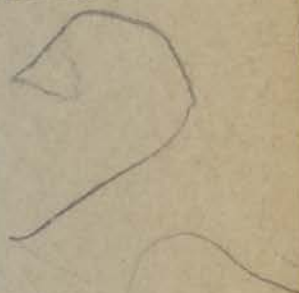


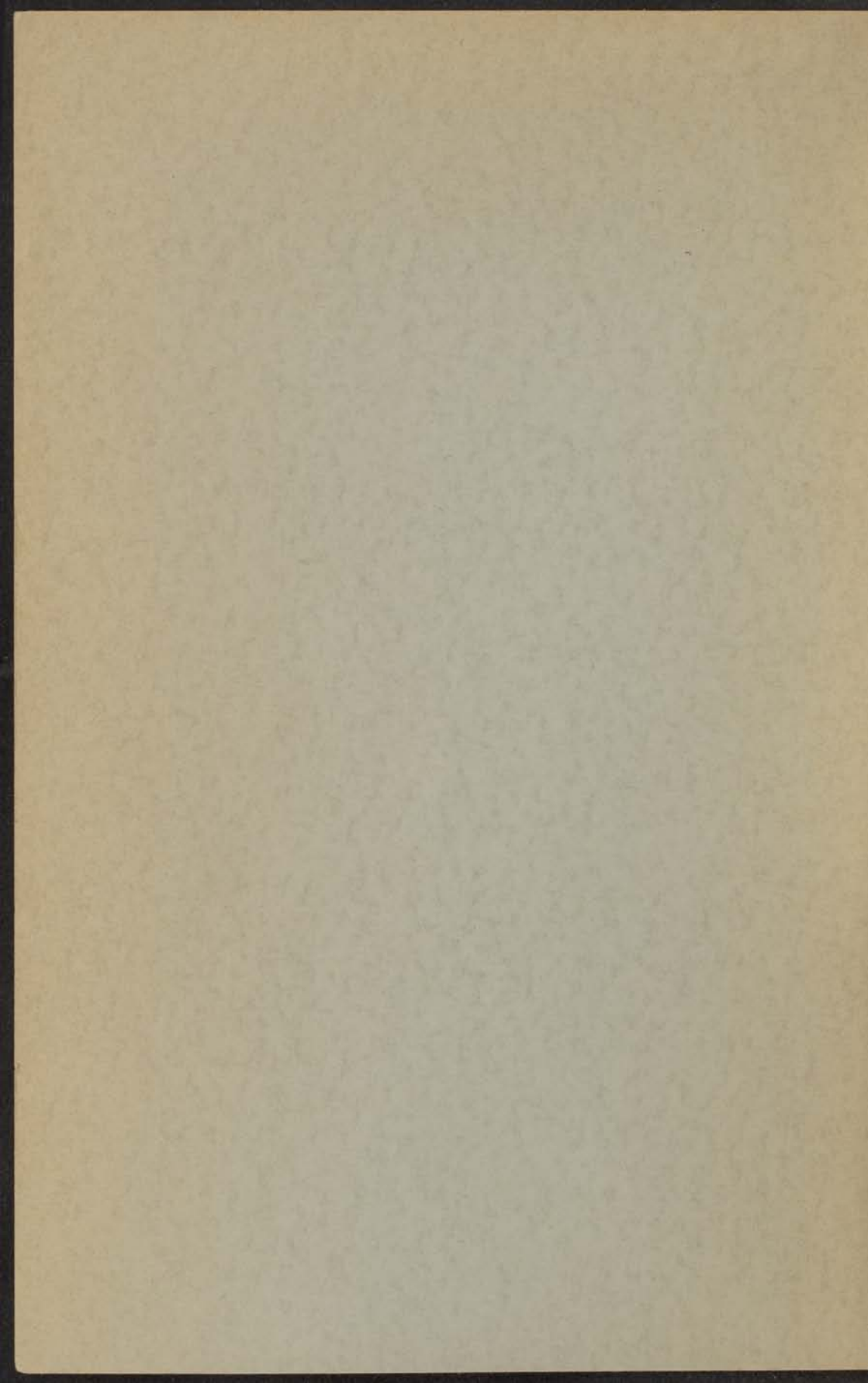
14K

158

OPLOSSINGEN VAN METALEN
IN GESMOLTEN HALOGENIDEN



H. W. KOUWENHOVEN



ERRATA

pag. 14 onder tabel 3:

met de vergrote cel theorie: met de "vergrote cel" theorie.

pag. 19 2e alinea:

was het mogelijk de temperatuur van het gas op $\pm 30^{\circ}\text{C}$ constant te houden: was het mogelijk de temperatuur van het gas op ongeveer 30°C constant te houden.

pag. 20 1e alinea:

de waarde van de celconstante was $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$:
de waarde van de celconstante was ongeveer 30 cm^{-1} .

pag. 24/25:

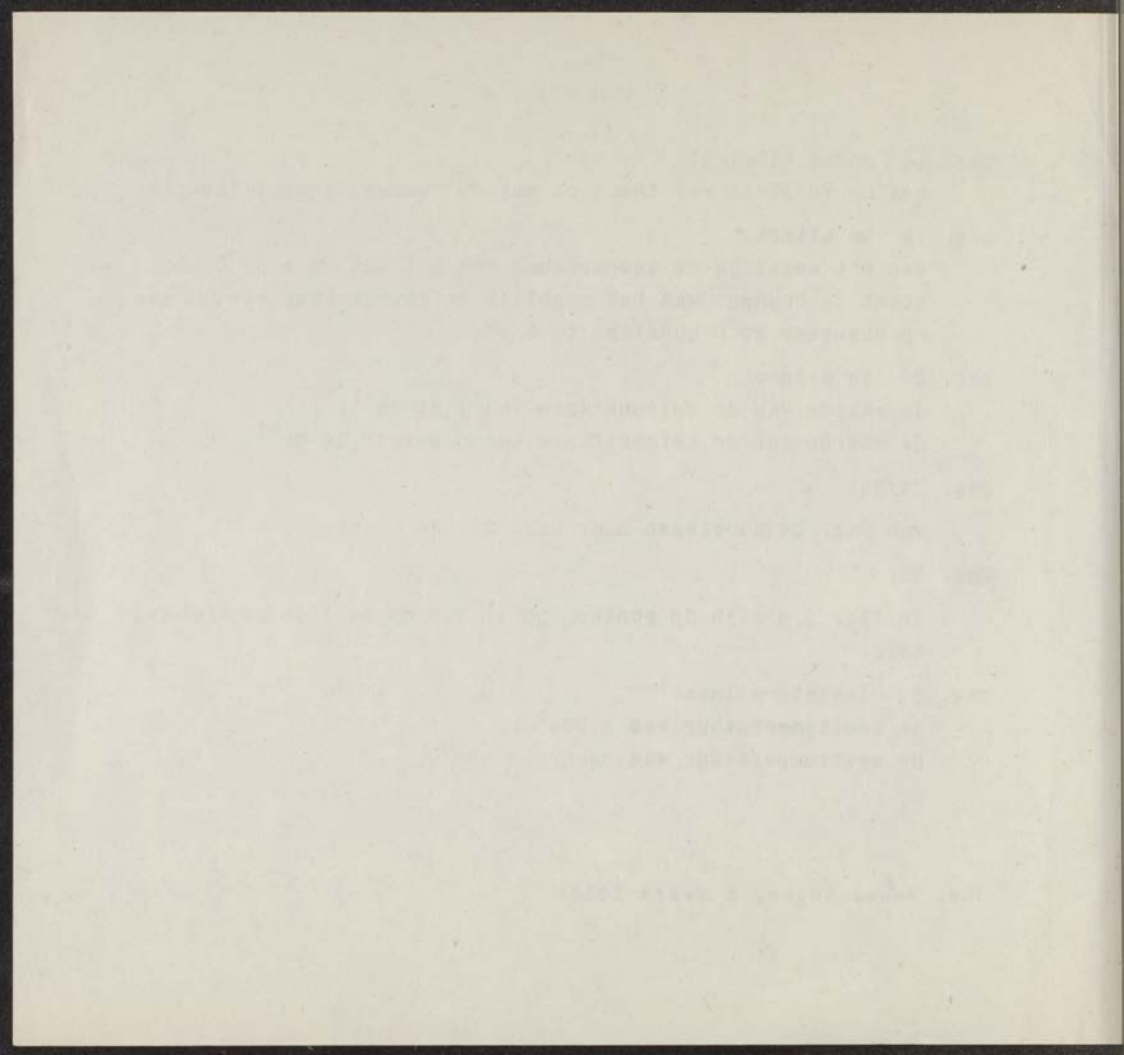
van pag. 24 doorlezen naar pag. 25 3e alinea.

pag. 25:

in fig. 2.6 zijn de punten 120 en 150 op de tijd-as niet vermeld.

pag. 32 laatste alinea:

de meettemperatuur was $\pm 500^{\circ}\text{C}$:
de meettemperatuur was ongeveer 500°C .



STELLINGEN

1

De door Gillespie en Robinson veronderstelde polymere anionen in $K_2[Pb(SO_4)_3]$ zijn onbestaanbaar en verklaren de onoplosbaarheid van dit complex in H_2SO_4 niet.

R. J. Gillespie en E. A. Robinson: *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, I 1959, blz. 415/416, New York.

2

In verdunde oplossingen van alkalimetalen in vloeibare ammoniak is transport van negatieve lading door "vrije electronen" meer waarschijnlijk dan transport door " NH_3^- "-ionen.

J. Kaplan en C. Kittel: *J. Chem. Phys.* 21 1429 1953

J. F. Dewald en G. Lepoutre: *J. A. C. S.* 78 2956 1956

3

De door Gutmann voorgestelde reacties bij oplossen van $SbCl_5$ in $POCl_3$ worden niet bevestigd door de beschreven experimenten.

V. Gutmann: *J. Phys. Chem.* 63 378 1959

4

Het verdient aanbeveling bij het berekenen van de vormingswarmte van hypothetische MeX -verbindingen, waarin Me een element is uit de tweede hoofd- of nevgroep, rekening te houden met structuren waarin Me_2^{2+} -ionen voorkomen.

H. Hartmann: *Theorie der Chemischen Bindung.*

5

Het door Koontz en Nicholson beschreven reactieproduct van Cu met $TiCl_4$ is geen verbinding maar een mengsel van $CuCl$ en $TiCl_3$.

D. E. Koontz en D. G. Nicholson: *J. A. C. S.* 70 1936 1948

1870

...

...

...

...

...

...

...

6

Inde berekeningen van Andrade over de invloed van een electricisch veld op de viscositeit van polaire vloeistoffen verdient het aanbeveling gebruik te maken van het richtende veld \vec{E}_r in plaats van het uitwendige veld \vec{E} .

- E.N. da C. Andrade en J. Hart: Proc. Roy. Soc. A 187 296 1946
 A 204 449 1951
 A 225 463 1954

7

De door Evering en Waugh bepaalde evenwichtsconstanten voor isomerisatie van n-hexaan zijn niet in overeenstemming met de evenwichtsconstanten gevonden door Mc Cauley.

- B.L. Evering en R.C. Waugh: Ind. Eng. Chem. 43 1820 1951
 D.A. Mc Cauley: J. A. C. S. 81 6440 1959

8

De verklaring die Gillespie en Nyholm geven voor de coordinatie van Ta^{5+} en Sr^{2+} in $[TaF_8]^{3-}$ en $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$ is niet waarschijnlijk.

- R. J. Gillespie en R. S. Nyholm: Progress in Stereochemistry 2
 London 1958
 L. E. Orgel: J. Chem. Soc. 4186 1958

9

De waarde van het U.V.-filter bij fotografie in het hooggebergte wordt in de meeste handboeken voor fotografie overdreven voorgesteld.

10

Er bestaat een zekere discrepantie tussen de klasse van vervoermiddel en de klasse van eetgelegenheid, waarin ambtenaren van categorie B geacht worden zich te bevinden tijdens diensttreizen.

In de beschrijving van de analyse over de invloed van een elektrische veld op de viscositeit van polaire vloeistoffen verdient het aandoenlijke gebruik te maken van het richteeld \vec{E} in plaats van het richteeld \vec{E} .

E. M. de G. Aarts en J. Hart: Proc. Roy. Soc. A 187 225 1944
 A 204 448 1951
 A 225 403 1954

De door Swaving en Vanden Driessche ontwikkelde methoden voor de bepaling van de viscositeit van vloeistoffen zijn niet in overeenstemming met de theoretische bepalingen gevonden door Mc Gowan.

E. M. de G. Aarts en E. C. van der Wal: Ind. Eng. Chem. 43 1929 1951
 E. M. de G. Aarts: J.A.C.S. 71 2440 1949

De verandering van de viscositeit van vloeistoffen onder invloed van een elektrisch veld is $\eta = \eta_0 (1 + \frac{1}{2} \frac{E^2}{E_0^2})$ en $\eta = \eta_0 (1 + \frac{1}{2} \frac{E^2}{E_0^2})$ is niet wettelijk.

E. M. de G. Aarts en E. C. van der Wal: Progress in Electrochemistry 3 1954
 J. E. Guyot: J. Chem. Soc. 4188 1952

De viscositeit van het H₂O-ethanol systeem bij fotoactivering is het hoogste voor-
 wordt in de meeste handboeken voor fotoactivering van vloeistoffen.

Er bestaat een sterke afhankelijkheid tussen de viscositeit van vloeistoffen en de viscositeit van oplossingen, waarin oplossingen van
 categorie 2 geclassificeerd worden niet te bevinden tijdens de reactie.

OPLOSSINGEN VAN METALEN
OPLOSSINGEN VAN METALEN
IN GESMOLTEN HALOGENIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJSDUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAC VAN DE RECTOR MAGISTRUS
MR. J. E. KUNERS, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER RECHTSWETENSCHAPEN, TEGEN DE AANWENDINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDELEN OP WOENSDAG'S MAART 1946
TE 14 UUR.

DOOR

HERMAN WOUTER KOUWENHOVEN

GEORIN TE ROTTERDAM IN 1946

1946

"MAKING-GIESE" ROTTERDAM.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

OPLOSSINGEN VAN METALEN IN GESMOLTEN HALOGENIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AANDE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
MR J. E. JONKERS, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT
DER RECHTSGELEERDHEID, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 2 MAART 1960
TE 14 UUR.

DOOR

HERMAN WOUTER KOUWENHOVEN

GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1930

1960

"BRONDER-OFFSET" ROTTERDAM.

OPLOSSINGEN VAN METALLEN
IN GESMOLTEN HALOGENIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERWIJNING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WETENSCHAPPEN
PROMOTOR: PROF. DR. A. E. van ARKEL
LEIDEN, OP BEZAG VAN DE RECTOR MAGISTRUS
MR. J. F. JONGERS, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER RECHTSGELEERDHEID, TEGEN DE AANKOMST
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDIENEN OP WOENSDAG 2 MAART 1960
TE 14 UUR.

DOOR

HERMAN WOUTER KOUWENHOVEN

GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1930

1960

© "PROEFSCHRIFT" ROTTERDAM

Inleiding	v
Deel I	1
De structuur van gemiddelde ionogene kristallen	11
Deel II	13
Experimenteel gedeelte	16
1.1. Apparatuur en gebruikte materialen	17
1.2. Identificatie	21
1.3. Natrium - Natriumjodide	21
1.4. Natrium - Natriumchloride	28
1.4.1 Lithium - Lithiumchloride	31
1.4.2 Calcium - Calciumchloride	31
1.4.3 Overige onderzochte systemen	32
Deel III	33
Overzicht van experimentele gegevens	34
2.1. Alkalimetalen	35
2.2. Alkaliehalogeniden	41
2.3. Elementen van de derde groep	44
2.4. Overgangsmetalen	47
2.5. Zilver, Koper, Goud	48
2.6. Zink, Cadmium, Bismut	49
2.7. Overige elementen	52
2.8. Inhoudsopgave	53
Samenvatting	55
Aan mijn ouders	56
Literatuurlijst	57

REPORT

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

PROMOTOR: JOHN DE ALA. WEAVER

Main body of faint, illegible text, likely the primary content of the report.

See next page

Faint text at the bottom right of the page.

I N H O U D

Inleiding	9
Hoofdstuk I	11
De structuur van gesmolten Ionogene Zouten	11
Hoofdstuk II	16
Experimenteel gedeelte	16
2.2 Apparatuur en gebruikte materialen	16
2.3 Chemicalien	21
2.4 Natrium - Natriumjodide	21
2.5 Natrium - Natriumchloride	28
2.6.1 Lithium - Lithiumchloride	31
2.6.2 Calcium - Calciumchloride	31
2.6.3 Overige onderzochte systemen	32
Hoofdstuk III	33
Overzicht van experimentele gegevens	33
3.2 Alkalimetalen	33
3.3 Aardalkalimetalen	41
3.4 Elementen van de derde groep	43
3.5 Overgangselementen	45
3.6 Koper, Zilver, Goud	45
3.7 Zink, Cadmium, Kwik	45
3.8 Overige elementen	52
3.9 Samenvatting	53
Summary	55
Literatuurlijst	57

INDEX

7		Einleitung
11		Abteilung I
11		Die Struktur von Kationen und Anionen
14		Abteilung II
14		Kristallchemische Grundlagen
14	1.1	Einleitung in die Kristallchemie
21	1.2	Gitterenergie
21	1.3	Kation - Anionen
22	1.4	Kation - Kation
21	1.5	Kation - Anion
21	1.6	Anion - Anion
22	1.7	Die Kristallstruktur
23		Abteilung III
23		Die Kristallstruktur
23	2.1	Einleitung
23	2.2	Kristallstruktur
23	2.3	Die Kristallstruktur
23	2.4	Die Kristallstruktur
23	2.5	Die Kristallstruktur
23	2.6	Die Kristallstruktur
23	2.7	Die Kristallstruktur
23	2.8	Die Kristallstruktur
23	2.9	Die Kristallstruktur
23		Abteilung IV
23		Die Kristallstruktur
23		Die Kristallstruktur

INLEIDING.

