkomstige verbindingen van $s^2 p^6$ -ionen van gelijke grootte. De coördinatie lijkt niet meer uitsluitend door geometrische factoren te worden bepaald.

De meest opvallende voorbeelden van lage coördinatie werden reeds genoemd. Bij Cu_2O en Ag_2O hebben de metaalionen slechts twee-coördinatie terwijl in de oxiden en sulfiden van de alkalimetalen, Cs en Fr uitgezonderd, het kation een viercoördinatie heeft (anti CaF_2 -structuur). Bij de cuprohalogeniden en bij AgJ zou men op geometrische gronden een zescoördinatie verwachten in plaats van de bestaande viercoördinatie. Ook in $CuFeO_2$ (21) en $CuCrO_2$ (22), (23) vindt men Cu in lineaire tweecoördinatie van zuurstof, hoewel een structuur met Cu in zesomringing door zuurstof mogelijk is ($\alpha NaFeO_2$).

De cuprietstructuur heeft behalve de tweecoördinatie van het kation nog een ander opvallend punt: hij bestaat uit twee ineengevoegde, niet door Me-O-bindingen onderling verbonden, anti- α -cristobalietstructuren, waarin de metaalionen als naaste burenen niet alleen twee zuurstofionen hebben maar tevens twaalf metaalionen, op afstand $\frac{1}{2}a_o\sqrt{2}$, waarin a_o de celconstante is. De metaalionen vormen zelf een kubisch vlakgecentreerde structuur met zuurstof verdeeld over één kwart van de tetraederholten. Bij zilveroxide is de Ag-O-afstand ($\frac{1}{4}a_o\sqrt{3} = 2,06A$) uitgesproken kort vergeleken met de Ag-O-afstand in de meeste bekende zilveroxidecomplexen, de Ag-Ag-afstand ($\frac{1}{2}a_o\sqrt{2} = 3,36A$) is daarentegen lang vergeleken met die in het metaal (2,88A).

Onder een druk van 115 - 125 kilobar bij $1400^\circ C \pm 200^\circ C$ vormt Ag_2O een tweede, 30% dichtere modificatie (24), die vermoedelijk een

anti-Cd(OH)₂-structuur heeft. De Ag-O-afstand is veel langer dan in de normale modificatie, n.l. 2,60Å in plaats van 2,06Å, de Ag-Ag-afstand is 2,86Å, dus ongeveer gelijk aan die in het metaal. Deze stof bezit een metaalglans. Cu₂O ondergaat onder deze omstandigheden disproportieering.

Men kan een analoge beschrijving geven van Ag₃N en Cu₃N. Bij Ag₃N ligt een hexagonale bolstapeling van Ag-ionen aan de structuur ten grondslag. Deze is slechts 7% minder dicht dan het Ag-metaal. N is statistisch over de holten verdeeld. Bij Cu₃N (25) vindt men een koperdeelrooster dat weliswaar niet aan een normaal metaalrooster verwant is, doch waarin wel zeer korte Cu-Cu-afstanden optreden. De lineaire tweecoördinatie die in Cu₃N optreedt is in dit geval niet abnormaal. Alleen in Li₃N vindt men een hogere coördinatie, n.l. 2 en 3.

Ook CuH heeft als structuurgrondslag een hexagonale bolstapeling van Cu-atomen, waarvan de dichtheid ongeveer 13% lager is dan die in het metaal. Deze verbinding is volgens het ionogene model zelfs onbestaanbaar bij niet bestaan van CuF (als de overige factoren gelijk zijn) daar immers de vorming van H⁻ uit $\frac{1}{2}$ H₂ 114 kcal/grat. méér kost dan de vorming van F⁻ uit $\frac{1}{2}$ F₂.

Bij de oxidecomplexen van zilver treft men een aantal normale verbindingen aan, met structuren die op grond van een ionogeen bindingsmodel te verklaren zijn, soms zelfs isomorf met de overeenkomstige natriumverbinding. Voorbeelden hiervan zijn Ag₂SO₄, Ag₂SeO₄, (26), Ag₂MoO₄, (27), (28), AgClO₄ (hoge temperatuurvorm) (29), (30) en AgSbO₃ (31).

Daarnaast vindt men verbindingen waarvan de structuur weliswaar de ionogeen bezien meest gunstige is doch waarin korte Ag-O- en Ag-Ag-afstanden een bijzonderheid vormen. Voorbeelden zijn Ag₃PO₄ en Ag₃AsO₄.

Ag₃PO₄ en Ag₃AsO₄ zijn beide orthoverbindingen: PO₄³⁻ en AsO₄³⁻ zijn geïsoleerde complexe anionen met tetraëdrische configuratie, waarbinnen de binding zonder twijfel van covalente aard is. De Ag- en P-, respectievelijk As-posities in de structuur (32), (33), (34), komen overeen met wat men in het optimale geval voor een verbinding A₃B met grote ionen B moet verwachten: B in een kubische ikosaëder van A-ionen, A omgeven door vier B-ionen in een tetragonale tetraëder. Voor de Madelungconstante van deze en andere fictieve verbindingen A₃⁺B³⁻, zie Appendix, blz. 107.

Indien men de Madelungconstante van Ag₃PO₄ en Ag₃AsO₄ wil berekenen stuit men op het probleem dat de structuur niet geheel parameter-vrij is daar de zuurstofpositie niet vastligt. Voor de fictieve verbinding A₃¹⁺B⁵⁺C₄²⁻ met de Ag₃PO₄-structuur, waarin C zich bevindt op (($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$))($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$)fcc) is de Madelungconstante berekend (Appendix).

Voor deze samenstelling vindt men voor genoemde structuur een hogere Madelung-constante dan voor enig andere, voor verbindingen van deze samenstelling bekende structuur. Het effect van variatie in de positie van C werd echter niet nagegaan.

De bijzondere punten van deze verbindingen zijn dat

- a) de P-O-afstand wat langer is dan gewoonlijk bij fosfaten wordt gevonden, n.l. 1,61 Å i.p.v. 1,54-1,56 Å. Uit infraroodspectra (zie blz. 24) lijkt te volgen dat de O-P-binding hier zwakker is dan in andere fosfaten.
- b) de Ag-O-afstand aanzienlijk korter is dan in verbindingen als AgClO_3 en Ag_2SO_4 .
- c) de Ag-Ag-afstand slechts 5% langer is dan in het metaal, n.l. 3,01 Å (metaal 2,88 Å) terwijl het zilver is gerangschikt in rechte Ag-Ag-ketens in de drie asrichtingen.

Naast deze beide klassen verbindingen worden ook nog zilveroxidecomplexen gevonden met ongewone structuren, die op grond van een ionogeen bindingsmodel niet verwacht kunnen worden. Voorbeelden hiervan zijn:

AgKCO_3 (35), waarin de Ag-ionen platen vormen met een kortste Ag-Ag-afstand van 2,97 Å en waarin elk Ag-ion is omgeven door vier zuurstofionen op 2,42 Å afstand.

Ag_2PbO_2 en $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (36). Beide verbindingen hebben een gecompliceerde structuur. Ag_2PbO_2 heeft een lichaamsgecentreerde monokliene cel, $a = 6,082$ Å, $b = 8,715$ Å, $c = 6,556$ Å ($\pm 0,003$ Å) $\beta = 93,69^\circ$ met vier formule-eenheden per cel, ruimtgroep $C_{2h}^6 - C 2/c$. Zilver heeft een lineaire tweecoördinatie van zuurstof met Ag-O-afstanden van 2,08 en 2,10 Å. De kortste Ag-Ag-afstand is 3,04 Å. $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ kristalliseert in trigonale symmetrie, 1 formule-eenheid per cel, $a = 5,939$ Å, $c = 6,428$ Å ($\pm 0,003$ Å), ruimtgroep $C_{3v}^2 - P3m$. Er zijn drie zilveratomen in lineaire tweecoördinatie van zuurstof op 2,07 Å, en twee in driecoördinatie met Ag-O = 2,39 respectievelijk 2,44 Å. De kortste Ag-Ag-afstand is ook hier 3,04 Å. De Ag-Pb-afstanden zijn in beide gevallen 3,61 - 3,65 Å. De Pb-O-afstanden zijn 2,28 en 2,37 Å in Ag_2PbO_2 en 2,19 Å in $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

Ook deze structuren hebben dus beide korte metaal-metaalafstanden, zowel korte Ag-Ag-afstanden als korte Ag-Pb-afstanden. Het is echter niet uit te maken, of de structuur geconditioneerd is door deze korte afstanden, dan wel omgekeerd, de korte afstanden moeten worden gezien als bijkomstigheid in een atoom- of ionstapeling, die reeds door andere factoren, hier b.v. covalente Pb-O-bindingen, is bepaald.

Tenslotte zij gewezen op een aantal zilververbindingen, die unieke structuren hebben, welke echter zelfs in beginsel niet meer als ionogene structuren te beschouwen zijn:

b.v. AgCNO in twee modificaties (37)

a) orthorhombisch, lagen Ag in primitieve rechthoeken met
Ag-Ag 3,86 Å en 2,93 Å, Ag-O 2,77 Å, Ag-C 2,23 Å.

b) rhomboedrisch, hexameren (AgCNO)₆ met Ag-Ag 2,83 Å, Ag-O 2,45 Å.

In deze verbinding speelt covalente binding zonder twijfel een overheersende rol.

Ag₂SO₄·4NH₃ (38) met Ag in lineaire 2-coördinatie door NH₃.

Me₃P-AgC=CPh (40) met oneindige, vrijwel rechte Ag-ketens, Ag-Ag 3,03 Å.
Vergelijkbaar hiermee:

Me₃P-CuC=CPh (39) met zig-zag ketens van Cu, met een Cu-Cu-afstand
2,69 Å en 2,45 Å (vgl. 2,56 Å in Cu-metaal).

Er bestaat trouwens van eenwaardig Cu, Ag en Au een grote reeks complexen van allerlei aard met organische liganden zoals pyridine, thioureum, gesubstitueerde ammoniumgroepen etc. Hierin onderscheiden zich deze metalen weer van de alkalimetalen. Of men hieruit de gevolgtrekking moet maken, dat Cu, Ag en Au grote neiging vertonen tot het aangaan van covalente bindingen, of dat men, het ionogene model als beginsel zelfs hier niet verlatend, moet concluderen, dat de ionen grote affiniteit hebben voor grote, sterk polariseerbare groepen, zij hier in het midden gelaten. Deze verbindingen zijn hier niet onderzocht.

Vooruitlopend op de meetresultaten kan tenslotte nog opgemerkt worden, dat vele van de hier onderzochte zilververbindingen een allotrope overgang hebben. De structuur van de hoge temperatuurmodificatie is slechts van een enkele verbinding bekend. (Ag₂SO₄, AgClO₄).

II.3.3 Interpretatie.

De hierboven besproken eigenaardigheden van een aantal verbindingen van Ag¹⁺, en voorzover bekend ook van die van Cu¹⁺ en Au¹⁺, - de hoge roosterenergie en de van de ionogeen meest gunstige afwijkende structuur - zijn een aanwijzing dat de chemische binding in deze verbindingen niet uitsluitend afkomstig is van de electrostatische wisselwerking tussen tegengesteld geladen ionen.

In de litteratuur wordt nogal eens de opvatting aangetroffen dat in deze zilver-, koper- en goudverbindingen de metaal-halogen- of de metaal-zuurstofbinding in belangrijke mate covalent zou zijn. Daarnaast kan men ook de mogelijkheid stellen dat althans een deel van de extra roosterenergie afkomstig is van een metaal-metaalbinding, waarvoor overigens nog geen model is voorgesteld.

Als aanwijzing voor een van fluoride tot jodide toenemende mate van covalente binding zijn vooral gezien de toenemende kleur, de relatief afnemende metaal-halogeenaafstand, de lage smeltpunten en het optreden van een lage coördinatie in de cuprohalogeniden en AgJ (41), (42).

Van deze geeft het smeltpunt echter niet noodzakelijk een duidelijke indicatie over de bindingssterkte. Ten eerste omdat men de stabiliteit van vaste en vloeibare fase beide moet beschouwen. Ten tweede omdat een essentiële punt van het smelten is, dat de structuur geen weerstand tegen afschuifkrachten meer heeft (43). Het lage smeltpunt van de koper- en zilverhalogeniden gaat dan ook samen met een lage waarde voor de afschuivingsmodulus $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$, maar ook de compressibiliteit is laag.

In tegenstelling hiermee hebben de alkalihalogeniden een hoge afschuivingsmodulus (en een hoog smeltpunt) doch ook een hoge compressibiliteit. Bij de NaCl-structuur behoort de modulus $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ bij de deformatie, die d- en s-orbitals zou kunnen mengen (44), wat bij Na veel, daarentegen bij Cu en Ag dank zij het lage energieverval tussen $(n-1)d^{10}$ en $(n-1)d^9(n)s^1$ weinig energie kost. Dit betekent, dat de deformatieënergie, b.v. in AgCl, gedeeltelijk gecompenseerd kan worden door energiewinst afkomstig van d-s-hybridisatie, hetgeen de verlaging van de $\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ tot gevolg heeft. Dit hoeft volgens Orgel, (44), (48), niet noodzakelijk Ag-Cl-covalentie te impliceren doch het kan ook vanuit een electrostatisch model als een analogon van het Jahn-Teller effect worden verklaard.

Niets wijst in deze halogeniden op kation-kationbinding, tenzij men de preferente vorming van Frenkeldefecten in de zilverhalogeniden ziet als gevolg van een energieverlaging van het interstitiële ion door binding met vier naburige zilverionen. Het interstitiële ion heeft echter ook vier halogeënburen op dezelfde afstand.

Bij de halogeniden blijft het ionogene bindingsmodel ook bruikbaar voor de interpretatie van het electrisch geleidingsvermogen al wijst o.a. de fotolyse op het bestaan van een geleidingsband, hetgeen duidt op enige overlap van golf functies.

Bij koper- en zilveroxide zijn het vooral de lineaire tweecoördinatie van het metaalion en de korte metaal-zuurstofafstand die tot de veronderstelling aanleiding geven dat de metaal-zuurstof-binding een covalent karakter heeft. Ook hier echter is een aantal eigenschappen redelijk met een ionogeen bindingsmodel te verklaren.

Suzuki (45) bestudeerde de atomaire strooiingsfactor en de electronenverdeling in Cu_2O en kwam op grond van de resultaten tot de conclusie, dat de gevonden waarden het best te verklaren zijn indien voor het zuurstof-

ion de lading $-2,00$ tot $-1,85$ wordt genomen. Het zuurstofion bleek vrijwel bolvormig, afgezien van enige Cu-O-overlap. Ook quadrupoolresonantie van Cu^{63} (46) en diëlectrische dispersie (47) zijn redelijk goed met een iono-geen model te verklaren.

Orgel (48), (44) sluit ook hier een covalente bijdrage niet a priori uit maar geeft op electrostatische gronden argumenten voor het optreden van een roosterdeformatie tengevolge van menging van d- en s- of d- en p-golf-functies. Deze deformatie kan soms echter zo sterk zijn, dat het beter is om de resulterende laaggecoördineerde structuur maar niet langer afgeleid te denken van een hogere coördinatie, zoals in het geval van Cu_2O en Ag_2O , waar de tweecoördinatie niet door distorsie uit een hogere coördinatiepolye-der kan worden afgeleid.

Ditzelfde effect kan een verklaring geven (48) voor de anomale temperatuurfactoren (van lagere symmetrie dan het rooster als geheel), die met röntgendiffractie bij vele koper- en zilververbindingen wordt gevonden (o.a. bij Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 (34, (49))).

Hoewel de argumentatie van Orgel aanvaardbaar is blijft één merkwaardigheid van het cuprietrooster hiermee onverklaard, te weten de interpenetratie van twee anti- α -cristobalietroosters. In Coulombenergie is er in het geheel geen verschil tussen de enkele (ideale) anti- α -cristobalietstructuur en de cuprietstructuur. De Madelungconstante is voor beide structuren dezelfde. Het is op electrostatische gronden alleen niet duidelijk waarom in Cu_2O en Ag_2O de dichtere vorm optreedt. Het lijkt mogelijk dat de dichtere metaalionenpakking in de cuprietstructuur hierbij in zoverre een rol speelt, dat tenminste een deel van de extra bindingsenergie waaraan metallisch Cu en Ag hun hoge sublimatieënergie danken ook in Cu_2O en Ag_2O blijft bestaan.

Dit aspect benadrukkend zou men Cu_2O en Ag_2O ook kunnen beschouwen als Cu- respectievelijk Ag-metaal, bij Cu_2O bijvoorbeeld 18% opgerekt, waarin een kwart van de tetraëderholten door een zuurstofion is bezet (59). De valentieëlectronen van het metaal zijn op het zuurstofatoom overgegaan of zij worden met het zuurstofatoom gedeeld. In elk geval heeft het oxide geen metallische eigenschappen meer. Cu_2O is in zuivere toestand een halfgeleider.

Het verloop van de sublimatiewarmte en eigenschappen als smeltpunt, compressibiliteit en thermische expansie in de reeks Cu, Ag en Au suggereert dat deze extra stabilisatie in de metaaltoestand bij Cu en Au groter is dan bij Ag. Dit is niet in tegenspraak met het feit dat Ag_2O een zoveel geringere vormingswarmte bezit dan Cu_2O , maar het verklaart niet waarom Au_2O

niet bestaat. Bovendien kan men bij Cu_2O en Ag_2O niet spreken van abnormaal korte metaal-metaalafstanden, zodat men zich kan afvragen, wat dan nu juist dit criterium voor kation-kationbinding hier waard is.

Met een covalent bindingsmodel is het verloop van de vormingswarmte in de reeks Cu_2O , Ag_2O , Au_2O in het geheel niet te verklaren. Aan de andere kant is op grond van het ionogene model een aanzienlijke daling van de vormingswarmte van de oxiden (en van de halogeniden) te verwachten in de volgorde Cu, Ag, Au. Deze daling wordt veroorzaakt door de toename van de ionstraal in deze reeks en de daaruit voortvloeiende afname van de Coulombenergie. Daar komt nog bij dat de ionisatieënergie van Au 35 kcal/grat hoger is dan van Cu (Au 213 kcal/grat., Cu 178 kcal/grat.) bij ongeveer gelijke sublimatieënergie. In dit opzicht voldoen de oxiden (ook het niet bestaande Au_2O) redelijk aan de verwachtingen op grond van een ionogeen bindingsmodel.

Resumerend kan gezegd worden, dat bij de oxiden van Cu^{1+} , Ag^{1+} en Au^{1+} blijkbaar noch een ionogeen, noch een covalent bindingsmodel alléén een volledige beschrijving van structuur en eigenschappen kan geven. Kation-kationbinding kan evenmin worden uitgesloten.

Wat betreft de oxidecomplexen, in de oudere litteratuur (34), (41), (49) wordt vooral gewezen op de toenemend donkere kleur die gepaard gaat met een korter wordende metaal-zuurstofafstand, bijvoorbeeld in de reeks Ag_2SO_4 - Ag_2CO_3 - Ag_3PO_4 - Ag_3AsO_4 : respectievelijk kleurloos - groenig - geel - chocoladebruin. Deze punten werden gezien als aanwijzing dat de binding een in deze reeks toenemend covalent karakter krijgt. De reeks zou kunnen worden aangevuld met Ag_4SiO_4 (rood) - Ag_5JO_6 (donkerbruin) - Ag_6TeO_6 (vrijwel zwart).

Aan het ene uiteinde van de reeks vindt men kleurloze of nagenoeg kleurloze verbindingen die als overwegend ionogeen kunnen worden gezien. Als voorbeelden kunnen behalve Ag_2SO_4 worden genoemd: AgClO_4 , AgClO_3 , AgMnO_4 ¹⁾, AgReO_4 , Ag_2MoO_4 , Ag_2SeO_4 . De complexe anionen in deze verbindingen bestaan uit een zeer hoog geladen centraalion, met lading +6 of +7, omgeven door een relatief gering aantal zuurstofionen, wat resulteert in een weinig polariseerbaar, laag geladen anion. Hierdoor blijft ook de kation-anionverhouding laag en korte Ag-Ag-afstanden behoeven niet op te treden. Ze treden ook niet op. Alleen bij AgKCO_3 vindt men zilver gerangschikt in platen met een korte Ag-Ag-afstand en een tamelijk lange Ag-O-

1) AgMnO_4 is donker paars. De kleur wordt hier duidelijk door het andere positieve ion bepaald.

afstand. Men kan hier echter veronderstellen dat deze structuur ontstaat omdat kalium hierin een zeer hoge coördinatie, 9, kan bereiken.

Aan het andere einde van de reeks, bij $\text{Ag}_5\text{J}_6\text{O}_6$ en Ag_6TeO_6 , is de kation-anionverhouding zo extreem hoog geworden dat van een zuiver electrostatistische binding geen sprake meer zal zijn. Ook zijn hier de anionen veel polariseerbaarder geworden dan in de vorige groep. Hier kan men weer de vraag stellen: van welke aard is het niet-ionogene aandeel in de binding? Daar de kristalstructuur van geen van beide verbindingen bekend is kan noch over de Ag-O-afstand, noch over de Ag-Ag-afstand iets gezegd worden. Het staat echter wel vast dat voor deze verbindingen geen structuur is te verzinnen waarin geen relatief dichte zilverpakkingen voorkomen. Uit andere verbindingen is echter bekend dat Ag-Ag-afstanden van 3,0 Å of minder geen belemmering vormen voor een stabiele structuur.

Tussen deze beide uitersten staan verbindingen als Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 . Zowel korte Ag-Ag-afstanden als korte Ag-O-afstanden zijn hier waargenomen in de, electrostatisch gezien, gunstigst denkbare structuur. Ook hier bestaat er een niet-ionogene bijdrage in de roosterenergie, hoewel zonder deze de verbindingen niet onbestaanbaar zouden zijn.

Indien men er van uitgaat dat de zuurstofpositie in deze structuren juist bepaald is, zijn er enige punten die tegen de aanname van covalente Ag-O-bindingen in deze verbindingen pleiten. Ten eerste is de As-O-afstand in Ag_3AsO_4 niet abnormaal lang (1,75 Å, dit is net zo lang als in KH_2AsO_4), in tegenstelling tot de P-O-afstand in Ag_3PO_4 , die met 1,61 Å (vgl. 1,56 Å in KH_2PO_4) wel tamelijk lang is. Ten tweede is, althans in Ag_3PO_4 , geen vervorming van de PO_4 -groep waargenomen, noch met behulp van röntgendiffractie, noch met behulp van infraroodspectroscopie. En zeker met behulp van infraroodspectra moet een deformatie van de PO_4 -groep kunnen worden gedetecteerd. Van de vier mogelijk trillingswijzen van een kubisch tetraedrische groep AB_4 zijn er slechts twee, de ν_3 en de ν_4 , infrarood actief. De beide andere zijn alleen met Ramanspectroscopie te bestuderen. Wanneer de symmetrie van de AB_4 -groep lager is kunnen ook de ν_1 en ν_2 infrarood actief worden en bovendien kan de ontaarding van de ν_3 en ν_4 worden opgeheven. Door Steger en Schmidt (52) werden in het infraroodspectrum van Ag_3PO_4 slechts twee absorptiemaxima gemeten, bij 555 en 965 cm^{-1} . De auteurs kenden deze maxima op grond van groepentheoretische beschouwingen toe aan respectievelijk ν_3 en ν_4 . Zij concludeerden hieruit dat de PO_4 -groep in Ag_3PO_4 de symmetrie T heeft. De ν_4 -trilling ligt lager dan normaal is voor fosfaten ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$), wat aan de verzwakking van de P-O-binding tengevolge van de

covalente Ag-O-binding werd toegeschreven. Ook Pustinger et al. (53) vonden een maximum bij 965 cm^{-1} . Bergmann et al. (54) vonden een intense absorptiepiek bij 947 cm^{-1} . Zij interpreteerden deze zonder nadere argumentatie als afkomstig van de ν_1 -trilling en maakten hieruit de gevolgtrekking dat de PO_4 -groep wel vervormd is. Corbridge en Lowe (55) vonden maxima bij 1037 en 950 cm^{-1} . en onderschreven de conclusie van Bergmann et al.

Bij eigen waarnemingen (Nujol mull) (56) werd bij Ag_3PO_4 een enkele piek bij 965 cm^{-1} gevonden. De vermoedelijk hiermee corresponderende piek in Ag_3AsO_4 is echter zwak opgesplitst (770 en 725 cm^{-1}). Dit zou inderdaad op een lichte deformatie van de AsO_4 -groep kunnen wijzen. In het röntgendiffractiepatroon blijkt hiervan niets (poederdiagram).

Wells (57) merkt op dat de kleur van deze verbindingen verband kan houden met het feit, dat de Ag-atomen in deze structuur geen isotrope maar tetragonale oscillatoren zijn, zoals gepostuleerd moest worden (49) om tot een bevredigende interpretatie van het röntgendiffractiepatroon te komen. Dit verschijnsel hoeft niet noodzakelijk verband te houden met Ag-O-covalentie. Ook in een ionogeen model is het zeer waarschijnlijk dat de vibratie-amplitude van Ag anders is in de richting van de tweetallige as, d.w.z. in de richting van de Ag-ketens, dan loodrecht erop.

II.4 Samenvatting en conclusies.

- 1) De metalen Cu, Ag en Au hebben een cohesieënergie die belangrijk hoger is dan voor andere éénwaardige metalen wordt gevonden.
- 2) De verbindingen van de éénwaardig positieve ionen van Cu, Ag en Au welke in eerste aanleg nog als ionogene verbindingen kunnen worden geklassificeerd (halogeniden, oxidecomplexen) hebben een belangrijk hogere roosterenergie dan de overeenkomstige alkaliverbindingen.
- 3) Voorzover de kristalstructuur van deze verbindingen bekend is, blijkt dat:
 - a) in vele gevallen het coördinatiegetal niet de door de iongrootte bepaalde maximale waarde heeft,
 - b) de Me-X- of Me-O-afstand sterk varieert,
 - c) Me-Me-afstanden voorkomen die niet of zeer weinig langer zijn dan die in de metalen,
 - d) in een aantal gevallen een structuur optreedt die niet met een ionogeen model te verklaren is.

Deze feiten vormen de voornaamste aanwijzingen dat de binding niet van zuiver ionogene aard is, en dat op zijn minst een bijdrage wordt geleverd door een binding van een ander type, en wel voor verschillende verbindingen in

verschillende mate.

Deze niet-ionogene bijdrage is in de literatuur veelal geïdentificeerd met een covalente Me-X- of Me-O-binding. Diverse hybridisatieschema's zijn opgesteld (bijv. (58)). Er bestaan zowel experimentele gegevens die deze opvatting steunen als die ermee in strijd zijn. Wat de beschikbaarheid van electronen betreft is een covalente tweecoördinatie voorstelbaar, een viercoördinatie als in Ag_3AsO_4 ligt minder voor de hand. Wel zouden meer of minder covalente Me-X- of Me-O-bindingen de effectieve positieve lading op het metaalion verminderen, waardoor bij korte Me-Me-afstanden de electrostatische afstoting tussen de metaalionen onderling vermindert.

Anderzijds kan juist in het veelvuldig voorkomen van zeer korte Me-Me-afstanden een aanwijzing worden gezien dat deze bijdrage van dezelfde aard is als de extra bindingsenergie in de metalen zelf. Voor de metalen zelf is deze extra binding geïdentificeerd met van der Waalsbinding.

Een derde mogelijkheid tenslotte is de vorming van covalente Me-Me-bindingen. Dit zouden dan covalente bindingen moeten zijn tussen éénwaardig positieve ionen. Voor een rechte keten van metaalionen komt d-p-hybridisatie in aanmerking. Ook voor de vorming van deze bindingen is de lage aanslagenergie $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9(n)s^1$ en $(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9(n)p^1$ gunstig.

Men zou in beginsel nog aan de mogelijkheid kunnen denken dat, zoals bij het Ni-metaal, een gedeelte van een electron uit de d^{10} -schaal naar de bovenliggende s-schaal wordt aangeslagen, waardoor bij korte Me-Me-afstanden een metallische Me-Me-binding ontstaat, terwijl ook de van der Waalsbinding tussen de $d^{10-\epsilon}$ -ionen nog voldoende groot zou kunnen zijn. Er bestaat echter geen enkele experimentele aanwijzing dat dit bij de verbindingen van Cu, Ag en Au optreedt.

Met de hier besproken gegevens kan een éénduidige keuze tussen de genoemde mogelijkheden niet gemaakt worden. De oorzaak ligt in het feit dat, hoewel een niet-ionogene bijdrage in sommige gevallen wellicht vrij groot is, de verstoring van de ionogene structuur vaak betrekkelijk gering is. Uit het voorkomen van "normale" structuren bij lage kation-anionverhouding blijkt dat noch covalente Me-X- of Me-O-binding, noch enig soort Me-Me-binding in deze klasse verbindingen drijfveren leveren die hun eigen structuurprincipes meebrengen. De kristalstructuur is hier voor het onderzoeken van de aard van de binding een onvoldoende gevoelig criterium.

Litteratuur

- (1) K. Fuchs, Proc.Roy.Soc. 151 585 (1935)
- (2) K. Kambe, Phys.Rev. 99 419 (1955)

- (3) C. Motoc, Studii si cercetari di fizica, 3 anul IX 379 (1958)
- (4) R. Gáspár, Acta Phys. Hung. 3 263 (1954)
- (5) R. Gáspár en B. Molnár, Acta Phys. Hung. 6 119 (1956)
- (6) P. Gombás, Z.Naturforschung 15a 531 (1960)
- (7) P. Gombás, Acta Phys. Hung. 1 301 (1952)
- (8) N.F. Mott, J.Inst.Metals 70 269 (1944)
- (9) N.F. Mott, Phil.Mag. Ser.7, 44 187 (1953)
- (10) J. Friedel, Proc.Phys. Soc. B65 769 (1952)
- (11) M. Ackerman, J. Drowart en F.E. Stafford, J.Chem.Phys. 33 1784 (1960)
- (12) M.E. Dyatkina en Ya.K. Syrkin, Russ.J. of Inorg.Chem. 5 808 (1969)
- (13) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell U.P. 1940
- (14) D.F.C. Morris en L.H. Ahrens, J.Inorg.Nucl.Chem. 3 263 (1956)
- (15) M.F.C. Ladd en W.H. Lee, Trans.Far.Soc. 54 34 (1958)
- (16) A.E. van Arkel, Moleculen en Kristallen, van Stockun, 1^{ste} druk
's-Gravenhage 1961, pag. 192
- (17) E. Zintl en W. Morawietz, Z.anorg.allg.Chemie 236 372 (1938)
- (18) E. Zintl en W. Morawietz, Z.anorg.allg. Chemie 245 20 (1940)
- (19) R. Scholder, Angew.Chem. 70 583 (1957)
- (20) A. Hessaby en P. Souchay, Bull.soc.chim. France 1953 606
- (21) Strukturbericht 3 392
- (22) J.D. Stroupe, J.Am.Chem.Soc. 71 569 (1949)
- (23) W. Dannhauser en P.A. Vaughan, J.Am.Chem.Soc. 77 896 (1955)
- (24) S.S. Kabalkina et al., Dokl.Akad.Nauk..S.S.S.R. 152 853 (1963)
- (25) R. Juza en H. Hahn, Z.anorg.allg.Chemie 239 282 (1938)
- (26) K. Herrmann en W. Ilge, Z.Krist. 80 402 (1931)
- (27) R.W.G. Wyckoff, J.Am.Chem.Soc. 44 1994 (1922)
- (28) J. Donohue en W. Shand Jr, J.Am.Chem.Soc. 69 222 (1947)
- (29) H. Bräkken en L. Harang, Z.Krist. 75 538 (1930)
- (30) K. Herrmann en W. Ilge, Z.Krist. 75 41 (1930)
- (31) N. Schrewelius, Z.anorg.allg.Chemie 238 241 (1938)
- (32) R.W.G. Wyckoff, Z.Krist. 62 529 (1925)
- (33) R.W.G. Wyckoff, Am.J.Sci. 10 107 (1925)
- (34) L. Helmholtz, J.Chem.Phys. 4 316 (1936)
- (35) J. Donohue en L. Helmholtz, J.Am.Chem.Soc. 66 295 (1944)
- (36) A. Byström en L. Evers, Acta Chem. Scand. 4 613 (1950)
- (37) D. Britton en J.D. Dunitz, Acta Cryst. 19 662 (1965)
- (38) R.B. Corey en R.W.G. Wyckoff, Z.Krist. A87 264 (1934)
- (39) G.E. Coates en C. Parkin, J.Inorg.Nucl.Chem. 22 59 (1961)

- (40) P.W.R. Corfield en H.M.M. Shearer, *Acta Cryst.* 20 502 (1966)
- (41) K.S. Pitzer en J.H. Hildebrand, *J.Am.Chem.Soc.* 63 2472 (1941)
- (42) Th. Moeller, *Inorganic Chemistry*, Wiley Sons, New York page 832
- (43) L. Brillouin, *Phys.Rev.* 54 916 (1938)
- (44) L.E. Orgel, *J.Chem.Soc.* 4186 (1958)
- (45) T. Suzuki, *J.Phys.Soc.Japan* 16 501 (1961)
- (46) T.P. Das en H. Hahn, *Solid State Physics*, Ed. Seitz en Turnbull Supplement 1, pag. 180
- (47) T.D. Schulz, Techn.Rep.no. 9, Solid State and Molecular Theory Group M.I.T.
- (48) L.E. Orgel, *J.Phys.Chem.Solids* 7 276 (1958)
- (49) L. Helmholtz en R. Levine, *J.Am.Chem.Soc.* 64 354 (1942)
- (50) K. Schubert, *Z.Metallw.* 39 80 (1948)
- (51) J.P. Dahl en A.C. Switendick, *J.Phys.Chem.Solids* 27 931 (1966)
- (52) E. Steger en W. Schmidt, *Ber.Bunsenges.Physik.Chem.* 68 102 (1964)
- (53) J.V. Pustinger Jr, W.T. Cave en M.L. Nielsen, *Spectrochim. Acta* 11 909 (1959)
- (54) E.D. Bergmann, U.Z. Littauer en S. Pinchas, *J.Chem.Soc.(London)* 847 (1952)
- (55) D.E.C. Corbridge en E.J. Lowe, *J.Chem.Soc. (London)* 493 (1954)
- (56) R. Blackstone, ongepubliceerd (1960)
- (57) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford at the Clarendon Press, 2^{de} druk, 1950, pag. 216
- (58) B. Dickens, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 28 2793 (1966)
- (59) E.H.P. Cordfunke en W. Ouweltjes, *Rec.Trav.Chim.Pays Bas* 86 93 (1967)

HOOFDSTUK III

Het electricch geleidingsvermogen van niet-metallische vaste stoffen.

