

De plaats en waardigheid van de kationen in mangaanijzerspinellen

Citation for published version (APA):

Driessens, F. C. M. (1964). *De plaats en waardigheid van de kationen in mangaanijzerspinellen*. [Dissertatie 1 (Onderzoek TU/e / Promotie TU/e), Chemical Engineering and Chemistry]. Technische Hogeschool Eindhoven. <https://doi.org/10.6100/IR118372>

DOI:

[10.6100/IR118372](https://doi.org/10.6100/IR118372)

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1964

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

DE PLAATS EN WAARDIGHEID VAN DE KATIONEN IN MANGAANIJZERSPINELLEN

THE PLACE AND VALENCE OF THE CATIONS IN
MANGANESE-IRON-SPINELS

(with summary in English)

BIBLIOTHEEK
T. H. EINDHOVEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN
AAN DE TECHNISCHE HOGESCHOOL TE EINDHOVEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR. K. POSTHUMUS,
HOGLERAAR IN DE AFDELING DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAAT
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 9 JULI 1964 TE 16.00 UUR

DOOR

FERDINAND CLEMENS MARIA DRIESSENS
GEBOREN TE VENRAY

V.R.B., KLEINE DER A 3-4, GRONINGEN

**DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. DR. G. D. RIECK**

INHOUD

	blz.
Hoofdstuk I: Over de structuur en fysische eigenschappen van stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$.	7
1.0. Inleiding.	7
1.1. Over de structuur.	8
1.1.0. De spinelstructuur.	8
1.1.1. Afwijkingen van de zuivere symmetrie $Fd3m-O_h^7$.	9
1.1.2. De structuur van stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$.	10
1.2. Verband tussen plaats en waardigheid der kationen in $Mn_tFe_{3-t}O_4$.	12
1.2.0. Covalente bindingen.	12
1.2.1. Thermodynamische gegevens.	13
1.2.2. Structurele gegevens.	15
1.2.3. Het electrisch geleidingsvermogen.	18
1.2.4. Magnetische relaxatie.	19
1.2.5. Het magnetisch moment.	20
1.2.6. Electromagnetisch onderzoek.	24
1.3. Samenvatting, probleemstelling en overzicht.	27
1.3.0. Samenvatting van het literatuuronderzoek.	27
1.3.1. Problemen.	27
1.3.2. Overzicht van eigen onderzoek.	28
 Hoofdstuk II: Bereiding van producten uit het systeem $Fe_3O_4-Mn_3O_4$.	 29
2.0. Inleiding.	29
2.1. Synthese bij hoge temperatuur.	29
2.1.0. De vaste-stof-reactie bij de vorming van spinellen.	29
2.1.1. Evenwicht in de kationenverdeling.	30
2.1.2. Het bereiken van stoechiometrie in zuurstof.	31
2.1.3. De variatie van het verband $\log p_{O_2} - \frac{1}{T}$ met de parameter t.	32
2.1.4. Bereiding van producten $Mn_tFe_{3-t}O_4$.	32
2.2. Synthese bij lage temperatuur.	34
2.2.0. Gegevens uit de literatuur.	34
2.2.1. Synthese van $Mn_tFe_{3-t}O_4$ in water.	36

	blz.
Hoofdstuk III: De verdeling der waardigheden over de kationen in $Mn_tFe_{3-t}O_4$.	37
3.0. Inleiding.	37
3.1. De elementairanalyse.	37
3.1.0. Voorbereiding der producten.	37
3.1.1. Bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan.	38
3.1.2. De bepaling van het zuurstofgehalte.	38
3.1.3. De verhoudingsgetallen uit de formule $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$.	39
3.1.4. Het gebruik van de elementairanalyse.	40
3.2. Bepaling van de waardigheidsverdeling bij 240°C.	42
3.2.0. De aanwezigheid van Mn^{4+} .	42
3.2.1. Mogelijkheden tot bepaling der waardigheidsverdeling.	42
3.2.2. De bepaling van het manganogehalte.	43
3.2.3. De verhoudingsgetallen uit de formule $Mn_{\alpha}^{2+}Mn_{\beta}^{3+}Fe_{\delta}^{2+}Fe_{\epsilon}^{3+}O_{4+y}^{2-}$.	46
3.2.4. Resultaten.	47
3.2.5. Betekenis, begrenzing en waarde der bepaling.	48
3.3. De waardigheidsverdeling als functie van de temperatuur.	49
3.3.0. De waardigheidsverdeling en het electrisch geleidingsvermogen.	49
3.3.1. De reactiewarmte E bij hogere temperatuur.	50
Hoofdstuk IV: De plaats van kationen en kation-vacatures in $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$.	53
4.0. Inleiding.	53
4.1. Onderzoek naar éénfasigheid en roosterconstante.	53
4.1.1. De éénfasigheid.	53
4.1.2. De roosterconstante van $Mn_tFe_{3-t}O_4$.	54
4.2. Methoden voor structuuronderzoek van spinellen.	56
4.2.0. Inleiding.	56
4.2.1. De betrouwbaarheid R.	57
4.2.2. De grafische methode.	58
4.2.3. De Fourier-synthese.	59
4.2.4. De Patterson-synthese.	59
4.2.5. De methode der kleinste kwadraten.	59
4.2.6. Theorie van de methode der kleinste kwadraten.	62

	blz.
4.3. Uitvoering en resultaten.	66
4.3.0. De verstrooiende vermogens.	66
4.3.1. De experimentele intensiteiten.	68
4.3.2. Berekening van de beste waarden voor φ en K.	69
4.3.3. De kationenverdeling.	70
4.3.4. Verdeling van kationvacatures.	76
4.3.5. De temperatuurfactor.	78
4.4. Over evenwichten bij hoge temperatuur.	79
Literatuur	89
Lijst van symbolen	97
Samenvatting	99
Summary	102

HOOFDSTUK I

OVER DE STRUCTUUR EN PHYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN STOFFEN $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$

1.0. *Inleiding.*

In de laatste jaren is de toepassing van magnetische materialen sterk toegenomen. De mogelijkheden hiertoe zijn geschapen door een intensief onderzoek vanaf het midden der dertiger jaren. Het gedrag van een stof kan men niet louter meer magnetisch noemen, maar men heeft onderscheid leren maken tussen dia-, meta-, para-, superpara-, ferro-, antiferro- en ferrimagnetisme. Zo verscheiden als de magnetische eigenschappen zijn, zo zijn het ook de mechanische, de elektrische, de optische, enz. Hieruit laat zich de divergentie in toepassingsmogelijkheden van de magnetische materialen begripjen.

Een belangrijke groep van moderne magnetische materialen zijn de ferrieten. Dit zijn gemengde, ijzer bevattende oxyden. In tegenstelling tot magnetische metalen bezitten deze stoffen een geringe geleidbaarheid voor elektrische stroom, zodat het energieverlies door wervelstromen gering is. Daarentegen is de bewerking moeilijker door de keramische aard dezer materialen.

De ferrieten met hexagonale structuur, gelijkend op hematiet, α - Fe_2O_3 , zijn hard magnetisch: omkering der magnetisatie langs de richting der zeszvoudige as is moeilijk. Ferrieten gelijkend op magnetiet, Fe_3O_4 , bezitten de kubische spinelstructuur en zijn zacht magnetisch. Behalve ijzerionen kan er een groot aantal andere metaalionen met straal variërend van 0,4 tot 1,0 Å in het rooster zijn opgenomen. Het magnetisch moment van deze kubische ferrieten bij volledige magnetisatie wordt bepaald door hun structuur, speciaal t.a.v. de kationenverdeling, over de holtes in de stapeling van de grote zuurstofionen.

Bij mangaanhoudende ferrieten, met formule $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$, die het onderwerp zijn van deze studie, is dit magnetisch moment bovendien afhankelijk van de waardigheid der kationen. De waardigheid der kationen kan in deze kristallen heel anders zijn dan bij ionen in waterig milieu. Zo zijn voor $MnFe_2O_4$ reeds de volgende formules opgesteld: $Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, $Mn^{3+}Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ en $Mn^{4+}Fe_2^{2+}O_4$.

Deze studie is opgezet, omdat zowel de kristallografische

plaats als de waardigheid der kationen een nader onderzoek behoeft, teneinde een meer betrouwbaar model te kunnen opstellen ter verklaring van het magnetisch gedrag van deze stoffen.

1.1. Over de structuur.

1.1.0. De spinelstructuur.

De structuur van de hier bestudeerde mangaanhoudende ferrieten dankt zijn naam aan het mineraal spinel $MgAl_2O_4$ en behoort tot de ruimtegroep $Fd3m-O_h^7$. Deze groep¹⁾ bezit o.a. de verzamelingen van aequi-symmetrische punten a t/m f, vermeld in tabel I.

TABEL I

Eenkele verzamelingen van aequi-symmetrische punten in de ruimtegroep $Fd3m-O_h^7$. Oorsprong genomen in tetraeder

Aantal punten	Wyckhoff notatie	Puntsymmetrie	Coördinaten	Voorwaarden voor h, k en l
Algemeen				
			$(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$	hkl: $(1 + h = 2n) C$ okl: $(k, l = 2n); k+l = 4n C$
48	f	mm	$x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $0, x, 0; 0, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ $0, 0, x; 0, 0, \bar{x}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x$	hkl: $h+k+l = 2n+1$ of $4n$
32	e	3m	$x, x, x; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x$ $x, \bar{x}, \bar{x}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - x$ $\bar{x}, x, x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x$	geen extra voorwaarden
16	d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$	$h = 2n + 1$ $4n + 2$ $4n$ $k = 2n + 1$ of $4n + 2$ of $4n$ $l = 2n + 1$ $4n + 2$ $4n$
16	c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	
8	b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$h+k+l = 2n+1$ of $4n$
8	a	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

Spinel bevat 8 "moleculen" $MgAl_2O_4$ per elementaircel. De 32 O^{2-} -ionen bezetten de 32 posities e, de 16 Al^{3+} -ionen de 16 posities d en de 8 Mg^{2+} -ionen de 8 posities a. De grote zuurstofionen vormen een niet geheel ideale kubische dichtste stapeling, waarin de Al^{3+} -ionen octaëdrisch omringde holtes (= octaëders) en de Mg^{2+} -ionen tetraëdrisch omringde holtes (= tetraëders) bezetten. Ook de posities c zijn octaëders en de posities b tetraëders, zodat zonder bezwaar de combinatie d+a vervangen gedacht kan worden door c+b; hun

verschil is een translatie over $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. De 48 nog aanwezige tetraeders worden voorgesteld door de 48 posities f, waarbij de parameter x een waarde van ongeveer $\frac{1}{4}$ toekomt.

1.1.1. Afwijkingen van de zuivere symmetrie $Fd3m-O_h^7$.

Afhankelijk van aantal, soort en waardigheid der kationen doen zich verschillende afwijkingen van de zuivere symmetrie voor. Zo onderscheidt men voor stoffen $MeMe''_2O_4$ drie bijzondere kationenverdelingen:

$Me(Me''_2)O_4$	normaal spinel: b. v. $Mg(Al_2)O_4$, $Zn(Fe_2)O_4$
$Me''(MeMe'')O_4$	invers spinel: b. v. $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, $Fe(NiFe)O_4$

$Me_{1/3} Me''_{2/3} (Me_{2/3} Me''_{4/3})O_4$ de statistische verdeling. De kationen tussen haakjes bezetten octaeders. Voor talrijke stoffen met spinelstructuur zijn de omstandigheden van temperatuur en druk zo te kiezen, dat de kationenverdeling inligt tussen normaal en statistisch, of tussen invers en statistisch²⁾. In deze gevallen is de afwijking van de zuivere symmetrie van statistische aard.

De vertweeling volgens het spineltype, waarvoor Jagodzinski³⁾ aanwijzingen vindt, kan misschien samengaan met het zich afwisselen van gebieden, waar posities d+a resp. c+b met kationen zijn bezet. Dit is in overeenstemming met het feit, dat afschuivingen in spinellen optreden langs de $\{111\}$ vlakken⁴⁾.

In de NaCl-structuren van MnO , CoO , NiO , enz. komen de kationen in octaeders voor. FeO is niet stabiel, wel $FeO_{1,07}$. De zuurstofovermaat wordt structureel weergegeven door een hoeveelheid kationvacatures:

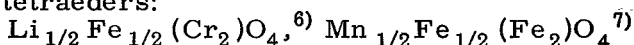
$Fe_{0,80}^{2+} Fe_{0,133}^{3+} \square_{0,067} O$. Zuurstofdrukevenwichten tonen aan, dat vacatures en Fe^{3+} -ionen geassocieerd zijn. Als voorbereiding op de vorming van de spinelstructuur, die bij verdere oxydatie van $FeO_{1+\gamma}$ tot Fe_3O_4 ontstaat, heeft het aan de vacature geassocieerde Fe^{3+} -ion zijn octaeder verlaten en is gesitueerd in een tetraeder, gelegen tussen de twee vrije octaeders⁵⁾.

Bij spinellen komt zuurstofondermaat onder éénfasigheid weinig voor; zuurstofovermaat echter veel. Zo kan Fe_3O_4 bij $1400^\circ C$ worden: $Fe(Fe_{1,84} \square_{0,16})O_4$. In verband met de structurele gebeurtenissen in $FeO_{1+\gamma}$ bij oxydatie lijkt het ons nu mogelijk, dat ook in overgeoxydeerd magnetiet een groter aantal octaeder-vacatures voorkomt dan overeenkomt met de formule $Fe(Fe_{1,84} \square_{0,16})O_4$: n.l. door het optreden van een met de graad van overoxydatie stijgende,

eventueel niet statistische bezetting van posities f. Dit wordt experimenteel nader onderzocht.

Grotere afwijkingen van de zuivere symmetrie treden op bij kationenverdelingen over tetraeders of octaeders met een ordening over lange afstand. De gevormde superstructuren voldoen aan een andere ruimtgroep. De coördinaten van tetraeders en octaeders kunnen iets afwijken van die der spinelstructuur⁶⁾. De volgende ordeningen zijn aangetoond bij het voorkomen van twee soorten kationen in één subrooster:

1:1 ordening in tetraeders:



1:2 ordening in tetraeders: $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3 = \text{In}_{2/3} \square_{1/3} (\text{In}_2)\text{S}_4$ ⁸⁾

1:1 ordening in octaeders: $\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+})_{\text{O}_4}$ ⁹⁾

1:3 ordening in octaeders: $\text{Fe}(\text{Li}_{1/2} \text{Fe}_{3/2})_{\text{O}_4}$ ¹⁰⁾

1:5 ordening in octaeders: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}(\text{Fe}_{5/3} \square_{1/3})_{\text{O}_4}$ ¹¹⁾

Bij de tweede en de laatste ordening moet opgemerkt worden, dat de mogelijkheid van een min of meer geordende bezetting van posities f niet is onderzocht. Bovendien hangt de ordeningsgraad in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ af van de bereidingswijze.

1.1.2. De structuur van stoffen $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_{4+\gamma}$

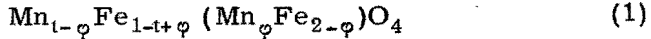
Magnetiet, Fe_3O_4 , is bij kamertemperatuur invers:

$\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+})_{\text{O}_4}$. Beneden 120°K doet zich een ordening voor van Fe^{2+} en Fe^{3+} -ionen over de octaeders⁹⁾; de kubische structuur is overgegaan in een orthorhombische, de elektrische weerstand is toegenomen. Bij temperaturen van 1000°C en hoger nadert de structuur van invers tot statistisch¹²⁾; hierop wijst de experimenteel gevonden variatie van zuurstofdruk met de temperatuur.¹³⁾

Hausmanniet, Mn_3O_4 , bezit bij kamertemperatuur een tetragonale structuur, die in de ionenstapelning gelijk is aan en alleen in oprekking langs een der assen verschilt van de spinelstructuur. De hoge elektrische weerstand doet vermoeden, dat Mn_3O_4 een normaal spinel is: $\text{Mn}^{2+} (\text{Mn}_2^{3+})_{\text{O}_4}$.¹⁴⁾

Magnetiet en hausmanniet vormen boven 1000°C een continue reeks van mengkristallen. Van enkele tussengelegen componenten $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_{4+\gamma}$ is met neutronendiffractie de verdeling der kationen over de holtes bepaald. Hastings en Corliss¹⁵⁾ hebben dit gedaan rond $t=1$, Alperin en Pickart¹⁶⁾ rond $t=0,5$; beide studies werden verricht aan polykristallijn materiaal. Yamzin, Nozik en Belov¹⁷⁾ onderzochten éénkristallen met $0,4 < t < 1,6$ uit de smelt bereid volgens de

methode van Verneuil. Tabel II bevat de verzamelde gegevens. In navolging van andere auteurs wordt de zuurstofparameter u genoemd. Verder is φ het verhoudingsgetal van Mn op de octaeders volgens de formule:



Op te merken is het maximale verschil in φ rond $t=0,5$ voor de verschillende auteurs. De middelbare afwijking in φ wordt σ_{φ} genoemd.

TABEL II

Het verhoudingsgetal van Mn in octaeders φ en de zuurstofparameter u als functie van samenstelling en bereidingswijze.

Kationformule	t	u	φ	σ_{φ}	Bereidingsomstandigheden	Ref.
Fe ₃	0	0,379	0			
Mn _{0,40} Fe _{2,60}	0,40	0,383	0,05	±0,02	onbekend	16
Mn _{0,43} Fe _{2,57}	0,43	0,381	0,43	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{0,53} Fe _{2,47}	0,53	0,383	0,53	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{0,60} Fe _{2,40}	0,60	0,383	0,06	±0,02	onbekend	16
Mn _{0,84} Fe _{2,16}	0,84	0,383	0,06	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{0,98} Fe _{2,02}	0,98	0,385	0,19	±0,03	24 h - 1400 C - Lucht	15
Mn _{1,0} Fe _{2,0}	1,0	0,386	0,18		6 h - 1300 C - N ₂ + O ₂ (2000:5)	15
Mn _{1,0} Fe _{2,0}	1,0	0,385	0,21		4 h - 1200 C - N ₂	15
Mn _{1,03} Fe _{1,97}	1,03	0,385	0,23	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{1,06} Fe _{1,94}	1,06	0,385	0,25	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{1,10} Fe _{1,90}	1,10	0,386	0,27	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{1,28} Fe _{1,72}	1,28	0,386	0,44	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{1,50} Fe _{1,50}	1,50	0,387	0,61	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17
Mn _{1,58} Fe _{1,42}	1,58	0,388	0,66	±0,04	uit smelt ca 1550 C	17

Met de invloed van kristalveld en spinpolarisatie¹⁸⁾ op de magnetische verstrooiingsamplituden van de ionen is geen rekening gehouden, maar deze schijnt gering te zijn. Verder kan de temperatuurfactor voor kern en electronen, vooral voor de buitenelectronen, verschillen; ook dit is verwaarloosd. In hoeverre dit de juistheid van de gegevens in tabel II bepaalt, is moeilijk na te gaan. De waarde van deze neutronografische experimenten wordt verminderd, doordat het zuurstofgehalte niet bepaald is. De optredende kationvacatures zijn niet in rekening gebracht. De door alle auteurs gebruikte methode voor het afleiden van de structuur uit de intensiteiten (zie 4.2.2.) is juist zeer gevoelig voor kat-

ionvacatures.