Het in dit proefschrift beschreven experimentele werk heeft als doel een bijdrage te geven tot de kennis van oplossingen van metalen in hun gesmolten halogeniden. Hiertoe zijn metingen van het geleidingsvermogen gedaan aan enkele binaire metaal-metaalhalogenide systemen in de vloeibare toestand.

Toen met dit onderzoek begonnen werd waren over deze oplossingen niet veel gegevens bekend. Oplossingen van alkalimetalen in hun gesmolten halogeniden leken veelbelovend, daar deze metalen een lage ionisatie- en sublimatie-energie hebben. Deze metalen en hun zouten die gemakkelijk te zuiveren zijn, stellen echter bij de meettemperatuur hoge eisen aan de apparatuur, daar in een zuurstof- en waterdampvrije ruimte gewerkt moet worden; bovendien zijn oplossingen van alkalimetalen in hun gesmolten halogeniden zeer agressief, zodat bij metingen van het geleidingsvermogen geen gebruik gemaakt kan worden van materialen op SiO_2 -basis.

Hoewel het interessant geweest zou zijn om het geleidingsvermogen van de metalen te meten als functie van de concentratie van hierin opgelost halogenide, hebben wij ons beperkt tot oplossingen van metalen in gesmolten zouten, daar de ons ter beschikking staande geleidbaarheidscellen een zo kleine celconstante hadden, dat metingen van het geleidingsvermogen van gesmolten metalen onmogelijk waren. Ook de metingen van het geleidingsvermogen van de gesmolten zouten met metaal in oplossing zijn door de kleine celconstante niet in de eerste plaats te zien als absolute bepalingen van het geleidingsvermogen, maar als metingen over de richting van de verandering van het geleidingsvermogen bij oplossen van een metaal in zijn gesmolten halogenide.

In het eerste hoofdstuk van dit proefschrift zal het model weergegeven worden dat voor gesmolten zouten is opgesteld naar aanleiding van recente onderzoekingen over transportverschijnselen in gesmolten zouten. Hierbij zal de overeenkomst in structuur, die tussen de vaste en de vloeibare toestand voor zouten bestaat extra benadrukt worden. Het model voor vloeistoffen dat door Frenkel is ontwikkeld, blijkt de resultaten van de metingen het meest adequaat te kunnen beschrijven.

In het tweede hoofdstuk zal een beschrijving gegeven worden van de apparatuur en de uitgevoerde metingen; uit de metingen blijkt het bestaan van een geleidingsband in gesmolten alkalihalogeniden.

In het derde hoofdstuk zullen de literatuurgegevens en eigen meetresultaten worden gecombineerd. Uit deze experimentele resultaten zal getracht worden een model te ontwikkelen voor oplossingen van metalen in gesmolten zouten, dat in overeenstemming is met het experiment. Ook hierbij zal blijken dat het model van Frenkel een basis voor een beschrijving kan zijn.

H O O F D S T U K I.

Een ideaal gekristalliseerd zout, opgebouwd uit positieve en negatieve ionen, geleidt de electriciteit niet; de isolerende eigenschappen zijn het gevolg van het feit dat de ionen vaste plaatsen hebben. In werkelijkheid vertonen vele zouten, ook bij lage temperatuur reeds een zeker geleidingsvermogen, dat met stijgende temperatuur toeneemt. Het geleidingsvermogen voldoet aan de relatie

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{1}{2}W + U_0\right)/kT} + \sigma'_0 e^{-U_0/kT}$$

waarin $\frac{1}{2}W$ en U_0 activeringsenergieën zijn van verschillende grootte. Experimenten met radioactieve isotopen hebben bewezen dat bij iedere temperatuur een zekere diffusie van ionen door het kristal bestaat, de diffusiecoëfficiënt is temperatuur-afhankelijk volgens

$$D = D_0 e^{-(U_3 + U_4)/kT} + D'_0 e^{-U_4/kT}$$

Thermodynamisch is een ideaal gekristalliseerd zout onbestaanbaar; bij iedere temperatuur is een aantal roosterstoringen aanwezig, ontstaan door onbezette plaatsen in het rooster. Gaten in het rooster kunnen op twee manieren ontstaan

1e positieve en negatieve ionen worden vanuit het inwendige van het kristal naar het oppervlak gebracht (Schottky defecten).

2e een ion verlaat zijn plaats in het rooster en begeeft zich naar een interstitiële plaats, hierdoor zal het een hogere energie hebben (Frenkel defecten).

In een kristal met Schottky defecten zijn altijd evenveel positieve als negatieve plaatsen onbezet; Frenkel defecten treden vooral op als de straal van positieve en negatieve ionen veel verschilt. Alleen het kleinere ion kan interstitieel ondergebracht worden, daar de deformatie van de stapeling hiervoor het kleinst is.

Ionen-geleidingsvermogen en ionen-diffusie in vaste zouten zijn te verklaren uit de bewegelijkheid der onbezette plaatsen.

De activeringsenergieën $\frac{1}{2}W$ en U_0 in de uitdrukking voor het geleidingsvermogen zijn:

1e de activeringsenergie voor vorming van een onbezette plaats ($\frac{1}{2}W$).

2e de activeringsenergie voor ion-migratie (U_0).

Bij lage temperatuur is de kleinere activeringsenergie (U_0) bepalend, bij hogere temperaturen zal $\frac{1}{2}W$ steeds groter invloed uitoefenen op het geleidingsvermogen. Het is mogelijk deze twee termen af-

zonderlijk te bepalen door inbouw van een groot aantal onbezette plaatsen in het rooster (U_0).

De activeringsenergie voor diffusie bevat eveneens twee termen die op analoge wijze geïnterpreteerd kunnen worden.

Bij temperatuursverhoging neemt de afstand tussen tegengesteld geladen ionen toe, wanneer de kristalstructuur dezelfde blijft. Bij het smeltpunt treedt een discontinue verandering op in eigenschappen. Het geleidingsvermogen neemt zeer sterk toe, de starheid van het rooster gaat verloren.

Voor de vloeibare toestand is het model niet eenduidig bepaald. De twee voornaamste modellen die zijn opgesteld, zijn gebaseerd op de volumeverandering bij smelten en het verloren-gaan van de ordening op grote afstand in het rooster.

Volgens Lennard-Jones en Devonshire zal de volumevergroting bij smelten ten gevolge hebben dat ieder ion in de smelt een groter volume ter beschikking staat dan in de vaste toestand. De ionen zijn nog omgeven door tegengesteld geladene, de onderlinge afstand is echter sterk toegenomen. In dit model wordt zowel het elektrisch geleidingsvermogen als de vloeibaarheid veroorzaakt door de vergroting van de afstand tussen naaste burens. De structuur van de smelt blijft in principe gelijk aan die van de vaste fase.

Frenkel heeft een model voorgesteld waarin de volumeverandering bij smelten wordt veroorzaakt door het ontstaan van een groot aantal onbezette plaatsen. De vergroting van het vrij volume der ionen is hierin van minder belang. Ook dit model is in staat om het geleidingsvermogen en de vloeibaarheid te verklaren. Het rooster blijft ook hier in principe hetzelfde als in de vaste toestand, de gemiddelde coördinatie neemt echter af. Het model volgens Frenkel is in staat andere eigenschappen van gesmolten ionogene zouten beter te beschrijven dan het model voorgesteld door Lennard-Jones en Devonshire.

In gesmolten NaCl zijn zelf-diffusiecoëfficiënten bepaald van Na^+ en Cl^- met behulp van radioactieve isotopen. De experimenteel gevonden waarden voldoen aan de relatie

$$D_{\text{Na}^+} = 8 \cdot 10^{-4} e^{-4/RT} \quad D_{\text{Cl}^-} = 33 \cdot 10^{-4} e^{-10/RT}$$

In het vaste zout zijn de activeringsenergieën voor ionen-diffusie veel groter dan in het gesmolten zout. Dit is een argument ten gunste van het Frenkel-model. De activeringsenergie is namelijk zo klein, dat hierin geen term aanwezig kan zijn die overeenkomt met de activeringsenergie voor vorming van onbezette plaatsen. De activeringsenergie voor vorming van onbezette plaatsen in de vaste

toestand is circa 40 kcal, de activeringsenergie voor positieve ionen-migratie is ongeveer 18 kcal. In de vloeibare toestand is de activeringsenergie voor vorming van een onbezette plaats van dezelfde orde van grootte als in de vaste toestand. De kleine activeringsenergie in de vloeibare toestand wijst er dus op dat hier een grote hoeveelheid onbezette plaatsen aanwezig moet zijn. Ionen-migratie zal gebruik maken van deze onbezette plaatsen.

Uiteraard zal er verschil bestaan voor positieve en negatieve ionen, daar zowel de straal als de vervormbaarheid der negatieve ionen groter is. Deze beide factoren veroorzaken dat de activeringsenergie voor zelf-diffusie van positieve ionen kleiner is dan de overeenkomstige activeringsenergie van negatieve ionen.

Het model van Lennard-Jones, waarin de deeltjes-afstand door volumetoename bij smelten (circa 20%) met ongeveer 7% is toegenomen vergeleken met de deeltjes-afstand in het vaste zout bij het smeltpunt, vereist een veel groter verschil in activeringsenergie voor zelf-diffusie van positieve en negatieve ionen:

Diffusie van Na^+ via interstitiële plaatsen met een kleine activeringsenergie is mogelijk door de vergrote afstanden tussen de ionen. De activeringsenergie van Cl^- moet echter veel groter zijn, daar ook in het uitgezette rooster de Cl^- -ionen nog te groot zijn voor interstitiële diffusie. Het kleine verschil in activeringsenergie voor positieve en negatieve ionen als gevonden uit de experimentele bepaling der diffusie-coëfficiënten is hiermee niet in overeenstemming. (tabel I).

Tabel I

Activeringsenergieën	vast	vloeibaar
Na^+ diffusie	42 kcal	4 kcal
Cl^- diffusie	62 kcal	10 kcal
viscositeit	-	9 kcal
geleidingsvermogen	44 kcal	3 kcal

De veronderstelling van Bloomen Heymann dat het geleidingsvermogen in gesmolten zouten dezelfde activeringsenergie heeft als het meest bewegelijke ion, de activeringsenergie voor de viscositeit gelijk is aan die van het minst bewegelijke ion, wordt door de gegeven waarden bevestigd. (tabel I)

Röntgenopnamen van gesmolten zouten tonen aan dat in het gesmolten zout bij het smeltpunt de afstanden tussen de ionen kleiner zijn

dan in het vaste zout bij de smelttemperatuur, de coördinatie is echter lager. (tabel 3)

Overgangen waarbij lagere coördinatie bij temperatuurverhoging optreedt, zijn ook in de vaste toestand normaal. (tabel 2)

Als voorbeelden hiervoor kunnen genoemd worden:

Tabel 2

Zout	coördinatie no.	$dR^+-X^-(25^{\circ})$	T_T	coördinatie no.	dR^+-X^-
CsCl	8	3.57 Å	450°C	6	3.51 Å
NH ₄ Cl	8	3.35 Å	250°C	6	3.26 Å
AgJ	4	2.83 Å	148°C	2,3,4	-

De afstanden tussen de ionen in de smelt bepaald met Röntgenanalyse, zijn bekend in de zouten LiCl, KCl, CdJ₂.

Tabel 3

zout	afstand tussen	coördinatie no.	vast 25°	vast smp.	vloeistof smp.
LiCl	Cl-Cl	6	5.14 Å	5.29 Å	5.15 Å
	Cl-Cl	12	3.64 Å	3.74 Å	3.8 Å
KCl	K - Cl	6	3.14 Å	3.30 Å	3.14 Å
	K - K	12	4.44 Å	4.67 Å	4.3 Å
CdJ ₂ (450°C)	Cd- J	6	2.99 Å	3.06 Å	2.90 Å

Deze waarden zijn meer in overeenstemming met het door Frenkel voorgestelde model dan met de vergrote cel theorie.

Met ultrageluidsmetingen is het vrij volume per ion in sommige gesmolten zouten bepaald. Dit blijkt een fractie van de totale volumetoename bij smelten te zijn. Het aantal onbezette plaatsen is tien tot zestien procent van het totaal aantal plaatsen.

In een gesmolten ionogeen zout bij een temperatuur, die niet hoog is vergeleken met de smelttemperatuur, zal door de sterke electrostatistische krachten de structuur nog zeer veel lijken op die van hetzelfde zout in de vaste toestand. De eigenschappen van de vloeistof zijn kwalitatief in overeenstemming met die van een rooster,

waarin de concentratie aan onbezette plaatsen groot is. Door het verlies aan ordening op lange afstand zal de structuur anders worden dan in de vaste toestand en meer tot die van een eenvoudige dichtste bolstapel van de grootste ionen naderen, waarin de coordinatie van de tegengesteld geladen ionen bepaald wordt door de stralenverhouding. Door de grote concentratie aan onbezette plaatsen zal het voorkomen van interstitiële ionen niet waarschijnlijk zijn, daar hiervoor een star rooster vereist is.

Oplossingen van metalen in gesmolten zouten kunnen in dit model een grote overeenkomst hebben met dezelfde oplossingen in de vaste toestand.

Daar het model van Frenkel in staat is uiteenlopende eigenschappen van gesmolten zouten te interpreteren, zullen wij bij de bespreking van literatuur-gegevens en eigen metingen uitgaan van dit model.

Literatuur Hoofdstuk I.

W. Jost, Diffusion, New York 1952.

N.F. Mott en R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948.

J. O'M. Bockriss, Proc. Roy. Soc. A 241 44-66; 554-567 1957

H.M. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford 1950.

J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, New York 1955.

H. Bloom en E. Heymann, Proc. Roy. Soc. A 188 392 1947.

J. E. Lennard-Jones en A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A 169 317 1939.

E. P. Miller en K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. 51 61 1937.

J. W. Johnson, P. A. Agron en M. A. Bredig, J. A. C. S. 77 2734 1955.

H O O F D S T U K I I .

Experimenteel gedeelte.

2.1. Het electrisch geleidingsvermogen van oplossingen van enkele metalen in hun gesmolten zouten is gemeten als functie van de metaalconcentratie. Daar de onderzochte systemen zeer gevoelig zijn voor water en zuurstof, werden de metingen uitgevoerd onder argon in een afgesloten ruimte (drybox).

In dit hoofdstuk zullen de gebruikte apparatuur en de uitgevoerde metingen worden beschreven.

De onderzochte systemen zijn Li - LiCl, Na - NaJ, Na - NaCl, Ca - CaCl₂. Nagegaan werd of de kleine hoeveelheid oplosbaar metaal in AgCl, TlCl, ZnCl₂, SnCl₂ en PbCl₂ een aantoonbare invloed heeft op het geleidingsvermogen.

De diffusiesnelheid van natrium door gesmolten NaJ en NaCl werd bepaald met behulp van metingen van het geleidingsvermogen.

2.2. Apparatuur en gebruikte materialen.

2.2.1. Drybox.

Dit apparaat is door ons ontworpen naar een apparaat in gebruik bij de National Research Corporation en werd geconstrueerd door de firma Leyboldt.

De drybox kan geëvacueerd worden en daarna gevuld met een gas, waardoor het mogelijk is om de experimenten in b.v. argon-atmosfeer uit te voeren.

Het apparaat, schematisch weergegeven in fig. 2.1, bestaat uit een eenzijdig gesloten cylinder, voorzien van afsluitbare openingen voor het bevestigen van handschoenen, een sluis voor in- en uitbrengen van apparaturen doorvoeringen voor spanning, gas en water. De bovenzijde wordt afgesloten met een halve plexiglas bol, vastgelijmd op een metalen ring, die vastgeklemd kan worden op een gepolijst metalen oppervlak met als afsluiting een neopreen ring.

Daar evacueren tot drukken lager dan 2 mm naar verhouding veel tijd kostte, werd het apparaat na evacueren tot 2 mm. druk, enige malen met argon gevuld tot een druk van 10 cm en vervolgens weer geevacueerd om aanwezige zuurstof zoveel mogelijk te verdrijven.

Het gebruikte gas werd vooraf gedroogd met een koolzuur-aceton mengsel (-60°C).