Zoals in de inleiding werd gezegd is met dit onderzoek getracht met behulp van metingen van de electriche weerstand een inzicht te krijgen in het karakter van de chemische binding in een aantal zilveroxidecomplexen. In het bijzonder luidde de vraag, of de veronderstelling, dat in een aantal van deze zilveroxidecomplexen een binding tussen de zilveratomen onderling een bijdrage levert tot de roosterenergie, wordt gesteund door het electricch geleidingsvermogen van deze verbindingen.

Voordat deze vraag kan worden beantwoord, dient eerst te worden nagegaan, of en in hoeverre een gecompliceerde grootheid als het electricch geleidingsvermogen wordt bepaald of beïnvloed door de aard van de chemische binding tussen de atomen in de vaste stof. Ook indien dit eerste punt positief kan worden beantwoord, blijft nog als tweede punt de vraag, of deze invloed specifiek is voor de aard van de binding.

Deze vraag is om verschillende redenen niet eenvoudig te beantwoorden.

Ten eerste, wanneer men een uitspraak doet over de aard van de chemische binding in een bepaalde verbinding, baseert men deze bij voorkeur op de mate van overeenstemming, tussen de voor deze verbinding op grond van een model berekende en de waargenomen fysische eigenschappen. Niet steeds zijn echter fysische eigenschappen kwantitatief te berekenen; meestal zal men met een kwalitatieve voorspelling genoegen moeten nemen. Tevens is lang niet iedere eigenschap gevoelig voor het bindingsmodel. Een voorbeeld hiervan is de kristalstructuur.

Ten tweede is het electricch geleidingsvermogen een gecompliceerde eigenschap. Het geleidingsvermogen wordt bepaald door het product van ladingsdragerconcentratie en -beweeglijkheid. In niet-metallische geleiders hangt de ladingsdragerconcentratie ongetwijfeld samen met de electronenverdeling, dus met de aard en de sterkte van de chemische binding, maar tevens met allerlei andere factoren die met de chemische binding slechts zijdelings of in ieder geval op bijzonder gecompliceerde wijze samenhangen. Dit zijn factoren als chemische en fysische zuiverheid, waarbij onder fysische onzuiverheden moeten worden verstaan roosterfouten, die niet in thermodynamisch evenwicht zijn met het kristalrooster. Hieronder vallen alle andere dan puntdefecten. Ook de beweeglijkheid van de ladingsdragers is een samengestelde grootheid.

In ionengeleiders is de beweeglijkheid afhankelijk van de sprongwaarschijnlijkheid van een ion. Deze wordt bepaald door de trillingsfrequentie en

de activeringsenergie voor de sprong. Deze activeringsenergie hangt samen met de grootte en de elasticiteit van het gat, waardoor de sprong wordt gemaakt. Dit maakt, dat zonder twijfel een verband bestaat tussen deze activeringsenergie en de chemische binding in het rooster, maar alweer op een moeilijk kwantitatief uit te drukken wijze.

In electronengeleiders wordt de beweeglijkheid van het electron bepaald door zijn effectieve massa, zijn thermische snelheid en zijn vrije weglengte. De vrije weglengte is bepaald door allerlei strooicentra, zoals roostertrillingen, geladen en neutrale onzuiverheden. De effectieve massa van het electron hangt samen met de toestandsdichtheid in de geleidingsband of, in andere termen, met de mate van overlap van de golffuncties van de atomen. De thermische snelheid is in vele gevallen wel, maar in metalen echter vrijwel niet afhankelijk van de temperatuur.

Een sterk vereenvoudigd beeld is het volgende:

Een vaste stof bezit een elektrisch geleidingsvermogen indien een aantal van zijn electronen in een uitwendig elektrisch veld versneld kunnen worden. Wanneer en in welke mate is dit het geval? In een kristal bevinden de electronen zich in een periodiek potentiaalveld. De oplossingen van de Schrödinger-vergelijking met een periodieke potentiële energiefunctie zijn Blochfuncties:

$$\psi(\vec{r}) = \exp i(\vec{k}\vec{r}) \cdot u(\vec{r}),$$
 waarin $u(\vec{r})$ de periodiciteit van het potentiaalveld heeft, die nauw met de periodiciteit van het kristalrooster samenhangt. In een dergelijk periodiek potentiaalveld blijkt de energie van het electron niet langer een continue functie van zijn golfvector \vec{k} te zijn, zoals bij een vrij deeltje, doch te zijn verdeeld in banden, die van elkaar gescheiden zijn door een verboden zone of "band gap". In het driedimensionale geval kunnen deze banden voor verschillende richtingen elkaar raken of overlappen. Naarmate de periodieke perturbatie van de potentiële energie sterker is en de periodiciteitsafstand groter, afhankelijk ook van de vorm van de potentiaal in de cel (1), wordt de verboden zone breder en worden de toegestane energiebanden smaller of reduceren zelfs tot de enkelvoudige energieniveaus, zoals voor een deeltje in een enkel potentiaalminimum. In dit collectieve electronmodel ontstaat als het ware vanzelf het onderscheid tussen geleiders en nietgeleiders (2). Bij geleiders kunnen de electronen een andere dichtbijliggende energietoestand bezetten en dus door een elektrisch veld worden versneld. Dit is slechts het geval, indien een band hetzij niet volledig is bezet, hetzij de eerstvolgende hoger gelegen band overlapt of raakt. Stoffen in een toestand waarin de energiebanden geheel bezet of geheel onbezet zijn zijn isolatoren. Een extra electron, op de een of andere wijze aan een dergelijke verbinding toegevoegd, zal een golffunctie hebben die zich uitstrekt over het gehele

kristalrooster. Het heeft een plaats in de geleidingsband, het zal in een elektrisch veld wel versneld kunnen worden en draagt aldus bij tot de elektrische geleiding. Het onderscheid tussen metallische geleiders enerzijds en halfgeleiders en isolatoren anderzijds is gebaseerd op het feit, dat in de eerstgenoemde groep altijd een aantal electronen versneld kunnen worden door een elektrisch veld omdat er altijd gedeeltelijk gevulde electronenbanden bestaan, terwijl bij de tweede groep een zekere hoeveelheid energie nodig is om geleidingsvermogen te induceren (halfgeleiders). Dat deze elementaire theorie niet alle waarnemingen kan verklaren blijkt onder meer uit het gedrag van de oxiden van de overgangsmetalen (3).

In absolute zin zouden alleen die vaste verbindingen als isolatoren kunnen worden beschouwd, waarbij de golffuncties zich niet over het gehele kristal uitstrekken doch gelocaliseerd zijn op elk atoom of molecule afzonderlijk, zonder enige overlap op buuratomen of -moleculen. Men zou hiertoe wellicht de van der Waalskristallen kunnen rekenen, evenals ionenkristallen in de eenvoudigst mogelijke modelvoorstelling: al dan niet harde, geladen bollen in een ideale kristallografische rangschikking. In werkelijkheid is echter de enige zinvolle indeling die in metallische geleiders en halfgeleiders.

Metalen en de meeste legeringen en intermetallische verbindingen zijn metallische geleiders, hoewel ook hier halfgeleiders schijnen voor te komen, zoals bijvoorbeeld in het systeem Ba-Au, Na-Pt (4), en bij de verbinding Mg_2Sn (5). De meeste verbindingen tussen niet-metalen onderling en tussen metalen en niet-metalen zijn halfgeleiders, noewel in het bijzonder bij vele sulfiden en telluriden, maar ook bij oxiden van overgangsmetalen, metallisch geleidingsvermogen en in bepaalde gevallen supergeleiding is gevonden (1). Met name Mott heeft zich in een aantal publicaties (6),(7),(8) bezig gehouden met de theoretische vraag, onder welke condities men in een niet-metaal metallisch geleidingsvermogen kan verwachten. Een voorwaarde, noodzakelijk maar niet voldoende, is, dat van de valentieëlectronen in de buitenste schillen niet alle voor de chemische binding worden gebruikt, zodat het atoom een gedeeltelijk met electronen bezette buitenste schil overhoudt. Door allerlei factoren kunnen blijkbaar toch verbindingen, die metallisch geleidingsvermogen zouden moeten hebben, halfgeleiders zijn (3).

Zoals reeds volgt uit elementaire beschouwingen over de beweging van een electron in een periodieke potentiaal, worden de toegestane energiebanden smaller en raken verder van elkaar gescheiden naarmate de potentiaalputten en -pieken meer geprononceerd zijn. Het effect van covalente binding, waarbij de valentieëlectronen meer over de ruimte zijn uitgesmeerd

dan bij ionogene binding, is vooral het afvlakken van deze periodieke potentiaal. Toenemend ionenkarakter daarentegen leidt tot een verhoging van de activeringsenergie en verlaging van de beweeglijkheid van de ladingsdragers (9), (10). De mate van ioniciteit van een chemische verbinding kan semi-kwantitatief bijvoorbeeld worden uitgedrukt met behulp van het electronegativiteitsverschil van de samenstellende elementen (11), (12). Men vindt dan inderdaad bevestigd, dat met toenemend electronegativiteitsverschil Δx de activeringsenergie ΔE_e voor aanslag van de electronen naar de geleidingsband toeneemt en de ladingsdragerbeweeglijkheid μ afneemt. Dit wordt geïllustreerd in onderstaande tabel, ontleend aan Mooser en Pearson (13). Zie ook (14).

	Sn	InSb	CdTe	AgJ
Δx	-	0,2	0,6	0,8
ΔE_e (eV)	0,08	0,22	1,5	2,8
μ_n cm ² (V.sec) ⁻¹	3000	65000	300	30
μ_p cm ² (V.sec) ⁻¹	-	1000	100	-

(μ_n is de electronenbeweeglijkheid, μ_p de defectelectronenbeweeglijkheid (hole mobility)).

Bij uitgesproken ionenkristallen als NaCl, waarvoor het electronegativiteitsverschil Δx ongeveer 2 is, is de activeringsenergie ΔE_e zo hoog geworden, van de orde van grootte van 10 eV, en de beweeglijkheid van de ladingsdragers zo laag dat bij niet zeer hoge temperatuur het electronengeleidingsvermogen verwaarloosbaar is. Er treedt echter nog een ander verschijnsel op.

Een kristal dat bij een bepaalde temperatuur in thermodynamisch evenwicht is bevat een zekere concentratie aan defecten, en wel in hoofdzaak die welke een relatief lage vormingswarmte hebben en die een grote bijdrage tot de entropie leveren: puntdefecten, t.w. vacatures en interstitiële atomen of interstitiële ionen.

In het geval van de ionogene binding, waarbij men de valentieëlectronen op de anionen gelocaliseerd kan denken, blijken ook deze puntdefecten een elektrische lading te dragen. Terwille van de elektrische neutraliteit dient dan ook een even grote hoeveelheid positieve als negatieve lading bij deze defecten betrokken te zijn. Men heeft in ionogene kristallen dus altijd met defectparen te maken.

In beginsel kunnen de volgende typen intrinsieke puntdefecten worden aangetroffen:

- 1) Frenkel defecten, kationen op tussenroosterplaatsen en kationvacatures

of anionen op tussenroosterplaatsen en anionvacatures,

- 2) Schottky defecten, kation- en anionvacatures,
- 3) anti-Schottky defecten, kationen en anionen op tussenroosterplaatsen,
- 4) antistructuur, kationen op anionplaatsen en omgekeerd.

Naar men kan verwachten zijn de beide laatste typen defecten in de meeste ionenkristallen energetisch zeer onvoordelig, zodat daar alleen met Frenkel en Schottky defecten rekening gehouden zal moeten worden.

Van deze puntdefecten kan men al a priori zeggen dat ze niet aan een vaste plaats in het rooster zijn gebonden. In een elektrisch veld wordt de sprongkans van een positief defect met het veld mee groter dan tegen het veld in, voor een negatief defect wordt de sprongkans tegen het veld in groter dan met het veld mee, zodat een netto ladingstransport ontstaat. Ook bij metalen en covalente kristallen hebben vacatures een effectieve elektrische lading. Deze wordt echter door de geleidingsselectronen afgeschermd.

Op de vorming van defectparen kunnen quasi-chemische reactievergelijkingen worden toegepast. Zo is deze bijvoorbeeld voor de vorming van een Schottky defect in een verbinding MX (éénwaardige ionen M en X)



waarin V_M' een kationvacature voorstelt, effectief negatief geladen, en V_X^* een anionvacature, effectief positief geladen. "Niets" representeert het kristalrooster zonder vacatures, of, zo men wil, de som van alle mogelijke plaatsen voor kation- en anionvacatures.

Op deze reactievergelijkingen kan men de wet van de chemische massa-werking toepassen:

$$V_M' \cdot V_X^* = K, \text{ de concentratie van "niets" verandert niet.}$$

Wegens de conditie van elektrische neutraliteit is $V_M' = V_X^*$. De vorming van een defectpaar gaat gepaard met een verandering in vrije enthalpie ΔG . De evenwichtsconcentratie aan defectparen wordt bepaald door de conditie van een minimale vrije enthalpie. Hieruit volgt dus:

$$V_M' \cdot V_X^* = C \exp(-\Delta H/RT) \text{ en dus}$$

$$V_M' = V_X^* = \sqrt{C} \exp(-\Delta H/2RT),$$

waarin de preëxponentiële constante C de verandering in thermische entropie van het kristal bij de vorming van het defectpaar bevat, en waarin ΔH de vormingsenthalpie van een defectpaar is. Voor een Frenkelpaar of enig ander defectpaar gelden soortgelijke uitdrukkingen. Deze uitdrukkingen zijn geheel analoog aan die welke de concentratie van ladingsdragers in intrinsieke halfgeleiders beschrijven.

De defectconcentratie wordt dus voor een belangrijk gedeelte bepaald

door de vormingswarmte van het defectpaar. De vormingswarmte van een defectpaar is wel afhankelijk van de roosterenergie, doch wordt in belangrijke mate mede bepaald door de energieveranderingen die veroorzaakt worden door polarisatie van de omgeving van het defect. Hoewel men dus niet geheel zonder voorbehoud kan zeggen, dat de defectconcentratie lager is naarmate de roosterenergie hoger is, zal men een dergelijke tendens zeker moeten verwachten in een reeks als NaF - MgO - ScN.

Bij die overwegend heteropolaire verbindingen, bij welke de activeringsenergie voor de vorming van een puntdefectpaar en die voor de verplaatsing van een puntdefect kleiner is dan die voor de aanslag van een electron naar de geleidingsband, kan men ionengeleiding verwachten. Deze maskeert in normale gevallen de electronengeleiding. Slaagt men erin de ionengeleiding te onderdrukken, bijvoorbeeld door een electrodereactie te verhinderen, dan is men vaak in staat om het electronengeleidingsvermogen apart waar te nemen (bijvoorbeeld voor Ag_2S , zie (15)).

Dit beeld dient op een aantal punten te worden aangevuld. Daarvan is het meest belangrijke de chemische zuiverheid. In een overwegend heteropolair kristal kan een geringe concentratie van een substitutioneel opgeloste verbinding met ionen van een andere valentie eenzelfde concentratie aan vacatures creëren. Zo creëert een tweewaardig kation in een verbinding met een éénwaardig kation een concentratie aan kationvacatures die groter kan zijn dan de intrinsieke concentratie aan kationvacatures. In het geval dat de kationvacature in dit rooster het meest beweeglijke negatieve puntdefect is heeft men door toevoeging van de verontreiniging een ladingsdragerconcentratie gekregen, die bij de meeste temperaturen hoger is dan de intrinsieke ladingsdragerconcentratie en die bovendien onafhankelijk is van de temperatuur. Afwijkingen van de stoichiometrie, die bijvoorbeeld op kunnen treden wanneer een ion in twee verschillende oxidatietoestanden voorkomt, kunnen op analoge wijze de defectconcentratie in het rooster vergroten. In meer covalente kristallen fungeert een atoom met groter of kleiner aantal valentieëlectronen als donor respectievelijk als acceptor van electronen. Deze atomen hebben gelocaliseerde energieniveaus in de verboden zone, zodat de aanslagenergie van een electron uit een bezet donorniveau naar de geleidingsband of uit de valentieband naar een leeg acceptorniveau veel geringer is dan de breedte van de verboden zone zelf. Daar deze onzuiverheden zelden afwezig zijn zullen ook zelden de intrinsieke halfgeleidereigenschappen van een verbinding naar voren komen bij andere dan relatief hoge temperaturen.

Hoewel deze beschouwing zonder twijfel een uiterst vereenvoudigde samenvatting van een in details bijzonder gecompliceerd probleem is, verschaft hij twee punten die als basis genomen zijn voor het hier beschreven onderzoek. Deze punten zijn de volgende:

- 1) Overwegend ionengeleiding vindt men in het algemeen slechts bij kristallen met overwegend heteropolaire binding.
- 2) De met overlap en covalente binding gepaard gaande delocalisatie van de valentieëlectronen leidt ertoe, dat
 - a) de puntdefecten als zelfstandigheid geen elektrische lading meer bezitten en derhalve door een elektrisch veld niet meer worden versneld. Het ionengeleidingsvermogen verdwijnt.
 - b) de verboden zone kleiner wordt en de toegestane energiebanden breder worden.

De beide laatstgenoemde factoren bevorderen het intrinsieke electronengeleidingsvermogen.

Het leek mogelijk om op basis van het bovenstaande een inzicht te krijgen in de aard van de chemische binding in een aantal zilveroxidecomplexen door meting van hun elektrisch geleidingsvermogen. Het zou daarbij in de eerste plaats zinvol zijn de aard van de ladingsdragers, ionen of electronen, eventueel defectelectronen, en, bij gemengde geleiding, het aandeel van elk van deze typen ladingsdragers te bepalen. Ten tweede zou het nuttig zijn de grootte van het geleidingsvermogen en de grootte van de activeringsenergie te kennen, zo mogelijk die voor de vorming en die voor de verplaatsing van de ladingsdragers gescheiden. Ten derde leek enig inzicht in de invloed van onzuiverheden op het geleidingsvermogen gewenst. In de eerste plaats om een juist idee te krijgen of en in hoeverre de gemeten eigenschappen als specifiek voor de zuivere verbindingen te beschouwen zijn. In de tweede plaats om een beter inzicht in de aard van de ladingsdragers te krijgen.

Een absolute, kwantitatieve uitspraak over de mate van ioniciteit en covalentie kan men met behulp van deze punten niet doen op grond van meetresultaten aan één enkele verbinding. Wel lijkt het mogelijk om voor een reeks niet al te verschillende verbindingen tot een uitspraak te komen over de relatieve importantie van de heteropolaire en covalente binding en mogelijk ook kation-kationbinding.

Litteratuur

- (1) F. Hulliger en E. Mooser, Progress in Solid state Chemistry, Vol. 2 330 (1965).
- (2) A.H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 133 450 (1931).
- (3) D. Adler in Solid State Physics, deel 21 (1968) pag. 1 uitgegeven door F. Seitz, D. Turnbull en H. Ehrenreich Academic Press, New York.
- (4) I.L. Sokol'skaya, Soviet Phys.Tech.Phys. 2 108 (1957).
- (5) W.D. Robertson en H.H. Uhlig, Trans.Amer.Inst.Min.Met.Eng. 180 345 (1949).
- (6) N.F. Mott, Proc.Phys.Soc. 62 416 (1949).
- (7) N.F. Mott, Nuovo Cim.Suppl. 7 318 (1958).
- (8) N.F. Mott, Phil.Mag. 6 287 (1961).
- (9) H. Welker, Z.f.Naturf. 7a 744 (1952), 8a 248 (1953).
- (10) B. Seraphin, Z.f.Naturf. 9a 450 (1954).
- (11) L. Pauling, J.Am.Chem.Soc. 54 3570 (1932).
- (12) R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 2 782 (1934), 3 573 (1935).
- (13) E. Mooser en W.B. Pearson, J.Electronics 1 629 (1956).
- (14) F.W. Hooge, Z.Phys.Chem. Neue Folge, 24 275 (1960).
- (15) M.H. Hebb, J.Chem.Phys. 20 185 (1952).

Algemene referenties:

- N.F. Mott en R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford at the Clarendon Press, 2nd ed. 1957.
- A.J. Dekker, Solid State Physics, MacMillan & Co Ltd, London 1958.
- F.A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1964.

HOOFDSTUK IV

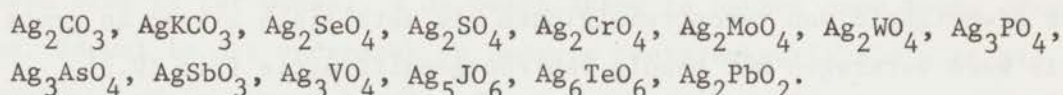
Experimenteel gedeelte

IV.1 Bereiding van de onderzochte verbindingen.

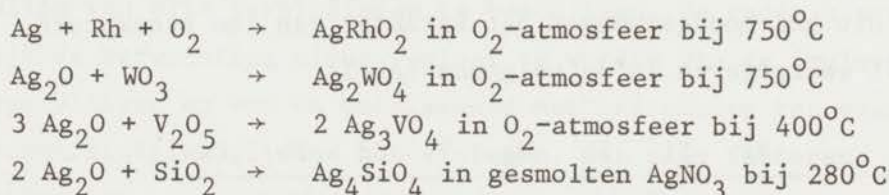
IV.1.1. Zuivere verbindingen.

Van vele zilveroxidecomplexen is de bereiding in de litteratuur beschreven (1). In de meeste gevallen is de bereiding zeer eenvoudig. De bereidingen vallen in de volgende drie klassen:

a) Precipitatie van de zilververbinding door toevoeging van een waterige oplossing van de overeenkomstige alkali- of ammoniumverbinding aan een overmaat verdunde AgNO_3 -oplossing (in zwak ammoniakaal milieu). Op deze wijze werden bereid:



b) Reactie in vaste toestand:



In al deze gevallen werden fijngepoederde componenten vóór het verhitten in de juiste verhouding gemengd en tot een tablet geperst.

c) Uitwisselingsreacties:

AgBiO_3 door reactie van vast KBiO_3 met waterige AgNO_3 -oplossing.

Ag_2MoO_4 door reactie van vast MoO_3 met gesmolten AgNO_3 .

Ag_4SiO_4 door reactie van vast Ca_2SiO_4 met gesmolten AgNO_3 .

Waar mogelijk werden als uitgangsstoffen chemicaliën pro analysi gebruikt zonder verdere zuivering.

IV.1.2. Mengkristallen en verbindingen met aliovalente onzuiverheden.

Mengkristallen met samenstelling $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$ ($0 < x < 1$) werden bereid door reactie in O_2 -atmosfeer bij 750°C van een tot tablet geperst mengsel van Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 .

De homogeniteit van de resulterende verbinding werd gecontroleerd met behulp van röntgendiffractie. De mengkristallen bleken aan de wet van Végard te voldoen: de roosterconstante van het reactieproduct van x mol Ag_3PO_4 en $(1-x)$ mol Ag_3AsO_4 was $a_0(1) + (1-x)(a_0(2) - a_0(1))$ waarin $a_0(1)$ de roosterconstante van Ag_3PO_4 en $a_0(2)$ die van Ag_3AsO_4 is.

De bereiding van preparaten van Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 , die kleine hoeveelheden Ag_2SO_4 of $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, respectievelijk Ag_2SeO_4 of $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ bevatten,

werd eveneens uitgevoerd door het tot een tablet geperste reactiemengsel in O_2 -atmosfeer bij temperaturen tussen 460 en $520^{\circ}C$ te verhitten.

Ter voorkoming van fotolyse werden alle bereidingen in donker uitgevoerd.

IV.2 Chemische analyse.

Daar alle onderzochte verbindingen reeds bekend waren en bereid werden volgens een eenvoudige en beproefde methode, was het voornaamste doel van de chemische analyse een controle op de identiteit. Vrijwel steeds werd volstaan met een electrogravimetriscche zilverbepaling uit ammonia of cyanideoplossing (2). De uitkomsten beantwoordden in de meeste gevallen aan het gestelde doel. Slechts een enkele verbinding, in het bijzonder Ag_3VO_4 , gaf enige praktische moeilijkheden. Een tweede controle op de identiteit van de verbinding en op de afwezigheid van verontreinigingen als metallisch zilver in grote concentratie werd verkregen met behulp van röntgendiffractie (zie IV.3)

Aan een klein aantal preparaten kon een spectroscopische analyse worden verricht. Dit had noodgedwongen het karakter van een steekproef. Het resultaat wordt weergegeven in de volgende tabel:

verontreiniging	Bi	Si	Sb	Mg	V	Cd	Fe	Cu
preparaat								
Ag_3PO_4		+		+				
Ag_3AsO_4	+	+	+	+	+		+	+
$Ag_3PO_4 + 0,1\% Cd_3(PO_4)_2$		+		+		++		+
$Ag_3PO_4 + 0,5\% Cd_3(PO_4)_2$		+		+		++		+

Bij de met Cd verontreinigde preparaten werd inderdaad een grote hoeveelheid Cd gevonden (++) . De met + aangeduide concentraties zijn van de orde van 10 p.p.m. Tweewaardige verontreinigingen als Ca, Ba en Zn zijn in beginsel met deze methode goed aantoonbaar doch werden hier niet gevonden.

Over de invloed van de aangetoonde verontreinigingen op het electrisch geleidingsvermogen is niets met zekerheid te zeggen. Het resultaat van de analyse wordt hier slechts volledigheidshalve gegeven. Op grond van deze steekproef is aangenomen, dat de onderzochte preparaten in het algemeen niet sterk verontreinigd zijn geweest. De enkele mogelijke uitzonderingen zullen bij de bespreking van de meetresultaten afzonderlijk worden genoemd.

IV.3 Röntgendiffractie.

Van röntgendiffractie werd gebruik gemaakt voor identificatie van verbindingen en voor een aantal controles, waaronder die op:

- afwezigheid van sterke verontreiniging bijvoorbeeld door metallisch zilver, gevormd door fotolyse of thermolyse. Deze controle werd ook uit-

gevoerd voor gesinterde tabletten, vóór zowel als na de elektrische metingen.

- b) volledige omzetting in vaste reactiemengsels.
- c) samenstelling van mengkristallen. Hiervoor werd de roosterconstante gemeten.

In alle gevallen werd uitgegloeid KCl p.a. als standaard preparaat gebruikt. Er werd zorg voor gedragen dat geen reactie van het KCl met de zilververbinding op de preparaatdrager kon optreden. De opnamen werden gemaakt met een quadrupel-de Wolff-Guiniercamera met koperstraling.

IV.4 Het vervaardigen van de meetobjecten voor de elektrische metingen.

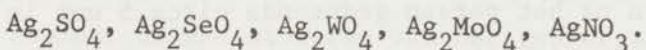
Voor een nauwkeurige meting van de elektrische eigenschappen van een vaste stof is het wenselijk de beschikking te hebben over goede éénkristallen. Hoewel in dit onderzoek de hoogste meetnauwkeurigheid niet als een absoluut vereiste werd beschouwd, werd het toch nuttig geacht over éénkristallen van alle verbindingen te beschikken. De reden hiervoor was voornamelijk de verwachting aldus verlost te worden van de invloeden van de kristaloppervlakken en van de onzekerheid met betrekking tot eventuele ontleding of verontreiniging tijdens het sinteren. Dit zijn factoren, die mogelijk de meting aan een polykristallijn preparaat beïnvloeden, maar die zelf niet op eenvoudige wijze voor meting toegankelijk zijn.

Enige methoden voor het maken van éénkristallen werden geprobeerd. Er werden echter geen kristallen verkregen die geschikt bevonden werden voor elektrische metingen, voornamelijk vanwege hun geringe afmetingen.

De onderzochte methoden waren:

- a) kristallisatie uit de smelt.

Van de onderzochte verbindingen konden echter slechts de hieronder genoemde onder normale condities (onder atmosferische druk in lucht of zuurstof) zonder aantoonbare ontleding worden gesmolten:



De overige verbindingen vertoonden tekenen van ontleding, hetzij in gesmolten toestand (Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 en hun mengkristallen), hetzij reeds bij matige vernitting in zuurstof (Ag_6TeO_6 bij 200°C , Ag_5JO_6 , Ag_4SiO_4 bij 400°C , AgKCO_3 bij 100°C , AgSbO_3 bij 300°C , AgBiO_3 beneden 200°C , Ag_2CO_3 beneden 200°C). Ag_3VO_4 en AgRhO_2 konden niet beneden 900°C worden gesmolten, doch ontleding trad niet op. Daar het onmogelijk bleek om op deze wijze van de meest belangwekkende verbindingen kristallen te maken, is deze methode verder niet onderzocht.

- b) kristallisatie uit oplossing.

Met uitzondering van AgNO_3 zijn alle onderzochte verbindingen in water

weinig oplosbaar. Voor deze gevallen geeft een methode, beschreven door Bunn (3), een enkele maal goede resultaten. De methode bestaat hierin, dat men de twee bekeerglazen die tot de rand gevuld zijn met de oplossingen waaruit de gewenste verbinding neerslaat, in een groot vat plaatst. Dit vult men vervolgens zeer voorzichtig met het oplosmiddel totdat de bekeerglazen juist geheel bedekt zijn. In de rand van de bekeerglazen zetten zich op den duur kristallen van de gewenste verbinding af. Het proces kan enige dagen tot enige weken duren. Ook is het mogelijk de verbindingen op te lossen in ammonia en langzaam de ammoniak uit de oplossing te laten verdampen. Het eerstgenoemde procédé leverde alleen kleine naaldvormige kristallen op, met tweede vrij regelmatig gevormde kristallen, echter slechts van maximaal 1 mm^3 . Beide soorten kristallen bleken zich om praktische redenen slecht te lenen voor de meting van het electrisch geleidingsvermogen.

Als alternatief voor een éénkristal is daarom gekozen een geperst en gesinterd tablet. Een voordeel hiervan is in ieder geval dat men de meeste verbindingen een gelijksoortige behandeling kan geven. Tabletten werden gemaakt in de vorm van cilindrische schijven, 10 mm in diameter, met een dikte variërend van 1,5 tot 3,0 mm, en in de vorm van cilindrische staafjes, 5 mm in diameter en tot ongeveer 6 mm lang. Zij werden geperst in een hardverchromde stalen persmal. In het algemeen bleek een persdruk van ongeveer 5000 kg/cm^2 de beste resultaten te geven. Een lagere druk resulteerde in slecht samenhangende tabletten, een hogere druk gaf tabletten met schotelbarsten. Een bindmiddel werd niet gebruikt.

Door sommige verbindingen, het meest door Ag_3PO_4 en Ag_3VO_4 , werd de persmal tamelijk sterk aangetast. Aan de buitenkant van het tablet vormde zich een donkerbruine of zwarte laag, die vóór de warmtebehandeling zorgvuldig werd verwijderd. Bij andere verbindingen zoals Ag_3AsO_4 , Ag_5JIO_6 en Ag_6TeO_6 was van dit verschijnsel niets te merken.

