Silberhalogenid-Silberchalkogenidsysteme

Silverhalide-Silverchalcogenidesystems

ROGER BLACHNIK und GERHARD KUDERMANN

Anorganisch-chemisches Institut der TU Clausthal

(Z. Naturforsch. 28b, 1—4 [1973]; eingegangen am 11. Oktober 1972)

Silverhalides, silverchalcogenides, phasediagrams

The phase-diagrams of the systems $\text{AgCl-Ag}_2\text{Se}$, $\text{AgCl-Ag}_2\text{Te}$, $\text{AgBr-Ag}_2\text{Se}$, $\text{AgBr-Ag}_2\text{Te}$ have been determined. Two peritectic compounds Ag_3TeBr and $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ were found. The liquidus curves were analyzed and entropies of melting of silverchalcogenides calculated.

Untersuchungen an Chalkogeniden der IV. und V. Hauptgruppe ^{1, 2} haben ergeben, daß Sulfide und Selenide in der Schmelze kovalenten, während dagegen Telluride mehr metallischen Charakter zeigen. In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob auch der Übergang ionisch zu kovalent in Chalkogenidschmelzen möglich ist. Dazu wurden die Zustandsdiagramme Silberchalkogenid-Silberhalogenid untersucht. Diese Systeme haben zudem praktisches Interesse gefunden, da die Verbindungen Ag_3SBr und Ag_3SJ Festkörperelektrolyte sind ³⁻⁸. Untersuchungen an den entsprechenden Gold- und Kupfersystemen sind von A. RABENAU ^{9, 10} durchgeführt worden.

Experimentelles

Ag_2S wurde nach PERROTT ¹¹ aus Na_2S - und AgNO_3 -

Lösung synthetisiert. Ag_2Se wurde durch Festkörperreaktion aus Ag und Se bei 400 °C dargestellt und der eingesetzte Selenüberschuß absublimiert. Ag_2Te wurde durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten. Der Reinheitsgrad der Ausgangselemente betrug stets 99,999 %. Die Homogenität der Chalkogenide wurde metallographisch überprüft. AgBr wurde durch Umsetzen von AgNO_3 -Lösung mit hochreinem HBr -Gas dargestellt. AgCl [p. A. RIEDEL DE HAEN] wurde nach einer Trocknung bei 100 °C direkt verwendet. Mischungen der jeweiligen Randkomponenten wurden in Schritten von 5 Mol % in Quarzröhrchen eingewogen, evakuiert, abgeschmolzen und bei 350 °C 480 h getempert. Die Probenmenge betrug 1,5 g. Die DTA-Kurven der Proben wurden mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 5 °C/min und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenzprobe in einer umgebauten Linseisapparatur ¹² aufgenommen und nach A. GÄUMANN ¹³ ausgewertet. Alle Proben wurden anschließend röntgenographisch und metallographisch untersucht.

Tab. I ¹⁶. Eutektische und peritektische Temperaturen.

System	Eutetikum		Verbindung		Tu
	t °C	Mol % Ag_2Y		t °C	t °C
$\text{AgCl-Ag}_2\text{Se}$	407	$21 \pm 0,5$	—		
$\text{AgCl-Ag}_2\text{Te}$	381	20 ± 2	$\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ peritek.	517	56
$\text{AgBr-Ag}_2\text{S}$	394	12 ± 1	Ag_3SBr „	434	
				430 ± 10^3	
$\text{AgBr-Ag}_2\text{Se}$	394	$9,5 \pm 2$	—		
$\text{AgBr-Ag}_2\text{Te}$	378	13 ± 1	Ag_3TeBr peritek.	446	

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. BLACHNIK, Anorg.-Chem. Institut. D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Paul-Ernst-Str. 4.

¹ R. BLACHNIK u. A. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. 372, 314 [1970].

² W. KLUGE u. R. BLACHNIK, Thermochimica Acta 3, 317 [1972].