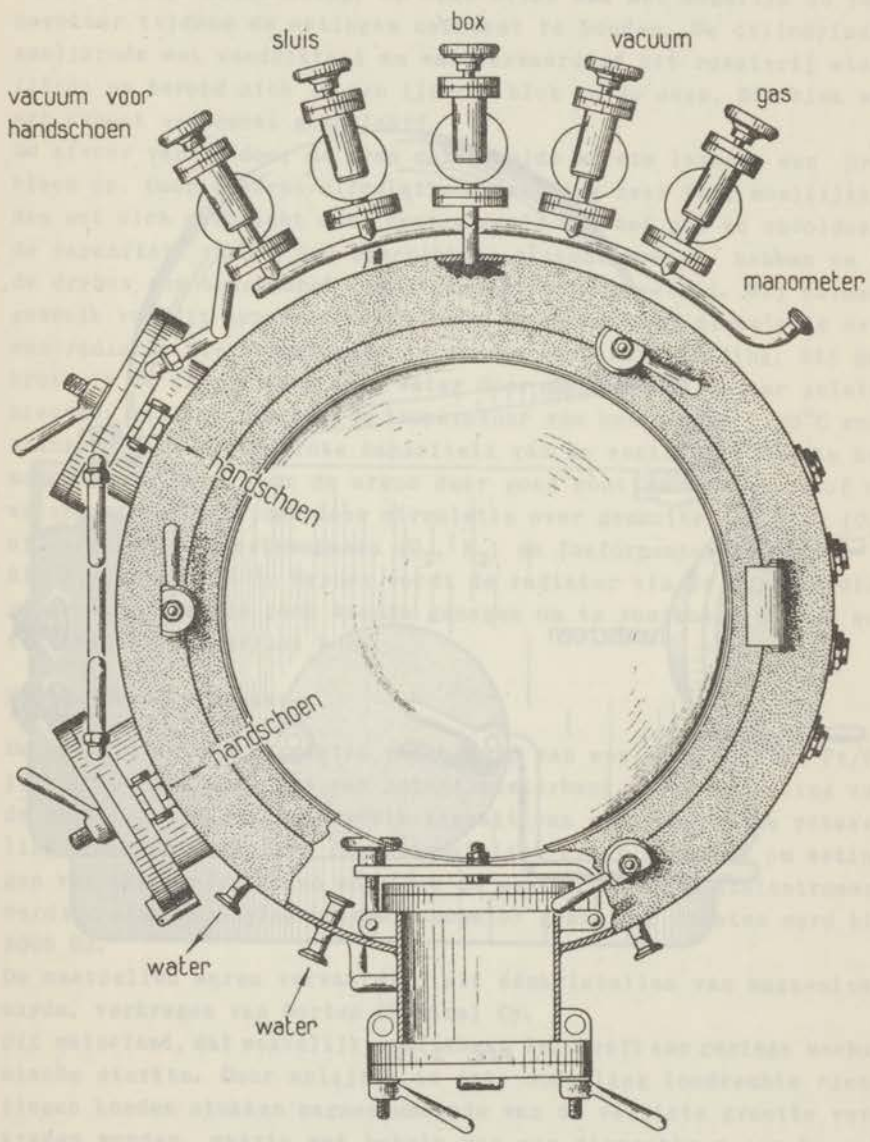


Fig. 2.1a.

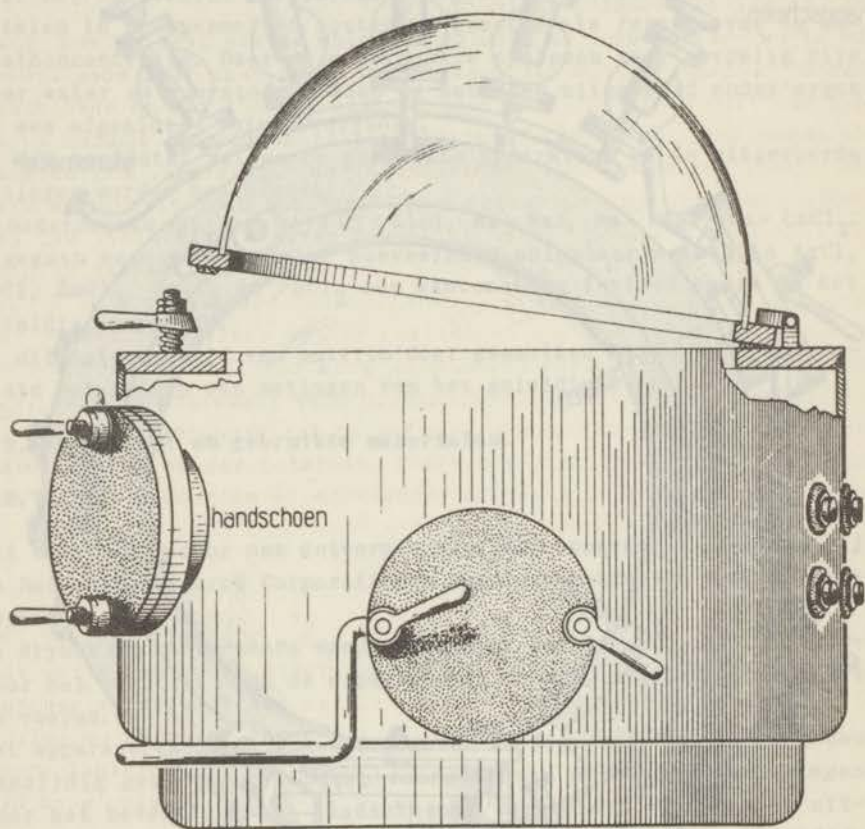


Fig. 2.1b.

Voor de metingen met gesmolten zouten was in de drybox een oventje van ± 1 kilowatt geplaatst, waarvan de temperatuur geregeld werd met behulp van een variabele transformator die gevoed werd met gestabiliseerde netspanning; op deze wijze was het mogelijk de temperatuur tijdens de metingen constant te houden. De cilindrische smeltkroes met wanddikte 4 mm was vervaardigd uit roestvrij staal (18-8) en bevond zich in een ijzeren blok in de oven. Dit blok was met asbest en cement geïsoleerd.

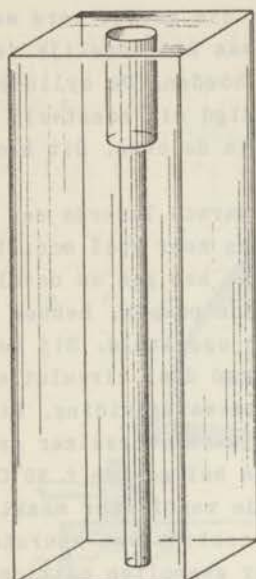
De afvoer van de door de oven ontwikkelde warmte leverde een probleem op. Daar externe circulatie en koeling zeer veel moeilijkheden met zich meebracht door contaminatie van het gas en onvoldoende capaciteit van de ter beschikking staande pompen, hebben we in de drybox een autokachel (fabrikaat Bosch) opgesteld. Bij normaal gebruik van dit apparaat wordt lucht verwarmd door circulatie over een radiator die aangesloten is op een warm-waterleiding. Bij gebruik in de drybox werd koud water door de warmtewisselaar geleid, hierdoor was het mogelijk de temperatuur van het gas op $\pm 30^{\circ}\text{C}$ constant te houden. De grote capaciteit van de ventilator maakte het mogelijk in de drybox de argon zeer goed continu van zuurstof en waterdamp te bevrijden door circulatie over gesmolten natrium (O_2) of verwarmde magnesiumspanen (O_2 , N_2) en fosforpentoxyde (H_2O). Bij evacueren van de drybox wordt de radiator via de waterleidingen met een tweede pomp vacuüm gezogen om te voorkomen dat er water(damp) in de drybox komt.

2.2.2. Meetapparatuur.

De temperatuur werd gemeten met behulp van een gecalibreerd Pt/Pt 10% Rh thermokoppel via een potentiometerbank. Voor de meting van de geleidbaarheid werd gebruik gemaakt van een Wheatstone schakeling, de meetzender had een betrekkelijk groot vermogen om metingen van lage weerstanden mogelijk te maken; als nulpuntsinstrument werd een wisselspanning-buisgalvanometer gebruikt. Gemeten werd bij 5000 Hz.

De meetcellen waren vervaardigd uit éénkristallen van magnesiumoxyde, verkregen van Norton Chemical Cy.

Dit materiaal, dat makkelijk splijtbaar is, heeft een geringe mechanische sterkte. Door splijten in drie onderling loodrechte richtingen konden stukken magnesiumoxyde van de vereiste grootte verkregen worden, waarin met behulp van een diamantboor een kanaal geboord werd. Dit is uitgevoerd door de firma Asscher in Amsterdam. De maximale lengte van het kanaal was 22 mm bij een diameter van 1.8 mm (fig. 2.2).



MgO meetcel

Fig. 2.2.

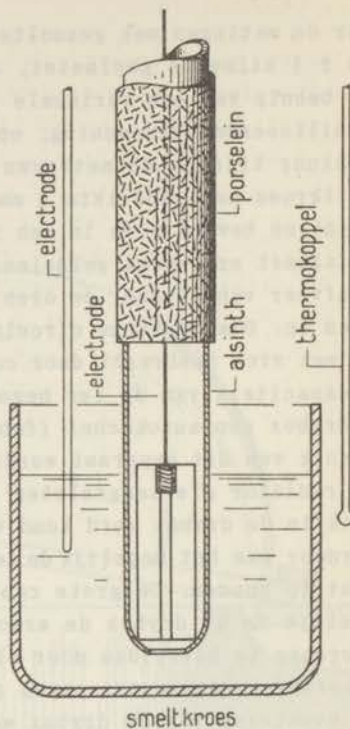


Fig. 2.3.

Van deze geleidbaarheidscellen werd vooraf de celconstante bepaald met behulp van KCl-oplossingen bij 20°C , waarvan het geleidingsvermogen bekend is; de waarde van de celconstante was $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

De gevonden celconstante was in overeenstemming zowel met de uit de celdimensies berekende als met de gemeten weerstand in de gesmolten zouten, wanneer van de literatuurgegevens voor het geleidingsvermogen gebruik gemaakt werd. De lage celconstante maakte nauwkeurige metingen onmogelijk. We hebben toch gemeend deze cellen te moeten gebruiken, daar het niet mogelijk bleek cellen te vervaardigen met een grotere celconstante en alle door ons beproefde materialen sterk corrodeerden of zelf geleidend werden.

Het verbruik aan geleidbaarheidscellen was hoog door de slechte mechanische eigenschappen van het materiaal.

De cel werd in een houder van aluminiumoxyde geplaatst, die bevestigd was in porselein ter vermindering van de warmte-afvoer (fig. 2.3). Het was mogelijk de smelt te roeren met een gasstroom door de celhouder. Als elektroden werden Ni-, Ag- of Pt-draden gebruikt, die onderling dezelfde resultaten gaven.

2.3. Chemicaliën.

De zouten werden vooraf door smelten in gezuiverde stikstof- of argon-atmosfeer watervrij gemaakt.

Bij zouten waar kans op hydrolyse bestaat, werd zoutzuurgas gebruikt om eventueel ontstaan oxyde om te zetten in chloride, deze zouten werden in stikstof of argon afgekoeld. Na deze zuivering waren de zouten volgens analyse 99 - 100% zuiver.

De metalen werden zonder verdere zuivering gebruikt zoals ze door de fabrikant (Merck) geleverd werden.

De mengsels werden in het apparaat bereid. Hiertoe moesten afgewogen hoeveelheden zout en metaal ter beschikking staan. Speciale weegflesjes, die geëvacueerd kunnen worden, werden hiervoor gebruikt.

2.4. Natrium - Natriumjodide.

2.4.1. Het geleidingsvermogen van oplossingen van Na in gesmolten NaJ werd bij verschillende temperaturen bepaald. De resultaten van deze metingen zijn vermeld in tabel 2.1 en fig. 2.4. Van deze smelt konden geen dichtheden bepaald worden, daar de smelt te agressief is.

Tabel 2.1.

Geleidingsvermogen van oplossingen van Na in NaJ

T = 680°C			T = 745°C		
% Na	κ	$\Delta \kappa(\%)$	% Na	κ	$\Delta \kappa(\%)$
0	2.31	-	0	2.52	-
0.7	2.43	5	1	2.71	7
1.2	2.60	12	2.3	3.02	20
2.1	2.67	16	3	3.11	24
3.6	3.00	30	4.6	3.31	32
6.0	3.10	34	6.9	3.31	32
10.4; 12.1	3.10	34	7.4	3.31	32

Het geleidingsvermogen van gesmolten NaJ neemt volgens deze metingen toe met toenemende Na-concentratie.

Wanneer Na op gesmolten NaJ gebracht wordt in een kwartsvat, zien we de oorspronkelijk kleurloze smelt snel donkerrood worden. Bij een Na-concentratie van 3% (mol.) is de smelt ondoorzichtig. De

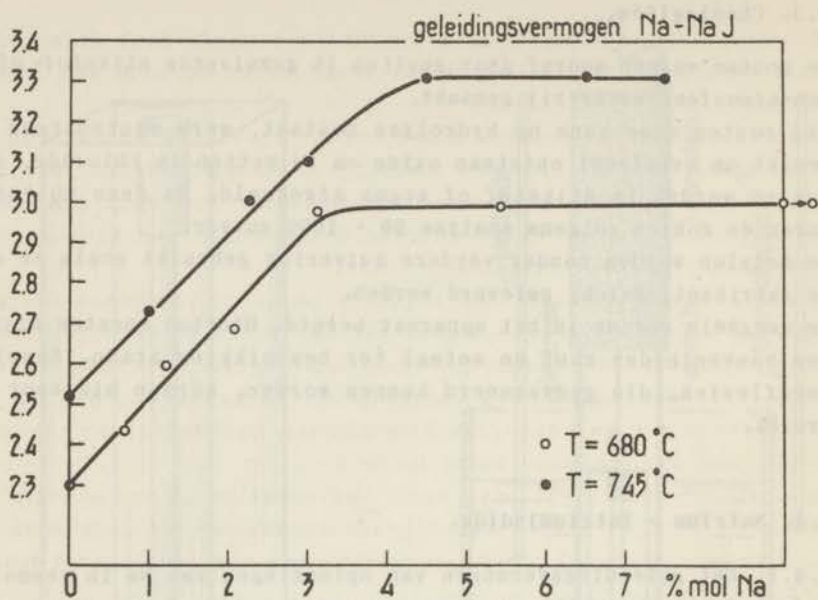


Fig. 2.4.

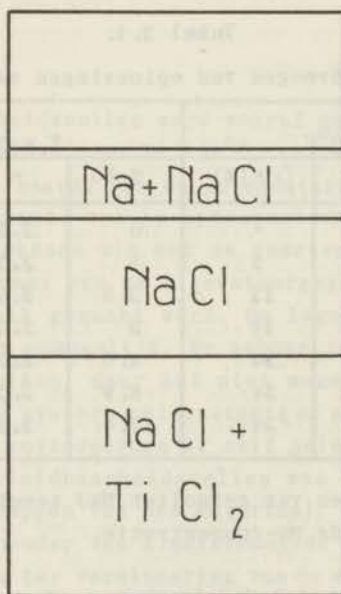


Fig. 2.5.

oplossnelheid is zeer hoog. Het kwartsvat wordt door de natrium-bevattende smelt sterk aangetast, waardoor op de wand een laag Si ontstaat.

Wanneer $TiCl_2$ met Na gereduceerd wordt tot Ti^0 in een stalen vat (fig. 2.5), waarbij Na door gesmolten NaCl diffundeert, blijkt de reactie sneller te verlopen dan men zou berekenen voor een proces waarbij de diffusiecoëfficiënt van Na in gesmolten NaCl gegeven wordt door de Stokes-Einstein relatie.

De mogelijkheid bestaat, dat bij deze reactie electronen overgaan van het Na naar de metalen wand. Uit Na^+ -ionen en electronen zouden langs de wand Na atomen gevormd kunnen worden, waardoor de diffusie verhoogd wordt. Bij oplossen Na in gesmolten NaJ in een kwartskroes zou het mogelijk kunnen zijn dat de electronen zich verplaatsen door de laag Si op de wand.

Om na te gaan of de diffusie van Na afhankelijk is van electronengeleiding door de wand, werd de diffusiesnelheid van Na door NaJ gemeten in het kanaal van de geleidbaarheidscel. MgO wordt door Na niet gereduceerd.

2.4.2. Bepaling van de diffusiesnelheid van Na in NaJ.

Bij de berekening van de diffusiecoëfficiënt werd uitgegaan van een lineair verloop van het geleidingsvermogen met de Na-concentratie. De opstelling bij het meten van de diffusiecoëfficiënt verschilde slechts op enkele punten van die, welke gebruikt werd voor het bepalen van het geleidingsvermogen.

De cel werd hierbij in een nikkelen houder bevestigd, om convectiestromen in de smelt te bevorderen. Om convectiestromen in de cel tot een minimum te beperken, was onder de cel een roestvrij stalen gaasje met een maaswijdte van 200 mesh aangebracht.

