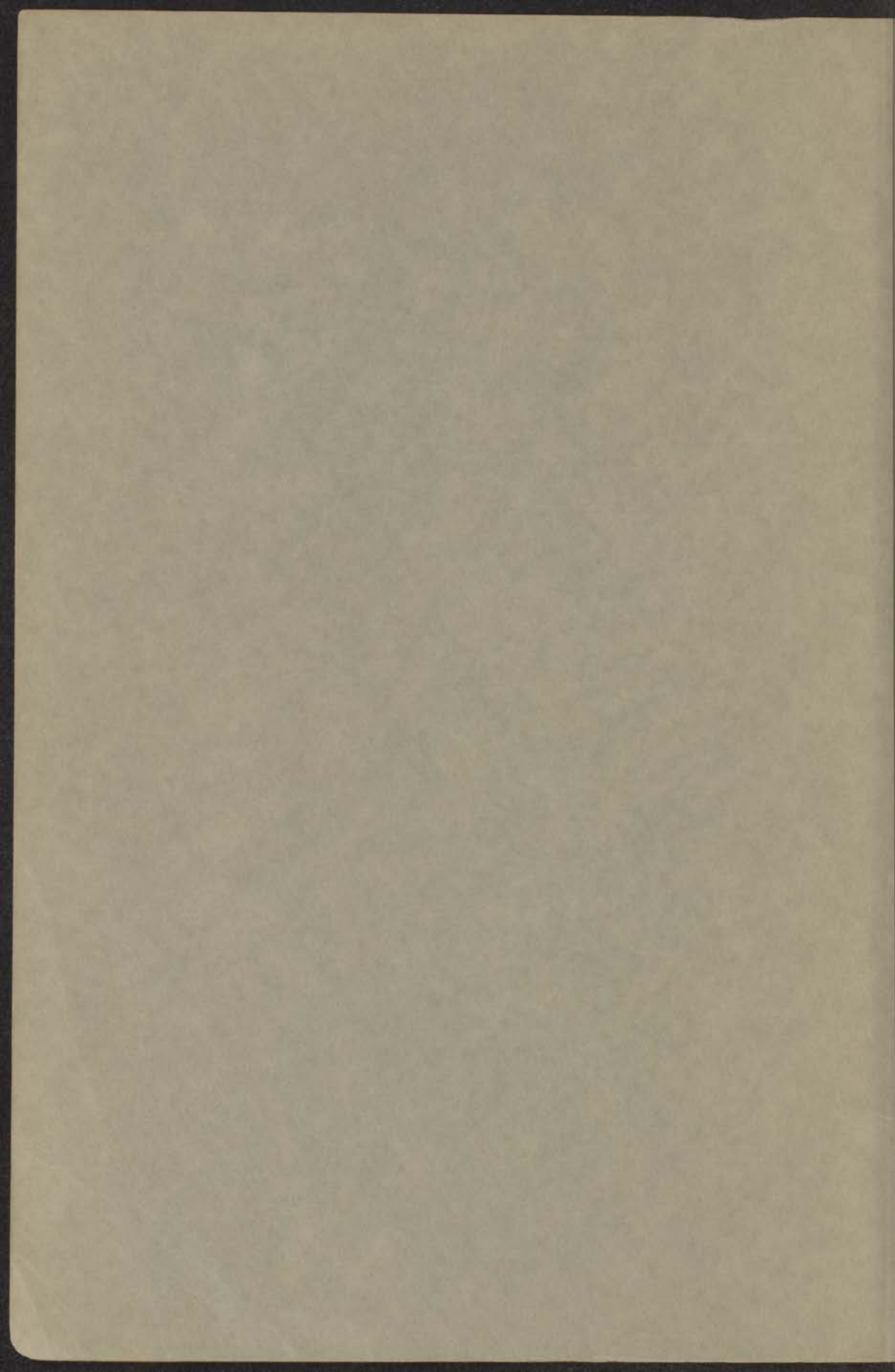


STRUCTUUR EN MAGNETISCHE
EIGENSCHAPPEN VAN ENKELE COMPLEXE
OXYDEN DER OVERGANGSELEMENTEN

P.F. BONGERS



BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA DER R.U.
Wassenaarseweg 76
LEIDEN

STRUCTUUR EN MAGNETISCHE
EIGENSCHAPPEN VAN ENKELE COMPLEXE
OXYDEN DER OVERGANGSELEMENTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR. P. A. H. DE BOER, HOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP DONDERDAG 4 JULI 1957 TE 14 UUR

DOOR

PIET FRANS BONGERS
GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1930

UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

Promotor: Prof. Dr. A. E. van Arkel

INHOUD

I. Inleiding

1. Inleiding
2. De geschiedenis van de kunst
3. De kunst van de toekomst

II. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst
3. De kunst van de toekomst

III. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst
3. De kunst van de toekomst

IV. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst
3. De kunst van de toekomst
4. De kunst van de toekomst

V. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst
3. De kunst van de toekomst

VI. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst
3. De kunst van de toekomst
4. De kunst van de toekomst

VII. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst

VIII. De kunst van de toekomst

1. De kunst van de toekomst
2. De kunst van de toekomst

*Aan mijn Moeder
Aan mijn Vrouw*

1880
1881

INHOUD

1. Algemene inleiding	7
1.1. Inleiding	7
1.2. Covalente binding in spinellen	8
1.3. Eventuele andere oxyden met vlakke covalente binding	9
2. Apparatuur en Analysemethode	11
2.1. De magnetische metingen	11
2.2. De röntgenopnamen	11
2.3. Bereiding en analyse	11
3. LiNiO_2 en NaNiO_2	14
3.1. Inleiding	14
3.2. Experimenteel gedeelte	15
3.3. Discussie	16
4. Deformatie van het spinelrooster	22
4.1. Inleiding	22
4.2. Experimentele gegevens	23
4.3. Discussie	30
4.4. Jahn en Teller effect in spinelroosters	34
5. Kation-lagenroosters I	36
5.1. Inleiding	36
5.2. Experimenteel gedeelte	36
5.3. Discussie	41
6. Kation-lagenroosters II	44
6.1. Inleiding	44
6.2. Experimenteel gedeelte	44
6.3. Antiferromagnetisme in een tweedimensionaal drie- hoeksrooster	48
6.4. Discussie	51
7. Slotbeschouwing	54
Summary	57
Literatuur	60

INDEX

1	1. Allgemeine Einleitung	1
2	2. Die Bedeutung der Arbeit	2
3	3. Die Bedeutung der Arbeit für den Staat	3
4	4. Die Bedeutung der Arbeit für die Wirtschaft	4
5	5. Die Bedeutung der Arbeit für die Kultur	5
6	6. Die Bedeutung der Arbeit für die Familie	6
7	7. Die Bedeutung der Arbeit für die Jugend	7
8	8. Die Bedeutung der Arbeit für die Frau	8
9	9. Die Bedeutung der Arbeit für die Arbeiter	9
10	10. Die Bedeutung der Arbeit für die Arbeitgeber	10
11	11. Die Bedeutung der Arbeit für die Gesellschaft	11
12	12. Die Bedeutung der Arbeit für die Menschheit	12
13	13. Die Bedeutung der Arbeit für die Zukunft	13
14	14. Die Bedeutung der Arbeit für die Welt	14
15	15. Die Bedeutung der Arbeit für die Erde	15
16	16. Die Bedeutung der Arbeit für die Natur	16
17	17. Die Bedeutung der Arbeit für die Wissenschaft	17
18	18. Die Bedeutung der Arbeit für die Kunst	18
19	19. Die Bedeutung der Arbeit für die Religion	19
20	20. Die Bedeutung der Arbeit für die Philosophie	20
21	21. Die Bedeutung der Arbeit für die Politik	21
22	22. Die Bedeutung der Arbeit für die Geschichte	22
23	23. Die Bedeutung der Arbeit für die Literatur	23
24	24. Die Bedeutung der Arbeit für die Musik	24
25	25. Die Bedeutung der Arbeit für die Malerei	25
26	26. Die Bedeutung der Arbeit für die Architektur	26
27	27. Die Bedeutung der Arbeit für die Ingenieurwissenschaften	27
28	28. Die Bedeutung der Arbeit für die Medizin	28
29	29. Die Bedeutung der Arbeit für die Pädagogik	29
30	30. Die Bedeutung der Arbeit für die Psychologie	30
31	31. Die Bedeutung der Arbeit für die Soziologie	31
32	32. Die Bedeutung der Arbeit für die Ökonomie	32
33	33. Die Bedeutung der Arbeit für die Ethik	33
34	34. Die Bedeutung der Arbeit für die Logik	34
35	35. Die Bedeutung der Arbeit für die Metaphysik	35
36	36. Die Bedeutung der Arbeit für die Hermeneutik	36
37	37. Die Bedeutung der Arbeit für die Jurisprudenz	37
38	38. Die Bedeutung der Arbeit für die Theologie	38
39	39. Die Bedeutung der Arbeit für die Philosophie der Naturwissenschaften	39
40	40. Die Bedeutung der Arbeit für die Philosophie der Geisteswissenschaften	40

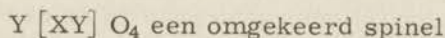
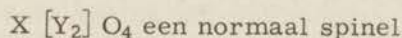
Hoofdstuk 1

ALGEMENE INLEIDING

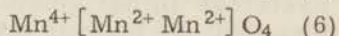
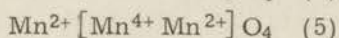
1.1. Inleiding

Verschillende onderzoekers hebben zich bezig gehouden met de vraag welke de waardigheden zijn van de mangaanionen in Mn_3O_4 en $ZnMn_2O_4$. De tetragonale Hausmanniet-structuur van deze verbindingen ¹⁾²⁾ kan beschreven worden als een spinelrooster, dat uitgerekte is in de [100] richting.

De spinelstructuur wordt gevormd door een kubische, dichtste pakking van zuurstofionen, waarin $1/8$ van de tetraederholten en de helft van de octaederholten gevuld zijn met positieve ionen. De valenties van de metaalionen in een spinel $XYZO_4$ kunnen 2-3-3, 4-2-2 of 6-1-1 ³⁾ zijn. Men spreekt hier van 2-3, 4-2 of 6-1 spinellen. Beschouwen we een spinel XY_2O_4 - en schrijven we de ionen, die zich in octaederholten bevinden, tussen haken -, dan kunnen we twee gevallen onderscheiden:



Voor zinkmanganiet en Mn_3O_4 , of wel mangaan-manganiet, zijn nu de volgende ionenverdelingen mogelijk:



Drie verdere mogelijkheden met Zn-ionen op de octaederplaatsen kunnen buiten beschouwing gelaten worden, omdat zink in spinellen uitsluitend in tetraederholten voorkomt. Het lage geleidingsvermogen sluit een ionenverdeling met 2- en 3- of 3- en 4-waardige mangaanionen op de octaederplaatsen uit.

Zodat (4) en combinaties van twee of meer van de vermelde configuraties niet mogelijk zijn.

Splitsing van 2 Mn^{3+} in Mn^{4+} en Mn^{2+} vergt 9 eV. per mangaanion. Volgens Verwey e. a. ⁵⁾ geeft een eventuele ordening van 2- en 4-waardig mangaan op de octaederplaatsen een energiewinst van 4.5 eV. per mangaanion. Het lijkt niet waarschijnlijk, dat de resterende 4.5 eV. opgebracht kan worden door polarisatie en door vermindering van de Bornse afstoting ten gevolge van tetragonale deformatie, zodat zowel $ZnMn_2O_4$ als Mn_3O_4 waarschijnlijk als normale 2-3 spinellen beschouwd moeten worden. (1) en (3).

1.2. Covalente binding in spinellen

Bij 1170°C is Mn_3O_4 kubisch ($a = 8.64 \text{ \AA}$) ⁶⁾. De assenverhouding c/a van $ZnMn_2O_4$ en Mn_3O_4 is bij kamertemperatuur 1.14 resp. 1.16 ²⁾.

De elektrische geleidingsvermogens van Mn_3O_4 en $ZnMn_2O_4$ vertonen een duidelijke thermische hysteresis resp. tussen 1075 en 1150°C en tussen 950 en 1125°C ⁸⁾.

Aan de hand van deze gegevens besloten Goodenough en Loeb ⁹⁾ tot een normale 2-3 configuratie voor de manganieten, waarbij zij de tetragonale structuur verklaren met behulp van een covalente vlakke binding tussen de Mn^{3+} -ionen en vier zuurstofionen op de octaederplaatsen. We zullen een kort overzicht van deze theorie laten volgen.

Het Mn^{3+} -ion heeft een d^4 configuratie; hierdoor zal het gemakkelijk een lege vlakke dsp^2 -hybride ¹⁰⁾ kunnen vormen, omdat hiervoor niet nodig is dat het totale spinmoment van het ion verlaagd wordt. Beschouwen we nu een Mn^{3+} -ion, omgeven door zes zuurstofionen geplaatst op de hoekpunten van een regelmatige octaeder. De vier banen van de dsp^2 -hybride, die sterk uitgebreid zijn in de richting van de hoekpunten van een vierkant, zullen met de 3p-banen van vier der zes zuurstofionen interfereren. Indien het energieniveau van de dsp^2 -hybride vergelijkbaar is met de buitenste, met electronen gevulde, golf functies en indien de golf functies in voldoende mate over elkaar vallen, dan zullen electronen van de zuurstofionen overgaan in de dsp^2 -banen. Op deze wijze wordt een covalente binding tussen het Mn^{3+} -ion en 4 zuurstofionen tot stand gebracht. Door deze extra binding zullen deze vier Mn-O afstanden korter zijn dan de overige twee. Wanneer alle octaederholten in een spinel op deze wijze gedeformeerd worden, zal het totale rooster een minimale energie hebben als alle tetragonale octaeders hun langste as evenwijdig aan elkaar stellen. Het rooster zal tetragonaal zijn met $c/a > 1$.

De hysteresis in het geleidingsvermogen kan nu als volgt verklaard worden: De hoogste met electronen gevulde energieband in het kristal zal de dsp^2 -band zijn. Bij hoge temperatuur zullen enige electronen uit deze band geëxciteerd raken. Hierdoor krijgen deze bindingen een ionoog karakter en de Mn-O afstand zal iets toenemen. Deze dsp^2 -baan zal de zuurstofbanen in geringere mate overlappen, zodat de energie van de electronen in deze band hoger wordt. Hierdoor zullen nog meer electronen geëxciteerd worden. Het gevolg is, dat het losraken van de covalente dsp^2 -binding een coöperatief verschijnsel is.

Er zal een toestand ontstaan, waarbij zoveel electronen aangeslagen zijn, dat het mogelijk wordt dat de dsp^2 -binding zich afwisselend instelt in de drie diagonaalvlakken van de octaeder. Hierdoor worden alle zes Mn-O afstanden van gelijke lengte, zodat het rooster kubisch wordt. Koelen we de verbinding af, beginnend boven de overgangstemperatuur, dan zullen enkele van de dsp^2 -bindingen voldoende met electronen bezet raken, waardoor deze bindingen als het ware ingevroren raken in een der diagonaalvlakken; hierdoor zal deformatie optreden. De energie van de dsp^2 -band daalt en deze zal sneller met electronen opgevuld wor-

den. Echter zal door de andere assenverhouding op het moment, dat de overgang begint, bij afkoeling de overgangstemperatuur lager liggen dan bij opwarmen.

De roosterconstante van de kubische fase van Mn_3O_4 op $1170^\circ C$ ($a = 8.64 \text{ \AA}$) is kleiner dan de langste celafstand c , welke overeenkomt met de ionogene Mn-O afstand van de tetragonale vorm bij kamertemperatuur ($c = 9.42 \text{ \AA}$).

Dit is in overeenstemming met het beeld van afwisselende instelling van de vlakke binding.

1.3. Eventuele andere oxyden met vlakke covalente binding

Juist door het feit dat Mn^{3+} , als vrij ion en als covalent gebonden, vier ongepaarde electronen bezit, zullen magnetische gegevens geen uitsluitsel geven over de bindingstoestand van dit ion. We hebben onderzocht of er oxyden bestaan, die magnetische ionen bevatten in octaederholten met vier zuurstofionen dichterbij dan de overige twee, juist als in de manganieten, maar met als extra voorwaarde een verschil in spintoestand tussen het „vrije” ion en het ion met vlakke covalente binding. Alleen ionen met vijf of meer d-electronen komen hiervoor in aanmerking. Ionen met d^5 - of d^6 -configuratie zullen echter covalente bindingen vormen met alle zes omringende anionen door middel van een zgn. d^2sp^3 hybride. Weliswaar moeten dan twee electronen hun spin „omklappen”, maar daar staat tegenover dat covalente bindingen met zes i. p. v. met 4 zuurstofionen gevormd kunnen worden. In Co_3O_4 vormt het Co^{3+} -ion (d^6) een covalente d^2sp^3 binding ¹¹), evenals het Rh^{4+} -ion (d^5) in Li_2RhO_3 ¹²).

Hoewel cupri-ionen in spinellen vlakke bindingen vormen, o. a. in $Fe[CuFe]O_4$; $c/a = 1.08$ ¹³), voldoen deze verbindingen niet aan de gestelde eisen, daar ionen met negen d-electronen altijd één ongepaard electron bezitten of zij een dsp^2 binding aangaan of niet.

Alleen geschikt voor ons doel zijn ionen met d^7 - of d^8 - configuratie.

Deze zijn:

d^7	d^8
Co^{2+}, Ni^{3+}	Ni^{2+}, Cu^{3+}
Rh^{2+}, Pd^{3+}	Pd^{2+}, Ag^{3+}
Ir^{2+}, Pt^{3+}	Pt^{2+}, Au^{3+}

Co^{2+} en Ni^{2+} :

In oxydroosters vormen deze ionen geen covalente bindingen. Dit blijkt o. a. uit de magnetische momenten in de systemen CoO - MgO en NiO - MgO ¹⁴).

Pd^2 en Rh^{2+} :

Tweewaardig palladium vormt vlakke configuraties in PdO . De palladiumionen bevinden zich hier echter niet in gedeformeerde

octaederholten. De kristalstructuur van RhO is niet bekend. Oxydcomplexen van deze ionen worden in de litteratuur niet genoemd.

Cu^{3+}

Klemm vermeldt de diamagnetische verbinding KCuO_2 ¹⁵⁾. De bereiding vereist een omvangrijke apparatuur en de kristalstructuur is niet opgelost. Deze verbinding werd niet verder onderzocht.

Pd^{3+} en Ag^{3+}

In NaPd_3O_4 ¹²⁾ zijn de palladiumionen omgeven door vier zuurstofionen en twee palladiumionen. Oxydcomplexen van driewaardig zilver zijn niet bekend. Ag_2O_3 is niet goed watervrij verkrijgbaar en uitermate instabiël;

Ni^{3+}

NaNiO_2 ¹⁶⁾ voldoet volkomen aan de gestelde voorwaarden. Deze verbinding vertoont een overgang van kristalstructuur van monoklien naar hexagonaal bij 220°C . In de monokliene vorm zijn vier zuurstofionen op korte afstand en twee op iets langere.

$\text{Au}^{3+}, \text{Pt}^{3+}, \text{Ir}^{2+}$

Oxyden van Pt^{3+} en Ir^{3+} met zes coördinatie voor de metaalionen zijn niet bekend. Au_2O_3 werd door ons niet onderzocht.

De magnetische eigenschappen van NaNiO_2 en LiNiO_2 worden besproken in hoofdstuk 3. De eigenschappen van LiNiO_2 waren aanleiding tot het onderzoek naar het gedrag van analoge verbindingen van de andere ijzergroep-elementen. Deze worden besproken in de hoofdstukken 5 en 6.

De kristallografische en magnetische eigenschappen van enkele manganieten van de typen XMn_2O_4 ($\text{X}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$) en ZnYMnO_4 ($\text{Y}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}$) worden behandeld in hoofdstuk 3.

Hoofdstuk 2

APPARATUUR EN ANALYSEMETHODEN

2.1. De magnetische metingen

De susceptibiliteiten van de preparaten werden bepaald volgens de Faraday methode. De kracht, die het magnetisch veld uitoefent op het preparaat, werd gemeten met een torsie-balans. Tijdens de metingen bevindt deze balans zich in een geëvacueerde kast. De gehele apparatuur wordt elders uitvoerig beschreven ¹⁷⁾¹⁸⁾.

Als standaard voor de ijking van de balans diende $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de formule, die Cossee ¹⁷⁾ berekend heeft uit absolute metingen van Kamerlingh Onnes en Jackson ¹⁹⁾:

$$\chi_g = \left(\frac{3174}{T+2.5} - 0.30 \right) \cdot 10^{-6} \text{ e. m. e.}$$

Alle χ -waarden zijn het gemiddelde van metingen bij tenminste drie verschillende veldsterkten. De nauwkeurigheid van de χ -waarden onderling is 1%, de absolute nauwkeurigheid wordt geschat op $\sim 2\%$ ¹⁷⁾.