³ B. REUTER u. K. HARDEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 70, 82 [1966].

⁴ T. TAKAHASHI, K. KUWABARA u. O. YAMAMOTO, J. electrochem. Soc. 116, 357 [1969].

⁵ T. TAKAHASHI u. O. YAMAMOTO, Electrochim. Acta [London] 11, 911 [1966].

⁶ B. OWENS, G. R. ARGUE, J. GROCE u. L. D. HERMO, J. electrochem. Soc. 116, 312 [1969].

⁷ J. H. KENNEDY u. F. CHEN, J. electrochem. Soc. 116, 207 [1969].

⁸ N. VALVERDE, Z. Physik. Chem. N.F. 75, 1 [1971].

⁹ A. RABENAU, H. RAU u. G. ROSENSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 374, 43 [1970].

¹⁰ A. RABENAU, H. RAU u. G. ROSENSTEIN, J. Less. Common Metals 21, 395 [1970].

¹¹ C. M. PERROTT u. N. H. FLETCHER, J. chem. Physics 50, 2344 [1969].

¹² B. GATHER, Diplomarbeit TU Clausthal 1971.

¹³ A. GÄUMANN, Chimica 21, 421 [1967].

Ergebnisse

Eine Zusammenstellung der untersuchten Schnitte ist in Abb. 1 gegeben. Die Schnitte Chalkogen-AgX zeigen wahrscheinlich völlige Unmischbarkeit¹⁴.

Für das System AgBr-Ag₂S lagen röntgenographische und DTA-Messungen zur Klärung des Existenzbereiches von Ag₃SBr von REUTER und HARDEL¹⁵ vor.

Abb. 1. Zustandsdiagramme AgX-Ag₂Y. (X = Cl, Br und Y = S, Se, Te)¹⁷.

Diskussion

Erste Aussagen über den Charakter der Schmelzen wurden durch thermodynamische Analyse der Liquiduslinien erhalten. Für den Fall AgX als Lösungsmittel wurde die Analyse unter Annahme ionischer Bindung, die von FLENGAS^{18,19} nachgewiesen wurde, durchgeführt. Die Liquidustemperatur einer Lösung ergibt sich aus der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\ln a_{\text{AgX}} = - \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \frac{T_m}{T} - \frac{T_m - T}{T} \right]^{20}$$

wobei der letzte Term vernachlässigt werden kann. Nach TEMKIN²¹ läßt sich die Aktivität einer Komponente in einer vollständig dissoziierten Salzschnmelze berechnen:

$$a_{ij} = x_i x_j^{22},$$

für den Fall eines gemeinsamen Kations gilt für die Komponente AX

$$a_{AX} = x_{A^+} = x_{AX}.$$

Ein Vergleich der experimentellen Liquiduskurven mit den berechneten (Abb. 2) ergibt nur im Fall des AgCl-Ag₂S Systems bis zu 15 Mol % Übereinstimmung. In den Selenid- und Telluridsystemen wurden höhere Liquidustemperaturen als berechnet gefunden.

Nach PAULING²³ ist der heteropolare Anteil der Bindung des AgBr 23 %, bzw. AgCl 30 %, bei Abnahme des polaren Charakters eines Lösungsmittels ist aber mit einer geringeren Dissoziation der gelösten Substanz zu rechnen. Die Dissoziation der Chalkogenide sollte also in den AgBr-Lösungen abnehmen. Damit erklärt sich die im Vergleich mit den AgCl-Schmelzen beobachtete größere Abweichung zu den berechneten Werten.

In der Reihe Ag₂S-Ag₂Se-Ag₂Te ist mit einer Abnahme des Ionenbindungsanteiles und einer Zunahme des metallischen Charakters zu rechnen, wie durch einen Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten²⁴ bestätigt wird. In der Reihenfolge Ag₂S-Ag₂Se wird erwartungsgemäß die Differenz der Liquidustemperaturen zu den berechneten Werten größer, die Liquidustemperaturen bei Zugabe von Ag₂Te nähern sich da-

¹⁴ F. W. KASPER, Diplomarbeit TU Clausthal 1972.