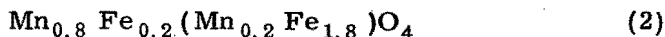
Structuurbepalingen met neutronendiffractie werden ook ver-
richt aan de verwante systemen $Mg_y Mn_{1-y} Fe_2 O_4$ met $0,25 \leq y \leq 0,90$ ¹⁹⁾, $Zn_y Mn_{1-y} Fe_2 O_4$ met $y=0,1$, $0,3$ en $0,5$ ²⁰⁾ en $MnFe_{2-y} Cr_y O_4$ met $y=0,5$ en $1,5$.²¹⁾ Tenslotte is nog een technisch MnZn-ferriet onderzocht door Konakhovich en Saksonov²²⁾. Bij al deze stoffen is het verhoudingsgetal voor mangaan in octaeders kleiner dan 0,2 per formule-eenheid.

1.2. Verband tussen plaats en waardigheid der kationen in $Mn_t Fe_{3-t} O_4$.

Gegevens uit de literatuur en kritiek daarop.

1.2.0. Covalente bindingen.

Bij hun beschouwingen gingen vele auteurs uit van de door Hastings en Corliss¹⁵⁾ gevonden, temperatuurafhankelijke kationenverdeling in mangaanferriet:

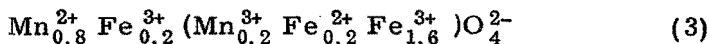


Uit 1.1.1. blijkt, dat vele kationen een zekere voorkeur bezitten voor octaeders of tetraeders. Waar deze voorkeur slechts gedeeltelijk is, mag men een temperatuurafhankelijkheid in de verdeling der kationen verwachten²⁾. De temperatuurafhankelijkheid voor mangaanferriet, $MnFe_2 O_4$, gevonden door Hastings en Corliss¹⁵⁾, is daarom onbegrijpelijk, als Mn en Fe als Mn^{2+} resp. Fe^{3+} aanwezig zouden zijn.

Reeds Goodenough en Loeb²³⁾ wezen erop, dat octaedrisch omringd Mn een stabilisatie ondergaat, als het Mn^{3+} is. Dan kan het een sterke, vlakke covalente binding met vier der zes omringende zuurstofionen vormen. Deze worden aangetrokken, terwijl de twee andere moeten wijken. De zuurstofoctaeder is tetragonaal vervormd met een assenverhouding $c/a > 1$. Ook volgens de kristalveldtheorie verwacht men een stabilisatie voor Mn^{3+} in octaeders. In deze theorie verklaart men de octaedervervorming volgens het Jahn-Teller-effect²⁴⁾.

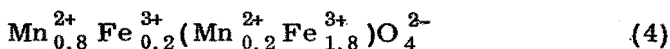
Verder gaan Mn^{2+} en Fe^{3+} in tetraeders covalente (sp^3)-bindingen aan met de vier zuurstoffuren²³⁾. De overlap bij de Mn-O binding is groter dan bij de Fe-O binding door de grotere straal van Mn^{2+} . De voorkeur van Mn^{2+} voor tetraeders wordt daarom door ons het grootst geacht. Uit de structuur van $Fe_3 O_4$ (zie sect. 1.1.2.) blijkt vervolgens, dat de voorkeur van Fe^{2+} voor octaeders groter is dan van Fe^{3+} .

Verwacht wordt daarom, dat de volgorde van voorkeur voor octaeders zal zijn: $Mn^{2+} < Fe^{3+} < Fe^{2+} < Mn^{3+}$. Daaruit vloeit voor mangaanferriet de volgende formule voort:



Deze is dus opgesteld vooral naar aanleiding van de kationenverdeling van mangaanferriet, bereid bij temperaturen boven $1000^{\circ}C$. Juist daar zal bovenstaande formule dus waarschijnlijk gelden.

De mogelijkheid blijft daarbij open, dat bij lage temperatuur een waardigheidsverschuiving optreedt zo, dat bij $0^{\circ} K$ de formule luidt:



De waarschijnlijkheid daarvan wordt hier verdedigd aan de hand van de beschikbare gegevens over de fysische eigenschappen. Deze zijn niet alleen van mangaanferriet, maar ook van andere stoffen uit het systeem $Mn_1Fe_{3-1}O_4$ gemeten bij temperaturen van 0 tot $600^{\circ} K$. Omdat vele auteurs juist de hoge temperatuurverdeling verdedigen op grond van metingen in dit lage temperatuurgebied, wordt hier naar een weerlegging van hun argumenten c.q. een andere interpretatie van hun meetresultaten gezocht. Uit de discussie zal tegelijk de bovenveronderstelde temperatuurafhankelijkheid in de waardigheidsverdeling als de meest waarschijnlijke te voorschijn komen.

De enige tot nu toe voorgestelde temperatuurafhankelijkheid is juist de tegenovergestelde: formule (3) en (4) zouden volgens Miller²⁵⁾ juist bij lage resp. hoge temperatuur gelden.

Het verschil in φ rond $t=0,5$ voor de verschillende auteurs (zie 1.1.2.) blijft met dit model onverklaarbaar. Voorts kan men ook volgens dit model een temperatuurafhankelijkheid verwachten in de kationenverdeling bij evenwicht op hoge temperaturen, dit in tegenstelling met de bevindingen van Hastings¹⁵⁾.

1.2.1. Thermodynamische gegevens.

De vrije enthalpie wordt gedacht samengesteld te zijn uit Coulomb-, polarisatie-, kristalveld-, covalentie-, repulsie-, ionisatie-, vervormings- en "short range order" energie en uit de entropie.

Coulomb- en polarisatie-energie geven geen verschil voor de twee verdelingen uit (3) en (4), berekend voor verdeling

der kationen over de subroosters zonder ordening over korte afstand. Volgens McClure²⁴⁾ is de verdeling uit (3) 9,5 kcal/mol lager in energie door kristalveldstabilisatie dan die uit (4). De repulsie- en covalente bindingsenergie zijn door Miller²⁶⁾ berekend. Het model, waarop deze berekeningen steunen is ons onbekend. Bovendien geeft hij alleen het verschil in energie, berekend voor octaëdrische en tetraëdrische omringing van een bepaald ion. Zijn gegevens zijn dan ook alleen toepasbaar in gevallen, waarin geen ladingsverschuiving optreedt van tetraeders naar octaeders of omgekeerd.

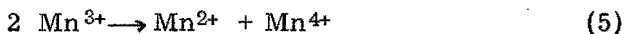
De volgende energietermen heeft Miller²⁵⁾ verwaarloosd bij zijn beschouwing over de temperatuurafhankelijkheid van de waardigheidsverdeling. Volgens onze berekeningen betekent de verdeling uit (3) t.o.v. die uit (4) een energieverlies van 12 à 15 kcal/mol door het verschil in ionisatiespanning²⁷⁾. Voorts zal voor de vervorming van de zuurstofoctaeder rond Mn^{3+} energie nodig zijn. Bij lage temperatuur is de structuur meer vast en zal het verzet tegen plaatselijke vervormingen en dus tegen de aanwezigheid van Mn^{3+} het grootst zijn. Bij hoge temperatuur neemt de kans op vorming van Mn^{3+} toe.

Electrostatistische energie voor ordening over korte afstand is moeilijk kwantitatief te beschrijven²⁸⁾. Het bestaan van electrostatistische ordening over korte afstand in Fe_3O_4 , ook boven de overgangstemperatuur van 120° K (zie 1.1.2.), is aangetoond door Anderson²⁹⁾ op grond van de geringe entropieverandering bij deze lage temperatuurovergang van electrostatistische ordening over lange naar die over korte afstand. Verwacht mag echter worden, dat boven 1000°C de energie van electrostatistische ordening verwaarloosbaar zal zijn.

De invloed van directe kationeninteracties³⁰⁾ is nog onzeker.

De entropie van de verdeling uit (3) is t.o.v. die uit (4) 1,75 cal mol⁻¹ graad⁻¹ groter, maar dit bedrag speelt pas bij hoge temperatuur enige rol.

Hoewel het optreden van Mn^{4+} om andere redenen onwaarschijnlijk geacht moet worden (sect. 1.2.5.), is onderzoek naar de mogelijkheid ervan verrassend. Zo bedraagt het energieverlies bij de disproportionering:



door de ionisatiespanningen 17 eV. Maar Jonker³¹⁾ berekende voor de polarisatie-energie bij de overgang $Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + Fe^{2+}$ in $(Fe, Ti)_2O_3$ een winst van 16 eV. Voorts geeft alleen de polarisatie-energie een verklaring voor de abnormale kationenverdeling in $NiFeRhO_4$ ³²⁾.

Conclusie: op grond van thermodynamische gegevens is geen uitspraak mogelijk ten gunste van een der verdelingen uit (3) en (4). De entropie en de elastische energie pleiten voor een temperatuurafhankelijkheid in de waardigheid der kationen, zoals in 1.2.0. is voorgesteld.

1.2.2. Structurele gegevens.

a. Bij vele structuren is er een duidelijk verband tussen ionstralen en celdimensie. Voor spinellen neemt de roosterconstante vaak toe met de straal der tetraederkationen. Dit is niet zeker meer, als ook octaëdrisch Mn^{3+} voorkomt³³⁾, omdat dit een sterke covalente binding kan aangaan met zuurstofburen. Tetraëdrisch Mn^{2+} en Fe^{3+} vormen om dezelfde reden een uitzondering. Een verkorting van 10% en 6% van de tetraëdrische bindingsafstanden Mn-O resp. Fe-O¹⁹⁾ moet aan covalente binding worden toegeschreven. Vanwege deze onzekerheid is uit de roosterconstante over de waardigheid der kationen geen conclusie te trekken. De voorspelling van het invers zijn van mangaanferriet op grond van de roosterconstante³⁴⁾ is reeds achterhaald¹⁵⁾.

b. Een tweede groep van structurele gegevens wordt gevormd door aanwijzingen over het bestaan van de octaeder-ervorming rond het veronderstelde driewaardige mangaan in octaëders.

Cervinka³⁵⁾ bepaalde daartoe de Röntgenintensiteiten van zoveel mogelijk reflecties aan $MnFe_2O_4$ met gemonochromatiseerde $FeK\alpha$ -straling bij kamertemperatuur. Bij het bepalen van de temperatuurcoëfficiënt B uit het verband van $\log I - \log FF^*$ tegen $\sin^2\theta/\lambda^2$ (zie ook sect. 4.3.5.) voldeden de punten niet aan één, maar aan twee rechte lijnen; die met kleinste helling voor reflecties, waarbij de zuurstofionen praktisch niet tot de structuurfactor F bijdragen; die met de grootste helling voor reflecties met grote invloed der zuurstofionen. De gemiddelde verplaatsingen (\bar{u}^2), ^{1/2} berekend uit de waarden voor B zijn 0,20 resp. 0,26 Å. Het verschil van 0,06 Å wordt geïnterpreteerd als de verplaatsing van een deel der zuurstofionen t. o. v. de stand die de ruimtegroep eist. Een kwantitatieve berekening dezer verplaatsing onder aanname, dat het octaëdervolume bij oprekking gelijk blijft, dat de oprekking $c/a = 1,16$ is, zoals in Mn_3O_4 en dat $(Mn_{0,2})$ is $(Mn_{0,2}^{3+})$, ook bij de temperatuur der metingen, geeft eveneens een gemiddelde verplaatsing van 0,06 Å per zuurstofion.

Theoretisch kan het volgende bezwaar worden gemaakt: voor de afzonderlijke reflecties met een grote bijdrage der

zuurstofionen verhouden deze bijdragen zich zeer verschillend tot die der kationen. Het voldoen aan twee lijnen is daarom onbegrijpelijk. Verder is de gemiddelde temperatuurcoëfficiënt B een factor 10 groter dan die door ons werd gevonden. Wij stemmen hierin overeen met vele andere auteurs (zie sect. 4.3.5.).

Butler³⁶⁾ wil de aanwezigheid van vervormde octaeders bij kamertemperatuur bewijzen uit de lijnbreedte van Röntgenreflecties bij hoge hoek. Een scheiding van instrumentele en intrinsieke verbreding wordt nagestreefd door vergelijkende metingen aan een monster Al_2O_3 met bekende deeltjesgrootte. De experimentele verbreding wordt geacht lineair of kwadratisch uit de instrumentele en de intrinsieke verbreding te zijn samengesteld. De lineaire afhankelijkheid geeft Butler tenslotte de meeste kans om de resulterende intrinsieke verbreding te interpreteren als afkomstig van een geringe tetragonale structuurvervorming: $c/a = 1,0008$. De waarden voor de intrinsieke verbreding voldoen echter binnen de meetfout aan één waarde voor de deeltjesgrootte, als aangenomen wordt dat dit de oorzaak van lijnverbreding is. Deze deeltjesgrootte kan beantwoorden aan die van de ferrimagnetische domeinen³⁷⁾ of van de microscopisch kleine tweelingen³⁾.

c. Een derde groep van structurele gegevens over de waardigheid heeft vooral betrekking op het gebied van MnFe_2O_4 tot Mn_3O_4 , dus $1 < t < 3$. Boven $t=1,8$ ³⁸⁾ is de structuur bij kamertemperatuur namelijk tetragonaal. Bij hogere temperatuur verschuift de laagste waarde van t , waarbij de structuur juist tetragonaal is naar hogere t zo, dat de overgang voor Mn_3O_4 van tetragonale naar kubische structuur plaatsvindt bij 1160°C ³⁹⁾.

De oorzaak van de tetragonale vervorming, de coöperatie van de vervormde octaeders rond Mn^{3+} , is door Finch e. a.⁴⁰⁾ voorgesteld als een tweede orde overgang, dus zonder discontinuïteit in volume en entropie. Experimenten beslissen ten gunste van een eerste orde overgang. Daarvoor heeft Wojtowicz⁴¹⁾ een theorie uitgewerkt. Hij veronderstelt, dat de vervorming van de individuele octaeders in Mn_3O_4 even groot is, dus dezelfde assenverhouding bezit, als de vervorming van de hele structuur: $c/a = 1,16$. Analooq aan het ferrimagnetisme wordt een energie-parameter voor de wisselwerking tussen de vervormde octaeders ingevoerd. De mate van structuurvervorming in afhankelijkheid van het Mn^{3+} -gehalte in een aantal systemen is telkens voor een bepaalde waarde van de parameter in overeenstemming met de theorie. De vervorming begint volgens dit model steeds op te treden, als ca. 60% der octaeders door Mn^{3+}

is bezet. Miller²⁵⁾ baseert hierop een uitspraak over de waardigheden der ionen in het systeem:

$Zn_{1-0,5x} Ge_{0,5x} (Fe_x Mn_{2-x})O_4$. Voor de verdelingen $(Fe_x^{2+} Mn_{2-x}^{3+})$ en $(Fe_x^{3+} Mn_{2-x}^{2+} Mn_{2-2x}^{3+})$ in octaeders zou de structuur juist tetragonaal zijn bij $x=0,8$ resp. $0,4$. Het experiment wijst uit: $x=0,8$ en daarmee de verdeling $(Fe_x^{2+} Mn_{2-x}^{3+})$. In verband met de korte bereidingstijden der producten (90 minuten bij $1100^\circ C$) moet echter aan de homogeniteit en de éénfasigheid daarvan worden getwijfeld (zie sect. 4.3.3. fig. 5).

Het model van Wojtowicz is te eenvoudig. Zo is de waarde van de zuurstofparameter in Mn_3O_4 in de richting der tetragonale as anders dan in de twee andere richtingen⁴²⁾. Verder heeft de wisselwerkingsparameter voor de gedeformeerde octaeders in de verschillende systemen telkens een andere waarde. Ieder ion in bepaalde omringing zal dus een andere invloed hebben op de hoeveelheid (Mn^{3+}), die juist voldoende is voor structuurvervorming. O'Keeffe^{42a)} heeft nauwkeuriger studies verricht o.a. aan $Zn(Mn_x^{3+} Fe_{2-x}^{3+})O_4$ en $Zn_{1-0,5x} Ge_{0,5x} (Fe_x Mn_{2-x})O_4$. Volgens hem is er voor iedere soort ionen een bepaalde maximale hoeveelheid naast Mn^{3+} in octaeders aan te geven, waarbij de structuur juist tetragonaal is: de ionen in tetraeders zouden dus geen invloed hebben. Zo is voor het eerste systeem van $MnZn$ ferriet de structuur juist tetragonaal bij $x=0,75$. Uit de invloed van Fe^{3+} , die hieruit wordt afgeleid, wordt voor het tweede systeem van $MnZn$ Geferriet onder aanname van het model $(Fe_x^{3+} Mn_{2-x}^{2+} Mn_{2-2x}^{3+})$ het begin van vervorming voorspeld bij $x=0,50$. Volgens de metingen van O'Keeffe is de nauwkeurigheid van deze voorspelling $\pm 0,04$. De experimentele waarde van $0,53 (\pm 0,02)$ beantwoordt hieraan. Toch geeft O'Keeffe de voorkeur aan het model $(Fe_x^{2+} Mn_{2-x}^{3+})$, hoewel hij uit geen enkel systeem de invloed van octaedrisch Fe^{2+} op de vervorming kan afleiden. Het ook hier zo belangrijke zuurstofgehalte is door Miller noch door O'Keeffe bepaald.

Ook de uitwerking van het model van Wojtowicz door O'Keeffe is te ruw. Onder 1.2.1. is reeds gewezen op de invloed der elastische energie. Bij lage temperatuur gedraagt een kristal zich meer als één geheel. Zo wordt de impulsverandering bij diffractie van Röntgenstralen, neutronen of electronen en bij uitzending van γ -quanta meer door het hele kristal opgevangen; phononen, magnonen en polaronen ondergaan weinig demping. Het verzet tegen een eventuele octaeder-deformatie rond Mn^{3+} zal daarom groot zijn. Bij hogere temperatuur is de beweging van de deeltjes of van sommige groepen deeltjes geleidelijk meer individueel. De kans

op tetragonalisatie rond octaedrisch Mn^{3+} wordt groter, maar door de aanzienlijke koppeling tussen de vibraties wisselt de kans van iedere octaeder voor tetragonale vervorming in een bepaalde richting van moment tot moment. Het statistische model⁴¹⁾ voor de tetragonale vervorming rond Mn^{3+} zal niet geheel kunnen voldoen. Daarom verklaart het de experimentele temperatuurafhankelijkheid der tetragonale vervorming niet voldoende⁷⁷⁾. Het Jahn-Teller-effect verdient een dynamische beschrijving⁷⁸⁾.