Tijdens de metingen bevond de stof zich in kleine kwartshouders. Voor hygroscopische of gemakkelijk oxydeerbare verbindingen werden afgesloten vaatjes gebruikt, die vacuum gezogen werden voordat zij werden dichtgesmolten. Enkele van de onderzochte verbindingen, die lithium of natrium bevatten, tasten bij hoge temperatuur kwarts aan. In die gevallen werden houdertjes vervaardigd van Pyrex- of Supremaxglas gebruikt.

2.2. De röntgenopnamen

Ter bepaling van de kristalstructuur en voor contrôle van de homogeniteit werden van alle preparaten poederopnamen gemaakt. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een Unicam 9 cm. camera (voor omgekeerde film) en een Philips 11.5 cm. camera (Straumannis opname). Voor het vinden van de juiste indicering van enkele verbindingen met Hausmannietstructuur werden opnamen gemaakt met een Guinier-camera van Nonius. De intensiteiten van enkele reflecties van LiCoO_2 werden bepaald met een Hilger en Watts spectrometer met geigerteller en automatische registratie.

2.3. Bereiding en Analyse

Bij alle bereidingen werden goed bekende verbindingen als uitgangsmateriaal gebruikt (Tabel 2.1). Om gravimetrische analyses

te vermijden werd voor alle verbindingen, indien dit mogelijk was, een kwantitatieve bereidingswijze gekozen. De volgende algemene methoden werden toegepast:

Methode A

Berekende hoeveelheden van de standaard verbindingen werden in een gewogen porceleinen kroes opgelost in HNO_3 , drooggedampt op infrarood lampen, verhit op 400°C in lucht en tenslotte afgekoeld en gewogen. Hierna werd het mengsel zorgvuldig gepoederd in een mortier en overgebracht in een schuitje van platina, zilver, magnesiumoxyde of aluminiumoxyde. Deze afgewogen hoeveelheid werd op de vereiste temperatuur gestookt. Het gewicht na deze verhitting moet nu overeenkomen met hetgeen berekend werd.

Methode B

Berekende gewichtshoeveelheden van de standaardverbindingen werden zorgvuldig gemengd in een mortier en direct op de vereiste temperatuur gebracht. Het verschil tussen het berekende en gevonden gewicht van het preparaat is in de diverse tabellen in procenten weergegeven onder ΔW .

Tabel 2.1

Verbinding	Metaalgehalte of kwaliteit	Wijze van bepalen	Afgeleide uitgangsstoffen
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ opl.	2.14 ⁶ mg/cc	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
$\text{Mn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.5%	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MnO , Mn_2O_3
$\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.8%	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Co_3O_4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ opl.	4.86 mg/cc	dimethylglyoxime	
$\text{Zn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34.6%	Zn-oxinaat	
ZnO	Merck p. a.		
Ga_2O_3	Merck		
V_2O_5	B. D. H.	V_2O_5	V_2O_3 , VO_2
Cr_2O_3	Merck		
MgCO_3	24.9%	MgO	MgO
Li_2CO_3	p. a.		
Na_2CO_3	p. a.		

De verbindingen die gebruikt zijn als uitgangsstoffen zijn weergegeven in tabel 2.1. Na_2CO_3 en Li_2CO_3 werden voor gebruik gedurende 2 uur op 400°C in lucht verhit. Li_2O werd bereid uit $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ door dit in een zilveren kroesje te verhitten op 500°C in lucht, daarna gedurende vier uur in hoog vacuum op 800°C .

De zuiverheid van het Li_2O , bepaald door titratie met 0.1 N HCl, was altijd meer dan 96%.

Het gehalte actieve zuurstof van enkele verbindingen die Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} of Co^{3+} bevatten, werd bepaald op de volgende wijze: In een klein Pyrex buisje met dunne bodem werd, samen met 1-2 gram KJ, 50-100 mg van de te bepalen stof afgewogen. Hierna werd het buisje vacuum gezogen en dichtgesmolten. Tezamen met 8 cm^3 verdund HCl (1 : 4) en een glazen knikker werd dit buisje in een Carius buis gebracht. Deze buis werd vacuum gezogen met een waterstraalluchtpomp. Nadat de nog aanwezige zuurstof verdreven was door het kokende HCl werd de buis afgekoeld en dichtgesmolten. Door schudden werd nu met de glazen knikker het kleine buisje stukgestoten en de inhoud gemengd. Vervolgens werd de buis gedurende 10 uur op 150°C verhit. De ontstane jodiumoplossing werd onder stikstof atmosfeer met 0.05 N thiosulfaat getitreerd.

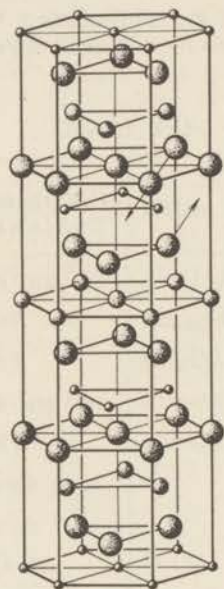
Hoofdstuk 3

LiNiO₂ EN NaNiO₂

3.1. Inleiding

De kristalstructuur van deze twee verbindingen werd bepaald door Dyer e. a. ¹⁶⁾.

LiNiO₂ heeft een structuur, met de ruimtgroep $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$, die opgevat kan worden als een keuzenzoutrooster, waarin de (111) vlakken die met positieve ionen bezet zijn afwisselend lithium en nikkelen bevatten. Hierdoor ontstaat een rooster met hexagonale symmetrie, dat opgebouwd is uit op elkaar gestapelde lagen lithium, zuurstof, nikkel, zuurstof enz. In de lagen vormen de ionen een driehoeksnet (fig. 3.1).



Figuur 3.1

NaNiO₂ heeft een monokliene modificatie bij lage temperatuur en is bij 400°C isomorf met LiNiO₂. Metingen van de soortelijke warmte geven aan dat de overgang van monoklien naar hexagonaal bij $220 \pm 10^\circ\text{C}$ ligt ¹⁶⁾. De monokliene vorm (ruimtgroep $C_{2h}^3 - C2m$) ontstaat uit de hexagonale wanneer de zuurstoflagen aan weerszijden van een nikkellaag in tegengestelde richting langs de

[320] richting verschoven worden (fig. 3.1). Door deze verschuiving komen van de zes omringende zuurstofionen er vier op een kleinere afstand van het nikkellion (tabel 3.1).

Tabel 3.1

	a	b	c	β	4 Ni-O	2 Ni-O
NaNiO ₂ monoklien	5.33 Å	2.86 Å	5.59 Å	110°	1.95 Å	2.17 Å
NaNiO ₂ hexagonaal	2.96 Å		15.77 Å			
LiNiO ₂	2.88 Å		14.2 Å			

3.2. Experimenteel gedeelte

a. Bereiding

Li₂O en NiO (bereid uit Ni-oxalaat in hoogvacuum op 900°C) werden in molverhouding 1 : 1, na langdurige menging in een droogkast, in een magnesiumoxyd-schuitje gedurende 24 uur op 750°C in O₂ verhit. Door weging voor en na de verhitting werd de gewichtstoename bepaald. Het gehalte actieve zuurstof werd bepaald op de in par. 2.1 besproken wijze.

Wij slaagden er niet in, evenmin als Dyer e. a., alle Ni-ionen in de driewaardige toestand te verkrijgen. Door de vluchtigheid van LiOH²⁰⁾, ontstond, bij langdurig verhitten, ondanks de zorgvuldige droging van de zuurstof, een gering Li₂O verlies. Preparaten bereid met overmaat Li₂O werden echter evenmin volledig geoxydeerd. De verbinding, waarvan de χ -waarden in tabel 3.1 vermeld zijn, vertoonde bij bereiding een gewichtstoename welke 74.1% van de voor LiNiO₂ berekende toename bedroeg.

Actieve zuurstof: 9.32 m. aeq/gram.

De juiste samenstelling kan nu als volgt berekend worden:

Stel de samenstelling is Li_yNi³⁺Ni²⁺_{1-x}O_{1+½y+½x}

Actieve zuurstof bepaling geeft:

$$x = 9.32 \cdot 10^{-3} (14.94 + 8x + 74.69) \quad (1)$$

De gewichtstoename:

$$8x \cdot 0.741 = 14.94y + 8x - 14.94 \quad (2)$$

Uit (1) en (2) kunnen x en y berekend worden $x = 0.897$
 $y = 0.914$

De juiste samenstelling is Li_{0.91}Ni³⁺_{0.90}Ni²⁺_{0.10}O_{1.91}, of wel (Li_{0.95}Ni_{0.05})NiO₂.

In een rooster zonder gaten moet de som der positieve ionen gelijk zijn aan de som der negatieve ionen, binnen de experimentele fouten voldoet deze samenstelling hieraan.

NaNiO₂ werd op de volgende wijze bereid:

NaOH en Na₂O₂ (gew.verh. 3 : 2) werden in droge zuurstof drie dagen op 750°C in een nikkelen kroes verhit. De NaOH smelt werd

uitgegoten. De aan de wand van de kroes achtergebleven kristal-massa werd onder afsluiting van vocht en CO₂ gas gewassen met absolute alcohol totdat deze geen NaOH meer bevatte. De zwart-glimmende kristalplaatjes werden in vacuum gedroogd. Bepaling van het oxyderend vermogen geeft 0.997 aeq/mol.

b. Magnetische metingen

De gemeten χ -waarden zijn vermeld in Tabel 3.2.

(Li_{0.95}Ni_{0.05})NiO₂ is bij 80°K ferromagnetisch. Beneden 430°K is de χ in geringe mate afhankelijk van de veldsterkte. De Curie-constante van het rechte deel, bij lage temperatuur, van de $1/\chi$ -T kromme (fig. 3.2) is $C_{\text{mol}} = 0.628$. Rekening houdend met 10% Ni²⁺ ($\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 3.2\mu_B$) vinden we hieruit $\mu = 2.1\mu_B$ voor het Ni³⁺ ion.

De hysteresis in de $1/\chi$ -T kromme van NaNiO₂ (fig. 3.2) strekt zich uit van 430 tot 467°K. De punten in dit gebied zijn gemeten met tussenpozen van 1 tot 4 uur. Binnen de lus werden geen punten gevonden, zodat we kunnen aannemen dat hier thermische hysteresis optreedt. Het moment voor Ni³⁺ in de monokliene modificatie is $\mu = 1.9\mu_B$. Wanneer we de χ -waarden boven het overgangspunt beschouwen als de som van een temperatuur afhankelijk en een constant gedeelte, kunnen we de gebogen $1/\chi$ -T lijn goed beschrijven met de formule:

$$10^3\chi = A + \frac{B}{T-\theta}$$

A = 0.164
B = 386
$\theta = 101$

Het moment voor het Ni³⁺-ion berekend uit B, is $\mu = 1.76\mu_B$. De berekende χ -waarden zijn vermeld in tabel 3.2. De afwijking met de experimentele χ -waarden bedraagt maximaal 8%.

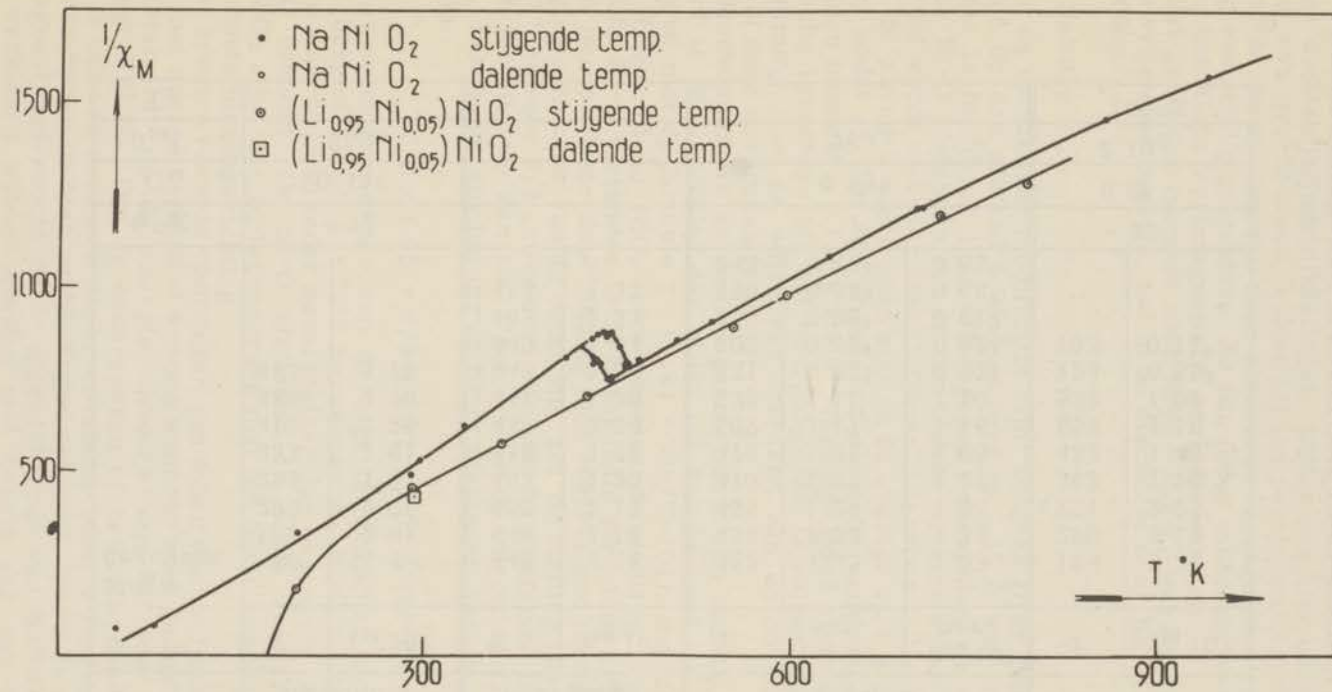
c. Röntgenografische gegevens

De afbuigingshoeken van NaNiO₂ komen geheel overeen met de door Dyer e. a. gevonden waarden. Het poederdiagram van (Li_{0.95}Ni_{0.05})NiO₂ vertoont alle lijnen behorend tot de hexagonale structuur $a = 2.88 \text{ \AA}$ $c = 14.2 \text{ \AA}$.

3.3. Discussie

a. (Li_{0.95}Ni_{0.05})NiO₂

Het ferromagnetisme bij lage temperatuur kan het gevolg zijn van een positieve wisselwerking tussen de nikkeliolen, zodat in de lagen de momenten parallel gaan staan. Dan zou ook de zuivere verbinding LiNiO₂ ferromagnetisch zijn. Het asymptotische Curiepunt θ moet dan ook positief zijn. Denkbaar is, dat de gevonden negatieve waarde van $\theta = -25^\circ\text{C}$, aan onjuiste extrapolatie te wijten zou zijn. Indien dit niet wordt aangenomen, kunnen de samenstelling van het preparaat en deze negatieve θ op ferrimagnetisme wijzen. In een lagenstructuur met de samenstelling Li_{0.95}Ni_{1.05}O_{2.00} is 5% van de plaatsen in een lithium laag bezet met nikkeliolen. De sterkste negatieve wisselwerking in de



Figuur 3.2

Tabel 3.2

Magn. gegevens	NaNiO ₂ monoklien		NaNiO ₂ overgang		NaNiO ₂ Hexagonaal			Li _{0.95} Ni _{0.05} NiO ₂	
	T	$\chi_M \cdot 10^3$	T	$\chi_M \cdot 10^3$	T	$\chi_M \cdot 10^3$ exp.	$\chi_M \cdot 10^3$ ber.	T	$\chi_M \cdot 10^3$
	80	11.5	446	1.15	↓ 453	1.33	1.33	194	5.31
	196	3.01	448	1.16	↓ 455	1.33	1.32	290	2.19
	289	2.06	455	1.15	466	1.28	1.28	↓ 291	2.25
	295	1.91	462	1.20	470	1.27	1.27	363	1.74
	333	1.61	↓ 438	1.26	476	1.25	1.25	432	1.43
	416	1.25	↓ 439	1.24	507	1.17	1.16	553	1.13
	438	1.16	↓ 441	1.25	535	1.11	1.10	597	1.02
	443	1.16	↓ 443	1.26	631	0.92 ⁵	0.92 ¹	724	0.83 ⁹
			↓ 449	1.34	707	0.82 ⁴	0.82 ³	793	0.77 ⁹
			↓ 453	1.33	↓ 710	0.82 ⁴	0.81 ⁹		
			↓ 455	1.33	859	0.68 ⁶	0.68 ⁷		
					943	0.63 ⁵	0.63 ³		
Θ °K	+ 72							- 25	
C_M	0.42 ⁵				0.38 ⁶			0.62	
$\mu_{Ni^{3+}}$	1.85 μ_B				1.76 μ_B			2.1 μ_B	
T_n								165°K	

oxyden van de ijzergroep met keukenzoutstructuur is die tussen buren waarvoor de hoek Me-O-Me 180° is ²¹). Ieder nikkellion op een lithiump laag heeft drie van dergelijke buren in ieder van de twee dichtsbijzijnde nikkellagen. Indien ook hier deze wisselwerking zou overheersen, zullen bij temperaturen beneden het Neël-punt de momenten van deze zes buren tegengesteld en dus onderling evenwijdig gaan staan. Zo zou ieder nikkellion op een lithiump laag een klein ferrimagnetisch gebiedje vormen.

Het gevonden moment voor Ni^{3+} $\mu = 2.1 \mu_B$, wat overeenkomt met één vrije electronspin, zal in de discussie over NaNiO_2 besproken worden.

b. NaNiO_2

In de monokliene modificatie zijn, volgens Dyer, vier zuurstof-ionen op een afstand 1.95 \AA en twee op 2.17 \AA van ieder Ni^{3+} ion. Zoals in hoofdstuk 1 is uiteengezet verwachten we op grond van deze Ni-O afstanden dat er een vlakke covalente dsp^2 binding gevormd wordt met vier zuurstof-ionen. Hiervoor is het noodzakelijk dat de zeven d-electronen zich in de overige vier d-banen bevinden, zodat er dan één ongepaard electron aanwezig is. Het gevonden moment $\mu = 1.9 \mu_B$ stemt hiermede goed overeen. De thermische hysteresis bij het overgangspunt is volkomen in overeenstemming met de wijze van losraken van de covalente binding zoals deze besproken is in par. 1.1.

Beschouwen we nu de hexagonale vorm van NaNiO_2 , welke isomorf is met LiNiO_2 , dan blijkt uit het moment $\mu = 1.76 \mu_B$ (berekend met de formule $\chi = 0.164 + 386/T - 101$), dat hier, evenals bij $(\text{Li}_{0.95} \text{Ni}_{0.05}) \text{NiO}_2$ één ongepaard electron aanwezig is.

Alle Ni-O afstanden in de hexagonale structuur zijn gelijk. Indien de covalente dsp^2 binding zich afwisselend instelt in de drie diagonaalvlakken van de octaeder, zal de binding voor $1/3$ „ionogeen” en voor $2/3$ „covalent” zijn. De Ni-O afstand in de hexagonale modificatie kan nu, afgezien van de uitzetting van het rooster, berekend worden uit de Ni-O afstanden van de monokliene vorm.

$$2/3 \times 1.95 + 1/3 \times 2.17 = 2.02 \text{ \AA} \quad (25^\circ\text{C})$$

De zuurstof parameter van de hoge temperatuur modificatie is niet bekend. Voor $a = 0.25$ berekenen we Ni-O = 2.09 \AA (400°C). Deze waarde is in ieder geval kleiner dan de langste „monokliene” Ni-O afstand. De Ni-O afstanden in beide kristalvormen van NaNiO_2 zijn niet in tegenspraak met het beeld van de wisselende covalente bindingsrichting.

