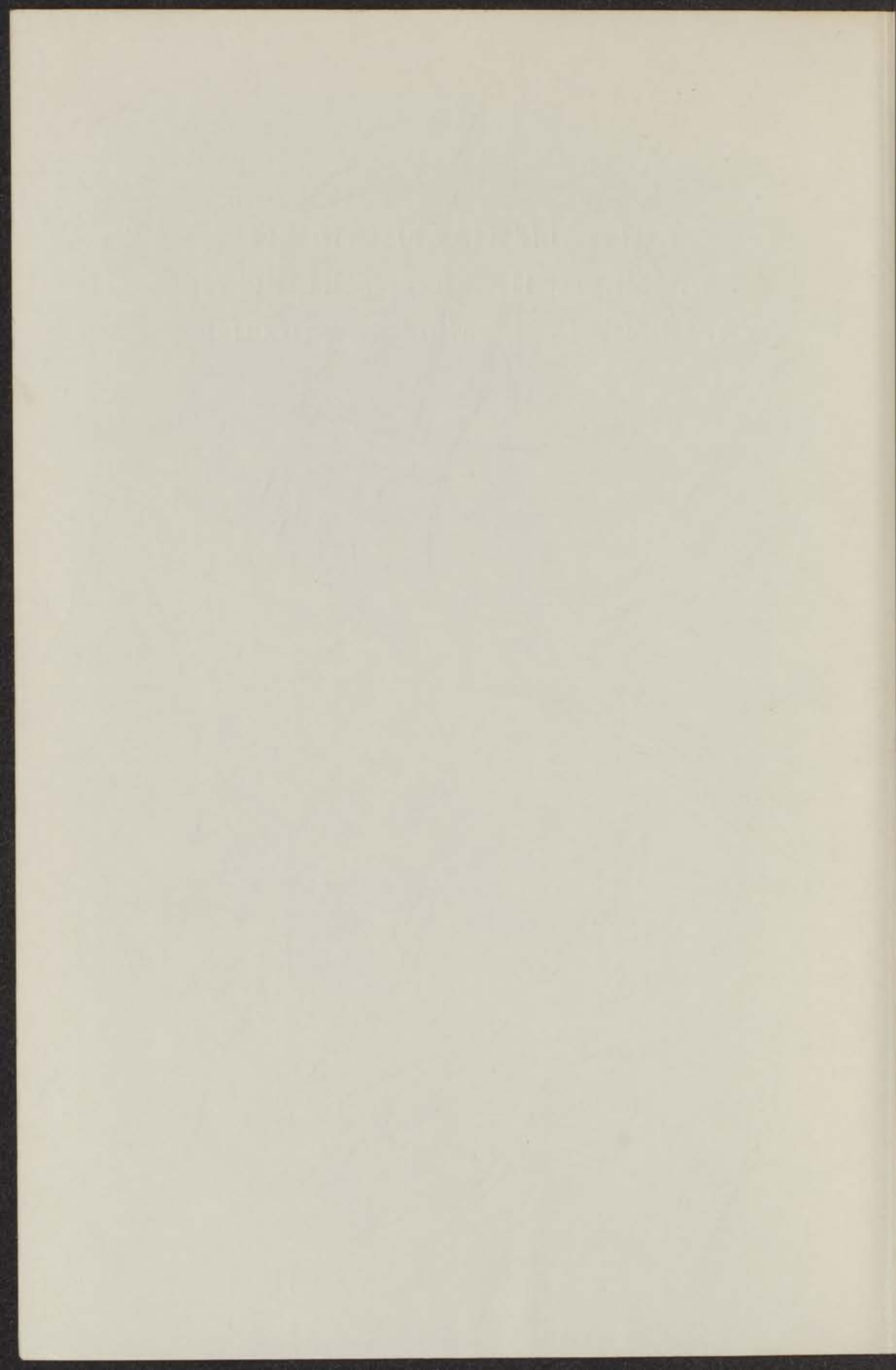


KRISTALLOGRAFISCHE EN
MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENKELE COMPLEXE SULFIDEN

K. KOERTS



KRISTALLOGRAFISCHE EN
MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN ENKELE COMPLEXE SULFIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS Dr. J. DANKMEIJER, HOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEN OVERSTAAN
VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 29 SEPTEMBER 1965 TE 16.00 UUR

DOOR

KEES KOERTS
GEBOREN TE ALKMAAR IN 1938

KRISTALLOGRAFISCHE EN
MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN BINKELE COMPLEXE SULFIDEN

ROBERT NIJHUIS
DE VERBODEN VAN DE GELAD VAN FORTUNE IN
DE VERBODEN IN NATUURWETENSCHEPEN VAN DE
NEDERLANDSE UNIVERSITEIT IN LEIDEN DE GELAD VAN DE
RECHTER VERBODEN DE VERBODEN HONORARIA
IN DE VERBODEN DE VERBODEN VAN DE GELAD
VAN DE VERBODEN DE VERBODEN DE VERBODEN
DE VERBODEN DE VERBODEN DE VERBODEN

Promotor: Prof. Dr. E. W. Gorter

ROBERT NIJHUIS

DE VERBODEN DE VERBODEN DE VERBODEN

DE VERBODEN DE VERBODEN DE VERBODEN

INHOUD

	Pag.
HOOFDSTUK I INLEIDING	7
HOOFDSTUK II EXPERIMENTEN	11
HOOFDSTUK III FINALE OEFENINGEN	17
Tweede Deel	17
1. Het systeem Ni-Zn	17
2. Het systeem Ni-Sn	24
3. Het systeem Ni-Mn	27
4. Het systeem Ni-Fe	30
HOOFDSTUK IV VERVOLGTOESTELLEN	30
Derde Deel	30
1. Het systeem Fe-Cr	32
2. Het systeem Fe-Ni	35
3. Het systeem Fe-Co	37
4. Het systeem Fe-Mn	40
5. Het systeem Fe-Si	41
6. Het systeem Fe-Al	42
Afwijking	45
<i>Aan de nagedachtenis van mijn vader</i>	
HOOFDSTUK V TOEGEFUGDE METALLEN	45
<i>Aan mijn moeder</i>	
De afwijking van Cu	46
Het reductieproces van Fe	48
TOEGEFUGDE METALLEN	50

Professor Prof. Dr. E. F. Carter

I N H O U D

blz.

HOOFDSTUK I	INLEIDING	7
HOOFDSTUK II	EXPERIMENTEN	11
HOOFDSTUK III	BINAIRE SULFIDEN	13
	Inleiding	13
	1. Het systeem MS-ZnS	13
	2. Het systeem MS-MgS	24
	3. Het systeem MS-MnS	27
	4. Het systeem MS-MO	28
HOOFDSTUK IV	ZWAVELSPINELLEN	30
	Inleiding	30
	1. Het systeem FeCr_2S_4 - CrFe_2S_4	32
	2. Het systeem FeRh_2S_4 - RhFe_2S_4	35
	3. Het systeem CoRh_2S_4 - RhCo_2S_4	37
	4. Het systeem NiRh_2S_4 - RhNi_2S_4	40
	5. Het systeem CoRh_2S_4 - CoFeRhS_4	41
	6. Het systeem NiRh_2S_4 - NiFeRhS_4	43
	Appendix	46
HOOFDSTUK V	COMPLEXEN MET NbS_2	48
	De structuur van $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$	48
	Het reflectiespectrum van NbS_2	48
SUMMARY		55

10

11

SECTION 1 (TITLE)

12

SECTION 2 (TITLE)

13

SECTION 3 (TITLE)

14

Section

15

1. The system will be

16

2. The system will be

17

3. The system will be

18

4. The system will be

19

SECTION 4 (TITLE)

20

Section

21

1. The system will be

22

2. The system will be

23

3. The system will be

24

4. The system will be

25

5. The system will be

26

Section

27

SECTION 5 (TITLE)

28

The system will be

29

The system will be

30

Page

HOOFDSTUK I

INLEIDING

In de anorganische chemie is de theorie van de ionogene binding zeer nuttig gebleken. Het is daarmee mogelijk de veelheid van kristalstructuren die voorkomen, globaal te ordenen zoals uitvoerig door Van Arkel¹⁾ in zijn boek Moleculen en Kristallen beschreven wordt. Volgens deze theorie kan men het kristalrooster opgebouwd denken uit harde, geladen bollen, waartussen alleen Coulombkrachten optreden. Welke structuur voorkomt zal afhangen van lading en straal van de deeltjes. Het optreden van ionogene binding is afhankelijk van het gemak waarmee positieve en negatieve ionen gevormd worden. Aangezien de alkalimetalen gemakkelijk elektronen afstaan en de halogenen gemakkelijk elektronen opnemen zullen de alkalihalogeniden het meest met deze theorie overeenkomen.

Aan de andere kant is het duidelijk dat bij verbindingen van identieke atomen niet gesproken kan worden van verschil in lading tussen beide atomen. In het waterstofmolecule komen beide atomen juist één elektron te kort en er kan nu een covalente binding optreden. Volgens Langmuir²⁾ ontstaat een covalente binding door "equal sharing" van twee elektronen tussen de beide atomen. Dit type binding is echter alleen quantummechanisch te begrijpen.

Ook in bijvoorbeeld de ZnS structuur waar ieder atoom tetraëdrisch omringd is, kan men van covalente binding tussen zink en zwavel spreken, waarbij dan het aantal elektronen per atoom vier bedraagt. Men kan deze binding echter ook ionoogen opvatten, hoewel het dan merkwaardig is dat Zn^{2+} de viercoördinatie aanneemt, terwijl magnesium in MgS de zescoördinatie bezit en Mg^{2+} een kleinere straal heeft dan Zn^{2+} .

In bijna alle verbindingen zal men niet van een zuiver ionogene of covalente binding kunnen spreken en zal een betere beschrijving verkregen kunnen worden met behulp van een hybride van beide bindingen. Dit is door Mueller en Eyring³⁾ gedaan voor het geval van het H_2 - en HF-molecule. Zij maakten gebruik van "semilocalized" golf functies van de vorm:

$$\psi = \{\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)\} + \alpha\{\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)\}$$

waarin de ϕ 's de atoomgolffuncties zijn en α een parameter is. De eerste term is de Heitler-London benadering⁴⁾ voor de covalente toestand, de tweede term beschrijft het ionogene gedeelte terwijl α de verhouding tussen de beide aangeeft. Indien $\alpha = 1$ krijgt men de golffunctie die in de L. C. A. O. benadering⁵⁾ gebruikt wordt.

Waar grote afwijkingen van het ionogene model te verwachten zijn, zoals bij de metalen, maakt men gebruik van de M.O. methode. Bij de beschrijving van verbindingen van overgangsmetalen wordt het ionogene model als uitgangspunt genomen; de d-elektronen zijn gelokaliseerd op het metaalatom waarbij aangenomen wordt dat de liganden puntladingen zijn (dit model is reeds in 1929 door Bethe⁶⁾ ontwikkeld). Zoals echter door N.M.R. spectra bevestigd wordt⁷⁾ zijn in werkelijkheid de elektronen gedelokaliseerd in de richting van de liganden. Van Vleck⁸⁾ is de eerste geweest die in 1935 de M.O. theorie hierop heeft toegepast; men duidt deze meestal aan als de ligandenveldtheorie⁹⁾. Sugano en Shulman¹⁰⁾ hebben als eersten getracht de kristalveldopsplitsing voor Ni^{2+} in $KNiF_3$ te berekenen zonder gebruik te maken van experimentele parameters. Zij verkregen een redelijke overeenstemming met het experiment; hun methode wordt echter door Watson en Freeman¹¹⁾ bekritiseerd. Aangezien quantummechanische berekeningen zeer moeilijk zijn, ook in die verbindingen waarin nog geïsoleerde groepen van positieve ionen zoals bijvoorbeeld in $CsReCl_4$ ¹²⁾ voorkomen, zal als uitgangspunt voor de beschouwingen het ionogene bindingsmodel gebruikt worden.

Om afwijkingen van een op grond van een ionogeen bindingsmodel te verwachten structuur te verklaren worden verfijningen op het model ingevoerd. (Een overzicht van de invloed van polarisatie en kation-kation binding speciaal met betrekking tot de AX-verbindingen van de nevenreeks-elementen is te vinden in het proefschrift van Mej. van den Berg¹³⁾).

Wij hebben een aantal sulfiden met de samenstelling AB_2S_4 gemaakt en die met de overeenkomstige oxiden vergeleken. Als vergelijkingsobject is de spinelstructuur (AB_2S_4) gekozen omdat dit de enige structuur is waarvan zowel oxiden als sulfiden bekend

zijn. Van de perowskietstructuur (ABX_3), de andere structuur waarin vele oxiden kristalliseren zijn geen vertegenwoordigers onder de sulfiden bekend. Van de verbindingen $BaZrS_3$, $BaTiS_3$ en $SrTiS_3$ heeft alleen $BaTiS_3$ bij lage temperatuur een perowskietstructuur die tetragonaal gedeformeerd is¹⁴). Gezien de asymmetrische omringing van het negatieve ion in het spinel zal polarisatie optreden; tengevolge van de grotere polariseerbaarheid van zwavel ten opzichte van zuurstof zijn bij de sulfiden meer afwijkingen van het ionogene model te verwachten dan bij de oxiden. Voorts is het effect nagegaan van het vervangen van zuurstof door zwavel op de magnetische eigenschappen (de overeenkomstige oxiden zijn bijna alle ferrimagnetisch); ook de verdeling van de ionen over de verschillende kristallografische posities in een zwavelrooster is nagegaan (Hfd. IV).

Teneinde de kristallografische en magnetische eigenschappen van positieve ionen in tetraëderomringing in een zwavelrooster te bestuderen werden mengkristallen met ZnS gemaakt met die binaire sulfiden, waarvan de positieve ionen ook in de spinellen voorkomen (Hfd. III).

Naast polarisatie kan binding tussen kationen afwijkingen van het ionenmodel geven. Verschillende verbindingen zijn bekend waar op grond van de kristalstructuur kation-kation binding wordt aangenomen. Nyholm en Vrieze¹⁵) hebben verbindingen gemaakt waarin een Rh-Hg binding voorkomt. Forster en Ballhausen¹⁶) onderzochten het dimeer van koperacetaat waarin twee koperatomen op zeer korte afstand van elkaar voorkomen.

Om de $NiAs$ -structuur te verklaren wordt eveneens kation-kation binding aangenomen. Alle enkelvoudige sulfiden van de overgangsmetalen kristalliseren in deze structuur met uitzondering van MnS , dat evenals MgS een $NaCl$ -structuur heeft. Om een beter inzicht te verkrijgen in de stabiliteit van de $NiAs$ -fase werden mengkristallen van MgS met MS ($M = Fe, Co, Ni$ en Cu) en van MnS met FeS en CoS (Hfd. III) gemaakt. Het is dan tevens mogelijk het gedrag van deze positieve ionen in octaëderomringing te bestuderen.

Crevecoeur¹⁷) heeft een aantal verbindingen met NbS_2 en TaS_2 beschreven waar eveneens positieve ionen op korte afstand van elkaar zitten. In hoofdstuk V is de structuuranalyse van het $Cu_{0,65}NbS_2$ ¹⁸) en een interpretatie van het reflectiespectrum van NbS_2 gegeven.