De volgende verbindingen werden na het persen gedurende circa 5 uur in een zuurstofatmosfeer gesinterd:

Ag_3AsO_4 , Ag_3PO_4	}	bij 500°C
Ag_2SO_4 , Ag_2SeO_4		}
Ag_2WO_4 , Ag_2MoO_4	}	
AgRhO_2 , Ag_3VO_4		

De overige verbindingen werd geen warmtebehandeling gegeven om ontleding te voorkomen.

De schijnbare dichtheid van de gesinterde tabletten, geschat uit hun gewicht en dimensies, lag in het algemeen in het gebied 85 - 95% van de

theoretische dichtheid van de verbinding, voorzover deze bekend was. Met name de tabletten van Ag_3AsO_4 bereikten door het sinteren hoge dichtheden (>90% van de theoretische waarde). Voor ongesinterde tabletten was dit 65 - 75% van de theoretische waarde.

Voor de elektrische metingen moesten de tabletten van elektroden worden voorzien. Verschillende methoden om elektrische contacten op de tabletten aan te brengen zijn beproefd. Bij kamertemperatuur zeer geschikt, doch onbruikbaar bij hoge temperatuur bleken In-amalgaan en grafiet. De beste resultaten, zowel voor hoge als lage temperatuur gaf "Leitsilber" (handelsmerk Degussa), een zilververf, die met een penseel werd opgebracht, gedroogd en, indien mogelijk, bij ongeveer 500°C werd ingebrand. Bij niet sinterbare tabletten werd het Leitsilber alleen gedroogd, wat echter eveneens zeer behoorlijke resultaten gaf. In een aantal gevallen zijn de contacten gecontroleerd door hun I-V-karakteristiek met een kathodestraaloscilloscoop bij een frequentie van enkele kHz zichtbaar te maken. Op een enkele uitzondering na bleken zich geen sperlagen te vormen.

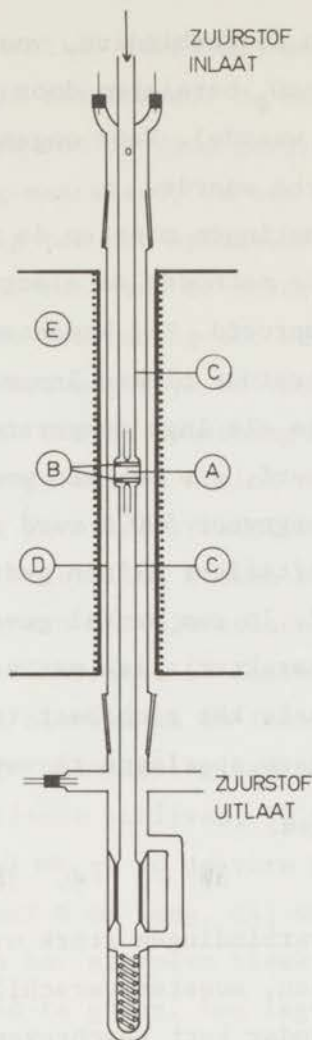
IV.5 Elektrische metingen.

IV.5.1. Weerstand.

Daar de onderzochte verbindingen sterk uiteenlopende soortelijke weerstanden bleken te hebben, moesten verschillende meetmethoden worden gebruikt. Zij worden hieronder kort beschreven.

a) Brug van Wheatstone (wisselstroom).

Voor de verbindingen met een hoge soortelijke weerstand werd een brugschakeling gebruikt. Figuur IV.1 toont schematisch de wijze, waarop het tablet in de meetopstelling was gemonteerd: Het tablet (A), waarvan de vlakke kanten van Leitsilber waren voorzien, werd tussen twee platina elektroden (B), die gemonteerd waren op gecentreerde, verend opgestelde, dikwandige buizen van kwartsglas (C), in een buis van kwartsglas (D) genouden. Om vastsinteren van het tablet aan de Pt-elektroden te voorkomen werden tussen het tablet en de platinaelektroden gepolijste tussenplaatjes van zilver gebruikt. Aan de beide platinaelektroden was een draad van Pt en een van Pt-10%Rh vastgelast voor de temperatuurmeting. De Pt-draden dienden tevens als stroomgeleiders bij de weerstandsmeting. Dit apparaat bevond zich in een buisoven (E) met een binnenbuis van kanthal. De temperatuur werd geregeld met behulp van een Norfa RN/101ZA temperatuurregelaar van de firma Joens, Düsseldorf. De weerstandsmetingen werden gewoonlijk over temperatuursintervallen van ongeveer 40°C uitgevoerd, om praktische redenen meestal bij dalende temperatuur, nadat vastgesteld was dat het



Figuur IV.1. Cel voor weerstandsmeting en transportgetalmeting aan hoogohmige preparaten.

verschil in resultaat tussen metingen bij stijgende en dalende temperatuur binnen de meetfout viel.

Bij alle metingen werd een langzame zuurstofstroom door de kwartsbuis geleid. Deze werd van te voren achtereenvolgens geleid door geconcentreerd zwavelzuur, over silicagel, KOH en P_2O_5 .

De gebruikte meetbrug was een Philips GM 4249/01 "Philoscope", werkend bij een frequentie van 1000 Hz, met een Pye decadenbank als uitwendige vergelijkingsweerstand. De gemeten weerstanden werden gecorrigeerd voor de weerstand van de leidingen. Deze bedroeg ongeveer 0,6 ohm. Alleen de contactweerstand waren onbekend, doch vergelijking van meetresultaten met die, welke verkregen werden met een compenserende vierpunsmethode, toonde aan, dat deze contactweerstand verwaarloosd konden worden.

De E.M.K. van de thermokoppels werd gemeten met een Pye potentiometer type 7565.

De diameter en de dikte van het tablet werden met een schuifmaat gemeten (+ 0,05 mm).

De nauwkeurigheid van de meting wordt geschat op 5% voor weerstanden groter dan 30 ohm.

b) vierpuntsmethode (gelijkstroom).

Voor tabletten met een weerstand kleiner dan ongeveer 15 ohm werd de brugmethode te onnauwkeurig. In deze gevallen werd een vierpuntsmethode gebruikt. De methode van van der Pauw (4) leende zich hiervoor het beste, omdat aan de geometrie van de monsters geen speciale eisen worden gesteld. Dezelfde tabletten als voor de brugmethode konden worden gebruikt.

Het tablet werd gemonteerd op een vlak plaatje van kwartsglas, waarop vier zilverdraadjes als elektroden en een thermokoppel waren bevestigd. Deze opstelling kon in gecontroleerde atmosfeer in een oven worden gebruikt. De vier zilverelectroden maakten met een lichte veerdruk contact met het cylinderoppervlak van het tablet en de contactplaats werd met een kleine hoeveelheid Leitsilber aangestipt. Op deze manier werden gewoonlijk goede elektrische contacten verkregen, ook bij temperaturen, waarbij de toch al geringe elasticiteit van de zilverdraadjes geheel uitgloeide.

Als stroombron werd een anodebatterij gebruikt. De stroomsterkte werd met een eenvoudige draaispoel-microampèremeter gemeten, het potentiaalverschil tussen de twee spanningselectroden werd gemeten met een bleeker potentiometer type 2165, waarbij een Philips GM 6020 gelijkspanningsbuisvoltmeter als nulindicator werd gebruikt.

De meetprocedure is als volgt:

Laat de vier in een kring tegen het monster geplaatste elektroden zijn genummerd van 1 tot 4. Eerst wordt de stroom door het tablet gevoerd via elektroden 1 en 2. De stroomsterkte wordt constant gemaakt en de spanning over elektroden 3 en 4 wordt gemeten. Dit wordt gedaan met de stroom in beide richtingen. Zo verkrijgt men een weerstand R_1 . Deze procedure wordt herhaald met elektroden 2 en 3 als stroomcontacten en 4 en 1 als spanningscontacten. Men meet zo weerstand R_2 . Dit wordt in het algemeen uitgevoerd voor verschillende waarden van de stroomsterkte, 0,1, 0,2, 0,4 en 1,0mA. De soortelijke weerstand ρ vindt men uit (4):

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \cdot \frac{R_1 + R_2}{2}$$

waarin $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ impliciet wordt gegeven door

$$\frac{(R_1/R_2) - 1}{(R_1/R_2) + 1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp(\ln 2/f)}{2}\right)$$

d is de dikte van het tablet.

Soortelijke weerstanden bij verschillende stroomsterkten gemeten toonden nooit grotere verschillen dan 5%.

IV.5.2 Thermospanning

De meting van de thermospanning diende hoofdzakelijk om het teken van de ladingsdragers te bepalen. Daarom werd volstaan met een tamelijk grove meting. Twee enigszins verschillende methoden werden gebruikt.

a) Het apparaat als beschreven onder IV.5.1a werd gebruikt. De zilver- en platinaelectroden werden zo dun gemaakt als met behoud van de stevigheid mogelijk was. De kwartsbuis werd iets naar één kant van de oven verschoven, zodat het tablet zich in een temperatuurgradiënt bevond. Het potentiaalverschil over de beide platinaelectroden werd gemeten samen met beide temperaturen. Met deze methode is het in ieder geval mogelijk het teken van de thermospanning te bepalen. Met deze opstelling was het echter niet mogelijk om bij één bepaalde temperatuur de thermospanning voor verschillende waarden van het temperatuurverschil tussen de twee eindvlakken van het monster te meten.

b) Een iets betere methode was de volgende: een staafje met een diameter van 5 mm en een lengte van ongeveer 6 mm werd gevat tussen twee zilver-electroden met korte nauw om het staafje sluitende opstaande randen. Eén van de elektroden was voorzien van een klein hulpoventje. Zilver-constantaan thermokoppels van 0,1 mm draaddikte met een geplette hete las werden tussen het staafje en de opstaande randen van de elektroden geklemd. Als preparaathouder werd een variant gebruikt van die voor de vierpuntsweerstandsmeting met gelijkstroom. Bij deze methode is de temperatuurgradiënt over het monster beter bepaald dan bij methode a) het geval is.

De gemeten waarden van de thermospanning moeten als een semikwantitatief gegeven worden beschouwd. De E.M.K. van het koppel zilver-zilververbinding als functie van de temperatuur is niet bekend, zodat het homogene thermoëlectrisch effect niet van het gemeten totale effect kan worden gescheiden. De reproduceerbaarheid van de meting was echter redelijk goed, $\pm 10-15\%$ van het gemeten effect. Aangenomen wordt, dat het waargenomen verloop van de thermospanning als functie van de temperatuur een reëel effect weergeeft, in het bijzonder het omkeren van het teken van de thermospanning, zoals in sommige verbindingen werd gevonden.

IV.5.3 Transportgetallen

Er werd getracht te bepalen, of in de onderzochte verbindingen een gedeelte van de lading door ionen wordt getransporteerd, en zo ja, welk deel en door welke ionen.

Dit werd gedaan door electrolyse van de vaste verbindingen met de methode van Tubandt (5). Dezelfde kwartsapparatuur als beschreven onder

IV.5.1.a werd gebruikt (figuur IV.1). Gewogen tabletten met gepolijste vlakke kanten werden tussen gewogen gepolijste zilverelectroden geëlectrolyseerd en de gewichtsverandering zowel van de tabletten als van de elektroden werd na verloop van tijd bepaald. De hoeveelheid in het circuit getransporteerde lading werd bepaald met een eenvoudige zilvecoulometer, bestaande uit een platina kroes als kathode, een zilveren staaf als anode, van de kathode gescheiden door een poreuze porceleinen kroes. Het electrolyt was een AgNO_3 -oplossing. Het elektrisch circuit bevatte voorts een batterij en een eenvoudige ampèremeter. De stroomsterkte werd in het algemeen op 1,0 - 1,2 mA gedurende 12 - 14 uur constant gehouden, zodat zich ongeveer 50 - 60 mg zilver op de kathode van de coulometer afzette.

Maximale informatie krijgt men uit dit experiment alleen, als men ook bij het vaste electrolyt de "kathoderuimte" en de "anoderuimte" afzonderlijk kan wegen. Dit betekent, dat men een aantal tabletten in serie moet electrolyseren. Twee moeilijkheden echter deden zich bij deze experimenten voor. Ten eerste zette in de vaste electrolyten het zilver zich blijkbaar vaak op de kathode af als lange dunne kristallen, die naar de anode doorgroeiden en zo kortsluiting veroorzaakten. Deze welbekende moeilijkheid bleek hier niet omzeild te kunnen worden, zoals bij AgCl (5) door in de kathoderuimte beschermtabletten van AgJ te gebruiken. Ten tweede konden na metingen boven 300°C tabletten en elektroden niet meer van elkaar worden gescheiden, zodat afzonderlijke meting van anode- en kathodetablet onmogelijk werd. In die gevallen werd niet getracht te onderscheiden tussen kation- en aniontransport en werd slechts één tablet gebruikt, dat na afloop van de meting, indien het niet van de elektroden te scheiden was, werd opgelost in verdunde ammonia. De zilverplaatjes konden daarna wel gewogen worden en zodoende kon toch een eventueel materietransport worden vastgesteld. Ook een microscopisch onderzoek van het electrodeoppervlak bij lage vergroting gaf informatie over materietransport.

Litteratuur

- (1) AgKCO_3 A. de Schulten, Cr. 105 811 (1887).
 Ag_2SO_4 Shêng-Lo Hsieh, Sung-Chíng Liu, Shu-I Yang en
 Su-Li Fu, Wu Ha Ta Hsüeh, Tzu Jan K'ó Hsüeh Hsüeh Pao,
5 128-30 (1959); zie C.A. 54 5312c (1960).

- Ag_2CrO_4 J.R. Howard en G.H. Nancollas, *Trans.Far.Soc.* 53 1449 (1957).
 Ag_2MoO_4 J.M. Kuleshov, *J.Gen.Chem. U.S.S.R.* 21 453-6 (1951).
 Ag_2WO_4 E. Buchholtz, *A.anorg.allg.Chem.* 244 149 (1940).
 AgRhO_2 R. Schenk, *Proc.Intern.Symposium on the Reactivity of Solids* (1952) 151-163.
 Ag_3PO_4 G.P. Baxter en G. Jones, zie Mellor vol. III 24, p.485.
 AgSbO_3 N. Schrewelius, *Z.anorg.allg.Chem.* 238 24 (1938).
 AgBiO_3 R. Scholder en H. Stobbe, *Z.anorg.allg.Chem.* 247 392 (1941).
 Ag_4SiO_4 E. Thilo en F. Wodtcke, *Z.anorg.allg.Chem.* 295 247 (1958).
 Ag_3VO_4 Arthur I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis* 2nd edition, Longmans Green & Co. p. 469 methode van L. Moser en O. Brandl. *Monatsh.* 51 172 (1929).
 Ag_3AsO_4 ibidem, p. 262.
 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ R. Klement en F. Zureda, *Z.anorg.allg.Chem.* 245 229-235 (1940).
 Ag_5JO_6 P. Souchay en A. Hessaby, *Bull.Soc.Chim.France* 1953 599-606.
 Ag_6TeO_6 ibidem.
 Ag_2PbO_2 F. Bullheimer, *Ber.* 31B 1287 (1898).
 (2) Arthur I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Green & Co.
 (3) C.W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford at the Clarendon Press p.23 (methode van L.M. Clark).
 (4) L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* 13 1 (1958).
 (5) C. Tubandt en S. Eggert, *Z.anorg.allg.Chem.* 110 196 (1920).
 C. Tubandt, ibidem 115 105 (1921).

HOOFDSTUK V

Meetresultaten

Het elektrisch geleidingsvermogen van een materiaal is het product van het aantal ladingsdragers per volumeëenheid (n), hun lading (e) en hun beweeglijkheid (μ):

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

Voor kristallijne materialen met een belangrijk ionogeen aandeel in de chemische binding, waartoe zoals aangenomen wordt de hier onderzochte verbindingen behoren, wordt de concentratie van de ladingsdragers en vaak tevens hun beweeglijkheid tenminste voor een deel bepaald door thermisch geactiveerde processen. Daardoor voldoet het geleidingsvermogen als functie van de temperatuur aan de Arrheniusvergelijking

$$\sigma(T) = F(T)e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2)$$

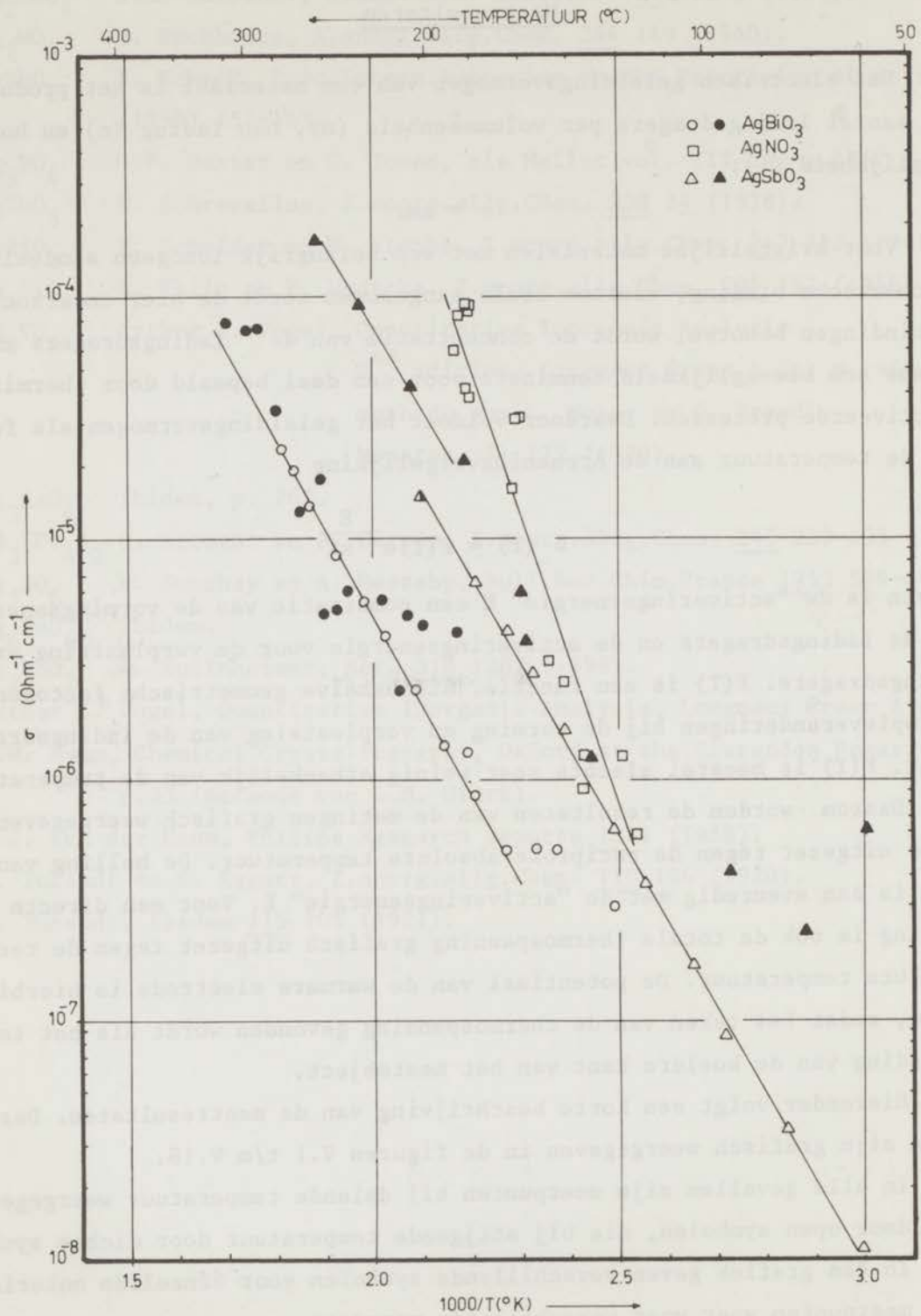
Hierin is de "activeringsenergie" E een combinatie van de vormingsenergie¹⁾ van de ladingsdragers en de activeringsenergie voor de verplaatsing van de ladingsdragers. $F(T)$ is een functie, die behalve geometrische factoren de entropieveranderingen bij de vorming en verplaatsing van de ladingsdragers bevat. $F(T)$ is meestal slechts zeer weinig afhankelijk van de temperatuur.

Daarom worden de resultaten van de metingen grafisch weergegeven als $\log \sigma$ uitgezet tegen de reciproke absolute temperatuur. De helling van de lijn is dan evenredig met de "activeringsenergie" E . Voor een directe vergelijking is ook de totale thermospanning grafisch uitgezet tegen de reciproke absolute temperatuur. De potentiaal van de warmere electrode is hierbij nul gesteld, zodat het teken van de thermospanning gevonden wordt als het teken van de lading van de koelere kant van het meetobject.

Hieronder volgt een korte beschrijving van de meetresultaten. Deze resultaten zijn grafisch weergegeven in de figuren V.1 t/m V.18.

N.B. In alle gevallen zijn meetpunten bij dalende temperatuur weergegeven door open symbolen, die bij stijgende temperatuur door dichte symbolen. In één grafiek geven verschillende symbolen voor éénzelfde materiaal meetpunten weer voor verschillende monsters.

1) Correcter vormingsenthalpie. In eerste benadering echter kunnen volume-effecten worden verwaarloosd.



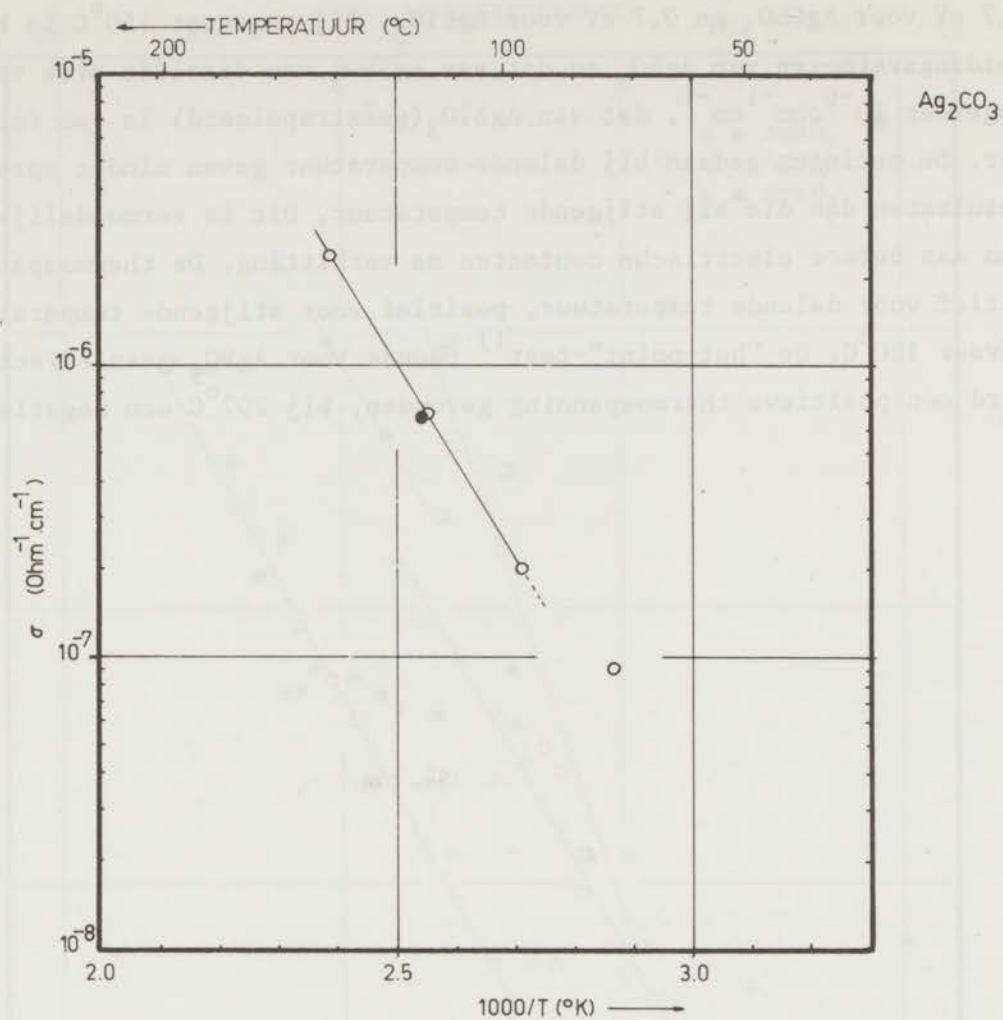
Figuur V.1 Het geleidingsvermogen van AgNO₃, AgSbO₃ en AgBiO₃.

V.1 Het geleidingsvermogen van AgNO_3 , AgSbO_3 en AgBiO_3 .

Uit de helling van de rechte lijn volgt voor E: 1,3 eV voor AgNO_3 , 0,7 eV voor AgSbO_3 en 0,7 eV voor AgBiO_3 . Bij ongeveer 150°C is het geleidingsvermogen van AgNO_3 en dat van AgSbO_3 van dezelfde orde van grootte, ongeveer $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dat van AgBiO_3 (geëxtrapoleerd) is een factor 10 kleiner. De metingen gedaan bij dalende temperatuur geven minder spreiding in de resultaten dan die bij stijgende temperatuur. Dit is vermoedelijk toe te schrijven aan betere elektrische contacten na verhitting. De thermospanning was negatief voor dalende temperatuur, positief voor stijgende temperatuur tot ongeveer 120°C . De "hot-point"-test¹⁾ toonde voor AgNO_3 geen effect, voor AgSbO_3 werd een positieve thermospanning gevonden, bij 207°C een negatieve.



1) De "hot-point"-test is een snelle kwalitatieve proef om het teken van de thermospanning te bepalen. De methode bestaat uit het plaatselijk verhitten van het meetobject, bijvoorbeeld met een soldeerbout, waarbij de soldeerbout en een koud deel van het meetobject elektrisch met een galvanometer zijn verbonden. De richting van de uitslag van de galvanometer geeft het teken van de thermospanning. Vaak krijgt men tevens een indruk van de grootte. Doorgaans wijst een positieve thermospanning op positieve ladingsdragers, maar zoals bekend moet een dergelijk resultaat met de nodige omzichtigheid worden gehanteerd.



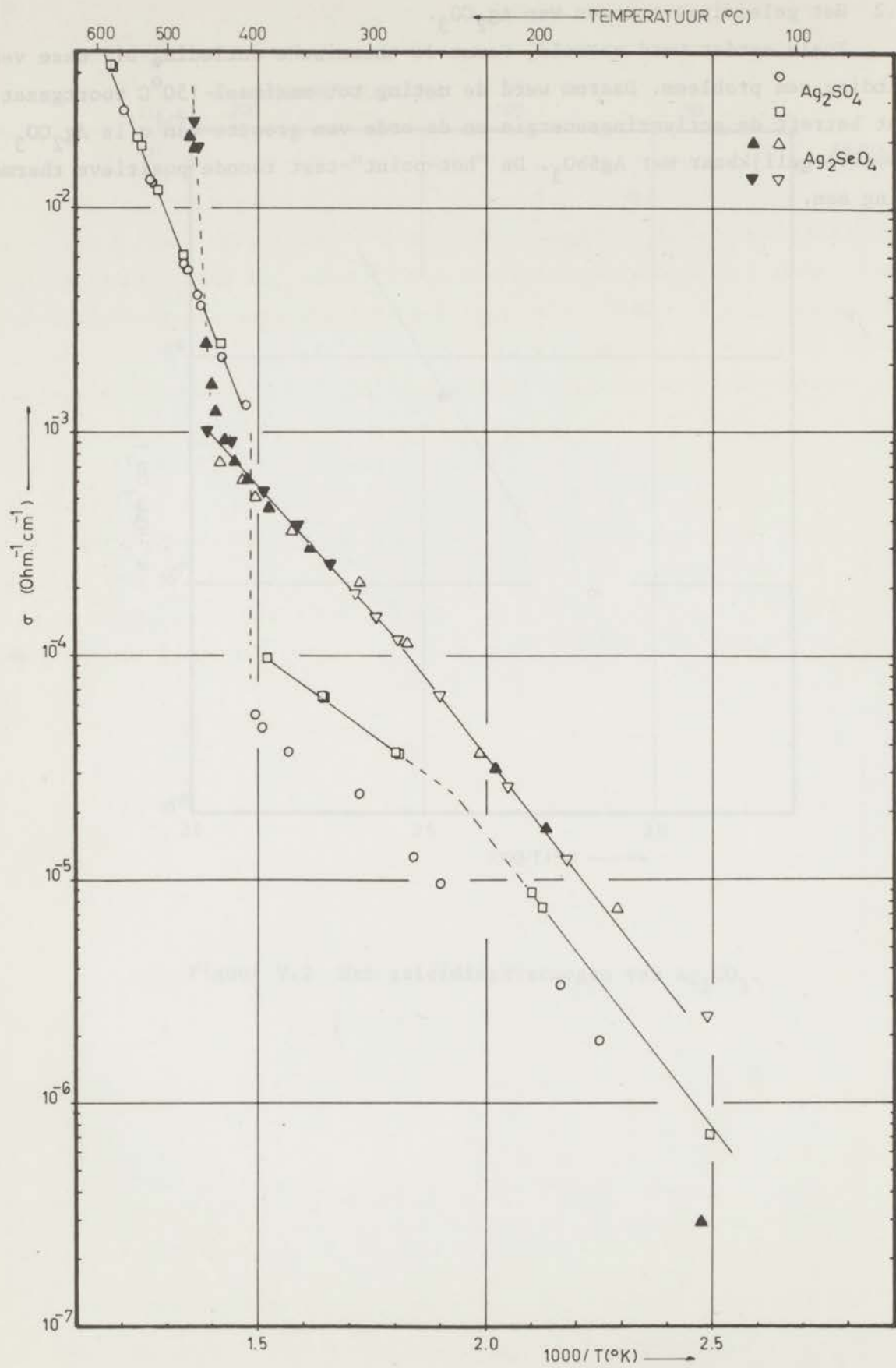
Figuur V.2 Het geleidingsvermogen van Ag_2CO_3 .

V.2 Het geleidingsvermogen van Ag_2CO_3 .

Zoals eerder werd vermeld, vormt de thermische ontleding bij deze verbinding een probleem. Daarom werd de meting tot maximaal 150°C voortgezet. Wat betreft de activeringsenergie en de orde van grootte van σ is Ag_2CO_3 goed vergelijkbaar met AgSbO_3 . De "hot-point"-test toonde positieve thermospanning aan.



Figuur V.2: Het geleidingsvermogen van Ag_2CO_3 van 25°C tot 150°C .



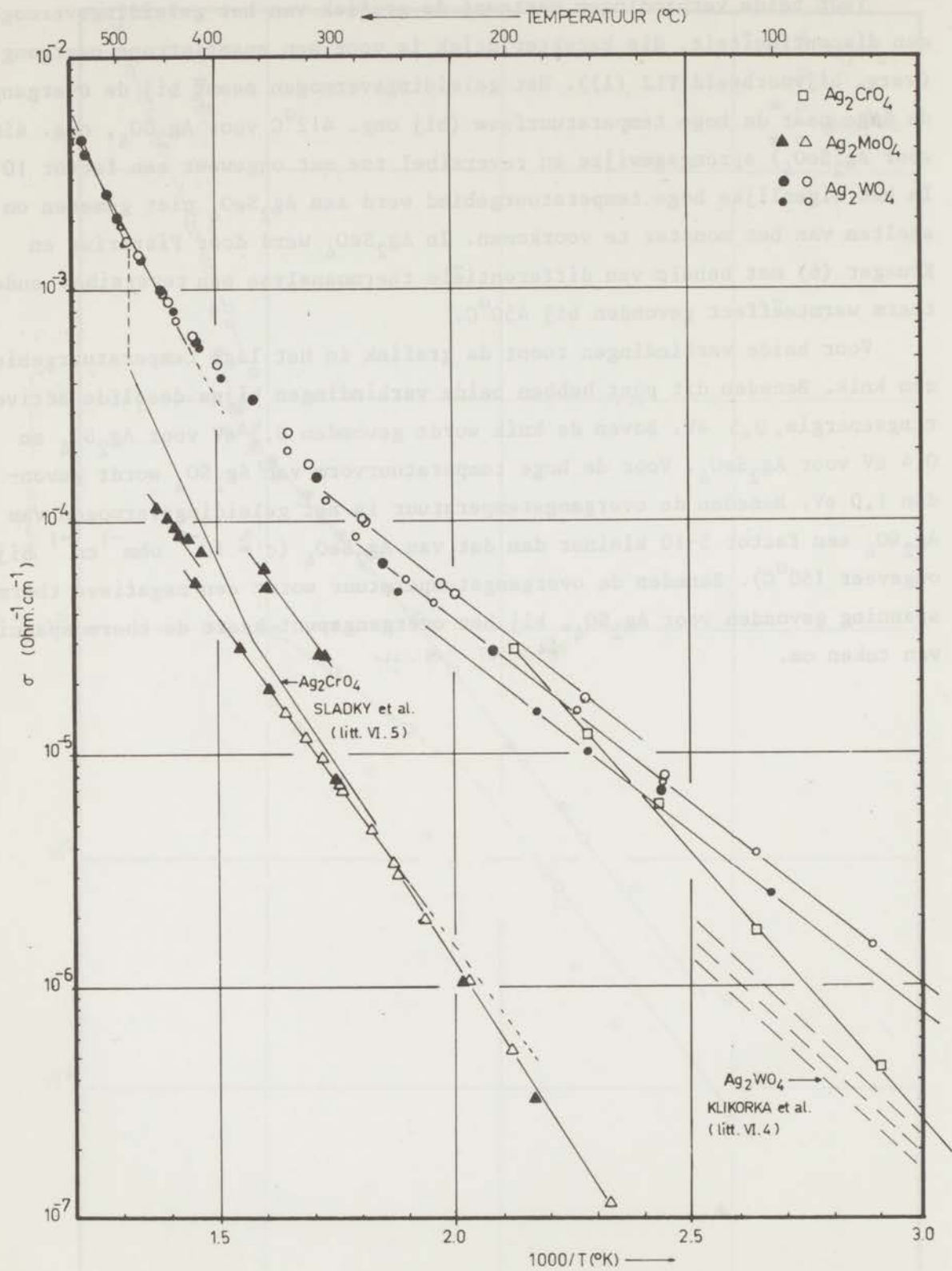
Figuur V.3 Het geleidingsvermogen van Ag_2SO_4 en Ag_2SeO_4 .