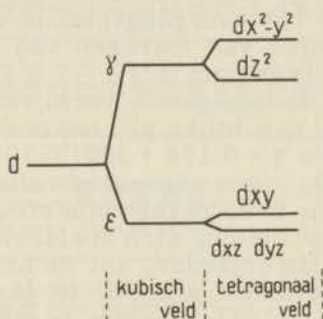
De spectra van vele complexen van ionen van de ijzergroep kunnen met succes verklaard worden wanneer men de invloed van het „kristalveld” op de energie niveau's van het ion in rekening brengt ²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾. Om te onderzoeken of het inderdaad noodzakelijk is om aan te nemen dat er covalente binding tussen nikkel- en zuurstof-ionen in deze verbindingen optreedt, wordt in de volgende paragraaf onderzocht of de eigenschappen van NaNiO_2 en LiNiO_2 ook verklaard kunnen worden met behulp van een ionenmodel.

c. Invloed van het kristalveld op Ni^{3+}

De vijf 3 d-banen van een ion omgeven door een octaeder van negatieve ionen splitsen in twee groepen: een hoger doublet (γ) en een lager triplet (ϵ) ²²23), (fig. 3.3). De hoekafhankelijke gedeelten van deze golf functies worden o. a. gegeven door van Santen en van Wieringen ²³):

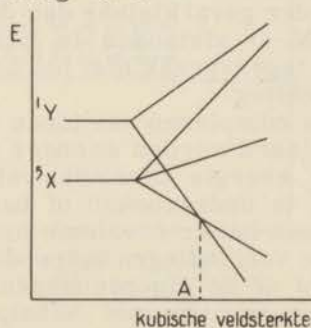
$$\epsilon \left\{ \begin{array}{l} \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{xy}{r^2} = xy \cdot f(r) \\ \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{xz}{r^2} = xz \cdot f(r) \\ \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{yz}{r^2} = yz \cdot f(r) \end{array} \right. \quad \gamma \left\{ \begin{array}{l} \frac{1/4 \sqrt{10}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{2z^2 - y^2 - x^2}{r^2} = z^2 \cdot f(r) \\ \frac{1/2 \sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{x^2 - y^2}{r^2} = (x^2 - y^2) \cdot f(r) \end{array} \right.$$

De invloed van het elektrisch kristalveld is groot vergeleken met de spin-baan interactie, zodat deze verwaarloosd wordt. De banen dx_y , dx_z en dy_z zijn sterk uitgebreid naar de ribben van de octaeder, dz^2 wijst in de richting van twee, $d(x^2 - y^2)$ naar de vier overige negatieve ionen.



Figuur 3.3

Indien het kubische elektrische veld zeer sterk wordt, is het mogelijk dat een toestand met een kleinere multipliciteit een lagere energie heeft dan de normale grondtoestand. Dit wordt schematisch weergegeven in fig. 3.4.



Figuur 3.4

De splitsing van de d-banen in $d\gamma$ en $d\epsilon$, (fig. 3.3) geldt voor één electron. Van Vleck ²⁴) heeft erop gewezen, dat, wanneer het electricch veld zo sterk is dat het de Russel-Saunders koppeling kan doorbreken, een toestand met laagste energie verkregen wordt indien alle d-electronen zoveel mogelijk het $d\epsilon$ niveau bezetten. Dit wordt schematisch weergegeven in figuur 3.4.

Indien we aannemen dat het Ni^{3+} -ion zich inderdaad in een zo sterk electricch veld bevindt, dan zal het ion een $d^7; \epsilon^6\gamma^1$ configuratie hebben, zodat we een magnetisch moment van $\sim 2\mu_B$ kunnen verwachten.

De tetragonale deformatie kan nu ook op andere wijze verklaard worden. Het γ -electron van $\epsilon^6\gamma^1$ bevindt zich in de dz^2 en dx^2-y^2 banen. Wanneer nu de octaeder iets uitgerekt wordt in de z-richting, dan zal dz^2 een lagere energie krijgen dan dx^2-y^2 , omgekeerd zal een uitrekking in de x en y richting het niveau van dx^2-y^2 iets doen dalen. Zodat bij een dergelijke deformatie de energie van het Ni^{3+} -ion verlaagd wordt (fig. 3.3). Deze tetragonale deformatie is een voorbeeld van een algemeen principe, afgeleid door Jahn en Teller ²⁵), wat als volgt samengevat kan worden ²⁶); wanneer een niet-lineair molecule een gedegenererde electronentoestand heeft, is er altijd tenminste één vibratie-richting, waarin het molecule gedeformeerd kan worden, ten gevolge waarvan de energie verlaagd wordt. De octaeder kan afwisselend in drie onderling loodrechte richtingen gedeformeerd worden. In een kristalrooster zal de deformatie van de octaeders, indien deze aanzienlijk is, zich voor alle octaederholten in één richting instellen.

Bij hoge temperatuur zal dx^2-y^2 meer met electronen bezet raken; de deformatie van het rooster zal hierdoor afnemen en het energieverval tussen dz^2 en dx^2-y^2 eveneens. Het gevolg is, dat in een klein temperatuurgebied de tetragonale deformatie van de octaeders verloren gaat. Bij afkoelen zal de vervorming bij een lagere temperatuur optreden, omdat de splitsing tussen dz^2 en dx^2-y^2 bij het begin der overgang nu zeer gering is.

Het gevonden temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme voor de hexagonale vorm van $NaNiO_2$ wijst op een of meer laag liggende energieniveaux boven de grondtoestand. De χ -waarden van $Li_{0.95}Ni_{1.05}O_2$ konden, doordat het kwartsvaatje door de verbinding werd aangetast, niet bij voldoende hoge temperatuur gemeten worden om uit te maken of ook hier de susceptibiliteit een temperatuur-onafhankelijk gedeelte bevat.

Zowel de beschrijvingswijze met een vlakke covalente dsp^2 -binding, als die met behulp van het kristalveld, geeft een goede verklaring voor de eigenschappen van de lage temperatuurmodificatie van $NaNiO_2$. Uit deze eigenschappen is niet af te leiden of de deformatie het gevolg is van covalente binding of wel van het z.g. Jahn en Tellereffect.

De beschrijving met behulp van het kristalveld geeft een directe verklaring voor het moment van Ni^{3+} -ionen in $Li_{0.95}Ni_{1.05}O_{2.00}$ en in de hexagonale modificatie van $NaNiO_2$.

Hoofdstuk 4

DEFORMATIE VAN HET SPINELROOSTER

4.1. Inleiding

In hoofdstuk 1 is uiteengezet, hoe Goodenough en Loeb ⁹⁾ de tetragonale structuur van Mn_3O_4 en $ZnMn_2O_4$ verklaren door aan te nemen dat het Mn^{3+} -ion op de octaederplaatsen covalente dsp^2 -binding vormt met vier zuurstofionen. De sterkte van deze covalente binding is afhankelijk van de mate waarin de banen van de dsp^2 -hybride en de 3p-banen van de zuurstofionen over elkaar vallen. Het verschil in assenverhouding van Mn_3O_4 ($c/a = 1.16$) en $ZnMn_2O_4$ ($c/a = 1.14$) schrijven Goodenough en Loeb toe aan de invloed van het ion in de tetraederholte op de covalente dsp^2 -binding. Wij zullen een korte samenvatting van deze argumentatie geven.

Ieder zuurstofion is omgeven door 4 positieve ionen; drie hiervan bevinden zich in octaederholten, - deze zullen we B-ionen noemen -, en één in een tetraederholte - een zgn. A-ion -. De B-ionen liggen in drie onderling loodrechte richtingen van het zuurstofion verwijderd. Kiezen we deze drie O-B richtingen als assen van een coördinatiestelsel: $[001]$, $[010]$, $[100]$, dan bevindt het A-ion zich in de $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ richting. De drie onderling loodrechte 3p-banen van de zuurstofionen zijn zeer geschikt voor het vormen van covalente binding met de drie dichtstbijzijnde B-ionen. Wanneer nu alleen covalente binding met deze B-ionen optreedt, zullen de 3p-banen van het zuurstofion niet naar het A-ion wijzen. Omgekeerd zullen de 3p-banen ver verwijderd zijn van de B-ionen als er alleen covalente binding tussen zuurstof en A-ion optreedt. Wanneer zowel A- als B-ionen stabiele covalente binding kunnen vormen, zal er een concurrentiestrijd ontstaan tussen deze ionen; beide ionen streven naar maximale interactie met de elektronenbanen van het zuurstofion.

Ionen met geheel gevulde d-schil, zoals Zn^{2+} , vertonen een voorkeur voor vieromringing. Dit wordt toegeschreven aan de mogelijkheid van deze ionen tot het vormen van stabiele covalente sp^3 -binding met de vier omringende negatieve ionen ¹⁰⁾. De covalente sp^3 -binding tussen zink en zuurstof in $ZnMn_2O_4$ verzwakt de covalente dsp^2 -binding tussen mangaan en zuurstof, zodat de tetragonale deformatie en dus ook de assenverhouding c/a in $ZnMn_2O_4$ kleiner is dan in $Mn[Mn_2]O_4$. Goodenough en Loeb nemen aan dat het Mn^{2+} -ion (d^5) op de tetraederplaats geen sp^3 -binding vormt.

Indien bovenstaande theorie juist is, moet de assenverhouding c/a toenemen als we in $ZnMn_2O_4$ een deel van het zink vervangen door een ion wat geen covalente binding vormt b.v. Mg^{2+} . De verbinding $Mg[Mn_2]O_4$ zou dan een assenverhouding $c/a=1.16$ moeten hebben.

Om na te gaan wat de invloed van het tweewaardige ion in de

manganieten op de tetragonale deformatie van het rooster is, hebben we de volgende verbindingen onderzocht: $Mg_xZn_{1-x}Mn_2O_4$ ($x=0;0.2;0.5$ en 1), $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$. Naar aanleiding van de structuur van $NiMn_2O_4$ werden ook onderzocht de verbindingen $ZnNiMnO_4$, $ZnCoMnO_4$, $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$ ($x=1;0.4;0.2$), $ZnCrMnO_4$, $CrMn_2O_4$, $GaMgMnO_4$, $GaCoMnO_4$ en $GaNiMnO_4$.

4.2. Experimentele gegevens

a. Bereiding

Voor alle verbindingen werd één van de kwantitatieve bereidingswijzen toegepast. Deze worden besproken in par. 2.3. Gegevens omtrent de bereiding zijn opgenomen in de tabellen 4.1, 4.2 en 4.3. $CuMn_2O_4$ kon door ons niet in zuivere toestand verkregen worden. Pogingen om $ZnCuMnO_4$ en $ZnMgMnO_4$ te bereiden zijn mislukt. Slechts ongeveer 50% van het mangaan bleek vierwaardig te zijn. De bereiding van $MgMn_2O_4$ leverde moeilijkheden op. Pas na zeer lang verhitten op $1000^\circ C$ werd een preparaat verkregen wat geen MgO meer bevatte *).

b. Magnetische metingen

De gegevens betreffende $CoMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$ en Mn_3O_4 zijn weergegeven in fig. 4.2 en tabel 4.1. De $1/\chi$ -T kromme van $ZnNiMnO_4$ en $ZnCoMnO_4$ zijn gegeven in fig. 4.3; die van $GaMeMnO_4$ ($Me=Ni, Co, Mg$) in fig. 4.4. De susceptibiliteiten van deze verbindingen zijn vermeld in tabel 4.2. Alle waarden van de susceptibiliteiten zijn gecorrigeerd voor diamagnetisme. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de diamagnetische correcties voor de verschillende ionen, welke gegeven worden door Klemm 7).

c. Kristallografische gegevens

De roosterconstanten van de verbindingen $Zn_{(1-x)}Mg_xMn_2O_4$ met $x=0,0.2$ en 0.5 werden bepaald met een Unicam 9 cm. camera met zgn. omgekeerde films. De diffractie-lijnen van $MgMn_2O_4$ zijn breed, zodat de roosterconstanten niet nauwkeurig bepaald konden worden. De reflecties van de verbindingen $ZnMn_xAl_{2-x}O_4$ zijn diffuus en zeer breed; alleen de lage reflecties komen voor. $ZnAl_2O_4$ en $ZnMn_2O_4$ geven, indien zij op dezelfde wijze bereid zijn, een duidelijk röntgendiagram. $ZnMn_2O_4$ is tetragonaal beneden $960^\circ C$. Indien deze verbindingen geen mengkristallen vormen bij $1000^\circ C$ moeten we voor $ZnMnAlO_4$ een diagram krijgen met scherpe lijnen van $ZnAl_2O_4$ en $ZnMn_2O_4$. Aangezien de poederopnamen van $ZnMnAlO_4$ naast zeer brede lijnen van een kubisch spinel, zeer zwakke en vage reflecties van een tetragonale fase geven, moet worden aangenomen, dat bij de bereidings-temperatuur mengkristallen gevormd worden, maar dat ontmenging optreedt bij een zo lage temperatuur, dat de beweeglijkheid van de ionen te klein is om nog - voor röntgenstralen - grote kristalaggregaten te vormen.

*) Advies van Dr. G.H. Jonker, Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Tabel 4.1

Verbinding	Mn ₃ O ₄	CoMn ₂ O ₄	NiMn ₂ O ₄	ZnMn ₂ O ₄	Zn _{0.8} Mg _{0.2} Mn ₂ O ₄	Zn _{0.5} Mg _{0.5} Mn ₂ O ₄	MgMn ₂ O ₄							
Bereiding	Mn-oxalaat	Co(NO ₃) ₂ Mn(NO ₃) ₂	NiNO ₃ Mn-oxalaat	Mn O + Zn O	ZnO + MgO + MnO	ZnO + MgO + MnO	MgCO ₃ Mn-oxalaat							
Stooktemp.	1100°	1100°	1000°	1050° 950°	15 uur 1150° 20 uur 850°	15 uur 1150° 20 uur 850°	60 uur 1000°							
Δ W %	- 0.1	+ 1.0	+ 0.9	- 0.4	+ 0.3	- 1.0	- 0.4							
χ-waarden	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³		
		80	33.0	194	10.6	194	17.3	80	3.83	81	5.68	80	5.39	79
	196	14.5	295	9.38	289	11.5	191	3.85	198	4.58	292	3.92	293	3.98
	288	12.2	451	8.07	297	11.6	273	3.67	290	3.91	381	3.48	338	3.76
	289	12.3	609	7.11	486	8.74	287	3.65	418	3.39	520	2.97	380	3.58
	370	10.9	693	6.59	669	7.16	293	3.58	573	2.87	665	2.58	481	3.21
	481	9.63	781	6.18	834	6.25	399	3.23	700	2.54	787	2.35	705	2.59
	514	9.30	851	5.94	983	5.58	550	2.81	806	2.32	867	2.19	880	2.25
	520	9.12	921	5.80	1111	5.11	640	2.59	962	2.07	881	2.21	998	2.09
	653	8.17	1014	5.68			760	2.33	290	3.95	893	2.15	1164	2.05
	772	7.40	1089	5.63			851	2.16			977	2.04	291	3.97
	901	6.75	1130	5.58							1097	1.94		
	1028	6.22	1139	5.55							1119	1.91		
	1130	5.83												
	1179	5.63												
	1242	5.44												
θ°K	- 530		- 642		- 392		- 450		- 437		- 422		- 450	
C _M	9.62		8.84		7.66		5.62		5.76		5.66		5.99	
μ							4.74 μ _B		4.80 μ _B		4.76 μ _B		4.90 μ _B	

Voor verklaring der tekens zie tabel 4.2.

Tabel 4.2

Verbinding	ZnCoMnO ₄	ZnNiMnO ₄	GaCoMnO ₄	GaNiMnO ₄	GaMgMnO ₄					
Bereid uit	Zn-oxalaat Co-oxalaat Mn-oxalaat	Zn-oxalaat Ni(NO ₃) ₂ Mn-oxalaat	Ga ₂ O ₃ Co-oxalaat Mn-oxalaat	Ga ₂ O ₃ Ni(NO ₃) ₂ Mn-oxalaat	Ga ₂ O ₃ Mg(CO ₃) Mn-oxalaat					
Temp.	700°C	1000°C	1000°C 800°C	1000°C 800°C	1050°C					
ΔW %	0.0	- 0.8	- 0.2	+ 0.3	- 0.8					
Magn. metingen	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³	T	χ _M ·10 ³
	80	20.3	204	8.63	199	13.7	79	38.1		
	197	10.4	289	6.96	291	11.2	197	12.7	207	9.39
	290	8.11	467	5.10	437	8.70	291	10.2	291	7.44
	451	6.33	635	4.13	579	7.05	427	7.50	390	6.02
	573	5.41	750	3.60	748	5.88	593	5.79	489	4.96
	759	4.43	864	3.22	909	5.07	750	4.81	593	4.17
	875	3.95	980	2.95	1061	4.48	891	4.16	693	3.64
↓289	8.16	↓290	6.97	1162	4.18	1018	3.70			
						1138	3.36			
Θ	- 260	- 200	- 264	- 150	- 112					
C _M	4.50	3.41	5.95	4.30	3.00					
μ									4.90	

Verklaring der tekens:

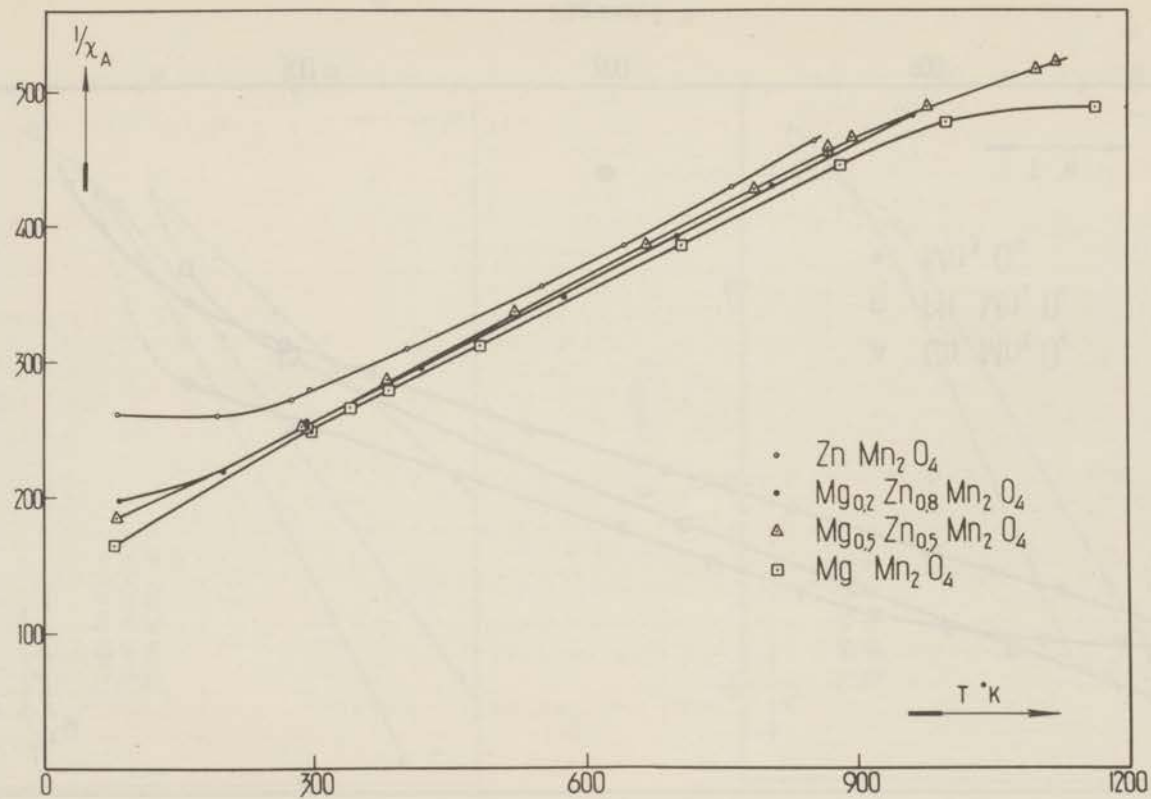
$$\Delta W = \frac{\text{berekend gewicht} - \text{exp. gewicht}}{\text{berekend gewicht}} \times 100$$

Θ = asymptotische Curie temperatuur
 χ_M = susceptibiliteit per grammolecule
 C_M = Curieconstante uit $\chi_M = \frac{C_M}{T - \Theta}$

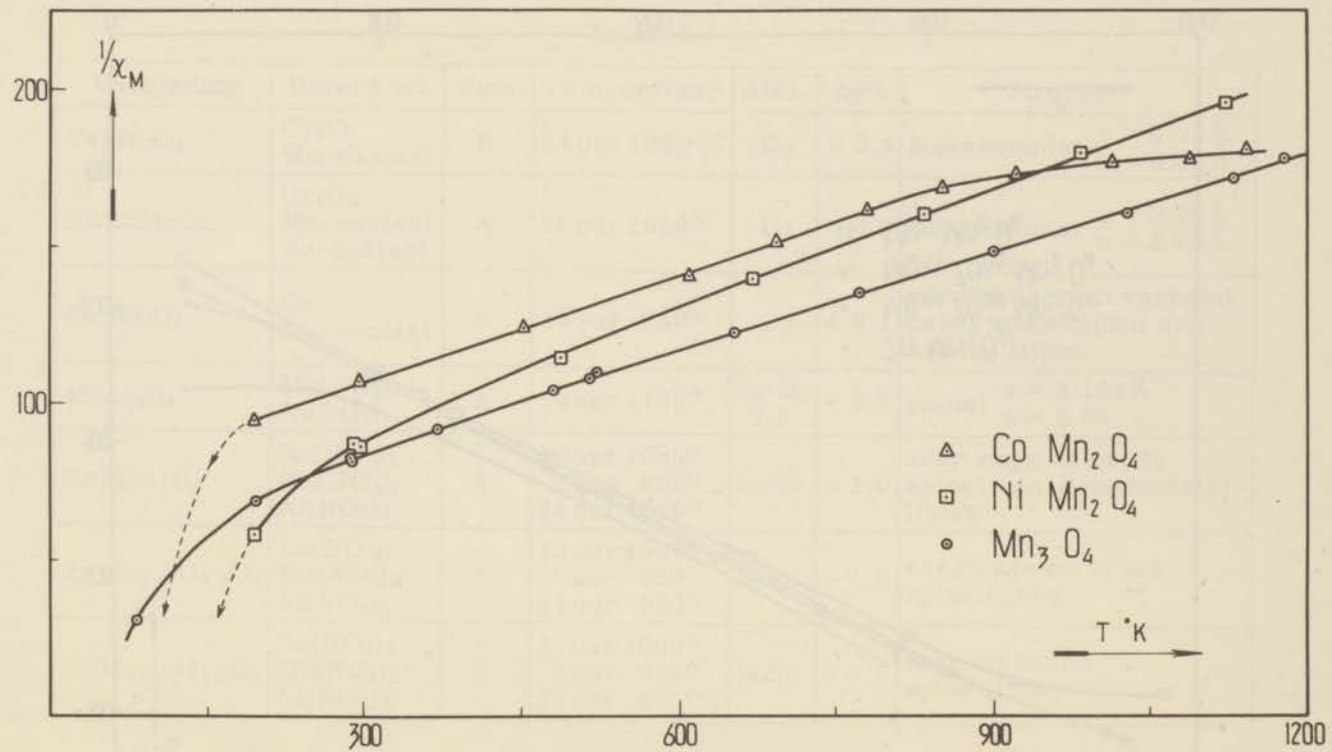
↓ = gemeten bij dalende temp.
 T = absolute temperatuur