Voor systemen $LaMn_{1-x}M_xO_3$ met $M=Ga, Co, Ni$ is reeds bewezen⁷⁹⁾, dat de elektronenverdeling volgens een dynamisch Jahn-Teller-effect gekoppeld is met de atomaire vibraties.

Conclusie: de roosterconstante is nog niet bruikbaar voor uitspraken over de waardigheid der kationen. De Debye-temperatuur-coëfficiënt noch de lijnbreedte van reflecties aan $MnFe_2O_4$ geven zekerheid over het bestaan van opgerichte octaeders rond eventueel aanwezig Mn^{3+} . De afhankelijkheid van tetragonale vervorming met samenstelling voor met $Mn_tFe_{3-t}O_4$ verwante systemen is in overeenstemming met een verdeling van de kationen Mn^{3+} , Mn^{2+} en Fe^{3+} naast elkaar in octaeders, terwijl overeenstemming, noch tegenspraak bewezen zijn voor een verdeling van de kationen Mn^{3+} , Fe^{3+} en Fe^{2+} naast elkaar in dezelfde holtes.

1.2.3. Het elektrisch geleidingsvermogen.

De oxydische spinellen behoren tot de halfgeleiders. Daarvan wordt de geleidbaarheid σ_T als functie van de absolute temperatuur T algemeen benaderd volgens een exponentiële wet:

$$\sigma_T = \sigma_{T\infty} \exp(-\epsilon/kT) \quad (6a)$$

Vaak ook treft men de voor dit geval theoretisch gefundeerde vergelijking (6b) aan⁴⁴⁾:

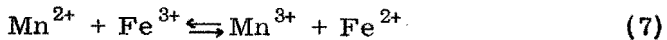
$$\sigma T = C \exp(-\epsilon/kT) \quad (6b)$$

Romeyn¹⁴⁾ vond voor de activeringsenergie ϵ van Fe_3O_4 en Mn_3O_4 0,05 resp. 1,0 eV. De hoge geleidbaarheid van Fe_3O_4 , $\sigma \approx 10^2$, wordt verklaard door een inverse structuur aan te nemen: $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$. Electronen kunnen gemakkelijk overspringen van Fe^{2+} naar Fe^{3+} in octaeders. De geringe geleidbaarheid van Mn_3O_4 duidt volgens deze theorie op een normale kationenverdeling: $Mn^{2+}(Mn^{3+})O_4$.

Daar kunnen moeilijk electronen overgaan van de ene naar de andere octaeder.

In het systeem $Mn_tFe_{3-t}O_4$ blijft de activeringsenergie voor geleiding practisch constant ($\sim 0,05$ eV) in het gebied $0 < t < 0,98$ ⁴³⁾. Bij $0,98 < t < 1,02$ heeft een sterke stijging plaats tot $0,35$ eV⁴⁴⁾, terwijl bij nog verder toenemende t de activeringsenergie regelmatig, maar zwak blijft stijgen⁴⁴⁾⁴⁵⁾. Dat sommige auteurs⁴³⁾⁴⁵⁾ de sterke verandering van ϵ vinden, zich uitstrekkend over het gebied $0,95 < t < 1,15$ bij metingen rond kamertemperatuur, moet waarschijnlijk toegeschreven worden aan de inhomogeniteit van hun producten t. a. v. de kationenverdeling.

Lotgering⁴⁴⁾ wijst op tegenstrijdigheden van experimentele geleidbaarheid met kationenverdeling bij aanname van het model, waarin alle octaedrisch mangaan driewaardig zou zijn. Ook hij veronderstelt, dat het evenwicht



tussen de kationen in octaeders bij lage temperatuur ver naar links ligt, en is in staat over het hele gebied $0 < t < 1,5$ de geleidbaarheid te beschrijven volgens de overdracht $Fe^{2+} \xrightarrow{e} Fe^{3+}$. Bij hogere temperatuur verschuift evenwicht (7) naar rechts, zodat boven $t=1$ de geleiding wordt bepaald door thermisch gevormd Fe^{2+} . Volgens dit model wordt uit de activeringsenergie ϵ als functie van t voor de reactiewarmte van het evenwicht uit (7) een waarde van $-0,30$ eV afgeleid (zie ook sect. 3.3.).

Conclusie: de activeringsenergie voor de elektrische geleidbaarheid van producten $Mn_tFe_{3-t}O_4$ is tot nu toe slechts verklaarbaar door aan te nemen, dat het evenwicht uit (7) ver naar links ligt en pas bij hogere temperatuur iets naar rechts verschuift. Bij 0° K is geen Mn^{3+} in $MnFe_2O_4$ aanwezig.

1.2.4. Magnetische relaxatie.

Voor spinellen van overgangsmetalen treedt een maximum op in de verliesfactor $tg\delta$ in een wisselend magnetisch veld bij variatie van de frequentie, dat kan worden toegeschreven aan electronuitwisseling tussen kationen. Een met deze frequenties overeenkomende relaxatietijd voldoet meestal goed aan een exponentiële wet:

$$\tau = \tau_\infty \exp(-\epsilon_T/kT).$$

Uit metingen van Krupicka⁴⁶⁾ volgt, dat de activerings-energie ϵ_r van $MnFe_2O_4$ 0,30 eV is. Vergelijking met het werk van Gibbons⁴⁷⁾ aan systemen, waarbij die magnetische relaxatie ongetwijfeld aan een overdracht $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ kan worden toegeschreven, leert dat in mangaanferriet een andere uitwisseling de oorzaak moet zijn. Reeds hadden wij verondersteld, dat deze uitwisseling dan volgens vergelijking (7) verloopt. Dat Lotgering door metingen van de elektrische geleidbaarheid tot eenzelfde waarde voor de overdrachtsenergie komt (zie 1.2.3.) vormt een aanwijzing voor de juistheid van deze veronderstelling.

Conclusie: de gevolgtrekkingen uit de elektrische geleidbaarheid worden gesteund door de magnetische relaxatie.

1.2.5. Het magnetisch moment.

Het magnetisch moment per molecule Me_3O_4 bij 0° K is voor de meeste spinellen met ionen van overgangsmetalen niet alleen van beslissende waarde voor de bepaling van de kationenverdeling, maar ook voor die van de waardigheid der ionen. De bijdragen der ionen tot het magnetisch moment voldoen bijna steeds aan hun "spin-only" waarde. Volgens de theorie van Néel⁴⁸⁾ voor het ferrimagnetisme bestaat er een sterke negatieve "exchange" interactie tussen tetraeder(A)- en octaeder(B)-ionen en een zwakker negatieve AA- en BB-interactie, zo, dat de verzadigingsmagnetisatie bij 0° K het verschil is tussen de magnetisaties van de subroosters B en A. De sterkte der wisselwerking is echter afhankelijk van de aard, lading en plaats der kationen. Verzwakking van de AB-interactie en/of versterking van de BB-interactie kan de opsplitsing veroorzaken van het B-subrooster in twee of zelfs in vier subroosters, ieder met een eigen spinoriëntatie, maar zo, dat de resulterende magnetisatie weer antiparallel is aan die van het A-subrooster. Met de laatste theorie verklaarden Yafet en Kittel⁴⁹⁾ de magnetisatie van een aantal chromieten. Hun theorie is verbeterd door Kaplan e.a.^{49a)}, die bewezen, dat een spinoriëntatie volgens een helix een lagere energie heeft.

De wanorde in de magnetisatie der beide subroosters stijgt met de temperatuur T. In vele gevallen voldoet de resulterende magnetisatie M aan de volgende functie:

$$M_T = M_{T=0}(1 - CT^2) \quad (8)$$

Maar ook wordt gevonden de afhankelijkheid

$$M_T = M_{T=0} (1 - CT^{3/2}) \quad (9)$$

Ook zijn er theorieën opgesteld voor deze samenhang (echter alleen voor de ideale gevallen van zuiver normale of zuiver inverse spinellen). Daarin worden ook de subrooster-magnetisaties als functie van de temperatuur uitgedrukt. Voor Fe_3O_4 zijn deze met neutronendiffractie en met het Mössbauer-effect bepaald⁵⁰⁾. Voor A noch B-subrooster is er volledige overeenstemming tussen theorie en experiment. De geringe voorspelbaarheid van het verband tussen magnetisatie en temperatuur maakt bepalingen van het magnetisch moment, verkregen door extrapolatie der magnetisatie naar 0° K, minder betrouwbaar. Pauthenet⁵¹⁾ vond voor $MnFe_2O_4$ een afhankelijkheid volgens formule (9), terwijl volgens Eschenfelder⁵²⁾ nabij Fe_3O_4 beter aan formule (8) voldaan wordt.

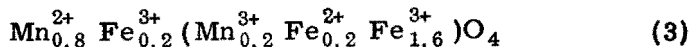
In tabel III zijn enkele gegevens over het onderzoek naar het magnetisch moment van stoffen $Mn_t Fe_{3-t} O_{4+y}$ verzameld. Speciale aandacht is geschonken aan $MnFe_2O_4$. Slechts één waarneming is verricht bij zeer lage temperatuur (4° K). Variaties in het magnetisch moment μ met zuurstofgehalte en afschriktemperatuur bij $t=1$ ⁴⁶⁾⁵⁵⁾ maken het zeer moeilijk conclusies te trekken over plaats én waardigheid der kationen. Eén van beide moet bekend zijn om de ander uit het magnetisch moment te kunnen berekenen. Dan nog moet men daarbij vertrouwen op de geldigheid van een bepaald koppingsmodel tussen de spins.

TABEL III

Bepalingen van het magnetisch moment μ per molecuul $Mn_t Fe_{3-t} O_{4+y}$

Auteur	Onderzochte samenstelling	Temperatuur-gebied	Extrapolatie	μ bij $t = 1$	Opmerking	
Pauthenet ⁵¹⁾	$t = 1$	300-20° K	?	4,60	$Mn_{0,97} Fe_{1,99} O_{4,04}$ wisselend zuurstofgehalte overgeoxydeerde producten	
Guillaud ⁵³⁾	$t = 1$	300-20° K	?	4,40		
Hastings ¹⁵⁾	$t = 0,97$	4,2° K	—	4,60		
Eschenfelder ⁵²⁾	$0 < t < 1,8$	300-77° K	(9)	4,6		
Harrison ⁵⁴⁾	$1 < t < 3$	300-77° K	(8)	4,6		
Broz ⁴⁵⁾	$1 < t < 1,54$	300-77° K	grafisch	4,60		
Krupicka ⁴⁶⁾	$t = 1$	300-77° K	grafisch	$4,49 < \mu < 4,65$		$\mu = f(4+y)$
Butler ⁵⁵⁾	$t = 1$	300-77° K	(9)	$4,55 < \mu < 4,88$		$\mu = f(pO_2, \text{ afschriktemp.})$

F. Harrison⁵⁶⁾, uitgaande van de door Hastings bepaalde structuur $Mn_{0,8} Fe_{0,2} (Mn_{0,2} Fe_{1,8}) O_4$, stelt de volgende waardigheidsverdeling op:

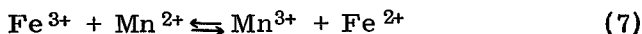


Aan Mn^{2+} en Fe^{3+} komt een magnetisch moment toe van 5, aan Mn^{3+} en Fe^{2+} een van 4 Bohr magnetonen. Zo wordt het magnetisch moment per "molecule":

$$\mu = 5,1,6 + 4(0,2 + 0,2) - 5(0,8 + 0,2) = 4,6$$

Borhmagnetonen in volkomen overeenstemming met de door Hastings¹⁵⁾ gevonden waarde.

S. Harrison⁵⁴⁾ verdedigt daarentegen de mening, dat het evenwicht



in $MnFe_2O_4$ ver naar links zal liggen, omdat theoretisch de benodigde energie 1 eV zou bedragen voor verschuiving naar rechts. De verklaring van het experimentele magnetische moment wordt gezocht in een gedeeltelijke spinbaan-koppeling. Directe bepaling van de koppelingsconstante uit ferromagnetische resonantie, EPR spectra e.d. aan materialen, die Mn^{2+} of Fe^{3+} bevatten, is hiermee echter niet in overeenstemming.

McGuire⁵⁷⁾ wijst op de mogelijkheid, dat het lage moment van $MnFe_2O_4$ veroorzaakt wordt door opsplitsing van het B-subrooster volgens het schema van Yafet en Kittel⁴⁹⁾. Dit is gecontroleerd door Jacobs⁵⁸⁾ en Moruzzi⁵⁹⁾ door ferromagnetische resonantie. Geen van beiden vindt volledige overeenstemming met de theorie; Moruzzi wijt dit aan de gevoeligheid van de parameters der "exchange" interacties voor de kationenverdeling. Ter verklaring van het moment van $MnFe_2O_4$ denken wij aan een onderbreking van de magnetische orde over korte afstanden. Volgens Geller^{59a)} moet voor mengferriëten met verscheidene soorten kationen in tetraeders en octaeders een statistiek van magnetische wisselwerkingen gegeven worden om ook door berekening het experimentele magnetisch moment per formule-eenheid te vinden. Met een dergelijke statistiek zal het verschijnsel van het superparamagnetisme^{59b)} misschien kwantitatief beschreven kunnen worden. Men' en Chufarov^{59c)} hebben de theorie voor het superparamagnetisme uitgewerkt voor stoffen met granaatstructuur.

Reeds Gorter⁵⁾ merkt op, dat de interacties Fe-Fe, Fe-Mn en Mn-Mn in de gestelde volgorde afnemen. Meestal overheerst bovendien de AB interactie boven de AA en BB-interactie, maar de $A(Mn^{2+})-B(Mn^{2+})$ interactie is uitzonderlijk laag t.o.v. de $A(Fe^{3+})-B(Fe^{3+})$ interactie⁶⁰⁾. De mogelijkheid bestaat dus, dat in $MnFe_2O_4$ een octaedrisch Mn-ion, omgeven door een voldoende aantal tetraedrische Mn-

ionen, een sterker negatieve interactie ondervindt van de omgevende octaederionen (waartussen veel Fe-ionen) dan van de tetraedrische ionen. Het moment dezer Mn-ionen kan zich dan opstellen tegen dat der andere ionen in het B-subrooster in, dus met dat der ionen in het A-subrooster mee.¹⁴⁶⁾ Uitgaande van deze theorie is voor de hier veronderstelde ladingsverdeling ($Mn_{\varphi}^{2+} Fe_{2-\varphi}^{3+}$) in octaeders het magnetisch moment berekend bij de veronderstellingen, dat zes, vijf of vier tetraedrische Mn^{2+} -buren voldoende zijn om het moment van een octaedrisch Mn^{2+} -ion tegen dat van het B-subrooster in te zetten en dat ordening van de kationen over korte afstand niet voorkomt.

Nu is een vergelijking gemaakt met de theorie van Harrison⁵⁶⁾ volgens het model van Miller (zie sect. 1.2.0.),

TABEL IV

Het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$, μ , als functie van het verhoudingsgetal voor octaedrisch mangaan, φ .

Model	$(Mn_{\varphi}^{3+} Fe_{\varphi}^{2+} Fe_{2-2\varphi}^{3+})$		$(Mn_{\varphi}^{2+} Fe_{2-\varphi}^{3+})$		
	$\mu_{Mn^{3+}}$		Aantal tetraedrische Mn-buren voldoende voor omkering van het moment van (Mn^{2+})		
	4	2	6	5	4
φ					
0,30	4,40	4,10	4,647		
0,28	4,44	4,16	4,610		
0,26	4,48	4,22	4,573		
0,24	4,52	4,28	4,538		
0,22	4,56	4,34	4,505		
0,20	4,60	4,40	4,476		
0,18	4,64	4,46	4,453		
0,16	4,68	4,52	4,438		
0,14	4,72	4,58	4,434		
0,12	4,76	4,64	4,443	3,987	
0,10	4,80	4,70	4,469	4,115	4,017
0,08	4,84	4,76	4,515	4,262	4,207
0,06	4,88	4,82	4,586	4,428	4,403
0,04	4,92	4,88	4,687	4,609	4,601
0,02	4,96	4,94	4,823	4,801	4,801
0,00	5	5	5	5	5

waarvoor de ladingsverdeling ($Mn_{\frac{3}{\phi}}^{3+} Fe_{\frac{2}{\phi}}^{2+} Fe_{\frac{2-2\phi}{\phi}}^{3+}$) in octaeders is. Over de laatste theorie moet nog opgemerkt worden, dat Harrison⁵⁶⁾ geen rekening heeft gehouden met de mogelijkheid, dat aan Mn^{3+} een magnetisch moment van 2 i.p.v. 4 Bohrmagnetonen toekomt, zoals dit voor stoffen $Mn_t Fe_{3-t} O_4$ voor $1,5 < t < 3$ het geval blijkt te zijn⁵⁴⁾. Dit laatste is niet verwonderlijk, daar in Mn^{3+} de kristalveld-opsplitsing groter kan zijn dan de spin-spin interactie. De waarden van het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$, μ , berekend als functie van het verhoudingsgetal voor octaëdrisch mangaan, ϕ , volgens de hypothese van Harrison⁵⁶⁾ en volgens ons model zijn gegeven in tabel IV.

Zijn zes octaëdrische Mn-buren voldoende om omkering van het (Mn)-moment te bewerken, dan is onze theorie in overeenstemming met de experimentele waarde van μ , gevonden door Hastings¹⁵⁾. Voorts verklaart ze de betrekkelijke ongevoeligheid van het moment t.o.v. bereidingsstemperaturen en zuurstofgehalte van mangaanferriet⁴⁶⁾⁵⁵⁾.

De in tabel IV genoemde getallen gelden echter alleen, als "short range order" in de verdelingen van de kationen van mangaan en ijzer over de twee subroosters volkomen ontbreekt. Verdere aanwijzingen over de juistheid van deze theorie kunnen worden verkregen uit een vergelijking van kationenverdeling en magnetisch moment, naast elkaar bepaald aan dezelfde producten nabij $t=1$.

De hoge momenten van $MnFe_2O_4$, gevonden door Butler⁵⁵⁾, kunnen worden toegeschreven aan zijn methode van extrapoleren. De grafische methode van Krupicka⁴⁶⁾ houdt meer rekening met de eigenaardigheden van ieder product afzonderlijk.

In het gebied $1 < t < 3$ van het systeem $Mn_t Fe_{3-t} O_4$ wordt door sommigen⁵²⁾⁴⁵⁾ aangenomen, dat het evenwicht



naar rechts ligt. Het geleidingsvermogen in dit gebied is echter zeer gering⁴⁴⁾ en de aanwezigheid van Fe^{2+} is dus twijfelachtig (zie 1. 2. 3.).