LITERATUUR

1. A.E. van Arkel, *Moleculen en Kristallen*, Van Stockum, Den Haag 1961
2. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 868 (1919)
3. C.R. Mueller, H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 19, 1495 (1956)
4. L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca 1960
5. R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 32, 186, 761 (1928); 33, 730 (1928)
6. H. Bethe, *Ann. Phys.* 3, 133 (1929)
7. R.G. Shulman, K. Knox, *Phys. Rev. Letters*, 4, 603 (1960)
8. J.H. van Vleck, *J. Chem. Phys.* 3, 803 (1935)
9. C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligandfield Theory*, Mc. Graw Hill, London 1962
10. S. Sugano, R.G. Shulman, *Phys. Rev.* 130, 517 (1963)
11. R.E. Watson, A.J. Freeman, *Phys. Rev.* 134, A 1526 (1964)
12. J.A. Bertrand, F.A. Cotton, W.A. Dollase, *Inorg. Chem.* 2, 1166 (1963)
13. J.M. van den Berg, *Academisch Proefschrift*, Leiden 1964
14. H. Hahn, U. Mutschke, *Zeitschr. für anorg. und all. Chemie* 288, 269 (1956)
15. R.S. Nyholm, K. Vrieze, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 138
16. L.S. Forster, C.J. Ballhausen, *Acta Chem. Scand.* 16, 1385 (1962)
17. C. Crevecoeur, *Academisch Proefschrift*, Leiden 1964
18. K. Koerts, *Acta Cryst.* 16, 432 (1963)

HOOFDSTUK II

EXPERIMENTEN

Alle verbindingen zijn gemaakt door afgewogen hoeveelheden van de elementen in afgesloten kwartsbommen te verhitten. Deze waren tevoren in vacuüm verhit; na vulling werd voor het dichtsmelten nog een uur vacuüm gezogen. De zuiverheid van de gebruikte elementen bedroeg 99,9% of meer. De preparaten werden daarna afgekoeld, tot pillen geperst en opnieuw verhit. Deze procedure is zolang herhaald tot het röntgenpatroon slechts één fase te zien gaf. In enkele gevallen bleek het kwarts te zijn aangetast; de reactie werd dan opnieuw uitgevoerd door de elementen in een aluminiumoxide kroesje in de kwartsbuis te verhitten.

Voor het bereiden van magnesium bevattende verbindingen is deze methode ongeschikt omdat magnesium met kwarts reageert onder vorming van MgO . Dit werd ondervangen door mengsels van de betreffende metalen in een H_2S stroom te verhitten tot constant gewicht. Was het gevonden gewicht kleiner dan het berekende gewicht, dan werd zwavel bijgewogen. Bij de bereiding van mengkristallen met MgS en ZnS was dit verschil zeer gering omdat van magnesium en zink slechts één fase met zwavel bestaat. De reactieproducten werden homogeen gemaakt door geperste pillen ervan te verhitten in koolkroesjes.

Een voordeel van de bereiding met H_2S is, dat H_2S bij $\approx 400^\circ C$ begint te ontleden in de elementen en de vrijkomende waterstof dan reducerend kan werken. Dit bleek van belang te zijn bij de bereiding van ijzer bevattende preparaten. Lotgering¹⁾ vond dat bij de bereiding van Fe_xS ($0,8 < x < 1$) uit de elementen ferri-magnetische verontreinigingen ontstaan die toegeschreven moeten worden aan Fe_3O_4 . Bij $580^\circ C$, de Curietemperatuur van Fe_3O_4 , vertoonde de χ^{-1} -T curve een sprong die niet optrad indien de preparaten zeer zorgvuldig gemaakt waren. Daarom werden de (Fe, Zn)S fasen ook met H_2S bereid. Deze bleken inderdaad niet met Fe_3O_4

verontreinigd te zijn in tegenstelling met de preparaten die in kwarts gemaakt waren.

Röntgenopnamen werden gemaakt met behulp van een Guinier-de Wolff camera. In alle gevallen werd gebruik gemaakt van koperstraling $\text{CuK}\alpha$). Hierdoor trad bij sommige cobalt- en nikkilverbindingen een weinig grondzwarting op. Aangezien slechts aan eenvoudige kubische structuren gewerkt werd, bleek dit niet storend te zijn. Een uitzondering vormt de structuur van het $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$ die aan de hand van intensiteiten, die met een Philips diffractometer verkregen waren, opgelost werd.

Het reflectiespectrum van NbS_2 is opgenomen met een Zeiss Spectralphotometer PMQ II. Als standaard is LiF gebruikt. Reflecteerde het te onderzoeken preparaat niet of zeer weinig, dan werd bij iedere golflengte de reflectie van een mengsel van het te onderzoeken preparaat en LiF vergeleken met de reflectie van zuiver LiF .

Voor een beschrijving van de apparatuur en gevolgde methode waarmee magnetische susceptibiliteiten en verzadigingen zijn gemeten, verwijzen wij voor de metingen in hoofdstuk III naar referentie 2 en voor de metingen in hoofdstuk IV naar referentie 3*.

LITERATUUR

1. F.K. Lotgering, Philips Res. Repts. 11, 190 (1956)
2. J.W. Roelofsen, niet gepubliceerd
3. G. Blasse, Philips Res. Repts. 1964, supplement nr. 3

* Wij zijn Dr. G. Blasse, verbonden aan het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken buitengewoon erkentelijk voor het verrichten van deze metingen.

HOOFDSTUK III

BINAIRE SULFIDEN

Inleiding

Mengfasen van binaire sulfiden zijn onderzocht om de eigenschappen van paramagnetische ionen in diamagnetische matrices te kunnen bestuderen. Zo werden mengkristallen gemaakt van het type $MS - ZnS$, waarbij $M = Fe, Co, Ni$ of Cu . Juist deze elementen werden gekozen omdat hiervan ook zwavelspinellen met rhodium bestaan (Hfd. IV). In ZnS hebben alle ionen vier-coördinatie.

Om ook het gedrag van Fe, Co, Ni en Cu in octaëderomringing te kunnen bestuderen zijn mengkristallen gemaakt met MgS en $\alpha-MnS$, die beide in de $NaCl$ -structuur kristalliseren. De overige enkelvoudige sulfiden van de overgangsmetalen hebben alle een $NiAs$ -structuur. In het $NaCl$ -rooster bezetten de positieve ionen uitsluitend octaëderplaatsen in een kubisch dichtste stapeling van de anionen. Het $NiAs$ heeft echter een hexagonale dichtste stapeling van de anionen waardoor de kationen dicht bij elkaar komen te liggen.

1.1 Het systeem $FeS - ZnS$.

Toen het fasenonderzoek van het systeem $Fe_xZn_{1-x}S$ ($0 < x < 1$) afgesloten was, vonden we een artikel van Kullerud¹⁾ dat hetzelfde systeem tot onderwerp had. Onze resultaten bleken goed overeen te stemmen met de zijne; dit in tegenstelling met het werk van Van Aswegen et al²⁾. Deze auteurs vonden dat met behoud van de ZnS -structuur niet meer dan 21 % der zinkatomen door ijzer vervangen kon worden; dit blijkt echter 40 % te zijn ($Fe_{0,4}Zn_{0,6}S$). Werd meer zink vervangen tot een waarde van $x = 1$, dan ontstond als tweede fase FeS . Het door Kullerud bepaalde fasendiagram is weergegeven in figuur III 1. De preparaten zijn bij $900^\circ C$ gemaakt

en in één dag afgekoeld. Uit het fasendiagram blijkt dat de snelheid van afkoeling groter was dan de snelheid waarmee het preparaat ontleedt. Van ZnS zijn twee modificaties bekend: zinkblende (β -ZnS) en wurtziet (α -ZnS). In beide structuren is zink tetraëdrisch omringd door zwavel; in β -ZnS vormt het zwavel een kubisch

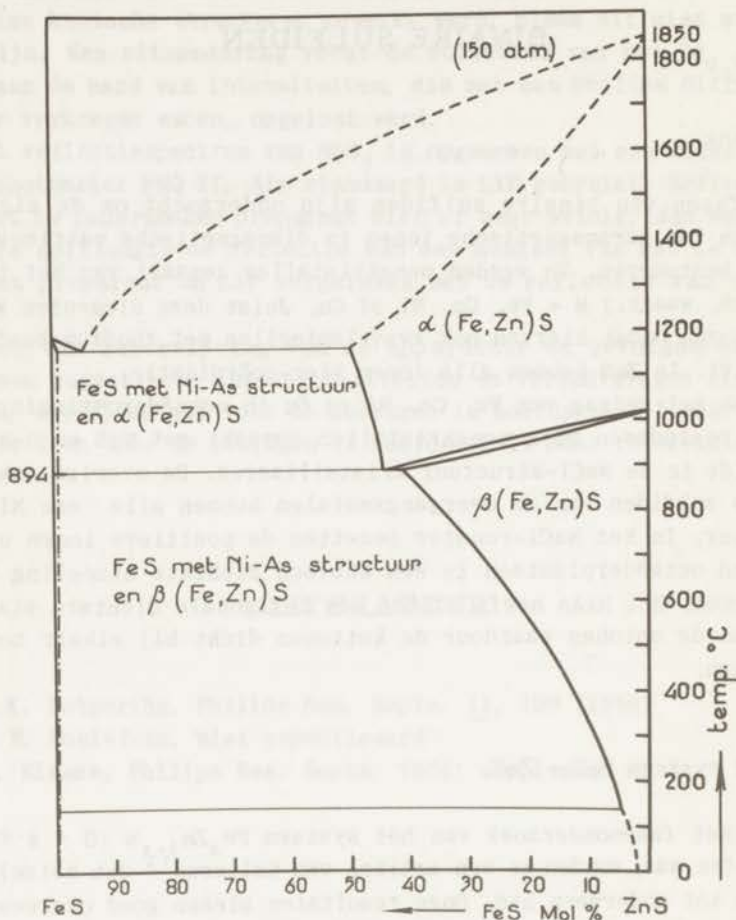


Fig. III 1 Fasendiagram FeS-ZnS (volgens Kullerud ¹⁾)

dichtste stapeling en in α -ZnS de hexagonale variant daarvan. Bij 1020°C gaat β -ZnS over in α -ZnS; naarmate meer zinkatomen vervangen worden, vindt deze overgang bij lagere temperatuur plaats.

Het is ons niet gelukt om hexagonale mengkristallen met een grotere ijzerconcentratie dan 5 % te maken door de preparaten af te schrikken vanaf 1100°C: steeds ontstond een mengsel van de kubische en de hexagonale fase. Magnetische metingen bleken bij deze lage ijzerconcentraties niet mogelijk. Het zou interessant zijn de magnetische eigenschappen van beide fasen met verschillende concentraties aan paramagnetische ionen met elkaar te vergelijken. Zo is door Danielan en Stevens³⁾ uit magnetische metingen van de beide vormen van β -MnS een verschillende waarde voor de exchange-parameter berekend. β -MnS kristalliseert zowel in de zinkblende als in de wurtziet structuur.

Zeër nauwkeurige kristallografische onderzoeken zijn aan het systeem gedaan door Skinner et al⁴⁾. Het blijkt dat de celconstante een lineaire functie van de samenstelling is zodat aan de wet van Vegard voldaan wordt. De celconstante neemt toe met toenemende concentratie aan ijzer; dit is in overeenstemming met de Goldschmidt stralen voor Fe^{2+} en Zn^{2+} die resp. 0,83 Å en 0,82 Å zijn.

Magnetische metingen.

Van de volgende preparaten is de susceptibiliteit gemeten:

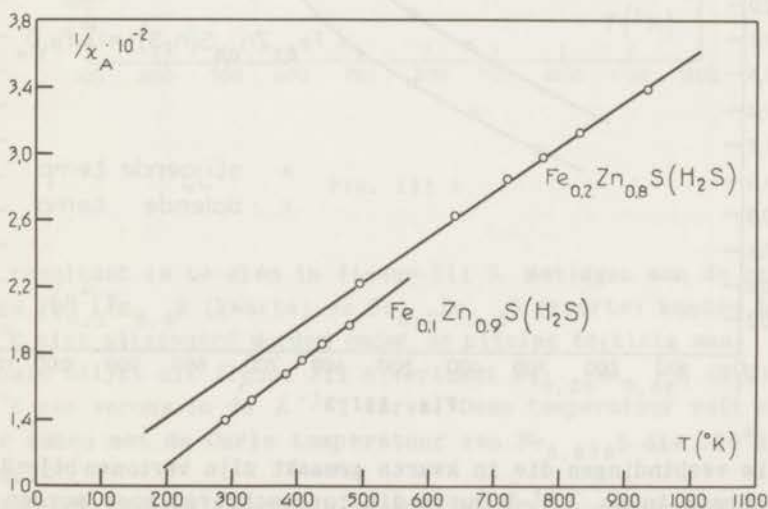


Fig. III 2

$\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ en $\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}$ (bereid in een kwartsbom uit de elementen) en $\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ en $\text{Fe}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$ die in H_2S gemaakt zijn. De χ^{-1} -T curven zijn weergegeven in de figuren III 2, 3 en 4. De susceptibiliteit is omgerekend per gram ion ijzer (χ_A). $\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S} (\text{H}_2\text{S})$ is buiten beschouwing gelaten omdat de metingen niet reproduceerbaar waren.

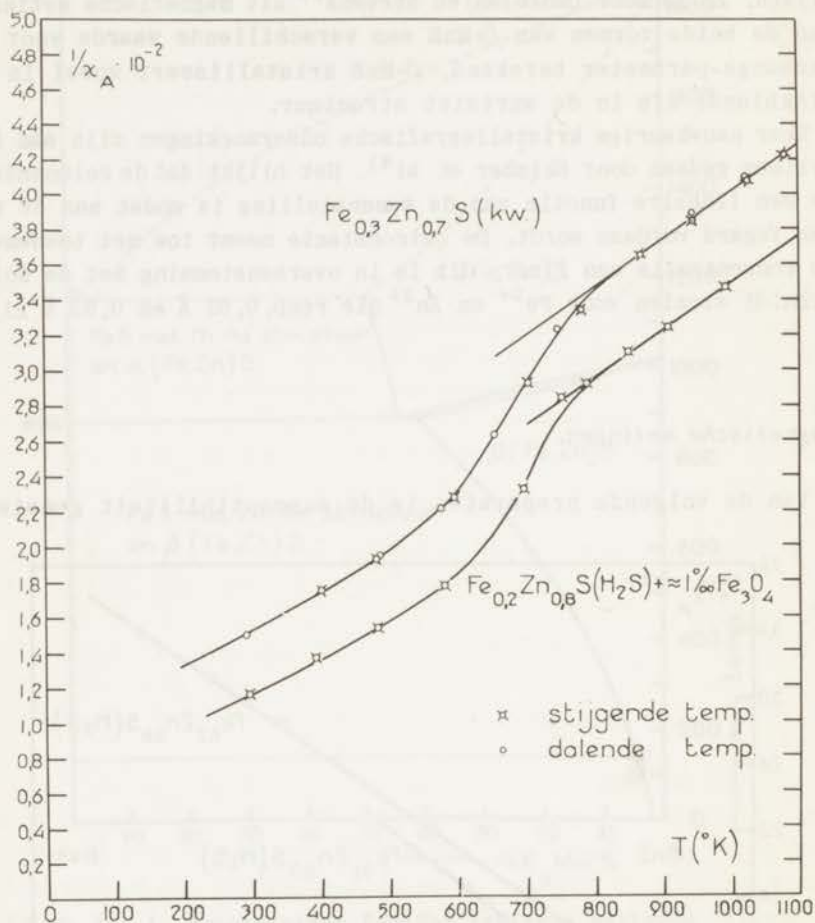


Fig. III 3

Alle verbindingen die in kwarts gemaakt zijn vertonen bij $\sim 850^{\circ}\text{K}$ een sprong in de χ^{-1} -T curve die toegeschreven moet worden aan de aanwezigheid van Fe_3O_4 . Om dit te controleren is aan het pre-

paraat $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$ (H_2S) dat in een groot temperatuurgebied de wet van Curie-Weiss volgt (fig. III 2), 1 0/00 Fe_3O_4 toegevoegd.

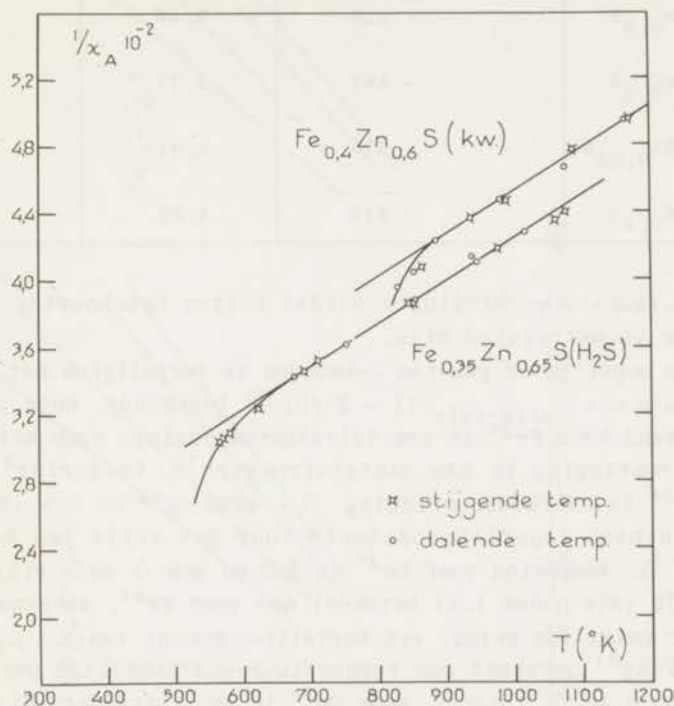


Fig. III 4

Het resultaat is te zien in figuur III 3. Metingen aan de preparaten $\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$ (kwarts) en $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$ (kwarts) konden boven 850°K niet uitgevoerd worden omdat de uitslag te klein was.