Tabel 4.3

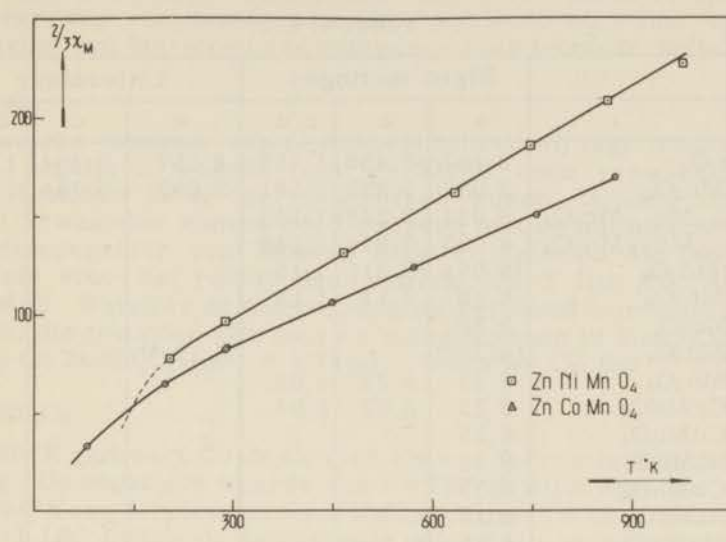
Verbinding	Bereid uit	Meth.	Temperatuur	Atm.	$\Delta w\%$	Structuur
CrMn_2O_4	Cr_2O_3 Mn-oxalaat	B	24 uur 1000°C	O_2	- 0.6	Hausmanniet $c = 8.75 \text{ \AA}$ $a = 8.33 \text{ \AA}$
ZnCrMnO_4	Cr_2O_3 Mn-oxalaat Zn-oxalaat	A	30 uur 1050°	O_2	- 0.9	Hausmanniet $c = 8.62 \text{ \AA}$ $a = 8.25 \text{ \AA}$
CuMn_2O_4	Cu Mn-oxalaat	A	40 uur 850°	O_2	+ 0.1	poederdiagram vertoont naast spinellijnen nog andere lijnen
MnAl_2O_4	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	A	10 uur 1100°	N_2+H_2 3:1	+ 0.3	spinel $a = 8.195 \text{ \AA}$ $\mu = 5.65$
ZnMnAlO_4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	A	30 uur 1000° 8 uur 800° 24 uur 650°	lucht	- 1.0	zeer vage en brede spinel- en Hausmanniet- lijnen
$\text{ZnMn}_{0.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_4$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	A	30 uur 1000° 8 uur 800° 24 uur 650°	lucht	- 1.0	zeer vage en brede spinellijnen
$\text{ZnMn}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	A	24 uur 1000° 8 uur 800° 15 uur 650°	lucht	+ 0.6	vage en brede spinellijnen



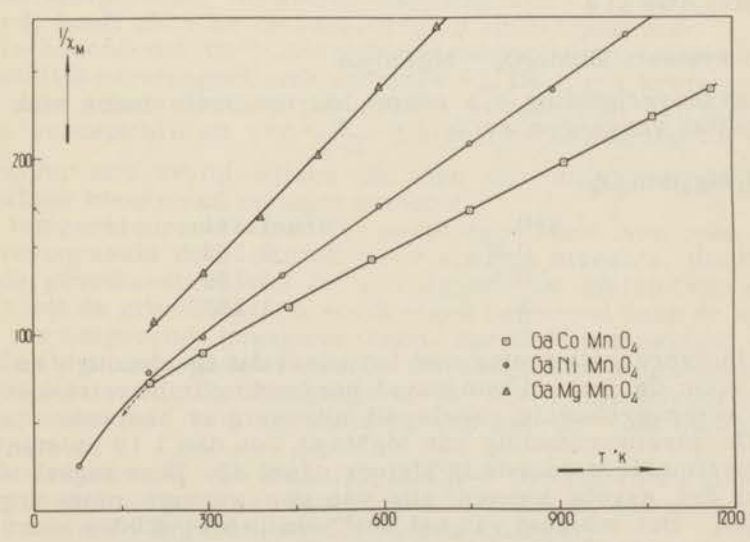
Figuur 4.1



Figur 4.2



Figuur 4.3



Figuur 4.4

In tabel 4.4 worden de celafmetingen en de structuur van de overige verbindingen vermeld.

Tabel 4.4

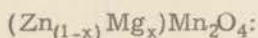
	Eigen metingen			Litteratuur		
	a	c	c/a	a	c	c/a
Mn ₃ O ₄	8.151	9.450	1.159	8.157	9.454	1.159 ²⁾
ZnMn ₂ O ₄	8.087	9.228	1.141	8.092	9.244	1.142 ²⁾
Zn _{0.8} Mg _{0.2} Mn ₂ O ₄	8.091	9.248	1.143			
Zn _{0.5} Mg _{0.5} Mn ₂ O ₄	8.095	9.278	1.146			
MgMn ₂ O ₄	(8.07)	(9.31)	1.15			
CoMn ₂ O ₄	8.10	9.31	1.15			1.15 ³²⁾
NiMn ₂ O ₄	8.38					
CuMn ₂ O ₄	(8.30)			8.28 ³¹⁾		
CrMn ₂ O ₄	8.33	8.75	1.05			
ZnCrMnO ₄	8.25	8.62	1.04			
ZnCoMnO ₄	8.25					
ZnNiMnO ₄	8.31					
GaCoMnO ₄	8.33					
GaNiMnO ₄	8.38					
GaMgMnO ₄	8.35					

Het verschil in verstrooiend vermogen van de verschillende ionen van de ijzergroep is gering. Alleen door zeer nauwkeurige intensiteitsmetingen is het mogelijk om uit te maken hoe de verdeling der ionen over tetraeder- en octaederholten is.

4.3. Discussie

a. Het systeem ZnMn₂O₄ - MgMn₂O₄

De assenverhouding c/a neemt toe naarmate meer zink door magnesium vervangen wordt.



x=0	c/a=1.141
0.2	1.143
0.5	1.146
1	1.150

Dit is in overeenstemming met het beeld dat Goodenough en Loeb geven voor de invloed van covalente binding in de tetraederholte op de assenverhouding, zoals dit uitvoerig is besproken in par. 4.1. De assenverhouding van MgMn₂O₄ zou dan 1.16 moeten zijn. De experimentele waarde is kleiner c/a=1.15. Deze lagere waarde zou het gevolg kunnen zijn van een geringe omkering van MgMn₂O₄. Het moment van het Mn³⁺-ion $\mu=4.74-4.90\mu_B$ komt goed overeen met de „spinonly” waarde. ZnMn₂O₄ is antiferromagnetisch beneden $\sim 200^\circ\text{K}$. Het antiferromagnetische Neelpunt verschuift naar lagere temperatuur naarmate het magnesiumge-

halte in de verbinding toeneemt, (fig. 4.1). De kromming in de $1/\chi$ -T curve bij hoge temperatuur kan veroorzaakt worden door een overgang van tetragonale naar kubische structuur of door verhuizing van Mn-ionen van octaeder- naar tetraederholten.

b. Mn_3O_4

De sterke toename van de susceptibiliteit bij lage temperatuur en de negatieve waarde van $\theta = -530^\circ K$ doen verwachten dat Mn_3O_4 beneden $80^\circ K$ ferrimagnetisch wordt. De door ons gevonden χ -waarden komen goed overeen met de metingen beneden kamertemperatuur van Moore, Ellis en Selwood³⁰). De Curieconstante voor het rechte deel van de $1/\chi$ -T lijn (fig. 4.2) is $C_M = 9.62$. Wanneer de Curieconstante berekend wordt uit de momenten, die gevonden zijn voor de mangaanionen in $MnAl_2O_4$ ($\mu_{Mn^{2+}} = 5.65\mu_B$) en $ZnMn_2O_4$ ($\mu_{Mn^{3+}} = 4.74\mu_B$), vinden we C_M ber. = 9.61.

c. $CoMn_2O_4$

Bij $80^\circ K$ gedraagt $CoMn_2O_4$ zich als een ferromagnetische verbinding. De negatieve waarde van $\theta = -730^\circ K$ wijst erop dat tussen 80 en $194^\circ K$ een ferrimagnetisch Neelpunt ligt. De assenverhouding is $c/a = 1.15$. Indien de tetragonale deformatie veroorzaakt wordt door de mangaanionen in de tetraederholten, moet aangenomen worden, dat de Co^{2+} -ionen zich voor een belangrijk deel in de tetraederholten bevinden. Een gebogen $1/\chi$ -T lijn (fig. 4.2) kan het gevolg zijn van of een temperatuur onafhankelijk paramagnetisme of een verandering van het moment van één der ionen. De gebogen lijn kan niet veroorzaakt worden door een toenemende omkering van het spinel bij hoge temperatuur, aangezien de susceptibiliteit bij kamertemperatuur na snelle afkoeling van af $1150^\circ K$ dezelfde waarde heeft als voor de verhitting op die temperatuur.

Het is bekend dat Co^{2+} -ionen in tetraederholten temperatuur onafhankelijk paramagnetisme vertonen¹⁷). De $1/\chi$ -T kromme kan niet in zijn gehele verloop beschreven worden met een formule voor de susceptibiliteit $\chi = A + \frac{B}{T - \theta}$. De sterke kromming bij hoge temperatuur zou er op wijzen dat één der ionen een met de temperatuur toenemend moment vertoont.

Het temperatuur onafhankelijk paramagnetisme van een ion wordt veroorzaakt door één of meer energie niveau's, die dicht boven de grondtoestand van het ion liggen. De afstand van deze niveau's tot de grondtoestand wordt sterk beïnvloed door de symmetrie der omgevende negatieve ionen. Het Co^{2+} -ion bevindt zich in $CoMn_2O_4$ in een gedeformeerde tetraeder van zuurstofionen. Vermoedelijk wordt de afbuiging van de $1/\chi$ -T lijn veroorzaakt door een toenemen van het moment van het Co^{2+} -ion op de tetraederplaats.

De Curieconstante van $CoMn_2O_4$ is $C_M = 9.56$. Indien we gebruik maken van het moment van Mn^{3+} -ionen in $ZnMn_2O_4$ dan vinden we een moment $\mu = 4.78\mu_B$ voor het Co^{2+} -ion in $CoMn_2O_4$.

d. NiMn_2O_4

Deze verbinding is kubisch in tegenstelling tot de manganieten van Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} en Mg^{2+} , welke tetragonaal zijn. Ionen met d^3 - en d^8 -configuratie vertonen in spinellen een sterke voorkeur voor zes omringing ⁴⁾. Het tweewaardig nikkellion heeft d^8 -configuratie, zodat het waarschijnlijk is dat de verbinding de ionenverdeling: $\text{Mn}[\text{NiMn}]\text{O}_4$ heeft.

Wanneer we aannemen dat nikkelmanganiet driewaardig mangaan bevat, moet volgens de theorie van Goodenough en Loeb het Mn^{3+} -ion in de octaederholte covalente dsp^2 -binding vormen. De verbinding $\text{Mn}[\text{NiMn}]\text{O}_4$ zou dan tetragonaal moeten zijn, evenals dat bij koperferriet het geval is. De assenverhouding van deze verbinding, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}[\text{Cu}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$ is afhankelijk van het aantal Cu^{2+} -ionen in de octaederholten ¹³⁾: $c/a=1.06$ voor $x=0.44$ en $c/a=1.035$ voor $x=0.37$ (700°C). Het feit dat $\text{Mn}[\text{NiMn}]\text{O}_4$ kubisch is, zou er op kunnen wijzen dat deze verbinding niet driewaardig mangaan, maar alleen twee en vierwaardig mangaan bevat. De ionisatie spanning van het Mn^{4+} -ion is niet nauwkeurig bekend. Volgens Verwey e. a. ⁵⁾ vergt de splitsing van 2 Mn^{3+} in Mn^{2+} en Mn^{4+} 18 eV. Hoewel het Mn^{4+} -ion (d^3) in een octaederholte extra stabiel is, — omdat de drie electronen zich in het lagere de niveau bevinden —, lijkt het niet waarschijnlijk dat dit verschil in ionisatiespanning gecompenseerd kan worden door een gunstiger roosterenergie. Vierwaardig mangaan kan evenwel in een spinelrooster voorkomen: Uit de magnetische metingen blijkt, dat ZnNiMnO_4 en ZnCoMnO_4 2-4 spinellen zijn. Het moment van het mangaanion in de beide verbindingen kan berekend worden als we de momenten van tweewaardig cobalt en nikkel in octaederholten kennen. In de verbindingen GaCoMnO_4 en GaNiMnO_4 is het moment van de Co^{2+} - en Ni^{2+} -ionen in de octaederholten: $\mu_{\text{Co}^{2+}}=4.86\mu_B$ en $\mu_{\text{Ni}^{2+}}=3.22\mu_B$.

Met behulp van deze waarden vinden we voor het moment van het Mn^{4+} -ion in $\text{GaNiMnO}_4\mu=4.1\mu_B$ en in $\text{GaCoMnO}_4\mu=3.6\mu_B$. Het grote verschil tussen deze waarden kan het gevolg zijn van het feit, dat het moment van Co^{2+} -ionen in octaederholten varieert voor verschillende verbindingen ¹⁷⁾. De mogelijkheid dat de verbinding ZnCoMnO_4 driewaardig cobalt en mangaan bevat, is echter uitgesloten (zie tabel 4.5).

Tabel 4.5

	C_M ber.	C_M ber.	C_M exp.
	„spinonly”	$\mu_{\text{Co}^{2+}}=4.86\mu_B$	
$\text{ZnCo}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$	3.75	4.60	
$\text{ZnCo}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$	6.00		
$\text{ZnCo}^{\text{III}}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$ *)	3.00		
ZnCoMnO_4 exp.			4.50

*) Co^{III} : diamagnetisch driewaardig cobalt.

Om uit te maken of alle verbindingen, die driewaardig mangaan in octaederholten bevatten, tetragonaal zijn, hebben we getracht een aantal spinellen te maken, waarvan de helft der octaederholten bezet is met Mn^{3+} -ionen.

$ZnMnAlO_4$: een verbinding met samenstelling $ZnMnAlO_4$ is bij lage temperatuur instabiel. Het is waarschijnlijk, dat de roosterconstanten van het kubische $ZnAl_2O_4$ ($a=8.086 \text{ \AA}$) en het tetragonale $ZnMn_2O_4$ ($a=8.09 \text{ \AA}$, $c=9.24 \text{ \AA}$) teveel verschillen om nog een mengkristal van deze samenstelling te kunnen geven. (Vergelijk par. 4.2 c).

$ZnCrMnO_4$ en $CrMn_2O_4$ hebben beide een tetragonale structuur met een assenverhouding $c/a=1.04$ resp. 1.05 . Het is dus waarschijnlijk dat $CrMn_2O_4$ een omgekeerd spinel is en evenals

$Zn[MnCr]O_4$ één Mn^{3+} -ion op de octaederplaats heeft. Het chroommanganiet heeft dus de configuratie $Mn^{2+}[Cr^{3+}Mn^{3+}]O_4$.

$GaMgMnO_4$, $GaCoMnO_4$ en $GaNiMnO_4$ hebben een kubisch spinelrooster. Indien we aannemen dat het galliumion de tetraederholten volledig bezet, kunnen we uit de Curieconstante van $GaMgMnO_4$ (fig. 4.4) het moment voor Mn^{3+} -ionen in octaederholten berekenen: $\mu=4.89\mu_B$. Met behulp van deze waarde berekenen we voor het moment van Co^{2+} -ionen in de octaederholten van $GaCoMnO_4$: $\mu=4.86\mu_B$. Cossee¹⁷⁾ vindt voor het moment van het Co^{2+} -ion in $Co_{0.119}Mg_{0.881}O$ $\mu=4.82\mu_B$.

Op dezelfde wijze vinden we voor het moment van de Ni^{3+} -ionen in de octaederholten van $GaNiMnO_4$ $\mu=3.22\mu_B$. Uit röntgenopnamen bij $-150^\circ C$ blijkt dat $GaNiMnO_4$ en $GaCoMnO_4$ ook bij deze temperatuur niet tetragonaal zijn.

De door ons onderzochte verbindingen $A[BM^{3+}]O$ zijn tetragonaal voor $B=Cr^{3+}$ en $A=Zn^{2+}$ of Mn^{2+} en kubisch indien $A=Ga^{3+}$ en $B=Ni^{2+}$, Co^{2+} of Mg^{2+} is. Hieruit kunnen we concluderen dat het optreden van een gedefformeerd rooster afhankelijk is van de electronen configuratie der andere in het rooster aanwezige ionen.

Uit de kristallografische eigenschappen is dus niet af te leiden of nikkel manganiet nu de configuratie $Mn^{3+}[Ni^{2+}Mn^{3+}]O_4$ (1) of $Mn^{2+}[Ni^{2+}Mn^{4+}]O_4$ (2) heeft. Aangezien we niet weten wat het moment van Mn^{3+} -ionen in tetraederholten is, zullen ook de magnetische gegevens geen aanwijzing kunnen geven of nikkel manganiet de samenstelling (1) dan wel (2) heeft.

Met de Curieconstanten van $MnAl_2O_4$ (tabel 4.4) en $ZnNiMnO_4$ (tabel 4.2) berekenen we voor de configuratie (2) $C_M=7.60$ (exp. 7.66). Wanneer de (1) de ware configuratie weergeeft, dan vinden we, - met behulp van Curieconstanten van $NiMn_2O_4$ en $GaNiMnO_4$ ($C_M=4.30$) -, voor het moment van Mn^{3+} -ionen in tetraederholten $\mu=5.18\mu_B$.

e. $CuMn_2O_4$

Het is ons niet gelukt deze verbinding zuiver te verkrijgen. Het röntgendiagram vertoont behalve spinel lijnen ($a=8.30 \text{ \AA}$) nog andere niet geïdentificeerde lijnen. Volgens Kurlina e. a.³¹⁾ is deze verbinding een kubisch spinel met $a=8.28 \text{ \AA}$.

Volgens de theorie van Goodenough en Loeb moet deze ver-

binding tetragonaal zijn, daar zowel Mn^{3+} - als Cu^{2+} -ionen in octaederholten covalente dsp^2 -binding kunnen vormen, tenzij aangenomen wordt, dat deze verbinding een normaal mangaaniet met 2 en 4 waardig mangaan zou zijn.

4.4. Jahn en Teller effect in spinelroosters

In par. 2.3 c. is gebleken dat de deformatie van het rooster van $NaNiO_2$ bij lage temperatuur, behalve door aannahme van covalente binding, ook goed verklaard kan worden met behulp van de theorie van het kristalveld. In deze paragraaf zal onderzocht worden of de deformaties van het spinelrooster het gevolg kunnen zijn van een Jahn en Teller-effect.

De vijf d-banen van een ion worden in een octaederholte gesplitst in twee met hogere energie (γ) en drie met lagere energie (ϵ). Van Santen en van Wieringen ²³⁾ hebben, rekening houdend met de Coulombafstoting, de verdeling van de electronen over ϵ en γ voor ionen met verschillende aantallen d-electronen berekend. Het Mn^{3+} -ion met vier d-electronen heeft in een octaeder $d^4, \epsilon^3\gamma^1$ configuratie. Evenals bij het Ni^{3+} -ion in $NaNiO_2$ is hier één γ -electron aanwezig. Het Mn^{3+} -ion zal dus gestabiliseerd worden wanneer het zich in een tetragonaal gedeformeerde octaeder bevindt (zie par. 3.3 c).