Natrium werd onder het vloeistofoppervlak in de smelt gebracht, of door voorzichtig roeren in de vloeistof opgelost. Er werd zoveel natrium ingebracht, dat de smelt verzadigd was, de overmaat Na vormde een laag boven op de smelt. Het geleidingsvermogen werd iedere dertig seconden bepaald, totdat het constant was. Na afloop van de diffusiemeting werd goed geroerd en het geleidingsvermogen opnieuw bepaald. De waarde van de gemeten weerstand bleek dan gelijk te zijn aan die, welke gemeten wordt na afloop van de diffusiemeting. De diffusie verloopt dus blijkbaar zo, dat in zeer korte tijd de Na-concentratie overal in de smelt dezelfde is. Uit het gemeten verloop van de weerstand met de tijd werd de diffusiecoëfficiënt berekend volgens de formule

$$\bar{c} = c_0 \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{(2v+1)^2} e^{-\left[\frac{(2v+1)\pi}{2h} \right]^2 Dt} \right]$$

waarin D de diffusiecoëfficiënt is, t de tijd na begin van de diffusie, h de lengte van het diffusiekanaal, c_0 de Na-concentratie in de verzadigde oplossing, \bar{c} de gemiddelde concentratie in het diffusiekanaal.

Deze relatie wordt afgeleid uit de wet van Fick volgens Jost

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Oplossing hiervan is voor een systeem begrensd door 2 vlakken \perp x-as

$$c = X(x) T(t) = A[\sin \lambda x + B \cos \lambda x] e^{-\lambda^2 D t}$$

Deze vergelijking moet gesommeerd worden over λ ; voorwaarden zijn in dit geval

$$\begin{aligned} t < 0 \quad c &= 0 \quad \text{voor } 0 < x < 2h \\ c &= c_0 \quad \text{voor } x = 0 \text{ en } x = 2h \\ t > 0 \quad c &= c_0 \quad \text{voor } x = 0 \text{ en } x = 2h \end{aligned}$$

Een diffusiemeting is grafisch weergegeven in figuur 2.6.

De berekende waarde van D is hoger dan berekend wordt met de Stokes-Einstein relatie

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$D_{S.E.} \approx 5 \times 10^{-5} \qquad D_{\text{gev.}} = 3 \times 10^{-3}$$

Deze uitzonderlijk hoge waarde, die ondanks variaties in de meetmethode, steeds van dezelfde orde van grootte is, maakt diffusie van Na-atomen onwaarschijnlijk, daar de volgens de Stokes-Einstein formule berekende diffusiecoëfficiënt van Na^+ -ionen, die zeker groter is dan die van Na-atomen, reeds een factor 10 kleiner is dan de gevonden waarde voor Na-atomen.

2.4.3. Viscositeit.

Om na te gaan of de viscositeit van de smelt door opgelost natrium zodanig verandert, dat de hoge diffusiesnelheid hierdoor ten dele veroorzaakt wordt, is getracht de viscositeit van oplossingen van natrium in gesmolten NaJ te vergelijken met die van zuiver NaJ, met behulp van een capillair methode.

Deze metingen konden niet nauwkeurig uitgevoerd worden, daar alle door ons beproefde apparaten door corrosie onbruikbaar bleken. Kwartsapparatuur werd door deze oplossingen zo sterk aangetast, dat

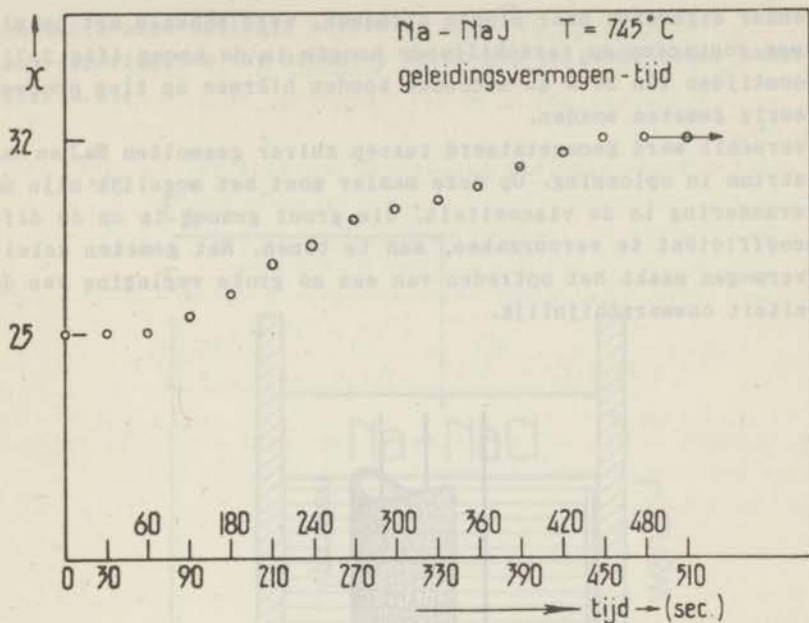


Fig. 2.6

De diffusiecoëfficiënt ($D = 3 \times 10^{-3}$) werd uit de formule voor \bar{c} berekend op de tijd dat $\bar{c} = \frac{1}{2} c_0$, gebruik makende van de gegevens: de totale diffusietijd is 390 sec.; de lengte van het diffusiekanaal (h) is 17 mm. Alleen de term met $\nu = 0$ werd in aanmerking genomen.

De meting werd op de volgende wijzen uitgevoerd:

- 1e in de beschreven opstelling
- 2e in dezelfde opstelling, zonder gaasje onder de cel
- 3e het natrium werd boven in de meetcel gebracht, die hierbij aan de onderzijde afgesloten was met behulp van een passend geslepen MgO blokje. De tweede electrode was aangebracht aan de onderzijde van het diffusiekanaal.

Bij al deze metingen varieerde de gemeten diffusiecoëfficiënt tussen $2 \cdot 10^{-3}$ en $4 \cdot 10^{-3}$.

in enkele gevallen het veronderstelde effect inderdaad bevestigde leek; metalen apparatuur was onbruikbaar daar nog op de wand aanwezig metaaloxiden door Na gereduceerd werd, waardoor de capillair verstopte. Uiteindelijk is een ruwe bepaling van de "vloeibaarheid" gedaan in een apparaatje bestaande uit een cilindrische aluminiumoxyd kroes, met doorboorde bodem. De tijd, waarin een bepaald vo-

lume onder eigendruk naar binnen stroomde, werd bepaald met behulp van twee contacten op verschillende hoogte in de kroes (fig. 2.7). Instroomtijden van 30 a 40 seconden konden hiermee op tien procent nauwkeurig gemeten worden.

Geen verschil werd geconstateerd tussen zuiver gesmolten NaJ en NaJ met natrium in oplossing. Op deze manier moet het mogelijk zijn om een verandering in de viscositeit, die groot genoeg is om de diffusiecoëfficiënt te veroorzaken, aan te tonen. Het gemeten geleidingsvermogen maakt het optreden van een zo grote verlaging van de viscositeit onwaarschijnlijk.

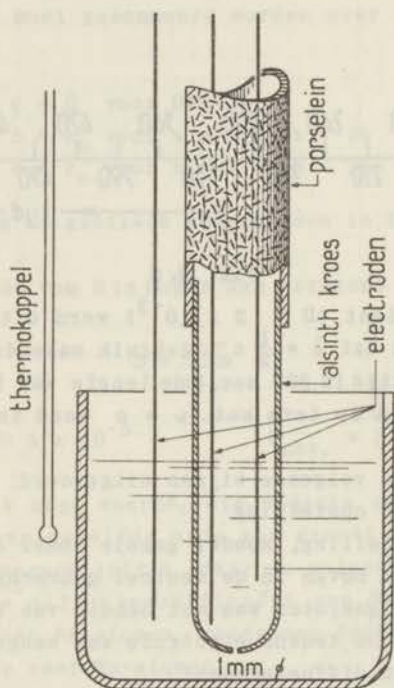


Fig. 2.7.

2.4.4. Discussie.

De door ons gevonden waarden voor de diffusiecoëfficiënt zijn bevestigd door metingen van Benedict in een geheel andere opstelling. Hierbij diffundeert het Na door een stalen capillair. De overeenkomst met de door ons gevonden waarden in een isolerend kanaal maakt dat het geleidingsvermogen van de wand de abnormale diffusie-

constante niet volledig verklaren kan.³⁷⁾
 In de experimenten van Benedict wordt het volgende model aangenomen
 (fig. 2.8).

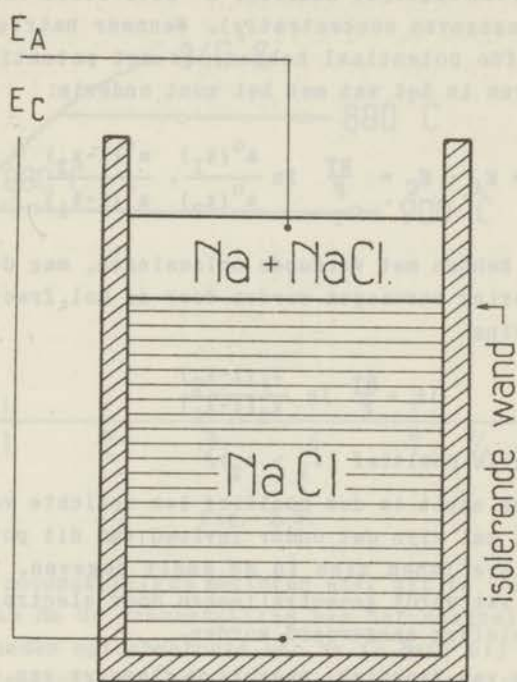
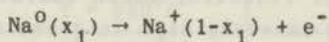
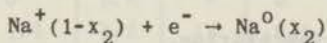


Fig. 2.8.

In de bovenste laag van het gesmolten NaCl is de Na-concentratie x_1 , de concentratie bij de onder-electrode is x_2 .
 De electrodereactie boven in de cel is



onder in de cel is de reactie



Het potentiaalverschil tussen Na en gesmolten NaCl boven in de cel is

$$E_a = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^0(x_1)}{a^+(1-x_1)}$$

Het potentiaalverschil onder in de cel tussen electrode en zout is

$$E_C = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^0(x_2)}{a^+(1-x_2)}$$

(a^0 = activiteit van opgelost natrium, a^+ activiteit van Na^+ -ionen, beide bij de aangegeven concentratie). Wanneer natrium en onder-electrode dezelfde potentiaal hebben, is het potentiaalverschil van het zout boven in het vat met het zout onderin:

$$\Delta E = E_A - E_C = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^0(x_1)}{a^0(x_2)} \cdot \frac{a^+(1-x_2)}{a^+(1-x_1)}$$

Daar wete maken hebben met verdunde oplossingen, mag de activiteit in eerste benadering vervangen worden door de mol.fractie. Met deze benadering

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)}$$

Deze uitdrukking is positief ($x_1 > x_2$).

De bovenlaag in de smelt is dus positief ten opzichte van de onderlaag. Het effect zal zijn dat onder invloed van dit potentiaalverschil de positieve ionen zich in de smelt begeven. De overmaat Na^+ onder in het vat wordt geneutraliseerd door electronen die door de uitwendige geleider aangevoerd worden.

Bij experimenten van Benedict, waarbij de diameter van de capillair werd gevarieerd, bleek dat in een nauwe capillair de diffusiecoëfficiënt een hogere waarde heeft dan in een wijdere. Wanneer volgens bovenstaande berekening de geforceerde diffusie van Na^+ -ionen uitgerekend wordt, blijkt de berekende waarde in overeenstemming te zijn met de gevonden waarde.

Onze metingen in een isolerend kanaal, waarvan de wand niet geleidend kan worden door reductie, maken waarschijnlijk dat gedelocaliseerde electronen aanwezig zijn in gesmolten NaJ waarin Na opgelost is. De grote schijnbare diffusiecoëfficiënt wordt dus blijkbaar niet veroorzaakt door een electromotorisch effect.

2.5. Natrium - Natriumchloride.

Het geleidingsvermogen van oplossingen van Na in gesmolten NaCl werd bij verschillende temperaturen bepaald. De resultaten van deze metingen zijn vermeld in figuur 2.9) en tabel 2.2. Het smeltpunt van NaCl (801°C) ligt dicht bij het kookpunt van natrium (880°C); hier-

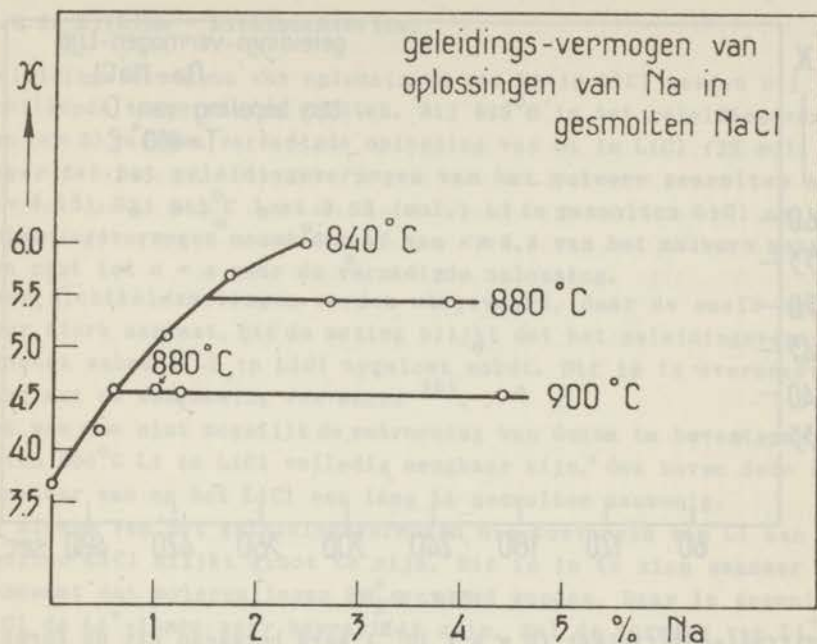


Fig. 2.9.

door was het noodzakelijk de metingen snel uit te voeren, daar door verdamping van Na de samenstelling van het mengsel verandert. De door ons gevonden oplosbaarheid van Na in NaCl bij 850°C is lager dan die, welke bepaald is door Bredig; deze bepalingen zijn in een gesloten vat gedaan. Bij 900°C was de oplosbaarheid lager dan bij 850°C, daar het natrium zeer snel uit het gesmolten NaCl verdampte.

Tabel 2.2

Geleidingsvermogen van oplossingen van Na in NaCl.

T = 840°C			T = 880°C			T = 900°C		
% Na	K	ΔK%	% Na	K	ΔK%	% Na	K	ΔK%
0	3.7	-	0	3.8	-	0	3.9	-
0.6	4.6	24	1.1	4.5	18	0.5	4.2	5
1.1	5.1	37	2.7	5.4	42	1.2	4.5	15
1.7	5.8	54	3.8	5.4	42	4.4	4.6	15
2.4	6.0	62	5.6	5.4	42	7.2	4.6	15

Diffusiemetingen gaven hetzelfde resultaat als in NaJ (fig. 2.10).

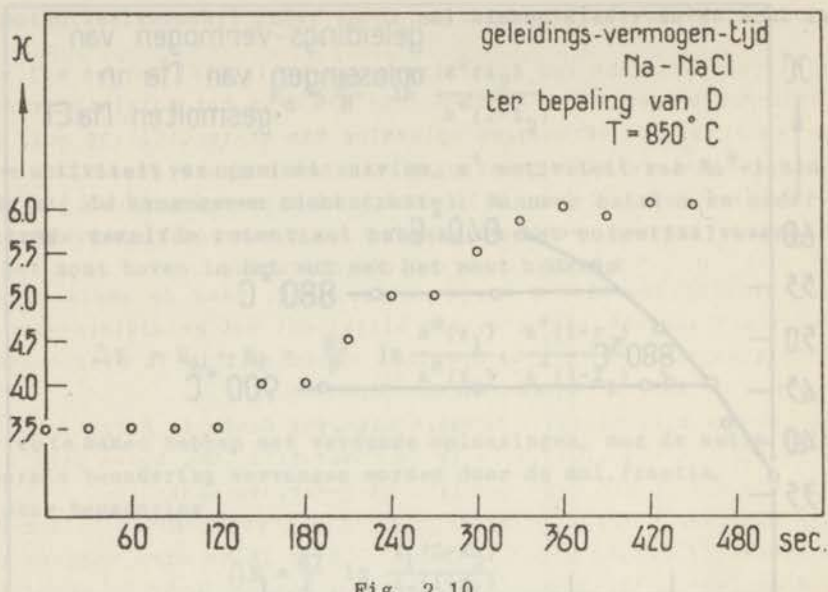


Fig. 2.10

De diffusiecoëfficiënt ($D = 5 \times 10^{-3}$) werd berekend uit de formule voor \bar{c} op het tijdstip dat $\bar{c} = \frac{1}{2} c_0$, met de gegevens; de totale diffusietijd is 240 sec.; de lengte van het diffusiekanaal (h) is 18 mm.; alleende eerste term ($\nu = 0$) werd in aanmerking genomen.

Ook hier is diffusie van atomair natrium onmogelijk. De instroomtijden voor NaCl en NaCl met natrium in oplossing waren gelijk, waardoor ook hier een grote verandering van de viscositeit niet waarschijnlijk is.