Conclusie: het hier opgestelde model verklaart het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$, uitgaande van de waardigheidsverdeling $Mn_{1-\phi}^{2+} Fe_{\phi}^{2+} (Mn_{\frac{2}{\phi}}^{2+} Fe_{\frac{3-2\phi}{\phi}}^{3+}) O_4$. Hiermee vervalt het voornaamste argument tegen deze waardigheidsverdeling en verliest de formule $Mn_{\frac{2}{\phi}}^{2+} Fe_{\phi}^{3+} (Mn_{\frac{3}{\phi}}^{3+} Fe_{\frac{2}{\phi}}^{2+} Fe_{\frac{2-2\phi}{\phi}}^{3+}) O_4$ volgens Miller de voorkeur.

1. 2. 6. Electromagnetisch onderzoek.

Dit is nog niet gebruikt om inlichtingen te verkrijgen over de waardigheden der kationen in $Mn_t Fe_{3-t} O_4$. De mogelijkheden daartoe worden nu onderzocht. Het golfvlechte-

gebied $1000 \text{ \AA} < \lambda < 1 \text{ mm}$ is daarbij belangrijk. Wickersheim ⁶¹⁾ geeft een schets van de plaatsvindende gebeurtenissen: voor $1000 \text{ \AA} < \lambda < 1 \mu$ inter- en intra-atomaire electronovergangen, tussen 1μ en 10μ complexionvibraties, van 10μ tot 100μ roos-tervibraties en van 100μ tot 1 mm atomaire spinovergangen.

a. Het nabije-U. V. en zichtbaar spectrum geeft i. h. a. inlichtingen over de kristalveldopsplitsing. In het absorptiespectrum van Fe^{3+} - bevattende oxyden ⁶²⁾ komen inderdaad pieken voor, die betrekking hebben op overgangen in de configuratie $(3d)^5$. De interpretatie en de scherpte van waarnemingen worden echter bemoeilijkt door een brede absorptieband, die wordt toegeschreven aan een electron overdracht van ligandbindingen naar $3d$ - "orbitals" ⁶³⁾.

Absorptiemetingen zijn slechts aan Li-, Mg-, Cd-, en Zn-ferriet redelijk mogelijk. Het Faraday-effect is nog te meten aan b. v. Ni-, Co- en Cu-ferriet ⁶⁴⁾. Een reflectiespectrum van Fe_3O_4 en Mn_3O_4 is opgenomen door Vratny ⁶⁵⁾, maar er komen geen voldoende scherpe pieken in voor om een analyse te geven aan de hand van de kristalveldtheorie. De verbreding der pieken moet gedeeltelijk worden toegeschreven aan het Stark-effect ⁶²⁾. Reeds Men' ⁶⁶⁾ wees erop, dat het kristalveld rond een ion in een ideaal kristal niet strikt de symmetrie van de omringing der naaste buren toekomt, maar de puntsymmetrie van zijn plaats in de ruimtegroep. Ook dit is bij spinellen oorzaak van verbreding en beïnvloedt de intensiteiten. Tenslotte zal de invloed van de niet naaste buurionen op een individueel ion in een rooster met min of meer willekeurige verdeling van verschillend geladen ionen, zoals dat in vele producten $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$ verwacht mag worden, ook verbredend en vervlakkend werken op de maxima in het spectrum.

Van vele niet ijzerhoudende spinellen is het absorptiespectrum geanalyseerd door Schmitz-Dumont ⁶⁷⁾. De algemene conclusie luidt als volgt: wordt een deel der tetraeders door inbouw van andere kationen verkleind of vergroot, dan delen in deze dimensieverandering wel alle omgevende octaeders door compressie of rek, maar de rest der tetraeders niet merkbaar. Een verwijding of compressie van een deel der octaeders verandert daarentegen de grootte van alle polyeders. Hieruit volgt, dat "de" zuurstofparameter u , gevonden bij een structuuronderzoek, het statistische gemiddelde zou zijn uit een verdeling met wellicht een spreiding, groter dan in sommige gevallen als nauwkeurigheid in u wordt opgegeven ^{15) 16)}

b. Infraroodabsorptiemetingen zijn bruikbaar voor de identificatie van talrijke polyatomaire anorganische ionen ⁶⁸⁾. Waar het centrale ion met de liganden een sterke covalente

binding aangaat, is het zelfs mogelijk de coördinatie van dat ion uit het IR-spectrum af te leiden⁶⁹⁾.

In 2-4-spinellen bewaart de groep rond het vierwaardig ion nog vrij goed zijn onafhankelijke aard van vibratie, maar in 2-3-spinellen zijn de octaedrische en tetraedrische vibraties sterk gekoppeld⁷⁰⁾. Waldron⁷¹⁾ heeft deze koppeling theoretisch uitgewerkt en experimenteel gedeeltelijk getoetst aan Co-, Fe-, Mg-, Mn-, Ni- en Zn-ferriet. Het verre IR-onderzoek door Mitsubishi⁷²⁾ completeert zijn onderzoek. Uit een uitgebreide studie aan spinellen besluit Hafner⁷³⁾, dat de halfwaardebreedte van de absorptiepieken stijgt met de ordening over korte afstanden van de individuele kationen, dat de absorptie rond 17μ toekomt aan tetraeders en die bij 25μ aan octaeders, dat de krachtconstanten stijgen met stijgende covalentie en dalende kationstraal en dat deze krachtconstanten gevoelig zijn voor de kationenverdeling. Dasgupta⁷⁴⁾ vond reeds, dat de krachtconstanten voor tetraedrisch Mn^{2+} en Fe^{3+} hoog waren. Dit vormt een aanwijzing voor aanzienlijke covalente binding met de omringende zuurstofionen (zie sect. 1.2.0.). Ook de krachtconstante voor octaedrisch Mn^{3+} is hoog⁷⁴⁾ door covalente binding ($1,30 \times 10^5$ dynes/cm). Nu vormt de octaedrische krachtconstante voor $MnFe_2O_4$ ($0,92 \times 10^5$ dynes/cm) geen uitzondering op de waarden voor vele andere ferrieten ($0,84$ à $1,01 \times 10^5$ dynes/cm)⁷¹⁾. Hieruit wordt nu geconcludeerd, dat het IR-spectrum niet voor de aanwezigheid van octaedrisch Mn^{3+} in $MnFe_2O_4$ pleit.

c. Spinovergangen voor electronen worden bestudeerd d.m.v. EPR-spectra aan ionen in paramagnetische stoffen. Zo is het spectrum bestudeerd van Mn^{2+} en Fe^{3+} , in kleine hoeveelheid toegevoegd aan $MgAl_2O_4$ ^{74a)}. Men kan eruit besluiten, in welke holtes deze ionen worden opgenomen. Dergelijke experimenten zijn echter zonder waarde voor het probleem der waardigheid in stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_4$.

Spinovergangen in de kern worden bestudeerd d.m.v. NMR- en Mössbauer-spectra. Enig werk is verricht aan ferrieten⁷⁵⁾, zelfs aan stoffen uit het systeem $Mn_tFe_{3-t}O_{4+y}$ ⁷⁶⁾, maar nog niet met voldoende verfijning om uitspraken te doen over waardigheid en/of verdeling der kationen. Uitzwerking en verzameling van empirische gegevens aan meer stoffen, die ionen Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} en/of Fe^{3+} bevatten, zal daartoe mettertijd echter de gelegenheid bieden. Een andere reeds in 1.2.5. genoemde toepassing dezer technieken is de bepaling van de subroostermagnetisaties als functie van de temperatuur.

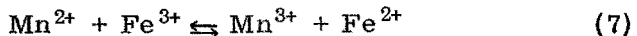
Conclusie: absorptiespectra in het U.V. en zichtbaar zijn

niet geschikt voor bestudering der waardigheden in $Mn_tFe_{3-t}O_4$. Het IR-absorptiespectrum van $MnFe_2O_4$ pleit niet voor de aanwezigheid van Mn^{3+} ionen. NMR en Mössbauer-effect zijn niet met voldoende verfijning gemeten om de waardigheden der kationen er uit af te leiden.

1.3. *Samenvatting, probleemstelling en overzicht.*

1.3.0. Samenvatting van het literatuuronderzoek.

Analyse der gegevens (sect. 1.2.) over de fysische eigenschappen van stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_4$ wijst uit, dat alleen het volgende model verdedigbaar is: voor $0 < t < 1$ zijn in hoofdzaak de kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} en Mn^{2+} , voor $1 < t < 3$ de kationen Fe^{3+} , Mn^{2+} en Mn^{3+} aanwezig. Rond $t=1$ is de invloed van het evenwicht



merkbaar. Slechts de aanname, dat dit evenwicht bij lage temperatuur ver naar links ligt, verklaart het lage geleidingsvermogen van stoffen met $1 < t$. Voorts vormt de veronderstelling, dat het evenwicht bij hogere temperatuur naar rechts verschuift, de verklaring voor de anomale kationenverdeling in $MnFe_2O_4$, zoals deze zich instelt bij hoge temperatuur. Daarbij is er van uitgegaan, dat de volgorde van voorkeur der verschillende kationen voor tetraeders is: $Mn^{2+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Mn^{3+}$. Dit wordt afgeleid uit het vermogen dezer ionen tot het aangaan van covalente bindingen in tetraeders of octaeders, alsook uit de structuur van andere spinellen, waarin enkele dezer ionen aanwezig zijn. In sect 1.2. is verder een theoretische verklaring gegeven van het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$ bij 0° K volgens bovenstaande veronderstelling over de waardigheidsverdeling.

1.3.1. Problemen.

Onverklaarbaar zijn nog gebleven:

a. Het verschil in kationenverdeling rond $t=0,5$ volgens de opgaven van Yamzin¹⁷⁾ en Alperin¹⁶⁾. Het model uit 1.3.0. is in overeenstemming met de uitkomsten van Alperin (zie 1.1.2.).

b. De temperatuuronafhankelijkheid der kationenverdeling volgens Hastings¹⁵⁾. Volgens het model uit 1.3.0. verwacht

men een afname van de hoeveelheid octaëdrisch mangaan bij lagere temperatuur (zie 1.1.2.).

c. De temperatuurafhankelijkheid van de waardigheidsverdeling over de kationen volgens Miller²⁵⁾. Het model uit 1.3.0. gaat juist uit van de tegenovergestelde verschuiving in waardigheden met temperatuurverandering (zie 1.2.0.). Daarvoor pleiten de entropie en de energie voor elastische vervorming.

d. De variatie van het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$ met de hoeveelheid octaëdrisch mangaan volgens Harrison⁵⁶⁾. Voor het model uit 1.3.0. is in sect. 1.2.5. een theorie uitgewerkt, waaruit een andere variatie volgt.

1.3.2. Overzicht van eigen onderzoek.

Experimenteel zijn bevestigingen gezocht voor het hier ontwikkelde model. Het onderzoek heeft zich daartoe aanvankelijk gericht op:

a. Bereiding van gemengde mangaan-ijzer-oxyden met spinelstructuur onder verschillende omstandigheden (hfdst. 2).

b. Chemische analyse dezer producten, niet alleen naar mangaan- en ijzergehalte, maar ook naar zuurstofgehalte (3.1.)

c. Röntgenonderzoek naar de éénfasigheid der gevormde producten (4.1.).

d. Het bezien van de theoretische en praktische mogelijkheden om de plaats van de kationen met Röntgendiffractie te bepalen (4.2.).

Op deze basis zijn uitgevoerd:

a. Uitwerking van het verband tussen zuurstofdruk, temperatuur en de samenstellingsparameter t voor $\gamma=0$ en een kwalitatieve verklaring daarvoor (2.1.4.).

b. Een kwantitatief onderzoek naar de waardigheidsverdeling in $Mn_tFe_{3-t}O_4$ met $\gamma=0$ voor $0,5 < t < 1,5$ bij $240^\circ C$ langs chemisch analytische weg (3.2.).

c. Meting van de elektrische geleidbaarheid van een product $Mn_{1,08}Fe_{1,92}O_4$ van 100 tot $1000^\circ C$ en interpretatie der resultaten (3.3.).

d. Bepaling van de kationen- en vacatureverdeling in $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ in afhankelijkheid van de bereidingsomstandigheden (4.3.3. en 4.3.4.).

De bepaling is uitvoerbaar met twee stralingen: $FeK\alpha$ en $CoK\alpha$, die in mangaan- resp. ijzer-ionen een maximaal effect van anomale dispersie ondergaan. Het gebruik van twee stralingen maakt de toepassing van dit effect bij bepaling van centrosymmetrische structuren mogelijk.

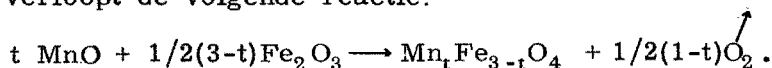
HOOFDSTUK II

BEREIDING VAN PRODUCTEN UIT HET SYSTEEM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$

2.0. *Inleiding*

Ferrietbereidingen zijn volgens twee zeer verschillende methoden uitvoerbaar:

1. Een synthese bij hoge temperatuur door een vaste stof reactie. Voor bereiding van producten $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$ kan men mengsels van poedervormig $\text{MnO}(\text{MnCO}_3$ of $\text{Mn}_2\text{O}_3)$ en $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}$ of $\text{Fe}_3\text{O}_4)$ verhitten op hoge temperatuur. Daarbij verloopt de volgende reactie:



2. Een synthese bij lage temperatuur door neerslaan uit de vloeistof. Door behandelen van waterige oplossingen, die Mn^{2+} of Mn^{3+} en Fe^{2+} of Fe^{3+} bevatten, is het mogelijk onder geschikte omstandigheden mengoxyden met spinelstructuur te verkrijgen. Zo kan de volgende reactie verlopen:



In dit hoofdstuk worden deze beide methoden uitgewerkt en de invloed van de omstandigheden besproken die bepalend zijn voor het verloop van de reactie en voor de éénfasigheid van het product.

Steeds is er naar gestreefd stoechiometrie in zuurstof te bereiken. Om het zuurstofgehalte te controleren is de bereiding gevolgd door een elementairanalyse, die o. a. onderwerp is van hoofdstuk III. Daar is ook de samenstelling van enkele producten vermeld (zie 3.1.4.).

2.1. *Synthese bij hoge temperatuur*

2.1.0. De vaste stof reactie bij de vorming van spinellen.

De synthese van mengoxyden via een reactie van vaste stoffen verloopt het beste, als men uitgaat van de componenten in poedervorm. Het mengen geschiedt in een kogel-

molen. Daarna wordt het contact tussen de poederdeeltjes verhoogd door het mengsel onder een druk van ongeveer 1 ton/cm² te persen. Het geperste blokje wordt tenslotte op platinablik in een oven geplaatst en verhit.

Vaak bezit een der oxyden een NaCl-structuur (b.v. MgO, FeO, MnO, NiO, CoO, enz.) met een kubische dichtste stapeling van zuurstofionen; ook het eindproduct, het spinel, heeft een kubische dichtste stapeling van zuurstofionen. Het andere oxyde bezit daarentegen vaak een hexagonale structuur (b.v. Cr₂O₃, α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃) met een hexagonale stapeling van zuurstofionen. Bij verhitting beginnen deze hexagonale stoffen rond 900°C zuurstof te verliezen en/of in wanorde te geraken. In deze toestand reageren zij gemakkelijk met het oxyde met NaCl-structuur. Onder invloed van binnendringende tweewaardige ionen gaat de hexagonale zuurstofstapeling topotactisch⁸⁰⁾ over in een kubische. De matrices der zuurstofionen verenigen zich daarbij⁸¹⁾. Is deze reactiestap beëindigd, dan is volgens Debye-Scherrer opnamen slechts de ene fase van het spinel aanwezig.

Bij de bereiding van ferrieten en chromieten zet deze eerste reactiestap in bij temperaturen, lager naarmate de zuurstofdruk lager is⁸²⁾, omdat het hexagonale oxyde dan eerder zuurstof verliest en een zekere mate van wanorde bereikt. Voor de snelheid waarmee de zuurstofmatrices zich verenigen is het bevorderlijk om uit te gaan van twee kubische oxyden⁸³⁾, maar waar temperaturen hoger dan 1000°C binnen het bereik zijn, is dit niet noodzakelijk.

2.1.1. Evenwicht in de kationenverdeling

Van deze eerste reactiestap is wel te onderscheiden het daarnaast verlopende proces der kationentegendiffusie. Zo diffunderen bij bereiding van mangaanferrieten mangaanionen in het ijzeroxyde en ijzerionen in het mangaanoxyde. Als de getransporteerde kationen in lading verschillen, gaat een dergelijke kationentegendiffusie gepaard met transport van electronen of electronengaten via de vaste fase en/of van zuurstof via de gasfase⁸¹⁾.

Tijdens het omklappen van de hexagonale in de kubische zuurstofstapeling en het samenvoegen der zuurstofmatrices kan de kationentegendiffusie in sommige gevallen zeer snel verlopen. Bij de bereiding van CoAl₂O₄ bijvoorbeeld⁸¹⁾ gaat dit zo snel, dat evenwicht in de kationenverdeling practisch tegelijk met éénfasigheid bereikt wordt. Waar dit niet het geval is, kan het verdere verloop der kationendiffusie langdurig worden: het zuurstofrooster van de reeds

gevormde spinelconstitutie van mangaanijzerspinellen is gecompriëerd in vergelijking met dat van FeO en MnO en zelfs even dicht als dat van Fe₂O₃. In 3.2.4. en 4.3.3. zal het al of niet bereikt zijn van het evenwicht t.a.v. de kationenverdeling in stoffen Mn_tFe_{3-t}O₄ ter sprake komen.

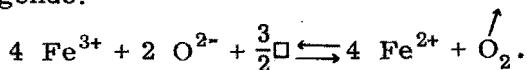
2.1.2. Het bereiken van stoichiometrie in zuurstof.

In sect. 1.1.1. is reeds vermeld, dat Fe₃O₄ bij 1570°C Fe₃O_{4,20} kan worden, terwijl éénfasigheid gehandhaafd blijft. Voor 1100°C ligt de stabiliteitsgrens naar de zijde van Fe₂O₃ bij Fe₃O_{4,04}⁸⁴⁾; bij lage temperatuur neemt het zuurstofgehalte bij de stabiliteitsgrens nog verder af, totdat bij 600°C praktisch alleen Fe₃O₄ nog stabiel is. De ferrieten van cobalt⁸⁶⁾ en mangaan vertonen evenals Fe₃O₄ bij hogere temperaturen een verbreding van hun existentiegebied t.a.v. het zuurstofgehalte.

Naar de zijde van FeO is er niet deze grote variatie in zuurstofgehalte mogelijk. Fe₃O₄ gaat ook bij hogere temperaturen na een zeer gering verlies aan zuurstof over in wustiet. Voorbeelden van ferrieten, die stabiel zouden zijn bij aanzienlijk ondermaat zuurstof zijn: Mg_{1,06}Fe_{1,94}O_{3,97}⁸⁵⁾, Fe₂VO_{3,5}^{85a)}, Mn_{1,2}Fe_{1,8}O_{3,98}^{85b)} en CuFe₂O_{3,94}^{85c)}.