V.3 Het geleidingsvermogen van Ag_2SO_4 en Ag_2SeO_4 .

Voor beide verbindingen vertoont de grafiek van het geleidingsvermogen een discontinuïteit, die karakteristiek is voor een enantiotrope overgang (verg. bijvoorbeeld TLJ (1)). Het geleidingsvermogen neemt bij de overgang van de lage naar de hoge temperatuurfase (bij ong. 412°C voor Ag_2SO_4 , ong. 450°C voor Ag_2SeO_4) sprongsgewijze en reversibel toe met ongeveer een factor 10. In het eigenlijke hoge temperatuurgebied werd aan Ag_2SeO_4 niet gemeten om smelten van het monster te voorkomen. In Ag_2SeO_4 werd door Pistorius en Krueger (6) met behulp van differentiële thermoanalyse een reversibel endotherm warmteëffect gevonden bij 450°C .

Voor beide verbindingen toont de grafiek in het lage temperatuurgebied een knik. Beneden dit punt hebben beide verbindingen bijna dezelfde activeeringsenergie, 0,5 eV. Boven de knik wordt gevonden 0,3 eV voor Ag_2SO_4 en 0,4 eV voor Ag_2SeO_4 . Voor de hoge temperatuurvorm van Ag_2SO_4 wordt gevonden 1,0 eV. Beneden de overgangstemperatuur is het geleidingsvermogen van Ag_2SO_4 een factor 5-10 kleiner dan dat van Ag_2SeO_4 ($\sigma \approx 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij ongeveer 150°C). Beneden de overgangstemperatuur wordt een negatieve thermospanning gevonden voor Ag_2SO_4 , bij het overgangspunt keert de thermospanning van teken om.



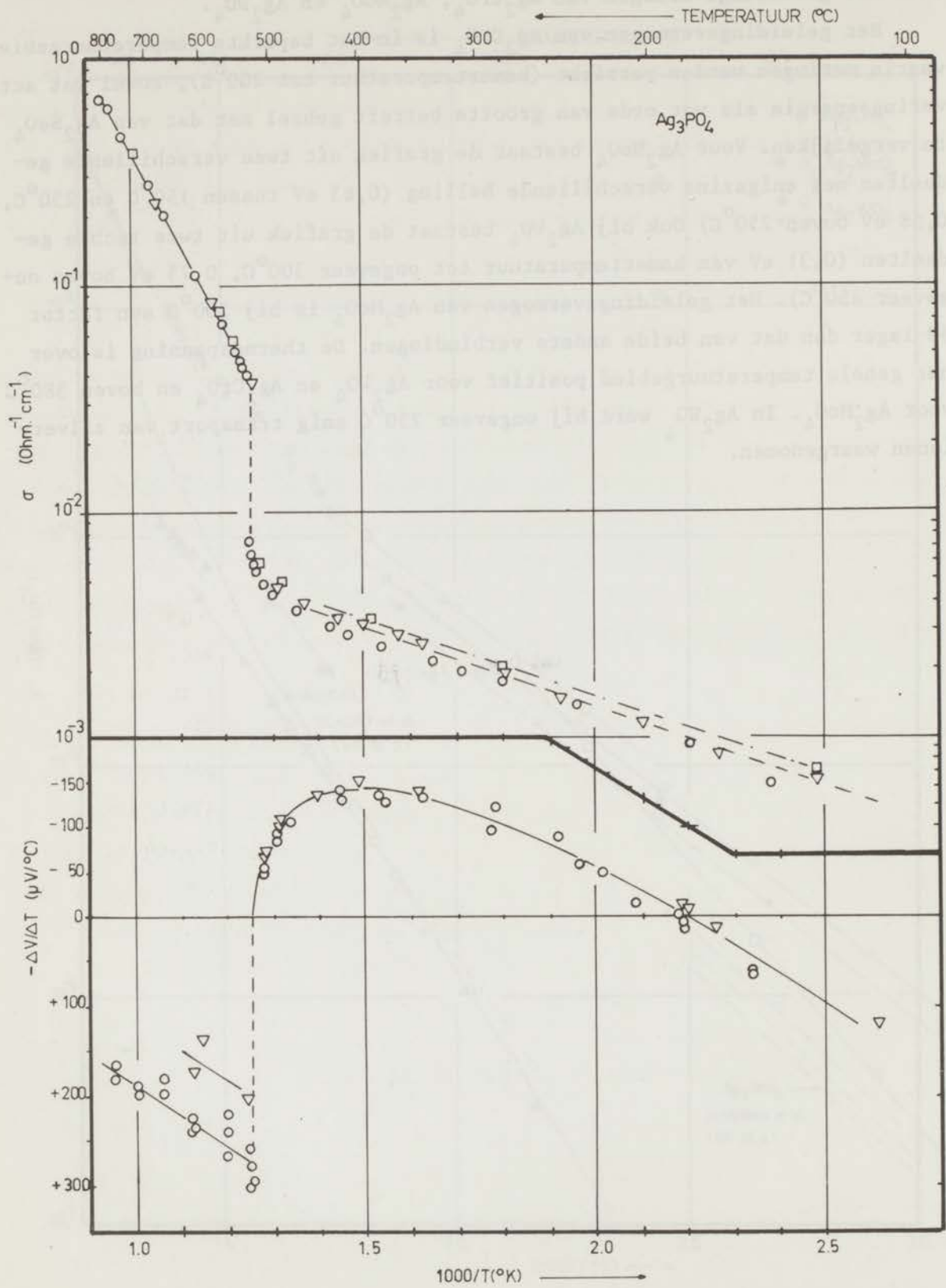


Figuur V.4 Het geleidingsvermogen van Ag_2CrO_4 , Ag_2MoO_4 en Ag_2WO_4 .

V.4 Het geleidingsvermogen van Ag_2CrO_4 , Ag_2MoO_4 en Ag_2WO_4 .

Het geleidingsvermogen van Ag_2CrO_4 is in het beperkte temperatuurgebied, waarin metingen werden verricht (kamertemperatuur tot 200°C), zowel wat activeringsenergie als wat orde van grootte betreft geheel met dat van Ag_2SeO_4 te vergelijken. Voor Ag_2MoO_4 bestaat de grafiek uit twee verschillende gedeelten met enigszins verschillende helling ($0,63$ eV tussen 150°C en 250°C , $0,58$ eV boven 250°C) Ook bij Ag_2WO_4 bestaat de grafiek uit twee rechte gedeelten ($0,31$ eV van kamertemperatuur tot ongeveer 300°C , $0,75$ eV boven ongeveer 450°C). Het geleidingsvermogen van Ag_2MoO_4 is bij 200°C een factor 60 lager dan dat van beide andere verbindingen. De thermospanning is over het gehele temperatuurgebied positief voor Ag_2WO_4 en Ag_2CrO_4 en boven 380°C voor Ag_2MoO_4 . In Ag_2WO_4 werd bij ongeveer 250°C enig transport van zilverionen waargenomen.





Figuur V.5 Het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3PO_4 .

V.5 Het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3PO_4 .

De $\log \sigma - 1/T$ curve vertoont bij ongeveer 510°C een discontinuïteit, die op een anantiotrope overgang duidt. Beneden 510°C vindt men een activeringsenergie van 0,12-0,14 eV. In dit gebied wordt voor verschillende monsters een zekere spreiding gevonden, tot $\pm 10\%$ van de gevonden waarden voor σ . Men mag aannemen, dat deze spreiding het gevolg is van verontreinigingen en misschien ook enigszins van verschillen in dichtheid van verschillende monsters.

Bij ongeveer 150°C is het geleidingsvermogen een factor 10^2 - 10^3 groter dan dat van de hierboven besproken verbindingen. Bij de overgangstemperatuur neemt het geleidingsvermogen sprongsgewijs en reversibel een factor 6-7 toe. De resultaten voor de verschillende monsters stemmen voor de hoge temperatuurfase zeer goed overeen. Een spreiding van niet meer dan $\pm 2,5\%$ werd gevonden. De activeringsenergie is in dit gebied 0,80 eV. Metingen met gelijkstroom en wisselstroom in het frequentiegebied 50 -5000hz gaven identieke resultaten. De thermospanning vertoont een discontinuïteit bij dezelfde temperatuur als het geleidingsvermogen. In het hoge temperatuurgebied kan de thermospanning weergegeven worden door

$$\Theta(\mu\text{V}/^\circ\text{K}) = A \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) + B$$

waarin $A = 400 \mu\text{V}$ en $B = -200 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$. Het is een positieve thermospanning, die met stijgende temperatuur afneemt. Dit kan onder enig voorbehoud worden geïnterpreteerd in termen van positieve ladingsdragers. Dit is dan niet in tegenspraak met de resultaten van de transportgetalmetingen. Voor het temperatuurgebied boven 510°C kan uit laatstgenoemde metingen worden geconcludeerd, dat de lading voor 80-100% getransporteerd wordt door zilverionen.

Bij 510°C wordt een plotselinge omkering van het teken van de thermospanning gevonden en bij ongeveer 180°C keert de thermospanning nogmaals van teken om, ditmaal zonder discontinuïteit. In het temperatuurgebied van 150 - 200°C kan de thermospanning worden benaderd door

$$\Theta(\mu\text{V}/^\circ\text{K}) = A \left(\frac{1000}{T}\right) + B'$$

In het temperatuurgebied beneden 510°C gaven transportgetalmetingen slecht reproduceerbare resultaten. Zoals in hoofdstuk IV werd gezegd, kan dit voor een deel worden toegeschreven aan de groei van naaldvormige zilverkristallen. Meestal werd gevonden, dat de weerstand van het geëlectrolyseerde tablet na het experiment was afgenomen van 10 - $100 \times 10^3 \text{ohm}$ tot 1ohm of minder, terwijl in dat geval de gewichtsverandering van de beide elektroden met slechts een zeer geringe fractie van de getransporteerde lading overeenkwam. De weer-

stand kwam na verhitten boven het overgangspunt weer op de oude waarde terug. Als aandeel van ionen in het ladingstransport werd voor het temperatuurgebied 400-460°C 7-12% gevonden. In vele gevallen was de gewichtsafname van de anode iets groter dan de gewichtstoename van de kathode. Vaak ook was in de spleten en poriën van het tablet met behulp van een microscoop metallisch zilver waar te nemen. De klassieke methode (4) om deze groei van zilvernaalden te verhinderen is het gebruik van beschermtabletten van AgJ. Bij 180°C reeds reageerde AgJ met Ag_3PO_4 , waarbij de hele massa smolt. Mogelijk wordt een verbinding gevormd. Bij nog lagere temperaturen wordt de weerstand van Ag_3PO_4 zo hoog, dat de electrolysetijden zeer lang worden en om die reden wordt het experiment praktisch onmogelijk.

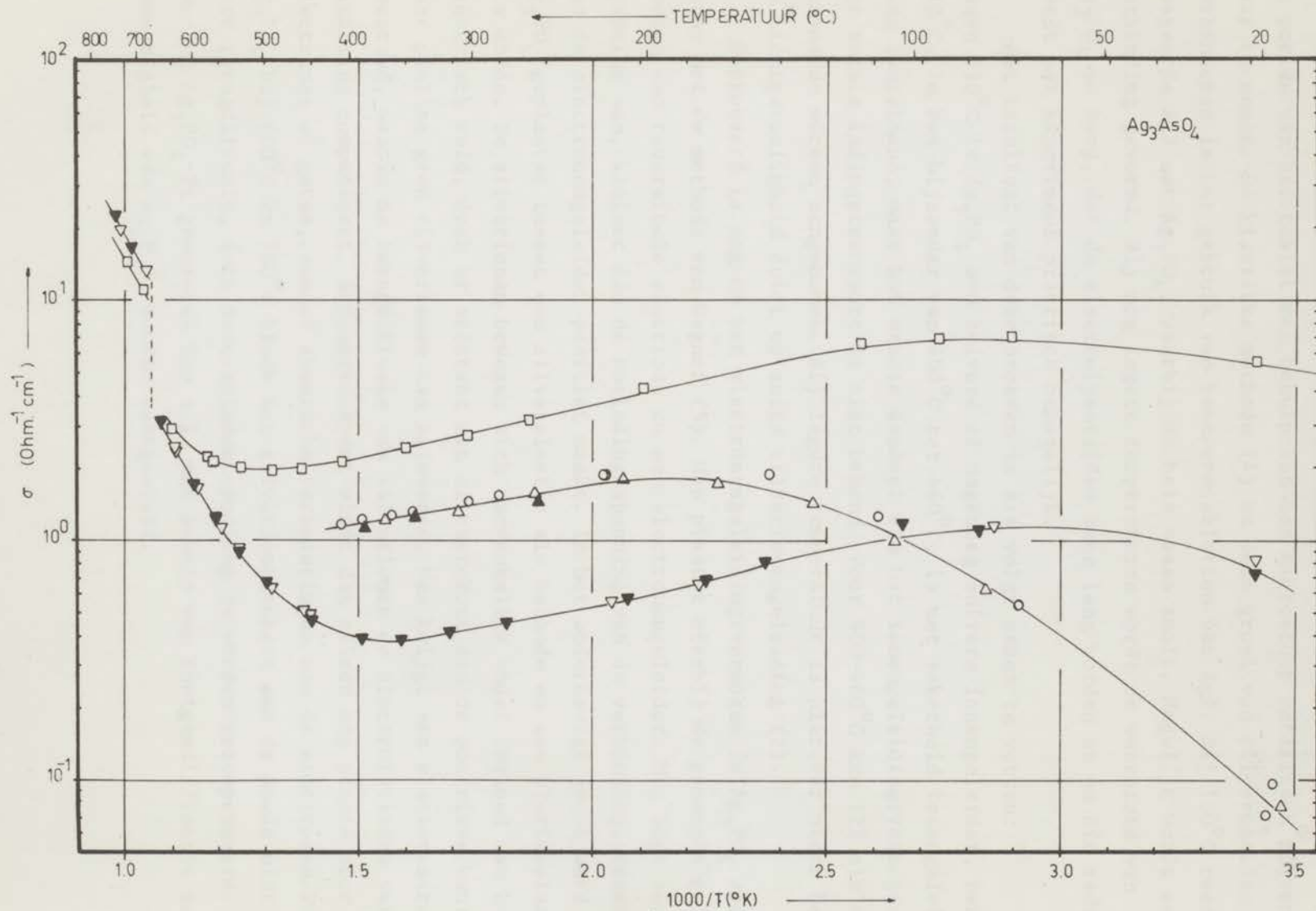
Het resultaat van deze proeven is als volgt samen te vatten: boven 510°C is Ag_3PO_4 een zuivere of nagenoeg zuivere ionengeleider, beneden 510°C, in het bijzonder van 400°C tot 460°C, is met zekerheid ionengeleiding aangetoond, maar het exacte aandeel van het ionengeleidingsvermogen in het totale ladingstransport is niet bekend. Voor 400-460°C kan 12% als minimumwaarde worden aangenomen. Bij lagere temperatuur is hierover niets bekend. De lichtgevoeligheid duidt op enige zilverionengeleiding (2).

Geprobeerd is nog om het electronengeleidingsvermogen in Ag_3PO_4 apart te meten met de methode van Wagner (5). Men plaatst hierbij de gemengde geleider tussen een reversibele electrode en een electronengeleider. Men legt een spanning aan, kleiner dan de ontledingsspanning van de verbinding, waarbij men de electronengeleider positief maakt. In het onderhavige geval werd Ag_3PO_4 geplaatst tussen een zilverplaatje als kathode en een platinaplaatje als anode. De zilverionen bewegen zich aanvankelijk onder invloed van het elektrisch veld, doch er ontstaat een zilverttekort aan de positieve kant, daar platina geen zilverionen kan naleveren. Men krijgt een stationnaire toestand, waarin de teruggdiffusie van zilverionen de electrolytische verplaatsing compenseert. Stroomtransport vindt dan alleen nog plaats door electronen of gaten, zonder chemische veranderingen aan de electroden. Voor Ag_3PO_4 bij 600°C en 780°C bleek het zilverionentekort aan de anode niet door teruggdiffusie, doch door anionenkoppeling te worden gecompenseerd. Aan het Ag_3PO_4 -Pt grensvlak kon n.l. met behulp van röntgendiffractie de aanwezigheid van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ worden vastgesteld.

The first part of the paper is devoted to a study of the properties of the solutions of the system of equations (1) for small values of the parameter ϵ . It is shown that the solutions are periodic with respect to the time t and that the period of oscillation is of the order of $\epsilon^{-1/2}$. The second part of the paper is devoted to a study of the properties of the solutions of the system of equations (1) for large values of the parameter ϵ . It is shown that the solutions are periodic with respect to the time t and that the period of oscillation is of the order of $\epsilon^{1/2}$.



Figure 1. The curves of the solutions of the system of equations (1) for small values of the parameter ϵ .



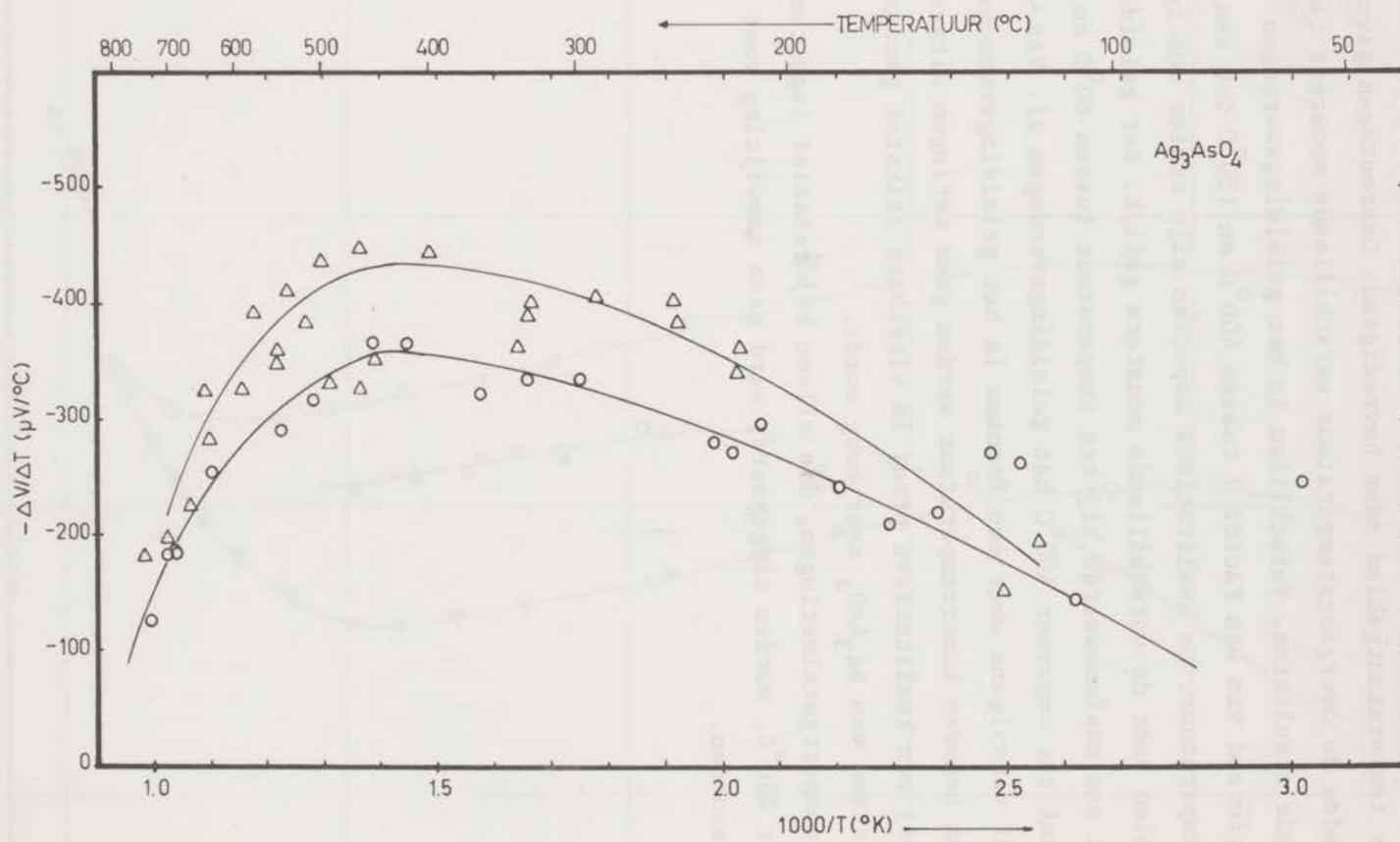
Figuur V.6 Het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4 .

V.6 Het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4 .

In grote trekken komt het gedrag van Ag_3AsO_4 overeen met dat van Ag_3PO_4 . Er treedt een sprongpunt op bij ongeveer 665°C . Daarboven is de activeringsenergie voor het geleidingsvermogen $0,75\text{ eV}$, bijna gelijk aan die van Ag_3PO_4 . Bij de overgangstemperatuur neemt het geleidingsvermogen met een factor 4 toe. De overeenstemming tussen de resultaten voor verschillende monsters is in dit hoge temperatuurgebied zeer bevredigend. Daarentegen gaven in het gebied beneden de overgangstemperatuur verschillende monsters tamelijk sterk verschillende resultaten. Verschillen in het geleidingsvermogen zijn waargenomen variërend van een factor 7 tussen 400°C en 150°C tot een factor 80 bij kamertemperatuur. De kwalitatieve aspecten zijn echter ook in dit temperatuurgebied voor de verschillende monsters gelijk. Het geleidingsvermogen heeft een maximumwaarde bij een temperatuur tussen 60°C en 180 . Vervolgens neemt tot ongeveer 400°C het geleidingsvermogen af. Van $\sim 400^\circ\text{C}$ tot 665°C treedt vervolgens weer een toename in het geleidingsvermogen op. Bij temperaturen beneden kamertemperatuur werden geen metingen uitgevoerd. Alleen werd bij een kwalitatieve proef in vloeibare stikstof geconstateerd, dat de weerstand van Ag_3AsO_4 zeer hoog wordt.

Bij transportgetalmetingen, die alleen bij relatief lage temperaturen, tot ongeveer 250°C , werden uitgevoerd, werd geen aanwijzing voor materie-transport gevonden.





Figuur V.7 De thermospanning van Ag_3AsO_4 .

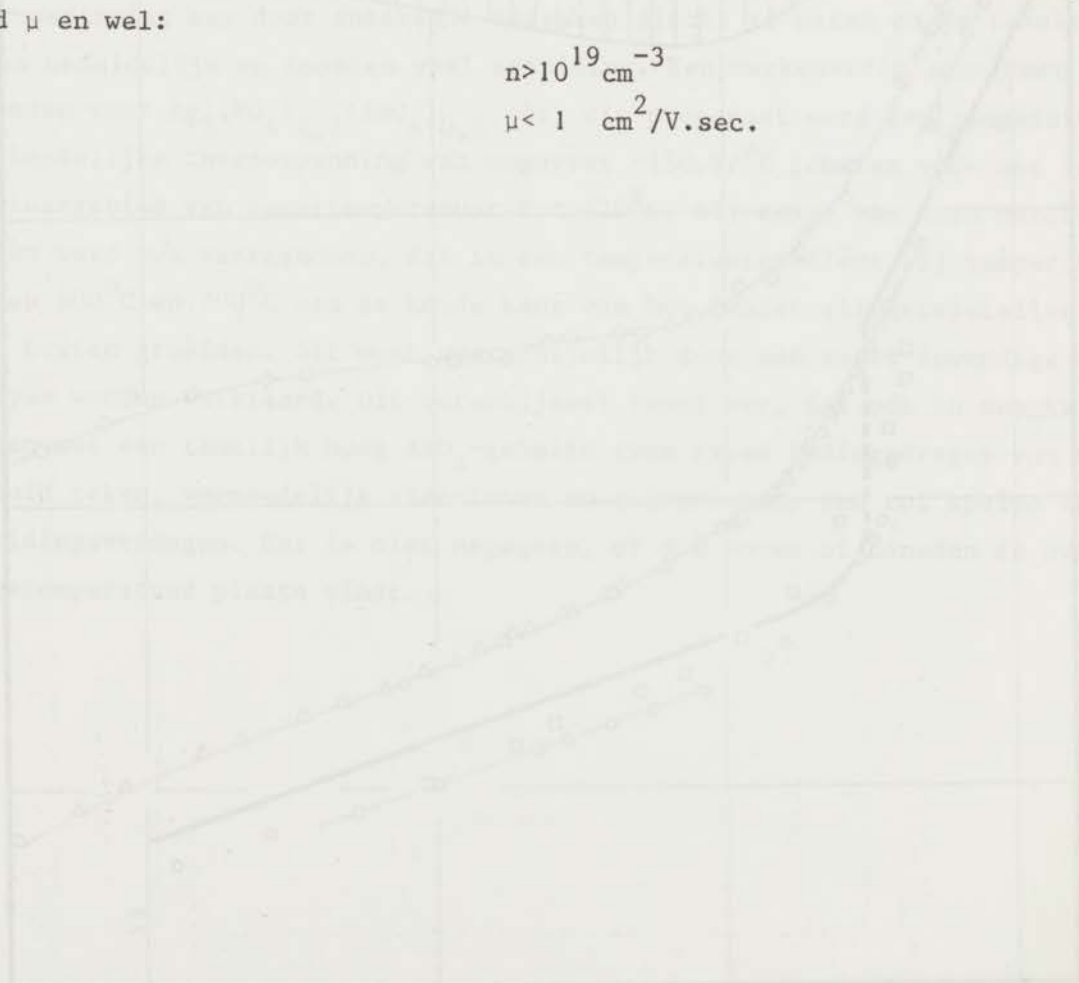
V.7 De thermospanning van Ag_3AsO_4 .

Deze is groter dan die van Ag_3PO_4 en er werden uitsluitend negatieve waarden gevonden. De grafiek van de thermospanning als functie van de reciproke absolute temperatuur vertoont een maximum (negatieve) waarde bij ongeveer dezelfde temperatuur als waarbij een minimum in het geleidingsvermogen optreedt. Wanneer men de curve extrapoleert, lijkt de thermospanning nul te worden of door nul te gaan bij ongeveer dezelfde temperatuur als die, waarbij het maximum in het geleidingsvermogen optreedt. Boven het overgangspunt werden geen metingen gedaan.

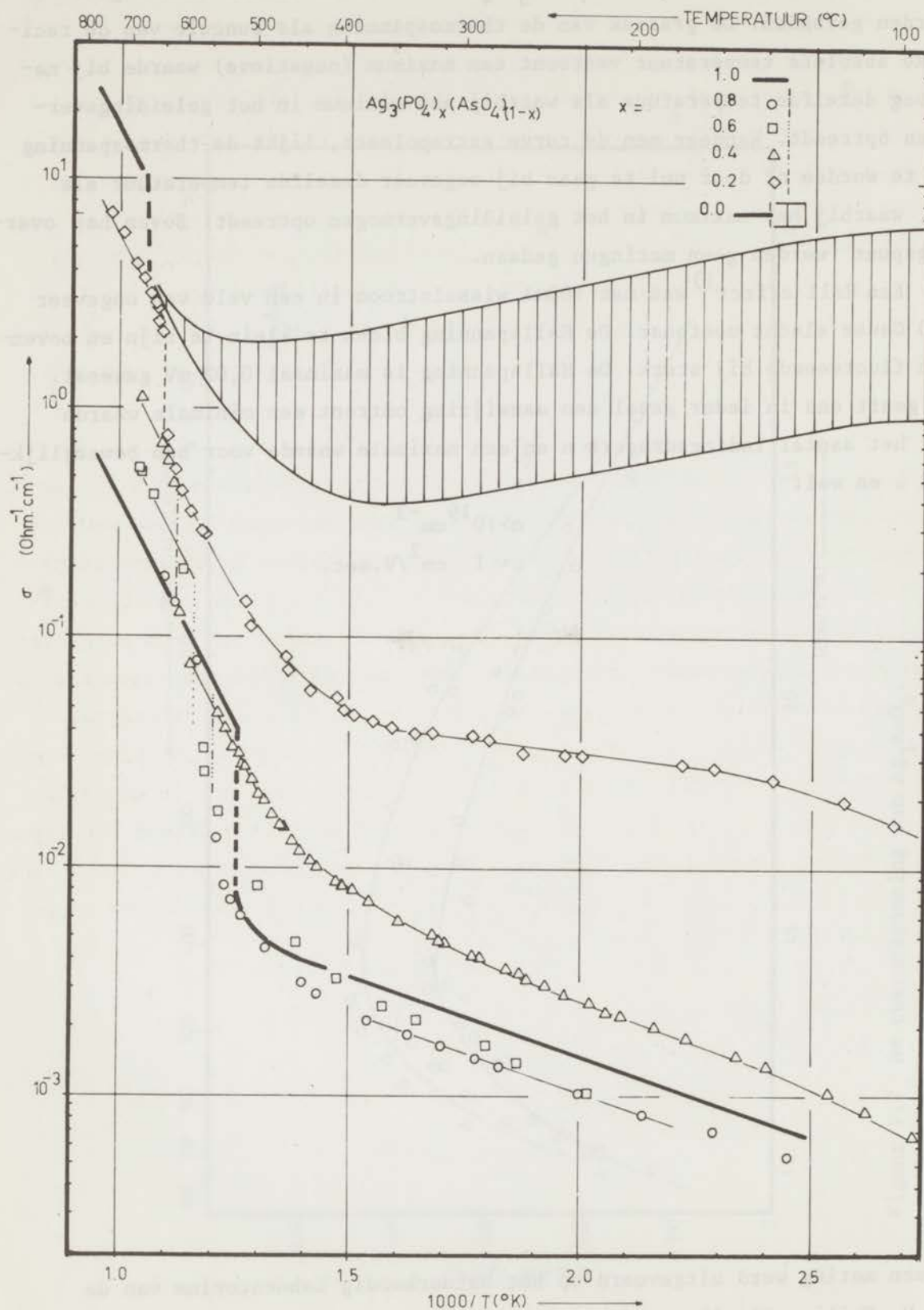
Een Hall effect¹⁾ was met 100mA wisselstroom in een veld van ongeveer 5000 Gauss slecht meetbaar. De Hallspanning bleek te klein te zijn en bovendien fluctueerde hij sterk. De Hallspanning is maximaal 0,02 mV geweest. Dit geeft ons in ieder geval een aanwijzing omtrent een minimale waarde voor het aantal ladingsdragers n en een maximale waarde voor hun beweeglijkheid μ en wel:

$$n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec.}$$



1) Deze meting werd uitgevoerd op het Natuurkundig Laboratorium van de N.V. Philips Gloeilampenfabrieken te Eindhoven. Wij zijn hiervoor veel dank verschuldigd aan Prof.Dr. F. van der Maesen.