2.6. De moeilijkheden ontmoet bij het onderzoek van Na-bevattende systemen treden in grotere mate op bij de hogere alkalimetalen. Oriënterende metingen aan K - KCl en Cs - CsCl gaven als resultaat dat ook hier het geleidingsvermogen stijgt bij het oplossen van het metaal in het gesmolten halogenide. Het lage kookpunt van de metalen maakt echter het gebruik van een geheel andere apparatuur noodzakelijk.

Nadat deze metingen verricht waren verscheen een publicatie van Bredig e.a.⁹⁾, waarin metingen van het geleidingsvermogen van Na en K in hun gesmolten chloriden en bromiden beschreven worden. Deze metingen werden uitgevoerd in een gecompliceerde, gesloten apparatuur. De overeenstemming tussen hun resultaten en die van ons is redelijk. Doordat zij een cel met grotere constante gebruikten zijn hun metingen nauwkeuriger. Daar wij in een open vat gemeten hebben is de door ons gevonden oplosbaarheid bij hoge temperatuur lager.

2.6.1. Lithium - Lithiumchloride.

Geleidingsvermogens van oplossingen van Li in LiCl werden bij verschillende temperaturen gemeten. Bij 695°C is het geleidingsvermogen ($\kappa = 5$) van een verzadigde oplossing van Li in LiCl (2% mol. Li) lager dan het geleidingsvermogen van het zuivere gesmolten zout ($\kappa = 6.15$). Bij 845°C lost 3.5% (mol.) Li in gesmolten LiCl op. Het geleidingsvermogen neemt dan af van $\kappa = 6.8$ van het zuivere gesmolten zout tot $\kappa = 4$ voor de verzadigde oplossing.

Geen dichtheidsmetingen werden uitgevoerd, daar de smelt kwarts zeer sterk aantast. Uit de meting blijkt dat het geleidingsvermogen afneemt wanneer Li in LiCl opgelost wordt. Dit is in overeenstemming met de waarneming van Guntz³⁸⁾.

Het was ons niet mogelijk de waarneming van Guntz te bevestigen dat boven 600°C Li en LiCl volledig mengbaar zijn.* Ook boven deze temperatuur was op het LiCl een laag Li gesmolten aanwezig.

De afname van het geleidingsvermogen bij toevoegen van Li aan gesmolten LiCl blijkt groot te zijn. Dit is in te zien wanneer men aanneemt dat molecuulionen Li_2^+ gevormd worden. Daar in gesmolten LiCl de Li^+ -ionen zeer bewegelijk zijn, zal de vorming van Li_2^+ de gemiddelde bewegelijkheid der positieve ionen verlagen; dit heeft juist bij dit zout een zeer grote invloed (voor een verdere discussie willen wij verwijzen naar hoofdstuk 3).

De metingen zijn door de kleine celconstante niet nauwkeurig, meer waarde moet gehecht worden aan de afname van het geleidingsvermogen dan aan de opgegeven grootte.

2.6.2. Calcium - Calciumchloride.

Het geleidingsvermogen van oplossingen van Ca in gesmolten CaCl_2 werd gemeten bij één temperatuur. De resultaten zijn vermeld in tabel 2.3 en figuur 2.11.

Tabel 2.3

Geleidingsvermogen van oplossingen van Ca in CaCl_2

T = 820°C		
% Ca	κ	$\Delta\kappa\%$
0	1.57	-
1.0	1.28	20
1.7	1.05	33
2.7	0.91	41
3.9	0.88	43
4.7	0.88	43

Dit is te wijten aan vorming van LiH . Volgens³⁸⁾ zijn Li en LiCl slechts gedeeltelijk mengbaar.

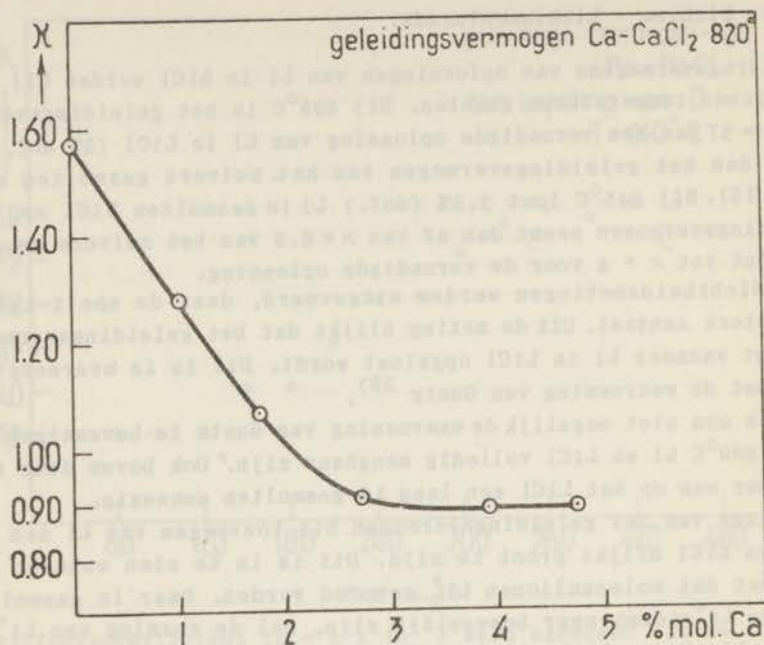


Fig. 2.11.

Het geleidingsvermogen van oplossingen van Ca in CaCl₂ is lager dan dat van zuiver gesmolten CaCl₂. De oplosbaarheid is niet zo groot als wordt vermeld door Eastmann e.a. ¹⁸⁾ en is meer in overeenstemming met de door Peterson ¹⁵⁾ bepaalde oplosbaarheid bij 950°C (5% mol.).

De afname van het geleidingsvermogen wijst erop dat ook hier, evenals bij Li in LiCl, ion-atoom associatie optreedt. Daar in gesmolten CaCl₂ de bewegelijkheid van de Ca²⁺-ionen veel groter is dan van de Cl⁻-ionen door het grote verschil in straal, zal vermindering van de gemiddelde bewegelijkheid der positieve ionen een grote invloed hebben.

2.6.3. Overige onderzochte systemen.

In de binaire systemen Ag - AgCl, Tl - TlCl, Zn - ZnCl₂, Sn - SnCl₂ en Pb - PbCl₂ werd nagegaan of opgelost metaal invloed heeft op het geleidingsvermogen van het gesmolten zout. De oplosbaarheden zijn niet groter dan 1% (mol.), bij de temperatuur waarbij gemeten werd. Het was niet mogelijk een verandering van het geleidingsvermogen aantetonen. De meettemperatuur was bij alle gemeten zouten ± 500°C.

H O O F D S T U K I I I .

3.1. In dit hoofdstuk zal een overzicht gegeven worden van gegevens uit de literatuur, waaruit we in combinatie met eigen resultaten zullen trachten de toestand van metalen, opgelost in hun gesmolten zouten, te beschrijven. We zullen dan zien dat een beschrijving, waarbij men zich voorstelt dat metaalatomen en metaalionen moleculionen AA^{n+} vormen, het meest aannemelijk lijkt.

De metalen zullen in dit hoofdstuk besproken worden in de volgorde van de groepen in het periodiek systeem.

3.2. Alkalimetalen.

3.2.1. Literatuuroverzicht.

Oplossingen van alkalimetalen in hun halogeniden zijn uitvoerig onderzocht. Reeds lang is bekend dat deze metalen, zowel in de vloeibare als in zeer kleine concentraties ook in de vaste fase, oplosbaar zijn in hun halogeenzouten. Eigenschappen van oplossingen in vaste zouten zijn goed bekend, ook is het mogelijk de gemeten resultaten met een eenvoudig model te interpreteren ¹⁾.

Stockhem ²⁾ en later Lorenz en Winter ³⁾ bepaalden de oplosbaarheid van Na in gesmolten NaCl; de eerste vond bij 800°C een oplosbaarheid van 3.2% (mol.). Lorenz en Winter 4% (mol.) bij 800°C, 15 à 20% (mol.) bij 850°C.

Bredig, Johnson en Smith hebben T-x diagrammen gemeten van de systemen Na-NaF, Na-NaCl, Na-NaBr, Na-NaJ ⁴⁾, en overeenkomstige diagrammen voor de systemen K-KX ⁵⁾, Rb-RbX ⁶⁾ en Cs-CsX ⁷⁾. Het T-x diagram van Li-LiH is door Messer ¹⁶⁾ e.a. gemeten. Deze systemen hebben, zoals te verwachten valt binnen de groep alkalimetalen, een grote mate van overeenkomst (fig. 3.1).

Uit de figuren blijkt dat de oplosbaarheid bij het smeltpunt toeneemt wanneer:

- 1e het positief ion groter wordt
- 2e het negatief ion groter wordt

In beide gevallen komt het kritisch ontmengpunt bij een lagere temperatuur te liggen.

Uit de T-x diagrammen blijkt dat dit atomaire oplossingen zijn, en geen suspensies van colloïdaal verdeeld metaal in het gesmolten zout ⁸⁾.

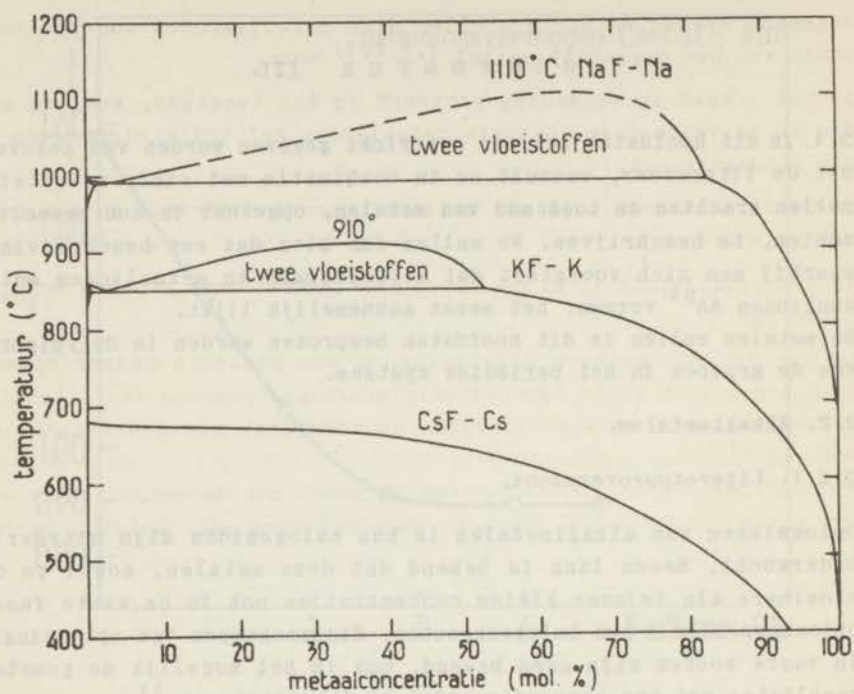


Fig. 3.1a.

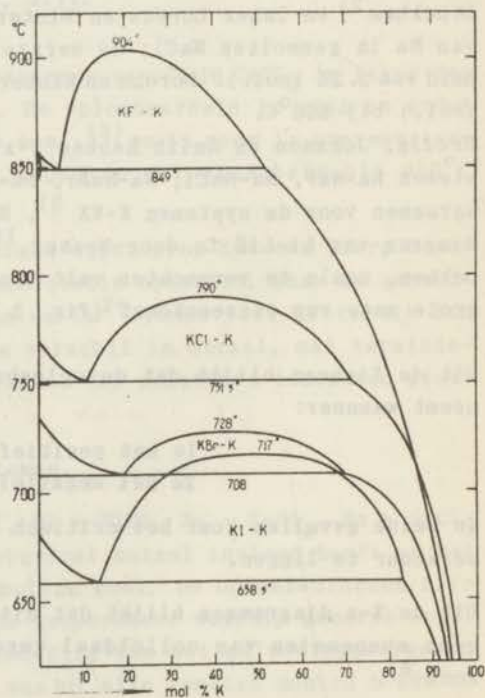


Fig. 3.1b.

Johnson, Bredig en Smith stellen drie mogelijkheden voor de toestand van het opgeloste metaal ^{4,5,6,7}) voor.

1e het metaal in oplossing verkeert in een toestand, analoog aan die in de vaste fase, dus als metaalionen met vrije electronen in een bandensysteem.

2e de metaalatomen zijn als zodanig, ongedissocieerd, aanwezig in het gesmolten zout.

3e het metaalatom vormt met één of meer metaalionen groepen $Me_{(n+1)}^{n+}$ in de smelt.

Om uit de drie gegeven mogelijkheden een keuze te kunnen maken, hebben Bredig c.s. ⁹⁾ het geleidingsvermogen gemeten van oplossingen van Na en K in hun chloriden en bromiden, als functie van de concentratie van het metaal.

Het geleidingsvermogen blijkt toe te nemen met de concentratie van het metaal. Voor Na is dit door onze metingen aan Na-NaCl, Na-NaJ bevestigd (fig. 3.2).

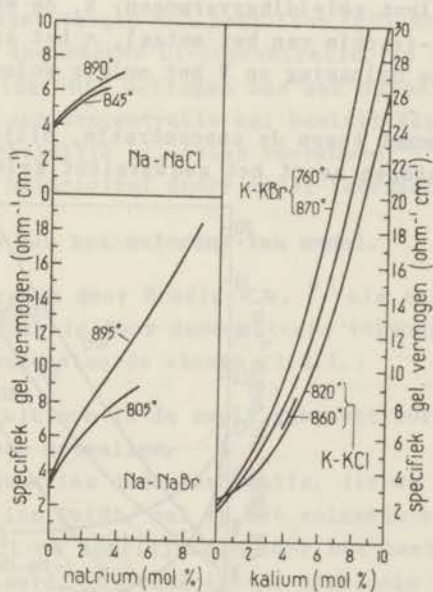


Fig. 3.2.

De gemiddelde bewegelijkheid der ladingsdragers in de smelt moet dus groter worden.

Voor de drie mogelijkheden als gegeven in 4, 5, 6, 7) mogen we het volgende verwachten:

1e In een toestand als die in de vaste fase zal het geleidingsvermogen zeer sterk toe moeten nemen bij toevoegen van metaal,

2e Wanneer ongedissocieerde metaalatomen aanwezig zijn zal, indien er al enige verandering optreedt, het geleidingsvermogen afnemen,

3e Indien door Na^+ -ionen stabiel gesolvateerde Na-atomen aanwezig zijn, zal het geleidingsvermogen afnemen, daar grotere geladen deeltjes een kleinere bewegelijkheid hebben.

Bredig c.s. ⁹⁾ voert een aequivalent geleidingsvermogen in gedefinieerd als volgt:

$$\Delta_{\text{met.}} = \frac{\kappa_{\text{opl.}} V_{\text{opl.}} - x_1 \Delta_{\text{zout}}}{x_2}$$

waarin Δ het aequivalent geleidingsvermogen, x_1 de mol.-fractie van het zout, x_2 de mol.-fractie van het metaal, κ het specifiek geleidingsvermogen van de oplossing en V het molair volume van de oplossing zijn.

Deze grootte uitgezet tegen de concentratie, blijkt bij Na af te nemen, bij K daarentegen neemt het aequivalent geleidingsvermogen toe (fig. 3.3).

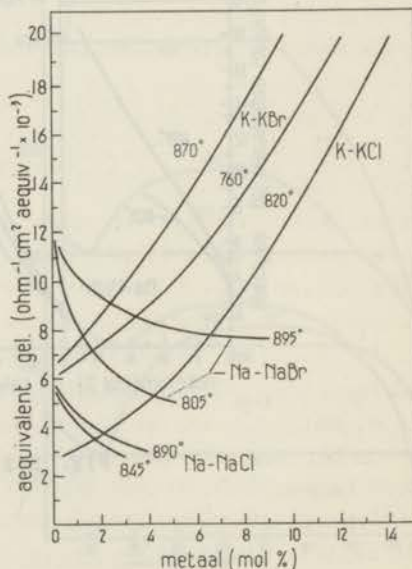


Fig. 3.3.

Zij nemen, met verwerpen van de eerder gegeven mogelijkheden aan, dat het metaal in oplossing moleculen Me_2 vormt; bij toenemende concentratie Me kunnen volgens hypothese groepen Me_n gevormd worden. Het verschil in aequivalent geleidingsvermogen van Na en K verklaren zij door aan te nemen dat door de hoge temperatuur thermische dissociatie van deze moleculen mogelijk is. Daar de dissociatie-energie van Na_2 groter is dan die van K_2 , zal Na_2 dus in mindere mate thermisch gedissocieerd zijn. De atomen, uit de moleculen ontstaan, zullen vervolgens nog electronen af kunnen splitsen, die het verhoogde geleidingsvermogen veroorzaken.

Afgezien van het feit, dat de waarschijnlijkheid dat twee Na-atomen zullen combineren tot Na_2 -moleculen niet groot is, is het verschil in dissociatie- en ionisatie-energie van Na_2 en K_2 niet zo groot dat uitsluitend hierdoor dit verschillend gedrag van Na en K verklaard kan worden.