De tetragonale structuren van $CuCr_2O_4$ en $NiCr_2O_4$ kunnen niet goed verklaard worden met behulp van covalente binding, zoals dat bij de mangaanieten het geval is.

Verbinding	c/a
$CuCr_2O_4$	0.92
$NiCr_2O_4$	1.025
$CoCr_2O_4$	1.00

Deze drie verbindingen zijn normale 2-3 spinellen ³³⁾³⁴⁾. $NiCr_2O_4$ is kubisch boven $36^\circ C$. Wanneer een ion omgeven is door vier negatieve ionen in een tetraeder, is de splitsing van het d-niveau juist omgekeerd van teken als die van een ion in octaederholte ³⁵⁾. De banen van het ϵ -niveau, dxy , dxz , dyz hebben dan de hoogste energie. De ionen Co^{2+} , Ni^{2+} en Cu^{2+} hebben in een tetraedrisch veld resp. $\gamma^4\epsilon^3$; $\gamma^{3.8}\epsilon^{4.2}$ en $\gamma^4\epsilon^5$ configuratie.

In eerste benadering zijn dus van de drie banen (dxy , dxz , dyz) van de ϵ -schil bij het Cu^{2+} -ion twee banen en bij het Ni^{2+} -ion één baan dubbel met electronen bezet. Uittrekking van de tetraeder in één richting (z) zal een der banen (dxy) stabiliseren. Inkrimping in de z richting en uittrekking in de x en y richting zal twee banen n.l. dzy en dxz stabiliseren, zodat het Ni^{2+} -ion een lagere energie zal krijgen als de tetraeder in één richting uitgerekt wordt ($c/a > 1$). Het Cu^{2+} -ion zal gestabiliseerd worden als de tetraeder in twee richtingen uitgerekt wordt ($c/a < 1$). Bij het Co^{2+} -ion in tetraederholte zijn de drie ϵ -banen gelijkelijk met electronen bezet, zodat deformatie geen verlaging van energie ten gevolge heeft.

Conclusie

Spinellen, welke Mn^{3+} -ionen in octaederholten bevatten, worden niet onder alle omstandigheden tetragonaal. Of deformatie op zal treden hangt nauw samen met de electronenconfiguratie van de andere positieve ionen. De deformatie van het spinelrooster kan het gevolg zijn van covalente dsp^2 -binding of van een Jahn en Teller effect. De tetragonale structuur van de chromieten kan niet goed verklaard worden door covalente binding, maar lijkt in overeenstemming met de beschrijving van de bindingstoestand der ionen volgens de kristalveldtheorie. Niet zeker is of deze laatste theorie in het geval van de manganieten een betere beschrijving geeft dan de voorstelling met covalente dsp^2 -binding.

Hoofdstuk 5

KATION-LAGENROOSTERS I
LiCoO₂, LiMnO₂, Li₂MnO₃, Li₂RhO₃

5.1. Inleiding

Naar aanleiding van de magnetische eigenschappen van (Li_{0.95}Ni_{0.05})NiO₂ en NaNiO₂ werden, om een beter inzicht te krijgen in de bindingstoestand en de magnetische wisselwerking in een kation-lagenrooster, ook de overeenkomstige verbindingen van de overige driewaardige ionen van de ijzergroep onderzocht. De verbindingen LiCrO₂, NaCrO₂ ³⁶⁾, NaCrS₂, KCrS₂ ³⁷⁾³⁸⁾, LiVO₂ en NaVO₂ ³⁶⁾, hebben hexagonale symmetrie en zijn isomorf met LiNiO₂. De kristalstructuren van LiCoO₂, LiMnO₂ ³⁹⁾ en Li₂MnO₃ worden in de literatuur niet vermeld. De laatste twee verbindingen vertonen orthorhombische symmetrie. LiCoO₂ blijkt isomorf met LiNiO₂ te zijn. De susceptibiliteit van Li₂RhO₃ werd bepaald tussen 300 en 700°K. Hiervoor werd gebruik gemaakt van één der preparaten welke door Scheer ⁴¹⁾ reeds onderzocht werden bij lage temperatuur.

5.2. Experimenteel gedeelte

a. Bereiding

De verbinding LiCoO₂ werd op twee manieren bereid.

1) uit Li₂O en Co₃O₄ in een magnesiumoxyde-schuitje op 900°C in droge zuurstofatmosfeer.

2) Een mengsel van Li₂CO₃ en Co₃O₄ werd in een zilveren schuitje in zuurstof op 800°C verhit.

De kleur van LiCoO₂ is zwart, de verbinding is stabiel in vochtige lucht. De oxyderende vermogens van de preparaten, die voor de magnetische metingen gebruikt werden, zijn:

LiCoO ₂ I	0.996 aeq/mol
LiCoO ₂ II	0.981 aeq/mol.

Nadat pogingen om LiMnO₂ te bereiden, door mengsels van Li₂CO₃ of Li₂O en MnO te verhitten in zuurstof, waren mislukt, werd deze verbinding vlot verkregen uit Li₂O en Mn₂O₃.

Een mengsel van Li₂O en Mn₂O₃ werd in een zilveren kokertje in een afgesloten vacuum kwartsbuisje gedurende 5 uur op 750°C verhit. Het gehalte actieve zuurstof is 0.993 aeq/mol. De verbinding is bruinzwart en niet hygroscopisch.

Li₂MnO₃ werd op drie verschillende manieren bereid.

a) Een mengsel van Li₂CO₃ en MnO werd opgelost in HNO₃ en ingedampt. Na verhitten in lucht op 500°C werd het mengsel overgebracht in een magnesiumoxydeschuitje en op 800°C in zuurstof gestookt. Gehalte actieve zuurstof: 2.12 aeq/mol.

b) Een mengsel van Li_2CO_3 en MnO werd op 800°C in zuurstof verhit.

Gehalte actieve zuurstof: 2.06 aeq/mol.

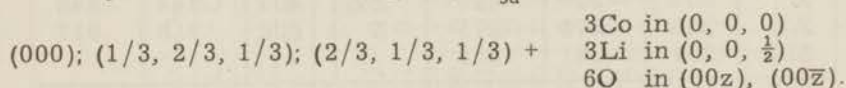
c) Een mengsel van Li_2O en MnO werd in een zilveren schuitje op 700°C in zuurstof verhit. Gehalte actieve zuurstof: 1.96 aeq/mol.

De verbinding is roodbruin en stabiel in vochtige lucht.

b. Kristallografische gegevens

De verbinding LiCoO_2 is isomorf met LiNiO_2 en heeft als celafmetingen: $a=2.81\text{\AA}$, $c=14.0\text{\AA}$ (vergl. 2.1).

De atoomposities in de ruimtengroep D_{3d}^5-R3m zijn:



Van enkele lijnen van het poederdiagram werden de intensiteiten bepaald met een Hilger en Watts spectrometer met geigerteller. De zuurstofparameter, berekend met behulp van deze intensiteiten is $z=0.275$.

h k l	$I_{\text{exp.}}$	$I_{\text{ber.}}$ met $z=0.275$
006	37	38
011	189	172
012	58	58

Het Co^{3+} -ion bevindt zich in een trigonaal gedeformeerde octaeder van zuurstofionen. LiMnO_2 wijkt, wat structuur betreft, af van alle andere lithiumverbindingen, die door ons onderzocht werden. De door ons gevonden afbuigingshoeken komen volledig overeen met de kortgeleden door Johnston en Heikes³⁹⁾ gepubliceerde waarden. De celafmetingen zijn $a=2.81\text{\AA}$, $b=5.76\text{\AA}$, $c=4.58\text{\AA}$.

Het Debye-Scherrer diagram van Li_2MnO_3 vertoont, behalve lijnen behorend tot eenzelfde hexagonale cel als voor LiCoO_2 gevonden wordt, nog enkele extra lijnen (tabel 5.1). Met behulp van een orthorhombische cel met gelijke c-as als de hexagonale cel kunnen alle lijnen geïndiceerd worden. Een dergelijke cel wordt voor Li_2SnO_3 ⁴⁰⁾ en Li_2RhO_3 ⁴¹⁾ gevonden; de c-as is voor deze structuur echter twee maal zo groot. Deze verbindingen Li_2MeO_3 zijn opgebouwd uit lagen lithium en lagen $1 \text{ Li}^+ + 2 \text{ Me}^{4+}$. In de gemengde lagen vormen de Me^{4+} -ionen een honingraatrooster; in het centrum van iedere zesring bevindt zich een Li^+ -ion. De zeer sterke reflectie 003 van Li_2MnO_3 wijst er op, dat twee opeenvolgende lagen positieve ionen, loodrecht op de c-richting, verschillend bezet zijn. Waarschijnlijk is ook het rooster van Li_2MnO_3 opgebouwd uit lithiumlagen en gemengde lithium- en mangaan-lagen (1 : 2). De verdeling van de ionen in de lagen of de stapeling van de lagen op elkaar is anders dan bij Li_2RhO_3 .

Tabel 5.1
Poederopname van Li MnO ; Fek α -straling

Int.	h k l	sin ² θ exp.	sin ² θ ber.	Int.	h k l	sin ² θ exp.	sin ² θ ber.
SS	003	0.043	0.042	S	208	0.451	0.451
Z	020	.052	.052	S	060	.465	.464
Z	021	.057	.056	MS	063	.505	.506
ZZ	022	.071	.070	ZZ	2010	.623	.618
ZZ	023	.094	.093	Z	0012	.669	.695
ZZZ	024	.127	.126	MS	404	.693	.695
MS	201	.161	.162	Z	2011	.716	.715
S	204	.229	.229	ZZ	407	.844	.848
ZZ	205	.271	.271	Z	408	.918	.917
MS	207	.381	.382				

c. Magnetische gegevens

De gemeten χ -waarden zijn verzameld in tabel 5.2. De beide preparaten van LiCoO₂ zijn zeer zwak paramagnetisch. De susceptibiliteit is constant tussen 300 en 750°K (fig. 5.1). De metingen werden verricht in vacuum in een open kwarts vaatje. De toename van de susceptibiliteit bij hoge temperatuur kan niet het gevolg zijn van een geringe ontleding, omdat na snel afkoelen tot kamertemperatuur de susceptibiliteit weer dezelfde waarde heeft als voor de verhitting.

Indien we gebruik maken van een correctie voor het diamagnetisme van LiCoO₂ $\chi_D = -28.6 \times 10^{-6}$ e. m. e., vinden we voor het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van de preparaten I en II de waarden $0.125 \cdot 10^{-3}$ resp. $0.130 \cdot 10^{-3}$ e. m. e.

De diamagnetische correctie is samengesteld uit de waarden die Klemm ⁷⁾ geeft voor de verschillende ionen. De geringe toename van de χ bij lage temperatuur wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de toenemende susceptibiliteit van het zeer kleine percentage ($\sim 4\%$) Co²⁺-ionen. De toename van de χ bij hoge temperatuur zal in par. 5.3 besproken worden.

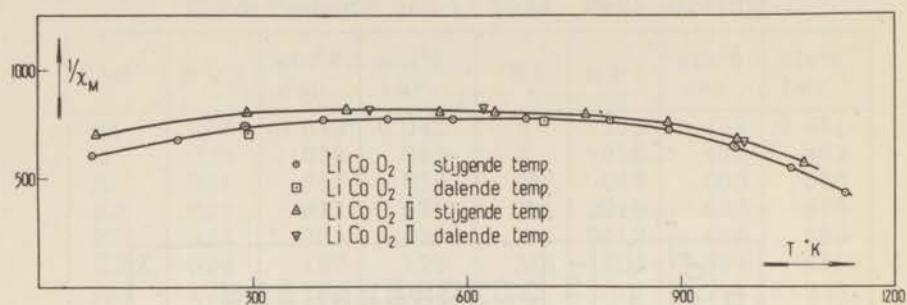
De susceptibiliteit van Li₂MnO₃ volgt de Curie-Weisz wet over het gehele temperatuurgebied. Het berekende moment is $\mu = 3.77 \mu_B$ (fig. 5.2). LiMnO₂ heeft een anti-ferromagnetisch Neelpunt bij ongeveer 300°K. Het moment komt goed overeen met de „spin-only” waarde $\mu = 4.91 \mu_B$ (fig. 5.2).

De χ -metingen van Li₂RhO₃ zijn vermeld in tabel 5.3. De susceptibiliteit kan goed beschreven worden met de formule $10^3 \chi = 0.165 + \frac{144.2}{T-35}$. Voor het moment van het Rh⁴⁺-ion vinden we uit deze formule $\mu = 1.15 \mu_B$. Scheer vindt uit metingen bij lage temperatuur $\mu = 1.4 \mu_B$.

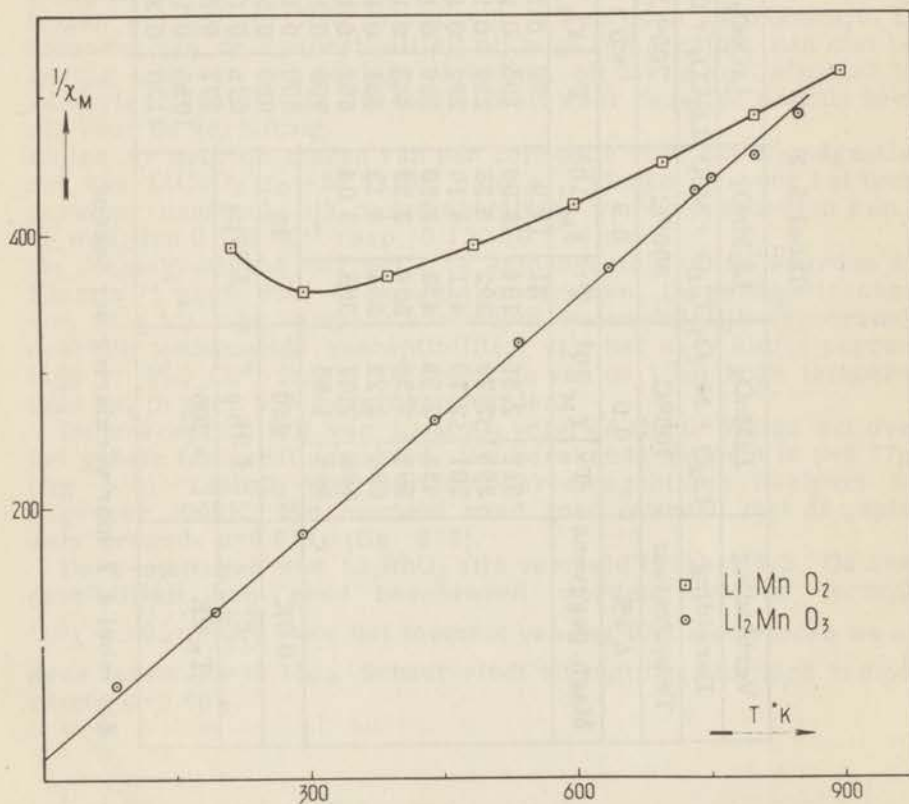
Tabel 5.2

Verbinding	LiMnO ₂		Li ₂ MnO ₃		LiCoO ₂ I		LiCoO ₂ II	
Bereiding	Li ₂ O + Mn ₂ O ₃		Li ₂ O + MnO		Li ₂ CO ₃ + Co ₃ O ₄		Li ₂ CO ₃ + Co ₃ O ₄	
Temperatuur	700°C		900°C		700°C		800°C	
Δ w%	0.0		- 0.9		+ 0.1		+ 0.1	
Magn. gegevens	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³
			81	14.9	79	0.165	82	0.142
	212	2.56	194	8.06	195	0.148	291	0.125
	293	2.79	292	5.58	289	0.134	430	0.123
	387	2.70	411	4.10	292	0.141	460	0.123
	483	2.55	439	3.80	398	0.130	561	0.125
	593	2.38	504	3.29	488	0.130	621	0.122
	696	2.22	534	3.13	581	0.130	640	0.125
	798	2.07	565	3.04	682	0.130	767	0.127
	895	1.93			709	0.131	883	0.133
					800	0.131	931	0.149
θ °K	- 660		- 28		883	0.139	988	0.150
μ	4.91μ _B		3.77μ _B		975	0.156	1073	0.176
					977	0.157		
T _N °K	~ 300				1055	0.184		
					1130	0.234		

Zie tabel 4.2 voor verklaring der tekens.



Figuur 5.1



Figuur 5.2

Tabel 5.3

T	$\chi_M \cdot 10^3$ exp.	$\chi_M \cdot 10^3$ ber.
291	0.727	0.727
387	0.580	0.573
496	0.476	0.476
603	0.418	0.417
706	0.378	0.378

5.3. Discussie

De zeer lage waarden van de susceptibiliteit van LiCoO_2 wijzen er op, dat het driewaardig cobalt-ion hier geen ongepaarde electronen bezit. Het vrije Co^{3+} -ion zou een magnetisch moment $\mu = -4.8\mu_B$ hebben. De enige verbindingen waarin het cobalt een moment van deze grootte heeft, zijn - voor zover ons bekend - : K_3CoF_6 ⁴²⁾ en LaCoO_3 ⁴³⁾. De meeste cobaltverbindingen zijn diamagnetisch of zwak paramagnetisch. Verschillende complexen van driewaardig cobalt, omgeven door organische groepen, vertonen een verlaagd diamagnetisme, wat verklaard wordt door het cobalt-ion een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme toe te schrijven, variërend van 0.03 tot 0.17×10^{-3} e. m. e. per gram-ion ⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾. Cossee ¹⁷⁾ vindt voor het driewaardige cobalt in ZnCo_2O_4 een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van 0.1×10^{-3} e. m. e. per gram-ion Co^{3+} . De door ons gevonden waarde: 0.13×10^{-3} stemt hiermede overeen.

De „diamagnetische” toestand van het cobalt-ion is zowel in overeenstemming met de beschrijving van de bindingstoestand volgens Pauling ¹⁰⁾, indien het ion covalente d^2sp^3 bindingen aangaat met de zes omringende zuurstofionen, als met de beschrijving volgens Van Vleck en Penney en Schlapp ²⁴⁾, indien aangenomen wordt dat het kristalveld zo groot is, dat we een toestand met lagere multipliciteit als grondtoestand krijgen (zie par. 3.3). De werkelijke bindingstoestand kan het gevolg zijn van beide effecten. Orgel ⁴⁷⁾ heeft er op gewezen, dat de magnetische eigenschappen van een complex geen aanwijzing geven of de binding voornamelijk covalent dan wel ionogeen is. Indien n.l. de electronen van het centraalion in een octaeder zich onder invloed van de ladingen van de zes omringende negatieve ionen in banen begeven, welke ver van deze ladingen verwijderd zijn (dxy, dzy, dyz), zal het centraalion in de richting der anionen electronegatiever worden. Electronen der negatieve ionen zullen op die plaatsen naar het centraalion toe bewegen, zodat een soort gericht valentie ontstaat. Afhankelijk van de polariseerbaarheid van de negatieve ionen zal zo een zwakke dan wel sterke covalente binding optreden.

In LaCoO_3 is iedere zuurstofion symmetrisch omgeven door 4 La^{3+} - en 2 Co^{3+} -ionen; de polarisatie van de zuurstofionen in het LaCoO_3 zal dus zeer gering zijn. Het Co^{3+} -ion vertoont hier een normaal magnetisch moment, het elektrische veld is hier niet sterk genoeg om de Russel Saunders koppeling te doorbreken.

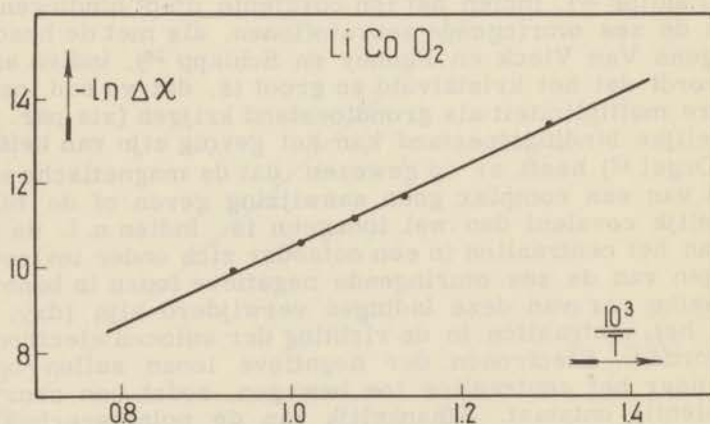
In LiCoO_2 is ieder zuurstofion asymmetrisch omgeven door 3 Li^+ -ionen en 3 Co^{2+} -ionen (fig. 3.1). De zuurstofionen zullen hier wel gepolariseerd kunnen worden. Het elektrisch veld is in LiCoO_2 op de plaats van het Co^{3+} -ion sterker dan in LaCoO_3 . Het ion is in de diamagnetische toestand, zodat het een goede benadering is als we de grondtoestand beschouwen als een $\epsilon^6\gamma^0$ toestand (vergelijk par. 3.3 c).