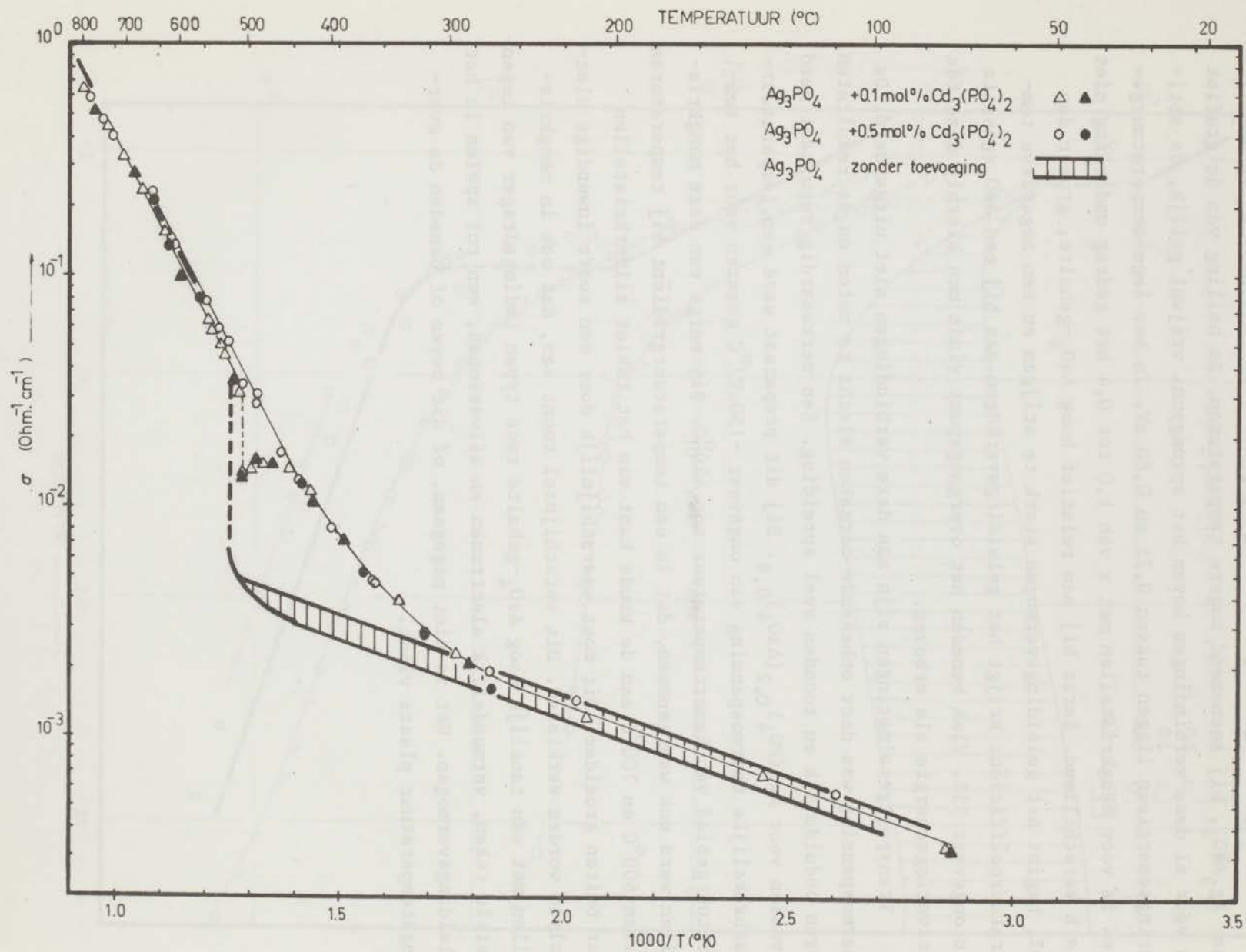
Figuur V.8 Het geleidingsvermogen van mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$.

V.8 Het geleidingsvermogen van mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$.

Het gedrag van deze groep verbindingen houdt in het algemeen het midden tussen dat van Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 . Alle vertonen een scherpe stijging in het geleidingsvermogen bij het overgangspunt. Dit ligt, gaande van Ag_3PO_4 naar Ag_3AsO_4 , bij toenemend hogere temperaturen. De helling van de grafiek is voor al deze verbindingen boven het sprongpunt vrijwel gelijk, de activeringsenergieën liggen tussen 0,75 en 0,80 eV. In het lage temperatuurgebied is voor mengkristallen met x van 1,0 tot 0,4 het gedrag onderling niet sterk verschillend. Eerst bij een relatief hoog AsO_4 -gehalte, groter dan 60%, begint het geleidingsvermogen sterk te stijgen en een negatieve temperatuurcoëfficiënt krijgt het geleidingsvermogen pas bij een AsO_4 -gehalte van ongeveer 95%. Vlak beneden het overgangspunt vindt men hierbij dezelfde activeringsenergie als erboven.

Transportgetalmetingen zijn aan deze verbindingen niet uitgevoerd. De thermospanning was door onbekende oorzaken slecht te meten en de resultaten waren onduidelijk en toonden veel spreiding. Een merkwaardig resultaat werd gevonden voor $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{0,2}(\text{AsO}_4)_{0,8}$. Bij dit preparaat werd een temperatuur-onafhankelijke thermospanning van ongeveer $-150\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ gemeten voor het temperatuurgebied van kamertemperatuur tot 420°C . Bij enige van deze mengkristallen werd ook waargenomen, dat in een temperatuurgradiënt bij temperaturen tussen 600°C en 700°C aan de koude kant van het tablet zilverkristallen naar buiten groeiden. Dit moet waarschijnlijk door een soort inwendige electrolyse worden verklaard. Dit verschijnsel toont aan, dat ook in mengkristallen met een tamelijk hoog AsO_4 -gehalte twee typen ladingsdrager van tegengesteld teken, vermoedelijk elektronen en zilverionen, een rol spelen in het geleidingsvermogen. Het is niet nagegaan, of dit boven of beneden de overgangstemperatuur plaats vindt.



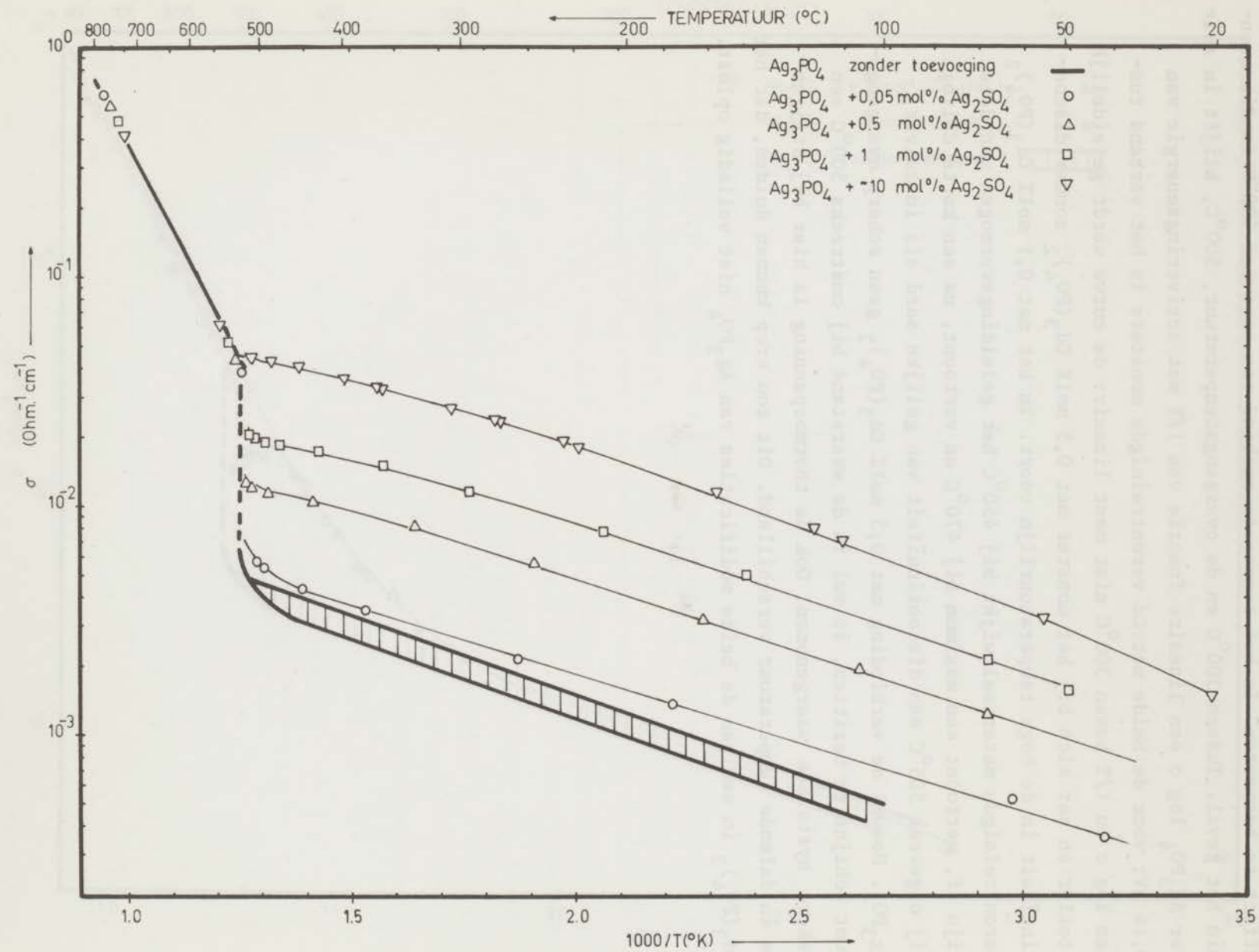


Figuur V.9 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,1 \text{ mol}\% \text{ Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{ mol}\% \text{ Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

V.9 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

In het temperatuurgebied boven 510°C is van de toevoeging van Cd geen effect te bespeuren. In het temperatuurgebied tot ongeveer 300°C is dit evenmin het geval. Tussen 300°C en de overgangstemperatuur, 500°C , blijft in zuiver Ag_3PO_4 $\log \sigma$ een lineaire functie van $1/T$ met activeringsenergie van $0,14 \text{ eV}$; voor de beide met Cd verontreinigde monsters is het verband tussen $\log \sigma$ en $1/T$ boven 300°C niet meer lineair: de curve wordt geleidelijk steiler en zet zich bij het monster met $0,5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ zonder discontinuïteit in de hoge temperatuurlijn voort. In het met $0,1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ verontreinigde materiaal wijkt bij 450°C het geleidingsvermogen van deze lijn af, vertoont een maximum bij 470°C en vertoont, na een korte daling, bij ongeveer 505°C een discontinuïteit van gelijke aard als in zuiver Ag_3PO_4 . Hoewel de verbinding met $0,5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ geen scherp overgangspunt schijnt te bezitten, is wel in de weerstand bij omstreeks 500°C een zekere hysteresis waargenomen. Ook de thermospanning is hier bij stijgende en dalende temperatuur verschillend. Dit zou erop kunnen duiden, dat het $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ in een van de beide modificaties van Ag_3PO_4 niet volledig oplost.



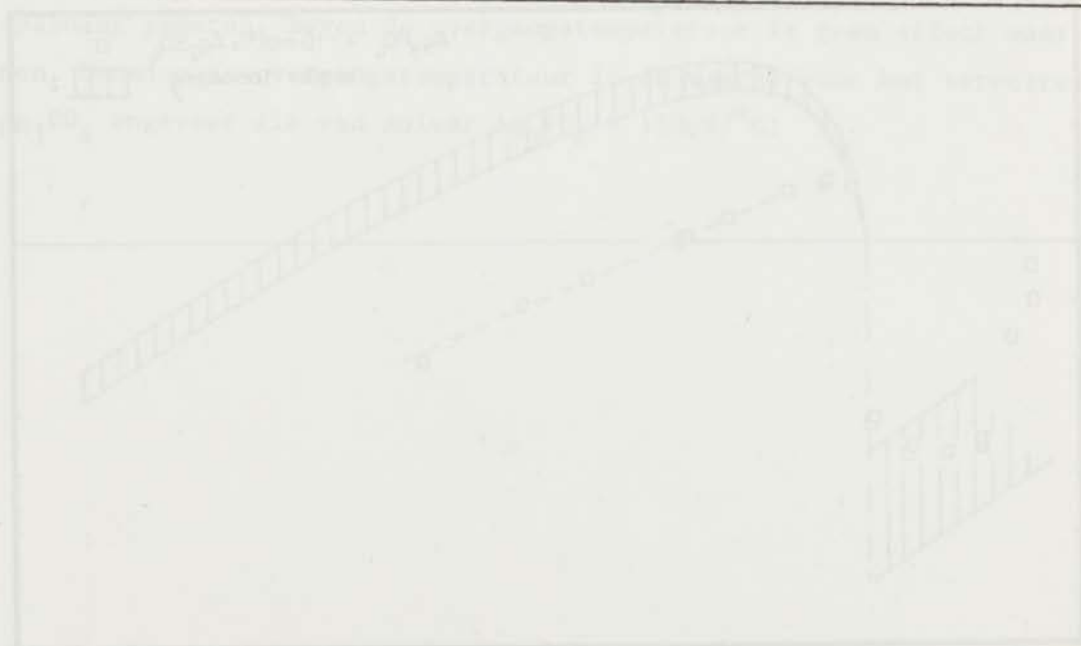


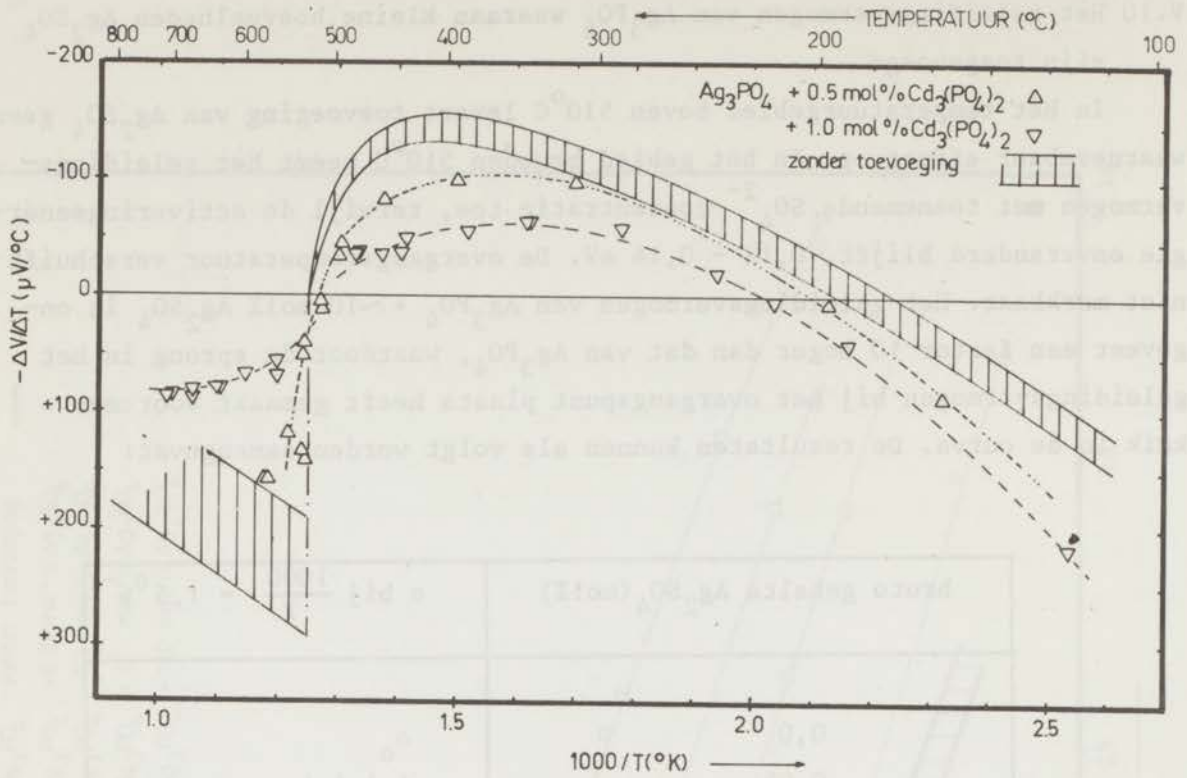
Figuur V.10 Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 waaraan kleine hoeveelheden Ag_2SO_4 zijn toegevoegd.

V.10 Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 waaraan kleine hoeveelheden Ag_2SO_4 zijn toegevoegd.

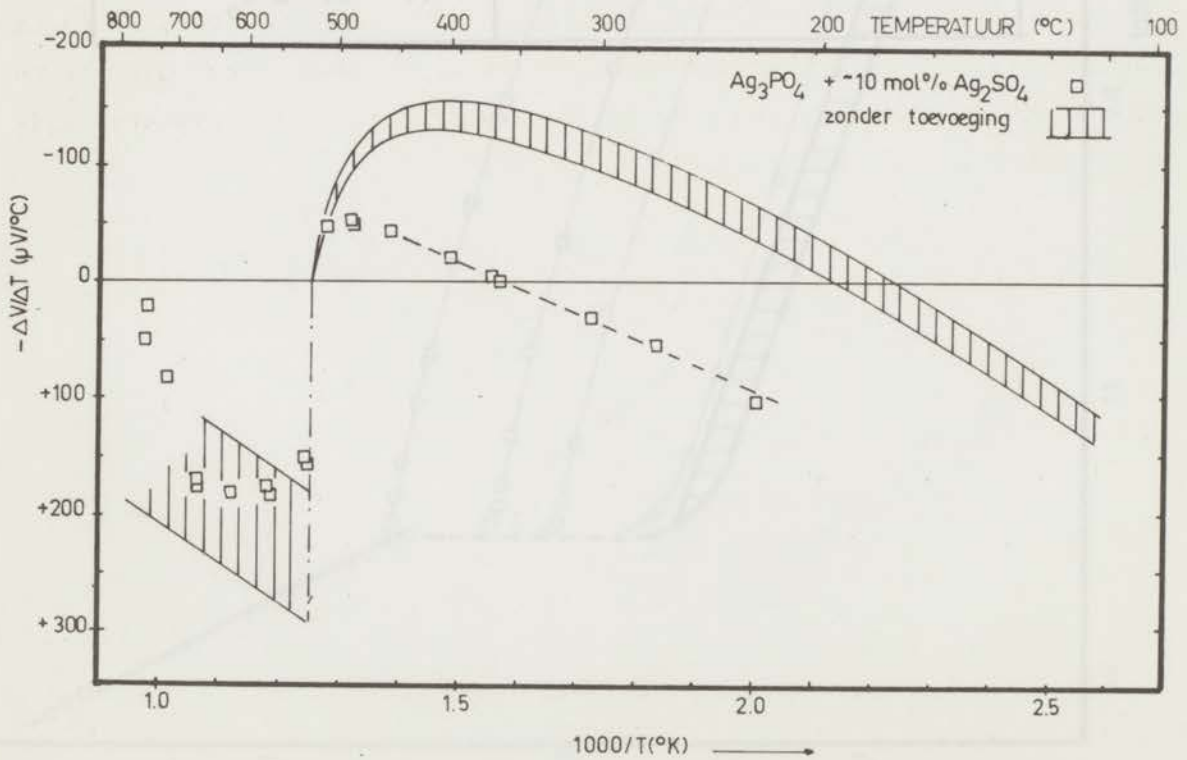
In het temperatuurgebied boven 510°C levert toevoeging van Ag_2SO_4 geen waarneembaar effect op. In het gebied beneden 510°C neemt het geleidingsvermogen met toenemende SO_4^{2-} -concentratie toe, terwijl de activeringsenergie onveranderd blijft, $0,12 - 0,14$ eV. De overgangstemperatuur verschuift niet merkbaar. Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + \sim 10$ mol% Ag_2SO_4 is ongeveer een factor 10 hoger dan dat van Ag_3PO_4 , waardoor de sprong in het geleidingsvermogen bij het overgangspunt plaats heeft gemaakt voor een knik in de curve. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

bruto gehalte Ag_2SO_4 (mol%)	σ bij $\frac{1000}{T} = 1,5^\circ\text{k}^{-1}$
0,0	σ_0
0,05	$1,1-1,4 \times \sigma_0$
0,5	$2,9-3,6 \times \sigma_0$
1,0	$5,0-6,3 \times \sigma_0$
10	$11 - 14 \times \sigma_0$





Figuur V.11 De thermospanning van $Ag_3PO_4 + 0,5 \text{ mol}\% Cd_3(PO_4)_2$ en van $Ag_3PO_4 + 0,1 \text{ mol}\% Cd_3(PO_4)_2$.



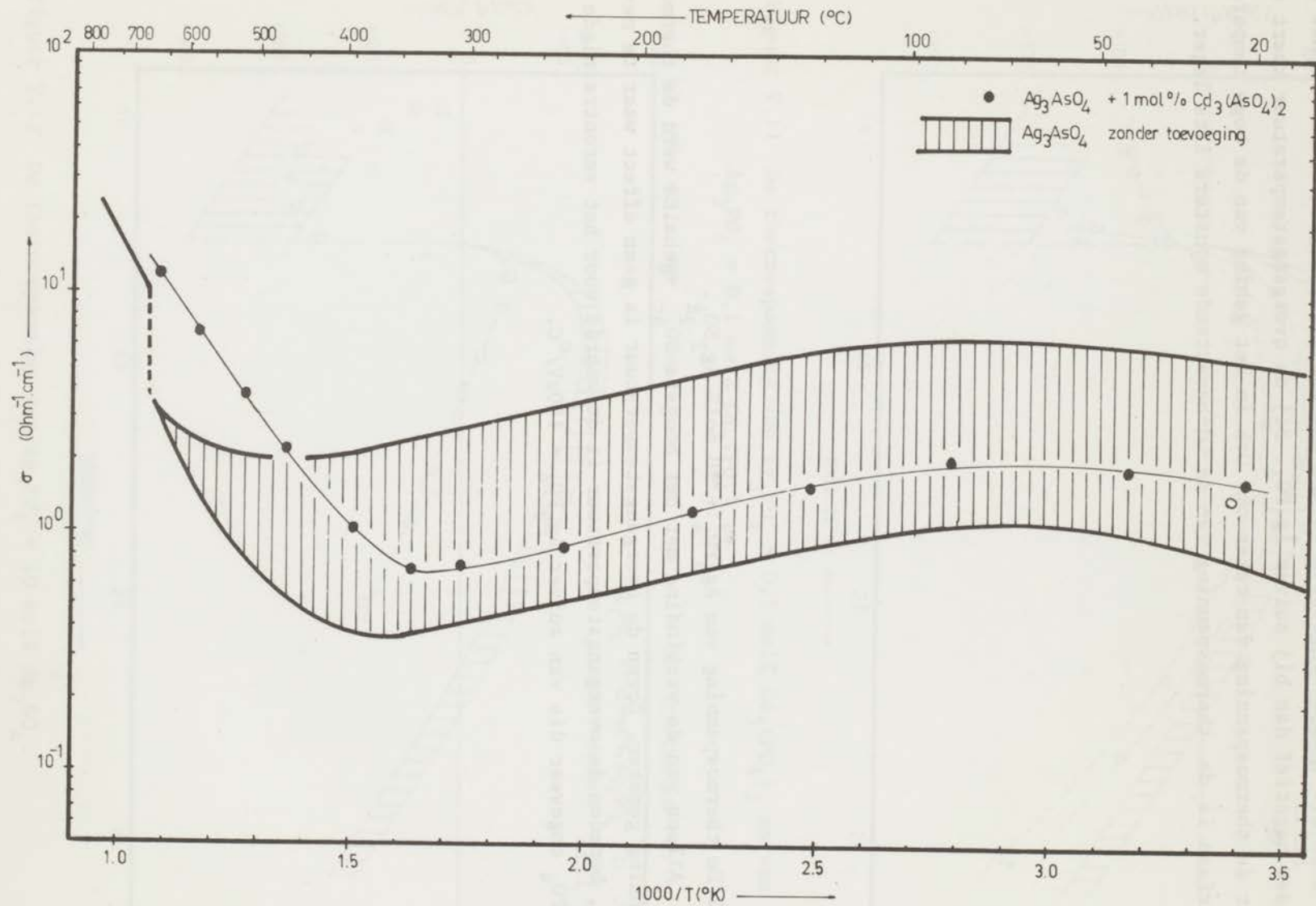
Figuur V.12 De thermospanning van $Ag_3PO_4 + 10 \text{ mol}\% Ag_2SO_4$.

V.11 De thermospanning van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 1,0 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Deze vertoont het zelfde verloop als die van zuiver Ag_3PO_4 . Tussen 180°C en 510°C zijn de waarden in een met stijgend Cd-gehalte toenemende mate minder negatief dan bij zuiver Ag_3PO_4 . Bij de overgangstemperatuur keert ook hier de thermospanning van teken om. Ook in het gebied van de hoge temperatuurfase is de thermospanning van de Cd-bevattende monsters iets lager.

V.12 De thermospanning van $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ mol\% Ag}_2\text{SO}_4$.

Alleen van de verbinding met het hoogste SO_4^{2-} -gehalte werd de thermospanning gemeten. Boven de overgangstemperatuur is geen effect waar te nemen, beneden de overgangstemperatuur is de waarde voor het verontreinigde Ag_3PO_4 ongeveer die van zuiver $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 150 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$.



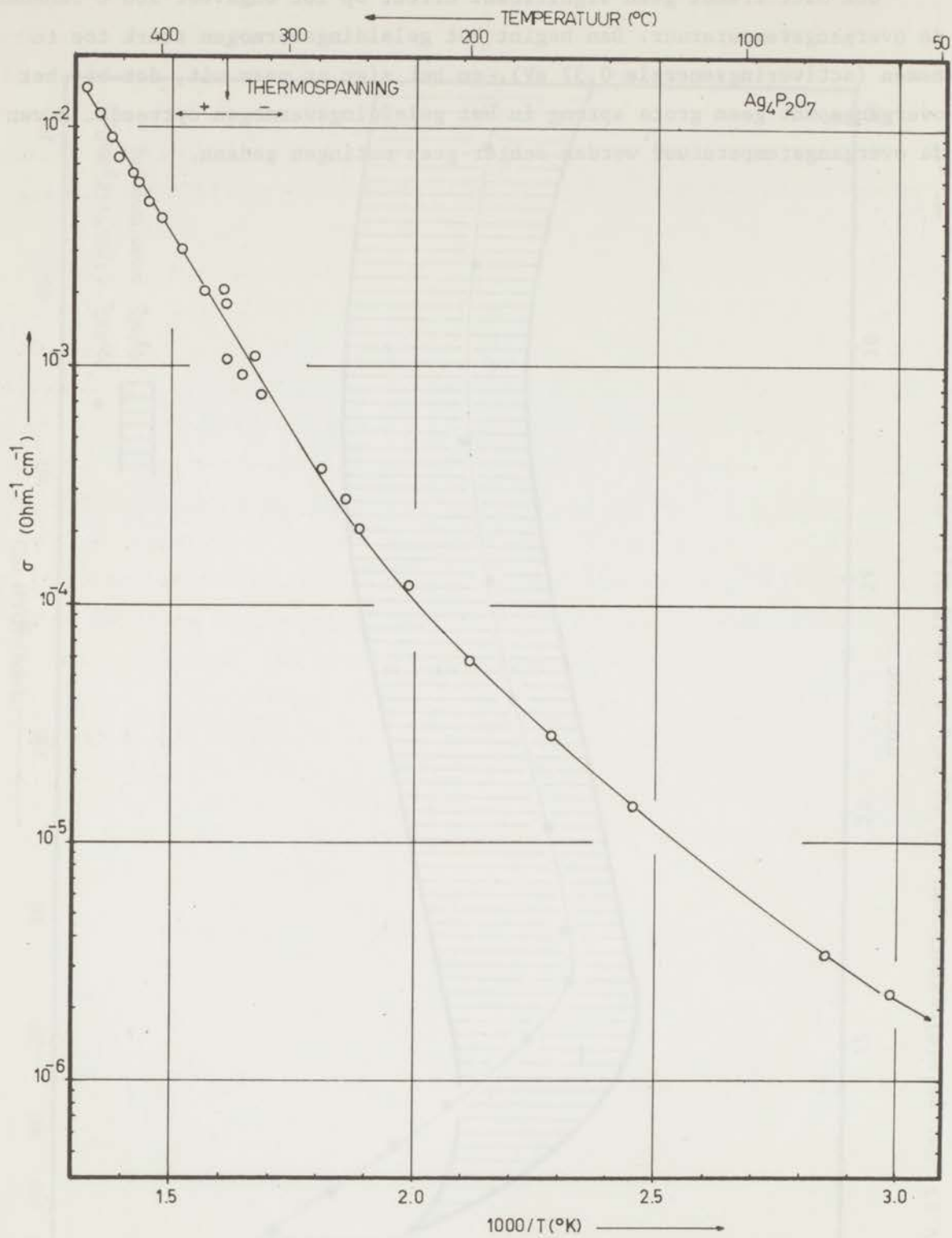
Figuur V.13 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 1 \text{ mol\% } \text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$.

V.13 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Ook hier treedt geen significant effect op tot ongeveer 200°C beneden de overgangstemperatuur. Dan begint het geleidingsvermogen sterk toe te nemen (activeringsenergie $0,57 \text{ eV}$), en het ziet er naar uit, dat bij het overgangspunt geen grote sprong in het geleidingsvermogen optreedt. Boven de overgangstemperatuur werden echter geen metingen gedaan.



Fig. 13. The conductivity of $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 + 1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$.



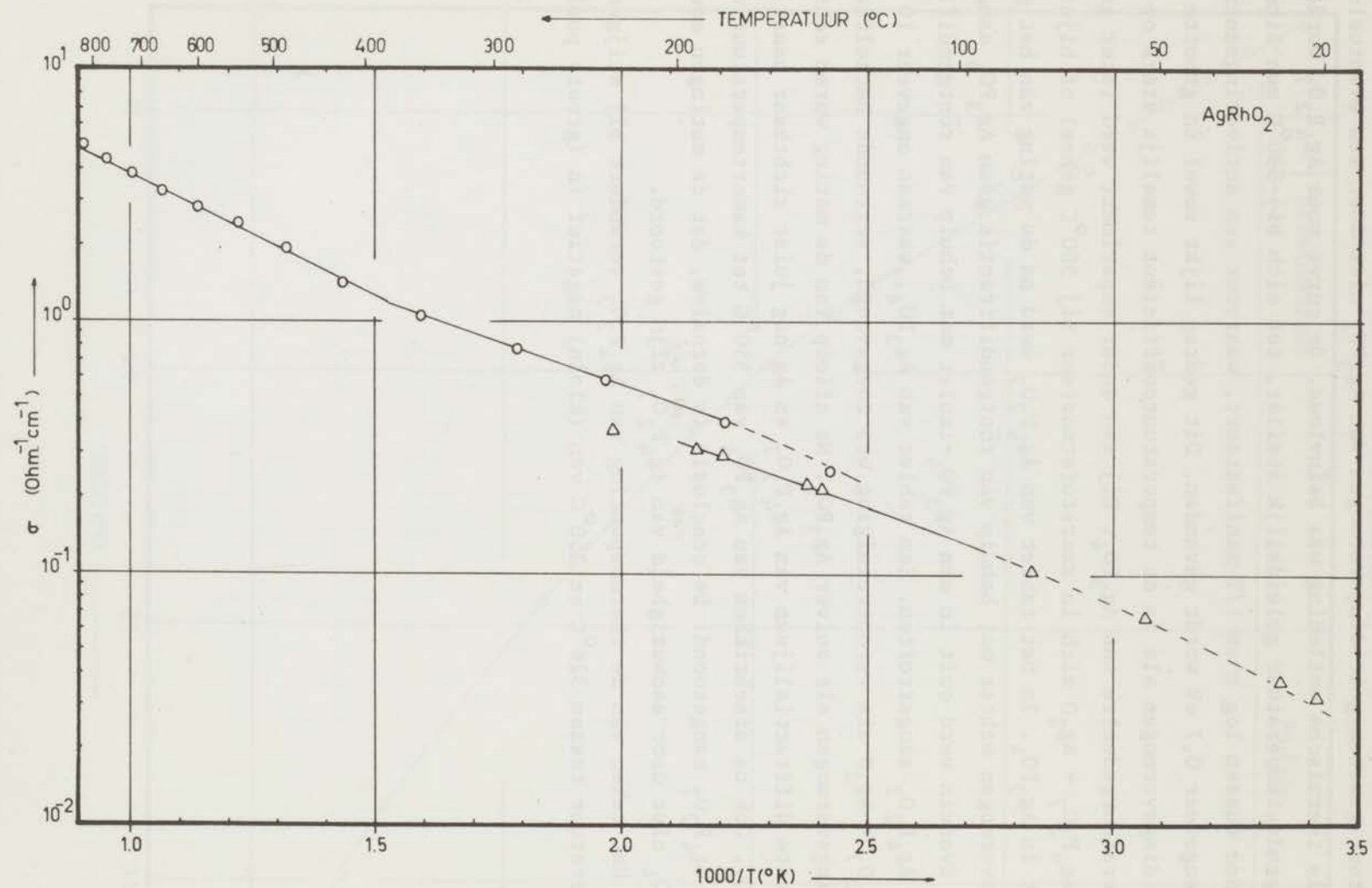
Figuur V.14 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

V.14 Het geleidingsvermogen van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Dit werd in de eerste plaats gemeten om na te gaan, of het bij hoge temperatuur gemeten geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 niet door een eventuele reversible thermische ontleding was beïnvloed. De curve voor $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wordt bij stijgende temperatuur geleidelijk steiler, tot zich bij 330°C een lineair verband tussen $\log \sigma$ en $1/T$ manifesteert, waarvoor een activeringsenergie van ongeveer 0,7 eV wordt gevonden. Dit gedrag lijkt zowel in grootte van het geleidingsvermogen als in de temperatuurcoëfficiënt tamelijk sterk op het hoge temperatuurgedeelte van Ag_3PO_4 . Bij een ander experiment werd later gevonden, dat $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ag}_2\text{O}$ zich in zuurstofatmosfeer bij 500°C geheel of bijna geheel omzet in Ag_3PO_4 . In het tablet van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ werd na de meting van het geleidingsvermogen echter met behulp van röntgendiffractie geen Ag_3PO_4 aangetroffen. Evenmin werd ooit in een Ag_3PO_4 -tablet met behulp van röntgendiffractie enig $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aangetroffen. Een tablet van Ag_3PO_4 , waaraan ongeveer 10 gew.% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ag}_2\text{O}$ als verontreiniging was toegevoegd, vertoonde hetzelfde geleidingsvermogen als zuiver Ag_3PO_4 . Na afloop van de meting waren echter de sterkste diffractielijnen van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ en Ag nog juist zichtbaar naast die van Ag_3PO_4 . Ook na afschrikken van Ag_3PO_4 van 550°C tot kamertemperatuur werd geen $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aangetoond. De conclusie is derhalve, dat de metingen aan Ag_3PO_4 niet door aanwezigheid van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zijn gestoord.