Bij hausmanniet, Mn₃O₄, varieert het zuurstofgehalte binnen engere grenzen: samenstellingen van Mn₃O₄ tot ongeveer Mn₃O_{4,02} zijn bij 1000°C stabiel.

Bij een bepaalde temperatuur is een oxyde met bepaald zuurstofgehalte in evenwicht met een bepaalde zuurstofdruk. Zo zijn bij 1570°C zuurstofdrukken van 0,07 en 12 atm. in evenwicht met Fe₃O₄ resp. Fe₃O_{4,20}⁸⁴⁾. Om stoichiometrie in zuurstof te bereiken is omgekeerd ook bij iedere temperatuur een andere zuurstofdruk nodig. In het geval van magnetiet is de reactie, die bepalend is voor de zuurstofdruk de volgende:



Het teken \square duidt op een aan de reactie deelnemende kation-vacature. Bij toenemend mangaangehalte zullen Mn²⁺ en Mn³⁺ de reagerende kationen kunnen worden bij zuurstofuitwisseling. Voor reacties als bovenstaande is thermodynamisch de volgende formule af te leiden:

$$\ln p_{\text{O}_2} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Hierin is: p_{O₂} de zuurstofdruk in atm.

ΔH de reactie-enthalpie in cal mol⁻¹ bij een druk van 1 atm.

ΔS de reactie-entropie in cal mol⁻¹graad⁻¹ bij een zuurstofdruk van 1 atm.

R de gasconstante in cal graad⁻¹ mol⁻¹.

Literatuurgegevens over ΔH en ΔS ⁸⁷⁾, afgeleid uit reacties van oxyden Fe₃O₄, Mn₃O₄ en MnFe₂O₄ b.v. met H₂ of CO tot lagere oxyden, zijn niet geschikt voor berekening volgens (10), want de daaruit verkregen zuurstofdrukken gelden voor de stabiliteitsgrenzen en niet voor stoechiometrie in zuurstof die door ons wordt nagestreefd. Afleidingen uit de soortelijke warmte^{87a)} zijn onbetrouwbaar, omdat de metingen daarvan niet zijn uitgevoerd onder gecontroleerde atmosfeer.

Voor het systeem Mn_tFe_{3-t}O₄ zijn de experimentele bepalingen van zuurstofdrukken bij stoechiometrie zeldzaam. Smiltens⁸⁸⁾ doet opgaven voor t=0 bij 1000°K < T < 1700°K, Economos⁸⁹⁾ voor t=1 bij 1000 < T < 1700°K, Shafer⁹⁰⁾ voor 0 < t < 3 bij 1850°K en Buessem⁹¹⁾ voor 0 < t < 3 bij 1600°K. Eigen bepalingen zijn uitgevoerd bij p_{O₂} = 0,21 atm. voor 1,75 < t < 3, (zie sect. 3.1.5.) en bij p_{O₂} = 0,005 atm voor t = 1,5.

Fig. 1 is samengesteld uit de beschikbare gegevens. De getrokken lijnen zijn interpolaties van de gezamenlijke experimentele gegevens. De resultaten van Shafer en Buessem en de eigen waarnemingen zijn van beneden naar boven en van links naar rechts geordend naar hogere t.

2.1.3. De variatie van het verband $\log p_{O_2} - \frac{1}{T}$ met de samenstellingsparameter t.

Volgens fig. 1 verandert de helling der lijnen praktisch niet van t=0 tot t=1,5. De reactie-enthalpie ΔH verandert daarbij dus weinig. Boven t=1,5 verandert de helling dan zo snel, dat ze bij t=2,0 praktisch gelijk is geworden aan die voor Mn₃O₄. In deze stof is het redoxkoppel Mn³⁺/Mn²⁺ werkzaam bij de zuurstofuitwisseling. Het vermoeden lijkt niet ongewettigd, dat verandering van ΔH verandering van redoxkoppel betekent. Dit zou erop wijzen, dat pas boven t=1,5 het redoxkoppel Mn³⁺/Mn²⁺ wedijvert met Fe³⁺/Fe²⁺. Dit laatste is in overeenstemming met de elektrische geleidbaarheid⁴⁾ volgens metingen van Lotgering⁴⁴⁾.

2.1.4. Bereiding van producten Mn_tFe_{3-t}O₄.

Uitgegaan is van MnO_{1,15} en Fe₂O₃ p.a., ieder met een

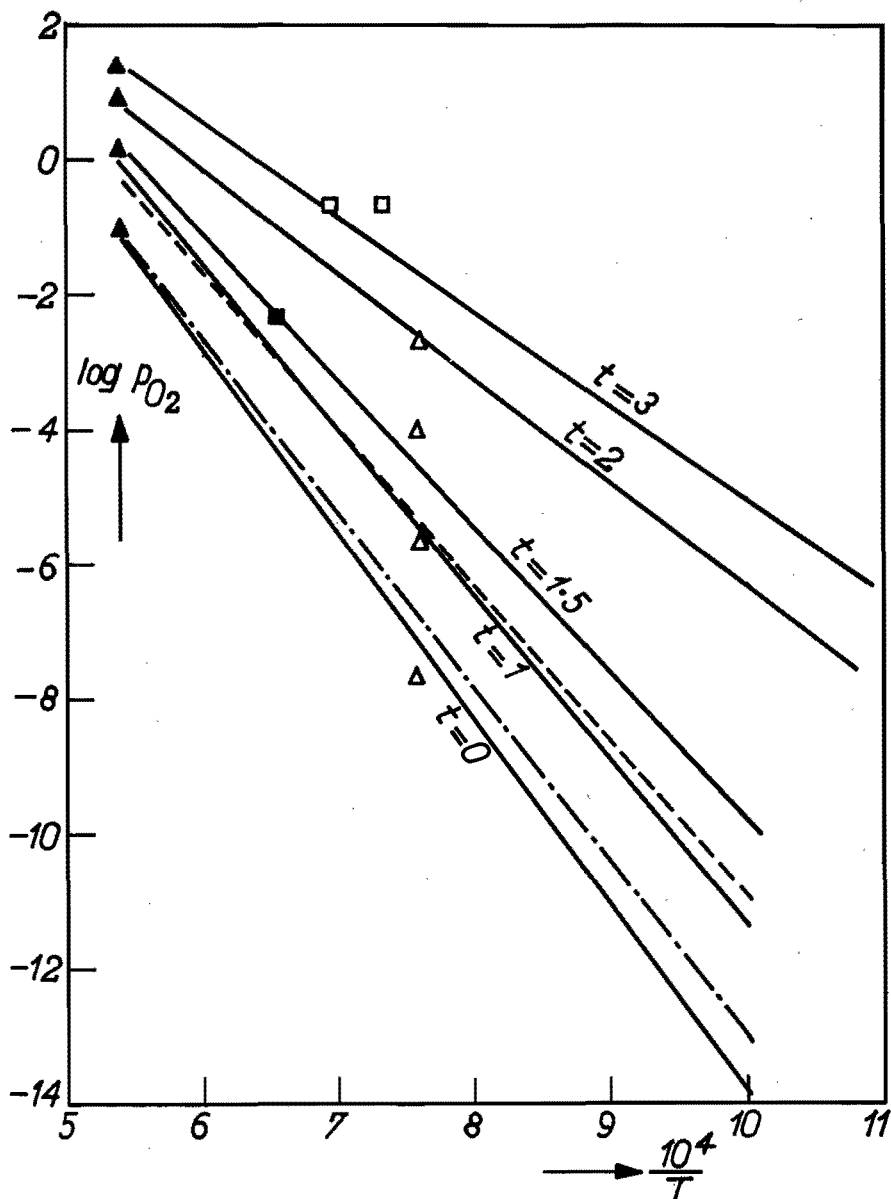
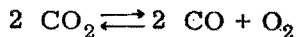


Fig. 1 De zuurstofdruk p_{O_2} in atm. als functie van de absolute temperatuur T in $^{\circ}K$ van $Mn_tFe_{3-t}O_4$ in afhankelijkheid van de samenstellingsparameter t ; — interpolaties bij $t=0$ 1 1,5 2 en 3, — · — · — zie Smiltens⁸⁸⁾ voor Fe_3O_4 , - - - - - zie Economos⁸⁹⁾ voor $MnFe_2O_4$, \blacktriangle zie Shafer⁹⁰⁾ voor $t=0$ 1 2 en 3, \triangle zie Buessem⁹¹⁾ voor $t=0$ 1 2 en 3. Het eigen onderzoek heeft de waarden, aangegeven door \square , opgeleverd voor $t=2$ en 3 (bij $p_{O_2} = 0,21$ atm.) en door \bullet voor $t=1,5$ bij $p_{O_2} = 0,005$ atm. De gegevens van Shafer en Buessem zijn van beneden naar boven, die van het eigen onderzoek bij $p_{O_2} = 0,21$ atm. van links naar rechts geordend naar hogere waarden van t .

gemiddelde deeltjesgrootte van $0,5\mu$. Afgewogen hoeveelheden zijn gemengd door enkele uren malen in een kogelmolen. Persen bij een druk van ongeveer 1 ton/cm^2 is voldoende om het poedermengsel tot een redelijk vast geheel te maken.

De eerste geactiveerde fase der reactie leidt bij 1100°C binnen $1\frac{1}{2}$ uur, bij 900°C binnen 6 uur tot éénfasigheid (zie 4.1.1.). Bij alle producten is nu een voorverhitting van 3h bij temperaturen van 1100°C of hoger aangehouden. Dit voorverhitten is zonder bezwaar in lucht uit te voeren, Alleen moet men voor $t < 0,5$ in verband met de zuurstofdruk een temperatuur hoger dan 1100°C toepassen om binnen het stabiliteitsgebied van de spinelfase te blijven.

Na het voorverhitten zijn de producten gepoederd en weer geperst. De naverhitting is uitgevoerd bij de gewenste temperatuur in aangepaste atmosfeer. Voor stokingen langer dan 8 uur werd technisch stikstof gebruikt, dat 0,1 à 0,2% zuurstof bevatte; de naverhitting werd dan gevolgd door afschrikken in water. Bij naverhittingstijden korter dan 8 uur werden mengsels van CO en CO_2 gebruikt; bij hoge temperatuur stelt zich het volgende evenwicht in:



De evenwichtsconstante daarvoor in afhankelijkheid van de temperatuur is gegeven door Smiltens⁸⁸⁾. Afschrikken is bij gebruik van dit gasmengsel niet meer nodig. Het product kan worden afgekoeld in de oven (duur 2 à 3 uur) en de zuurstofdruk van het ferriet in afhankelijkheid van de dalende temperatuur kan worden gevolgd door verandering van de verhouding CO/CO_2 .

Eén product tenslotte, ons welwillend afgestaan door Dr. F.K. Lotgering, is niet verhit in een stroom gas, maar in een onder lage druk dichtgesmolten kwartsglazen buisje: het ferriet is daardoor bij hogere temperatuur vanzelf in evenwicht met zijn zuurstofdruk en bij afkoelen behoeven geen voorzorgen te worden genomen (sect. 4.3.3.). Na de verhitting op ongeveer 1000°C bleek het zuurstofgehalte van dit product onveranderd te zijn.

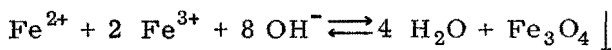
2.2. Synthese bij lage temperatuur

2.2.0. Gegevens uit de literatuur.

Lage temperatuur synthesesen worden vermeld o.a. van Fe_3O_4 ⁹²⁾⁹³⁾⁹⁴⁾, ZnFe_2O_4 ⁹⁴⁾, NiFe_2O_4 ⁹⁴⁾⁹⁵⁾, CoFe_2O_4 ⁹³⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾, Mn_3O_4 ⁹⁷⁾, CoAl_2O_4 ⁹⁸⁾ en CoGa_2O_4 ⁹⁸⁾. Een poging om

CuFe_2O_4 te bereiden door coprecipitatie van Cu^{2+} en Fe^{3+} mislukt⁹⁹⁾. Steeds zijn deze syntheses in water uitgevoerd, maar het lijkt ons in principe mogelijk in aethyleen-diamine of een ander oplosmiddel met hoge dielectrische constante waaraan wat water is toegevoegd te werken.

Voor de bereiding van Fe_3O_4 kan men een waterige oplossing, die Fe^{2+} en Fe^{3+} in de verhouding 1:2 bevat, overbrengen in verdunde ammonia. Het neerslag gevormd volgens de reactie



bezit echter een geringe deeltjesgrootte (0,1 à 0,4 μ .) Dit wordt weinig beter bij verhogen van de temperatuur bij precipitatie. Het materiaal is rijk aan poriën en wordt aan de lucht snel geoxydeerd⁹²⁾.

Een stabielere materiaal wordt verkregen door een oplossing van FeCl_2 op p_{H} 8,5 te brengen en het vlokkige neerslag van ferro-hydroxyde te oxyderen door het doorleiden van lucht. De deeltjes kunnen afmetingen van 1 à 3 μ bereiken, als de oxydatie langzaam verloopt. Het product is echter steeds overgeoxydeerd. De parameter γ in de formule $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\gamma}$ heeft waarden van 0,05 tot 0,15.

Door temperatuurverhoging tot 60 à 95°C in combinatie met een meer regelbare oxydatie door langzame toevoeging van een kaliumnitraat oplossing¹⁰¹⁾ wordt de deeltjesgrootte opgevoerd tot 3 à 8 μ , een prettige afmeting voor het bedrijven van Röntgendiffractie. Dit materiaal wordt pas bij 200 à 250°C aan de lucht snel geoxydeerd⁹²⁾. Door te snelle oxydatie en bij hogere p_{H} ontstaat bij de bereiding naast de spinelfase een toenemende hoeveelheid FeOOH .

Voor Mn_3O_4 zijn soortgelijke bereidingsmethoden mogelijk⁹⁷⁾ als voor Fe_3O_4 .

Al deze producten, bereid uit waterige oplossing, bevatten behalve metaalionen waarschijnlijk ook protonen. Dit is bewezen voor in water bereid "hausmanniet", dat terecht¹⁰²⁾ beter hydrohausmanniet genoemd kan worden (Mn^{2+} , Mn^{3+} , H^+)₃ O^{2-4} .

Laudise⁹⁴⁾ paste verhoging van de druk tot ongeveer 1300 atm. toe en kon daardoor, werkend in water, de temperatuur tot 500°C opvoeren. Onder deze omstandigheden heeft hij door het aanleggen van een temperatuurgradient in het drukvat zelfs eenkristallen laten groeien van Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 en ZnFe_2O_4 . Helaas wordt geen melding gemaakt van perfectiegraad en eventuele overoxydatie.

De in de literatuur gevolgde bereidingsmethoden berusten op "trial and error" t.a.v. de keuze van p_{H} en redoxpo-

tentiaal. De E- p_H -diagrammen van Pourbaix¹⁰⁰⁾ en medewerkers voor ijzer en mangaan bieden in het geval van mangaanferrieten de mogelijkheid tot een meer systematische planning. Het stabiliteitsgebied van Mn_3O_4 ligt bij p_H 8 en hoger en redoxpotentialen van -0,2 tot -0,8 Volt, dat van Fe_3O_4 bij p_H 6 en hoger bij redoxpotentialen van 0,2 tot -0,4 Volt. Van een coprecipitatie onder gecontroleerde p_H en redoxpotential is een goed resultaat te verwachten.

2.2.1. Synthese van $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ in water.

Voorlopig is de bereiding door ons slechts bij gecontroleerde p_H uitgevoerd. Een neerslag van $Fe(OH)_2$ en $Mn(OH)_2$ wordt bij 80 à 90°C in ammoniakaal milieu onder langzaam toedruppelen van een oplossing van kaliumnitraat geoxydeerd: daarbij vormt zich een neerslag, dat beneden p_H 10 overheersend uit een spinel, boven p_H 10 hoofdzakelijk uit een fase $(Mn, Fe)OOH$ bestaat. Beneden p_H 7 wordt geen mangaan ingebouwd en met stijgende p_H steeds meer. De meest geschikte p_H is 8,5.

Zolang zowel $Fe(OH)_2$ als $Mn(OH)_2$ colloidaal aanwezig zijn, blijft de verhouding Mn:Fe zowel in oplossing als in de zich afscheidende spinelfase nagegoeg gelijk. Is de lichtgroene kleur van $Fe(OH)_2$ verdwenen, dan moet de toevoeging van kaliumnitraat beëindigd worden. De oplossing wordt snel afgefiltreerd en het neerslag met heet water uitgewassen om nog aanwezig Mn^{2+} of $Mn(OH)^+$ alsmede colloidaal $Mn(OH)_2$ te verwijderen.

Het eindpunt is visueel moeilijk waarneembaar en weinig scherp. Bovendien moet ook de toevoeging van kaliumnitraat meer gecontroleerd worden doorgevoerd. De bereiding zou daartoe ook bij een vaste redoxpotential moeten worden uitgevoerd. Toch is het gelukt rond $t=0,5$ producten te bereiden, die volgens Debye-Scherrer opnamen binnen de meetfout éénfasig genoemd kunnen worden.

Na affiltreren en uitwassen is het neerslag van het meeste vocht ontdaan op filtreerpapier en tenslotte in een droogpistool op 80°C in vacuum over P_2O_5 gedroogd. Daarna is een onderzoek ingesteld naar chemische samenstelling en structuur, waarvan de resultaten in 3.1.4., 4.3.3. en 4.3.4. vermeld zijn.

HOOFDSTUK III

DE VERDELING DER WAARDIGHEDEN OVER DE KATIONEN IN $Mn_tFe_{3-t}O_4$

3.0. *Inleiding*

Reeds door Lotgering (sect. 1.2.3.) is een model opgesteld voor de verdeling der waardigheden over de kationen in $Mn_tFe_{3-t}O_4$. Het hier verrichte onderzoek vormt langs twee wegen een contrôle op zijn resultaten.

1. Een chemisch analytische bepaling kon worden uitgevoerd bij een temperatuur van $240 \pm 5^\circ C$. Onder enig voorbehoud kan een uitspraak gedaan worden over de waardigheidsverdeling. Deze bepaling vormt een controle op de absolute ligging van het evenwicht



bij de temperatuur der bepaling.

2. Metingen van de geleidbaarheid aan producten met samenstelling $MnFe_2O_4$, $Mn_{1,08}Fe_{1,92}O_4$ en $Mn_{1,15}Fe_{1,85}O_4$ zijn uitgevoerd voor temperaturen van 400 tot $1200^\circ K$. Deze vormen een controle op de temperatuurafhankelijkheid van bovenstaand evenwicht.

Een chemisch analytische bepaling van de waardigheidsverdeling als onder 3.0.1. steunt op een voorafgaande elementair-analyse. Deze laatste geeft op zichzelf een indruk over de deugdelijkheid van de in hoofdstuk II besproken bereidingsmethoden. Ook de elementairanalyse maakt daarom deel uit van dit hoofdstuk.