Uit het feit dat in zuurstofroosters het Co^{3+} -ion zowel in de paramagnetische als in de diamagnetische toestand voorkomt, volgt dat in de verbinding LiCoO_2 het verschil in energie tussen de diamagnetische ($\epsilon^6\gamma^0$) toestand en de paramagnetische toestand ($\epsilon^4\gamma^2$) klein zal zijn. Wanneer kT van dezelfde grootteorde wordt als dit energie verschil ΔE , zal een aantal ionen in de paramagnetische toestand geraken. Dit aantal zal bepaald worden door een Boltzmann verdeling en de toename van de susceptibiliteit zal hiermede evenredig zijn. Hiervoor geldt dus:

$$\Delta\chi = C e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

De waarden voor $\Delta\chi$ voor beide preparaten zijn:

LiCoO_2 I		LiCoO_2 II	
T°K	$\Delta\chi \cdot 10^6$	T°K	$\Delta\chi \cdot 10^6$
800	2	776	1.5
883	10	883	8.3
975	17	931	14
1055	55	988	25
1130	105	1073	51



Figuur 5.3

Als we aannemen dat het gevonden temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme ($\chi=0.130 \times 10^{-3}$) voor het hele onderzochte temperatuur gebied geldt, kunnen we met behulp van $\Delta\chi$ -waarden E berekenen. Het verband tussen $\ln \Delta\chi$ en de temperatuur wordt voor

LiCoO_2 , II gegeven in fig. 5.3. Voor de preparaten I en II zijn de berekende waarden van ΔE : 0.78 resp. 0.82 eV.

Tanabe en Sugano ⁴⁸⁾ hebben, gebruik makend van de benaderingsmethode van een sterk kristalveld, de energieniveau's van de d^6 -configuratie in octaederomringing berekend. Uit het diagram dat zij geven voor deze energieniveau's als functie van het kristalveld, blijkt dat afhankelijk van de veldsterkte óf het $\epsilon^4\gamma^{2-5}F_2$ óf het $\epsilon^5\gamma^{1-3}F_1$ niveau het dichtst bij de grondtoestand ligt. Het door ons berekende energieverval geeft de afstand tussen de grondtoestand en één van deze twee niveau's aan. Jörgensen ⁴⁹⁾ vindt een zwakke absorptie bij 13000 cm^{-1} voor $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ -ionen in oplossing. Griffith en Orgel ⁵⁰⁾ schrijven deze absorptie toe aan een overgang naar het $\epsilon^5\gamma^{1-3}F_1$ niveau. De door ons gevonden overgang van 0.8 eV (6500 cm^{-1}) is waarschijnlijk dezelfde als de door Jörgensen gevonden overgang.

Uit het moment van Li_2RhO_3 blijkt dat de $5d$ -electronen zich in het ϵ -niveau bevinden, waardoor er maar één ongepaard electron is. Ook deze verbinding vertoont temperatuurafhankelijk paramagnetisme. Het onderzochte temperatuurgebied is niet groot genoeg om uit te kunnen maken, of ook het moment van het Rh^{4+} -ion met de temperatuur toeneemt.

Hoofdstuk 6

KATIONENLAGEN ROOSTERS II.

LiCrO₂, NaCrO₂, NaCrS₂, LiVO₂,
NaVO₂ en LiTiO₂

6.1. Inleiding

Van de verbindingen NaCrS₂ en KCrS₂ is de susceptibiliteit door Rüdorff en Stegemann³⁸⁾ bij lage temperatuur gemeten. KCrS₂ is ferromagnetisch bij 90°K; de verzadigingsmagnetisatie is niet bekend. Deze verbindingen hebben dezelfde kationenlagenstructuur als LiNiO₂ (fig. 3.1). De afstand tussen de chroomlagen in het rooster van KCrS₂ is zo groot, dat wisselwerking tussen chroomionen van verschillende lagen verwaarloosbaar klein zal zijn, (Cr - Cr afstand in verschillende lagen is 7.36 Å; in één laag 3.62 Å), zodat aangenomen kan worden dat het ferromagnetisme van KCrS₂ bij lage temperatuur het gevolg is van wisselwerking tussen ionen in de lagen. De verbindingen LiCrO₂, NaCrO₂, LiVO₂ en NaVO₂ hebben allen dezelfde structuur als KCrS₂. In dit hoofdstuk worden de susceptibiliteitsmetingen van deze complexe oxyden gegeven. De mogelijkheid van een anti-ferromagnetische ordening in de lagen met positieve ionen wordt besproken in par. 6.3. Het blijkt dat LiTiO₂ een keukenzoutstructuur heeft, waarin de Li en Ti-ionen statistisch verdeeld zijn.

6.2. Experimenteel gedeelte

A. Bereiding

LiCrO₂ en NaCrO₂ werden bereid door Cr₂O₃ en Li₂CO₃ resp. Na₂CO₃ (verh. 1 : $\frac{1}{2}$) in een waterstofstroom op 800°C te verhitten. De gewichtsanalyses zijn gegeven in tabel 6.1.

NaCrS₂ werd volgens voorschrift van Rüdorff op de volgende wijze gemaakt: Na₂CO₃, S en K₂CrO₄ werden in gewichtsverhouding 25 : 25 : 1 in een kroes van aluminiumoxyde, welke door een porceleinen deksel was afgesloten, gedurende 1 uur op 800°C verhit. Nadat de smelt was afgekoeld, werd deze achtereenvolgens gewassen met 10% NaOH opl., verdunde alcoholische loog, 96% alcohol en aether. De zwarte kristal massa werd nog eenmaal met overmaat zwavel en natriumcarbonaat gedurende een uur op 750°C verhit. De smelt werd op dezelfde wijze als na de eerste verhitte behandeling. Om geringe hoeveelheden zwavel te verwijderen, werden de groen-zwart glimmende kristalplaatjes gedurende 5 uur in hoogvacuum (10⁻⁶ cm) verhit op 450°C.

Het is ons niet gelukt kristallen van de verbinding KCrS₂ te

Tabel 6.1

Verbinding	LiCrO ₂		NaCrO ₂		NaCrS ₂		LiVO ₂				NaVO ₂			
Bereid uit:	Li ₂ CO ₃ en Cr ₂ O ₃		Na ₂ CO ₃ en Cr ₂ O ₃		Na ₂ CO ₃ + S + Na ₂ CrO ₄		Li ₂ O en V ₂ O ₃				NaN ₃ en VO ₂			
Temperatuur	800		800		750		750				650			
Atmosfeer	H ₂		H ₂		N ₂		H ₂				Vacuum			
ΔW%	- 0.9		- 0.8				- 0.3							
Magn. gegevens	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³	T	χ _M · 10 ³
	80	2.00	79	3.60	84	30.8	79	0.272	754	.713	80	1.22	607	0.860
	191	2.03	192	3.12	193	11.2	197	.206	783	.713	208	1.02	703	.817
	273	1.95	273	2.81	291	6.82	289	.192	822	.694	289	0.961	811	.764
	290	1.90	292	2.80	302	6.62	292	.194	850	.669	293	.970	932	.710
	391	1.73	381	2.47	378	5.21	384	.195	908	.633	308	.948	1054	.674
	456	1.65	487	2.16	466	4.17	420	.198	969	.628	343	.937		
	492	1.61	596	1.92	594	3.23	433	.210			348	.928		
	551	1.52	705	1.72	703	2.63	466	.288			363	.939		
	595	1.46	785	1.60	758	2.42	478	.560			381	.950		
	604	1.45	828	1.54	808	2.28	491	.794			398	.964		
	671	1.37					511	.798			4373	.985		
	700	1.34					571	.782			4353	.996		
	759	1.28					668	.755			4321	.966		
	790	1.26					738	.734			493	.921		
	θ °K	- 577		- 354		+ 30		- 540				- 900		
μ	3.71μ _B		3.81μ _B		3.78μ _B		2.74μ _B				3.2μ _B			
T _N °K	~200						~ 450				~ 350			

Voor verklaring der tekens: zie tabel 4.2.

verkrijgen volgens de bereidingswijze van Rüdorff en Stegemann. Ondanks herhaalde verhitting van Cr_2S_3 of amorf Cr_2O_3 met KCNS (gew.verh. 1 : 40) in een porceleinen kroes in N_2 -atmosfeer, werd slechts een fijn poedervormig product verkregen. Aangezien KCrS_2 met alcohol en water ontleedt, was het niet mogelijk het KCrS_2 te scheiden van de overmaat KCNS en KCN zonder dat een aanzienlijke verontreiniging van het product met Cr_2O_3 ontstond.

LiVO_2 werd gemaakt uit Li_2O en V_2O_3 door een mengsel van deze verbindingen in een H_2 -atmosfeer op 750°C te verhitten. De verbinding NaVO_2 werd op de volgende wijze verkregen: een mengsel van NaN_3 en VO_2 (1 : 1) werd in een buis van Supremaxglas, welke aan een hoogvacuum apparaat bevestigd was, langzaam verhit tot 350°C . Over een periode van 6 uur werd de temperatuur langzaam opgevoerd tot 450°C . Tijdens deze periode ontleedde het natriumazide. Het ontstane natrium reageert met het VO_2 . Indien de temperatuurstijging te snel plaats vindt, ontstaat er een stormachtige ontleding van het NaN_3 en vormt zich een natriumspiegel op de wand van de buizen van het hoogvacuum-apparaat. Nadat de temperatuur nog gedurende één uur op 500°C was gehouden werd de buis dichtgesmolten. De toegesmolten buis werd gedurende 12 dagen op 650°C verhit. Bepaling van het vanadiumgehalte gaf 55.5% V (theor. 56.6%V).

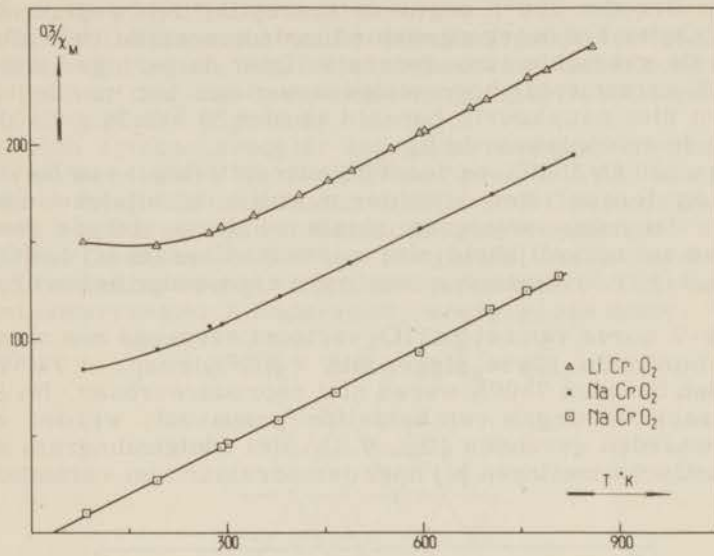
LiTiO_2 werd bereid uit Li_2TiO_3 , TiO_2 en titaanpoeder. Een mengsel van fijn titaanpoeder en TiO_2 (1 : 1) werd in een afgesloten vacuum kwarts buis 24 uur op 1000°C verhit. Het mengsel werd hierna gepoederd en opnieuw 24 uur op 1000°C verhit. Het verkregen mengsel werd samen met een equivalente hoeveelheid Li_2TiO_3 in een gesloten vacuum kwartsbuis gedurende 24 uur op 900°C verhit.

B. Kristallografische gegevens

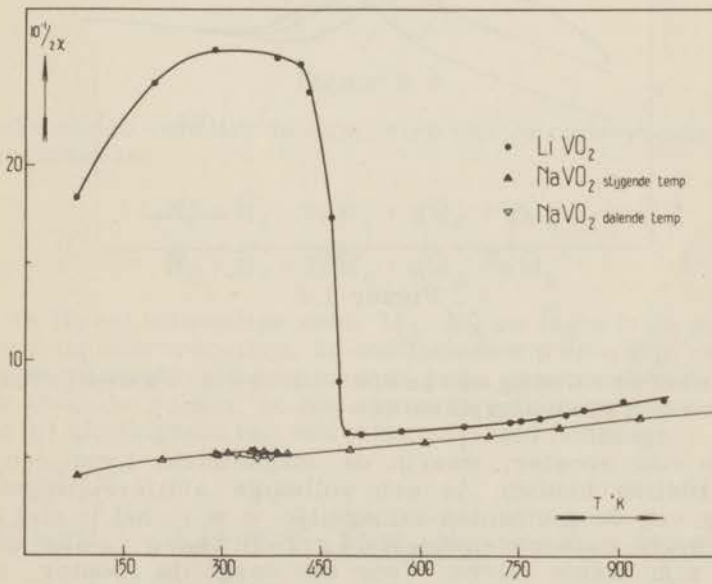
De verbinding LiTiO_2 heeft een keukenzoutstructuur. De Li- en Ti-ionen zijn statistisch verdeeld over de octaederholten van het zuurstofrooster. De roosterconstante is $a = 4.190 \pm 0,003$. Behalve voor NaVO_2 komen de celafmetingen van de verbindingen met hexagonale structuur overeen met de waarden welke door Rüdorff en Becker³⁶⁾ gegeven worden (tabel 6.2).

C. Magnetische gegevens

De susceptibiliteiten van de preparaten van LiCrO_2 en NaCrO_2 , welke bereid werden op 800°C , waren in geringe mate van de stroomsterkte afhankelijk. Dit effect was verdwenen na metingen boven 400°C . De preparaten, waarvan de susceptibiliteiten vermeld zijn in tabel 6.1, werden daarom eerst gedurende drie dagen in een afgesloten buisje van Pyrexglas op 450°C in vacuo verhit. De magnetische momenten van de chroomionen in NaCrS_2 , NaCrO_2 en LiCrO_2 resp. 3.78, 3.81 en $3.74\mu_B$ komen goed overeen met de spinonlywaarde $\mu = 3.87\mu_B$. NaCrS_2 volgt de Curie-Weiss wet over het gehele gebied, waarin metingen werden verricht. De afname van de susceptibiliteit van LiCrO_2 tussen 191 en 80°K zou erop kunnen wijzen dat bij 200°K een antiferromagnetisch Curie-



Figuur 6.1

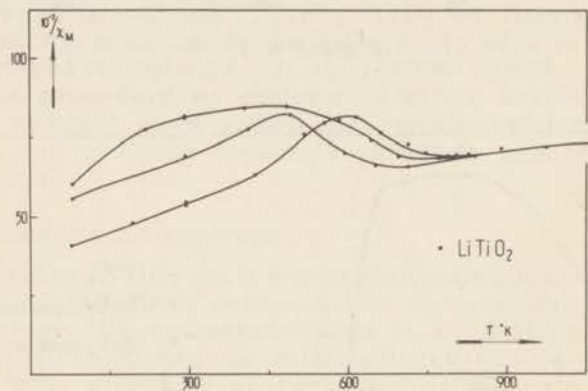


Figuur 6.2

punt ligt (fig. 6.1). De susceptibiliteit van LiVO_2 vertoont een verandering bij 450°K (fig. 6.2). Over een gebied van 60°K verandert de χ van 0.210×10^{-3} (433°K) tot 0.794×10^{-3} e.m.e. (491°K). Beneden 290°K begint de susceptibiliteit wederom toe te nemen. Onder het overgangsgebied is de susceptibiliteit afhankelijk van de gebruikte stroomsterkte. Door de geringe helling van de $1/\chi$ -T kromme bij hoge temperatuur kan het moment van de V^{3+} -ionen niet nauwkeurig bepaald worden. $\mu = 2.74 \pm 0.15\mu_B$ wat dicht bij de spinonlywaarde ligt.

Tussen 300 en 380°K vertoont de susceptibiliteit van NaVO_2 een geringe hysteresis. Het is echter mogelijk dat bij deze temperatuur een langzame overgang plaats vindt en dat de gevonden hysteresis in werkelijkheid niet optreedt. Evenals bij LiVO_2 vertoont de $1/\chi$ -T kromme een maximum even onder het overgangspunt.

De $1/\chi$ -T curve van het LiTiO_2 vertoont eveneens een maximum en een minimum. Deze liggen bij $\sim 500^\circ\text{K}$ resp. $\sim 720^\circ\text{K}$. De χ -waarden beneden 750°K waren niet reproduceerbaar. Na iedere nieuwe serie metingen van hetzelfde preparaat, werden steeds andere waarden gevonden (fig. 6.3). Het röntgendiagram was na de magnetische metingen bij hoge temperatuur niet veranderd.



Figuur 6.3

6.3. Antiferromagnetisme in een tweedimensionaal driehoeksrooster

In een vlak rooster, waarin de magnetische ionen een driehoeksverdeling hebben, is een volledige antiferromagnetische ordening van de momenten onmogelijk, d. w. z. het is niet mogelijk dat ieder moment tegengesteld gericht is t. o. v. alle momenten van zijn naaste burens. Voor een dergelijk rooster, waarin alleen negatieve wisselwerking tussen naaste burens optreedt, hebben Yafet en Kittel⁵¹⁾, uitgaande van de theorie van het moleculaire veld volgens Weiss, berekend welke configuratie der momenten minimale energie heeft. Dit is een verdeling waarbij ieder

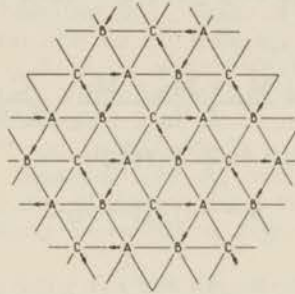
moment een hoek van 120° maakt met de momenten van zijn naaste burenen. Voor de verhouding tussen het antiferromagnetische Curiepunt T_c en het asymptotische Curiepunt θ vinden Yafet en Kittel $-\theta/T_c = 2$.

We hebben onderzocht welke waarden van de verhouding $-\theta/T_c$ mogelijk zijn, indien behalve wisselwerking tussen naaste burenen, op afstand a , ook negatieve wisselwerking optreedt tussen de burenen op afstand $a\sqrt{3}$ (fig. 6.4).

Een vlak driehoeksrooster kan onderverdeeld worden in drie gelijke onderroosters (A, B en C) met periode $a\sqrt{3}$. Ieder ion van rooster A heeft als naaste burenen 3 B- en 3 C-ionen. De daaropvolgende zes burenen zijn van hetzelfde onderrooster A.

Wanneer men het effect van interactie tussen beide soorten burenen in rekening brengt, wordt het moleculaire veld, dat een ion van het onderrooster A ondervindt, weergegeven door:

$$\vec{H}_A = \vec{H}_o - 2p\vec{M}_A - q\vec{M}_B - q\vec{M}_C \quad (6.1)$$



Figuur 6.4

Het moleculaire veld dat de momenten van de onderroosters B en C ondervinden is:

$$\vec{H}_B = \vec{H}_o - 2p\vec{M}_B - q\vec{M}_C - q\vec{M}_A \quad (6.2)$$

$$\vec{H}_C = \vec{H}_o - 2p\vec{M}_C - q\vec{M}_A - q\vec{M}_B \quad (6.3)$$

Hierin is \vec{H}_o het uitwendige veld, \vec{M}_A , \vec{M}_B en \vec{M}_C zijn de magnetisaties van de onderroosters, de coëfficiënten p en q zijn een maat voor de wisselwerking tussen naaste resp. daaropvolgende burenen. Bij het absolute nulpunt is het systeem volkomen geordend. De energie bij afwezigheid van een uitwendig veld bedraagt:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \sum \vec{H}_i \cdot \vec{M}_i \\ &= -\frac{1}{2} [-2p(M_A^2 + M_B^2 + M_C^2) - 2q(\vec{M}_A \cdot \vec{M}_B + \vec{M}_B \cdot \vec{M}_C + \vec{M}_A \cdot \vec{M}_C)] \\ &= M_A^2 3p + q(\cos\alpha + \cos\beta + \cos\gamma) \end{aligned}$$

α , β en γ zijn de hoeken tussen resp. M_B en M_C , M_A en M_C , M_A en M_B . Deze energie wordt minimaal indien $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$.

$$E = -3/2 M_A^2 \cdot (q - 2p) \quad (6.4)$$

De verdeling van de momenten bij het absolute nulpunt wordt gegeven in fig. 6.4.