Zoals blijkt uit figuur III 4 vertoont $\text{Fe}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ bij 600°K een sprong in de χ^{-1} - T curve. Deze temperatuur valt ongeveer samen met de Curie temperatuur van $\text{Fe}_{0,876}\text{S}$ die 580°K bedraagt⁵⁾.

Hieronder volgen de uit de susceptibiliteit berekende magnetische momenten ($\mu = \sqrt{8C} \mu_B$) en θ -waarden ($C = \chi(T-\theta)$).

	θ ($^{\circ}\text{K}$)	c	μ
$\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$	- 175	3,31	5,15
$\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$	- 320	3,66	5,41
$\text{Fe}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$	- 485	3,71	5,45
$\text{Fe}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$	- 675	3,94	5,62
$\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}$	- 815	4,00	5,66

De drie laatste verbindingen worden buiten beschouwing gelaten omdat ze verontreinigd zijn.

Het is mogelijk de gemeten μ -waarden te vergelijken met die uit de formule $\mu = \mu_{\text{spin-only}} (1 - 2\lambda/\Delta)$ ⁶⁾ berekende. Geen gegevens zijn bekend voor Fe^{2+} in een tetraëderomringing, doch wel in een octaëderomringing in een zuurstofrooster ⁷⁾. Lotgering ⁸⁾ schat voor Fe^{2+} in tetraëderomringing $\Delta = 4000 \text{ cm}^{-1}$ en $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$. (De spin-baan koppelingconstante voor het vrije ion bedraagt -100 cm^{-1}). Aangezien voor Co^{2+} in ZnO en ZnS Δ en λ vrijwel gelijk zijn (zie onder 1.2) berekent men voor Fe^{2+} , aangenomen dat hiervoor hetzelfde geldt, een magnetisch moment van $5,1 \mu_{\text{B}}$.

Lotgering ⁸⁾ berekent een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van $0,26 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. voor Fe^{2+} in een tetraëder; hij brengt echter niet in rekening dat een reductie van deze waarde te verwachten is ten gevolge van covalente effecten. Er is voor Fe^{2+} een correctie te verwachten van $\sim 0,16 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. (zie onder 1.2). Voor de verbinding $\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$ wordt deze waarde experimenteel niet gevonden.

Opgemerkt kan worden dat het paramagnetische resonantiespectrum van Fe^{2+} in ZnS niet eenduidig geïnterpreteerd kan worden ⁷⁾. De grote g -waarde die Low vindt, kan erop wijzen dat bovenstaande formule voor μ hier niet geldig is.

1.2 Het systeem $\text{CoS} - \text{ZnS}$.

Mengkristallen $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ bezitten tot een samenstelling met $x =$

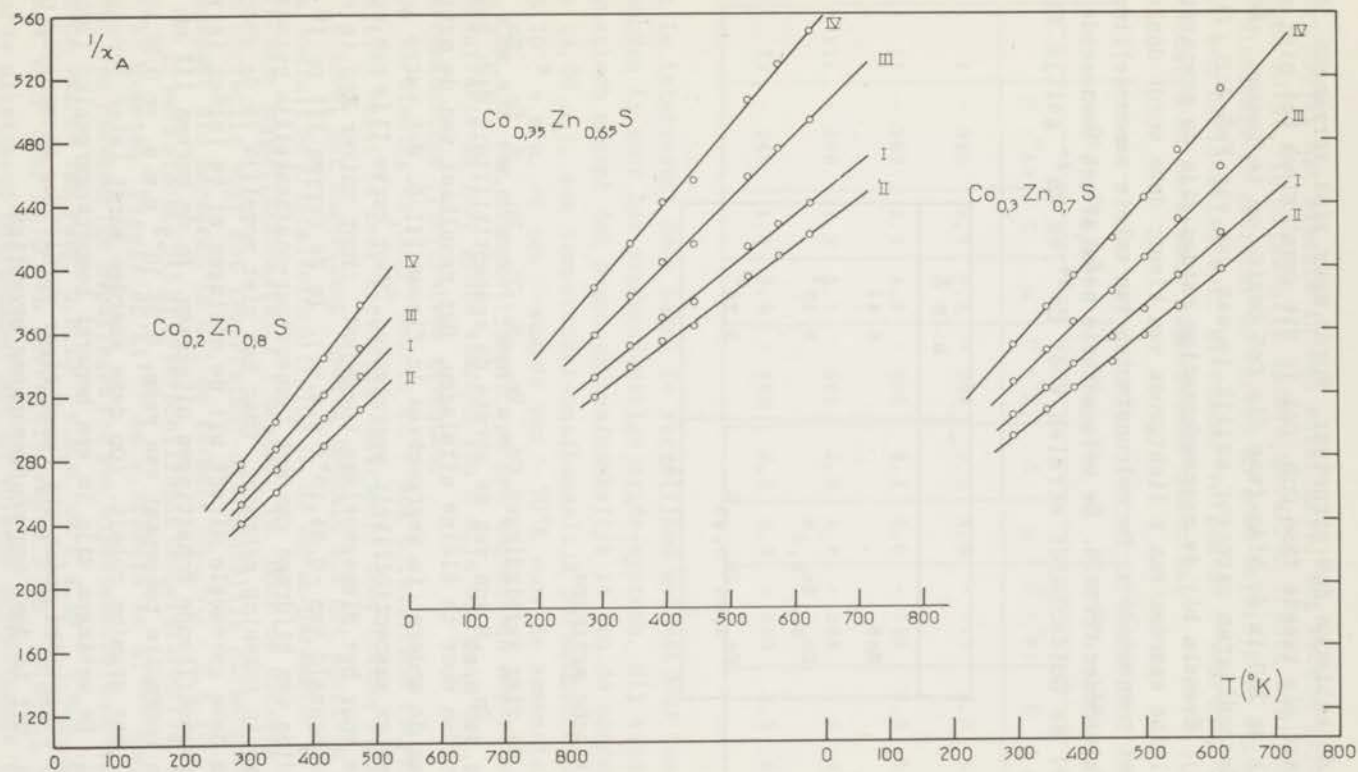


Fig. III 5

0,35 de kubische ZnS-structuur. Wordt meer zink vervangen dan ontstaat als tweede fase CoS. Ook in dit geval bleek het niet mogelijk om ZnS in de NiAs-fase die CoS bezit, op te lossen zodat het fasendiagram ongeveer gelijk is aan dat van FeS-ZnS (fig. III 1). Evenals bij de overeenkomstige oxiden zijn de preparaten met kleine waarden van x lichtgroen van kleur; deze wordt donkerder met toenemende x. De celconstanten van enkele samenstellingen zijn hieronder vermeld. De celconstante neemt af met toenemende x, hoewel de Goldschmidt stralen voor Co^{2+} en Zn^{2+} gelijk zijn (0,82 Å).

	a in Å
ZnS	5,41
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$	5,40 ²
$\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$	5,38 ⁸

Magnetische metingen.

Van de vier verbindingen $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{S}$, $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$, $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$ en $\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$ kon van de eerste de susceptibiliteit niet gemeten worden door te kleine uitslagen. Het resultaat van de metingen van de andere is weergegeven in figuur III 5. Met curve I is de gemeten susceptibiliteit weergegeven. Voor curve II is een correctie voor het diamagnetisme toegepast. (Voor zuiver ZnS is een waarde bepaald van $-0,04 \cdot 10^{-3}$ e.m.u.). In de curven III en IV is bovendien een bijdrage van het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme in rekening gebracht. Daar het niet mogelijk is de grootte van deze correctie direct uit de metingen af te leiden, is van twee verschillende schattingen uitgegaan. In de curven III en IV is een correctie toegepast van resp. $0,35 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. en $0,56 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. per gram ion cobalt. (Op deze waarden wordt later teruggekomen). De metingen zijn in een beperkt temperatuurgebied (300 - 600°K) uitgevoerd omdat bij langduriger verhitting ontmenging optreedt. Dit is door een röntgenopname bevestigd.

Het blijkt dat slechts in een enkel geval een rechte lijn gevonden wordt. In bijna alle andere gevallen treden afwijkingen op. Niettemin is getracht de curven zo goed mogelijk te benaderen door een Curie-Weiss wet. Hieronder volgen de θ -waarden, Curie constanten en berekende magnetische momenten.

	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$			$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$			$\text{Co}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$		
	θ ($^{\circ}\text{K}$)	C	μ	θ ($^{\circ}\text{K}$)	C	μ	θ ($^{\circ}\text{K}$)	C	μ
I	- 320	2,4	4,4	- 565	2,8	4,8	- 715	3,0	4,9
II	- 350	2,7	4,6	- 600	3,1	5,0	- 740	3,2	5,1
III	- 280	2,2	4,1	- 565	2,6	4,6	- 595	2,5	4,4
IV	- 245	1,9	3,9	- 490	2,2	4,2	- 500	2,0	4,0

Het is interessant deze tabel te vergelijken met wat door Cossee⁹⁾ gevonden is voor het overeenkomstige oxide-systeem. Hij vindt een magnetisch moment dat nagenoeg onafhankelijk is van de concentratie ($4,06 \mu_B$), een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van $0,5 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. en een θ -waarde van $\sim 70^{\circ}\text{K}$ voor de samenstelling $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$. Een afhankelijkheid van het magnetisch moment van de concentratie en zeer grote waarden van θ zijn ook door ons in het overeenkomstige ijzersysteem gevonden.

De verbinding Cs_3CoCl_5 waarin Co^{2+} ook uitsluitend tetraëderposities bezet is zeer uitvoerig onderzocht door Cotton et al¹⁰⁾. Zo is zowel het magnetisch gedrag bepaald als het spectrum gemeten, waaruit de kristalveldsplitsing Δ , de Racah-parameter B en de spin-baan koppelingsconstante λ bepaald is. Door de auteurs wordt een correctie voor het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme toegepast die berekend is uit de formule $8N\mu_B^2/\Delta = 0,8 \cdot 10^{-3}$ e.m.u.¹¹⁾ Er werd slechts bij drie verschillende temperaturen (74 , 195 en 299°K) gemeten. Figgis et al¹²⁾ en v.Stapele et al¹³⁾ komen op grond van nauwkeurige bepalingen tot een experimenteel meer verantwoorde waarde van resp. $0,5 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. en $0,4 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. Cossee vindt voor $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O}$ een correctie van $0,5 \cdot 10^{-3}$ e.m.u., welke waarde uitstekend overeenkomt met de volgens bovenstaande formu-

le berekende. Hierbij is de Δ ontleend aan het spectrum van cobalt in ZnO en ZnS zoals dat door Weakliem¹⁴⁾ gemeten en geïnterpreteerd is.

	Δ	B	λ	$8N\mu_B^2/\Delta$
ZnO	3900 cm ⁻¹	775 cm ⁻¹	- 210 cm ⁻¹	0,53.10 ⁻³ e.m.u.
ZnS	3750 cm ⁻¹	610 cm ⁻¹	- 195 cm ⁻¹	0,56.10 ⁻³ e.m.u.
vrije ion	-	997 cm ⁻¹	- 178 cm ⁻¹	-

Evenwel is een belangrijke bijdrage te verwachten van covalente bindingen. Deze hebben tot gevolg dat de Coulomb-splitsing, in het bijzonder de Racah-parameters, de spin-baan koppeling en de matrixelementen van het baan-impulsmoment kleiner zijn dan in het geval van vrije ionen¹⁵⁾.

Uit de metingen van Weakliem blijkt dat de Racah-parameter 20 - 30 % kleiner is dan voor het vrije ion. Een analoge reductie moet voor λ verwacht worden. Merkwaardig is dat Weakliem voor Co²⁺ juist een grotere waarde vindt; overigens merkt hij op dat door een andere interpretatie van het spectrum een veel kleinere waarde ($\lambda = -135$ cm⁻¹) verkregen kan worden. Het lijkt ons dat aan deze laatste waarde de voorkeur gegeven moet worden. Op grond van de waarde van de Racah-parameter en laatstgenoemde waarde van λ is te verwachten dat ook de matrixelementen van het baan-impulsmoment in belangrijke mate gereduceerd kunnen worden. Omdat het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme kwadratisch in deze matrixelementen is, is hiervoor een nog grotere reductie te verwachten. Aannemende dat het baan-impulsmoment met 20 % gereduceerd wordt, is voor het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme een reductie in de orde van grootte van 40 % te verwachten. Op deze verwachting is de door ons toegepaste correctie in curve III gebaseerd. Voor curve IV is de uit de formule berekende waarde gebruikt. Geheel in overeenstemming met het voorafgaande is de door v. Stapele et al. bepaalde correctie voor Cs₃CoCl₅¹³⁾. Deze komt n.l. uitstekend overeen met wat men op grond van de afname van λ ($\lambda = -132$ cm⁻¹, $\Delta = 3200$ cm⁻¹) zou verwachten¹⁰⁾.

De experimenteel gevonden waarden van het magnetisch moment kunnen vergeleken worden met uit de formule $\mu = \mu_{\text{spin-only}} (1 - \frac{4\lambda}{\Delta})^6$ berekende waarde waarbij rekening gehouden wordt met de bijdrage van de spin-baan koppeling. De overeenstemming voor Cs_3CoCl_5 is goed. Uitgaande van de waarde $\lambda = -135 \text{ cm}^{-1}$ berekent men een waarde van $4,40 \mu_B$, terwijl Cossee $4,06 \mu_B$ vond voor $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O}$. Corrigeert men echter voor een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van $0,3 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. (een waarde die in overeenstemming is met de afname van de λ -parameter) dan vindt men een magnetisch moment voor de verschillende samenstellingen dat tussen $4,25$ en $4,4 \mu_B$ varieert. Voor $(\text{Co}, \text{Zn})\text{S}$ berekent men een waarde van $4,42 \mu_B$. Hierbij kan nog worden opgemerkt dat de factor 4, voorkomend in de formule voor μ , afkomstig is van een matrixelement van het baan-impulsmoment. Nemen we aan dat het baan-impulsmoment met 20 % gereduceerd is dan berekent men met een factor 3,2 een magnetisch moment van $4,3 \mu_B$. Curve III lijkt deze waarde het best te benaderen.

De afhankelijkheid van het magnetisch moment van de concentratie kan het gevolg zijn van een verandering van Δ in de verschillende verbindingen of van een onnauwkeurige extrapolatie van θ . Deze is n.l. moeilijk nauwkeurig te bepalen aangezien de curven de wet van Curie-Weiss slecht volgen. Dit geldt ook voor $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O}$, gecorrigeerd voor een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van $0,3$ of $0,5 \cdot 10^{-3}$ e.m.u.

1.3 De systemen $\text{NiS} - \text{ZnS}$ en $\text{CuS} - \text{ZnS}$.

Het was niet mogelijk om meer dan 1 % zink door nikkel te vervangen; door de preparaten van 900°C snel af te koelen werd de samenstelling $\text{Ni}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{S}$ zuiver verkregen. Alle andere samenstellingen waren mengsels met NiS .

Mengkristallen van CuS met ZnS blijken niet te bestaan. Dit kan misschien worden toegeschreven aan het feit dat CuS een gemengd cupri-cupro sulfide is.

1.4 Discussie.

Zoals blijkt uit de volgende tabel bestaan er grote verschillen

in de oplosbaarheid van de monosulfiden in ZnS. Bij de overeenkomstige oxiden vindt men hetzelfde verschijnsel¹⁷⁾.