3.1. *De elementairanalyse.*

3.1.0. Voorbereiding der producten

De producten, verkregen uit synthese bij lage temperatuur, zijn poedervormig en direct geschikt voor analyse. De producten, verkregen uit synthese bij hoge temperatuur zijn vrij dicht gesinterd (ca. 90%). Ze zijn vlak voor het begin der analyse gepoederd (deeltjesgrootte $< 150\mu$); na een week zijn gepoederde producten met $t < 0,75$ reeds merkbaar geoxydeerd.

3.1.1. Bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan.

Een hoeveelheid product wordt opgelost in zoutzuur. Is in het product meer Fe^{2+} dan Mn^{3+} aanwezig (dit volgt uit 3.1.2.) dan wordt waterstofperoxyde in overmaat toegevoegd om Fe^{2+} te oxyderen. De overmaat waterstofperoxyde wordt door verwarmen ontleed onder voorzorgen tegen het vervluchtigen van ferri-chloride. De verkregen oplossing bevat ijzer alleen als Fe^{3+} en mangaan als Mn^{2+} . Ze wordt gebruikt voor de jodometrische bepaling van ijzer¹⁰³⁾ of voor de oxymetrische bepaling van mangaan¹⁰⁴⁾. De gehalten aan Mn en Fe noemen we x resp. y. Uit een groot aantal bepalingen blijkt, dat de middelbare afwijkingen σ uit het gemiddelde van drie bepalingen zijn: $\sigma_x = \pm 0,1\%$ en $\sigma_y = \pm 0,3\%$. Alle bepalingen zijn in triplo uitgevoerd. Waar de middelbare afwijking groter was dan de hierboven vermelde, zijn de bepalingen herhaald.

3.1.2. De bepaling van het gehalte aan zuurstof.

We noemen dit gehalte z. Aan de relatie

$$z = 100 - x - y$$

wordt niet voldaan. De onderzochte mengoxyden alsook de uitgangsstoffen Fe_2O_3 en $\text{MnO}_{1,15}$ trekken namelijk water aan. Dit ondergaat chemische adsorptie. Zo kan het zeer fijn gepoederde ferri-oxyde bij staan aan de lucht 2, 5% water opnemen; bij verhitting op 600°C worden de laatste hoeveelheden daarvan nog zeer langzaam afgestaan. Het zuurstofgehalte z moet dus bepaald worden.

Verschillende methoden zijn beschreven voor een directe bepaling van het zuurstofgehalte in oxyden¹⁰⁵⁾, maar in de meest gunstige gevallen is er een fout van 1%. Het gehalte kan echter ook met een veel grotere nauwkeurigheid afgeleid worden uit de z.g. "verschil"-bepaling, zoals ze is toegepast door Gorter¹⁰⁶⁾. Daarbij wordt gelet op het oxyderend vermogen der kationen t. a. v. een of ander reductiemiddel. Hier wordt gebruik gemaakt van ferrosulfaat of oxaalzuur in zwavelzuur oplossing. Bij het oplossen der producten worden de mangani-ionen erdoor gereduceerd, terwijl de ferro-, de ferri- en mangano-ionen er niet mee reageren. Na het oplossen wordt de overmaat reductiemiddel oxydimetrisch bepaald, maar ook de ferro-ionen reageren daarbij. De verbruikte hoeveelheid reductiemiddel komt dus overeen met het verschil tussen de equivalenten aan mangani- en ferro-ionen in het onderzochte product. We noemen het verbruikte aantal mg aeq reductiemiddel per 100 mg

monster p. De middelbare afwijking σ in het gemiddelde van drie bepalingen bedraagt $\sigma_p = \pm 0,001$.

Het oplossen en dus de reactie met het reductiemiddel van stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ bij $t = 3, 1,5, 1$ en $0,5$ is volledig na $0,5, 1, 2$ resp. 4 uur koken. De lange duur van het oplossen maakt het noodzakelijk om bij gebruik van oxaalzuur de ontleding van oxalaationen¹⁰⁷⁾ te voorkomen. Dit gelukt met een overmaat ferri-ammonium-alium, waarvan het ferri-ion een complex vormt met enkele oxalaationen. Hierdoor wordt de reactiviteit van het oxalaat niet verminderd. Bovendien is het mogelijk, dat de complexvorming de reactie van oxalaat met een monomoleculaire laag zuurstof, geadsorbeerd aan het oppervlak van de oxydedeeltjes¹⁰⁸⁾, voorkomt.

Een nadeel van deze indirecte "verschil"-methode voor de bepaling van zuurstof is, dat de hoeveelheid OH^- -ionen, ingebouwd i. p. v. O^{2-} -ionen in het rooster van producten uit de synthese in water, onbepaald blijft. In sectie 4.3.4. wordt deze hoeveelheid afgeleid uit de gegevens der Röntgen-diffractie. Zo wordt gevonden, dat het percentage ingebouwd water dezer producten ongeveer $98 - x - y - z$ is.

3.1.3. De verhoudingsgetallen uit de formule $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$.

In de formule zijn de verhoudingsgetallen der kationen zo gekozen, dat de som 3 is. Nu zijn niet x en y met elkaar vergelijkbaar, maar de grootheden $\frac{x}{55,94}$ en $\frac{y}{55,98}$, die voorstellen het aantal mgmol mangaan resp. ijzer per 100 mg product. Door invoeren van een evenredigheidsconstante w volgens:

$$3w = \frac{x}{54,94} + \frac{y}{55,85} \quad (11)$$

kunnen de volgende uitdrukkingen voor t en $3-t$ worden verkregen:

$$t = \frac{1}{w} \cdot \frac{x}{55,94} \quad \sigma_t = \pm 0,006 \quad (12)$$

en

$$3-t = \frac{1}{w} \cdot \frac{y}{55,85} \quad \sigma_{3-t} = \pm 0,006 \quad (13)$$

In (12) en (13) is ook de getalwaarde voor de middelbare afwijkingen σ in t en $3-t$ gegeven.

Bij de zuurstofbepaling is in de eindtoestand alle mangaan tweewaardig en alle ijzer driewaardig. Het getal p drukt daarom ook uit het aantal mg aeq zuurstof per 100 mg mon-

ster, dat het monster méér bevat dan overeenkomt met $Mn = Mn^{2+}$ en $Fe = Fe^{3+}$. Gebruik makend van hetzelfde evenredigheidsgetal w komt men voor $4+\gamma$ zo tot de uitdrukking:

$$4 + \gamma = \frac{1}{w} \left(\frac{x}{54,94} + \frac{3}{2} \cdot \frac{y}{55,85} + \frac{1}{2} p \right) \quad \sigma_{4+\gamma} = \pm 0,003 \quad (14)$$

Naar analogie van de formules (12) en (13) wordt het zuurstofgehalte z :

$$z = 16w (4+\gamma)\% \quad \sigma_z = \pm 0,2\%$$

3.1.4. Het gebruik van de elementairanalyse

Tabel II bevat de resultaten van een onderzoek naar de samenstelling van producten $Mn_t Fe_{3-t} O_4$ nabij $t = 0,5, 0,75, 1, 1,25$ en $1,50$. De producten waren 3 uur voorverhit in lucht bij $1100^\circ C$ en 3 uur naverhit eveneens bij $1100^\circ C$ in mengsels van CO_2 en CO (sect. 2.1.3.). De te kiezen CO_2/CO verhoudingen werden afgeleid uit gegevens van Smiltens⁸⁸⁾ voor $t=0$ en Economos⁸⁹⁾ voor $t=1$ onder aanname, dat de verandering in het verband $\log p_{O_2} - \frac{1}{T}$ uit fig.1 lineair is in de samenstellingsparameter t .

De afwijking in het verhoudingsgetal voor zuurstof, γ , is bij alle onderzochte samenstellingen groter dan nul, maar toch zo gering, dat bovengenoemde interpolatie, lineair met t , geoorloofd genoemd mag worden. Echter ook Buessem's⁹¹⁾ bevindingen wijzen op te hoge zuurstofgehaltes bij toepassen van de gegevens van Smiltens⁸⁸⁾ en Economos⁸⁹⁾.

TABEL V

Resultaten van de elementairanalyse, toegepast op producten $Mn_t Fe_{3-t} O_{4+\gamma}$ met $0,5 \leq t \leq 1,5$

No	t	4+γ	x+y+z	Formule
1	0,499	4,015	98,7	$Mn_{0,499} Fe_{2,501} O_{4,015}$
2	0,741	4,008	98,2	$Mn_{0,741} Fe_{2,259} O_{4,008}$
3	1,000	4,004	98,1	$Mn_{1,000} Fe_{2,000} O_{4,004}$
4	1,234	4,023	98,8	$Mn_{,234} Fe_{1,766} O_{4,023}$
5	1,484	4,018	98,1	$Mn_{1,484} Fe_{1,516} O_{4,018}$

Experimenteel bleek, dat verdere extrapolatie van Smilten's en Economos' gegevens naar $t=1,75$ en hoger ongeoorloofd is. Van het gebied $1 < t < 3$ zijn er weinig gegevens over zuurstofdrukken, zodat een nader onderzoek gewenst leek. Dit werd niet uitgevoerd bij constante temperatuur en wisselende zuurstofdruk, zoals bij onderzoeken van Shafer⁹⁰⁾ en Buessem⁹¹⁾, maar bij constante zuurstofdruk en wisselende temperatuur.

De experimenten bij constante zuurstofdruk werden als volgt uitgevoerd. Voor de samenstellingen $t=1,75$ 2,01 2,17 en 3,00 zijn series monsters bereid door verhitten bij temperaturen variërend van 900 tot 1400°C gedurende 24 à 6 uur in lucht. Door afschrikken wordt oxydatie gedurende de afkoeling zo goed mogelijk voorkomen. Daarna wordt op iedere serie producten een elementairanalyse toegepast. Zo is het mogelijk te bepalen, bij welke temperatuur een product met bepaalde Mn/Fe verhouding in evenwicht is met de atmosferische zuurstofdruk. Ter illustratie is een tabel opgenomen met de resultaten voor Mn_3O_4 . (Tabel VI).

TABEL VI

Bepaling van de evenwichtstemperatuur van Mn_3O_4 voor een zuurstofdruk van 0,21 atm.

Temp. °C	γ	Temp. °C	γ
1010	0,07	1070	0,000
1030	0,05	1090	0,002
1050	0,02	1110	0,005

De geringe positieve waarde van γ bij verhittingstemperaturen van 1090 en 1110°C is gedeeltelijk te wijten aan een minder accurate uitvoering van het afschrikproces bij deze producten. Op dezelfde manier is de evenwichtszuurstofdruk bepaald bij $t=1,5$ in een atmosfeer van technisch zuivere stikstof met een zuurstofdruk van 5×10^{-3} atm.

Tenslotte is de elementairanalyse een steun geweest bij het zoeken naar een enigszins geschikte methode voor de synthese van producten bij lage temperatuur. Volgens de in 2.2.2. genoemde synthese zijn de volgende drie producten bereid:

$Mn_{0,46} Fe_{2,54} O_{4,00}$ $Mn_{0,55} Fe_{2,45} O_{4,11}$ en $Mn_{0,63} Fe_{2,37} O_{4,01}$

3.2. Bepaling van de waardigheidsverdeling bij 240°C.

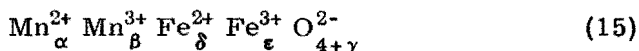
3.2.0. De aanwezigheid van Mn⁴⁺.

In sectie 1.2.1. werd de aanwezigheid van Mn⁴⁺ in discussie gesteld. In verband met de te verwachten hoge bijdrage van de polarisatie aan de energie is het voorkomen van Mn⁴⁺ energetisch niet onwaarschijnlijk. Nu is in sectie 1.2.5. onder b) reeds gebleken, dat de vibraties rond hogerwaardige ionen aanleiding geven tot scherpere pieken in het IR-spectrum door de minder sterke koppeling tussen octaeders en tetraeders.

Het IR-absorptiespectrum tussen 3 en 25 μ is hier bepaald aan de stoffen 1 t/m 5 genoemd in tabel V, sect. 3.1.4. In alle gevallen waren de absorptiemaxima zeer breed en vertoonden geen opsplitsing. Dit is een aanduiding tegen de aanwezigheid van Mn⁴⁺. In het volgende wordt de aanwezigheid slechts van Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ en Mn³⁺ naast elkaar voor mogelijk gehouden.

3.2.1. Mogelijkheden tot bepaling der waardigheidsverdeling.

De algemene formule:



bevat de vijf onbekenden α, β, γ, δ en ε. De eis van electro-neutraliteit levert de relatie:

$$\alpha + \frac{3}{2}\beta + \delta + \frac{3}{2}\epsilon = 4 + \gamma \quad (16)$$

Uit sect. 3.1.3. zijn de volgende grootheden bekend:

$$\alpha + \beta = t \quad (17)$$

$$\delta + \epsilon = 3 - t \quad (18)$$

$$\beta - \delta = \frac{p}{w} \quad (19)$$

Nog één onafhankelijk gegeven is noodzakelijk om de onbekenden te bepalen. De experimentele bepaling van α + δ of van β + ε ligt binnen de mogelijkheden van rechtstreekse oxydimetrische methoden, maar deze grootheden zijn afhankelijk van de bekende parameters:

$$\alpha + \delta = \alpha + \beta - (\beta - \delta) = t - \frac{p}{w}$$

$$\beta + \epsilon = \beta - \delta + \delta + \epsilon = \frac{p}{w} + 3 - t.$$

De bepaling van α , β , δ of ϵ biedt nog enige kans op succes. Omdat een bepaling langs chemisch analytische weg noodzakelijk samengesteld zal zijn uit reductie- en/of oxydatieprocessen, moet bepaald worden:

a. Mn^{3+} onder uitsluiting van Fe^{3+} . Dit zou moeten gebeuren met een reductiemiddel, dat wel Mn^{3+} , maar niet Fe^{3+} reduceert; anderzijds moet het vele malen sterker reduceren dan Fe^{2+} , daar Fe^{2+} anders een gedeelte van Mn^{3+} reduceert. Dit is niet mogelijk.

of b. Fe^{3+} onder uitsluiting van Mn^{3+} . Dit is eveneens onmogelijk, omdat een stof, die Fe^{3+} reduceert, zeker Mn^{3+} reduceert.

of c. Fe^{3+} onder uitsluiting van Mn^{2+} . Dit zou uitgevoerd moeten worden met een oxydatiemiddel, dat Fe^{2+} wel, maar Mn^{2+} niet oxydeert. Anderzijds moet het sterker oxyderen dan Mn^{3+} , omdat Mn^{3+} anders een gedeelte van Fe^{2+} oxydeert.

of d. Mn^{2+} onder uitsluiting van Fe^{2+} . Ook dit is onmogelijk, omdat een stof, die Mn^{2+} oxydeert, zeker Fe^{2+} oxydeert.

Toch kunnen de theoretische mogelijkheden a en c benaderd worden, namelijk door Fe^{3+} resp. Mn^{3+} complex te binden. Zo zijn de volgende variaties mogelijk:

ad a. Het monster kan opgelost worden in zure jodideoplossing. Boven pH 4 voorkomt EDTA door complexbinding met Fe^{3+} de reductie daarvan¹⁰⁹⁾ door jodide. De oplosnelheid van de te onderzoeken mengoxyden is dan echter te klein. Verhoging van de temperatuur is niet geoorloofd, omdat J_3^- met EDTA reageert.

ad c. Volgens Nagato¹¹⁰⁾ kan het ferriet opgelost worden in een $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HClO}_4$ mengsel (30:1) bij 260°C . De oxydatie van Fe^{2+} door HClO_4 wordt geschat zeker 10 maal zo snel te verlopen als die van Mn^{2+} . Na het oplossen meet Nagato de extinctie van het purpere manganifosfaatcomplex. Om de hoeveelheid geoxydeerd Mn^{2+} zo gering mogelijk te houden brengt Nagato de tijd die nodig is voor oplossen, homogeniseren en meten, terug tot 10 sec.

Alleen Nagato's methode houdt dus een mogelijkheid tot succes in, maar ze draagt een systematische fout van onbekende grootte.

3.2.2. De bepaling van het Mn^{2+} -gehalte.

De methode van Nagato is als volgt gewijzigd:

a. Om de methode door titratie te kunnen uitvoeren is een combinatie uitgewerkt met de mangaanbepaling¹⁰⁴⁾. De oplossing in een mengsel $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HClO}_4$ (75:1) wordt overgebracht in een waterige oplossing van pyrofosfaat. Na neu-

tralisatie wordt daarin Mn^{2+} bepaald door titratie met permanganaat.

b. Voor onze reagentia geeft het mengsel $H_3PO_4/HClO_4$ in de verhouding 75:1 de best reproduceerde resultaten, als de temperatuur beneden $245^\circ C$ wordt gehouden. Bij $260^\circ C$ verloopt de oxydatie van Mn^{2+} reeds zo snel, dat het resultaat afhankelijk wordt van de oplosbaarheid van het gepoederde monster; de oplossnelheid wordt juist bij hogere temperaturen minder reproduceerbaar.

c. Om de geoxydeerde hoeveelheid Mn^{2+} vast te leggen zijn de tijd nodig voor oplossen en verhitten en de tijd nodig voor het overbrengen van de fosforzure oplossing in water gestandariseerd (60 resp. 30 sec.). In waterige oplossing heeft geen verdere oxydatie van Mn^{2+} plaats.

Op basis van deze voorzorgen is een bepaling uitgevoerd van de systematische fout tengevolge van de oxydatie van wat Mn^{2+} door $HClO_4$. Volgens een latere publicatie heeft ook Nagato¹¹⁾ hieraan uiteindelijk de voorkeur gegeven boven een snellere uitvoeringsmethode. Hier zijn als testmonsters gebruikt $MnO_{1,15}$, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 en mengsels daarvan.

a. Het absolute gehalte aan Mn^{2+} .

Een aantal bepalingen aan $MnO_{1,15}$ en Mn_3O_4 *zonder* $HClO_4$ zijn opgenomen in Tabel VII. Er is verband tussen de ingewogen hoeveelheid mangaanoxyde (g mg) en het gevonden percentage Mn^{2+} (v_{exp}).

TABEL VII

Het percentage Mn^{2+} , v_{exp} , als functie van de hoeveelheid mangaanoxyde, g in mg.