Bepaling van θ :

Boven het Curiepunt wordt het gemiddelde moment van ieder onderrooster slechts bepaald door het uitwendige veld H_o . De magnetisatie is een lineaire functie $(CH_{\text{eff.}})/T$ van het effectieve veld. C is de Curieconstante. De gemiddelde magnetisaties van de onderroosters zijn dus:

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C}{3T} (H_o - 2pM_A - qM_B - qM_C) \\ M_B &= \frac{C}{3T} (H_o - 2pM_B - qM_C - qM_A) \\ M_C &= \frac{C}{3T} (H_o - 2pM_C - qM_A - qM_B) \end{aligned} \quad (6.5)$$

De susceptibiliteit is:

$$\chi = \frac{M_A + M_B + M_C}{H_o} = \frac{C}{T - \theta} \quad (6.6)$$

Uit de vergelijkingen 6.5 en 6.6 volgt:

$$\theta = -2/3(p + q)C \quad (6.7)$$

Bepaling T_c

Beneden de Curietemperatuur T_c , bezitten de onderroosters een gemiddeld magnetisch moment, zelfs wanneer het uitwendig veld nul is. Dit geldt niet voor de som der magnetisaties van de onderroosters. Deze magnetisatie van een onderrooster is onder het Curiepunt geen lineaire functie van het effectieve veld. In de buurt van het Curiepunt zijn de magnetisaties gering, zodat de lineaire vergelijkingen 6.5 gebruikt kunnen worden voor de berekening van T_c . De Curietemperatuur T_c wordt dus gevonden als oplossing voor de drie lineaire vergelijkingen 6.5 indien $H_o = 0$. De oplossingen zijn: $T_{c1} = T_{c2} = 1/3(q - 2p)C$, $T_{c3} = -2/3(p + q)C$. T_c is negatief en heeft dus geen fysische betekenis. De verhouding wordt:

$$\frac{-\theta}{T_c} = 2 \frac{p+q}{q-2p}$$

Indien er alleen wisselwerking is tussen naaste burens wordt $-\theta/T_c = 2$, zoals reeds door Yafet en Kittel werd berekend. Is er dus behalve wisselwerking tussen naaste burens ook negatieve wisselwerking tussen daaropvolgende burens, dan is $\frac{-\theta}{T_c} > 2$.

Het is mogelijk dat de negatieve wisselwerking tussen op één na naaste burens zo groot is dat een ordening in de onderroosters A, B en C onderling optreedt. In dat geval wordt ieder van de roosters A, B en C in drie roosters met periode $3a$ onderverdeeld.

Zo ontstaat een gecompliceerde samenstelling van de negen onderroosters.

Voor de verbindingen LiMeO_2 welke wij onderzocht hebben, is het uiterst onwaarschijnlijk, dat de wisselwerking tussen verre burenen zou overheersen (zie par. 6.4).

6.4. Discussie

De momenten van de chromieten LiCrO_2 , NaCrO_2 en NaCrS_2 komen goed overeen met de spinonly waarde voor Cr^{3+} -ionen. LiCrO_2 heeft, evenals de andere verbindingen, een kationenlagen structuur; de afstand tussen de chroomionen in de lagen is 2.88 \AA . De afstand tussen twee Cr^{3+} -ionen van verschillende lagen is 5.15 \AA , zodat het ook hier niet waarschijnlijk is dat er magnetische wisselwerking tussen de chroomionen van verschillende lagen is.

Directe Me-Me wisselwerking is volgens Slater en Neël⁵²⁾ afhankelijk van de verhouding d/δ , waarin δ de diameter van de 3d-schil van het metaalion is en d de afstand tussen deze ionen. Voor $d/\delta < \text{ongeveer } 1.5$ is de wisselwerking negatief; boven 1.5 wordt het teken positief. Volgens Neël is de Cr-Cr wisselwerking sterk negatief als de afstand 2.49 \AA bedraagt. De diameter der 3d-schil van het Cr^{3+} -ion in LiCrO_2 is niet te bepalen, maar zal kleiner zijn dan de waarde 1.82 \AA , welke Neël gebruikt voor chroommetaal, zodat de wisselwerking tussen de chroomionen, welke 2.88 \AA van elkaar verwijderd zijn, zwak negatief of zelfs positief kan zijn.

Indien de wisselwerking via het negatieve ion verloopt, is deze volgens het „superexchange” model van Anderson²¹⁾, behalve van de Cr-O afstanden, afhankelijk van de Cr-O-Cr hoek. De interactie is des te sterker naarmate de hoek stomper is. In LiCrO_2 is, - indien we een zuurstofparameter 0.260 aannemen -, de hoek Cr-O-Cr voor naaste burenen 94° ; de Cr-O afstanden zijn 1.98 \AA . Voor wisselwerking tussen daaropvolgende burenen is de hoek 129° , de Cr-O afstanden zijn 1.98 en 3.49 \AA . Aangezien een Cr-O afstand van 3.49 \AA aanzienlijk groter is dan de som der ionenstralen (2.04 \AA), zal de interactie tussen de electronenbanen van het chroom- en zuurstofion zeer klein zijn, zodat het waarschijnlijk is dat de wisselwerking tussen verre burenen, ondanks de gunstiger Cr-O-Cr hoek, klein is t. o. v. de wisselwerking tussen naaste burenen.

Voor LiCrO_2 is de verhouding tussen de asymptotische Curie-temperatuur Θ en de Curietemperatuur T_c : $-\Theta/T_c = 2.8$. Volgens de berekeningen van par. 6.3 kunnen we een waarde $-\Theta/T_c = 2.8$ verwachten, indien er, behalve negatieve wisselwerking tussen naaste burenen, ook nog negatieve maar zwakkere wisselwerking is tussen daaropvolgende chroomburenen. De verhouding tussen de wisselwerkings-coëfficiënten p en q zou dan $p/q = 0.1$ zijn.

Van NaCrO_2 zijn de metingen niet bij voldoende lage temperatuur bekend om het Curiepunt te kunnen bepalen.

Bij LiVO_2 is $-\Theta/T_c = 1.2$, indien we aannemen dat de sterke daling van de susceptibiliteit bij 400°K een antiferromagnetisch

Curiepunt aangeeft. Deze waarde $-\theta/T_c = 1.2$ zou alleen kunnen optreden, indien er tussen naaste burens en tussen daaropvolgende burens een wisselwerking van verschillend teken optreedt. De zeer sterke verandering van de susceptibiliteit in een klein temperatuur gebied, doet echter verwachten dat hier een overgang van kristalstructuur plaats vindt, waarbij een zeer sterke voorkeursrichting voor de magnetische momenten ontstaat. Voor het maximum in de $1/\chi$ -T kromme van LiVO_2 bij 300°K en voor de overgang met hysteresis van NaVO_2 weten wij geen verklaring. Röntgenopnamen bij hoge temperatuur zullen uit kunnen maken of er bij de overgangspunten een verandering van kristalstructuur, dan wel alleen een verandering van de celafmetingen optreedt.

Een minimum en maximum in de $1/\chi$ -T kromme, zoals dat bij LiVO_2 , NaVO_2 en LiTiO_2 optreedt, wordt ook gevonden bij TiCl_3 ⁵³); deze verbinding heeft een minimum bij 213°K en een maximum bij 130°K . De verbinding VO_2 , die V^{4+} -ionen, - isoelectronisch met Ti^{3+} -ionen - bevat, vertoont een sprongsgewijze verandering van de susceptibiliteit bij 70°C , zonder dat de structuur verandert ⁵⁴). De slechte reproduceerbaarheid van de χ -waarden van LiTiO_2 beneden 750°K kan het gevolg zijn van een verandering van de ordening op korte afstand tussen lithium en titaanionen in het kubische LiTiO_2 . Een röntgenopname, gemaakt na de metingen bij hoge temperatuur, toonde aan, dat er geen superstructuur in het keukenzoutrooster ontstaan was.

Van de onderzochte verbindingen LiMeO_2 en NaMeO_2 , welke magnetische ionen in een vlak driehoeksrooster bevatten, vertoont alleen LiCrO_2 een normaal antiferromagnetisme. Andere structuren, waar ionen in vlakke driehoeksverdeling liggen, terwijl de afstand tussen deze vlakken groot is t. o. v. de afstand der ionen in de vlakken, zijn o. a. het CdCl_2 - en CdJ_2 rooster. De overeenkomst tussen de structuren van LiCrO_2 en CdCl_2 is de volgende: beide structuren bestaan uit een kubische dichtste pakking van negatieve ionen. De helft der octaederholten is gevuld met Cr- of Cd-ionen en wel zó dat deze ionen in vlakken liggen waarin zij een driehoeksverdeling hebben. Bij LiCrO_2 zijn de overige octaederholten met Li-ionen bezet; in het CdCl_2 zijn deze holten leeg. Het CdJ_2 rooster heeft een hexagonale pakking der negatieve ionen.

De verbindingen NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 en MnCl_2 zijn isomorf met CdCl_2 . Van NiCl_2 , CoCl_2 en FeCl_2 wordt vermeld dat zij een antiferromagnetische Curiepunten hebben bij resp. 50 , 25 en 24°K ²¹). De asymptotische Curietemperatuur θ is echter voor deze verbindingen positief. Leech en Manuel ⁶¹) hebben met metingen van de verzadigingsmagnetisatie beneden het Curiepunt aangetoond dat deze verbindingen ferromagnetisch zijn, maar een zo grote anisotropie vertonen, dat de ferromagnetische gebieden onderling volledig antiparallel gemagnetiseerd zijn. Hierdoor daalt de susceptibiliteit bij afkoelen beneden het Curiepunt, indien tijdens de metingen een tamelijk kleine veldsterkte wordt gebruikt.

CrCl_2 heeft een negatieve $\theta = -149^\circ\text{K}$ en een antiferromagnetisch Curiepunt bij 40°K ⁵⁵), zodat $\theta/T_c = 3.5$.

VCl_2 vertoont geen afwijking van de Curie-Weiss wet tot 14°K . $\theta = -565$) TiCl_2 vertoont een sterke toename van de susceptibiliteit

bij lage temperatuur, maar heeft een negatieve asymptotische Curietemperatuur $\theta = -702^\circ\text{K}$ 55).

Resumerend kan opgemerkt worden dat er weinig verbindingen zijn waarbij magnetische ionen in vlakke driehoeksroosters aanleiding geven tot antiferromagnetisme. In het geval van LiCrO_2 en CrCl_2 is de verhouding θ/T_c van dien aard, dat verwacht kan worden dat er zowel tussen naaste burens als de daaropvolgende burens negatieve wisselwerking optreedt.

Beschouwen we tot slot alle verbindingen LiMeO_2 , $\text{Me} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ dan blijkt dat, wat structuur betreft LiTiO_2 en LiFeO_2 en in sterkere mate LiMnO_2 een afwijkende plaats in deze reeks verbindingen innemen. LiTiO_2 en LiFeO_2 hebben een keukenzoutstructuur met statistische verdeling der positieve ionen over de octaederholten van het zuurstofrooster.

Collongues 56) vermeldt twee tetragonale modificaties van LiFeO_2 , die door langdurig verhitten op 400°C of op 550°C ieder naast de kubische fase van LiFeO_2 ontstaan. De symmetrie van de positieve ionen zou voor de ene structuur dezelfde zijn als in chalcopyriet en voor de andere modificatie dezelfde als in het geordende CuAu . Uit de experimenten blijkt echter helemaal niet dat deze tetragonale modificaties inderdaad de samenstelling LiFeO_2 hebben.

LiMnO_2 heeft orthorhombische symmetrie (par. 5.2. b); de structuur is echter niet bekend. In hoofdstuk 4 wordt de afwijking van de structuur der manganieten t. o. v. overeenkomstige verbindingen (met spinelstructuur) van andere overgangselementen verklaard door de neiging van het Mn^{3+} -ion om de octaederholte, waarin het zich bevindt, te deformeren. De afwijkende positie, die de structuur van LiMnO_2 inneemt in de reeks verbindingen LiMeO_2 van overgangselementen der vierde periode, wordt zeer waarschijnlijk door hetzelfde effect veroorzaakt. Een dergelijk verschijnsel doet zich voor bij de trifluoriden van ionen der vierde periode. MnF_3 kan opgevat worden als een gedeformeerde VF_3 structuur 57); de Mn-F afstanden zijn 2.09, 1.91 en 1.79 Å. De verbindingen TiF_3 , CrF_3 , FeF_3 en CoF_3 zijn isomorf met VF_3 58).

Hoofdstuk 7

SLOTBESCHOUWING

Het doel van dit onderzoek was tweeledig:

- a. Het bepalen van de magnetische eigenschappen van enkele oxyden van overgangselementen der vierde periode. Deze zijn uitvoerig besproken in de hoofdstukken 3 t/m 6.
- b. Een beter inzicht te krijgen in de bindingstoestand van enkele oxyden. Hierbij werd uitgegaan van de theorie van Goodenough en Loeb, die de deformaties van mangaanspinellen verklaren door covalente dsp^2 -binding tussen Mn^{3+} - en zuurstofionen aan te nemen. Naar aanleiding hiervan hebben we verschillende verbindingen met spinelstructuur gemaakt, welke twee-, drie- en vierwaardig mangaan bevatten. Onderzocht werd welke verbindingen tetragonaal en welke kubisch zijn. Tevens hebben we gezocht naar andere verbindingen, die dezelfde verschijnselen zouden kunnen vertonen als Mn_3O_4 en $ZnMn_2O_4$, nl. een overgang bij hoge temperatuur van een modificatie, waarin de octaederholten van zuurstofionen, die de metaalionen bevatten, tetragonaal gedeformeerd zijn, naar een kristalvorm, waarin alle Me-O afstanden gelijk zijn. In hoofdstuk 3 is aangetoond, dat bij $NaNiO_2$ de overgang van monokliene naar hexagonale structuur door hetzelfde verschijnsel wordt veroorzaakt als de overgang van tetragonaal naar kubisch bij de verbindingen $ZnMn_2O_4$ en Mn_3O_4 .

Bij alle verbindingen, waarin zich ionen met gedeeltelijk gevulde 3d-schil in gedeformeerde zuurstof omringing bevinden, werd onderzocht of de deformatie in overeenstemming is met het beeld van covalente binding tussen metaal- en zuurstofionen. Tevens werd onderzocht of de tetragonale structuur en de eigenschappen van deze verbindingen beschreven kunnen worden met de zgn. kristalveld methode. Beide beschrijvingswijzen zullen we nog eens naast elkaar beschouwen.

Zoals in hoofdstuk 3 reeds is uiteengezet, worden de vijf d-banen van een ion, dat omgeven is door een octaeder van negatieve ladingen, gesplitst in een groep van drie (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) met lage energie (ϵ) en een groep van twee banen ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) met hogere energie (γ). Deze splitsing geldt in principe slechts voor 1 d-electron. Als benadering worden deze één electron niveau's algemeen toegepast voor ionen met meer d-electronen. We kunnen nu twee gevallen onderscheiden:

- a. De invloed van het kristalveld is groot t. o. v. de spin-baan interactie, maar niet groot genoeg om de Russel-Saunders koppeling te doorbreken, zodat de Hundregel zijn geldigheid behoudt.
- b. Het kristalveld is zo sterk dat de Russel-Saunders koppeling doorbroken wordt. In dit geval zijn de ϵ - en γ -niveau's als afzonderlijke electronen schillen te beschouwen²⁴). De electronen van het ion zullen eerst de ϵ -schil volledig opvullen voordat electronen de γ -schil bezetten.

Het verschil tussen de kristalveld methode en de beschrijving met covalente binding bestaat o. a. hierin, dat in de eerste beschrijving de banen $d(x^2-y^2)$ en dz^2 zo mogelijk onbezet zijn, omdat zij een te hoge energie hebben. Volgens de tweede methode zijn deze banen niet beschikbaar voor electronen van het metaalion, omdat zij gebruikt worden voor covalente binding met de omringende negatieve ionen. In dit laatste geval wordt een grotere interactie en dus sterkere binding met de zes zuurstofionen verkregen, indien $3d(x^2-y^2)$ en $3dz^2$ samen met $4s$ en $4p_x$, $4p_y$ en $4p_z$ zes zgn. d^2sp^3 -hybriden vormen.

Voor die ionen, waarbij zich één, twee of drie electronen van het metaalion in het γ -niveau bevinden, is het slechts mogelijk covalente binding te vormen met vier van de zes omringende anionen door vier zgn. dsp^2 -hybriden, die sterk uitgebreid zijn naar de hoekpunten van een vierkant. Voor een ion met 3γ -electronen (Cu^{2+}) is het noodzakelijk, dat een der $4p$ banen, welke niet in de covalente binding betrokken is, bezet is met één ongepaard electron¹⁰). Orgel en Dunitz²⁶) hebben erop gewezen, dat de aanwezigheid van een ongepaard $4p$ -electron bij tetragonale Cu^{2+} -complexen niet in overeenstemming is met de spectra en paramagnetische resonantie van deze verbindingen. Ook het uitgesproken verzet van tweewaardig koper tegen verdere oxydatie is met deze conceptie van een ongepaard $4p$ -electron in tegenspraak.

Een ion met een oneven aantal (1 of 3) γ -electronen en een geheel of half gevulde ϵ -schil heeft een doublet term als grondtoestand. We kunnen, aangezien $d(x^2-y^2)$ en dz^2 naar de negatieve ionen wijzen, dus een sterk Jahn en Teller effect verwachten (par. 3.3 c). De energie van het ion zal verlaagd worden, indien de octaeder in de z -richting wordt uitgerekt en in de x en y richting wordt ingedrukt. In het geval, dat er één γ -electron is, kan er een covalente binding gevormd worden met de vier negatieve ionen, die nu dichterbij zijn, waardoor de interactie met de $d(x^2-y^2)$ sp^2 -hybriden sterker is, zodat in het laatste geval covalente binding de Jahn en Teller deformatie kan versterken. Voor ionen in tetraederholten is het teken van de splitsing tegengesteld aan dat voor ionen in octaederholten. Het ϵ -niveau heeft dan de hoogste energie. Een Jahn en Teller deformatie kan dan verwacht worden voor ionen met één, twee, vier en vijf ϵ -electronen en half of geheel gevulde γ -schil in de grondtoestand.

In tabel 7.1 zijn de electronen-configuraties vermeld welke in tetraeder- en octaederholten aanleiding kunnen geven tot aanzienlijke deformatie van het rooster (Het Jahn en Teller effect voor ionen met één en twee electronen is zeer gering⁵⁹). De ionen, die in gedeformeerde zuurstof omringing voorkomen, zijn achter de verschillende electronen configuraties vermeld.

Octaeder		Tetraeder		
$\epsilon^3\gamma^1$;	Mn^{3+}	$\gamma^2\epsilon^1$	$\gamma^4\epsilon^2$	
$\epsilon^6\gamma^1$;	Ni^{3+}	$\gamma^2\epsilon^2$	$\gamma^4\epsilon^4$;	Ni^{2+}
$\epsilon^6\gamma^3$;	Cu^{2+}	$\gamma^4\epsilon^1$	$\gamma^4\epsilon^5$;	Cu^{2+}

Mn^{3+} en Cu^{2+} -ionen komen voor in octaederholten van verschillende verbindingen met Hausmannietstructuur. Indien slechts de

helft der octaederplaatsen met deze ionen bezet is, komen ook kubische structuren voor. De electronen toestand van de andere in het spinel aanwezige ionen zal mede bepalen of een verbinding tetragonaal of kubisch zal zijn. Aangezien onze beschouwingen hoofdzakelijk een kwalitatief karakter dragen, is uit de verdeling der verschillende ionen niet te voorspellen of een bepaald spinel al of niet tetragonaal gedeformeerd zal zijn.

NiCr_2O_4 en CuCr_2O_4 zijn de enige voorbeelden van spinellen, waarvan de deformatie het gevolg zou kunnen zijn van een Jahn en Teller effect van ionen in tetraederomringing.

Cr^{3+} en Mn^{3+} -ionen zouden in tetraeders de configuraties $\gamma^2\epsilon^1$ resp. $\gamma^2\epsilon^2$ hebben. Spinellen met Cr^{3+} of Mn^{3+} -ionen op de tetraederplaats zijn niet bekend. In de tetraederholte zouden de configuraties $\gamma^4\epsilon^1$ en $\gamma^4\epsilon^2$ alleen kunnen optreden als het electricisch veld sterk genoeg is om de Hundregel te doorbreken. Het is niet waarschijnlijk, dat dit kan optreden, aangezien het energie verschil in de splitsing in ϵ en γ slechts $-4/9$ maal de overeenkomstige splitsing in octaederholten van gelijke grootte bedraagt ²⁷).

Van de onderzochte verbindingen $\text{Na}(\text{Li})\text{MeO}_2$ hebben LiMnO_2 en NaNiO_2 een afwijkende structuur. Bij NaNiO_2 kan het optreden van de monokliene modificatie verklaard worden door stabilisatie van het Ni^{3+} -ion ($\epsilon^6\gamma^1$) in gedeformeerde octaederholten. Vermoed wordt, dat de afwijkende structuur van LiMnO_2 veroorzaakt wordt door een dergelijk effect van het Mn^{3+} -ion ($\epsilon^3\gamma^1$) in zes omringing van zuurstof.

Tenslotte dient opgemerkt te worden, dat het merkwaardige verloop van de $1/\chi$ -T kromme van LiVO_2 , NaVO_2 en LiTiO_2 ook gevonden wordt bij de verbindingen VO_2 , TiCl_3 en TiCl_2 . Het lijkt daarom niet waarschijnlijk, dat deze verschijnselen door de kristalstructuur bepaald worden. De oorzaak moet gezocht worden in het feit dat al deze verbindingen ionen met één of twee d-electronen bevatten.