Oplosbaarheid in ZnO (wurtziet)	Oplosbaarheid in ZnS (zinkblende of wurtziet)
NiO ~ 1 %	NiS ~ 1 %
MgO ~ 5 %	MgS ~ 22 % ¹⁸⁾
CoO ~ 20 %	CoS ~ 35 %
MnO ~ 20 %	FeS ~ 40 %
	MnS ~ 55 % ¹⁹⁾

CuS is buiten beschouwing gelaten omdat dit een geheel verschillende structuur heeft. Blasse¹⁷⁾ wijst er op dat de voor mengkristallen met ZnO gevonden verschillen goed overeenkomen met de volgens de M.O. theorie verwachte voorkeur voor tetraëderomringing. Hij heeft, uitgaande van het werk van Van Vleck²⁰⁾, met behulp van de M.O. theorie de omringingsvoorkeur van ionen met 3d-elektronen berekend. Gezien de vereenvoudigingen die aangenomen werden, is het slechts mogelijk kwalitatief voor verschillende configuraties de voorkeursomringing te voorspellen. Op grond hiervan is te verwachten dat in de reeks Ni²⁺ en Mg²⁺ en in Co²⁺, Fe²⁺ en Mn²⁺ de voorkeur voor de tetraëderpositie toeneemt. Dit blijkt dus ook bij de sulfiden goed op te gaan. Het verschil dat voor Mg en Mn tussen oxiden en sulfiden gevonden wordt zou misschien toegeschreven kunnen worden aan het feit dat MgS en MnS een NaCl- en de andere binaire sulfiden een NiAs-structuur hebben. Evenwel moet niet uit het oog verloren worden dat juist voor deze beide sulfiden niet vermeld is bij welke temperatuur de oplosbaarheid bepaald is.

2.1 Het systeem FeS - MgS.

Mengkristallen Fe_xMg_{1-x}S (x = 0, 1; 0, 2; ...) werden gemaakt door H₂S te leiden over een mengsel der metalen bij 1000°C (Hfd. II). Tot een waarde van x = 0, 2 hadden deze preparaten de NaCl-structuur. Door snel af te koelen van 1000°C af kon deze grens verschoven worden naar x = 0, 4. Voor grotere waarden van x wordt

steeds een twee-fasensysteem gevonden, bestaande uit FeS en (Fe, Mg)S, waarvan de celconstante niet constant blijft. Dit hangt wellicht samen met een langzame ontmenging zoals die bij het (Fe, Zn)S systeem gevonden is. Van enkele mengkristallen wordt hieronder de celconstante gegeven. (De Goldschmidt stralen voor Mg^{2+} en Fe^{2+} zijn resp. 0,78 Å en 0,83 Å).

	a in Å
MgS	5,20
$Fe_{0,1}Mg_{0,9}S$	5,18 ¹
$Fe_{0,2}Mg_{0,8}S$	5,16 ⁸
$Fe_{0,3}Mg_{0,7}S$	5,16 ²

2.2 De systemen CoS - MgS, NiS - MgS en CuS - MgS.

Het blijkt niet mogelijk om meer dan 10 % magnesium door Co, Ni of Cu te vervangen. Als tweede fase ontstaat resp. CoS, NiS en een onbekende fase. Het (Ni, Mg)S systeem is iets nader bekeken. Het preparaat met 2 % Ni: $Ni_{0,02}Mg_{0,98}S$ bezit nog de NaCl-structuur. Door snel af te koelen is dit ook nog het geval met een preparaat dat 5 % nikkel bevat; voor cobalt wordt hetzelfde gevonden.

2.3 Discussie.

Algemeen wordt aangenomen dat de NiAs-structuur gestabiliseerd wordt door kation-kation binding omdat de kationen dicht bij elkaar liggen. Een korte afstand tussen de kationen alleen is echter niet voldoende om tot kationbinding te besluiten; dit is alleen mogelijk indien er een ionogene structuur bedacht kan worden, waar de positieve ionen verder van elkaar verwijderd zijn. In het geval van de NiAs-structuur is deze het NaCl-rooster.

Het is niet noodzakelijk dat het energieverval tussen de NaCl- en NiAs-structuur groot is; MnTe bv. gaat bij $\approx 1000^{\circ}C$

over van de NiAs- in de NaCl-structuur²¹⁾). De verhouding c/a , die bij MnTe 1,62 bedraagt is een maat voor de afwijking van de dichtste bolstapeling in het hexagonale rooster. Indien $c/a = 1,63$ heeft het anion-rooster een ideaal dichtste stapeling. Het is niet bekend of CrSe en FeSe resp. met een $c/a = 1,63$ en 1,64 bij hogere temperatuur ook een structuurovergang vertonen. Een moeilijkheid bij het beschouwen van een structuurverandering is dat zelden bekend is of de verbinding ook werkelijk stoichiometrisch blijft. Indien dit niet het geval is gaan entropie en polarisatietermen een belangrijke rol spelen.

Aangezien alle verbindingen die een NiAs-structuur hebben nog d-elektronen bezitten, wordt aangenomen dat een binding tussen deze elektronen de ongunstige Coulombenergie zal compenseren. Dit zou dus van invloed moeten zijn op de magnetische eigenschappen van deze verbindingen. Aangezien een gedeelte van de elektronen aan een binding deelnemen, zal een lager magnetisch moment hiervan het gevolg moeten zijn. Een verlaging van het moment, voorzover dit goed bekend is, wordt echter niet algemeen gevonden. Zo is voor VSe, CrSe, MnTe en FeS het gevonden moment groter dan de spin-only waarde, terwijl voor VTe en CoS juist deze waarde gevonden wordt. Alleen in het geval van CrTe, FeTe, NiS, NiSe en NiTe wordt een lagere waarde dan de spin-only waarde gemeten²²⁾.

Het metallisch geleidingsvermogen van NiS wordt door Hulliger²³⁾ verklaard met het te lage moment. Een klein gedeelte der elektronen zou niet meer gelokaliseerd zijn maar overgaan naar de geleidingsband. Volgens Albers en Haas²⁴⁾ zijn echter alle AX-verbindingen ($X = S, Se, Te$) met NiAs-structuur metallisch, met uitzondering van MnTe dat een halfgeleider is. De verklaring voor het geval van NiS kan dus niet algemeen gelden om het metallisch zijn van de sulfiden van de metalen van de eerste overgangsrееks te verklaren.

Een opmerkelijk verschil bestaat er tussen de MS en MS_2 verbindingen van Fe, Co en Ni. FeS_2 , CoS_2 en NiS_2 hebben een pyrietstructuur (dit is een NaCl-rooster, waarin S_2 -groepen de Cl-posities bezetten) en zijn dus polysulfiden waarin anionbinding voorkomt. Het kation is omringd door zes zwavelatomen die een octaëder vormen. De celconstanten²⁵⁾ en magnetische gegevens²²⁾ zijn hieronder vermeld.

Het magnetisch moment van de pyrietfasen kan verklaard worden indien aangenomen wordt dat het kristalveld zeer groot is. In dat

	a in Å	μ
FeS ₂	5,41	0
CoS ₂	5,52	1,85
NiS ₂	5,67	3,19

	a in Å	c in Å	μ
FeS	3,43	5,88	5,25
CoS	3,36	5,16	1,7
NiS	3,43	5,34	2,66

geval zal de toestand met een lage spinconfiguratie energetisch gunstiger zijn dan die waarin zoveel mogelijk spins ongepaard zijn. De elektronenconfiguratie voor Fe²⁺, Co²⁺ en Ni²⁺ is resp. d⁶, d⁷ en d⁸ zodat in een octaëder voor de lage spintoestand resp. 0, 1 en 2 ongepaarde elektronen verwacht kunnen worden. Het magnetisch moment is hiermee in overeenstemming. Het feit dat de celconstante van ijzer naar nikkel toeneemt, zou verklaard kunnen worden door aan te nemen dat de verhoging van de kernlading gecompenseerd wordt doordat elektronen de e_g-baan gaan vullen, wat bij cobalt en nikkel het geval is.

In de serie MS is er een groot verschil tussen ijzer en cobalt. FeS heeft een magnetisch moment dat overeenkomt met vier ongepaarde elektronen en is dus in de hoge spintoestand. CoS daarentegen zou in dezelfde spintoestand een moment van $\mu = 4,0 \mu_B$ moeten hebben en in de lage spintoestand een moment van $\mu = 1,7 \mu_B$, welke laatste waarde experimenteel gevonden wordt. Ook de afstanden in CoS zijn veel kleiner dan in FeS. Bij NiS neemt de celconstante weer toe en het bezit een te verwachten moment van twee ongepaarde elektronen. Ook hier heeft de verbinding in de lage spintoestand de kleinste celconstante.

Opvallend is het grote verschil in mengbaarheid met MgS van FeS enerzijds en CoS en NiS anderzijds. Anders dan in het geval van ZnS geeft de voorkeursomringing hier geen redelijke verklaring voor de experimenten. Volgens de ligandenveldtheorie (pg.24) zou de octaëdervoorkeur voor cobalt groter zijn dan voor ijzer, terwijl nikkel geen voorkeur vertoont.

3. Het systeem MS - MnS.

Mengkristallen met M = Fe of Co zijn gemaakt om na te gaan of ook in dit systeem een groot verschil in mengbaarheid gevonden zou worden. α -MnS heeft evenals MgS een NaCl-structuur, terwijl

voor beide verbindingen de celconstante bijna dezelfde is. Eventuele verschillen zouden dan toegeschreven kunnen worden aan spin-spininteracties. Mangaan heeft in MnS vijf ongepaarde elektronen. Voor de preparaten die een week op 1000°C verhit en daarna langzaam afgekoeld zijn, wordt bijna dezelfde oplosbaarheid gevonden als met MgS: ijzer kan 20 % van het mangaan vervangen zonder dat de structuur verandert. Voor cobalt is dit minder dan 10 %. Worden de preparaten afgeschrikt dan bezitten de samenstellingen $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{S}$ en $\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{S}$ nog de NaCl-structuur. Voor grotere waarden van x ontstaat als tweede fase resp. FeS en CoS. In beide gevallen neemt de celconstante van de mengfase bij toenemend ijzer- resp. cobaltgehalte af.

	a in Å		a in Å
$\alpha\text{-MnS}$	5,223	$\alpha\text{-MnS}$	5,223
$\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{S}$	5,20 ⁴	$\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{S}$	5,18 ⁸
$\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{S}$	5,18 ⁹	$\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{S}$	5,15 ⁷
$\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{S}$	5,17 ¹		
$\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{S}$	5,15 ²		

Het blijkt dus dat meer cobalt oplost in MnS dan in MgS. Magnetische metingen aan afgeschrikte preparaten kunnen slechts beneden kamertemperatuur geschieden. Aangezien $\alpha\text{-MnS}$ een Néel temperatuur van 130°K bezit, kunnen deze metingen slechts in een zeer klein temperatuurgebied gedaan worden.

4. De systemen CoO - CoS en NiO - NiS.

Ook door variatie der anionen werd getracht informatie omtrent de NiAs-structuur te verkrijgen. Mengkristallen bleken echter van deze systemen niet te bestaan. Röntgenfoto's van afgeschrikte preparaten vertonen de lijnen van resp. CoO en Co_9S_8 en NiO en Ni_3S_2 .

LITERATUUR

1. G. Kullerud, Norsk Geologisk Tidsskrift 32, 61 (1953)
2. J.T.S. van Aswegen, H. Verleger, Naturwissensch. 47, 131 (1960)
3. A. Danielan, K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. 77, 124 (1961)
4. B.J. Skinner, P.M. Bethke, Amer. Mineralogist 46, 1382 (1961)
5. F.K. Lotgering, Philips Res. Repts. 11, 190 (1956)
6. B.N. Figgis, Trans. Faraday Soc. 56, 1553 (1960)
7. W. Low, M. Weger, Phys. Rev. 118, 1130 (1960)
8. F.K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids 23, 1153 (1962)
9. P. Cossee, Academisch Proefschrift, Leiden 1956
10. F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc. 83, 4690 (1961)
11. W.G. Penney, R. Schlapp, Phys. Rev. 42, 666 (1932)
12. B.N. Figgis, M. Gerloch, R. Mason, Proc. Royal Soc. (London), A 279, 210 (1964)
13. R.P. van Stapele, H.G. Beljers, P.F. Bongers, H. Zijlstra, in druk
14. H.A. Weakliem, J. Chem. Phys. 36, 2117 (1962)
15. W. Low, Paramagnetic Resonance, Solid State Physics, Supplement 2, pg. 96, Academic Press 1960
16. J. Owen, niet gepubliceerd
17. G. Blasse, Philips Res. Repts. 1964 Supplement nr. 3
18. Y.D. Kondrashev, Y.A. Omel'chenko, Zh. Neorgan. Khim. 9, 937 (1964)
19. F.A. Kröger, Z. Krist. A100, 543 (1938)
20. J.H. van Vleck, J. Chem. Phys. 3, 803 (1935)
21. A.J. Panson, W.D. Johnston, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 701 (1964)
22. Voor overzicht zie J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience-Wiley, New-York, London 1963, pg. 99
23. F. Hulliger, J. Phys. Chem. Solids 26, 639 (1965)
24. W. Albers, C. Haas, Phys. Letters 8, 300 (1964)
25. Landolt-Börnstein, Kristalle, Springer-Verlag, Berlin

HOOFDSTUK IV

ZWAVELSPINELLEN

Inleiding

De spinelstructuur kan beschreven worden als een kubische dichtste bolstapelung der negatieve ionen (X) waarin de kationen $1/8$ der tetraëderposities (A) en $1/2$ der octaëderposities (B) bezetten wat leidt tot de samenstelling AB_2X_4 . Voor een uitvoeriger beschrijving van de spinelstructuur wordt verwezen naar het werk van Gorter¹). Het is gebruikelijk de kationen op de B-plaatsen aan te geven tussen haken. Wat de verdeling der kationen over de A- en B-plaatsen betreft, zijn er drie mogelijkheden:



Voor de ideale structuur bedraagt de parameter van het anion $u = 0,375$. Meestal wordt een iets grotere waarde gevonden. De omringing van het anion is asymmetrisch, n.l. één A-kation en drie B-kationen (figuur IV 1). Hierdoor zal polarisatie van het anion optreden. Deze zal in sulfospinellen groter zijn dan in overeenkomstige zuurstofverbindingen vanwege de grotere polariseerbaarheid van zwavel. Polarisation zal een normale verdeling der kationen begunstigen terwijl de electrostatische afstotingen juist voor een inverse verdeling zo klein mogelijk zal zijn. (Voor een over-

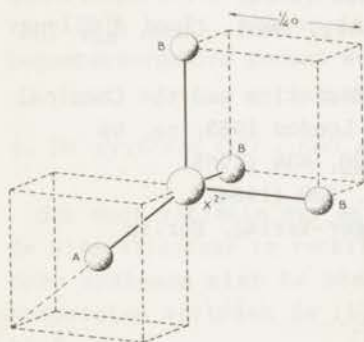


Fig. IV 1

zicht van de verschillende energietermen die in de spinelstructuur optreden, zie referentie 2).

Veel zuurstofspinellen zijn ferrimagnetisch. De verklaring hiervoor is gegeven door Néel³⁾ die uitging van drie magnetische interacties te weten die tussen kationen op A en B plaatsen (A - B) die in het algemeen sterk en negatief is en de interacties tussen kationen op dezelfde kristallografische plaats (A - A en B - B) die in het algemeen zwak zijn en zowel positief als negatief kunnen zijn. Hierdoor zal bij verschillende bezetting der onderroosters A en B een resulterend magnetisch moment ontstaan. $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$ bijvoorbeeld zal een verzadigingsmoment van $(5 + 4) - 5 = 4 \mu_B$ moeten hebben. Dit komt goed overeen met de experimentele waarde van $4,1 \mu_B$ ¹⁾.