Het teken van de thermospanning van $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ verandert bij stijgende temperatuur tussen 326°C en 350°C van (klein) negatief in (groot) positief.





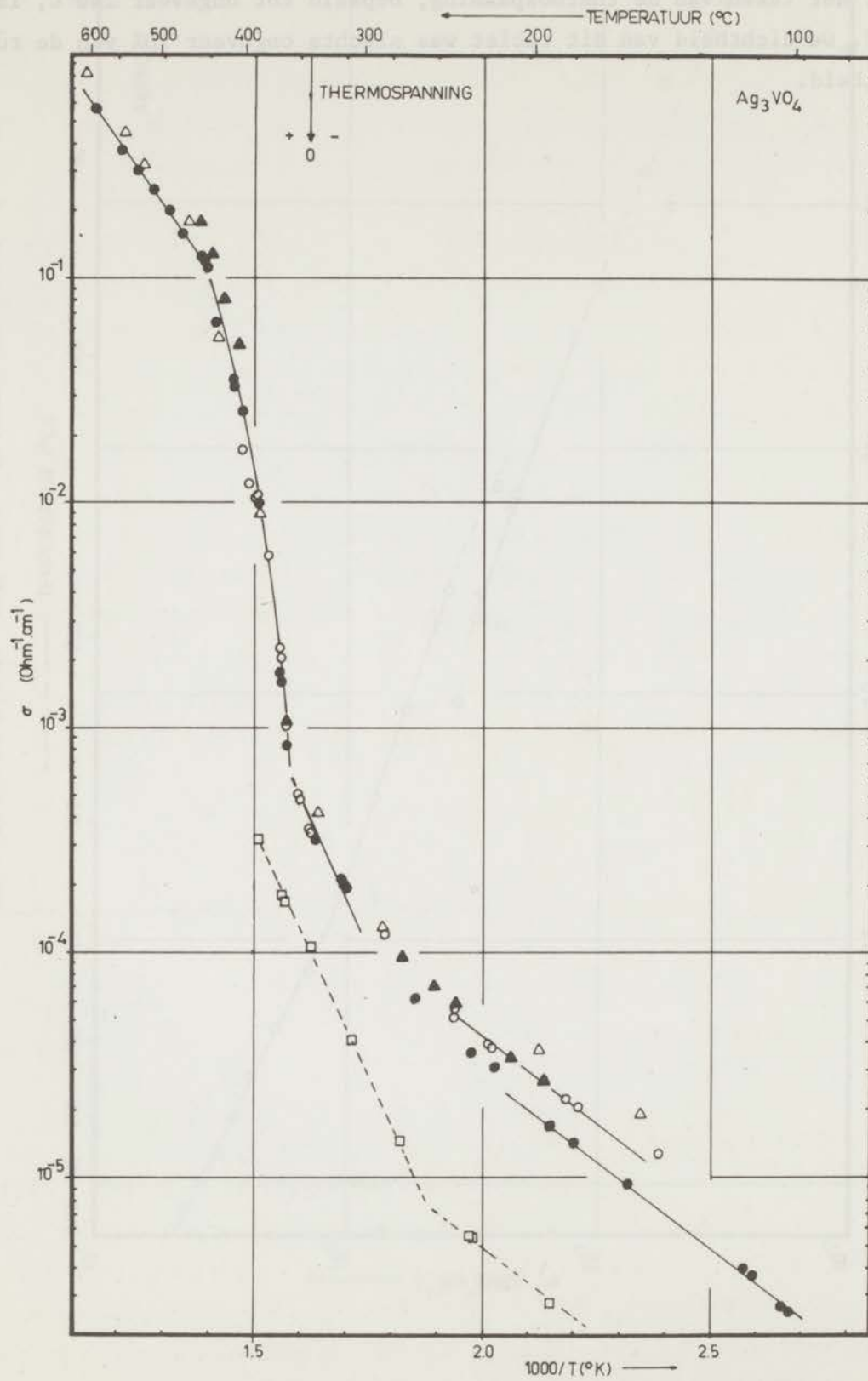
Figuur V.15 Het geleidingsvermogen van AgRhO_2 .

V.15 Het geleidingsvermogen van AgRhO_2 .

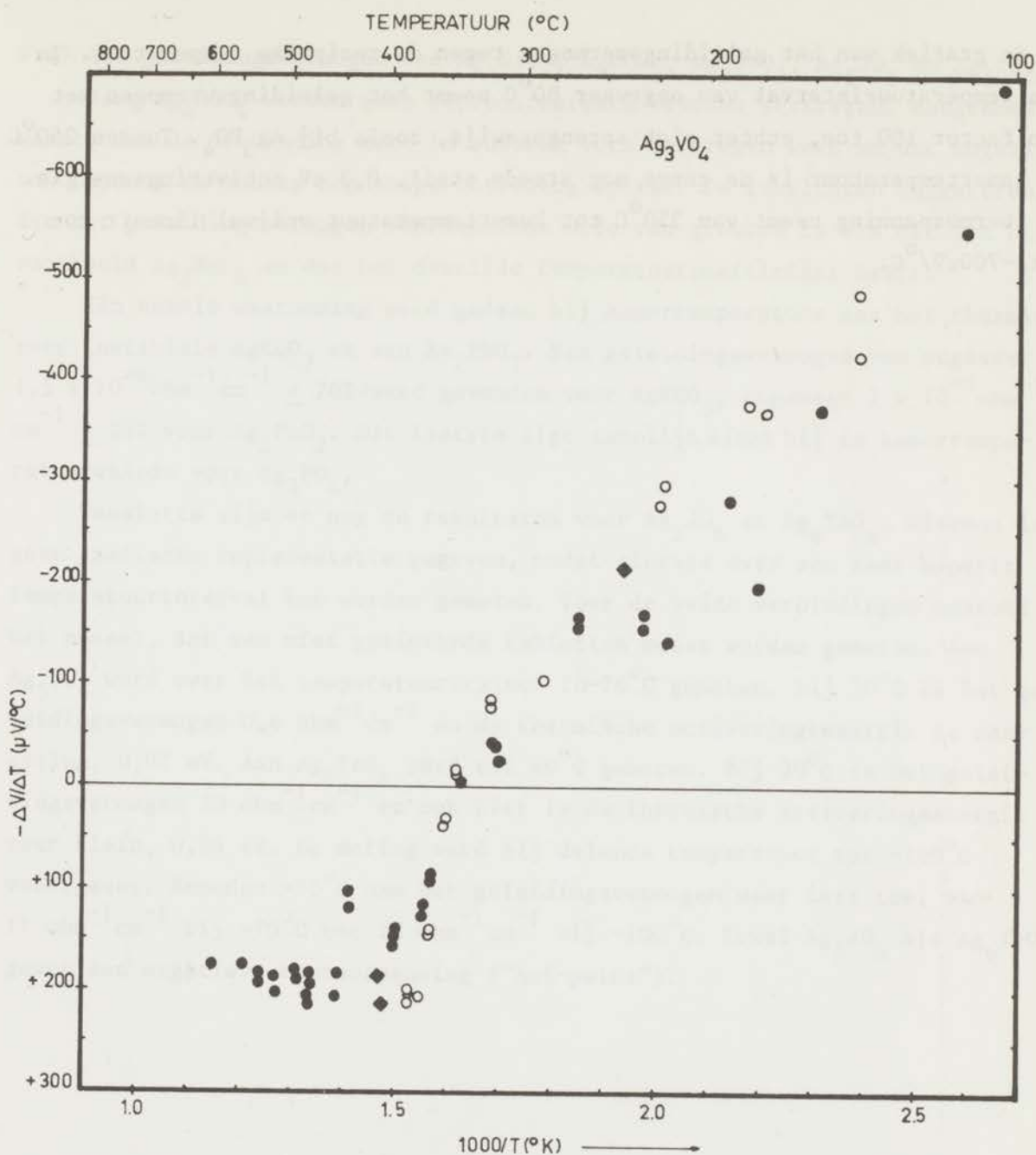
De activeringsenergie is 0,20 eV in het temperatuurgebied boven 400°C en beneden 100°C . Tussen 100°C en 400°C is de activeringsenergie iets lager, 0,15 eV. Het teken van de thermospanning, bepaald tot ongeveer 240°C , is positief. De dichtheid van dit tablet was slechts ongeveer 70% van de röntgendiffractie-dichtheid.



Fig. 15. The temperature dependence of the conductivity of AgRhO_2 . The conductivity is plotted against the inverse of the absolute temperature. The solid line is the theoretical curve calculated from the Arrhenius law with an activation energy of 0.20 eV. The dashed line is the experimental curve. The conductivity is measured at a constant current of 10 mA. The temperature is measured with a thermocouple. The density of the tablet is 70% of the X-ray diffraction density.



Figuur V.16 Het geleidingsvermogen van Ag_3VO_4 .



Figuur V.17 De thermospanning van Ag_3VO_4 .

V.16 Het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3VO_4 .

Ag_3VO_4 vertoont een zeer gecompliceerd gedrag, zowel in zijn geleidingsvermogen (figuur V.16) als in zijn thermospanning (figuur V.17). Het hoge temperatuurgedeelte, te rekenen vanaf ongeveer 440°C , vertoont grote overeenkomst met dat van Ag_3PO_4 , zowel wat betreft de grote activeringsenergie voor de geleiding, 0,6 eV, als wat betreft de thermospanning. Beneden 440°C verandert de thermospanning van teken en er treedt een zeer steil stuk op

in de grafiek van het geleidingsvermogen tegen de reciproke temperatuur. In een temperatuurinterval van ongeveer 80°C neemt het geleidingsvermogen met een factor 100 toe, echter niet sprongsgewijs, zoals bij Ag_3PO_4 . Tussen 250°C en kamertemperatuur is de curve nog steeds steil, $0,3\text{ eV}$ activeringsenergie. De thermospanning neemt van 350°C tot kamertemperatuur vrijwel lineair toe tot $-700\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$.

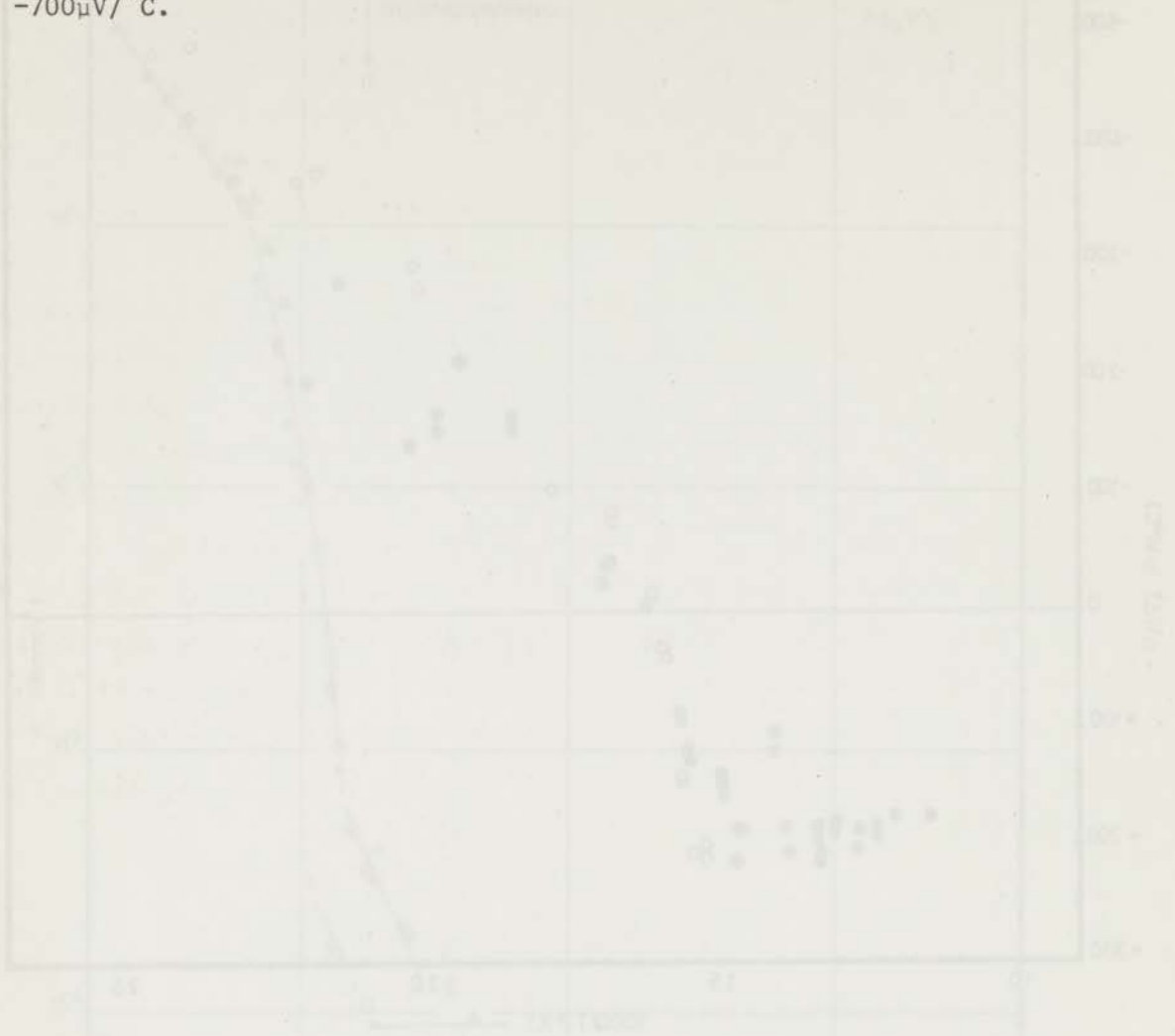


Fig. 1. The conductivity of Ag_3PO_4 as a function of reciprocal temperature. The temperature interval is from 350°C to room temperature. The conductivity is measured at a constant current density of 10^{-2} A/cm^2 . The activation energy is $0,3\text{ eV}$. The thermoelectric voltage is $-700\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$.

V.17 Het geleidingsvermogen van Ag_4SiO_4 , AgKCO_3 , Ag_2PbO_2 , Ag_5JO_6 en Ag_6TeO_6 .

Voor Ag_4SiO_4 werden geen reproduceerbare waarden verkregen. Aangenomen wordt, dat de verbinding niet in zuivere vorm verkregen werd en dat mogelijk ook tijdens de meting nog enige ontleding optrad. De resultaten suggereren, dat het geleidingsvermogen van dezelfde orde van grootte is als dat van bijvoorbeeld Ag_2MoO_4 en dat het dezelfde temperatuurcoëfficiënt heeft.

Eén enkele waarneming werd gedaan bij kamertemperatuur aan het thermisch zeer instabiele AgKCO_3 en aan Ag_2PbO_2 . Een geleidingsvermogen van ongeveer $1,5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 20\%$ werd gevonden voor AgKCO_3 , ongeveer $7 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \pm 20\%$ voor Ag_2PbO_2 . Dit laatste ligt tamelijk dicht bij de kamertemperatuurwaarde voor Ag_3PO_4 .

Tenslotte zijn er nog de resultaten voor Ag_5JO_6 en Ag_6TeO_6 . Hiervan is geen grafische representatie gegeven, omdat slechts over een zeer beperkt temperatuurinterval kon worden gemeten. Voor de beide verbindingen bestond het nadeel, dat aan niet gesinterde tabletten moest worden gemeten. Aan Ag_5JO_6 werd over het temperatuurtraject $20-70^\circ\text{C}$ gemeten. Bij 20°C is het geleidingsvermogen $0,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en de thermische activeringsenergie is zeer gering, $0,07 \text{ eV}$. Aan Ag_6TeO_6 werd tot 40°C gemeten. Bij 20°C is het geleidingsvermogen $20 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en ook hier is de thermische activeringsenergie zeer klein, $0,04 \text{ eV}$. De meting werd bij dalende temperatuur tot -100°C voortgezet. Beneden -70°C nam het geleidingsvermogen weer iets toe, van $11 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij -70°C tot $18 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij -100°C . Zowel Ag_5JO_6 als Ag_6TeO_6 gaven een negatieve thermospanning ("hot-point").

V.18 Samenvatting van de meetresultaten.

Alle hier besproken resultaten worden samengevat in figuur V.18. Duidelijker dan in de voorafgaande figuren komt hier tot uitdrukking, dat het geleidingsvermogen van de meeste van de hier onderzochte verbindingen in een betrekkelijk smalle band ligt. Ook de zilverhalogeniden (7) en de thallohalogeniden (1) vallen wat betreft hun geleidingsvermogen in deze band. Enige verbindingen tonen echter een sterk afwijkend gedrag, met name tussen kamertemperatuur en ongeveer 150°C . Het meest sprekende voorbeeld is wel Ag_6TeO_6 , dat ondanks het feit, dat het meetobject bestond uit een geperst, doch ongesinterd poeder, een geleidingsvermogen vertoonde, dat een factor 10^{10} hoger was dan dat van de meeste overige verbindingen.

Litteratuur

- (1) T.E. Phipps en E.G. Partridge, J.Am.Chem.Soc. 51 1334 (1929).
- (2) N.F. Mott en R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, second edition, Oxford at the Clarendon Press, Hoofdstuk VII.
- (3) W. Lehfeldt, Z.f.Physik 85 717 (1933).
- (4) C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik, Vol. 12(1) 383 (1932).
- (5) C. Wagner, Z.Electrochem. 60 4 (1956).
- (6) C.W.F.T. Pistorius en J.E. Krueger, Z.anorg.allg.Chem. 352 222 (1967).
- (7) I. Ebert en J. Teltow, Ann.Physik (6) 15 268 (1955).

HOOFDSTUK VI

Discussie van de meetresultaten.

Zoals in het vorige hoofdstuk gezegd werd, is bij de hier onderzochte verbindingen ladingstransport waargenomen dat in sommige gevallen wel, in andere gevallen niet gepaard gaat met materietransport. Er is hier dus de complicatie dat in beginsel bij alle onderzochte verbindingen rekening moet worden gehouden met het gelijktijdig voorkomen van minstens twee typen ladingsdragers: ionen en electronen of gaten¹⁾.

Wat de ionen betreft, in de meeste van de hier onderzochte verbindingen is het anion een tamelijk grote complexe groep waarin de binding ongetwijfeld van covalente aard is²⁾ en het is om geometrische redenen onwaarschijnlijk dat deze anionen een zo grote beweeglijkheid hebben dat zij in belangrijke mate bijdragen aan het ladingstransport. Daarom beperken we ons wat betreft het ionengeleidingsvermogen tot de zilverionen en de defecten in het zilverdeelrooster.

Voor het niet met materietransport gepaard gaande deel van de elektrische stroom is het onmogelijk om één type ladingsdrager en één wijze van verplaatsing bij voorbaat als overheersend aan te wijzen.

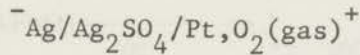
Voor de interpretatie van de meetresultaten is getracht allereerst aansluiting te vinden bij in de litteratuur gepubliceerde onderzoeken.

Het enige recente in de litteratuur gepubliceerde uitgebreide onderzoek van het elektrisch geleidingsvermogen van een zilveroxidecomplex werd gedaan door Hauffe en Hoeffgen (1) aan Ag_2SO_4 . Behalve het geleidingsvermogen als functie van zilver- en zuurstofactiviteit, van zuiver en met CdSO_4 verontreinigd Ag_2SO_4 , werd het aandeel van zilverionen en electronen of defectelectronen bepaald, zowel door transportgetalmetingen als uit

1) Onder gat wordt hier verstaan een door een electron niet bezet energieniveau of niet bezette plaats in een band. Om verwarring te vermijden met onbezette roosterplaatsen, zullen we verder in het eerste geval spreken van defectelectronen, in het tweede geval van vacatures.

2) Uitzonderingen zijn AgRhO_2 en Ag_2PbO_2 waarin geen geïsoleerde complexe anionen voorkomen. Daarom nemen zij ook in dit onderzoek een aparte positie in.

polarisatiemetingen aan de cel



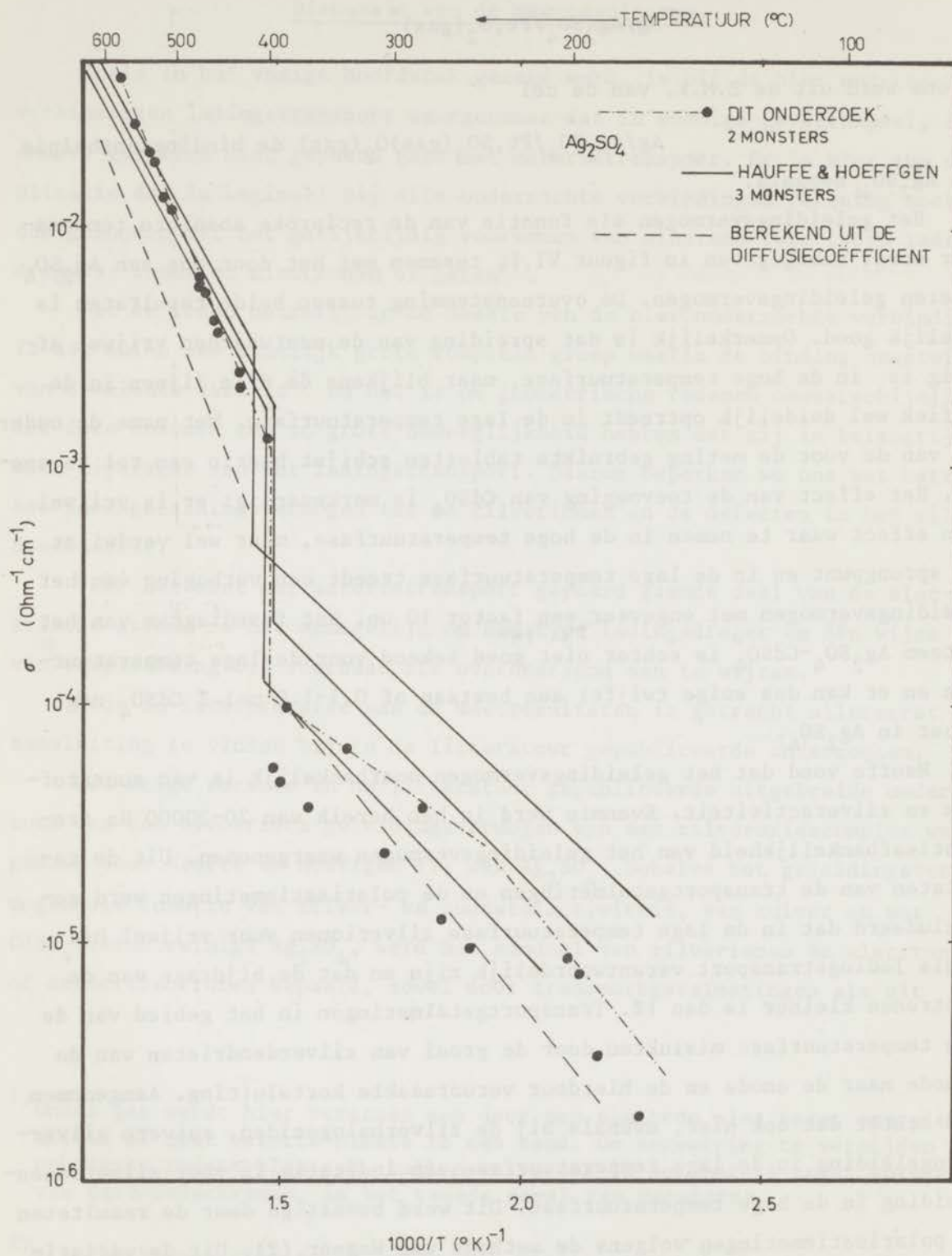
Tevens werd uit de E.M.K. van de cel

$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Pt}, \text{SO}_3(\text{gas})\text{O}_2(\text{gas})$ de bindingsenthalpie van Ag_2SO_4 bepaald.

Het geleidingsvermogen als functie van de reciproke absolute temperatuur wordt weergegeven in figuur VI.1, tesamen met het door ons aan Ag_2SO_4 gemeten geleidingsvermogen. De overeenstemming tussen beide resultaten is redelijk goed. Opmerkelijk is dat spreiding van de meetwaarden vrijwel afwezig is in de hoge temperatuurfase, maar blijkens de drie lijnen in de grafiek wel duidelijk optreedt in de lage temperatuurfase. Met name de ouderdom van de voor de meting gebruikte tabletten schijnt hierin een rol te spelen. Het effect van de toevoeging van CdSO_4 is merkwaardig: er is vrijwel geen effect waar te nemen in de hoge temperatuurfase, maar wel verdwijnt het sprongpunt en in de lage temperatuurfase treedt een verhoging van het geleidingsvermogen met ongeveer een factor 10 op. Het fasediagram van het systeem $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-CdSO}_4$ is echter niet goed bekend voor de lage temperatuurfase en er kan dus enige twijfel aan bestaan of 0.1-1.0 mol % CdSO_4 nog oplost in Ag_2SO_4 .

Hauffe vond dat het geleidingsvermogen onafhankelijk is van zuurstofdruk en zilveractiviteit. Evenmin werd in het bereik van 20-20000 Hz frequentieafhankelijkheid van het geleidingsvermogen waargenomen. Uit de resultaten van de transportgetalmetingen en de polarisatiemetingen werd geconcludeerd dat in de lage temperatuurfase zilverionen voor vrijwel het gehele ladingstransport verantwoordelijk zijn en dat de bijdrage van de electronen kleiner is dan 1%. Transportgetalmetingen in het gebied van de hoge temperatuurfase mislukten door de groei van zilverdendrieten van de kathode naar de anode en de hierdoor veroorzaakte kortsluiting. Aangenomen werd echter dat ook hier, evenals bij de zilverhalogeniden, zuivere zilverionengeleiding in de lage temperatuurfase een indicatie is voor zilverionengeleiding in de hoge temperatuurfase. Dit werd bevestigd door de resultaten van polarisatiemetingen volgens de methode van Wagner (2). Uit de variatie van het electronengeleidingsvermogen (bij onderdrukking van de ionengeleiding) bij variërende zuurstofdruk werd geconcludeerd dat men te doen heeft met electronengeleiding bij $\sim 600^\circ\text{C}$, defectelectronengeleiding bij 446°C .

Door Lindner (3) werd met behulp van een radioactieve zilverisotoop de diffusiecoëfficiënt voor zilverionen gemeten in gesinterde tabletten van



Figuur VI.1 Het geleidingsvermogen van Ag_2SO_4 .

Ag_2SO_4 . Deze diffusiecoëfficiënt kan worden weergegeven door

$$D = D_0 e^{\frac{-E}{RT}}$$

waarin D_0 en E de volgende waarden hebben:

	D_0	E
hoge temperatuurfase	2,4 $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	26,7 kcal/mol
lage temperatuurfase	$6,7 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	13,4 kcal/mol

De hieruit met behulp van de relatie van Einstein tussen de diffusiecoëfficiënt D en het elektrisch geleidingsvermogen σ :

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{e^2 N}{kT} \quad 1)$$

berekende waarden van σ worden hieronder weergegeven, tesamen met de gemeten waarden:

	$\frac{1000}{T}$	$\sigma (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$ (berekend)	$\sigma (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$ (gemeten)
hoge temperatuurfase	1,1	$3,9 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	1,2	$10,8 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-2}$
	1,3	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
	1,4	$8,5 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-3}$
lage temperatuurfase	1,5	$1,1 \times 10^{-4}$	$0,5 - 1,1 \times 10^{-4}$
	1,6	$7,2 \times 10^{-5}$	$4 - 8 \times 10^{-5}$
	1,7	$3,8 \times 10^{-5}$	$3 - 5 \times 10^{-5}$
	1,8	$2,1 \times 10^{-5}$	$2 - 4 \times 10^{-5}$
	1,9	$1,1 \times 10^{-5}$	$1 - 2 \times 10^{-5}$
	2,0	$5,7 \times 10^{-6}$	$0,5 - 1,6 \times 10^{-5}$

1) N is het aantal Ag^{1+} -ionen per cm^3 Ag_2SO_4 . Neemt men voor de dichtheid van Ag_2SO_4 5,4 gr/cm^3 dan vindt men voor N $2,1 \times 10^{22}$. Wanneer men σ uitdrukt in $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ en D in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ dan is voor Ag^{1+} in Ag_2SO_4

$$\frac{\sigma}{D} = 3,8 \times 10^7 \times \frac{1}{T}$$

De berekende waarden zijn voor de hoge temperatuurfase een factor drie lager dan de gemeten waarden. Voor de lage temperatuurfase vindt men goede overeenstemming tussen beide waarden, hoewel met name hier uit het gemeten elektrisch geleidingsvermogen een andere "activeringsenergie" wordt gevonden (10,2 kcal/mol). Figuur VI.1 geeft de berekende waarden tesamen met de gemeten waarden weer. De overeenstemming tussen beide gegevens vormt een aanwijzing dat zilverionen voor een belangrijk deel voor het ladingstransport verantwoordelijk zijn.

De door ons gevonden negatieve thermospanning in de lage temperatuurfase schijnt in tegenspraak met de door Hauffe en Hoeffgen gepubliceerde gegevens. Het zou echter kunnen betekenen dat zilverionengeleiding plaats heeft via zilvervacatures. Het heterogene deel van de thermospanning is niet bekend.

Een minder uitgebreid onderzoek werd door Klikorka, Čelikovský en Horák (4) uitgevoerd aan Ag_2WO_4 . Ook in dit geval stemmen de resultaten met de in dit proefschrift gepubliceerde redelijk goed overeen. Bij 160°C werd door Klikorka et al. onderzocht of het geleidingsvermogen afhankelijk is van de partiële zuurstofdruk. Geen afhankelijkheid werd gevonden. De thermospanning van het element $\text{Ni}|\text{Ag}_2\text{WO}_4|\text{Ni}$ werd negatief bevonden, waaruit, zij het onder enig voorbehoud, werd geconcludeerd dat Ag_2WO_4 een p-type halfgeleider is. Het geleidingsvermogen werd met gelijkstroom bepaald en polarisatieverschijnselen werden niet waargenomen. Het staat niet vast wat de ladingdraggers zijn. Hoewel de door ons bij 250°C uitgevoerde transportgetalmetingen een onduidelijk resultaat gaven waren er wel aanwijzingen dat ook zilverionen een rol spelen bij het ladingstransport:

Met een microscoop werd namelijk waargenomen dat het oppervlak van het zilverplaatje, dat bij de meting als anode diende, tekenen van aantasting vertoonde. Bovendien was na de meting de weerstand met een factor 100 afgenomen hetgeen mogelijk door zilvendendrieten is veroorzaakt. Tenslotte moet ook de fotolyse van deze verbinding worden gezien als een aanwijzing dat zilverionengeleiding kan optreden, zij het dat de condities, met name de elektrische velden, in het geval van de vorming van "print-out" zilver anders zijn dan bij de weerstandsmeting.

Door Sladký en Kosek (5) werd het elektrisch geleidingsvermogen van Ag_2CrO_4 gemeten. Het door deze auteurs gemeten geleidingsvermogen is een factor 80 lager dan dat wat hier gemeten is. Dit wijst er vermoedelijk op dat het door ons gemeten preparaat minder zuiver was. Met name moet gevreesd worden dat ons preparaat tijdens de meting gedeeltelijk ontleed is in $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ag}$. Enige aanwijzingen hiervoor werden gevonden in een röntgen-diffractieopname die van een gedeelte van het tablet na de meting werd gemaakt.

Sladký en Kosek vonden een sprong in het geleidingsvermogen bij 490°C , dezelfde temperatuur waarbij differentiële thermoanalyse een endotherm effect toont. De thermokracht was in het lage temperatuurgebied negatief, boven de sprong positief. Dit werd voorlopig geïnterpreteerd als n- respectievelijk p-type halfgeleiding.