SUMMARY

The present investigation was undertaken in order to acquire a better insight into the peculiar deformations of some oxide complexes in particular spinels. According to Goodenough and Loeb ⁹⁾ the tetragonal deformation of spinels containing Mn^{3+} - or Cu^{2+} -ions is due to the formation of four bonds by dsp^2 -hybridisation, leading to tetragonal MnO_6 or CuO_6 groups.

In order to test this theory a number of new spinels was prepared. The deformation, predicted by Goodenough and Loeb was observed in all spinels, in which all octahedral interstices are occupied by Mn^{3+} -ions. However, when part of these positions are occupied by other ions, the deformation was observed in some cases ($ZnCrMnO_4$, $MnCrMnO_4$), but was absent in others ($GaNiMnO_4$, $GaCoMnO_4$, $GaMgMnO_4$). The degree of deformation turned out to depend on the other positive ions present. When the tetrahedron positions are occupied by Zn^{2+} -ions that show a strong tendency to form covalent bonds, electrons are withdrawn from the oxygen ions and the strength of the Mn^{3+} -O bonds is reduced, as is evident from a decrease in the actual ratio c/a in the system $MgMn_2O_4$ - $ZnMn_2O_4$. A similar deformation is to be expected for other compounds that contain positive ions with 4, 8 and 9 d-electrons in octahedral positions.

Compounds $A^+B^{3+}O_2$, in which A^+ is one of the smaller alkali-ions- Li^+ or Na^+ - and B^{3+} is an ion with an incomplete 3d-shell, usually have a structure that may be derived from a MgO lattice by the substitution: $2 Mg^{2+} \rightarrow A^+ + B^{3+}$. If the A and B-ions are distributed at random, the structure remains cubic. If there is ordering a hexagonal structure is formed, in which both A and B ions are in the centre of almost regular octahedral groups. Deformation of the octahedra would result in structures with orthorhombic or monoclinic symmetry. Usually, this deformation is so small that the structures can still be described as pseudo hexagonal or pseudo cubic. There is, however, a much more drastic change in $LiMnO_2$; although the positions of the ions in the orthorhombic structure of this compound are not yet known, it seems to be very likely that this structure is the analogue of the tetragonal Mn^{3+} -spinel.

There are, however, a number of deformations that cannot be explained by the Goodenough and Loeb theory. According to this theory a deformation cannot be expected if octahedral interstices are occupied by Cr^{3+} -ions. Deformations to tetragonal structures therefore have not been observed in chromites, with the exception of $NiCr_2O_4$ and $CuCr_2O_4$. Since there is no doubt, that the Cr^{3+} -ions in these compounds occupy the octahedral positions, the deformation must be due to the Ni^{2+} - and Cu^{2+} -ions in tetrahedral positions. A deformation of tetrahedral groups cannot be explained by the Goodenough and Loeb theory.

A completely different explanation of the deformation of the

Cu^{2+} spinels and other Cu^{2+} compounds has been given by Orgel⁴⁷), based on the so called Jahn and Teller effect. According to this idea, the deformation is due to the crystal field, that causes a splitting of the d-levels into two groups, i. e. one (ϵ) of three orbitals d_{xy} , d_{yz} and d_{xz} and the other (γ) of two, $d(x^2-y^2)$ and d_{z^2} . Deformation will occur if the high energy orbitals, which do not fit well into the available interstices, are partly occupied by electrons. Deformation of octahedra is to be expected if they are occupied by ions with 4 or 9 electrons, or by ions with 7 electrons, if the crystal field is strong enough to force the electrons into a $\epsilon^6\gamma^1$ configuration. Deformation of tetrahedral groups will occur if they are occupied by ions with 1, 2, 4 or 5 ϵ -electrons. The Jahn and Teller effect satisfactorily explains the deformations observed in NiCr_2O_4 and CuCr_2O_4 , and predicts deformations in other types of compounds too. In the alkali compounds of the type ABO_2 in which B is one of the ions of the series from Ti^{3+} to Ni^{3+} , indications of the expected deformations were found in the Ni^{3+} - and Mn^{3+} -compounds only, which is in complete agreement with the Jahn and Teller mechanism.

NaNiO_2 occurs in two allotropic forms. The form, stable at lower temperature, is monoclinic; the NiO_6 groups have tetragonal symmetry. From measurements of the magnetic susceptibility it can be deduced, that the ion is in a $\epsilon^6\gamma^1$ state. In the high temperature modification all Ni-O distances are equal; the transition shows thermal hystereses of the same type as observed in the transition of tetragonal into cubic Mn_3O_4 .

With Co^{3+} or Fe^{3+} ions no deformations have been observed. The Co^{3+} -ion in LiCoO_2 behaves exactly as in the cobaltic spinels. The magnetic moment is zero, but there is a temperature independent paramagnetism of the same magnitude as in ZnCo_2O_4 ¹⁷). At about 800°C the increasing susceptibility seems to indicate a transition into a paramagnetic state. It was mentioned earlier that the anomalous crystal structure of LiMnO_2 must probably be ascribed to a tetragonal deformation of the MnO_6 octahedra. At high temperatures the magnetic moment of the Mn^{3+} -ion equals the normal spinonly value for the trivalent ion. LiMnO_2 is antiferromagnetic with a Curie temperature of $\sim 300^\circ\text{K}$. The compounds LiCrO_2 and NaCrO_2 have an undeformed hexagonal structure; the magnetic moment in both compounds has the spinonly value for a trivalent ion. LiCrO_2 is antiferromagnetic; the Curie point T_c and the asymptotic Curie temperature are in ratio 1 : 2.8. From this value it was concluded that the antiferromagnetic interaction is mainly due to nearest neighbour interaction; that between next-to-nearest neighbours being much smaller.

LiVO_2 and NaVO_2 are hexagonal, LiTiO_2 is cubic, with random distribution of the cations. The vanadium compounds and LiTiO_2 all show a very unusual magnetic behaviour at lower temperatures. For LiVO_2 $1/\chi$ -T curve shows a sharp minimum at $\sim 450^\circ\text{K}$, followed by a maximum at $\sim 290^\circ\text{K}$. The extrema are less pronounced in the Na^+ -compound. It is very probable that the behaviour of LiTiO_2 is essentially the same as that of LiVO_2 . Accurate measurements, however, could not be performed, as the susceptibility changed during the measurements, and a final equilib-

rium state could not be observed. It is very remarkable that a similar behaviour has been observed for the compounds VO_2 , TiCl_3 and $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$. This anomalous behaviour seems to be independent of both the crystal structure and the properties of the ions surrounding the metal ion and it is therefore suggested that the anomalous susceptibility at lower temperatures is a property of the ion itself and must be connected with the fact that all ions in question have either one single or two d-electrons.

LITERATUUR

- 1) G. Aminoff, Z. Krist. 64, 475 (1926).
- 2) B. Mason, Amer. Min. 32, 426 (1947).
- 3) H. W. Joustra, Leiden, niet gepubliceerde gegevens Na_2WO_4 .
- 4) E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 295, 321, 403 (1954).
- 5) E. J. W. Verwey, P. B. Braun, E. W. Gorter, F. C. Romeyn en J. H. van Santen, Z. Physik. Chem. 198, 6 (1951).
- 6) H. F. MacMurdie, B. H. Sullivan, F. A. Maurer, J. Research Nat. Bur. St. 45, 35 (1950).
- 7) W. Klemm, Z. Anorg. Chem. 244, 377 (1940); 246, 347 (1941); 250, 223 (1942).
- 8) F. C. Romeyn, Philips Res. Rep. 8, 304 (1953).
- 9) J. B. Goodenough, A. L. Loeb, Phys. Rev. 98, 391 (1955).
- 10) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond.
- 11) P. Cossee, Rec. Trav. Chim. 75, 1089 (1956).
- 12) J. J. Scheer, Academisch Proefschrift Leiden, 1955.
- 13) F. Bertraut, J. Phys. Radium 12, 252 (1951).
- 14) N. Elliot, J. Chem. Phys. 22, 1924 (1954).
- 15) K. Wahl en W. Klemm, Z. Anorg. Chem. 270, 69 (1952).
- 16) L. D. Dyer, B. S. Borie Jr., G. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 76, 1499 (1954).
- 17) P. Cossee, Academisch Proefschrift Leiden, 1956.
- 18) J. Volger, F. W. de Vrijer en C. J. Gorter, Physica 13, 621 (1947).
- 19) L. C. Jackson, Trans. Roy. Soc. (London) A, 224, 1, (1924).
- 20) A. E. van Arkel, U. Spitsbergen en R. D. Heyding, Can. J. Chem. 33, 446 (1955).
- 21) P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350, 705 (1950).
- 22) H. A. Bethe, Ann. Physik 3, 133 (1929).
- 23) J. H. van Santen en J. S. van Wieringen, Rec. Trav. Chim. 71, 421 (1952).
- 24) J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 3, 807 (1935).
- 25) H. A. Jahn en E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) A, 161, 220 (1937).
- 26) L. E. Orgel en J. D. Dunitz, Nature 179, 462 (1957).
- 27) J. Bjerrum, C. J. Ballhausen en C. Klixbüll Jørgensen, Acta Chem. Scand. 8, 1275 (1954).
- 28) C. Klixbüll Jørgensen, Acta Chem. Scand. 8, 1502 (1954).
- 29) L. E. Orgel, J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955).
- 30) T. E. Moore, M. Ellis en P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. 72, 856 (1950).
- 31) E. V. Kurlina, V. G. Prokhvatilov en I. T. Sheftel, Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R., 86, 305 (1952).
- 32) I. Aoki, J. Coll. Arts and Sci. Chiba Univ. 1, 150 (1954).
- 33) F. Bertraut, Compt. rend. 239, 504 (1954).
- 34) F. K. Lotgering, Philips Res. Rep. 11, 190 (1956).
- 35) C. J. Gorter, Phys. Rev. 42, 437 (1932).
- 36) W. Rüdorff en H. Becker, Z. Naturforsch. 96, 613 (1954).

- 37) J. W. Boon, C. H. MacGillavry, *Rec. Trav. Chim.* 61, 910 (1942).
- 38) W. Rüdorff, K. Stegemann, *Z. Anorg. Chem.* 251, 376 (1943).
- 39) W. D. Johnston en R. R. Heikes, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3255 (1956).
- 40) G. Lang, *Z. Anorg. Chem.* 276, 77 (1954).
- 41) J. J. Scheer, A. E. van Arkel en R. D. Heyding, *Can. J. Chem.* 33, 683 (1955).
- 42) R. Scholder en W. Klemm, *Angew. Chem.* 66, 461 (1954).
- 43) G. H. Jonker, J. H. van Santen, *Physica* 19, 120 (1953).
- 44) L. Kernahan en M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1978 (1955).
- 45) R. W. Asmussen, *Dissertatie Kopenhagen*, 1944.
- 46) E. Rosenbohm, *Z. Physik. Chem.* 93, 693 (1919).
- 47) L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1952, 4756.
- 48) Tanabe en Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 753, 766 (1954).
- 49) C. Klixbüll Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 8, 1502 (1954).
- 50) J. S. Griffith en L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* 53, 601 (1957).
- 51) Y. Yafet en C. Kittel, *Phys. Rev.* 87, 290 (1952).
- 52) L. Neël, *Ann. Phys.* [11] 5, 232 (1936).
- 53) W. Klemm en E. Krose, *Z. Anorg. Chem.* 253, 209 (1947).
- 54) W. Klemm en E. Hoschek, *Z. Anorg. Chem.* 226, 359 (1936).
- 55) C. Starr, F. Bitter en A. R. Kaufmann, *Phys. Rev.* 58, 977 (1940).
- 56) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 261.
- 57) M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. S. Nyholm, *Nature*, 179, 212 (1957).
- 58) M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock en G. J. Westland, *Acta Cryst.*, 10, 63 (1957).
- 59) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 7, 472 (1939).
- 60) D. J. W. IJdo, private communication.
- 61) J. W. Leech en A. J. Manuel, *Proc. Roy. Soc.* 69, 221 (1956).

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

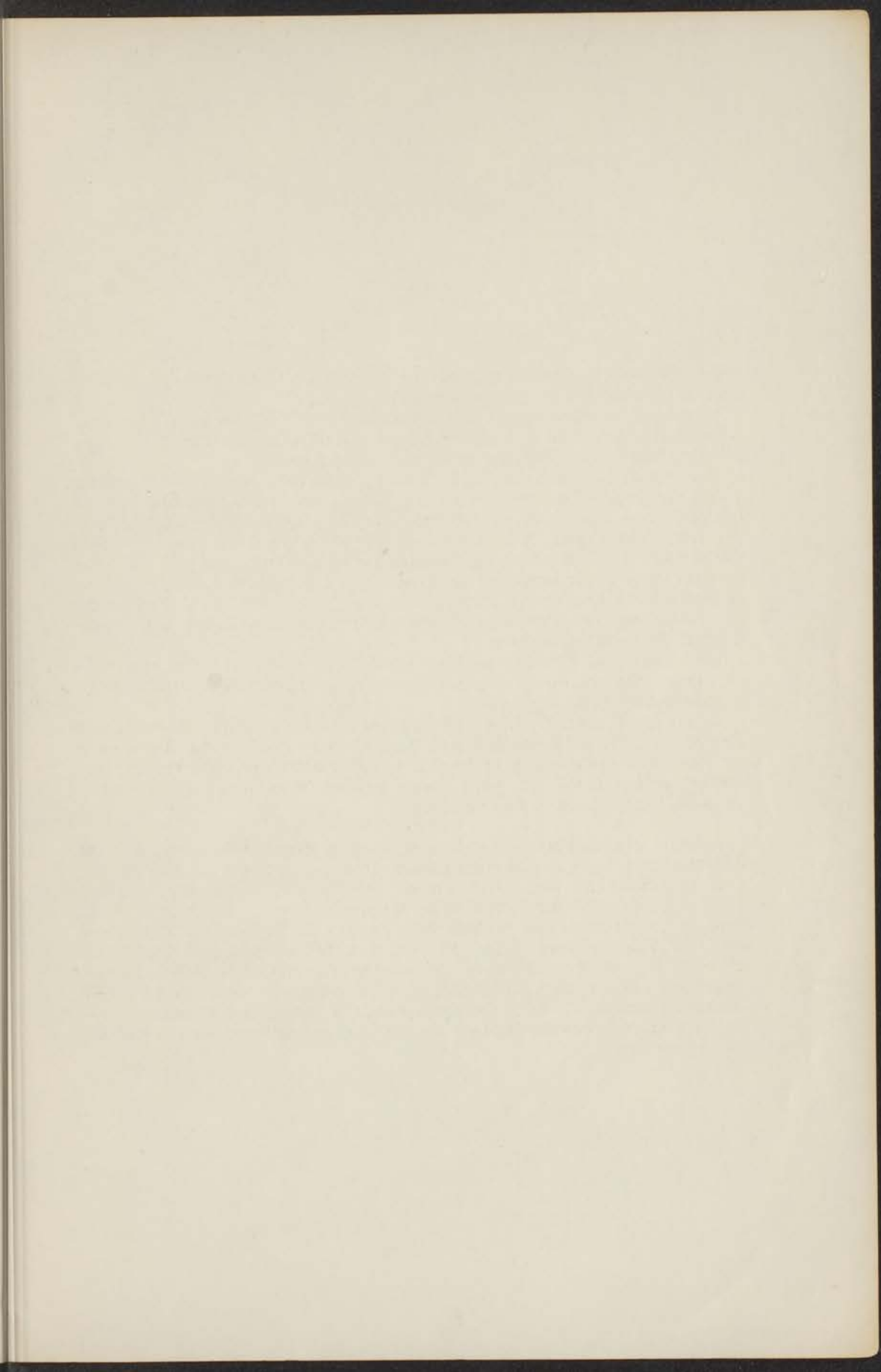
Nadat ik in mei 1947 het eindexamen HBS-B aan het Vrijzinnig Christelijk Lyceum te Scheveningen had afgelegd, begon ik in september van datzelfde jaar mijn studie te Leiden.

Het candidaatsexamen scheikunde, letter F, werd in december 1951 afgelegd. De verdere studie geschiedde onder leiding van de hoogleraren Dr. A.E. van Arkel, Dr. E. Niggli en Dr. L.J. Oosterhoff. Met ingang van 1 september 1952 werd ik als assistent verbonden aan de afdeling Anorganische Chemie van het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie te Leiden. In december 1954 kon onder leiding van Professor Dr. A.E. van Arkel een begin worden gemaakt met het onderzoek, waarvan dit proefschrift de resultaten bevat.

Het doctoraal examen met hoofdvak anorganische scheikunde en bijvakken theoretische organische chemie en kristallografie werd in november 1955 afgelegd.

1 juli 1956 trad ik in dienst bij het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampen fabrieken te Eindhoven. De directie van deze maatschappij ben ik zeer erkentelijk voor de mij geboden gelegenheid de voor mijn promotie noodzakelijke werkzaamheden te Leiden te voltooien.

Allen, die hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit proefschrift, ben ik zeer dankbaar; in het bijzonder de Heren Dr. J.H. van Santen, Dr. G.H. Jonker en Dr. E.W. Gorter, die mij vele waardevolle adviezen hebben gegeven over de interpretatie van de experimentele resultaten. Voorts de Heren Dr. P. Cossee en H.W. Kouwenhoven, die mij hielpen bij het practisch gedeelte en met wie ik waardevolle discussies voerde over de resultaten daarvan, tevens Mejuffrouw H. M. E. de Jonge en de Heren P. S. R. Radhakishun en C. A. G. Oedayrajsingh Varma, die enkele preparaten hebben vervaardigd en tot slot het gehele personeel van het laboratorium.



The first section of the report is devoted to a general survey of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the various projects undertaken, and a summary of the results obtained. The report concludes with a list of the names of the persons who have assisted in the work.

The second section of the report is devoted to a detailed account of the various projects undertaken. It is followed by a summary of the results obtained. The report concludes with a list of the names of the persons who have assisted in the work.

The third section of the report is devoted to a detailed account of the various projects undertaken. It is followed by a summary of the results obtained. The report concludes with a list of the names of the persons who have assisted in the work.

The fourth section of the report is devoted to a detailed account of the various projects undertaken. It is followed by a summary of the results obtained. The report concludes with a list of the names of the persons who have assisted in the work.

STELLINGEN

1. De door Burr voorgestelde transition-state, ter verklaring van 1-2 arylverhuizingen als gevolg van electronendeficientie in atoom 2, is onwaarschijnlijk.
J. G. Burr, *Chemistry and Industry* 1956, 798.
2. De bewering van Perakis, Wucher en Karantassis, dat de cobaltionen in $K_2Co(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ in twee-, drie- en vierwaardige toestand voorkomen, is onjuist.
N. Perakis, J. Wucher en T. Karantassis, *Comptes Rendus* 238, 475 (1954).
3. De thans beschikbare gegevens duiden erop, dat in *Periplaneta americana* L. vergiftiging na contact met D. D. T. gepaard gaat met remming van de cholinesterase.
D. Stegwee, *Biochem. Biophys. Acta* 8, 187 (1952).
4. De experimentele omstandigheden van de onderzoeken van Kirson over de katalytische werking van verschillende amine-complexen van cupri-ionen op de ontleding van waterstofperoxyde, waren zodanig, dat een andere dan de gegeven interpretatie van de meetresultaten mogelijk is.
B. Kirson, *Bull. soc. chim. France* 1956, 1793.
5. De verklaring, die Orgel geeft voor het langgolvlige absorptie-maximum van organische nitroso-verbindingen, verdient de voorkeur boven de verklaring, gegeven door Lewis en Kasha.
L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1953, 1276.
G. N. Lewis en M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 994 (1945)
66, 2100 (1944)
6. De nauwkeurigheid van de metingen van Wansink van de viscositeit van vloeibare 3He - 4He mengsels boven het lambda-punt kan aanzienlijk verbeterd worden door wijziging in de apparatuur.
D. H. N. Wansink, *Academisch Proefschrift Leiden* 1957.
7. Het is gewenst, dat in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde een candidaatsexamen met hoofdvak scheikunde wordt ingesteld, waarvoor meer toegepaste wiskunde wordt vereist dan thans voor de examens met letter E en F.
8. Bij de berekening van de electronen-polariseerbaarheid van moleculen uit optische gegevens verdient het aanbeveling uit te gaan van absolute brekingsindices.

9. Het is niet waarschijnlijk dat de door Cossee voorgestelde gedeeltelijke omkering van synthetische $MgAl_2O_4$ voorkomt in het mineraal spinel.

P. Cossee, Academisch Proefschrift, Leiden 1956.

10. Uit de verschijnselen, die Kolisko heeft waargenomen tijdens conjunctie of oppositie van Saturnus met andere hemellichamen van „ons” zonnestelsel, mag niet geconcludeerd worden, dat er een specifieke invloed uitgaat van genoemde planeet op het gedrag van loodionen in oplossing.

L. Kolisko, Sternenwirken in Erdenstoffen; Saturn und Blei, 1952.