Mn_3O_4			$MnO_{1,15}$		
g	v_{exp}	v_{theor}	g	v_{exp}	v_{theor}
42,6	29,2	29,3	51,4	64,5	64,2
45,2	28,5	28,8	54,6	63,9	63,8
54,5	27,8	27,4	68,5	62,1	62,5
55,7	27,4	27,3	98,9	61,4	60,8
69,3	26,0	26,0	100,4	61,1	60,8
99,6	24,4	24,4	142,3	59,4	59,7
111,9	24,0	24,0	146,1	59,7	59,7
147,6	23,6	23,2			

De waarden v_{theor} uit Tabel VII zijn berekend onder aanname, dat er een hyperbolische afhankelijkheid is tussen v en g . De beste overeenstemming wordt gevonden voor de vergelijkingen:

$$v_{\text{theor}} = \frac{360}{g} + 20,8 \quad \text{voor } \text{Mn}_3\text{O}_4 \quad (20)$$

en

$$v_{\text{theor}} = \frac{360}{g} + 57,2 \quad \text{voor } \text{MnO}_{1,15} \quad (21)$$

De betekenis van deze afhankelijkheid is, dat steeds eenzelfde hoeveelheid Mn^{3+} gereduceerd wordt, misschien door een organische onzuiverheid van de reagentia¹¹²⁾. De ge-

lijkheden van de term $\frac{360}{g}$ in beide vergelijkingen wijst hierop. Het bewijs ervoor wordt gevormd door de werkelijke Mn^{2+} -gehalten van Mn_3O_4 en $\text{MnO}_{1,15}$, die volgen uit mangaan-enzuurstofbepalingen volgens 3.1: $v = 20,8$ resp. $57,2\%$.

De waarde v_{exp} moet dus met een bedrag $-\frac{360}{g}$ gecorrigeerd worden; daarin is de toevallige fout $\pm \frac{20}{g}$.

b. De invloed van Mn^{3+} , Fe^{3+} en Fe^{2+} op de oxydatie van Mn^{2+} door HClO_4 .

De invloed van Mn^{3+} op de oxydatie van Mn^{2+} voor Mn_3O_4 volgt uit Tabel III. Weer is v_{theor} uit verg. (20) afgeleid.

TABEL VIII

Bepalingen van het gehalte Mn^{2+} , v_{exp} , uitgevoerd aan Mn_3O_4 met HClO_4 .

g	v_{exp}	v_{theor}	Δv
46,0	26,9	28,1	-1,2
56,4	26,2	27,2	-1,0
71,5	24,0	25,8	-1,8
100,9	22,8	24,4	-1,6
102,5	22,6	24,3	-1,7
108,5	22,7	24,1	-1,4
156,9	21,6	23,1	-1,5

Over de gehele reeks is de geoxydeerde hoeveelheid $\Delta v = v_{\text{theor}} - v_{\text{exp}}$ binnen de meetfout constant $\text{MnO}_{1,15}$ geeft een analoog resultaat. Uit het constant zijn van v in een reeks blijkt, dat de hoeveelheid geoxydeerd Mn^{2+} evenredig is met de hoeveelheid Mn^{2+} in onderzoek. In Tabel IX is de grootte van de afwijkingen Δv voor de reeksen van $\text{MnO}_{1,15}$ en van Mn_3O_4 opgenomen. Behalve aan de evenredigheid met het Mn^{2+} -gehalte voldoen de waarden voor Δv blijkbaar ook nog aan een lineaire relatie tussen Δv en het gehalte Mn^{3+} . Daaruit wordt als correctieterm in v_{exp} afgeleid: $+ 0,033 (x - v_{\text{exp}})$ met als toevallige fout $\pm 0,033 (x - v_{\text{exp}})$.

TABEL IX

De afwijkingen, $\Delta \bar{v}$, voor Mn_3O_4 en $\text{MnO}_{1,15}$

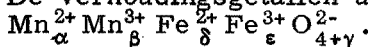
	% Mn ²⁺	% Mn ³⁺	$\Delta \bar{v}$
Mn_3O_4	21	45	-1,5
$\text{MnO}_{1,15}$	58	13	-0,3

Op dezelfde manier is de correctie bepaald voor toevoegingen van Fe^{3+} als Fe_2O_3 . Proeven met toevoegingen van Fe_3O_4 wijzen uit, dat de invloed daarvan is als was alle ijzer driewaardig. Het Fe^{2+} reduceert praktisch geen Mn^{3+} in de oplossing, maar wordt door het aanwezige HClO_4 geoxydeerd. Op dezelfde manier als bij de mangani-ionen wordt voor de laatste correctie in v_{exp} , afhankelijk van het ijzergehalte gevonden $+0,07y$ met een toevallige fout van $\pm 0,01y$. Ter verklaring van de invloed der Mn^{3+} - en Fe^{3+} -ionen op de oxydatie van Mn^{2+} door HClO_4 in geconcentreerd fosforzuur wordt gedacht aan complexvorming dezer ionen met HClO_4 . De ClO_4 -groep wordt meer asymmetrisch en daardoor meer reactief.

Het werkelijke gehalte Mn^{2+} , v , is dus:

$$v = v_{\text{exp}} - \frac{360}{g} + 0,03 (x - v_{\text{exp}}) + 0,07y.$$

3.2.3. De verhoudingsgetallen uit de formule:



Naar analogie van (12) en (13) wordt voor het verhoudingsgetal α de volgende uitdrukking gevonden:

$$\alpha = \frac{v}{54,94 \cdot w} \quad (22)$$

M.b.v. (12) vindt men uit (22)

$$\beta = t - \alpha$$

Substitutie van β in (19) levert:

$$\delta = \beta - \frac{p}{w}$$

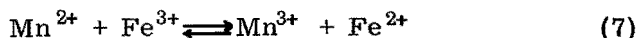
en met (13) ontstaat tenslotte:

$$\epsilon = 3 - t - \delta$$

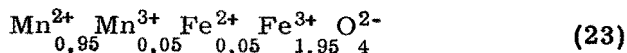
De middelbare afwijking in de verhoudingsgetallen α, β, δ en ϵ bedraagt $\pm 0,025$.

3.2.4. Resultaten.

De producten, waarvan in Tabel V de resultaten der elementairanalyse zijn gegeven, zijn ook onderzocht op hun waardigheidsverdeling. In de producten met $t=0,499$ en $0,741$ bestaan binnen de meetfout alleen Mn^{2+} , Fe^{3+} en Fe^{2+} ; in die met $t=1,234$ en $1,484$ alleen Mn^{3+} , Mn^{2+} en Fe^{3+} . Dit betekent, dat inderdaad het evenwicht

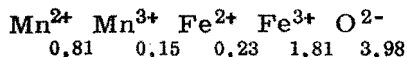


ver naar links ligt. Echter, de verschuiving naar rechts bij $240^{\circ}C$ is merkbaar bij $t=1$. Daar luidt de formule:



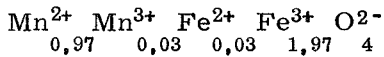
Het model voor de waardigheidsverdeling, zoals dat is voorgesteld in 1.3.0., wordt door dit resultaat gesteund.

De analyse van een halfproduct, slechts drie uur in technisch stikstof verhit bij $1100^{\circ}C$, levert het interessante gegeven, dat veel meer Mn^{3+} en Fe^{2+} naast elkaar aanwezig zijn:

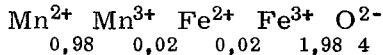


Dit wijst erop, dat er nog geen homogeniteit is bereikt t. a. v. de verdeling der kationen. Toch is het product volgens Röntgenopnamen binnen de meetfout éénfasig d. w. z. het bevat minder dan 2% van een fase $Mn_{1-x}Fe_xO$ of van een fase $Mn_{2-x}Fe_xO_3$. Om te controleren of ook het product uit (23) dat in totaal 6 uur bij hoge temperatuur verhit is, nog

niet homogeen is in de verdeling der kationen, is een nasto-
king verricht in technisch stikstof (0,1 à 0,2% O₂) bij aan-
gepaste temperatuurgedurende 24 uur. De verandering t. o. v.
(23) is zo gering, dat verwacht mag worden, dat met deze
naverhitting de evenwichtstoestand bereikt is:



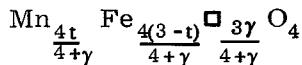
Dit is binnen de meetfout kwantitatief in overeenstemming
met het model van Lotgering⁴⁴⁾ voor het geleidingsvermogen,
waaruit voor een temperatuur van 240°C voor MnFe₂O₄
de volgende formule wordt berekend:



3.2.5. Betekenis, begrenzing en waarde van de bepaling der waardigheden.

Hoewel de overeenstemming van deze chemische analyse
met de waardigheidsverdeling volgens het electrisch gelei-
dingsvermogen zeer goed is, moet erop gewezen worden,
dat hier niet de waardigheidsverdeling bepaald is, zoals ze
in het midden van het spinel is, maar zoals ze is aan het
oppervlak ervan. Gedurende het oplossen in fosforzuur ver-
plaatst het oppervlak zich steeds verder naar binnen. Het
zou niet onmogelijk zijn, dat aan het oppervlak gemakkelijker
een tetragonale vervorming optreedt rond octaedrisch mangaan,
waardoor de vorming van Mn³⁺ vergemakkelijkt zou worden.

Verder is reeds in sect. 1.1.1. gebleken, dat zuurstof-
overmaat structureel betekent het voorkomen van een even-
redig aantal kationenvacatures, □. De chemische formule
Mn_tFe_{3-t}O_{4+y} wordt geschreven als:



In het bovenstaande is aangenomen, dat de vacatures onge-
laden zijn. Ze dragen echter een formele lading van gemid-
deld -2,67 electronladingen en zullen daarom electrongaten
trachten in te vangen. Een electrongat heeft in deze stoffen
zijn chemisch aequivalent in een O⁻-ion. Bij het oplossen
in fosforzuur vormt dit een OH-radicaal, waarvan onzeker
is, voor welke reactie het verbruikt wordt en in hoeverre
het stelsel van oxydatie- en reductiereacties erdoor ge-

stoord wordt. Volgens Krupicka¹¹³⁾ kunnen electron-uitwisselingen tussen vacatures en kationen in deze stoffen bestudeerd worden door magnetische relaxatie. Bij hoge temperatuur geeft ook de zuurstofdruk¹¹⁴⁾ inlichtingen over de electronenstructuur van kationvacatures. Tenslotte kan men de energie van een electron in een vacature bij benadering berekenen¹¹⁵⁾. In de bestudeerde producten is de hoogste waarde van γ echter 0,023. Dit komt overeen met een verhoudingsgetal van 0,016 voor de vacatures. Voorts is het onwaarschijnlijk, dat een vacature twee of meer electronen invangt¹¹⁵⁾. Daarom is de onzekerheid, ingevoerd doordat $\gamma \neq 0$ is, waarschijnlijk kleiner dan de middelbare afwijking in de verhoudingsgetallen der kationen. Het is desondanks nodig om γ zo klein mogelijk te houden.

Al is de toestand aan het oppervlak en niet in het midden der kristallen bepaald, zodat de absolute ligging van het redox-evenwicht tussen de kationen door chemische analyse niet achterhaald kan worden, toch laat de bepaling zien, dat rond $t=1$ de kationen-tegendiffusie bij de bereiding door verhitting van oxydemengsels op 1100°C niet binnen 6 uur is voleindigd. Debye-Scherrer-opnamen wijzen uit, dat éénfasigheid reeds binnen twee uur is bereikt.

Naast de onder 1.2. genoemde, niet destructieve methoden ter bepaling van de waardigheden moet nog genoemd worden de Röntgenfluorescentie. Deze is toegepast op mangaanoxyden¹¹⁶⁾. Waarschijnlijk kan men er niet de kleine hoeveelheden van een bepaalde waardigheid die hier voorkomen, mee aantonen, evenmin als met NMR en het Mössbauer-effect op dit ogenblik.

3.3. *De waardigheidsverdeling als functie van de temperatuur.*

3.3.0. De waardigheidsverdeling en het elektrisch geleidingsvermogen.

Volgens Lotgering⁴⁴⁾ is het elektrisch geleidingsvermogen voor producten $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$ bij $0 < t < 1,5$ evenredig met de concentratie aan Fe^{2+} -ionen op de octaeders:

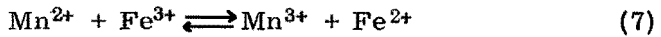
$$\sigma \sim \left[\text{Fe}^{2+} \right] \frac{e^2 l^2 \nu_0}{kT} \exp \left[-q/kT \right]$$

Hierin is: e de lading van het electron

l de weglengte van een overspringend electron

ν_0 de frequentie der roostervibratie
k de constante van Boltzmann
q de activeringsenergie voor geleidbaarheid

Lotgering kan zijn metingen verklaren door aan te nemen, dat alleen octaëdrische ionen deelnemen aan het evenwicht:



De verandering van de vrije enthalpie voor deze reactie bij verschuiving naar rechts bedraagt volgens zijn metingen $E = 0,30 \text{ eV} \approx 6900 \text{ cal/gmol}$, zodat de concentratie (Fe^{2+}) uit (23) berekend kan worden met:

$$\frac{(\text{Mn}^{3+}) (\text{Fe}^{2+})}{(\text{Mn}^{2+}) (\text{Fe}^{3+})} = \exp \left[- \frac{E}{RT} \right] \quad (24)$$

Daartoe moet nog bekend zijn de hoeveelheid octaëdrisch mangaan, φ .

3.3.1. De reactiewarmte E bij hogere temperaturen.

In 1.2.2.c is het vermoeden uitgesproken, dat het bij hogere temperatuur minder energie kost om octaëders te vormen, zoals dat rond mangani-ionen gebeurt. De reactiewarmte voor reactie (7) zou dus dalen bij stijgende temperatuur. De metingen van Lotgering zijn uitgevoerd in het temperatuurgebied $120 < T < 600^\circ \text{K}$. Bij geen der producten is echter een afname van de reactiewarmte E merkbaar. Daarom is hier een nader onderzoek verricht over het gebied $400 < T < 1200^\circ \text{K}$. Om over dit hele gebied een sterke verandering van het Fe^{2+} -gehalte met de temperatuur te krijgen moet van het te onderzoeken product $t > 1$ zijn.

De geleidbaarheid is gemeten aan blokjes van 2,85 bij 1,5 bij 0,5 cm. Platina elektroden van 2,85 bij 0,5 cm werden tegen de gepolijste zijden van het ferriet-blokje geklemd. Twee blokjes zijn met de bijbehorende elektroden in een oven geplaatst. De weerstand is afgelezen op een Philoscoop type GM 4249-01 en de temperatuur is bepaald met een Pt-Pt(Rh) thermokoppel, waarvan het ene laspunt zich tussen de twee blokjes in de oven bevond. De evenwichtsdruk van zuurstof werd met CO/CO_2 mengsels ingesteld, zoals dit beschreven is in hoofdstuk II.

Voor enkele producten $\text{Mn}_{1,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_4$ met verdeling $\text{Mn}_{0,08}\text{Fe}_{0,12}(\text{Mn}_{0,20}\text{Fe}_{1,80})\text{O}_4$ treden in het bestudeerde temperatuurgebied goed meetbare weerstanden op. De experimentele waarden van $\ln \sigma T$ zijn uitgezet tegen de reciproke

van de absolute temperatuur. Van 400 tot 800°K wordt een rechte lijn gevonden, zoals dat te verwachten is, als de waarde van E constant blijft. Dezelfde waarde voor E wordt gevonden als door Lotgering.

Van 800 tot 1200°K wordt niet meer aan het rechtlijnige verband voldaan. Verondersteld is nu, dat formules (23) en (24) ook in dit temperatuurgebied gelden, maar dat de afwijking aan een verandering van E toegeschreven moet worden. Dan kan het ferrogehalte uit de weerstand berekend worden en met behulp van de gegeven plaats der kationen kan E berekend worden als functie van de temperatuur. Zo ontstaat figuur 2.

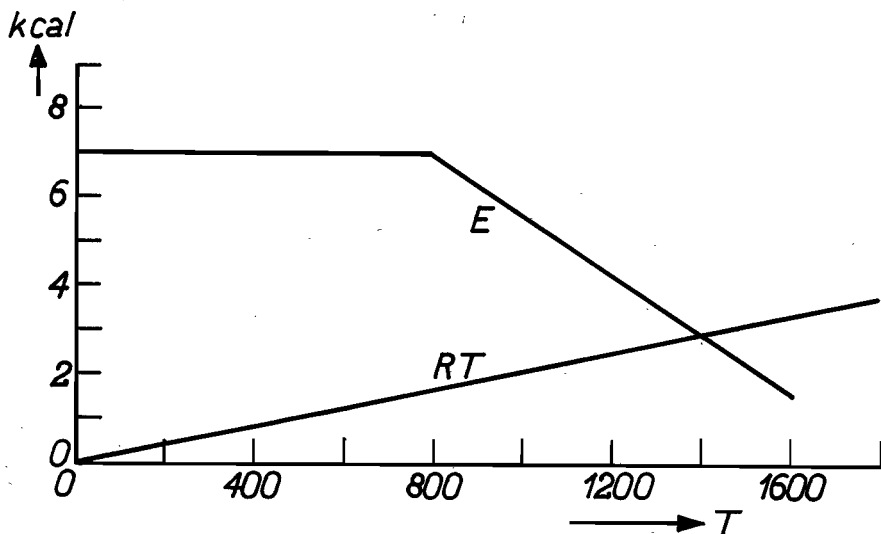


Fig. 2. De energie E als functie van de temperatuur vergeleken met de energie door warmtebeweging ($\sim RT$).

In het temperatuurgebied van 500 tot 800°K blijft de energie E gelijk aan $7000 + 150 \text{ cal gmol}^{-1}$, een waarde, overeenkomend met die van Lotgering. Daarna verandert E gelijkmatig. De verandering rond 800°K is waarschijnlijk niet discontinue, zoals de figuur dat suggereert. De energie E is vergeleken met RT als maat voor de energie der warmtebeweging. Uit figuur 2 volgt, dat E bij ongeveer 1400°K gelijk wordt aan RT .

Opvallend is dat bij de temperatuur van 1400°K de meeste manganieten overgaan van tetragonale naar kubische struc-

tuur ⁷⁸⁾. De temperatuur van 800°K, waarbij de energie E merkbaar begint te dalen, ligt niet veel hoger dan de Debye-temperatuur dezer stoffen (600°K).

Bij metingen aan enkele producten met samenstelling MnFe_2O_4 en $\text{Mn}_{1,15}\text{Fe}_{1,85}\text{O}_4$ bleek eveneens, dat bij de hier gemaakte veronderstellingen de energie E boven 800°K afneemt, maar in MnFe_2O_4 was deze afname veel geringer dan in de andere producten. Verbeteringen in de meetmethoden worden gezocht in de richting van de vier-punts-contactmethode, waarbij het potentiaalverval over het ferriet tijdens stroomdoorgang wordt gemeten. Om korrelgrenseffecten te onderdrukken moeten éénkristallen worden bestudeerd.