De vorming van moleculen als voorgesteld door Bredig c.s.⁹⁾ is alleen van toepassing op metalen, die inderdaad in staat zijn moleculen te vormen, dus niet op de aardalkalimetalen en de elementen van de Zn-groep. Deze twee groepen elementen vertonen echter een aanzienlijke oplosbaarheid, waarbij het geleidingsvermogen afneemt. Ook het geleidingsvermogen van gesmolten LiCl met Li in oplossing, dat afneemt met toenemende Li-concentratie, is niet met dit beeld in overeenstemming. Uit metingen aan een oplossing van Li in gesmolten LiCl in een concentratie cel besluit Karpachev dat in deze oplossing waarschijnlijk Li_2^+ -ionen voorkomen¹⁰⁾. Voor deze elementen zou dus een principieel ander model voorgesteld moeten worden.

3.2.2. Discussie van het molecuul-ion model.

Dit model werd reeds door Bredig e.a.⁹⁾ als een van de mogelijkheden genoemd, doch is door deze auteurs verworpen ten gunste van het model der geassocieerde atomen (3.2.1.)

Wanneer een metaalatom in de smelt gebracht wordt, zal het kunnen combineren met een metaalion.

Tot welke consequenties deze combinatie, die we kunnen beschrijven als een molecuulion leidt, zal in het volgende besproken worden.

Pauling¹¹⁾ heeft de mogelijkheid voor het bestaan van molecuulionen gediscussieerd. Hij komt tot de conclusie dat, naar analogie van het H_2^+ -molecuulion, de dissociatie-energie van molecuulionen ongeveer de helft van de dissociatie-energie van moleculen zal zijn. (verschil tussen één- en twee-electronenband).

James¹²⁾ heeft de dissociatie-energieën voor Li_2 en Li_2^+ berekend volgens de L.C.A.O.-methode, waarbij blijkt dat de dissociatie-

energie van het Li_2^+ 1.30 eV bedraagt; dit is zelfs hoger dan die van Li_2 (1.10 eV). De conclusie van Pauling over de dissociatie-energieën is een schatting, de door James gevonden waarde is exacter afgeleid, waarbij hij veronderstelt dat ook voor de andere alkalimetalen molecuulionen de hogere dissociatie-energie hebben. In het vervolg zullen wij aannemen dat de dissociatie-energieën bij alkalimetalen van moleculen en molecuulionen gelijk zijn. Wanneer metaalatomen in hun gesmolten halogeenzouten gebracht worden, zal de waarschijnlijkheid van de combinatie A_2^+ groter zijn dan die van de combinatie A_2 .

In het volgende zullen we een schatting maken van de oploswarmte. Als bovenste grens zullen we een waarde kiezen, waarbij voor het oplossen onbezette roosterplaatsen gemaakt moeten worden, als onderste grens kiezen we de waarde, die berekend wordt voor het geval dat de metaalatomen een plaats vinden in reeds aanwezige onbezette anionplaatsen.

Volgens O'M Bockriss¹³⁾ zal in een gesmolten zout ieder anion omringd zijn door kationen en omgekeerd, terwijl gelijksoortige ionen een statistische verdeling zullen hebben. Dit model wordt ondersteund door de Röntgenanalyse van vloeibare zouten.

Wanneer een metaalatom combineert met een metaalion, zal een metaal-halogenband verbroken moeten worden. De energie, die dit kost, zouden we met het volgende theoretische proces kunnen schatten. Dit proces is analoog aan het door Mott en Gurney voorgestelde proces voor vorming van F-centra in vaste alkalihalogeniden. Het oplossen van een metaal in een gesmolten zout kan op de volgende wijze plaats vinden. Achter iedere stap is de energieverandering vermeld.

- a) verwijder een positief ion uit de smelt (W_G^+)
- b) verwijder een negatief ion uit de smelt (W_G^-)
- c) plaats beide ionen op het oppervlak (U_{MeX})
- d) verdamp een metaalatom (S_{Me})
- e) breng het metaalatom in de smelt op de onbezette anion plaats (ongeladen deeltje, kost dus geen energie)
- f) laat het metaalatom en een metaalion combineren ($D_{\text{Me}_2^+}$)

De energieën W_G^+ en W_G^- zijn gelijk aan de roosterenergie per ionenpaar. Door polarisatie zal de werkelijke energie echter kleiner zijn. De plaats waar een ion ontbreekt gedraagt zich n.l. alsof daar een even grote lading met tegengesteld teken aanwezig is.

Door deze lading zal de omgeving gepolariseerd worden.

In de eerste benadering zal de energie hiervan gegeven worden door

$$\Delta W = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{e}{R} \cdot \frac{1}{2} e$$

Uit de berekeningen van Mott en Littleton ¹⁴⁾ blijkt dat voor R een waarde van 0.9 a voor een positief, 0.6 a voor een negatief gat gebruikt kan worden. (a = kortste afstand tussen twee ionen). In een gesmolten zout zijn per volumeenheid minder ionenaanwezig, de polarisatie-energie zal hierdoor dalen, daarentegen heeft het rooster zijn starheid verloren, waardoor de polarisatie-energie weer kan stijgen.

Indien we aannemen dat deze beide effecten elkaar ongeveer compenseren, dan kunnen we voor deze energie dezelfde waarde kiezen als die in de vaste toestand.

De roosterenergie kan berekend worden uit het verschil in vormingswarmte bij 0°K en bij de smelttemperatuur, gebruik makende van de tabellen voor de vrije energie als gegeven in ¹⁸⁾.

De totale energie voor het proces kan nu geschat worden, b.v. voor NaCl.

$$U_{0^{\circ}K} = 7.94 \text{ eV}$$

$$\Delta U = 1.04 \text{ eV}$$

$$\Delta W = 5 \text{ eV}$$

$$D_{Me_2^+} = 0.7 \text{ eV}$$

$$S_{Me} = 1 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{opl.} = \frac{1}{2} (-U_{0^{\circ}K} + \Delta U + \Delta W) + D_{Me_2^+} - S_{Me} = -1.3 \text{ eV.}$$

waarin $\Delta E_{opl.}$ de oploswarmte; $U_{0^{\circ}K}$ de roosterenergie bij 0°K; ΔU het verschil in vormingswarmte bij 0°K en de smelttemperatuur; ΔW de polarisatie-energie; $D_{Me_2^+}$ de dissociatie-energie van het molecuulion en S_{Me} de sublimatie-energie van het metaal is.

Deze waarde is de bovenste grens voor dit proces, de energie-effecten, vooral de polarisatie-energieën, zijn slechts grof benaderd.

Volgens deze berekening zal ΔE_{opl} kleiner worden, wanneer rooster-energie en sublimatie-energie afnemen.

Een onderste grens kan geschat worden wanneer de reeds aanwezige onbezette anionroosterplaatsen gebruikt worden voor het onderbrengen van de metaalatomen. De oplosenergie voor Natrium in gesmolten NaCl bij lage concentraties wordt dan gegeven door

$$\Delta E_{opl} = -S_{Me} + D_{Me_2^+} = -0,3 \text{ eV.}$$

Hieruit kan men concluderen dat de oplosbaarheid toeneemt wanneer de sublimatie energie afneemt.

De waarde van de oplosenergie zal vermoedelijk tussen beide berekende waarden inliggen. Experimenteel blijkt dat de oplosbaarheid afhangt van de roosterenergie van het zout. Dit is alleen mogelijk indien ook het eerst besproken mechanisme een rol speelt.

3.2.3. Toepassingen.

Uit het beeld der molecuulionen is het verhoogde geleidingsvermogen niet te begrijpen zonder aan te nemen dat thermische dissociatie en ionisatie optreedt. Electronen die op deze wijze vrij gemaakt zijn, zullen zich in de geleidingsband van de smelt bevinden, waarbij echter voor deze electronen ieder Me^+ -ion of Me_2^+ -ion en elk positief gat een plaats van lage energie is. Daarentegen zal verlaging van het geleidingsvermogen veroorzaakt kunnen worden door verminderde gemiddelde bewegelijkheid der Me^+ -ionen.

In de reeks der alkalimetalen zullen deze effecten als volgt verlopen:

De ionisatie of dissociatie gevolgd door ionisatie is bij Li door de grotere stabiliteit van het Li_2^+ het kleinst en neemt regelmatig toe van Li \rightarrow Cs.

De verhoging van het geleidingsvermogen zal hierdoor in deze reeks groter worden bij oplossen van aequivalente hoeveelheden metaal.

De vrije bewegelijkheid der electronen zal in dezelfde volgorde toenemen.

De invloed van de verminderde gemiddelde bewegelijkheid der positieve ionen zal zich het sterkst doen gelden bij kleine positieve ionen.

Bij een bepaalde concentratie metaal opgelost in de vier gesmolten halogeniden bij een zelfde temperatuur is de toename van het geleidingsvermogen het grootst voor het jodide (hoogste dielectrische constante). Dit kan eventueel niet tot uiting komen daar de bewegelijkheid der X^- -ionen afneemt van $F^- \rightarrow J^-$.

Het feit dat het aequivalent geleidingsvermogen van Na kleiner wordt bij toenemende concentratie, kan veroorzaakt worden door de thermische stabiliteit der Na_2^+ -ionen, waarvan de hoeveelheid toeneemt bij stijgende concentratie. Het verhoogde geleidingsvermogen van de smelt is terug te voeren op vrije electronen, die de invloed van de molecuulionen kunnen compenseren. Dat bij K het aequivalent geleidingsvermogen stijgt, wordt veroorzaakt door de grotere relatieve bewegelijkheid van de Cl^- -ionen in gesmolten KCl en het feit dat de thermische dissociatie en ionisatie van de K_2^+ -ionen groter is.

De grote diffusiesnelheid (2.4) van Na in gesmolten NaCl en NaJ wordt veroorzaakt door vrije electronen in het overgebleven bandensysteem van het gesmolten zout.

Wanneer door smeltelectrolyse van de alkalihalogeniden getracht wordt de metalen te bereiden, blijkt dit bij Li mogelijk te zijn. Natrium kan, zij het met een laag rendement, uit gesmolten NaCl bereid worden. Door toevoegen van CaCl_2 tot een verhouding 2 CaCl_2 : 1 NaCl wordt een hoger rendement bereikt, het Na is in deze smelt minder goed oplosbaar.

In het voorgestelde model zal de functie van het CaCl_2 zijn dat het aantal plaatsen waar een electron gevangen kan worden sterk toeneemt. Bereiding van K, Rb en Cs door electrolyse van gesmolten halogeniden is technisch niet rendabel.

3.3. Aardalkalimetalen.

T-x diagrammen van de systemen Ca- CaCl_2 , Sr- SrCl_2 , Sr- SrBr_2 , Sr- SrJ_2 en Ba- BaCl_2 zijn door Eastman e.a. ¹⁸⁾ onderzocht. Uit deze diagrammen blijkt dat bij de meettemperatuur geen verbinding MeX in de vaste toestand voorkomt. Uit de vorm van de ontmengkromme zou men een positieve mengenergie voor de systemen Ba- BaCl_2 , Ca- CaCl_2 en Sr- SrJ_2 kunnen afleiden. Nadere bepaling van het T-x diagram Ba- BaCl_2 door Schäfer en Niklas ¹⁹⁾ heeft echter een totaal ander verloop aangetoond. (fig.3.4). Het kritisch mengpunt ligt veel lager. Vermoedelijk zal een nieuwe bepaling van de andere systemen tot analoge resultaten leiden. Het geleidingsvermogen van CaCl_2 neemt af wanneer Ca in dit zout wordt opgelost. Het oplossen van deze metalen in hun zouten kan op dezelfde wijze beschouwd worden als bij de alkalimetalen.

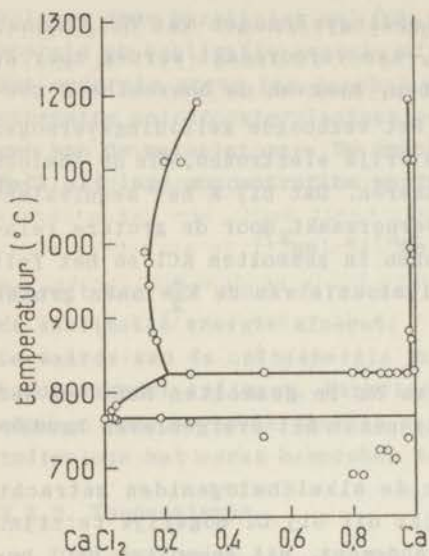


Fig. 4a.

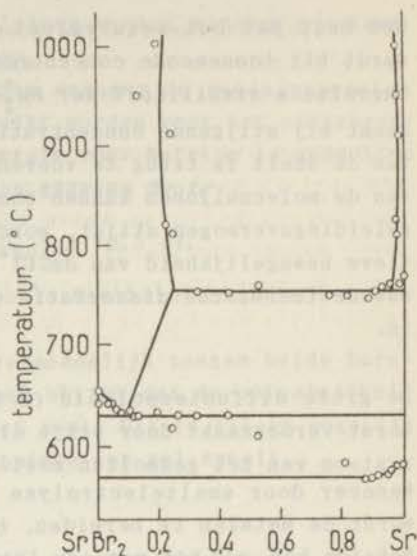


Fig. 4b.

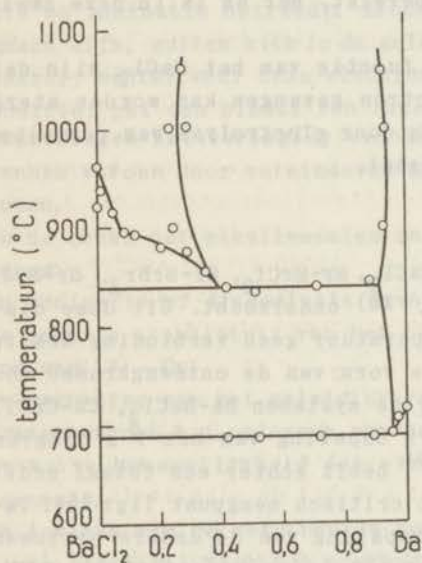


Fig. 4c.

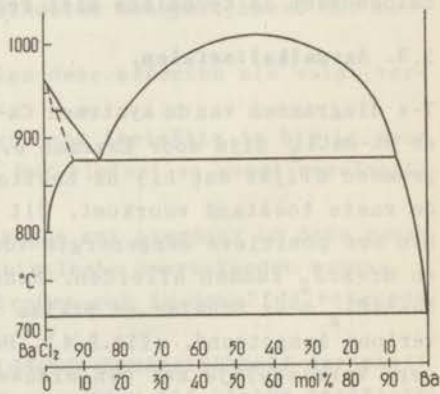


Fig. 4d.

T-x diagrammen van aardalkalimetalen met hun halogeniden.

(4a, 4b, 4c vlg. 18)

4d vlg. 19)

Een analoge berekening kan niet worden uitgevoerd daar de verschillende grootheden niet bij benadering te schatten zijn. We moeten hier dus volstaan met een nog kwalitatiever redenering.

De energie die het maken van een lege Me^{2+} - en twee lege X^- -plaatsen kost is niet te schatten, daar de structuur van de vloeistof niet bekend is. In de vaste toestand heeft $BeCl_2$ een keten structuur. Waarschijnlijk zal ook in gesmolten $MgCl_2$ de structuur voornamelijk moleculair zijn, gezien de kleine verdampingswarmte. De halogeniden van Ca, Sr en Ba hebben in de vaste toestand verschillende structuren, afhankelijk van de straal van het negatief ion. Fluoriden hebben de CaF_2 -structuur, chloriden en bromiden structuren analoog aan die van TiO_2 ; CaJ_2 heeft de CdJ_2 -structuur. Wanneer in eerste benadering gesteld wordt dat in de gesmolten halogeniden de helft van de octaëders in het anionen-rooster bezet is door positieve ionen, dan zouden de metaal-atomen ondergebracht kunnen worden op de onbezette octaëderplaatsen. Het geleidingsvermogen zou dan echter niet sterk mogen veranderen, daar het Me niet deelneemt aan de geleiding. De andere mogelijkheid is dat een Me-atoom op een onbezette X^- -plaats naast een Me^{2+} -ion geplaatst wordt. De mogelijkheid tot vorming van een molecuulion is dan aanwezig, doordat Me^{2+} en Me^0 op korte afstand van elkaar komen. Op het geleidingsvermogen heeft dit een veel grotere invloed, de Me_2^{2+} -ionen zullen de gemiddelde bewegelijkheid der positieve ionen verminderen. Voor de negatieve ionen zal de activeringsenergie van migratie niet veel veranderen, daar de molecuulionen zich gedragen als tweewaardige ionen. Wanneer de positieve ionen groter worden zal de invloed op het geleidingsvermogen afnemen, daar het aandeel van de negatieve ionen in het stroomgeleidingsproces stijgt.

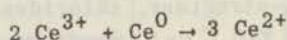
De vormingswarmte van het molecuulion Me_2^{2+} is onbekend. De wisselwerking $Me - Me^{2+}$ moet veel energie vrij maken, daar de oplosbaarheid van dezelfde orde van grootte is als die van de alkalimetalen; de roosterenergie van het zout en de sublimatiewarmte van het metaal zijn echter aanmerkelijk hoger dan bij de alkalimetalen.

In overeenstemming hiermee neemt in deze reeks de oplosbaarheid toe bij groter worden zowel van het positief als van het negatief ion.