De magnetische interactie tussen twee kationen in een spinel kan direct zijn of via het anion verlopen. Dit laatste type noemt men "superexchange" en is ingevoerd door Kramers⁴⁾ en verder ontwikkeld door Anderson⁵⁾. Een uitvoerig overzicht en een schatting omtrent de sterkte van deze interactie wordt gegeven door Goodenough⁶⁾. In de spinelstructuur zal superexchange belangrijk zijn voor de A - X - B en B - X - B interactie (figuur IV 1). De A - A afstand bedraagt $\frac{1}{4} a \sqrt{3}$, waarbij a de celconstante is. Deze is voor zwavelspinellen groter dan 9,4 Å, zodat A - A > 4,0 Å is. De A - A interactie zal gezien deze afstand zeer gering zijn; dit geldt ook voor de A - X - A interactie. Experimenten met diamagnetische ionen op de B-plaatsen (cf. de serie MRh_2O_4 ⁷⁾) bevestigen dit. De interactie tussen twee B-ionen is veel ingewikkelder aangezien hier superexchange en directe wisselwerking mogelijk is. Directe wisselwerking is het gevolg van overlap van t_{2g} banen van kationen op de B-plaatsen. Dit type interactie is uitvoerig behandeld door Wickham en Goodenough^{8, 6)}. Zij stelden de volgende regels op:

- 1° de interactie tussen kationen met half- of minder dan halfge-
vulde en ontaarde t_{2g} banen is negatief,
- 2° de interactie tussen een kation met halfgepulde en één met ge-
heel gevulde t_{2g} banen is positief,
- 3° de interactie tussen een kation met halfgepulde en één met le-
ge t_{2g} interactie is positief.

Deze worden bevestigd door experimenten o. a. van Blasse²⁾.

Niet altijd wordt nu de volgens het Néel-model berekende magnetisatie ook gevonden. Deze afwijking moet, in het geval dat voor het paramagnetische gedeelte der susceptibiliteit een goede overeen-

stemming gevonden wordt tussen berekend en gemeten moment toegeschreven worden aan het feit dat de magnetische momenten niet parallel gaan staan, doch afwijkingen van deze oriëntatie vertonen. De theorie hiervoor is gegeven door Yafet en Kittel⁹⁾.

In dit hoofdstuk zullen een aantal zwavelspinellen behandeld worden. Zoals blijkt uit tabel IV 1-14 was het niet altijd mogelijk de spinellen zuiver te maken.

1. Het systeem $FeCr_2S_4$ - $CrFe_2S_4$.

Preparatieve en kristallografische gegevens zijn vermeld in tabel IV 1; de σ -T curve van $CrFe_2S_4$ in figuur IV 2. Hieronder volgen de gemeten en volgens Néel berekende verzadigingsmomenten (spin-only waarde), de Curie temperatuur en de mogelijke verdelingen der ionen over de beschikbare posities. De gegevens van de overeenkomstige oxiden zijn eveneens vermeld.

	samenstelling	verdeling	n_B (Néel)	n_B (gev.)	T_C (°K)
A	$FeCr_2O_4$ ¹⁰⁾	$Fe^{2+}[Cr^{3+}]O_4$	2,0	0,84	90
B	Fe_2CrO_4 ¹¹⁾	$Fe^{2+}[Fe^{3+}Cr^{3+}]O_4$	4,0	2,4	473
C		$Fe^{3+}[Fe^{2+}Cr^{3+}]O_4$	2,0		
D	$FeCr_2S_4$ ¹⁰⁾	$Fe^{2+}[Cr_2^{3+}]S_4$	2,0	1,55	195
E	Fe_2CrS_4	$Fe^{2+}[Fe^{3+}Cr^{3+}]S_4$	4,0	0,9	300
F		$Fe^{3+}[Fe^{2+}Cr^{3+}]S_4$	2,0		

Hierbij is uitgegaan van de veronderstelling dat Cr^{3+} uitsluitend een octaëderplaats bezet. Dit is bij alle bekende verbindingen het geval en wordt bevestigd door de kristalveldtheorie, die juist voor een d^3 -configuratie een grote octaëderstabilisatie voorspelt (Hfd. III). Voor $FeCr_2O_4$ is er dan slechts één verdeling mogelijk. De magnetische gegevens kunnen verklaard worden indien men aanneemt dat de verlaging van het moment het gevolg is van het feit dat de magnetische momenten niet meer parallel staan. Neutronenonderzoek heeft dit bevestigd¹²⁾. Hier is dus de B - B wisselwerking niet zwak vergeleken met de A - B wisselwerking. Een sterk

Tabel IV 1

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	T_c ($^{\circ}\text{K}$)	Celconstante in \AA
FeCr_2S_4 10)	1000 $^{\circ}\text{C}$	-	195	9,998
$\text{Fe}_{1,2}\text{Cr}_{1,8}\text{S}_4$	900 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ 2 maanden	-	-	9,99
$\text{Fe}_{1,4}\text{Cr}_{1,6}\text{S}_4$		-	-	
$\text{Fe}_{1,6}\text{Cr}_{1,4}\text{S}_4$		-	-	
$\text{Fe}_{1,8}\text{Cr}_{1,2}\text{S}_4$		-	-	
Fe_2CrS_4		FeS_2	300	

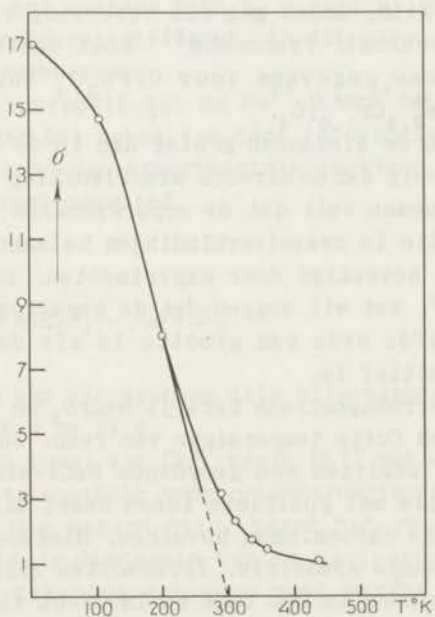


Fig. IV 2 σ -T curve van CrFe_2S_4 .

negatieve $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$ wisselwerking wordt gevonden in ZnCr_2O_4 ($\theta = -380^\circ\text{K}$), de enige mogelijke wisselwerking hier is die tussen B-atomen.

Voor CrFe_2O_4 zijn er alle mogelijkheden tussen de verdelingen B en C. Voor de verdelingen B en C zelf zal de directe wisselwerking B - B negatief zijn (pg. 31). Goodenough heeft regels opgesteld voor de 90° -superexchange (referentie 6, pg. 190):

elektronenconfiguratie	d^3	d^5	d^6
d^3	negatief	negatief	positief
d^5		negatief	positief
d^6			positief

Hieruit volgt dat deze interactie voor de drie mogelijke configuraties in geval B steeds negatief is terwijl voor verdeling C het teken van de $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{O} \cdot \text{Fe}^{2+}$ en $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ 90° -superexchange resp. sterk negatief, positief en positief is. De totale B-B wisselwerking zal voor B sterk negatief en voor C zwak positief of negatief zijn, zodat men een verdeling verwacht die het meest met C overeenkomt. Francombe¹¹⁾ komt echter op grond van kristallografische gegevens voor CrFe_2O_4 tot de verdeling $\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}[\text{Fe}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{Cr}_{1,0}^{3+}]\text{O}_4$.

In sulfiden zijn de afstanden groter dan in de overeenkomstige oxiden met als gevolg dat de directe wisselwerking (B - B) zwakker zal zijn. Aan te nemen valt dat de superexchange groter zal worden omdat covalentie in zwavelverbindingen belangrijker is dan in oxiden. Dit wordt bevestigd door experimenten: zo heeft ZnCr_2S_4 een θ van 18°K ¹⁰⁾, wat wil zeggen dat de negatieve B - B wisselwerking van dezelfde orde van grootte is als de superexchange B - S - B, die positief is.

NaCrO_2 is antiferromagnetisch terwijl NaCrS_2 en KCrS_2 ferromagnetisch zijn met een Curie temperatuur van resp. 30°K en 90°K ¹³⁾. Deze verbindingen bezitten een geordende NaCl-structuur waarbij de (111) vlakken die met positieve ionen bezet zijn, afwisselend natrium-(kalium) en chroomionen bevatten. Hierdoor ontstaat een rooster met hexagonale symmetrie. Interacties zijn hier mogelijk tussen twee chroomionen in één laag en indirect via een zuurstof (zwavel)ion in de laag er boven of er onder. Bij grotere roosterafstanden gaat de positieve superexchange overheersen. Dit is in overeenstemming met de regels die Goodenough⁶⁾ heeft opgesteld

voor de interactie in chloriden die, wat iongrootte en polariseerbaarheid betreft, met de sulfiden vergelijkbaar zijn.

Men mag dus verwachten dat de overeenkomst tussen berekend en gemeten verzadigingsmoment voor FeCr_2S_4 beter zal zijn dan bij FeCr_2O_4 omdat de totale B - B wisselwerking kleiner is. Dit wordt bevestigd door neutronenonderzoek¹⁴⁾ waaruit blijkt dat de momenten parallel staan. Het gevonden moment wordt verklaard door aan te nemen dat Fe^{2+} een moment van $4,1 \mu_B$ en Cr^{3+} een moment van $2,8 \mu_B$ bezit¹⁰⁾.

Bij CrFe_2S_4 komen berekend en gemeten verzadigingsmoment voor beide verdelingen slecht overeen. Men zou voor de verdeling F, die voor het oxide al een zeer kleine B - B wisselwerking geeft, zeker voor het sulfide een zwak positieve wisselwerking verwachten en dus juist een goede overeenkomst. Ook zou men verwachten dat dan de Curie temperatuur hoger ligt dan bij het oxide. (De grootte hiervan is afhankelijk van de A - B en B - B wisselwerking. Naarmate de B - B wisselwerking meer negatief is, zal de Curie temperatuur lager zijn (vergelijk FeCr_2X_4)). De meest waarschijnlijke verdeling is dus E. Dit is in overeenstemming met de kationenverdeling in het systeem $\text{FeRh}_2\text{S}_4 - \text{RhFe}_2\text{S}_4$ (zie onder 2), waar Fe^{2+} ook de tetraëderplaats bezet. In dit geval is dus de polarisatie-energie overheersend.

Goodenough⁶⁾ voorspelt dat de $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}^{3+}$ wisselwerking negatief is, doch dat het teken van deze interactie in chloriden onbekend is. Op grond van experimentele gegevens is de $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{S} \cdot \text{Cr}^{3+}$ wisselwerking sterk negatief.

2. Het systeem $\text{FeRh}_2\text{S}_4 - \text{RhFe}_2\text{S}_4$.

Alle gegevens van dit systeem zijn bijeengebracht in tabel IV 2 en de figuren IV 3 en IV 4.

Evenals in het geval van Cr^{3+} heeft Rh^{3+} met een $t_{2g}^6 e_g^0$ configuratie een grote voorkeur voor octaëderomringing. In alle rhodiumverbindingen die bekend zijn, bezet het rhodium de octaëderplaats zodat bij de discussie van de kationenverdeling van dit systeem alleen rekening gehouden moet worden met de ferro- en ferri-ionen.

Hieronder volgen de voor de verschillende samenstellingen berekende en gevonden verzadigingsmagnetisaties.

Tabel IV 2

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	n_B	T_c (°K)	Celconstante in \AA
FeRh_2S_4 $\text{Fe}_{1,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$ $\text{Fe}_{1,8}\text{Rh}_{1,2}\text{S}_4$ Fe_2RhS_4	$\left. \begin{array}{l} 700^\circ, 1000^\circ\text{C} \\ 2 \text{ maanden} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Rh}_2\text{S}_3 \\ \text{RhS}_2 \end{array} \right\}$	$\approx 1,0$ $\approx 0,6$ $\approx 0,7$	$-$ 520 $-$ $660 (\pm 20)$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 9,86$

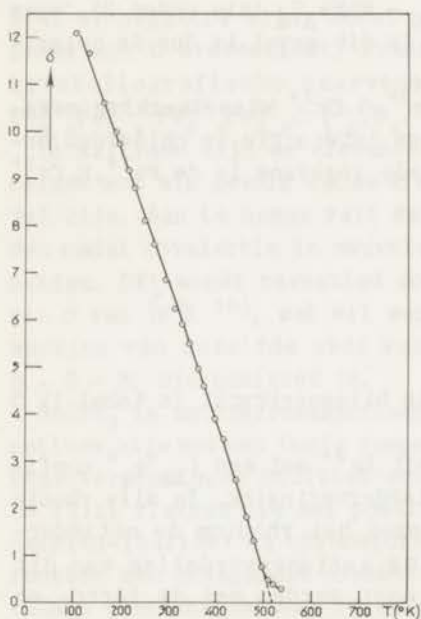


Fig. IV 3 σ -T curve van
 $\text{Fe}_{1,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$.

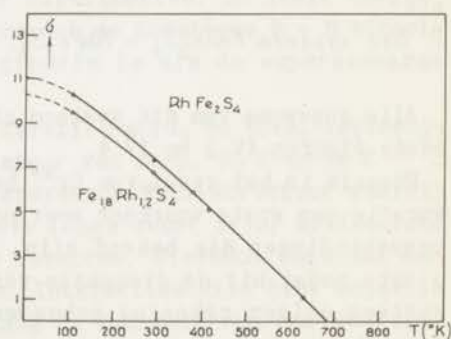


Fig. IV 4

samenstelling	verdeling	n_B (spin-only)	n_B (gev.)
$Fe_{1,6}Rh_{1,4}S_4$	$Fe^{2+}[Fe_{0,6}^{3+}Rh_{1,4}^{3+}]S_4$	1,0	} ~ 1,0
	$Fe_{0,6}^{3+}Fe_{0,4}^{2+}[Fe_{0,6}^{2+}Rh_{1,4}^{3+}]S_4$	2,2	
$Fe_{1,8}Rh_{1,2}S_4$	$Fe^{2+}[Fe_{0,8}^{3+}Rh_{1,2}^{3+}]S_4$	0	} ~ 0,6
	$Fe_{0,8}^{3+}Fe_{0,2}^{2+}[Fe_{0,8}^{2+}Rh_{1,2}^{3+}]S_4$	1,6	
Fe_2RhS_4	$Fe^{2+}[Fe^{3+}Rh^{3+}]S_4$	1,0	} ~ 0,7
	$Fe^{3+}[Fe^{2+}Rh^{3+}]S_4$	1,0	

Een nauwkeurige bepaling van de kationenverdeling is uitgesloten omdat alle preparaten verontreinigd zijn. Indien Fe^{2+} de tetraëderplaats bezet dan verwacht men dat de verzadiging bij de samenstelling $Fe_{1,8}Rh_{1,2}S_4$ door nul gaat. Er wordt echter wel een minimum gevonden zodat aangenomen kan worden dat Fe^{2+} bij voorkeur de tetraëderplaats inneemt.

Zoals blijkt hebben de ijzer-rhodium zwavel-spinellen veel hogere Curie temperaturen dan de overeenkomstige chroomspinellen. Dit moet worden toegeschreven aan het ontbreken van sterke negatieve Fe^{3+} -S-Cr³⁺ wisselwerking.

Op grond van de gemeten Curie temperaturen verwacht men voor een spinel Fe_3S_4 een Curie temperatuur van $\approx 1200^\circ K$ die dus aanzienlijk hoger ligt dan die van Fe_3O_4 ($850^\circ K$). Het is echter niet mogelijk om de Curie temperatuur te bepalen aangezien Fe_3S_4 bij $282^\circ C$ overgaat in $FeS^{15)}$.

3. Het systeem $CoRh_2S_4 - RhCo_2S_4$.

Gegevens betreffende dit systeem staan vermeld in tabel IV 3 en figuur IV 5.