De resultaten van Klikorka et al. en van Sladký et al. zijn weergegeven in figuur V.4.

De hierboven besproken verbindingen zijn enkele van de groep van verbindingen waarvan het geleidingsvermogen als functie van de reciproke absolute temperatuur ligt in een tamelijk beperkt gebied, zoals te zien is in figuur V-18. In deze groep gaan de onderlinge verschillen in geleidingsvermogen een factor 1000 niet te boven. Tot deze groep behoren AgNO_3 , AgSbO_3 , AgBiO_3 , Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2SeO_4 , Ag_2MoO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_2WO_4 , Ag_3VO_4 , misschien Ag_4SiO_4 en, uitsluitend in de hoge temperatuurfase Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 en mengkristallen van de twee laatstgenoemde verbindingen. Hoewel slechts bij één temperatuur gemeten werd is het duidelijk dat AgKCO_3 wat betreft de orde van grootte van σ een grensgeval is. Hoewel uit de onderlinge gelijkheid van al deze verbindingen wat betreft elektrisch geleidingsvermogen niets met zekerheid is te concluderen t.a.v. het mechanisme van de geleiding, lijkt de veronderstelling gewettigd dat in al deze verbindingen zilverionen-geleiding in zekere mate optreedt en wellicht domineert, zoals b.v. in AgCl , dat wat betreft zijn geleidingsvermogen ook in deze groep thuishoort. Bij verschillende verbindingen uit de groep zoals AgCl , Ag_2SO_4 en Ag_3PO_4 bij hoge temperatuur is met zekerheid aangetoond dat zilverionen de voornaamste ladingsdragers zijn. Hetzelfde lijkt te volgen voor Ag_3VO_4 uit de thermospanning boven 440°C .

In het onderhavige onderzoek is deze vrij grote groep verbindingen met slechts zeer beperkte middelen onderzocht. De rechtvaardiging hiervoor is dat er geen redenen aanwezig leken te zijn om een belangrijke bijdrage van een niet-ionogene binding en wel speciaal van zilver-zilverbinding aanwezig te veronderstellen. Immers, ionoogeen aanvaardbare kristalstructuren zijn of wel gevonden of wel, daar waar geen structuurbepaling werd verricht, in beginsel mogelijk. Bovendien bestaat in vrijwel al deze gevallen ook de overeenkomstige Na-verbinding. Alleen de hogere roosterenergie van de zilververbindingen wijst op een niet-ionoogeen aandeel in de binding. AgKCO_3 vormt misschien een uitzondering. De meetresultaten, gecombineerd met de uit de literatuur beschikbare gegevens, worden hier in feite gebruikt om een gebied af te bakenen: verbindingen in deze groep zijn voorzover bekend normale, overwegend ionogene zilveroxidecomplexen die onderling grote ge-

lijkenis vertonen in elektrische eigenschappen, en waarin zilverionengeleiding waarschijnlijk een voorname rol speelt.

Er blijken daarnaast een aantal verbindingen te zijn waarvan het geleidingsvermogen duidelijk afwijkt van dat der verbindingen in de bovengenoemde groep. Dit zijn Ag_2PbO_2 , Ag_3PO_4 beneden 510°C , Ag_3AsO_4 beneden 665°C , de mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$ beneden het overgangspunt, Ag_5JO_6 , Ag_6TeO_6 en AgRhO_2 .

Van deze vormen Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 de overgang van slecht geleidende naar goed geleidende verbindingen. Zij werden hier het meest uitgebreid onderzocht en daarom zal op de resultaten hieronder iets dieper worden ingegaan.

Allereerst zij nogmaals en wellicht ten overvloede gewezen op enkele belangrijke experimentele beperkingen:

- alle metingen werden verricht aan polykristallijn materiaal
- geen bijzondere maatregelen konden worden genomen ter verbetering van de zuiverheid.

1. Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 boven het overgangspunt.

Hier overheerst geleiding door zilverionen. Voor zuiver Ag_3PO_4 wordt over het gehele onderzochte temperatuurgebied, $510^\circ\text{C} - 840^\circ\text{C}$, een lineair verband gevonden tussen $\log \sigma$ en $\frac{1}{T}$ met een constante helling. Uit deze meting van het geleidingsvermogen kan dus slechts één activeringsenergie worden bepaald. Deze moet dus een combinatie zijn van de activeringsenergie voor de vorming van de defecten die als ladingsdragers fungeren en die voor de verplaatsing van deze defecten. In sommige verbindingen zijn deze beide activeringsenergieën wel te scheiden doordat bij een zekere temperatuur in de $\log \sigma - \frac{1}{T}$ -curve een knik optreedt. Beide stukken van de grafiek kunnen doorgaans worden beschreven met een Boltzmann-formule en wel is de activeringsenergie beneden de knik in het algemeen lager dan die boven de knik. Dit lage temperatuurstuk en daarmee ook de temperatuur waarbij de knik optreedt ligt doorgaans lager naarmate de zuiverheid van het preparaat groter is. De algemeen aanvaarde interpretatie is dat in het lage temperatuurstuk de defectconcentratie bepaald wordt door de concentratie aan onzuiverheden, in het bijzonder aliovalente onzuiverheden zoals, in Ag^{1+} -verbindingen, Cd^{2+} -ionen mits deze zich op zilverplaatsen bevinden. Deze defectconcentratie is derhalve niet temperatuur-afhankelijk en de activeringsenergie die men in dit gebied meet is die voor de verplaatsing van de defecten. In Ag_3PO_4 verandert noch de introductie van SO_4^{2-} -ionen, noch die van Cd^{2+} -ionen, die beide, indien ze substitutioneel in het rooster worden opgenomen, de vorming van Ag-vacatures ten gevolge moeten

hebben, het geleidingsvermogen in het hoge temperatuurgebied. Volledigheids- halve moet vermeld worden dat hier aangenomen is dat zowel $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ als Ag_2SO_4 in de gebruikte geringe concentraties volledig in Ag_3PO_4 oplossen. De desbetreffende fase-diagrammen zijn niet bekend. Uit het effect van de toevoeging van beide verbindingen op het geleidingsvermogen en de thermospanning van Ag_3PO_4 beneden het overgangspunt blijkt dat zij in de lage temperatuurfase wel enigszins oplosbaar zijn. Het is waarschijnlijk dat dit dan ook voor de hoge temperatuurfase het geval zal zijn.

Er zijn verschillende mogelijke oorzaken voor het uitblijven van een invloed van Cd^{2+} -ionen en SO_4^{2-} -ionen op het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 boven 510°C :

- a) de intrinsieke ladingsdragerconcentratie is zo hoog dat de bijdrage van extrinsieke defecten verwaarloosd kan worden. Dit kan ons een minimumwaarde geven voor de intrinsieke ladingsdragerconcentratie bij 510°C , juist boven het overgangspunt. Indien aangenomen wordt dat ongeveer 3 mol% Ag_2SO_4 substitutioneel in de hoge temperatuurfase van Ag_3PO_4 oplost en daarbij een concentratie aan zilvervacatures van 3% creëert, dan is, wanneer we de dichtheid van Ag_3PO_4 op $6,3 \text{ gr/cm}^3$ schatten, de concentratie aan zilvervacatures circa $10^{21}/\text{cm}^3$. Met $\sigma = 3,5 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ volgt dan voor de beweeglijkheid van deze vacatures circa $2,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. Het is echter in beginsel denkbaar dat de interstitiële zilverionen een zeer veel hogere beweeglijkheid hebben en de zilvervacatures een lagere dan $2,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. Een aanwijzing hiervoor is, dat bij hoge temperatuur de thermospanning nog steeds positief is. Het heterogene deel van de totale thermo-EMK, namelijk tengevolge van de temperatuurafhankelijkheid van de Ag_3PO_4 -Ag contactpotentiaal, is echter niet bekend. De beste schatting die men hiervan kan maken is dat dit effect van dezelfde orde van grootte zal zijn als dat in AgBr , (12) $+ 140 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Passen we een dergelijke correctie toe op de gemeten waarden, dan houden we een kleine, positieve thermospanning over, waaruit zou kunnen volgen dat de positieve ladingsdragers, vermoedelijk interstitiële zilverionen, een grotere beweeglijkheid hebben dan zilvervacatures. De toevoeging van zilvervacatures door middel van $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ of van Ag_2SO_4 verandert de thermospanning niet in duidelijke mate.
- b) Men kan in feite slechts dan in het geheel geen invloed verwachten van toevoeging van Cd^{2+} resp. SO_4^{2-} -ionen aan Ag_3PO_4 , althans bij geringe concentratie, indien de beweeglijkheid van de kation vacature gelijk is aan die van het interstitieel kation. Is de beweeglijkheid van een interstitieel zilverion veel groter dan die van een zilvervacature, dan zal, daar Cd^{2+} -

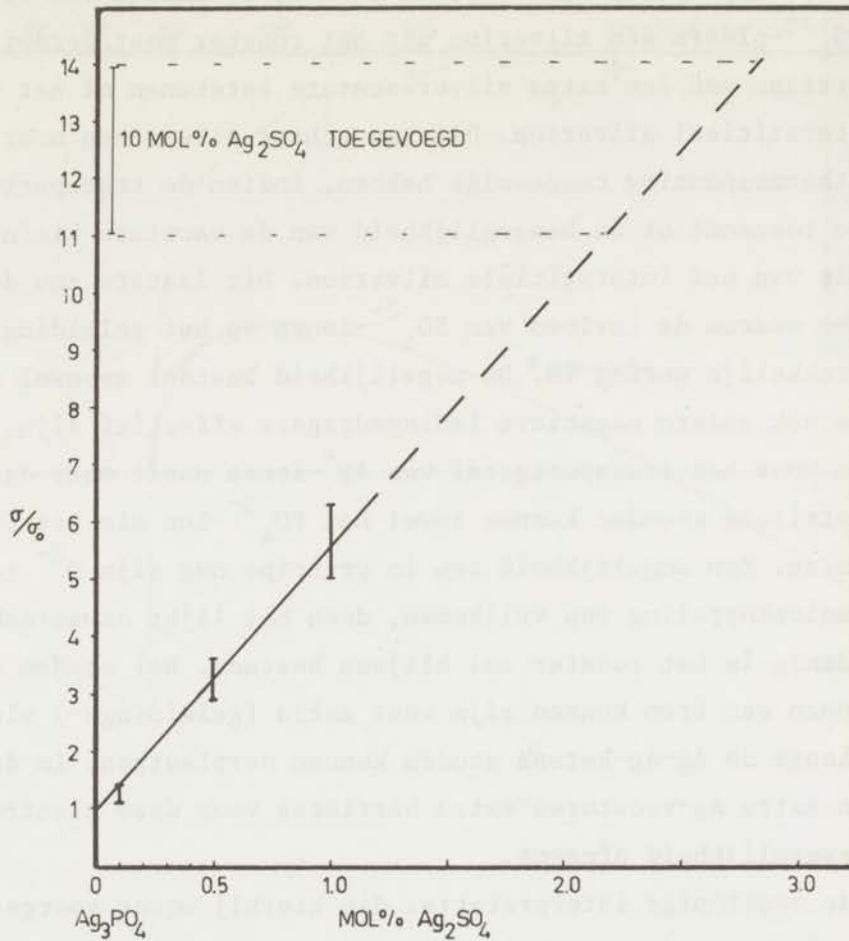
en SO_4^{2-} -ionen niet slechts de kationvacature concentratie verhogen maar ook de concentratie aan interstitiële kationen verlagen, een minimum in het geleidingsvermogen bij een zekere Cd^{2+} - of SO_4^{2-} -concentratie moeten optreden, zoals b.v. is waargenomen in het systeem $\text{AgCl} + \text{CdCl}_2$ (6). Een dergelijk minimum is hier echter niet gevonden, maar het is mogelijk dat het bij kleinere Cd - of SO_4 -concentratie wel optreedt.

- c) Mogelijk zou nog zijn een associatie van het Cd^{2+} -ion met de vacature. Het is moeilijk zich een dergelijk verschijnsel bij SO_4^{2-} -toevoeging in te denken. Het is daarom niet waarschijnlijk dat dit effect de oorzaak is van de afwezigheid van invloed van aliovalente onzuiverheden in de hoge temperatuurfase van Ag_3PO_4 .
- d) Men zou tenslotte ook nog aan de mogelijkheid kunnen denken dat de kunstmatig toegevoegde zilvervacatures zich in het kristalrooster ordenen of kristalliseren.

Het minst onwaarschijnlijk is vooralsnog de conclusie dat de concentratie aan intrinsieke defecten in de hoge temperatuurfase dermate hoog wordt dat een extrinsieke bron van vacatures geen verandering in het specifieke elektrische geleidingsvermogen aanbrengt. Daarbij kan men er aan twifelen of inderdaad 10% Ag_2SO_4 of $\sim 1\%$ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ nog in Ag_3PO_4 oplosbaar is. Hauffe en Hoeffgen (1) vonden in met CdSO_4 verontreinigd Ag_2SO_4 hetzelfde verschijnsel.

2. Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 beneden het overgangspunt.

Beneden het sprongpunt, 510°C , zijn de effecten gecompliceerder. Figuren V-9 en V-10 tonen dat Cd^{2+} - en SO_4^{2-} -ionen een geheel verschillend effect hebben op Ag_3PO_4 . Aanwezigheid van Ag_2SO_4 doet het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 duidelijk toenemen. Figuur VI-2 toont dat er een ongeveer lineair verband bestaat tussen de fractionele verandering van het geleidingsvermogen bij één temperatuur $(\frac{\sigma}{\sigma_0} - 1)$, en de concentratie aan Ag_2SO_4 . Het afwijkende resultaat voor het preparaat $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ mol}\% \text{Ag}_2\text{SO}_4$ is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat minder dan 10 mol% Ag_2SO_4 in het Ag_3PO_4 oplost.



Figuur VI.2 Het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 als functie van het Ag_2SO_4 -gehalte.

De sprong in het geleidingsvermogen bij 510°C blijft bestaan, al wordt uiteraard de grootte van de sprong door het verhoogde beginniveau kleiner. In feite moet men voor een mengkristal een overgangstraject verwachten maar de metingen waren in dat temperatuurgebied vermoedelijk niet voldoende gedetailleerd om dit traject waar te kunnen nemen. De kleine doch significante stijging van het geleidingsvermogen vlak voor het overgangspunt bij zuiver Ag_3PO_4 en $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0.05 \text{ mol}\% \text{Ag}_2\text{SO}_4$ verdwijnt bij hogere Ag_2SO_4 -concentraties. Deze stijging kan vermoedelijk worden geïdentificeerd met een sterke toename van de puntdefect-concentratie voorafgaande aan de kristallografische overgang. Deze blijft achterwege of heeft minder effect wanneer de extrinsieke puntdefect-concentratie reeds hoog is.

De thermospanning, die slechts gemeten werd voor het Ag_3PO_4 met de hoogste Ag_2SO_4 -concentratie is niet geheel in overeenstemming met dit beeld. De veronderstelling gebaseerd, op in de literatuur beschikbare gegevens over

analoge systemen, zie bijvoorbeeld (7), is dat bij de inbouw van een SO_4^{2-} -groep op een PO_4^{3-} -plaats één zilverion uit het rooster moet verdwijnen. Dit kan het ontstaan van een extra zilvervacature betekenen of het verdwijnen van een interstitieel zilverion. Dit kan echter alleen een meer positief worden van de thermospanning tengevolge hebben, indien de transportwarmte van de vacature toeneemt of de beweeglijkheid van de vacature klein is ten opzichte van die van het interstitiële zilverion. Dit laatste zou dan misschien verklaren waarom de invloed van SO_4^{2-} -ionen op het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 betrekkelijk gering is. De mogelijkheid bestaat evenwel dat behalve zilvervacatures ook andere negatieve ladingsdragers effectief zijn. In feite werd ook immers voor het transportgetal van Ag^+ -ionen nooit meer dan 0,12 gemeten. Op geometrische gronden kunnen zowel het PO_4^{3-} -ion als het SO_4^{2-} -ion worden uitgesloten. Een mogelijkheid zou in principe nog zijn O^{2-} zoals dat bij eventuele anionkoppeling zou vrijkomen, doch het lijkt onwaarschijnlijk dat O^{2-} als zodanig in het rooster zal blijven bestaan. Wel zouden eventueel deze zuurstofionen een bron kunnen zijn voor extra (geleidings-) electronen, die zich b.v. langs de Ag-Ag-ketens zouden kunnen verplaatsen. In deze voorstelling zouden extra Ag-vacatures extra barrières voor deze electronen zijn waardoor hun beweeglijkheid afneemt.

De volgende voorlopige interpretatie, die hierbij wordt voorgesteld, zou althans een deel van de verschijnselen kunnen verklaren:

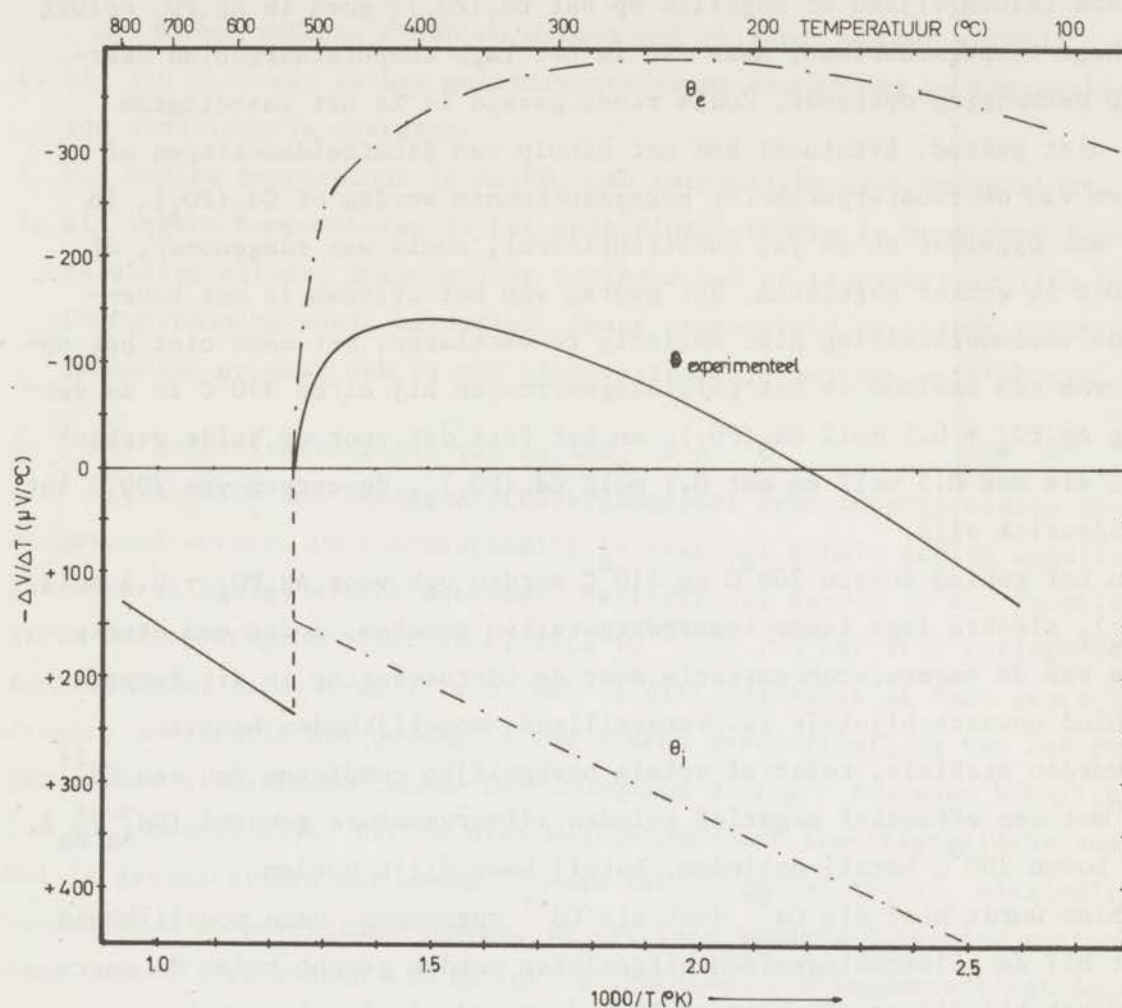
Accepteert men dat bij lage temperatuur, onder het overgangspunt een klein deel van de lading door interstitiële zilverionen wordt getransporteerd en de rest door electronen, dan kan men de gemeten thermospanning als superpositie van drie spanningen denken:

- 1) het heterogene effect voor de Ag/ Ag_3PO_4 contacten Θ_{het}
- 2) het homogene effect voor zilverionen Θ_i
- 3) het homogene effect voor electronen Θ_e

Een mogelijk verloop van de laatste twee effecten is weergegeven in figuur VI.3.

Beneden het overgangspunt overheerst electronengeleiding. De Θ_e zou van dezelfde orde van grootte kunnen zijn als in Ag_3AsO_4 (figuur V.7), maar het effect wordt hier gedeeltelijk gecompenseerd door een positieve Θ_i , afkomstig van interstitiële zilverionen. De creatie van extra zilvervacatures zal Θ_i minder positief worden daar de geleiding door zilvervacatures relatief toeneemt. Het feit dat de totale thermospanning minder negatief wordt kan er op wijzen dat hetzij de concentratie aan electronen toeneemt, hetzij hun transportwarmte afneemt.

Bij het overgangspunt verdwijnt de electronengeleiding waardoor de thermospanning van teken omkeert.



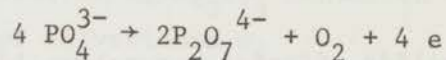
Figuur VI.3 De thermospanning van Ag_3PO_4 , schematisch weergegeven als mogelijke superpositie van twee effecten.

Men zou in beginsel dezelfde effecten verwachten bij de inbouw van Cd^{2+} -ionen. Zoals eerder werd opgemerkt is er van Cd^{2+} -ionen geen invloed waar te nemen op het geleidingsvermogen van Ag_3PO_4 in de hoge temperatuurfase. Beneden 200°C is in het lage temperatuurgebied evenmin enig effect te bespeuren. Van $200^\circ - 500^\circ\text{C}$ neemt het geleidingsvermogen sterk toe met stijgende temperatuur en wel op gelijke wijze voor $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0.1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ als voor $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0.5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Voor de eerstgenoemde verbinding ligt het overgangspunt circa 15°C lager dan bij zuiver Ag_3PO_4 , bij de laatstgenoemde verbinding is het overgangspunt geheel verdwenen, en gaat de lage temperatuurcurve zonder sprong of knik in de hoge temperatuurcurve over. Bij $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 1.0 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, in de grafiek Figuur IV-9 niet getoond, is ook het lage temperatuur geleidingsvermogen met circa 50% verhoogd. De thermospanning is iets minder negatief geworden.

Deze feiten wijzen er mogelijk op dat $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ goed in Ag_3PO_4 oplost in de hoge temperatuurfase, maar dat in het lage temperatuurgebied daarentegen ontmenging optreedt. Zoals reeds gezegd is is het fasediagram echter niet bekend. Eventueel had met behulp van dichtheidsmetingen of metingen van de roosterparameter nagegaan kunnen worden of $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ in Ag_3PO_4 was opgelost en zo ja, substitutioneel, zoals was aangenomen, of niet. Dit is echter nagelaten. Het gedrag van het systeem is met bovengenoemde veronderstelling niet volledig te verklaren, met name niet het optreden van een maximum in het geleidingsvermogen bij circa 330°C in de verbinding $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0.1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ en het feit dat voor de beide verbindingen, die met 0.5 mol\% en met $0.1 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, de curven van 200°C tot 300°C identiek zijn.

In het gebied tussen 200°C en 510°C werden ook voor $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 0.5 \text{ mol\% Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ slechts lage ionen-transportgetallen gemeten, zodat een sterke toename van de vacatureconcentratie door de Cd-toevoeging in dit temperatuurgebied onwaarschijnlijk is. Verschillende mogelijkheden bestaan.

- a) Er worden stabiele, relatief weinig bewegelijke complexen van een Cd^{2+} -ion met een effectief negatief geladen zilvervacature gevormd ($\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\text{V}'}$), die boven 200°C hetzij ontleden, hetzij beweeglijk worden.
- b) Cadmium wordt niet als Cd^{2+} doch als Cd^{1+} opgenomen. Deze mogelijkheid moet bij de zilverhalogeniden uitgesloten worden geacht omdat de energiewinst bij dit proces, voornamelijk de tweede ionisatieenergie van cadmium, te klein is in vergelijking met de energie die het proces kost (6). Bij Ag_3PO_4 kan men nog aan de mogelijkheid denken dat de elektronen die vrijkomen bij anionkoppeling



worden ingevangen door Cd^{2+} -ionen in plaats van door Ag^+ -ionen.

Men kan zich deze situatie beter voorstellen indien zilver deel uit zou maken van een covalent netwerk. Vervanging van zilver door cadmium zal op zichzelf het geleidingsvermogen nauwelijks beïnvloeden, doch het Cd-atoom is een electrondonor die mogelijk pas boven 200°C geïoniseerd wordt, waardoor een stijging in het geleidingsvermogen optreedt.

Bovengenoemde verklaringen zijn zuiver speculatief. De vraag wat er gebeurt bij toevoeging van $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ aan Ag_3PO_4 moet voorlopig als onbeantwoord worden beschouwd. Het moge duidelijk zijn dat van deze experimenten, het verontreinigen van Ag_3PO_4 met aliovalente ionen, niet kan worden gezegd dat zij veel hebben bijgedragen tot een beter begrip van het elec-

trisch gedrag van Ag_3PO_4 .

Met enige zekerheid kan nu alleen het volgende worden gezegd:

1. bij 510°C treedt in het geleidingsvermogen een sprong op tengevolge van een enantiomorfe overgang.
2. bij hogere temperatuur is Ag_3PO_4 een intrinsieke kationengeleider.
3. bij lagere temperaturen is het geleidingsvermogen te hoog voor ionengeleiding alleen, hetgeen door metingen van de transportgetallen en de thermospanning wordt bevestigd. Naast ionengeleiding treedt electronengeleiding op maar het is nog niet vastgesteld volgens welk mechanisme.

3. Het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4 .

Bij Ag_3AsO_4 kon beneden het overgangspunt geen ionengeleiding meer aangetoond worden. De thermospanning is over het gehele gebied negatief. Een uiterst klein, slecht meetbaar, Hall-effect, duidde op een relatief grote ladingsdragerconcentratie, circa 10^{19} per cm^3 , met vrij geringe beweeglijkheid, circa $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$. Het is niet duidelijk of deze grote ladingsdragerconcentratie het gevolg is van sterke verontreiniging van het preparaat met aliovalente ionen. De verhouding $\text{M}^{2+}/\text{Ag}^{1+}$ zou naar schatting circa 3×10^{-4} moeten zijn. Dit is niet waargenomen met spectrografische analyse. Wel is geconstateerd dat verschillende tabletten van Ag_3AsO_4 aanzienlijke verschillen in geleidingsvermogen in het lage temperatuurgebied vertonen. Deze verschillen kunnen een factor 10 bedragen. Dit suggereert dat Ag_3AsO_4 een grotere gevoeligheid voor onzuiverheden bezit dan Ag_3PO_4 , waar immers de verschillen in geleidingsvermogen tussen verschillende tabletten verwaarloosbaar klein bleken te zijn. Daarentegen heeft toevoeging van $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ geen effect op het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4 beneden 400°C . Mogelijk is Ag_3AsO_4 in staat bij ontleding vrijkomend zilver in oplossing te houden. Dit zilver zou als donor voor een geleidingsselectron kunnen fungeren.

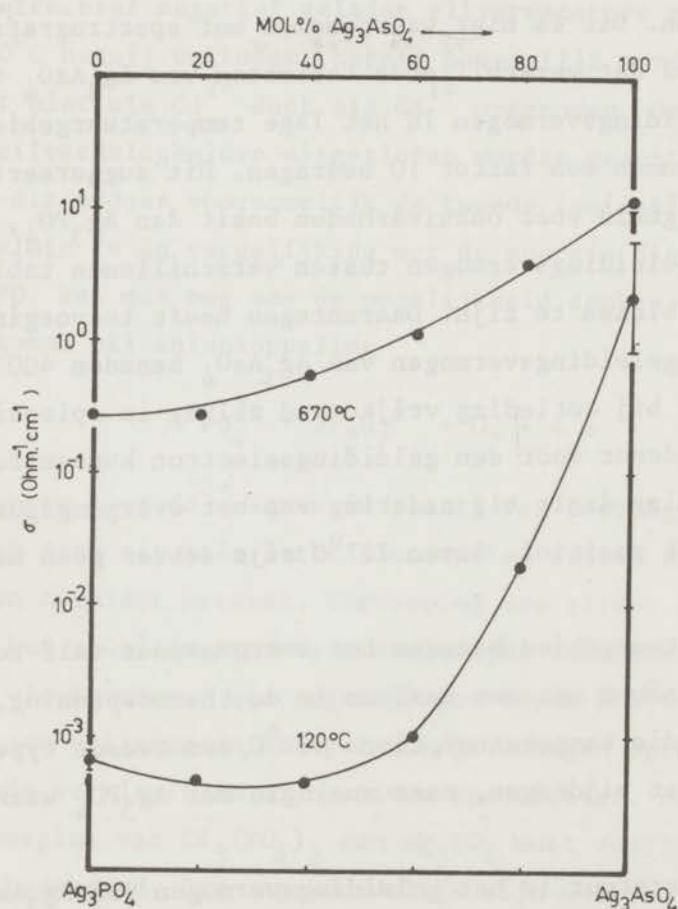
De thermospanning daalt bij nadering van het overgangspunt snel en wordt waarschijnlijk positief. Boven 727°C zijn echter geen metingen verricht.

In het temperatuurgebied beneden het overgangspunt valt het minimum in geleidingsvermogen samen met een maximum in de thermospanning, hetgeen erop kan duiden dat bij die temperatuur, circa 400°C , een tweede type ladingsdrager tot de geleiding gaat bijdragen, naar analogie met Ag_3PO_4 waarschijnlijk zilverionen.

Vanaf die temperatuur is het geleidingsvermogen van Ag_3AsO_4 vrijwel van de orde van grootte die voor goede ionengeleiders bij die temperaturen wordt gevonden.

Het gedrag tussen 150°C en 400°C , waarin het geleidingsvermogen met stijgende temperatuur afneemt, doet denken aan de "exhausted range" in verontreinigde halfgeleiders, waarbij alle donoren geïoniseerd zijn en de beweeglijkheid daalt door thermische strooiing van de ladingsdragers.

De verhouding van de geleidingsvermogens van Ag_3AsO_4 en Ag_3PO_4 bij matige temperatuur, bijvoorbeeld 100°C , is opmerkelijk groot, circa 10^4 . Bij 730°C daarentegen, boven het overgangspunt is deze verhouding nog slechts 4×10^1 . De twee verbindingen vormen een continue reeks mengkristallen die de wet van Végard volgen. Er treedt dus geen ordening op. Tot aan de samenstelling $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{0,4}(\text{AsO}_4)_{0,6}$, waarbij arsenaat-ionen reeds in aantal overwegen, hebben de mengkristallen ongeveer de elektrische eigenschappen van Ag_3PO_4 , zowel in de hoge temperatuur als in de lage temperatuurfase. De overgang naar de hoge temperatuurfase is waarschijnlijk niet scherp, maar de temperatuurintervallen waren bij de meting te groot om dit te constateren. Eerst wanneer 80% van de anionen arsenaat-ionen zijn begint een duidelijke toename in geleidingsvermogen op te treden. Dit wordt getoond in Fig. VI-4.



Figuur VI.4 Het geleidingsvermogen van mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$ als functie van het AsO_4 -gehalte.

De gehele reeks mengkristallen werd op gelijke wijze met uitgangsstoffen van vergelijkbare zuiverheid bereid. Het is daarom niet te verwachten dat de grote toename in het geleidingsvermogen aan een stijgende brutoconcentratie aan verontreinigingen te wijten zou zijn. Eventueel is nog wel mogelijk dat een bepaalde verontreiniging in de verschillende leden van de mengkristalreeks hetzij beter oplost, hetzij een andere uitwerking heeft op het geleidingsvermogen.

Samenvattend kan gezegd worden dat over het elektrisch gedrag van Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 onvoldoende gegevens beschikbaar zijn gekomen voor een gedetailleerde interpretatie. De meest positieve conclusies zijn dat in de lage temperatuurfase zowel in Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 als in hun mengkristallen zowel Ag^+ -ionen als electronen een rol spelen bij het ladingstransport. In Ag_3AsO_4 en de mengkristallen met hoog AsO_4^{3-} gehalte komt de ionengeleiding op de achtergrond, in Ag_3PO_4 speelt de ionengeleiding nog een merkbare rol. Het is niet bekend of we met intrinsieke of met extrinsieke electronengeleiding te doen hebben en zo dit laatste het geval is, welke de donoren zijn. De beweeglijkheid in Ag_3AsO_4 , $1-10 \text{ cm}^2/\text{V sec.}$ is te groot voor een "hopping" proces en waarschijnlijk is er een smalle geleidingsband.