3.4. De elementen van de derde groep.

Hiervan zijn slechts sporadische gegevens bekend. Deze elementen kunnen een lagere waardigheid hebben, spectroscopisch zijn verbindingen van de eenwaardige elementen aangetoond. De damp van de aluminiumhalogeniden bij hoge temperatuur in evenwicht met het me-

taal bestaat uit moleculen AlX, door snel afkoelen is AlJ metastabiel in de vaste toestand verkregen ²¹⁾. Vorming van molecuulionen uit $Me^0 + Me^{3+}$ is niet waarschijnlijk, daar de drie-electronenband een kleinere sterkte heeft dan de twee-electronenband. Bij deze elementen zal het metaalatom het metaalion reduceren tot de eenwaardige toestand. Grjotheim ²⁰⁾ acht het voorkomen in geringe concentratie van Al^{1+} in Na_3AlF_6 -smelten mogelijk, wat ook verondersteld wordt voor Al opgelost in AlJ_3 ²¹⁾; deze oplossing disproportioneert bij afkoelen in $Al + AlJ_3$. Het T-x diagram van Ce - $CeCl_3$ is bepaald door Eastman e.a. ¹⁸⁾, het vertoont hetzelfde beeld als alle andere metaal-zout systemen. Van Ce wordt verondersteld dat hierin de reactie



optreedt. $CeCl_2$ is in de vaste toestand niet stabiel. (fig.3.5)

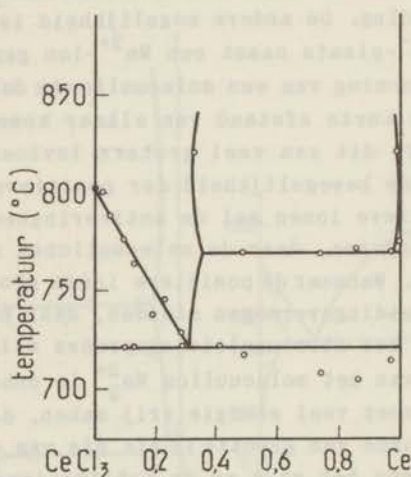


Fig. 3.5.

De tot nu toe besproken hoofdreeks-elementen kunnen in eerste benadering met een eenvoudig beeld beschreven worden. De Silicium-halogeniden hebben een moleculaire structuur. Dit element vormt verbindingen analoog aan die van koolstof, waardoor het niet in deze bespreking onder te brengen is.

3.5. Overgangselementen.

Het gedrag van deze elementen is zeer gecompliceerd door de opbouw van de elektronenwolk. De halogeniden van de elementen tot aan Fe, Ru en Os vormen in de hoogste valentietoestand meestal moleculaire structuren. De fluoriden kunnen hierop een uitzondering vormen, evenals de chloriden van enkele zeer grote ionen. Wanneer deze verbindingen verwarmd worden met hun metaal, treedt reductie op tot een lagere valentietoestand, dit proces is omkeerbaar. Oplosbaarheid van de metalen in gesmolten halogeniden is niet waarschijnlijk door de hoge sublimatie-energie van de metalen.

Het T-x diagram van Ni - NiCl₂ is gedeeltelijk onderzocht, het metaal lost tot 6% (mol.) op in het eutectisch punt (1200°C)²²⁾. Van Ni zijn enkele complexe cyaniden bekend, b.v. KNi(CN)₃; in deze verbindingen wordt een metaal-metaalband verondersteld tussen twee "Ni¹⁺-ionen", de elektronen-configuratie van Ni (gevulde 3d-schaal) laat blijkbaar de mogelijkheid van vorming van een band toe. In alle tot nu toe genoemde systemen zal in de vaste toestand het metaal een te verwaarlozen oplosbaarheid bezitten. Het grootst is deze in de groep der alkalimetalen, waar een gunstige kristalstructuur samengaat met lage ionisatie-energie en kleine sublimatiewarmte.

3.6. Koper, Zilver, Goud.

De oplosbaarheid der metalen in hun gesmolten halogeniden is zeer gering, wat vergeleken met de alkalimetalen wel het geval moet zijn, gezien de veel hogere sublimatie-energieën der metalen. De oplosbaarheid van Ag in AgCl, bepaald door Corbett²¹⁾, is bij 500°C in de orde van enkele honderdste mol.procenten. Opgelost Ag heeft geen aantoonbare invloed op het geleidingsvermogen.

3.7. Zink, Cadmium, Kwik.

Het gedrag van deze elementen is goed bekend. Zn lost in minimale hoeveelheden op in ZnCl₂, het heeft geen invloed op het geleidingsvermogen.

Het systeem Cd - CdCl₂ is uitvoerig onderzocht. (fig. 3.6)

Het T-x diagram²³⁾ vertoont het normale beeld van dit soort systemen. De invloed op de oplosbaarheid van Cd in CdCl₂ door andere chloriden is onderzocht door Cubicciotti²⁴⁾. Toevoegen van KCl, CaCl₂, MgCl₂, ZnCl₂, MnCl₂ en CeCl₃ aan gesmolten CdCl₂ blijkt de maximum oplosbaarheid bij een bepaalde temperatuur te doen afnemen met toenemende electropositiviteit van het metaal in het toegevoegde zout.

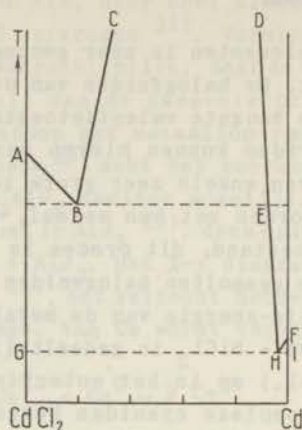


Fig. 3.6.

Magnetische eigenschappen van een oplossing van Cd in CdCl_2 zijn onderzocht door Heymann e.a. ²⁵⁾ en Grjotheim ²⁶⁾. De oplossing is diamagnetisch, hierdoor wordt het voorkomen van Cd^{1+} onwaarschijnlijk.

Het geleidingsvermogen, afhankelijk van de Cd-concentratie, is bepaald door Aten ²³⁾, en blijkt af te nemen bij oplossen van Cd. Dit kan veroorzaakt worden door

1e vrije Cd-atomen die niet tot het geleidingsvermogen bijdragen

2e Cd combineert met een of meer Cd^{2+} -ionen onder vorming van Cd_{n+1}^{2n+} .

In beide gevallen is verlaging van het geleidingsvermogen te verwachten. (fig. 3.7)

Grjotheim ²⁶⁾ heeft aangetoond dat het opgeloste Cd zich naar de kathode verplaatst. Nauwkeurige bepaling van de vriespunten van Cd-oplossingen stelde hem in staat te berekenen dat het Cd in oplossing voorkomt als Cd_2^{2+} , wat door Karpachev ¹⁰⁾ ook berekend is uit de verandering van de potentiaal in een concentratiecel.

Het T-x diagram van CdCl_2 met KCl is bepaald door Heymann ²⁷⁾. Hierin komen twee verbindingen voor, n.l. K_2CdCl_4 en K_4CdCl_6 , het geleidingsvermogen van deze smelten is lager dan dat van zuiver CdCl_2 en vertoont een minimum bij verhoudingen KCl : CdCl_2 ongeveer overeenkomende met de genoemde verbindingen, vgl. ook 29).

In het door ons voorgestelde oplosmechanisme is de afname van de maximum oplosbaarheid van Cd in CdCl_2 onder invloed van KCl begrijp-

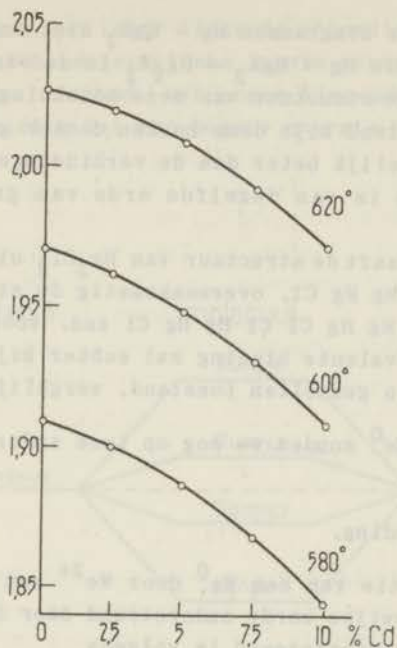


Fig. 3.7.

Geleidingsvermogen van oplossingen van Cd in CdCl_2 .

pelijk, daar de Cl^- -ionen hier aan de Cd^{2+} -ionen krachtiger gebonden zijn dan bij regelmatige omringing door Cd^{2+} -ionen.

In gesmolten CdCl_2 zal namelijk ieder Cl^- -ion gemiddeld door 3 Cd^{2+} -ionen omringd worden. Door toevoegen van KCl wordt een gedeelte van de Cd^{2+} -plaatsen bezet door K^+ -ionen; de Cl^- -ionen zullen dan door hun asymmetrische omringing sterker gebonden zijn aan de Cd^{2+} -ionen dan in zuiver CdCl_2 .

Beter dan in zuiver CdCl_2 is Cd oplosbaar wanneer AlCl_3 toegevoegd wordt. Het is mogelijk de verbinding CdAlCl_4 te bereiden door de drie componenten in de juiste verhouding te verhitten op 300°C ³⁵⁾. Al^{3+} streeft naar 4-coördinatie voor Cl^- , de band tussen Cd^{2+} en Cl^- zal hierdoor verzwakt worden, zodat het oplossen van Cd-metaal minder energie kost. De verbinding CdAlCl_4 is zeer instabiel tegenover zuurstof en water en dispropioneert in Cd, CdCl_2 en AlCl_3 bij verwarmen in stikstof-atmosfeer. Deze verbinding is diamagnetisch, waardoor groepen Cd_2^{2+} waarschijnlijk worden.

De systemen CdBr_2 en CdJ_2 met Cd hebben een analoog gedrag.

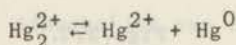
Van Hg zijn de T-x diagrammen Hg - HgX₂ niet onderzocht. Wel is bekend dat de reactie $\text{Hg} + \text{HgX}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2$ in de vaste toestand gemakkelijk verloopt. De structuur van deze monohalogeniden is bekend (28). In gesmolten toestand zijn deze zouten donker gekleurd en geleiden de stroom aanmerkelijk beter dan de verbindingen van Hg^{II}; het geleidingsvermogen is van dezelfde orde van grootte als dat van MgCl₂ (30).

Pauling (31) verklaart de structuur van Hg₂Cl₂ uit covalente sp-bindingen tussen Cl Hg Hg Cl, overeenkomstig de structuur van Hg₂Cl₂, waarin ketens Cl Hg Hg Cl Cl Hg Hg Cl enz. voorkomen; een verbinding met sterk covalente binding zal echter bijna geen geleidingsvermogen hebben in gesmolten toestand, vergelijk HgCl₂.

De binding $\text{Me}^{2+} \text{Me}^0$ zouden we nog op twee andere manieren kunnen beschrijven

1e Polarisatiebinding.

Door polarisatie van een Me^0 door Me^{2+} kan de groep Me_2^{2+} ontstaan. Deze zienswijze wordt ondersteund door het feit dat Hg_2^{2+} in water enigszins gedissocieerd is volgens



wat blijkt uit de snelle uitwisseling van Hg_2^{2+} met radioactieve Hg^{2+} -ionen. De dissociatie-energie van de polarisatiebinding zouden we kunnen uitrekenen voor Hg.

$$\alpha \text{ Hg} = 5 \times 10^{-24} \text{ cc.}$$

$$d_{\text{Hg-Hg}} = 2.40 - 2.60 \text{ \AA} \text{ in de } \text{Hg}_2\text{X}_2\text{-verbindingen}$$

$$D_{\text{Hg}_2^{2+}} = 4.3 \text{ eV} = 100 \text{ kcal.}$$

Door de korte afstand waarop de twee deeltjes zich bevinden, is het twijfelachtig of de berekening op deze manier uitgevoerd mag worden.

2e Beschrijving volgens de methode van Mulliken.

De methode van Mulliken voor 2-atomige moleculen berust op het samenstellen van de molecuul-golffuncties uit een lineaire combinatie van atoom-golffuncties. Wanneer twee gelijke atomen een molecuul vormen, zullen uit overeenkomstige elektronen-niveaux in de atomen twee niveaux in het molecuul ontstaan, waarvan het ene lager is dan het atoomniveau waaruit het ontstaan is, het andere een gelijk bedrag hoger. In ieder van deze moleculaire niveaux is plaats

voor twee elektronen. Het lager liggende ("bonding") niveau veroorzaakt dat het ontstane molecuul een lagere energie heeft dan de twee atomen op oneindige afstand; het hoger liggende ("anti-bonding") niveau geeft aanleiding tot een hogere energie. (fig. 3.8)

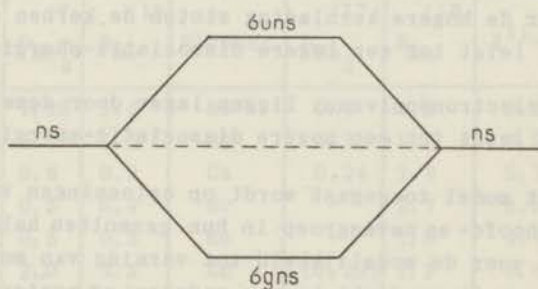
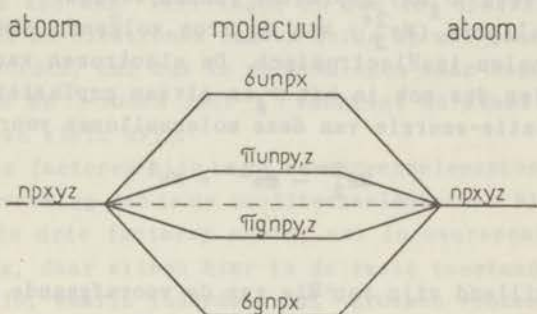


Fig. 3.8.

Bij de elementen uit de tweede hoofd- en nevengroep bevinden zich twee elektronen in de ns-toestand. Wanneer hieruit moleculen Me_2 gevormd worden, kunnen de vier elektronen als volgt ondergebracht worden:

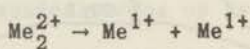
- 1e 2 elektronen in het "bonding" niveau (σ_g ns)
- 2e 2 elektronen in het "anti-bonding" niveau (σ_u ns)

het totale molecuul zal dan niet stabiel zijn.

Deze moleculen kunnen wel bestaan wanneer een electron uit een atoom in aangeslagen toestand is, waardoor het σ_{gnp_x} , π_{gnp_y} of π_{gnp_z} -niveau bezet zou kunnen worden. De ligging van deze niveaus is echter niet bekend. Een andere mogelijkheid voor deze moleculen is van der Waals-binding.

De elementen uit de eerste hoofd- en nevgroep zijn wel in staat stabiele moleculen te vormen, daar de twee electronen hier in het bonding niveau (σ_{gns}) geplaatst kunnen worden.

De molecuulionen (Me_2^{2+}) van de erop volgende elementen zijn met deze moleculen isoëlectronisch. De electronen van deze molecuulionen zullen dus ook in het σ_{gns} -niveau geplaatst kunnen worden. De dissociatie-energie van deze molecuulionen voor de reactie:

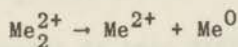


zal verschillend zijn van die van de voorafgaande moleculen. Hierbij treden twee elkaar tegenwerkende effecten op:

- 1e door de hogere kernlading stoten de kernen elkaar meer af: dit leidt tot een lagere dissociatie-energie
- 2e de electronenniveaus liggen lager door dezelfde oorzaak: dit leidt tot een hogere dissociatie-energie.

Wanneer dit model toegepast wordt op oplossingen van elementen uit de tweede hoofd- en nevgroep in hun gesmolten halogeniden, is een voorwaarde voor de mogelijkheid tot vorming van molecuulionen, dat atoom en ion elkaar dicht kunnen naderen; er moeten dus naast Me^{2+} -ionen onbezette X^- -plaatsen zijn.

De stabiliteit van de gevormde Me_2^{2+} -ionen tegen ontleding



hangt dan af van drie factoren.

- 1e sublimatiewarmte van het metaal
- 2e ligging van het σ_{gns} -niveau ten opzichte van het ns-niveau in het atoom
- 3e de omgeving waarin het molecuulion zich bevindt.

De sublimatiewarmten nemen af in de reeks Be-Ba, Zn-Hg. Bij Hg is deze energie het kleinst (tabel blz. 51).

Volgens deze redenering is het energieverval tussen ns in het

atoomen σ_g ns in het molecuulion evenredig aan het verschil tussen σ_g ns bij de voorafgaande elementen. Het molecuul met de hoogste dissociatie-energie is Au_2 ($D = 2.2$ eV) zodat in dit model ook Hg_2^{2+} het meest stabiel zal zijn.

De omgevingsfactor is afhankelijk van de structuur van de smelt. Alle MeX_2 -verbindingen behalve de chloriden, bromiden en jodiden van Be en Hg vormen in de vaste toestand coordinatieroosters. Daar het niet waarschijnlijk is dat de potentiële energie van een X^- -ion ten opzichte van een Me_2^{2+} veel lager is dan ten opzichte van een Me^{2+} -ion, daar de ns-electronen tussen beide kernen geconcentreerd gedacht kunnen worden, zal dus in verbindingen waar hoge coordinatie ($n \geq 4$) van Me^{2+} -ionen door X^- voorkomt de stabiliteit der Me_2X_2 -verbindingen klein zijn.