De curven in figuur 5 zijn niet gecorrigeerd voor diamagnetisme. Zoals te zien is wordt boven de antiferromagnetische overgangstemperatuur (T_N) de wet van Curie-Weiss niet gevolgd. We hebben gecorrigeerd voor diamagnetisme en temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme. Uit metingen aan $MgRh_2O_4$ ⁷⁾ en $CuRh_2S_4$ ¹⁶⁾ blijkt dat Rh^{3+} een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme vertoont

Tabel IV 3

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	T_N (°K)	Celconstante in Å
CoRh_2S_4	700 - 900 °C	Rh_2S_3	-	9,75
$\text{Co}_{1,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$	700 °C	-	425	9,74
$\text{Co}_{1,4}\text{Rh}_{1,6}\text{S}_4$		-	450	9,74
$\text{Co}_{1,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$		-	475	9,72
Co_2RhS_4	700 - 900 °C	RhS_2	-	9,63

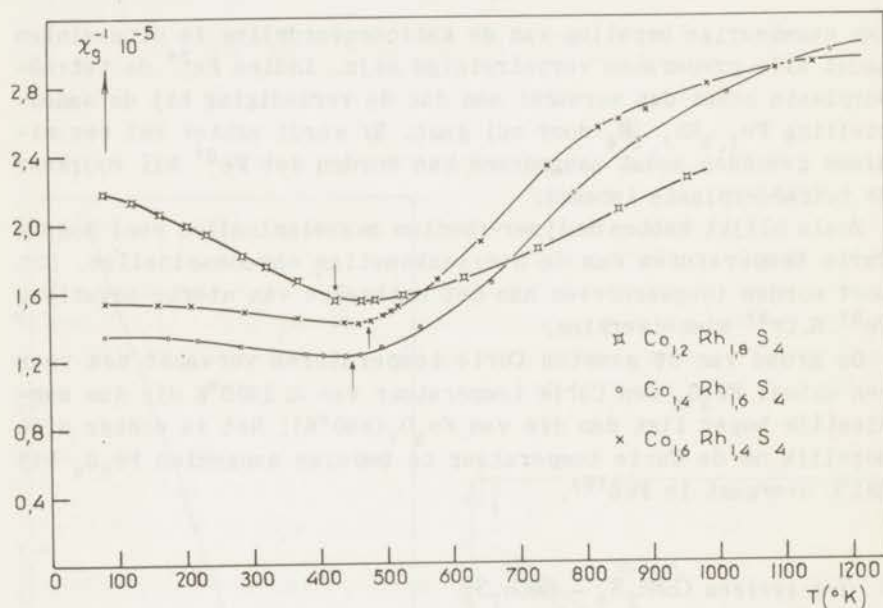


Fig. IV 5

van $0,15 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. per gramion. Een zelfde waarde werd door ons gevonden in RhNi_2S_4 (zie onder 4). Ook Co^{3+} met een zelfde configuratie als Rh^{3+} vertoont dit verschijnsel. Cossee¹⁷⁾ vermeldt een waarde van $\approx 0,1 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. per gramion Co^{3+} in een zuurstrooster. Is deze waarde dezelfde in zwavelroosters dan zal de invloed op de reeds voor Rh^{3+} gecorrigeerde curve zeer gering

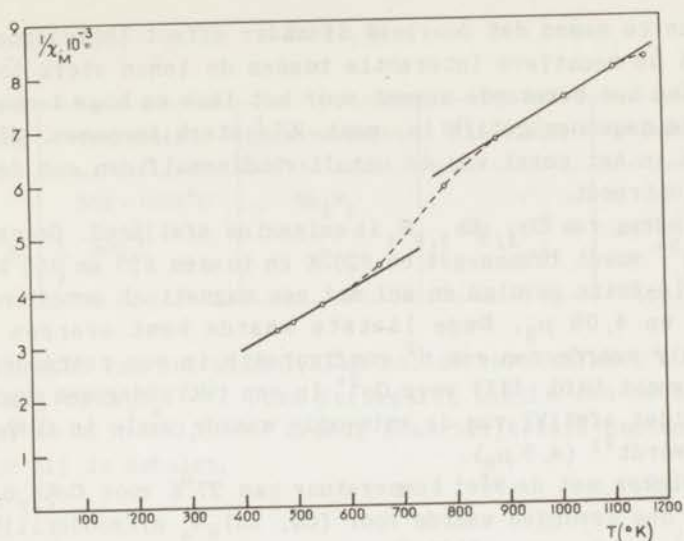


Fig. IV 6

zijn. De voor Rh^{3+} gecorrigeerde curve van $\text{Co}_{1,4}\text{Rh}_{1,6}\text{S}_4$ is weer-gegeven in figuur IV 6.

Het is nu mogelijk twee rechte lijnen te trekken zodat in de temperatuurintervallen van $465 - 550^\circ\text{K}$ en van $885 - 1110^\circ\text{K}$ aan de wet van Curie-Weiss voldaan wordt. θ is resp. -140°K en -285°K en het magnetisch moment resp. $3,84 \mu_B$ en $3,78 \mu_B$. Deze beide laatste waarden komen overeen met de spin-only waarde van de verdeling $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_{0,4}^{3+}\text{Rh}_{1,6}^{3+}]\text{S}_4$ die $3,78 \mu_B$ bedraagt. Co^{3+} en Rh^{3+} zijn beide in lage spintoestand en dus diamagnetisch. Een zelfde beeld vertoont de verbinding $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_{0,6}^{3+}\text{Rh}_{1,4}^{3+}]\text{S}_4$: hier is het magnetisch moment $3,71 \mu_B$ resp. $4,38 \mu_B$.

Het zelfde magnetisch gedrag wordt ook gevonden voor enkele oxiden¹⁸⁾: $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}^{3+}\text{Me}_{0,5}^{2+}\text{O}_4$. De verbindingen hebben een K_2NiF_4 -structuur. Aangenomen wordt¹⁸⁾ dat Co^{3+} bij lage temperatuur in de diamagnetische lage spintoestand is, doch dat de paramagnetische hoge spintoestand thermisch bereikbaar is. Daardoor kunnen bij temperatuurstijging een aantal Co^{3+} -ionen paramagnetisch worden. Nu kan superexchange van het type $\text{Me}^{2+}\cdot\text{O}\cdot\text{Co}^{3+}$ (180°) optreden en wel zo sterk dat χ afneemt, ondanks het feit dat het aantal paramagnetische ionen toeneemt.

Een andere verklaring voor het magnetisch gedrag is mogelijk

door aan te nemen dat door een of ander effect (bijvoorbeeld ordening) de negatieve interactie tussen de ionen sterk toeneemt. Aangezien het berekende moment voor het lage en hoge temperatuurgedeelte nagenoeg gelijk is, moet χ^{-1} sterk toenemen. Misschien dat ook in het geval van de cobalt-rhodiumsulfiden een dergelijk effect optreedt.

Het gedrag van $\text{Co}_{1,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$ is enigszins afwijkend. Gecorrigeerd voor Rh^{3+} wordt tussen 434 en 620°K en tussen 620 en 955°K de wet van Curie-Weiss gevolgd en wel met een magnetisch moment van resp. $6,0 \mu_B$ en $4,08 \mu_B$. Deze laatste waarde komt overeen met de spin-only waarde van een d^7 configuratie in een tetraëderholte. Men verwacht (Hfd. III) voor Co^{2+} in een tetraëder een magnetisch moment, dat afwijkt van de spin-only waarde zoals in CoRh_2O_4 gevonden wordt⁷⁾ ($4,5 \mu_B$).

Vergeleken met de Néel temperatuur van 27°K voor CoRh_2S_4 ⁷⁾ is de door ons gevonden waarde voor $(\text{Co}, \text{Rh})_3\text{S}_4$ uitzonderlijk hoog. Blasse⁷⁾ maakt aannemelijk dat de interactie tussen twee cobaltionen verloopt via $\text{O}^{2-}\text{Rh}^{3+}\text{O}^{2-}$. In dit geval is voor de overeenkomstige sulfiden een grotere waarde van deze interactie te verwachten. (Een verschil van dezelfde orde van grootte blijkt te bestaan tussen de asymptotische Curie temperaturen van mengkristallen $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O}$ en $(\text{Co}, \text{Zn})\text{S}$ (Hfd. III)). Merkwaardigerwijze (zie tabel 3) heeft Co_3S_4 niet een hogere Néel temperatuur dan $(\text{Co}, \text{Rh})_3\text{S}_4$, doch is antiferromagnetisch met $\theta = -12^\circ\text{K}$. De door Lotgering¹⁰⁾ gemeten χ^{-1} -T curve van Co_3S_4 vertoont een zelfde soort kromming als door Cossee¹⁷⁾ voor Co_3O_4 gevonden is. Corrigeert men de curve voor een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme van $0,9 \cdot 10^{-3}$ e.m.u., dan wordt in het gehele temperatuurgebied aan de wet van Curie-Weiss voldaan. Het berekende moment bedraagt $2,8 \mu_B$, terwijl de spin-only waarde $3,87 \mu_B$ bedraagt. Opgemerkt kan hierbij worden dat Co_3S_4 metallisch is¹⁹⁾ in tegenstelling tot de $(\text{Co}, \text{Rh})_3\text{S}_4$ verbindingen die halfgeleiders zijn.

4. Het systeem $\text{NiRh}_2\text{S}_4 - \text{RhNi}_2\text{S}_4$.

De gegevens zijn vermeld in tabel IV 4. De gemeten preparaten vertonen slechts een temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme en de gevonden waarde van $0,15 \cdot 10^{-3}$ e.m.u. per gramion komt goed overeen met de literatuurwaarden^{2) 16)}. Opmerkelijk is dat geen normaal paramagnetisme gevonden wordt tengevolge van de ongepaar-

Tabel IV 4

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	χ in e.m.u.	Celconstante in \AA
NiRh_2S_4	500 - 1000°C	Rh_2S_3	-	9,64
$\text{Ni}_{1,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$	} 500°C	-	$440 \cdot 10^{-6}$	9,63
Ni_2RhS_4		-	$350 \cdot 10^{-6}$	9,59

de elektronen van het nikkel. Een zelfde verschijnsel wordt gevonden bij CuRh_2S_4 ¹⁶⁾. Deze verbinding blijkt een metallische geleider te zijn¹⁸⁾. Hier treedt klaarblijkelijk bandenvorming op zoals bij de metalen.

5. Het systeem CoRh_2S_4 - CoFeRhS_4 .

Gegevens staan vermeld in tabel IV 5 en in de figuren IV 7 en IV 8. Alleen de verbindingen met 0,2 - 0,6 % Fe blijken zuiver te

Tabel IV 5

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	Celconstante in \AA
CoRh_2S_4	700 - 900°C	Rh_2S_3	9,75
$\text{CoFe}_{0,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$	} 700°C	-	9,82
$\text{CoFe}_{0,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$		-	9,78
CoFeRhS_4		CoS_2	9,80

zijn. Hiervan zijn er twee gemeten. Zoals te zien is vertoont $\text{CoFe}_{0,6}\text{Rh}_{1,4}\text{S}_4$ bij 850°K een sprong in de χ^{-1} -T curve (fig. IV 8). Dit moet toegeschreven worden aan zeer kleine hoeveelheden Fe_3O_4 (zie Hfd. II). De χ^{-1} -T curve van $\text{CoFe}_{0,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$ (fig. IV 7) is niet gecorrigeerd voor diamagnetisme. De gevonden Néel temperatuur van ~ 400°C sluit goed aan bij die van de cobalt-rhodiumsulfiden. Corrigeert men de curven voor temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme dan blijkt dat tussen 355 en 573°K de wet van Curie-Weiss gevolgd wordt en wel met een magnetisch moment van $4,5 \mu_B$. Dit

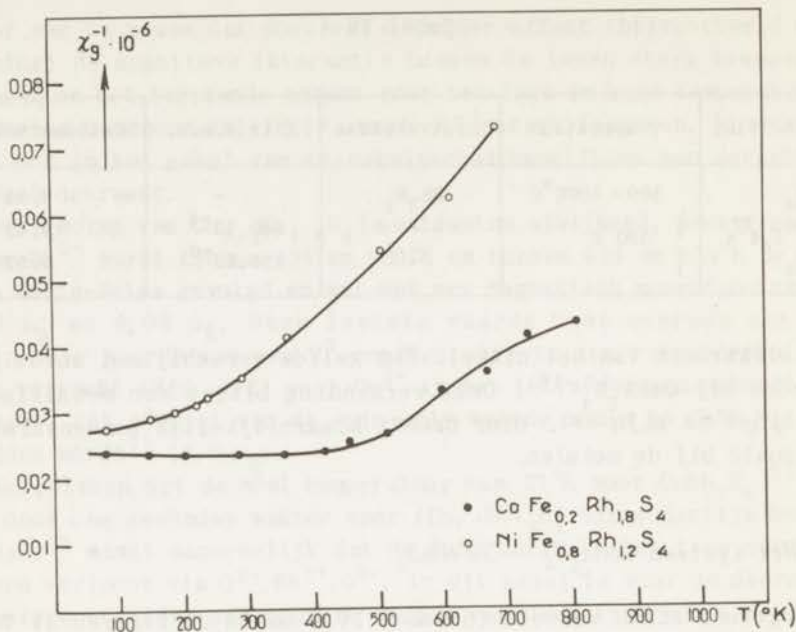


Fig. IV 7

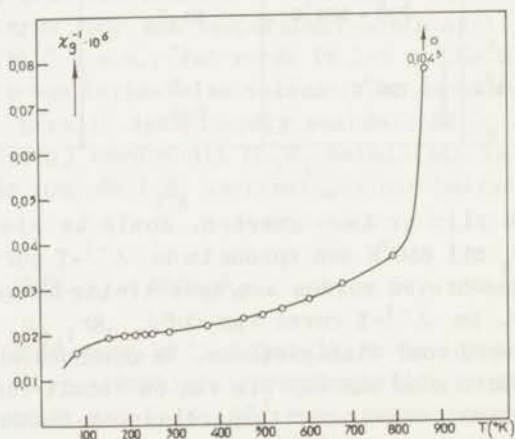


Fig. IV 8 De χ^{-1} -T curve van $\text{CoFe}_{0.6}\text{Rh}_{1.4}\text{S}_4$.

geeft voor n , het aantal vrije spins, een waarde van $3,6$ ($\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$).

Aangenomen kan worden dat de kationenverdeling als volgt zal zijn: $\text{Co}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{2+}[\text{Co}_{0,2}^{3+}\text{Rh}_{1,8}^{3+}]\text{S}_4$. (Als Fe^{2+} de octaëderplaats zou bezetten, zou de verbinding ferrimagnetisch moeten zijn). Neemt men voor Fe^{2+} en Co^{2+} die waarden voor n (nl. 4,2 en 3,4 resp.) die volgen uit het magnetisch moment dat men voor deze ionen in een tetraëderholte verwacht (Hfd. III), dan komt men voor het aantal vrije spins in dit spinel tot een waarde van: $0,8 \times 3,4 + 0,2 \times 4,2 = 3,6$.

6. Het systeem $\text{NiRh}_2\text{S}_4 - \text{NiFeRhS}_4$.

Alle gegevens zijn te vinden in tabel IV 6 en figuur IV 7. Ook de verbinding $\text{NiFe}_{0,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$ blijkt verontreinigd te zijn met

Tabel IV 6

Samenstelling	Temperatuur	Onzuiverheden	Celconstante in Å
NiRh_2S_4	500 - 1000 °C	Rh_2S_3	9,64
$\text{NiFe}_{0,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$	700 °C	-	9,70
$\text{NiFe}_{0,8}\text{Rh}_{1,2}\text{S}_4$		-	9,66
NiFeRhS_4		NiS_2	9,62

Fe_3O_4 . Voor $\text{NiFe}_{0,8}\text{Rh}_{1,2}\text{S}_4$ wordt een paramagnetisch moment gevonden van $\sim 5,8\mu_B$, wat overeenkomt met $n \sim 4,9$. Aangenomen dat de verdeling van de kationen als volgt is: $\text{Ni}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{0,8}^{3+}[\text{Ni}_{0,8}^{2+}\text{Rh}_{1,2}^{3+}]\text{S}_4$, dan komt men indien Ni^{2+} twee ongepaarde spins heeft, tot $n = 6$. Dat Ni grotendeels de octaëderplaats bezet komt overeen met wat Blasse²⁾ vond voor het overeenkomstige oxide op grond van verzadigingsmagnetisaties. De ligandenveldtheorie voorspelt (zie Hfd. III en referentie 2 pg. 17) dat Ni^{2+} geen positievoorkeur vertoont; experimenteel wordt meestal gevonden dat Ni^{2+} een geringe octaëdervoorkeur heeft.