¹⁵ B. REUTER u. K. HARDEL, Angew. Chem. 72, 138 [1960].

¹⁶ Fehler der Temperaturangaben $\pm 2,5$ °C. Experimentelle Punkte können bei den Autoren angefordert werden.

¹⁷ R. BLACHNIK u. H. D. KAHLEYSS, Thermochimica Acta 3, 145 [1971] für AgCl-Ag₂S. Die in den Systemen AgCl-Ag₂Te und AgBr-Ag₂Te gefundenen Linien bei 710 °C bzw. bei 627 °C beziehen sich auf eine Umwandlung des reinen Ag₂Te bei 796 °C.

¹⁸ M. C. BELL u. N. S. FLENGAS, J. Electrochem. Soc. 111, 569 [1964].

¹⁹ M. C. BELL u. N. S. FLENGAS, J. Electrochem. Soc. 111, 575 [1964].

²⁰ a_{AgX} Aktivität des Halogenids in der Schmelze, T_m , ΔH_m Schmelzenthalpie; Schmelzenthalpie des reinen

Halogenids, T Liquidustemperatur, R Gaskonstante, ΔC_p Wärmekapazitätsänderung des reinen Halogenids beim Schmelzen.

²¹ H. BLOOM, The Chemistry of Molten Salts; W. A. BENJAMIN, Inc. New York 1967.

²² x Molenbruch.

²³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca New York 1948.

²⁴ Spez. elektr. Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Ag ₂ S	202	25 °C ¹⁸
Ag ₂ Se	255	25 °C ²⁵
Ag ₂ Te	500	25 °C ²⁶

²⁵ D. M. CHIZHIKOV u. V. P. SHCHASTLIVYI, Selenium and Selenides, Collet's Publishers, London 1968.

²⁶ F. PERRIN u. N. V. DONG, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. Ser. B 272, 646 [1971].

Abb. 2. Experimentelle und nach Temkin berechnete Liquiduslinien. (AgX -Seite).

gegen den berechneten Werten wieder stärker an. Dies deutet an, daß die Zahl an dissoziierten AgX -Teilchen durch Verbindungsbildung mit Ag_2Te in der Schmelze verkleinert wird. In allen Fällen bleibt der wesentliche ionische Charakter der Schmelze auch bei Zugabe von geringen Mengen Silberchalkogenid erhalten.

Berechnungen mit Ag_2Y als Lösungsmittel wurden nach einem Ansatz von NOVOSELOVA²⁷ unter Annahme regulärer molekularer Lösung durchgeführt:

$$\ln x_{\text{Ag}_2\text{Y}} = \frac{\Delta S_m}{RT} (T - T_m) - \frac{\omega (1-x)^2}{RT} \quad 28$$

Die unbekannten Schmelzentropien der Chalkogenide und ω wurden graphisch ermittelt.

Wegen der temperaturabhängigen Schmelzenthalpien wurden die Berechnungen nur zwischen 0–6 Mol-% AgX durchgeführt. Die aus den Liquiduskurven – Abb. 3 – ermittelten Schmelzentropien der Chalkogenide zeigt Tab. II. Der Wert des Ag_2S zeigt Übereinstimmung mit den Literaturwerten und läßt so den Ansatz einer regulären Lösung berechtigt erscheinen. Die En-

Abb. 3. Thermodynamische Analyse der Liquiduslinien. (Ag_2Y -Seite).

tropiewerte sind kleiner als ein nach C. WAGNER³² berechenbarer Wert. Die Ordnung des Festkörpers wird beim Schmelzen wahrscheinlich nicht völlig zerstört, sondern Tendenzen zur Fremdkoordination bleiben in der Schmelze erhalten. Mit steigendem Mol.-Gew. der Chalkogenide nähert sich die experimentelle der berechneten Schmelzentropie, die Ordnung in der Schmelze nimmt demzufolge ab, der metallische Charakter zu. Die graphisch ermittelten ω -Werte sind in der Abb. 4 dargestellt. Positive ω -Werte entsprechen Neigung zur Entmischung, negative ω -Werte zeigen Verbindungsbildung zwischen Halogenid und Chalkogenid an.