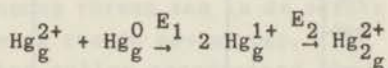
De drie bepalende factoren zijn in de nevenreeks-elementen gunstiger voor molecuulionvorming dan in de hoofdreeks-elementen. Bij het element Hg werken de drie factoren samen, wat in overeenstemming is met de waarneming, daar alleen hier in de vaste toestand vele verbindingen bekend zijn, waarin inderdaad Hg_2^{2+} -groepen voorkomen.

Element	(17) D_{Me_2}	(* $D_{Me_2^+}$	(18) S_{Me}	Element	(17) D_{Me_2}	(18) S_{Me}	(18) $I^{II} - I^I$
Li	1.03	1.30	1.6	Be	0.7	3.5	8.6
Na	0.73	0.70	1.2	Mg	0.31	1.6	7.3
K	0.51	0.5	0.9	Ca	0.24	1.8	5.7
Rb	0.49	0.5	0.9	Sr	-	1.7	5.3
Cs	0.45	0.5	0.8	Ba	-	1.8	4.7
Cu	2.0	2.0	3.5	Zn	(0.25)	1.3	8.6
Ag	1.63	1.6	3.0	Cd	0.09	1.2	7.9
Au	2.2	2.2	3.9	Hg	0.06	0.6	8.30

(* Geschat

Alle energieën zijn opgegeven in e.V.

Met de gegevens uit de tabel kan de vormingswarmte van Hg_2^{2+} uit



berekend worden.

E_1 is het verschil tussen I^{II} en I^I $E_1 = 8.3$ eV

E_2 is de afstoting tussen de beide kernen op afstand 2.4 \AA (= 6 eV), vermindert met de dissociatie-energie van het voorafgaande molecuul (2.2 eV). Totaal levert dit op $8.3 - 6 + 2.2 = 4.5$ eV = 105 kcal.

3.8. Overige elementen.

Van de elementen Ga, In, Tl is de eenwaardige toestand zeer algemeen. Alle beschreven halogeenvverbindingen van deze elementen in de tweewaardige toestand zijn opgebouwd uit $Me^{1+} + Me^{3+}$, b.v. $GaCl_2 \rightarrow GaGaCl_4$ ³⁵⁾. Van Ga ²¹⁾ en Tl ²¹⁾ is een geringe oplosbaarheid geconstateerd in resp. $GaCl_2$: 2% (mol.) en $TlCl$: 0,01% (mol.). Van Ge zijn geen gegevens, $Sn^{21)}$ en $Pb^{21)}$ lossen in geringe mate op in hun dihalogeniden tot een concentratie van $\pm 0.1\%$.

Geen oplosbaarheid is geconstateerd van As en Sb in hun trichloriden. Daarentegen lost Bi goed op in $BiCl_3$. Het T-x diagram is onderzocht door Eggink ³²⁾. Het geleidingsvermogen van mengsels Bi - $BiCl_3$ werd onderzocht door Aten ³³⁾. Boven $300^\circ C$ neemt het geleidingsvermogen toe bij oplossen van Bi in $BiCl_3$. Beneden deze temperatuur neemt het af. Uit het T-x diagram blijkt het bestaan van de verbinding $BiCl$, die boven $300^\circ C$ dispropotioneert. Het afgebeelde T-x diagram is niet juist. De wederzijdse oplosbaarheid van Bi en $BiCl_3$ is groter. (fig. 3.9).

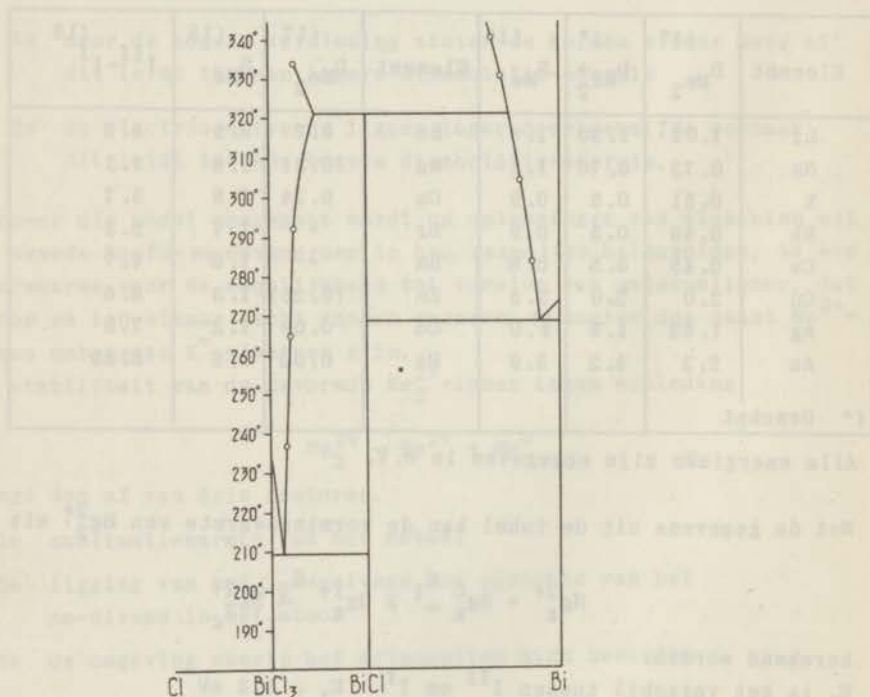


Fig. 3.9.

BiCl ³⁴⁾ is in zuivere toestand bereid door langdurig verhitten van een mengsel van $2 \text{ Bi} + \text{BiCl}_3$ op 295°C . Röntgenopnamen van deze stof geven een ander patroon dan dat van mengsels van $\text{Bi} + \text{BiCl}_3$. Van Bi^{I} zijn de verbindingen BiGaCl_4 en BiAlCl_4 bekend ³⁵⁾.

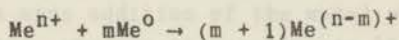
Het verloop van het geleidingsvermogen met de concentratie en de temperatuur kan als volgt geïnterpreteerd worden. Beneden 300°X wordt BiCl gevormd, dat ongedissocieerd oplost in BiCl_3 ; associatie van moleculen BiCl tot $(\text{BiCl})_4$ wordt mogelijk geacht ³⁶⁾. Boven 300° disproportioneert BiCl , waarbij de smelt zich scheidt in een Bi-rijke en een Bi-arme fase. In de laatste kunnen mogelijk nog kleine concentraties Bi^{I} voorkomen, waardoor het geleidingsvermogen stijgt.

3.9. Samenvatting.

Oplossingen van metalen in gesmolten halogeniden kunnen in twee hoofdgroepen worden onderscheiden.

In de eerste plaats zijn er de oplossingen waarin, door associatie van metaalatomen en metaalionen, molecuulionen Me_2^{n+} (n is 1 of 2) ontstaan. Afhankelijk van de mate van dissociatie en ionisatie van de molecuulionen zullen oplossingen van metalen in hun gesmolten zouten een hoger of lager geleidingsvermogen hebben dan de gesmolten zouten in de zuivere toestand. In die gevallen waar verhoging van het geleidingsvermogen optreedt, zullen de electronen gedelocaliseerd zijn: er bestaat dus een geleidingsband in een gesmolten zout. De grootte van het gemeten effect is sterk afhankelijk van de stralenverhouding der positieve en negatieve ionen.

In de tweede plaats kan, wanneer een metaal opgelost wordt in zijn gesmolten halogenide, een reactie optreden waarbij het metaalion door het metaal wordt gereduceerd en een lagerwaardig ion ontstaat:



Het geleidingsvermogen van de oplossing zal dan afhangen van de eigenschappen van het gevormde lagere halogenide.

In het periodiek systeem treffen we de elementen, die oplossingen van de eerste soort kunnen vormen aan in de eerste en tweede hoofdgroep en in de eerste en tweede nevgroep.

Alle overige elementen zullen gereduceerd worden tot een lagere valentietoestand, wanneer het metaal oplosbaar is in het gesmolten halogenide. Over de overgangselementen is het ons onmogelijk verder enige suggestie te doen, door de gecompliceerde opbouw van de electronenwolk van deze elementen.

S U M M A R Y .

As far as is known the electrical conductivity of solutions of metals in their molten halides is lower than the conductivity of the pure molten halides. An exception to this behaviour is shown by solutions of the alkalimetals, except Lithium, in molten alkali-halides which are better conducting than the pure solvent halides. In order to obtain more information with respect to the mechanism of conduction in these solutions, measurements were made of the apparent diffusion coefficient of sodium in molten sodium chloride and-iodide. The measured diffusion coefficient ($D = 3 \times 10^{-3}$) makes atomic diffusion of sodium in a molten halide highly improbable, since this value of D is much higher than is calculated from the Stokes-Einstein formula. It seems reasonable to ascribe both phenomena to delocalized electrons in the conduction band of the molten salt.

In general the solubility of all metals in their molten halides depends on the lattice energy of the solvent halide and the heat of sublimation of the metal.

From experimental evidence and considerations concerning the energies involved it appears that solutions of metals in their molten halides may be divided into two groups, depending on the reaction of metal atoms with metal ions.

In the first group are those elements which are able to form molecular ions M_2^{n+} with $n = 1$ or 2 . These elements are in the first and second rows of the periodic system. Their influence on the conductivity of the solution depends on the degree of dissociation and ionization of the molecular ions formed. Thus the conductivity of the melt decreases upon addition of the metal when there is no or nearly no ionization, whereas it may rise to high values when the ionization is nearly complete.

The stability of the molecular ions runs parallel to the molecular dissociation energy of the elements from the first row of the periodic system.

All other metals are in the second group. In this case the metal ions in the melt are reduced to a lower valency by the addition of the metal. The conductivity of the metal-metal halide mixture depends on the properties of the lower halide formed.

With regard to the transition elements no reasonable suggestion is yet possible because of their complicated electronic structure.

It is known that the electrical conductivity of solutions of
 metals in their molten salts is lower than the conductivity of
 the pure molten salts. An exception to this behavior is made
 by solutions of the alkali metals, namely lithium, sodium, potassium,
 rubidium and cesium, which are better conductors than the pure molten salts.
 In order to obtain more information with respect to the mechanism
 of conduction in these molten salts, measurements were made of the
 apparent diffusion coefficient of sodium in molten sodium chloride
 and lithium. The apparent diffusion coefficient is $D = 2 \times 10^{-11}$ cm²/sec
 and the diffusion of sodium in a molten salt is slightly independent
 of the nature of the salt. It is noted that the value of D is
 much smaller than is calculated from the Stokes-Einstein formula
 if it were reasonable to assume that the ions are solvated
 and to calculate the diffusion coefficient from the Stokes-Einstein
 formula.

In general the solubility of all metals in their molten salts
 depends on the lattice energy of the molten salt and the heat
 of hydration of the metal.

From experimental evidence and calculations concerning the water-
 gas reaction it appears that molten salts in their molten
 state may be divided into two groups, depending on the reaction
 of metal ions with water vapor.

In the first group are those elements which are in low valence
 states such as M^{+} and M^{2+} . These elements are in the first and
 second rows of the periodic system. Their influence on the conduc-
 tivity of the molten salt depends on the degree of dissociation and
 ionization of the molecular ions formed. Thus the conductivity of
 the salt decreases upon addition of the metal when there is an
 ionic conductivity, whereas it may rise or fall when the
 conduction is purely electronic.

The conductivity of the molecular ions may be related to the electronic
 dissociation energy of the elements from the first row of the
 periodic system.

All other metals are in the second group. In this case the metal
 ions are reduced to a lower valency by the addition of
 the metal. The conductivity of the metal-salt solution depends
 on the properties of the lower valence ion.
 With regard to the remaining elements no reasonable suggestion is
 yet possible because of their complicated electronic structure.

L I T E R A T U U R

- 1 Mott & Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford 1946
- 2 Stockhem: *Z.A.C.* 17 431 (1904)
- 3 R. Lorenz & R. Winter: *Z.A.C.* 183 121 (1929)
- 4 M.A. Bredig, J.W. Johnson & W.T. Smith: *J.A.C.S.* 77 307 (1955)
- 5 J.W. Johnson & M.A. Bredig: *J.Phys.Chem.* 62 604 (1958)
- 6 J.W. Johnson & M.A. Bredig: nog niet gepubliceerd
- 7 M.A. Bredig, J.W. Johnson & W.T. Smith: *J.A.C.S.* 77 1454 (1955)
- 8 R. Lorenz & W. Eitel: *Pyrosole*, Leipzig 1926
- 9 H.R. Bronstein & M.A. Bredig: *J.A.C.S.* 80 2077 (1958)
- 10 S. Karpachev & E. Jordan: *J.Phys.Chem. USSR* 14 1495 (1940)
- 11 L. Pauling: *J.A.C.S.* 53 3225 (1931)
- 12 H.M. James: *J.Phys.Chem.* 3 9 (1935)
- 13 J.O'M. Bockriss & N.E. Richards: *Proc.Roy.Soc. A* 241 44 (1957)
- 14 N.F. Mott & M.J. Littleton: *Trans Far. Soc.* 34 485 (1935)
- 15 D.T. Peterson & J.A. Hinkebein: *J.Phys.Chem.* 63 1360 (1959)
- 16 C.E. Messer e.a.: *J.Phys.Chem.* 62 220 (1958)
- 17 J. Drowart & R.E. Honig: *J.Phys.Chem.* 61 980 (1957)
- 18 E.D. Eastman, D.D. Cubiciotti & C.D. Thurmond:
National Nuclear Series IV 19 B, Paper 2 ed. Quill New York
1950
- 19 H. Schäfer & A. Niklas: *Z.Ang.Chem.* 64 611 (1952)
- 20 K. Grjotheim: *Allumino* 21 679 (1953)
- 21 J.D. Corbett & S. Von Winbush: *J.A.C.S.* 77 3964 (1955)
- 22 D.D. Cubiciotti: *Chem. Eng. News* 36 (12) 34 (1958)
- 23 A.H.W. Aten: *Z. Phys. Chemie* 73 578 (1911)
- 24 D.D. Cubiciotti: *J.A.C.S.* 74 1198 (1952)
- 25 J. Farquhansson & E. Heymann: *Trans Far. Soc.* 31 1004 (1935)
- 26 K. Grjotheim, F. Grónvold & J. Krogh Moe: *J.A.C.S.* 77 5825 (1955)
- 27 H. Bloom & E. Heymann: *Proc.Roy.Soc. London A* 188 392 (1947)
- 28 M.L. Huggins & P.L. Magill: *J.A.C.S.* 49 2357 (1927)
- 29 J.L. Barton & H. Bloom: *Trans Far. Soc.* 55 1792 (1959)
- 30 W. Blitz & W. Klemm: *Z.A.C.* 152 267 (1926)
- 31 L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Oxford 1952
- 32 B. Eggink: *Z.Phys.Chem.* 64 494 (1908)

- 33 A.H.W. Aten: Z.Phys.Chem. 66 641 (1909)
 34 J.D. Corbett: J.A.C.S. 80 4758 (1958)
 35 J.D. Corbett & R.K. Mc. Mullan: J.A.C.S. 78 2906 (1956)
 36 D.D. Cubicciotti, F.J. Keneshea & C.M. Kelley: J.Phys.Chem. 62
 463 (1958)
 37 M. Benedict: N.R.C. Interim Report 1957
 38 W. Guntz: Ann.Chim.Phys. [8] 10 13 1907

Allen, die hebben bijgedragen tothet tot stand komen van dit proefschrift, ben ik veel dank verschuldigd; in het bijzonder het personeel van de instrumentmakerij voor het onderhoud van de apparatuur en de vele voor mij herstelde ovens; de Heer J. J. Nieboer die de benodigde kwartsapparatuur voor mij vervaardigd heeft en de Heer W. F. Tegelaar die de tekeningen verzorgde.

De directie van het Koninklijke/Shell Laboratorium ben ik zeer erkentelijk voor de mij geboden gelegenheid het werk aan dit proefschrift te voltooien.

Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier een overzicht van mijn academische studie.

In 1948 behaalde ik het eindexamen gymnasium β aan het Marnix Gymnasium te Rotterdam, en begon in hetzelfde jaar aan mijn studie in Leiden.

Het candidaatsexamen scheikunde, letter F', werd in juli 1952 afgelegd. De studie werd voortgezet onder leiding van de hoogleraren Dr A. E. van Arkel, Dr E. Niggli en Dr L. J. Oosterhoff.

Het doctoraal examen met hoofdvak anorganische scheikunde en bijvakken theoretische organische chemie en kristallografie werd in januari 1956 afgelegd.

Met ingang van oktober 1952 werd ik benoemd tot assistent bij het anorganisch praeparatief practicum op het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie, vanaf januari 1954 was ik werkzaam bij de afdeling Anorganische Chemie; van oktober 1956 tot oktober 1959 als wetenschappelijk ambtenaar.

Sinds 1 oktober 1959 ben ik in dienst van het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam.