In de tabellen IV 7 - IV 14 zijn de resultaten verzameld van enkele andere spinellen die onderzocht zijn. Bijna steeds blijkt

Tabel IV 7

Samenstelling	Temp. in °C	Celconstante in Å	Onzuiverheden
CuRh_2S_4	1000	9,79	-
$\text{CuFe}_{0,2}\text{Rh}_{1,8}\text{S}_4$	700	9,78	-
CuFeRhS_4	700	9,77	$\text{RhS}_2 + \text{CuFeS}_2$

Tabel IV 8

Samenstelling	Temp. in °C	Celconstante in Å	Onzuiverheden
CuCrRhS_4	900	9,76	-
NiCrRhS_4	700	9,70	2 extralijnen
CoCrRhS_4	900	9,86	4 extralijnen
FeCrRhS_4	900	9,92	2 extralijnen

Tabel IV 9

CuFeCrS_4	900	9,79	FeS_2
NiFeCrS_4	700	9,94	NiS_2
CoFeCrS_4	700	9,94	CoS_2
FeFeCrS_4	1000	9,99	FeS_2

Tabel IV 10

CuRh_2S_4	1000	9,79	-
NiRh_2S_4	1000	9,64	tab. IV 4
CoRh_2S_4	1000	9,75	tab. IV 3
FeRh_2S_4	1000	9,86	tab. IV 2

Tabel IV 11

CuIr_2S_4	900	9,86	-
NiIr_2S_4	900	9,79	-
CoIr_2S_4	900	9,86	Ir_2S_3
FeIr_2S_4	900	-	geen spinellijnen

Tabel IV 12

CuRh_2Se_4	900	10,26	-
NiRh_2Se_4	900	Cr_3Se_4 fase	-
CoRh_2Se_4	900	"	-
FeRh_2Se_4	900	"	tweede fase

Tabel IV 13

CuIr_2Se_4	900	10,32	-
NiIr_2Se_4	900	-	IrSe_2+0
CoIr_2Se_4	900	-	IrSe_2+0
FeIr_2Se_4	900	-	IrSe_2+0

Tabel IV 14

CoCr_2S_4 ¹⁰⁾	1000	9,934	-
Co_2CrS_4	900	9,87	CoS_2

0 = onbekende fase.

dat in een serie de roosterconstante bij de Cu^{2+} en Co^{2+} verbindingen ongeveer dezelfde is, bij Fe^{2+} verbindingen groter is en bij Ni^{2+} verbindingen kleiner is. Dit is dus in tegenstelling met wat Lotgering¹⁰⁾ vindt voor de zwavel-chroomspinellen en wat gevonden wordt voor de binaire sulfiden (zie Hfd. III).

In bepaalde gevallen (tabel 12) treedt geen spinelfase meer op, doch een Cr_3S_4 -fase. Hierin hebben alle ionen een zescoördinatie²⁰⁾. De structuur is af te leiden uit de NiAs-structuur.

De appendix vermeldt een aantal samenstellingen waarbij geen spinelfase gevonden wordt. Het blijkt dat slechts dan spinellen optreden indien één der aanwezige ionen een grote octaëdervoorkeur heeft (Cr^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+}). Slechts in enkele gevallen was het mogelijk de spinellen ook werkelijk zuiver te bereiden. Dit kan geschieden met behulp van hydrothermale synthese^{21) 22)}. Op deze wijze zijn door Wold o. a. Co_3Se_4 en Ni_3S_4 zuiver verkregen.

Discussie.

Beschouwt men de zwavelspinellen dan blijkt dat de ijzerspinellen halfgeleiders zijn en een normaal magnetisme vertonen terwijl de nikkel- en koperspinellen metallisch zijn en temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme vertonen. De cobaltverbindingen behoren tot beide groepen. De eerste groep spinellen kan beschreven worden met een gelokaliseerd, de tweede met een gedelokaliseerd elektronenmodel. Een zelfde beeld vindt men bij de oxiden.

Zo is ReO_3 metallisch en pauliparamagnetisch en $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$ paramagnetisch en een halfgeleider. De verklaring die hiervoor gegeven wordt, is als volgt²³⁾: ReO_3 heeft een perowskiet structuur (ABO_3) waarbij de A-plaatsen onbezet zijn terwijl $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$ een perowskiet is met een 1:1 ordening op de B-plaatsen. De enige interactie die in deze structuur mogelijk is, is 180° -superexchange; voor beide verbindingen respectievelijk $\text{Re}^{6+} \cdot \text{O} \cdot \text{Re}^{6+}$ en $\text{Re}^{6+} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{O} \cdot \text{Re}^{6+}$. Het rheniumion heeft een d^1 configuratie; men veronderstelt nu dat interactie kan optreden tussen beide Re-ionen via zuurstof, wat aanleiding geeft tot bandenvorming. In $\text{Sr}_2\text{MgReO}_6$ wordt deze interactie onderbroken door het Mg^{2+} -ion dat geen d-elektronen meer bezit. Dit zou dan ook de reden moeten zijn dat WO_3 , dat geen d-elektronen meer bezit, een gedeformeerde ReO_3 -structuur aanneemt. WO_3 is bij kamertemperatuur monoklien en heeft boven 740°C een tetragonale structuur waarin de $(\text{WO}_6)^{6-}$ oc-

taëders vervormd zijn. De deformatie van WO_3 treedt op om de polarisatie te begunstigen. In ReO_3 treedt geen deformatie op om de bandenvorming te begunstigen.

Het ontbreken van een Jahn-Teller effect in de spinellen $CuRh_2S_4$ en $NiRh_2S_4$ ²⁴⁾ is in overeenstemming met het beeld van een gedelokaliseerd elektronenmodel. Deze verbindingen zijn kubisch terwijl de overeenkomstige oxiden tetragonaal zijn ²⁵⁾.

APPENDIX

Samenstelling	Reactieproduct	Samenstelling	Reactieproduct
$CrNi_2S_4$	$NiS_2 + O$	$MgRu_2S_4$	$RuS_2 + MgS$
VNi_2S_4	$NiS_2 + O$	$MnRu_2S_4$	$RuS_2 + MnS$
$MnNi_2S_4$	$NiS_2 + MnS$	$FeRu_2S_4$	$RuS_2 + O$
$CuNi_2S_4$	$NiS_2 + CuS + O$	$CoRu_2S_4$	$RuS_2 + O$
$TiNi_2S_4$	$NiS_2 + O$	$NiRu_2S_4$	$RuS_2 + O$
$ZnNi_2S_4$	$NiS_2 + ZnS$	$CuRu_2S_4$	$RuS_2 + O$
Ni_3S_4	$Ni_3S_4 + NiS_2 + O$	$ZnRu_2S_4$	$RuS_2 + ZnS$
$MgMn_2S_4$	$MnS + MgS$	$MgCo_2S_4$	$CoS_2 + Co_3S_4 + MgS$
$CoMn_2S_4$	$MnS + CoS_2$	$MnCo_2S_4$	$CoS_2 + Co_3S_4 + MnS$
$NiMn_2S_4$	$MnS + NiS_2$	$FeCo_2S_4$	$CoS_2 + O$
$ZnMn_2S_4$	$MnS + ZnS$	$ZnCo_2S_4$	$CoS_2 + Co_3S_4 + ZnS$
$ZnRh_2S_4$	$ZnS + Rh_2S_3$	$MnFe_2S_4$	$FeS_2 + MnS$
$MgRh_2S_4$	$MgS + Rh_2S_3$	$CoFe_2S_4$	$FeS_2 + CoS_2$
$MnRh_2S_4$	$MnS + Rh_2S_3$	$NiFe_2S_4$	$FeS_2 + NiS_2$
		$CuFe_2S_4$	$CuFeS_2 + O$
		$ZnFe_2S_4$	$FeS_2 + ZnS + O$

O = onbekende fase.

N.B. Alle preparaten werden verhit bij $1000^\circ C$ gedurende 1 à 2 maanden, behalve Ni_3S_4 dat bij $300^\circ C$ verhit werd en de MCo_2S_4 samenstellingen die bij $700^\circ C$ verhit werden.

LITERATUUR

1. E.W. Gorter, Philips Res. Repts. 9, 295, 321, 403 (1954)
2. G. Blasse, Philips Res. Repts. 1964, Supplement nr. 3
3. L. Néel, Ann. Phys. Paris, 3, 137 (1948)
4. H.A. Kramers, Physica 1, 182 (1934)
5. P.W. Anderson, in G.T. Rado, H. Suhl, Magnetism Vol. I pg. 25, Academic Press, New-York London 1963
6. J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience-Wiley, New-York London 1963
7. G. Blasse, Philips Res. Repts. 18, 333 (1963)
8. D.G. Wickham, J.B. Goodenough, Phys. Rev. 115, 1156 (1959)
- 9a. Y. Yafet, C. Kittel, Phys. Rev. 87, 290 (1952)
- 9b. D.H. Lyons, T.A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk, Phys. Rev. 126, 540 (1962)
10. F.K. Lotgering, Philips Res. Repts. 11, 190 (1956)
11. M.H. Francombe, J. Phys. Chem. Solids, 3, 37 (1957)
12. G.L. Bacchella, M. Spinot, Colloques Internationaux no. 126: La Diffraction et la diffusion des neutrons, pg. 113, Grenoble 1963
13. P.F. Bongers, Academisch Proefschrift, Leiden 1957
14. C. Broquetas Colominas, R. Ballestracci, G. Roullet, Colloque op. cit. pg. 102, Grenoble 1963
15. B.J. Skinner, R.C. Erd, F.S. Grimaldi, Amer. Mineralogist 49, 543 (1964)
16. G. Blasse, D.J. Schipper, J. Nucl. Inorg. Chem. 26, 1467 (1964)
17. P. Cossee, Academisch Proefschrift, Leiden 1956
18. G. Blasse, persoonlijke mededeling
19. R.J. Bouchard, P.A. Russo, A. Wold, Inorg. Chem. 4, 685 (1965)
20. F. Jelinek, Acta Cryst. 10, 620 (1961)
21. C.J.M. Rooymans, persoonlijke mededeling
22. A. Wold, niet gepubliceerd
23. J.B. Goodenough, Bull. soc. chim. France 1965, in druk
24. K. Koerts, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 1099 (1963)
25. F. Bertaut, F. Forrant, J. Dulac, Compt. Rend. 249, 726 (1959)

HOOFDSTUK V

COMPLEXEN MET NbS_2

Verschillende auteurs hebben er al op gewezen, dat Cu en Ag complexen geven met NbS_2 en TaS_2 ^{1, 2, 3)}. Deze hebben alle dezelfde structuur. De structuur van $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$ werd bepaald met behulp van intensiteiten, die met een poederdiffractometer verkregen waren. Hierbij bleek dat de kristallen grote voorkeuroriëntatie vertoonden, waardoor de intensiteiten minder betrouwbaar werden³⁾. Betere resultaten werden verkregen door het preparaat met gesmolten Canada-balsem te mengen, af te koelen en te poederen²⁾. In tabel V 1 zijn deze intensiteiten weergegeven. De structuurfactoren werden berekend met de volgende parameters (ruimgroep $D_{6h}^4 - P_{63}/_m mc$):

	x	y	z
4 S in f	2/3	1/3	- 0,130
2 Nb in d	2/3	1/3	1/4
4/3 Cu in f	2/3	1/2	+ 0,036

In figuur V 1 is de $(11\bar{2}0)$ -doorsnede van de structuur gegeven naast die van NbS_2 en MoS_2 . Opvallend is dat niob in $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$ de posities inneemt, die overeenkomen met die van de positieve ionen in de MoS_2 -structuur en niet met die in de NbS_2 -structuur; in verband hiermee is het interessant, dat het onmogelijk bleek de analoge verbinding $\text{Cu}_{0,65}\text{MoS}_2$ te maken. Een uitvoerige discussie van deze structuur is te vinden in het proefschrift van Crevecoeur¹⁾.

Figuur V 2 geeft het absorptiespectrum van NbS_2 weer. Om na te gaan in hoeverre de kristalveldtheorie het gemeten spectrum zou

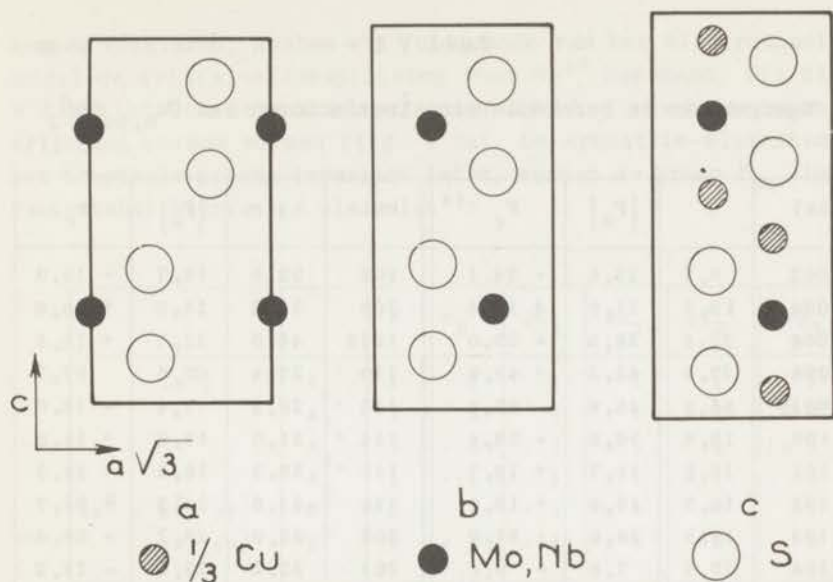


Fig. V 1 $(11\bar{2}0)$ -doorsnedes van de structuren van (a) NbS_2 , (b) MoS_2 , (c) $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$.

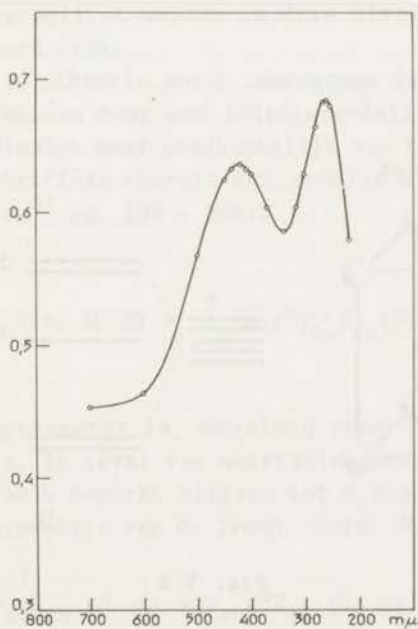


Fig. V 2 Het absorptiespectrum van NbS_2 (berekend uit het reflectiespectrum).

Tabel V 1

Waargenomen en berekende structuurfactoren van $\text{Cu}_{0,65}\text{NbS}_2$

hkl	θ	$ F_o $	F_c	hkl	θ	$ F_o $	F_c
002	6,7	22,6	- 24,1	108	32,6	18,7	- 19,0
004	13,5	21,0	+ 19,4	109	36,2	14,8	+ 16,6
006	20,6	28,6	- 23,0	1010	40,0	22,7	+ 16,8
008	27,9	42,2	+ 40,8	110	27,4	57,5	57,7
0010	35,8	35,6	- 35,5	112	28,3	17,4	- 16,0
100	15,4	36,8	- 36,4	114	31,0	15,9	+ 15,8
101	15,8	15,7	+ 16,7	116	35,3	18,2	- 18,2
102	16,8	10,6	+ 10,0	118	41,0	34,2	+ 34,7
103	18,5	29,9	- 31,0	200	32,0	28,2	- 26,8
104	20,7	7,8	- 9,1	201	32,2	13,1	- 13,2
105	23,3	44,8	+ 49,6	203	34,0	23,0	+ 23,9
106	26,1	10,3	+ 10,5	205	37,3	34,4	- 39,3

R = 6,0 %

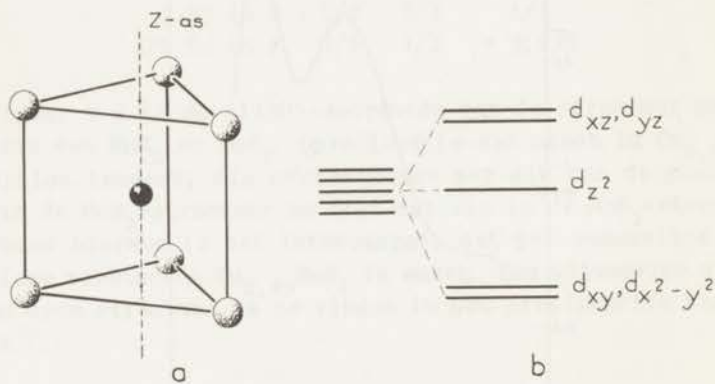


Fig. V 3

kunnen verklaren, hebben wij uitgaande van het electrostatische model de kristalveldopsplitsing voor Nb^{4+} berekend. Uit figuur V 1 blijkt dat de zes zwavelatomen die het niob omringen een trigonaal prisma vormen (fig. V 3a). De symmetrie-elementen die het trigonale prisma invariant laten, vormen de groep D_{3h} . De karaktertabel hiervan is als volgt⁴⁾:

		E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$
$[z^2]$ $[x^2 - y^2, xy]$ $[xz, yz]$	$A_{1'}$	1	1	1	1	1	1
	$A_{2'}$	1	1	1	1	- 1	- 1
	$A_{1''}$	1	- 1	1	- 1	1	- 1
	$A_{2''}$	1	- 1	1	- 1	- 1	1
	E'	2	2	- 1	- 1	0	0
	E''	2	- 2	- 1	- 1	0	0

Hieruit valt op te maken, dat de vijf 4d-functies onder invloed van dit veld opgesplitst worden in drie niveaus waarvan er twee tweevoudig ontaard zijn.