$\text{Ag}_5\text{J}_6\text{O}_6$ heeft een geleidingsvermogen van dezelfde orde van grootte als Ag_3AsO_4 , dat van Ag_6TeO_6 is een factor 20 hoger. Beide hebben een zeer lage temperatuurcoëfficiënt. Van deze verbindingen zijn geen details gemeten doch het is zeer waarschijnlijk dat men hier te doen heeft met electronengeleiders met kleine ΔE en vermoedelijk een hoge ladingsdragerconcentratie, die naar men moet aannemen van verontreinigingen afkomstig is. Niets is verder bekend over het mechanisme. Resten nog drie verbindingen die zich van de overige hier besproken zilververbindingen onderscheiden:

Ag_2PbO_2 , AgRhO_2 , Ag_3VO_4 . Ag_2PbO_2 en AgRhO_2 zijn geen van beide orthoverbindingen. Een hoog geleidingsvermogen suggereert ook hier electronengeleiding.

Ag_3VO_4 is weliswaar vermoedelijk een orthoverbinding analoog aan Ag_3PO_4 met vijfwaardig vanadium, maar meer dan fosfor is vanadium geneigd in andere dan vijfwaardige toestand op te treden. Behalve zilver-vanadium bronzen $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (8), (9) zijn geen verbindingen van zilver en zuurstof met vanadium in valentietoestand lager dan 5 gevonden. Zowel V_2O_3 als V_2O_5 geven het zilver in een zuurstofatmosfeer Ag_3VO_4 (10). $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ wordt hierbij niet aangetoond. Vooral in waterige oplossing van een vanadaat vormt zich echter vaak $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (11).

Het is niet bekend of Ag_3VO_4 bij verhitting in zuurstofatmosfeer deze verandering ondergaat. In fig. V.16 suggereert het feit dat enige malen bij stijgende zowel als bij dalende temperatuur dezelfde waarden zijn gevonden dat eventuele veranderingen van die aard hetzij geen effect op het geleidingsvermogen hebben, hetzij reversibel zijn. Wat betreft het voorkomen van vanadium in andere oxydatietoestand, bijvoorbeeld een kleine concentratie aan V^{4+} op V^{5+} -plaatsen, deze zou het geleidingsvermogen ingrijpend kunnen beïnvloeden doch het is niet bekend of dit inderdaad gebeurt.

De resultaten kunnen het best vergeleken worden voor 20°C , $1000/T = 3.5$. Een samenvatting geeft tabel III.

Het meest opvallende punt dat in deze resultaten naar voren komt is dat er in de onderzochte groep zilveroxidecomplexen zeer grote verschillen in grootte en mechanisme van het elektrisch geleidingsvermogen worden aange- troffen.

TABEL III

Verbinding	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹) bij 20°C of extrapoleerd naar 20°C	activeringsenergie (eV)		ladings dragers	kortste afstand (Å)	
		lage T	hoge T		Ag-Ag	Ag-O
Ag ₂ CO ₃	< 10 ⁻⁹	0.7		vermoedelijk voor een belangrijk deel Ag ⁻ ionen		(2.30)
AgNO ₃	< 10 ⁻⁹	1.3				
AgSbO ₃	< 10 ⁻⁹	0.7			3.58	
AgBiO ₃	< 10 ⁻⁹	0.7				
Ag ₂ SO ₄	2x10 ⁻⁹	0.5	1.0		3.59	2.50
Ag ₂ SeO ₄	10 ⁻⁸	0.5			3.56	
Ag ₂ CrO ₄	10 ⁻⁸					
Ag ₂ MoO ₄	< 10 ⁻⁹	0.6			3.27	
Ag ₂ WO ₄	10 ⁻⁷	0.3				
Ag ₃ VO ₄	10 ⁻⁷	0.3	0.6			
Ag ₄ P ₂ O ₇	10 ⁻⁶	0.3	0.7			
AgK CO ₃	10 ⁻⁶			Electronen of defect electronen * bij hoge T Ag ⁻ ionen	2.97	2.42
Ag ₂ PbO ₂	10 ⁻⁴				3.04	2.08
Ag ₃ PO ₄	10 ⁻⁴	0.12-0.14	0.8*		3.01	2.34
AgRhO ₂	4x10 ⁻²	0.15	0.20		3.0	
Ag ₅ JO ₆	6x10 ⁻¹	0.07				
Ag ₃ AsO ₄	10 ⁻¹ -5x10 ⁰	0.07	0.75*		3.07	2.34
Ag ₆ TeO ₆	2 x 10 ¹	0.04				

Litteratuur

1. K. Hauffe en D. Hoeffgen, Z.Phys.Chem.Neue Folge. 49
94 (1966)
2. C. Wagner, Z.Elektrochemie, Ber.Bunsenges.physik.Chem.,
60 4 (1954)
3. R. Lindner, J.Chem.Phys., 23 410 (1955)
4. J. Klikorka, A. Čelikovský en J. Horák,
Coll.Czech.Chem. Comm. 25 587 (1960)
5. J. Sladký en F. Kosek, Coll.Czech.Chem.Comm., 31
3817 (1966)
6. I. Ebert en J. Teltow, Ann.Phys.(Leipzig) 15 268 (1955)
7. A.B. Lidiard, Encyclopedia of Physics Vol. XX Springer Verlag
8. H. Flood, Th. Krog en H. Sørum, Tidsskr. Kjemi Bergv og Met
6 32 (1946)
9. Keana Lukács, Constanta Strusievici, Edith Weissman,
Candiu Liteanu Revue Roumaine de Chimie 11 335 (1966)
10. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süß, Z. anorg. allg. Chem.
249 88 (1942)
11. G. Ingram, Analytica Chim. Acta 3 137 (1949)
12. H. Reinhold en A. Blachny Z. Elektrochem. 39 290 (1933)

HOOFDSTUK VII

Interpretatie van de meetresultaten in termen van de chemische binding.

Zoals in de vorige hoofdstukken is gebleken, is de kennis van het elektrisch geleidingsvermogen van de hier onderzochte verbindingen om verschillende redenen zeer onvolledig gebleven. Zelfs in de gevallen waarin de meest gedetailleerde meetresultaten werden verkregen, zoals voor Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 , zijn juist vele van de details onbegrepen gebleven en is er slechts een zeer globaal beeld van het elektrisch gedrag ontstaan.

De vraag is nu, of met deze globale gegevens toch een conclusie is te trekken met betrekking tot de chemische binding in de onderzochte verbindingen.

Wanneer de resultaten worden bezien in het licht van de essentiële punten uit hoofdstuk III, komt men tot de volgende conclusie:

Indien de verbindingen in een reeks als bijvoorbeeld $\text{AgNO}_3 - \text{Ag}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_3\text{PO}_4 - \text{Ag}_4\text{SiO}_4 - \text{Ag}_5\text{JO}_6 - \text{Ag}_6\text{TeO}_6$ alle in gelijke mate overwegend heteropolaire verbindingen waren, zou met de toename van de kation - anionverhouding en de daarmee gepaard gaande afname van de Madelungconstante per equivalent de roosterenergie sterk dalen. Dit zou moeten leiden tot een verkleining van de activeringsenergie voor de vorming van puntdefecten en daarmee tot een toename van de puntdefectconcentratie bij een willekeurige temperatuur. Indien men tevens mag veronderstellen, dat de beweeglijkheid van deze puntdefecten niet drastisch vermindert in deze reeks, dan zou men een toename van het ionengeleidingsvermogen van AgNO_3 naar Ag_6TeO_6 moeten verwachten.

De onduidelijke resultaten voor Ag_4SiO_4 niet meerekenend vindt men inderdaad een toename in het geleidingsvermogen. Maar in Ag_3AsO_4 , Ag_5JO_6 en Ag_6TeO_6 en bij kamertemperatuur zelfs bij Ag_3PO_4 wordt dit geleidingsvermogen hoger dan men voor een ionengeleider kan verwachten (het uitzonderlijke geval van de hoge temperatuurfase van AgJ zij hier buiten beschouwing gelaten). Bovendien wordt geen materietransport meer waargenomen. Deze toename is dus vooral een toename in het electronengeleidingsvermogen.

Men moet hieruit concluderen dat in deze reeks de binding een minder ionogeen karakter krijgt. Deze conclusie sluit aan bij die van hoofdstuk II. Over de aard van de niet-ionogene bijdrage kon op grond van de beschikbare gegevens weinig worden gezegd. Drie mogelijkheden werden reeds genoemd:

- a) van der Waalsbinding, voornamelijk tussen de zilverionen onderling
- b) covalente zilver-zuurstofbinding
- c) covalente zilver-zilverbinding

en wellicht een combinatie van deze drie.

Over deze drie mogelijkheden kan men het volgende opmerken:

- a) Het moet onwaarschijnlijk geacht worden, dat van der Waalsbinding in een overigens ionogene structuur electronengeleiding zal veroorzaken.
- b) Een covalente zilver-zuurstofbinding zou inderdaad de kristalpotentiaal afvlakken en zodoende voor electronengeleiding gunstige voorwaarden scheppen.
- c) Zilver-zilverbindingen tenslotte zouden bindingen moeten zijn tussen zilverionen, die enkelvoudig positief geladen zijn. Dit zou in feite een uiterst merkwaardige structuur opleveren: geïsoleerde complexe anionen en poly-kationen, bij Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 bijvoorbeeld ketens in de drie as-richtingen. Deze ketens dragen per zilverion één positieve ladingseenheid en de kristalpotentiaal is derhalve in de meeste richtingen allerminst afgevlakt. Alleen langs de zilverketens zou men een afgevlakte potentiaal vinden en wellicht een geleidingsband, die echter normaliter leeg zou moeten zijn.

Op dit moment het best in overeenstemming met de waargenomen elektrische eigenschappen is de voorstelling, dat in de zilver-oxidecomplexen, speciaal die met hoge kation-anionverhouding, een zekere mate van overlap van de golffuncties van zilver en het anion en een zekere mate van covalentie een rol gaan spelen. Er moet echter worden opgemerkt, dat in de elektrische eigenschappen van de onderzochte verbindingen geen aanwijzingen worden gevonden, op grond waarvan het voorkomen van van der Waalsbindingen of covalente bindingen tussen de zilverionen onderling uitgesloten moet worden.

Hoewel deze kwalitatieve conclusie in zijn algemeenheid voor de gehele reeks onderzochte verbindingen aanvaardbaar lijkt, is het niet duidelijk of men nu ook een uitspraak kan doen over de mate waarin niet ionogene bindingstypen gaan bijdragen aan de roosterenergie. Moet men bijvoorbeeld in het grote verschil in geleidingsvermogen tussen Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 een aanwijzing zien dat covalentie en/of kation-kationbinding in Ag_3AsO_4 een grotere rol speelt dan in Ag_3PO_4 ? De verschillen in kristalstructuur (1), (2) zijn echter wel zeer gering, zoals onderstaand overzicht toont, en zij geven niet veel aanleiding tot deze conclusie.

	Ag_3PO_4	Ag_3AsO_4
roosterparameter (A)	6,012	6,133
afstand Ag-Ag (A)	3,006	3,066
afstand P-O (A)	1,61 \pm 0,03	
As-O (A)		1,75 \pm 0,05
afstand Ag-P (A)	3,36	
Ag-As (A)		3,43
afstand Ag-O (A)	2,34 \pm 0,01	2,34 \pm 0,05
zuurstofparameter	0,345 \pm 0,0025	0,335 \pm 0,005
hoek van de Ag-O- richting met het vlak loodrecht op de Ag-Ag-ketenrichting	14 $^{\circ}$ 7'	12 $^{\circ}$ 50'

Men zou wel kunnen zeggen dat de electronenverdeling binnen de AsO_4^- groep waarschijnlijk anders is dan binnen de PO_4^- groep. Dit zal ook in de electronenverdeling tussen Ag en O doorwerken. In de structuur komt dit echter niet erg tot uiting.

Het is ook denkbaar dat de structuurbepaling van de beide verbindingen niet nauwkeurig genoeg is geweest. Met name het probleem rond de tetragonale temperatuurbeweging van de zilverionen zou opnieuw bekeken moeten worden.

Tenslotte bestaat de mogelijkheid dat juist in het systeem Ag_3PO_4^- Ag_3AsO_4 door een samenspel van een aantal nog onbekende factoren het elektrisch geleidingsvermogen buitengewoon gevoelig is voor zeer kleine veranderingen in de electronenverdeling. Het gedrag van de mengkristallen $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$, in het bijzonder de vrij plotselinge toename van het geleidingsvermogen bij $x = 0,2$ (figuur VI.4), geeft enige steun aan deze veronderstelling.

Het is duidelijk dat dit bijzondere gedrag alleen wordt gevonden in de lage temperatuurfase. In de hoge temperatuurfase is de stijging van het geleidingsvermogen in de mengkristalreeks van $x = 1$ tot $x = 0$ veel geleidelijker. Deze stijging gaat gepaard met een daling van de "activeringsenergie" van 0,80 eV bij Ag_3PO_4 tot 0,75 eV bij Ag_3AsO_4 . Dit hangt waarschijnlijk samen met een afname van de roosterenergie, die op basis van een ionogeen model te verwachten is. Niet bekend is of in de hoge temperatuurfase in Ag_3AsO_4 electronengeleiding nog een rol speelt.

Pas onlangs is van beide verbindingen boven het overgangspunt een röntgendiffractiepatroon gemaakt (aan een poeder). De diffractiepatronen

worden bij het overgangspunt zeer eenvoudig. Zij konden worden toegeschreven aan een vlakgecentreerde kubische cel ($a_0 = 7,68 \text{ \AA}$ voor Ag_3PO_4 , $7,90 \text{ \AA}$ voor Ag_3AsO_4 , beide bij 650°C). Indien men aanneemt dat het soortelijk gewicht niet sterk vermindert komt men op een cel met 4 formuleëenheden. Inspectie van het diagram gaf als voorlopig resultaat dat de structuur gebaseerd is op de Li_3Bi -structuur. (Zie Appendix, figuur 1, nummer 2). De waargenomen intensiteiten zijn kwalitatief te verklaren voor een $\text{Li}_3\text{-Bi}$ -structuur waarin Ag de Li-posities en P respectievelijk As de Bi-posities bezet. Over de zuurstofposities kon niets worden gezegd. Het lijkt mogelijk dat de PO_4^- en AsO_4^- -groepen statistisch verdeeld over twee oriëntaties voorkomen of dat zij roteren. De Ag-P- en de Ag-As-afstanden zijn vrijwel gelijk aan die in de lage temperatuurfase ($3,32 \text{ \AA}$ voor Ag_3PO_4 , $3,42 \text{ \AA}$ voor Ag_3AsO_4). Deze afstanden, $\frac{1}{4}a_0\sqrt{3}$, zijn gelijk aan de kortste Ag-Ag-afstand. Deze is dus met ruim 10% toegenomen. Een Ag-Ag-afstand van $3,3 - 3,4 \text{ \AA}$ kan niet beschouwd worden als zeer kort in vergelijking tot die in het metaal. Het is niet waarschijnlijk dat we hier kation-kationbinding of covalente Ag-O-binding moeten verwachten.

Samenvattend kan men zeggen, dat ondanks het ontbreken van details, de gemeten elektrische eigenschappen van een reeks zilveroxidecomplexen kwalitatief in overeenstemming zijn met de opvatting, dat een niet-ionogene binding een rol gaat spelen naast of in de plaats van de ionogene binding wanneer de kation-anionverhouding toeneemt. Over het al dan niet bestaan van een binding tussen de zilveratomen of -ionen onderling is met de hier beschreven metingen geen zekerheid verkregen. Zoals tabel III, hoofdstuk VI, laat zien, zijn er onder de zilveroxidecomplexen met korte zilver-zilverafstanden zowel goede (Ag_3AsO_4), middelmatige (Ag_3PO_4) als slechte (AgKCO_3) geleiders gevonden.

Litteratuur

- (1) L. Helmholtz, J.Chem.Phys. 4 316 (1936).
- (2) L. Helmholtz, en R. Levine, J.Am.Chem.Soc. 64 354 (1942).

APPENDIX

De Madelungconstante van enige geïdealiseerde, kubische A_3B -structuren.

Het leek de moeite waard om na te gaan of de structuur zoals die voor Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 door middel van röntgenanalyse gevonden is electrosta-
tisch gezien de meest gunstige is. In het ionenmodel is de belangrijkste
bijdrage tot de roosterenergie de electrostatische wisselwerking tussen
de ionen.

Voor een verbinding $A_n B_m$ is de Coulombenergie

$$E = - M_r \frac{e^2 Z_A Z_B}{r}$$

waarin eZ_A en eZ_B de elektrische ladingen van de ionen A en B zijn (Z_A en
 Z_B zijn meestal kleine gehele getallen),

r een karakteristieke dimensie van het kristalrooster is, en

M_r een dimensieloze grootte is, de Madelungconstante, die specifiek
is voor het betreffende kristalrooster en die betrokken is op de lengte r ,
meestal de kortste afstand tussen A en B.

De kennis van de Madelungconstante geeft een eerste inzicht in de re-
latieve stabiliteit van verschillende kristalstructuren volgens het iono-
gene bindingsmodel in zijn meest eenvoudige vorm.

Er is nog weinig informatie beschikbaar over de Madelungconstante
van complexe verbindingen als Ag_3PO_4 . Getracht is deze constante op een-
voudige wijze te berekenen voor een aantal geïdealiseerde en dus fictieve
 A_3BC_4 -structuren.

Als eerste benadering is de complexe BC_4 -groep beschouwd als een
enkelvoudig bolvormig ion. De Madelungconstante voor een aantal kubisch
 BA_3 -structuren is berekend. Als tweede stap is ook aan de BC_4 -groep een
structuur gegeven door toekennen van plaatscoördinaten aan C en van een
formele lading aan de ionen B en C.

De Madelungconstante is gedefinieerd als de zelfpotential van een
rooster waarvan de roosterpunten bezet zijn met afwisselend positieve en
negatieve ladingen. De berekeningsmethode die voor de bovengenoemde een-
voudige structuren het gemakkelijkst uitvoerbaar leek is beschreven door
Hund (1). De methode van Hund is een toepassing van de methode van Ewald.
De electrostatische zelfpotential van een structuur wordt uitgedrukt in
termen van de electrostatische potential $\psi(F)$ van het betreffende Bravais-

rooster van puntvormige eenheidsladingen, die geneutraliseerd worden door een uniforme ruimtelading van tegengesteld teken. Tabellen met waarden voor deze electrostatische potentialen voor een electricch geneutraliseerd primitief kubisch rooster van puntvormige eenheidsladingen zijn gegeven door Hund (1), die de resultaten van Emersleben(2) gebruikte, en door Sakamoto (3).

In het volgende voorbeeld is de notatie van Sakamoto (4) gebruikt. De structuur van $B^{\epsilon_1} A_3^{\epsilon_2}$, waarin ϵ_1 en ϵ_2 de ionenladingen zijn, is vastgelegd door de volgende coördinaten: B (000), 3A ($\frac{1}{2}00$), ($0\frac{1}{2}0$) ($00\frac{1}{2}$) (ReO_3 -structuur). De Madelungconstante M_a betrekking hebbend op de lengte van de eenheidscel is te schrijven als:

$$M_a = \frac{1}{2} [M_a(B) + 3M_a(A)] \\ = -\frac{1}{2} [\epsilon_1 \phi(B) + 3\epsilon_2 \phi(A)]$$

Hierin is

$$\phi(B) = \epsilon_1 \bar{\Psi}(0) + 3\epsilon_2 \Psi(\frac{1}{2}00) \\ \phi(A) = \epsilon_1 \Psi(\frac{1}{2}00) + \epsilon_2 \bar{\Psi}(0) + 2\epsilon_2 \Psi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$$

zodat

$$M_a = -\frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + 3\epsilon_2^2) \bar{\Psi}(0) + (3\epsilon_1\epsilon_2 + 3\epsilon_2\epsilon_1) \Psi(\frac{1}{2}00) + 6\epsilon_2^2 \Psi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)]$$

Stelt men $\epsilon_1 = +1$ e en $\epsilon_2 = -1/3$ e, dan wordt

$$M_a = -\frac{1}{2} \left[+\frac{12}{9} \bar{\Psi}(0) \quad = -\frac{2}{3} \cdot (-2,83730) \right. \\ \left. - 2 \Psi(\frac{1}{2}00) \quad + 1 \cdot (-0,09593) \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \Psi(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) \right] \quad - \frac{1}{3} \cdot (-0,58252) \\ \underline{\hspace{10em}} \\ 1,98978$$

De kortste kation-anionafstand in deze structuur, $r = \frac{1}{2} a$, dus

$M_r = \frac{1}{2} M_a = 0,99489$. Hoppe (5) geeft voor deze structuur 0,994883. De resultaten van deze berekeningen voor deze en andere kubische A_3B kristallen zijn samengevat in tabel IV.

TABEL IV

De Madelungconstante M_r (betrokken op de kortste kation-anionafstand r) voor een aantal geïdealiseerde kubische structuren voor een fictieve verbinding BA_3 met lading 1 van het B-ion.

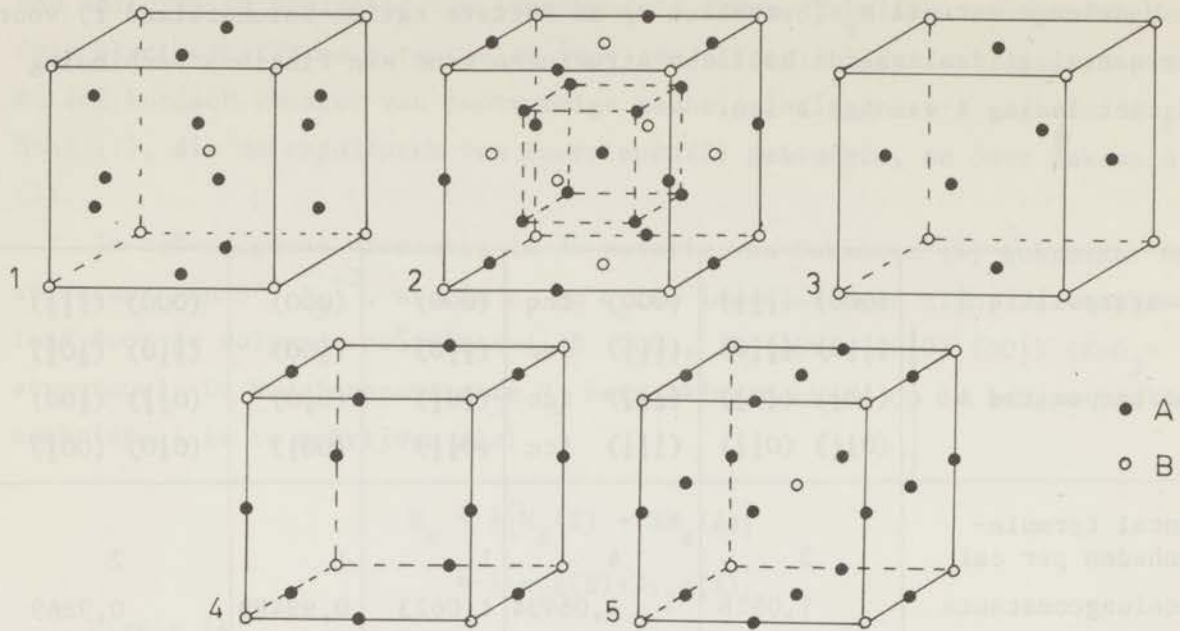
Roosterpositie B	(000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	(000) fcc	(000)	(000)	(000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$
Roosterpositie A	$(\frac{1}{2}\frac{1}{4}0)$ $(\frac{1}{2}\frac{3}{4}0)$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ fcc	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$	$(\frac{1}{2}00)$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$
	$(\frac{1}{4}0\frac{1}{2})$ $(\frac{3}{4}0\frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ fcc	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$	$(0\frac{1}{2}0)$	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}00)$
	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$ $(0\frac{1}{2}\frac{3}{4})$	$(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ fcc	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(00\frac{1}{2})$	$(0\frac{1}{2}0)$ $(00\frac{1}{2})$
Aantal formule-eenheden per cel	2	4	1	1	2
Madelungconstante	1,0926	1,06434	1,0623	0,99489	0,9869
Voorbeeld van een verbinding met deze kristalstructuur	UH_3 , UD_3	$BiLi_3$ Fe_3Al	Cu_3Au	ReO_3	fictief
Coördinatie					
B-ion					
naaste bureu	12	8	12	6	6
op één na naaste bureu		6			12
A-ion					
naaste bureu	4 ¹⁾	4 ²⁾	4 ⁴⁾	2	2
op één na naaste bureu		6 ³⁾			4
Litteratuurwaarde	-	1,06434	1,062909	0,99488	-
Referentie	-	5	5	5	-
Afbeelding in figuur A 1	1	2	3	4	5

1) tetraeder

2) tweederde der ionen

3) één derde der ionen

4) vlakke vieromringing



Figuur A 1. Enige geïdealiseerde kubische A_3B -structuren.

Van deze A_3B -structuren kan men $A_3^{1+}B^{5+}C_4^{2-}$ -structuren met tetraedrische BC_4^- -groepen afgeleid denken. Men kan hierin als meest eenvoudige idealisering de C-ionen de posities $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ geven. Men vindt voor deze structuren het volgende:

TABEL V

Basistype (zie TABEL IV en figuur A 1)	Voorbeeld van een verbinding ¹⁾	Madelung- constante M_r	Litteratuur
1	Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4	86,0550	
2	-	-	
3	$Cu_3(Fe,Ge)S_4$ (germaniet)	79,055	
4	Cu_3VS_4 (sulvaniet)	66,757	4
5	Tl_3BX_4 , waarin B = V, Nb, Ta X = S, Se	82,8912	

Uit deze resultaten blijkt, dat van de hier beschouwde geïdealiseerde structuren die, waarvan de structuur van Ag_3PO_4 en Ag_3AsO_4 is afgeleid (met een andere zuurstofparameter) ionogeen bezien de meest gunstige is. Of dit voor de werkelijke structuur ook nog geldt is onbekend.

Litteratuur

- (1) F. Hund, Z. Physik 94 11 (1935).
- (2) O. Emersleben, Physik Z. 24 97 (1923).
- (3) Y. Sakamoto, J.Chem.Phys. 28 164 (1958), 30 337 (1959)
- (4) Y. Sakamoto, J.Sci.Hiroshima Univ.Ser. A II 27 111 (1964).
- (5) R. Hoppe, Z.anorg.allg.Chem., 283 196 (1956).

- 1) In deze voorbeelden heeft het ion C niet de ideale positie $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})_c$.

SUMMARY

In many inorganic solids that can be considered predominantly ionic, some form of cation-cation-bonding has to be assumed to account for unusual aspects of the crystal structure. These structural anomalies, mainly short cation-cation distances that are not required by the most favourable atomic arrangement from the ionic point of view, are also found in a number of silver oxide complexes. An example is Ag_3PO_4 where chains of silver ions are found in the three mutually perpendicular directions, with Ag-Ag-distances of 3.0 Å. A number of other silver oxide complexes exist in which similar short Ag-Ag-distances have been observed and others, exemplified by Ag_6TeO_6 , in which the ratio of the number of cations and the number of (complex) anions becomes so high that no structure can be visualized without relatively short Ag-Ag-distances.

The objective of this work was to investigate whether in the case of the silver oxide complexes there is any evidence of cation-cation bonding.

The experimental method chosen is the measurement of the electrical resistivity.

Chapter II gives a brief survey of the relevant data found in the literature. It is shown that all simple silver compounds, including silver-oxide complexes, have a higher lattice energy than the corresponding sodium compounds, even with a crystal structure that does not give the maximum Coulomb energy. Frequently both short Ag-Ag- and Ag-O-distances are found. These facts are taken as an indication of decreased ionic character of these compounds. The extremely high cohesion energy of the metals Cu, Ag and Au suggests that in the compounds of these metals there may be some additional lattice energy when cation-cation distances are short.

Chapter III gives a very brief outline of the theory of electrical conduction in non-metallic solids. The relevant point for the present investigation is that transition from essentially ionic to essentially covalent bonding results in a smeared-out electron density distribution which lowers the band gap and probably increases the width of the conduction band. Point defects are no longer electrically charged or their charge becomes screened by the conduction electrons. As a result ionic conductivity, predominant for essentially ionic compounds, ceases to exist or becomes masked by electronic conductivity. Thus, in a fairly homogeneous series of compounds we may expect the appearance of electronic conductivity to be indicative of a decreased ionic contribution to the lattice energy. For that purpose in a

series of silver oxide complexes the electrical conductivity was measured as a function of temperature, and an attempt was made to find out the nature of the charge carriers.

In chapter IV the experimental details are given. These include the preparation of the compounds, analysis, preparation of specimens for the measurements and the measurement techniques.

In chapter V the results are presented. These include the electrical conductivity with temperature in the range 20 - 800°C (depending on the decomposition temperature of every individual compound) in oxygen atmosphere of AgNO_3 , AgSbO_3 , AgBiO_3 , Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2SeO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_2MoO_4 , Ag_2WO_4 , Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, AgRhO_2 , Ag_3VO_4 , Ag_5JO_6 , Ag_6TeO_6 , plus data at room temperature only for Ag_2PbO_2 and AgKCO_3 . In addition the electrical conductivity was measured for Ag_3PO_4 doped with various amounts of Ag_2SO_4 or $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_3AsO_4 doped with $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$, and mixed crystals $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}$. Finally the thermoelectric power of Ag_3PO_4 , both pure and doped, and Ag_3AsO_4 was measured.

In chapter VI the results are discussed. The main result is that the electrical conductivity of the majority of these compounds lies in a rather narrow band. The conductivities are of the order 10^{-10} - 10^{-8} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at room temperature to 10^{-2} - 10^1 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ extrapolated to 800°C, with "activation energies" of the order of 0,6 - 1,3 eV. It is found that in a number of cases there is an appreciable contribution from ionic charge carriers. By contrast Ag_3PO_4 , Ag_2PbO_2 , AgRhO_2 , Ag_3AsO_4 , Ag_5JO_6 and Ag_6TeO_6 have a much higher room temperature conductivity. Particularly in the latter four compounds no mass transport could be detected. In Ag_3PO_4 and Ag_3AsO_4 there is a crystallographic transition at a temperature between 500 and 700°C. Above this transition the conductivity falls in the other group and the current, at least in Ag_3PO_4 is found to be carried predominantly by Ag^{1+} -ions.

In chapter VII it is concluded that these findings confirm the view that in the highly conducting compounds the bonding is no longer predominantly ionic and that there must be an appreciable contribution from non-ionic binding forces. It cannot be decided whether this is covalent Ag-O-bonding or Ag-Ag-bonding.

In the Appendix calculated values for the Madelungconstant of a number of idealized A_3B and A_3BC_4 structures are given, which show that of these the structure of Ag_3PO_4 and Ag_3AsO_4 appears to be the most favourable from the ionic point of view. Above the transition temperature the Li_3Bi -structure is found for these compounds.

Op verzoek van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn academische studie.

Na het eindexamen Gymnasium β aan het Eerste Vrijzinnig Christelijk Lyceum te 's-Gravenhage in mei 1953 begon ik in september van dat jaar mijn studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

Het candidaatsexamen scheikunde, letter f' werd afgelegd in juni 1957. Daarna werd de studie voortgezet onder leiding van Professor Dr. A.E. van Arkel, Professor Dr. L.J. Oosterhof en Dr. P. Hartman. Het doctoraalexamen met hoofdvak anorganische scheikunde en bijvakken theoretische organische scheikunde en kristallografie werd afgelegd in juli 1960.

Van september 1957 tot december 1962 was ik als assistent verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie van de Rijksuniversiteit Leiden. In deze tijd werd het hier beschreven onderzoek uitgevoerd onder leiding van Professor Dr. A.E. van Arkel.

Sinds januari 1963 ben ik als wetenschappelijk medewerker verbonden aan het Reactor Centrum Nederland te Petten.

Ik wil hier mijn dank uitspreken aan:

Mevrouw J.J. Smit-Alberts voor haar aandeel in het experimentele werk.

Mevrouw C.L.M. Ruiter-Rupert voor het verzorgen van het typewerk.

de Directie van het Reactor Centrum Nederland voor het ter beschikking stellen van de reprografische faciliteiten.

de Heer E. van Rooy en de staf van de reprografische dienst van het R.C.N. voor de goede zorgen die zij aan dit proefschrift hebben gewijd.



Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second paragraph of faint, illegible text.

Third paragraph of faint, illegible text.

Fourth paragraph of faint, illegible text.

Fifth paragraph of faint, illegible text.

Large block of faint, illegible text in the lower half of the page.