Tab. II. Graphisch ermittelte Schmelzentropien.

	$\Delta S \text{ [cal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}]$		Literatur
	mit AgCl	mit AgBr	
Ag_2S		1,7	2,4 ³⁰⁾ 1,7 ³¹⁾
Ag_2Se	2,1	4,5	
Ag_2Te	3,6	4,1	

²⁷ A. V. NOVOSELOVA, I. N. ODIN u. B. A. POPOVKIN, Russ. J. Inorg. Chem. 14, 1402 [1969].

²⁸ x -Molenbruch des Chalkogenides, ΔS_m , T_m Schmelzentropie, Schmelztemperatur des reinen Chalkogenides, T Liquidustemperatur, R Gaskonstante, $\omega = N_L \omega^*$; ω^* Vertauschungsenergie²⁹.

²⁹ E. A. MOELWYN – HUGHES, Physikalische Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart [1970].

³⁰ O. KUBASCHEWSKI u. E. EVANS, Metallurgische Thermochemie, VEB Verlag Technik Berlin [1958].

³¹ W. T. THOMPSON u. S. N. FLENGAS, Canad. J. Chem. 49, 1550 [1971].

³² C. WAGNER, Z. Metallkunde 31, 18 [1939].

Abb. 4. Wechselwirkungsenergie ω gegen Stellung des Chalkogens im Periodensystem.

Die Resultate der Sulfidsysteme deuten danach auf Assoziation der Silbersulfidmoleküle untereinander hin. Die im festen Zustand auftretende Verbindung scheint ohne Einfluß auf die Struktur der Schmelze, beim Übergang zu den Seleniden wird diese Eigenassoziation schwächer. In den Ag_2Te -Schmelzen wurden negative ω -Werte gefunden, die im festen Zustand auftretende Verbindung wirkt also im Sinne einer Verbindungsbildung in der Schmelze nach. Der Ersatz von Chlorid- durch Bromidionen ist auf das Verhalten der Schmelzen auf der chalkogenreicheren Seite ohne Einfluß.

Die Hypothese, daß auf der Halogenidseite weitgehende Dissoziation der Komponenten in Ionen vor-

liegt, während auf der Chalkogenidseite eine Entmischungstendenz mit assoziierten Silbersulfid- bzw. -selenidbereichen vorhanden ist, wird durch Messungen der Mischungsenthalpien bestätigt. FLENGAS und THOMPSON³¹ fanden einen Wechsel des Vorzeichnens der Mischungsenthalpien bei 20 Mol % Ag_2S . Diese Erscheinung unterstützt die Annahme eines sich ändernden Bindungscharakters der Schmelze.

Eine neuere Arbeit von THOMPSON und FLENGAS³³ widerspricht unseren Aussagen und von Flengas in früheren Arbeiten gezogenen Schlüssen, weil in ihr bereits auf der Silberhalogenidseite durch EMK-Messung mit Hilfe der Sulfidelektrode eine starke Assoziation des Sulfids festgestellt wurde. Zur Klärung des Widerspruches, der entweder dadurch zustande kommt, daß die Anwendung des Temkin-Modells auf der halogenidreichen Seite nicht berechtigt ist, oder die bei der Berechnung der EMK-Werte gemachten Voraussetzungen falsch sind, haben wir Messungen der EMK- und der Mischungsenthalpien in allen von uns untersuchten Systemen begonnen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. BUES, Direktor des Anorg.-Chem. Institutes für seine großzügige Unterstützung. Der DFG danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

³³ W. T. THOMPSON u. S. N. FLENGAS, *Canad. J. Chem.* **46**, 1611 [1968].