In de kristalveldtheorie wordt aangenomen dat de liganden weergegeven kunnen worden door een ladingsverdeling, die afhankelijk is van de coördinaten maar onafhankelijk van tijd. Het is dan mogelijk om de potentiële energie ten gevolge hiervan te schrijven als (zie Griffith⁵⁾ pg. 199 - 204):

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^k \gamma_{k\alpha} Z_{k\alpha}(\theta, \phi)$$

waarin $\gamma_{k\alpha}$ een parameter is, bepalend voor de omringing en $Z_{k\alpha}$ bolfuncties zijn. In geval van matrixelementen tussen d-functies zal de waarde van k beperkt blijven tot 0, 2 of 4. De α wordt bepaald door de symmetrie van de groep, zodat voor D_{3h} geldt:

$$V = \gamma_{00} + r^2 \gamma_{20} Z_{20}(\theta, \phi) + \gamma_{40} r^4 Z_{40}(\theta, \phi) + \gamma_{43}^c r^4 Z_{43}^c(\theta, \phi)$$

Wordt het positieve ion omringd door atomen op (θ_1, ϕ_1) , dan is

$$V = \sum_{k\alpha} \beta_{k\alpha} r^k Z_{k\alpha}(\theta, \phi), \text{ waarin}$$

$$\beta_{k\alpha} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_i \gamma_{k0}^i Z_{k\alpha}(\theta_i, \bar{\phi}_i)$$

Het is nu mogelijk matrixelementen van V tussen genormaliseerde reële één-elektronenfuncties $R_{n1}Z_{1m}$ te schrijven als functies van γ_{k0} en r^k , waarbij

$$\langle R_{n1} | r^k | R_{n1} \rangle = \bar{r}^k.$$

Aangezien $\cos \theta_i$ voor alle zes liganden 0,614 is, is nu de energie van de drie verschillende niveaus:

$$\langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 6 \gamma_{00} + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,25 \gamma_{20} \bar{r}^2 - \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2,13 \gamma_{40} \bar{r}^4$$

$$\langle d_{xz} | V | d_{xz} \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 6 \gamma_{00} + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,12 \gamma_{20} \bar{r}^2 + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 1,43 \gamma_{40} \bar{r}^4$$

$$\langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 6 \gamma_{00} - \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,25 \gamma_{20} \bar{r}^2 - \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,35 \gamma_{40} \bar{r}^4$$

Aangezien hierin alleen positieve grootheden voorkomen, zullen de d -functies loodrecht op de z -as de laagste energie hebben. (De opsplitsing van de d -functies is weergegeven in figuur V 3b). Dit is overigens afhankelijk van de hoek θ_i en daardoor van $Z_{k\alpha}(\theta_i, \bar{\phi}_i)$. Deze laatste zijn resp.:

$$Z_{20} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}} (3 \cos^2 \theta_i - 1)$$

$$\text{en } Z_{40} = \frac{\sqrt{3}}{8\sqrt{4\pi}} (35 \cos^4 \theta_i - 30 \cos^2 \theta_i + 3).$$

Indien $\cos^2 \theta_i < 0,33$ zal ook Z_{20} negatief zijn en zal d_{z^2} de laagste energie hebben en d_{xz} , d_{yz} de hoogste.

Op grond van deze berekeningen zijn twee absorptiepieken te verwachten (welke ook gevonden worden) n.l.:

$$\langle d_{xz} | V | d_{xz} \rangle - \langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,37 \gamma_{20} \overline{r^2} + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 1,78 \gamma_{40} \overline{r^4}$$

$$\langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle - \langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 0,50 \gamma_{20} \overline{r^2} - \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 1,78 \gamma_{40} \overline{r^4}$$

Indien men nu aanneemt, dat deze twee pieken overeenkomen met de waargenomen maxima bij resp. $\sim 38.500 \text{ cm}^{-1}$ en $\sim 23.800 \text{ cm}^{-1}$, dan berekent men:

$$\frac{5}{\sqrt{4\pi}} \gamma_{40} \overline{r^4} = 33.700 \text{ cm}^{-1}$$

Deze laatste grootte is juist de kristalveldopsplitsing (Δ) in een octaëder tussen een t_{2g} en een e_g orbital. De enige variabele hierin is de afstand tussen het centraalion en de liganden. Deze kan in het geval van een octaëder en van een prismatische omringing aan elkaar gelijk gesteld worden zoals blijkt uit het voorbeeld van TaS_2 . Van TaS_2 zijn verschillende modificaties bekend: één ervan heeft de NbS_2 -structuur, een andere de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -structuur. In deze laatste structuur is het positieve ion octaëdrisch door zwavel omgeven. In beide structuren is de afstand tussen tantaal en zwavel nagenoeg dezelfde⁶⁾.

Het is dus mogelijk de berekende waarde van Δ voor het trigonale prisma te vergelijken met de Δ voor een octaëder waarover experimentele gegevens bekend zijn. Aan de hand van deze gegevens is het mogelijk regels op te stellen voor de variatie van Δ met de lading van het kation en verschillende liganden (Griffith⁵⁾ pg. 309). Zo neemt Δ toe met ongeveer 50 % bij de overgang van de eerste overgangreeks naar de tweede en bij de overgang van tweewaardige naar driewaardige ionen in dezelfde reeks. Door uit te gaan van de Δ voor V^{3+} in een omringing van zes H_2O groepen en door aan te nemen dat Δ voor zes H_2O groepen ≈ 20 % groter is dan voor zes S^{2-} ionen⁷⁾ (zoals bij Mn^{2+}) komt men voor het hypotetische geval van Nb^{4+} in een octaëder van zwavel tot $\Delta \sim 31.000 \text{ cm}^{-1}$. Dit is in redelijke overeenstemming met de experimenteel bepaalde waarde.

LITERATUUR

1. C. Crevecoeur, Academisch Proefschrift, Leiden (1964)
2. J.M. van den Berg, Academisch Proefschrift, Leiden (1964)
3. K. Koerts, Acta Cryst. 16, 432 (1963)
4. H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball, Quantum Chemistry, J. Wiley, New-York
5. J.S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions, 1961, Cambridge Univ. Press
6. F. Jellinek, Arkiv för Kemi, 20, 447 (1963)
7. C.K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, 1962, Pergamon Press, pg. 110

SUMMARY

This thesis deals with some crystallographic and magnetic properties of complex sulfides. In chapter I the reason for using the theory of ionic bonding is explained. Especially the effect of polarization and cation-cation bonding is discussed.

After a description of the methods of preparation of the compounds in chapter II, chapter III deals with mixed crystals of compounds MS (M = Fe, Co, Ni, Cu) with ZnS, MgS and MnS.

In the ZnS structure all atoms are tetrahedrally surrounded. In MgS and MnS the anions form a cubic close-packed lattice with the positive ions in octahedral sites. The transition-metal sulfides have a NiAs structure. This is a hexagonal close-packed anion lattice with the cations in octahedra and at a short distance of each other. It is believed that cation-cation bonding is important in stabilizing this structure. The different values found for the solubility in ZnS (40 % FeS, 35 % CoS, 1 % NiS) were compared with the values obtained for the corresponding oxides in ZnO. These latter could be explained by ligandfield theory assuming the site-preference energy to be the most important factor. The sulfides show a similar behaviour.

In MgS we found a remarkable difference in solubility between FeS (40 %) and NiS and CoS (less than 5 %). This cannot be explained by ligandfield theory. The suggestion is made that this difference is connected with the magnetic and crystallographic properties of the pure compounds. (CoS has a low-spin configuration and considerably shorter axes than FeS). Mixed crystals with MnS were prepared in order to obtain more information about this difference in solubility. The same trend, although less pronounced, was found: FeS 40 %, CoS 20 %. Another way of obtaining information of the stability of the NiAs structure is a study of mixed crystal formation with the corresponding oxides with NaCl structure. For CoS and NiS no solubility was detected.

Magnetic measurements were performed on the phases (Fe, Zn)S and (Co, Zn)S. All compounds of the former prepared in evacuated silica tubes showed a strong anomaly in the χ^{-1} -T curves at 850°K:

this is the Curie point of Fe_3O_4 . The compounds prepared by passing a continuous stream of H_2S over a mixture of the metals did not show this behaviour; one of them, however, showed a similar behaviour at $\approx 600^\circ\text{K}$. This is the Curie point of Fe_xS ($x \approx 0.8$). One of the most remarkable results obtained for these compounds was the very high values for θ and the concentration dependence of the magnetic moment.

No definite interpretation of the (Co, Zn)S phases could be given. A strong analogy with the iron system was found. The results were compared with literature data. In the discussion special attention has been given to temperature-independent paramagnetism and spin-orbit coupling constants for Co^{2+} in a tetrahedron.

Chapter IV deals with AB_2S_4 compounds with spinel structure. In the introduction some aspects of the structure, the Néel theory and the possible magnetic interactions are briefly mentioned.

The distribution of the cations among the different crystallographic sites in the systems $\text{FeCr}_2\text{S}_4 - \text{CrFe}_2\text{S}_4$ and $\text{FeRh}_2\text{S}_4 - \text{RhFe}_2\text{S}_4$ is derived from the values of the saturation magnetization. One of the conclusions is that Fe^{2+} seems to prefer the tetrahedral position in these compounds. Since it was difficult and sometimes impossible to prepare pure compounds no definite conclusion can be drawn.

The cobalt-rhodium spinels appeared to have a very high Néel temperature ($\approx 450^\circ\text{K}$). This is rather different from the values found for the corresponding oxides ($\approx 20^\circ\text{K}$). A difference of the same order was found to exist between the phases (Co, Zn)S and (Co, Zn)O. As a contrast Co_3S_4 has an even lower θ -value than Co_3O_4 and a lower magnetic moment than expected for three unpaired electrons, as is found in the oxide. Moreover Co_3S_4 is known to show metallic conductivity whereas the rhodium sulfides are found to be semiconductors. No explanation is given for this difference.

$(\text{Ni, Rh})_3\text{S}_4$ and CuRh_2S_4 show only temperature-independent paramagnetism. They appeared to be metallic conductors. One of the conclusions is that the iron-spinels and part of the cobalt compounds discussed can be treated with a localised electron model, while the other compounds have to be treated with a delocalised electron model. The latter model agrees with the fact that no Jahn-Teller distortion could be detected in NiRh_2S_4 and CuRh_2S_4 .

Furthermore, we investigated systems where no spinel structure appeared any longer, but in which all ions are octahedrally sur-

rounded. These have the same structure as Cr_3Se_4 , which as reported, has a distorted NiAs structure with ordered vacancies.

In chapter V the structure determination of $\text{Cu}_{0.65}\text{NbS}_2$ is given; the most relevant facts of this structure in relation to the structure of NbS_2 and MoS_2 are given. Finally, the reflection spectrum of NbS_2 is given and interpreted by crystal field theory. Comparison is made with extrapolated experimental values. It is rather remarkable that an ionic theory can explain the results so well.

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

Na het behalen van het eindexamen Gymnasium- β in 1956 liet ik mij in oktober van datzelfde jaar inschrijven aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Het kandidaatsexamen scheikunde, letter f, werd in december 1959 afgelegd. Het doctoraalexamen met hoofdvak anorganische scheikunde werd afgelegd in mei 1962 bij de hoogleraren Dr. A.E. van Arkel, Dr. J.A. Goedkoop en Dr. L.J. Oosterhoff. Na een onderbreking van een jaar werd in juni 1963 onder leiding van Prof. Dr. E.W. Gorter een begin gemaakt met het onderzoek waarvan dit proefschrift de resultaten bevat. Sedert januari 1960 ben ik, met enkele onderbrekingen, als assistent verbonden aan het laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie te Leiden.

Mijn ouders ben ik veel dank verschuldigd voor hetgeen zij gedaan hebben om mij deze studie mogelijk te maken. Allen die hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit proefschrift ben ik zeer dankbaar. Veel steun ondervond ik van Dr. G. Blasse en Dr. H.W. Capel. Ook de medewerkers van het laboratorium Drs. H.T. van Dam en Drs. J.W. Roelofsen ben ik zeer erkentelijk voor de vele waardevolle discussies die ik met hen gevoerd heb. Het personeel van het laboratorium was mij steeds op vriendelijke wijze behulpzaam.

STELLUNGEN

1. Das Verhalten der Punkte der Kurve C in der Ebene E ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

2. Die Kurve C ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

3. Die Kurve C ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

4. Die Kurve C ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

5. Die Kurve C ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

6. Die Kurve C ist durch die Gleichung $C \cap E = \emptyset$ charakterisiert. In der Ebene E sind die Punkte P und Q durch die Gleichung $P \cap Q = \emptyset$ charakterisiert.

J. J. ...
 ...

STELLINGEN

1. Het voorkomen van korte afstanden tussen de kationen in verbindingen die kristalliseren in de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -structuur is niet zonder meer toe te schrijven aan kation-kation binding.

R.E. Newnham, Y.M. de Haan, Z. für Kristallographie, 117, 235 (1962)

2. De door Mehrotra gegeven waarde voor de tweede orde reactiesnelheidsconstante voor de oxidatie van amandelzuur met manganiacetaat is onjuist.

R.N. Mehrotra, Z. phys. Chemie (Frankfurt), 43, 140 (1964)

3. De conclusies van Nachman et al. over de elektrische eigenschappen van niet-stoichiometrisch NiO zijn onbevredigend.

M. Nachman, L.N. Cojocar, L.V. Ribco, Phys. Stat. Sol. 8, 773 (1965)

4. De rechtvaardiging die Nagasawa en Holtzer geven voor de wijze waarop zij titratiecurven van polyglutaminezuur extrapoleren, is aan bedenkingen onderhevig.

M. Nagasawa, A. Holtzer, J. Am. Chem. Soc. 86, 538 (1964)

5. Pfab en Nast voeren voor de door hen voorgestelde structuur van $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ onvoldoende argumenten aan.

W. Pfab, R. Nast, Z. für Kristallographie, 111, 259 (1959)

6. Door Cotton et al. is op een onjuiste wijze een correctie voor het temperatuur-onafhankelijk paramagnetisme in cobaltcomplexen toegepast.

F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc. 83, 4690 (1961)

7. Door Yahia en Frederikse zijnde thermokracht en het Hall-effect gemeten van p-type Ti_2O_3 . M.b.v. de Hall-metingen hebben ze ook de thermokracht berekend.

De bij lage temperatuur optredende discrepantie tussen gemeten en berekende thermokracht is eenvoudig te verklaren.

J. Yahia, H.P.R. Frederikse, Phys. Rev. 123, 1257 (1961)

8. De interpretatie die Hieber et al. geven van de magnetische gegevens van $As_2Fe_3(CO)_{11}$ en $SbFe_2(CO)_8$ is twijfelachtig.

W. Hieber, J. Gruber, F. Lux, Z. anorg. und all. Chemie, 300, 275 (1959)

9. Davidson houdt bij de afleiding van de onzekerheidsrelatie ten onrechte geen rekening met het feit dat de norm van p on-eindig is.

R.E. Davidson, J. Chem. Phys. 42, 1461 (1965)

10. De magnetische eigenschappen van de verbindingen met NiAs-structuur geven geen aanleiding kation-kation binding in deze structuur aan te nemen.