HOOFDSTUK IV

DE PLAATS VAN KATIONEN EN KATIONVACATURES IN $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$

4.0. *Inleiding*

Het verschil in verstrooiend vermogen van mangaan- en ijzerionen voor Röntgenstralen is zogering, dat sommigen¹¹⁷⁾ het voor onmogelijk houden om door Röntgendiffractie aan stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ de verdeling der kationen over tetraeders en octaeders te bepalen. Hier zal aangetoond worden, dat dit inderdaad het geval is bij de meest gebruikte methoden voor structuurbepaling van spinellen. Bij gebruik van het effect der anomale dispersie om het verschil in verstrooiend vermogen der ionen te vergroten is de mogelijke fout in de bepaling bij deze methoden nog ontoelaatbaar groot. Wel is het mogelijk volgens deze methoden in mangaan-ijzer-spinellen aantal en verdeling van kationvacatures vast te stellen.

De methode van Skolnick¹¹⁸⁾ maakt een optimaal gebruik van het effect der anomale dispersie. Bij niet-centrosymmetrische structuren zorgt dit effect voor verschil tussen reflex (hkl) en tegenreflex (hkl)¹¹⁹⁾. Bij centrosymmetrische structuren moeten intensiteiten, verkregen bij gebruik van twee stralingen met verschillende anomale dispersie vergeleken worden.¹²⁰⁾ Deze methode is analoog aan die der isomorfe vervanging, waarbij het gebruik van twee verschillende atomen op gelijke plaatsen in dezelfde structuur zorgt voor verschil in intensiteit. Ze is hier in enigszins gewijzigde vorm toegepast op de verschillende producten $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$.

Aan de eigenlijke structuurbepaling gaat vooraf een bespreking van het onderzoek naar de éénfasigheid en naar het verband tussen roosterconstante a en samenstellingsparameter t .

4.1. *Onderzoek naar éénfasigheid en roosterconstante*

4.1.1. De éénfasigheid

De nauwkeurigheid, waarmee de éénfasigheid bepaald kan worden is onderzocht door mengsels van zuiver $MnFe_2O_4$

met $\text{MnO}_{1,15}$ of met Fe_2O_3 te maken. Aan de hand van fotografische opnamen met de Debye-Scherrer camera kan minimaal 5% dezer bijmengsels ontdekt worden. De stoffen $\text{MnO}_{1,15}$ en Fe_2O_3 zijn als bijmengsels gekozen, omdat $\text{MnO}_{1,15}$ de structuur heeft van een fase $(\text{Mn, Fe})\text{O}$, die zich afscheidt bij te lage zuurstofdruk, en Fe_2O_3 de structuur heeft van een fase $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$, die zich afscheidt bij te hoge zuurstofdruk.

De grens van 5% is verlaagd door vergelijkende intensiteitsmetingen uit te voeren aan poedermengsels voor reflecties van $\text{MnO}_{1,15}$ (of Fe_2O_3) en van MnFe_2O_4 , die een hoge intensiteit hebben en elkaar niet storen. De aanwezigheid van 2% $\text{MnO}_{1,15}$ of Fe_2O_3 kan reeds aangetoond worden. De intensiteitsmetingen zijn uitgevoerd met een Philips-diffractometer PW 1050 met proportionele teller PW 1965 en gestabiliseerde generator PW 1010.

Alle producten, waarvan de structuur onderzocht is, voldoen aan de voorwaarde, dat minder dan 2% van een gereduceerde fase $(\text{Mn, Fe})\text{O}$ of van een geoxydeerde fase $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$ aanwezig was.

4.1.2. De roosterconstante a van $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$.

Verwey en van Bruggen¹²¹⁾ hebben als eersten de roosterconstanten bepaald. Bij $t = 1,85$ is de roosterconstante $8,52 \text{ \AA}$. Tussen $t = 1,85$ en $t = 2,0$ zou de structuur tetragonaal worden. Bij $t = 2,0$ bedraagt de oprekking reeds $c/a = 1,05$. Voor de bereiding van hun producten zijn Mn_3O_4 en Fe_2O_3 gebruikt. Er zijn aanwijzingen, dat hun producten overgeoxydeerd zijn en dientengevolge een te hoog Mn^{3+} -gehalte bezitten. Vandaar dat Montoro¹²²⁾ pas bij $t = 2$ het begin van tetragonale vervorming vindt. Mason¹²³⁾ alsook McMurdie en Golovato¹²⁴⁾ hebben niet gezocht naar de waarde van t , waarvoor de structuur juist tetragonaal is; hun resultaten in het gebied $2 < t < 3$ zijn in overeenstemming met die van Verwey en van Bruggen¹²¹⁾.

Volgens van Hook en Keith¹²⁵⁾ kunnen tot $t = 2,4$ kubische producten verkregen worden door mengsels van MnO_2 , Mn en Fe bij 1200°C in geëvacueerde kwartsglazen buisjes of in een licht reducerende atmosfeer te verhitten. Door bereiding in lucht en daarmee gepaard gaande overoxydatie ontstaan voor $1,8 < t < 2,4$ stoffen met tetragonale structuur.

Ook hier is de waarde van t bepaald, waarvoor de structuur bij kamertemperatuur juist tetragonaal is. Aan producten, in lucht bij 1200°C bereid en daarna afgeschrikt, wordt hier juist als door Montoro¹²²⁾ de overgang bij $t =$

2,00 gevonden met een mogelijke afwijking van $\pm 0,03$. De overoxydatie dezer producten is gering: $\gamma = 0,015$. Waar het tetragonaal zijn over een wijd samenstellingsgebied zo sterk afhangt van het zuurstofgehalte¹²⁵⁾, lijken de structurele argumenten van enkele auteurs, genoemd in 1.2.2.c, voor de waardigheid der kationen van weinig waarde.

Voor kubische stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ geven Mason¹²³⁾ en van Hook¹²⁵⁾ de roosterconstante op met een nauwkeurigheid van $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Bij de door ons verrichte bepalingen met de Philips diffractometer is de afwijking $\pm 0,002 \text{ \AA}$. De eigen resultaten zijn samengevat in Tabel X en in fig. 3, zoals ze verkregen zijn aan producten, bereid door 6 uur verhitten bij 1100°C . Ze zijn in overeenstemming met die van Mason¹²³⁾ en van Hook¹²⁵⁾.

TABEL X

De hier gevonden waarden voor de roosterconstante a in \AA
van $Mn_tFe_{3-t}O_4$

t	a	t	a	t	a
0,00	8,397	0,50	8,458	1,23	8,521
0,25	8,427	0,74	8,485	1,48	8,525
0,40	8,446	1,00	8,519	1,95	8,523

Butler³⁶⁾ vindt voor een aantal producten $MnFe_2O_{4+\gamma}$ bij verschillende temperaturen en zuurstofdrukken bereid, een grote spreiding in roosterconstante: $8,506 < a < 8,517 \text{ \AA}$. De spreiding wordt teruggevoerd op het verschil in zuurstofgehalte.

Vooruitlopend op de hier verkregen resultaten van het structuuronderzoek voor producten $MnFe_2O_4$, stoichiometrisch in zuurstof (zie sect. 4.3.3.) kan aangegeven worden, dat de roosterconstante volgens onze bepalingen ook varieert met het verhoudingsgetal voor octaedrisch mangaan, uit de formule $Mn_{1-\varphi}Fe_{1-t+\varphi}(Mn_\varphi Fe_{2-\varphi})O_4$ (zie Tabel XI). Extrapolatie naar $\varphi = 0$ levert de waarde $a = 8,525$, terwijl

$$\frac{da}{d\varphi} = - 0,04 \quad (25)$$

Nu zijn van enkele in Tabel X genoemde producten de kationenverdelingen bepaald. Daaruit kunnen met behulp van (25) dus de roosterconstanten berekend worden, die deze stoffen zouden hebben als zoveel mogelijk mangaan in tetraders zou voorkomen bij de veronderstelling dat $\frac{da}{d\varphi}$ niet van

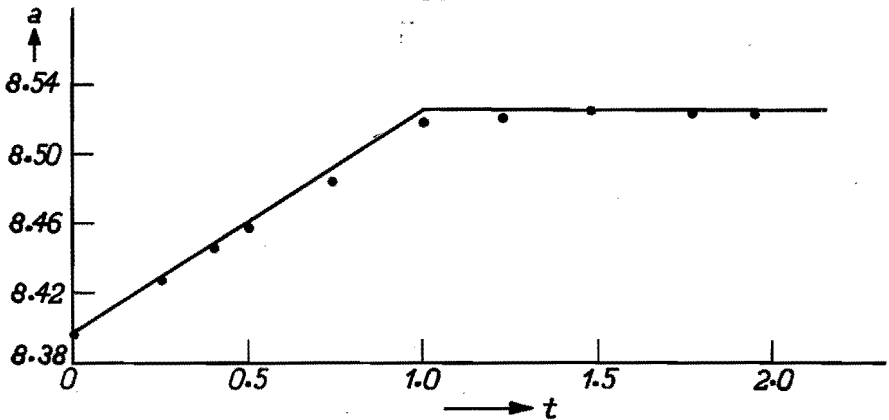


Fig. 3. Het verband tussen de roosterconstante a in Å en de parameter t uit $Mn_tFe_{3-t}O_4$.

TABEL XI

De roosterconstante a van $MnFe_2O_4$ als functie van het verhoudingsgetal voor octaëdrisch mangaan φ

φ	a
0,43	8,505
0,17	8,515
0,14	8,519
0,12	8,520
0,07	8,521

t afhangt. De zo verkregen waarden voldoen binnen de bepalingfout aan een verband volgens de getrokken, gebröken lijn uit fig. 3. Ook voor stoffen $Mn_tFe_{3-t}O_4$ met de kubische spinelstructuur hangt de roosterconstante dus in hoofdzaak af van de grootte der tetraëderionen, zoals dat voor talrijke stoffen met spinelstructuur het geval is³²⁾. Dit volgt mede uit de door ons gevonden structuren (4.3.3.).

4.2. Methoden voor structuuronderzoek van spinellen

4.2.0. Inleiding

De spinelstructuur bezit volgens sectie 1.1.0. slechts twee parameters: de roosterconstante a, de extensieve parameter, en de zuurstofparameter u, de intensieve parameter.

Reeds in 1.1.1. is besproken, welke afwijkingen van de zuivere symmetrie $Fd3m$ er in stoffen met de spinelstruc-

tuur kunnen optreden. Zo wordt bij min of meer willekeurige verdeling van meerdere soorten kationen en van kationvacatures het aantal intensieve parameters, dat de structuur vastlegt, met één vermeerderd voor de aanwezigheid van kationvacatures en voor iedere soort kationen, meer dan één. Voor stoffen $Mn_{t-\varphi}Fe_{1-t+\varphi}(Mn_{\varphi}Fe_{2-\varphi})O_4$ moet dus nog φ bepaald worden; t is bekend uit de chemische analyse.

Superstructuren zijn bij ons onderzoek in het geheel niet gevonden. De kleine effecten, die superstructuren kunnen veroorzaken, worden hier buiten beschouwing gelaten. Verder is de eventueel optredende bezetting van posities f en alternerende bezetting van posities a+d en b+c hier niet onderzocht.

In het volgende wordt een overzicht gegeven van de tot nu toe gebruikte methoden ter bepaling van de intensieve structuurparameters u en φ . Tenslotte wordt de theorie uitgewerkt voor de methode, die voor $Mn_tFe_{3-t}O_4$ het meest geschikt is.

4.2.1. De betrouwbaarheid R.

Hierbij wordt voor iedere reflex hkl de absolute waarde van de experimentele structuurfactor F_{hkl}^e afgeleid uit de waargenomen intensiteit I_{hkl}^w gecorrigeerd voor multipliciteits-, temperatuur-, Lorentz-, polarisatie- en absorptiefactor:

$$F_{hkl}^e = r \left(I_{hkl}^w \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Doordat de intensiteiten meestal op relatieve schaal verkregen zijn, is de evenredigheidsconstante r, die voor alle reflexen gelijk is, ongelijk aan één.

Vervolgens stelt men een vermoedelijke structuur op en berekent wat de absolute waarde van de structuurfactor daarvoor theoretisch is: F_{hkl}^t . Nu is de "betrouwbaarheid" R, gegeven volgens de formule

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^e| - |F_{hkl}^t| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^e|} \quad (27)$$

een maat voor de juistheid van de bovengenoemde vermoedelijke structuur. Men berekent de waarde van R voor een aantal waarden van de intensieve structuurparameters. Die combinatie van structuurparameters, die de laagste waarde voor R oplevert, geeft waarschijnlijk de structuur het beste weer.

Nu is de structuurfactor theoretisch niet alleen samengesteld uit de structuurparameters, maar ook uit de verstrooiende factoren f der verschillende atomen. In eerste benadering is f evenredig met het aantal electronen van een atoom. Kationen met groot verschil in atoomnummer zullen dus een groot verschil in verstrooiend vermogen vertonen en de verdeling ervan in een spinelstructuur kan met grote nauwkeurigheid worden vastgesteld. Is het verschil in atoomnummer 10 à 15, dan behaalt men met de "betrouwbaarheid" een nauwkeurigheid in de verdelingsparameter φ van $\pm 0,1$, maar is het verschil in atoomnummer ca. 4, dan is de afwijking in φ ontoelaatbaar groot ¹²⁶⁾. Daarmee vervalt de toepasbaarheid op $Mn_tFe_{3-t}O_4$, waar het verschil in atoomnummer der kationen slechts 1 bedraagt.

4.2.2. De grafische methode

a. De bepaling van φ .

Men zoekt combinaties van twee reflecties, die in tegen-gestelde zin met de verdelingsparameter φ en beide slechts weinig of in dezelfde zin met de zuurstofparameter u variëren b. v. 400 en 220 of 400 en 422. Men stelt een grafiek samen van het theoretisch verband tussen de intensiteitsverhouding van de reflecties en de parameter φ . Met deze grafiek volgt de waarde van φ uit de experimentele intensiteitsverhouding. Dit is de methode van Bertaut ¹²⁷⁾. Deze auteur ¹²⁸⁾ maakt ook gebruik van het effect der anomale dispersie om het verschil in verstrooiend vermogen tussen bepaalde kationen groter te maken.

Deze grafische methode ter bepaling van φ heeft de meeste toepassing gevonden ¹²⁹⁾. De te gebruiken intensiteitsverhoudingen zijn bijzonder gevoelig voor verschil in verstrooiend vermogen van kationen, die tetraeders en octaeders bezetten. Daarom is de gevoeligheid voor aantal en verdeling van vacatures groter dan voor de verdeling van kationen. Bij toepassing van deze methode op $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ vormt de nauwkeurigheid, waarmee het met γ overeenkomende aantal vacatures bepaald kan worden, het grootste bezwaar en verhoogt alleen dit de fout in φ tot $\pm 0,30$.

De methode is hier gebruikt om aantal en verdeling van vacatures te bepalen van enkele stoffen met te hoog zuurstofgehalte (sect. 4.3.4.).

b. De bepaling van u .

Ook de zuurstofparameter u kan grafisch opgelost worden. Men maakt daartoe de intensiteitsverhouding op van twee reflecties, die weinig of niet met de kationenverdeling en in tegengestelde zin met de zuurstofparameter u variëren ¹³⁰⁾.

4.2.3. De Fourier-synthese.

Jagodzinski en Saalfeld³⁾ hebben een projectie-Fourier uitgevoerd aan natuurlijk spinel $MgAl_2O_4$ en aan synthetische spinellen met stijgend aantal kationenvacatures, bereid uit MgO en Al_3O_3 in de verhoudingen 1:1 1:2 en 1:3,5. De projectie wekt de indruk, dat alle vier de producten niet precies voldoen aan de ruimtgroep $Fd3m$, maar bestaan uit microscopisch kleine tweelingen van lagere symmetrie.

Zaslavkii¹³¹⁾ heeft de Fourier-synthese toegepast op $CuMn_2O_4$. Hoewel het verschil in atoomnummer der kationen 4 verdraagt, is er nauwelijks een conclusie over de kationenverdeling mogelijk.

4.2.4. De Patterson-synthese.

Bogoslovskii¹³²⁾ voert een lineaire Patterson-synthese uit langs de kubusdiagonaal $[111]$ om de zuurstofparameter te bepalen. De nauwkeurigheid ($\pm 0,005$) is niet bijzonder groot, maar het voordeel is, dat u hiermee bekend is, zonder dat het nodig is de andere parameter φ te bepalen.

4.2.5. De methode der kleinste kwadraten.

Deze methode is een systematische minimalisering van een functie als R uit (27). Men begint dan op dezelfde manier als bij de methode der "betrouwbaarheid" met een vermoedelijke structuur; in geval van spinellen dus met een vermoedelijke waarde van de evenredigheidsconstante r uit (26) en de parameters u en φ . Verder worden $\frac{dR}{dr}$, $\frac{dR}{du}$ en $\frac{dR}{d\varphi}$ uitgewerkt. Voor een minimale waarde van R moeten deze drie afgeleiden nul zijn. Uit deze voorwaarden kan men berekenen, welke veranderingen in de voorgestelde waarden van r , u en φ aangebracht moeten worden om R in eerste benadering zo dicht mogelijk bij het minimum te brengen. Met de nieuwe waarden voor r , u en φ worden de correcties opnieuw, in tweede benadering, berekend. De herhaling wordt voortgezet, totdat de correcties in r , u en φ klein zijn t.o.v. de mogelijke afwijking erin.

Ook bij toepassing van deze methode is een zo groot mogelijk verschil in verstrooiend vermogen van mangaan- en ijzerionen nodig. Dit kan verkregen worden door gebruik te maken van $FeK\alpha$ - of $CoK\alpha$ -straling, waarmee de MnK - resp. de FeK -electronen kunnen worden aangeslagen. De

verstrooiingsfactor f voor een ion is in het algemeen samengesteld uit drie termen:

$$f^{\circ} = f + f' + if'' \quad (28)$$

Daarin hangt f° alleen af van het verstrooiend ion en van $\sin\theta/\lambda$, terwijl $f' + if''$ het deel is, dat wordt toegevoegd door het effect van de aangeslagen K-electronen. Zowel f' als f'' zijn slechts in geringe mate afhankelijk van $\sin\theta/\lambda$. De waarden van f° , f' en f'' zijn voor veel voorkomende gevallen berekend en getabelleerd. Zie daartoe 4.3.0.

Bij niet centrosymmetrische structuren veroorzaakt het effect der anomale dispersie, $f' + if''$, een verschil in intensiteit tussen reflex (hkl) en tegenreflex $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$; dan is vooral de grootte van het imaginaire deel if'' belangrijk. In het geval van centrosymmetrische structuren is vooral het reële deel f' van het effect voor structuurbepaling belangrijk. De daarbij te volgen methode is analoog aan die der isomorfe vervanging¹³³⁾. Bij deze laatste vergelijkt men de intensiteiten van twee stoffen met gelijke structuur, maar zo, dat de ene structuur uit de andere ontstaan kan worden gedacht door daarin de atomen van een bepaald element te vervangen door de atomen van een ander element. Bij gebruik van één straling wordt bij deze methode dus bewerkt, dat er verschil in verstrooiend vermogen is door verschil in atoomnummer, dus in f° . Het effect der anomale dispersie kan nu zo gebruikt worden, dat een verschil in verstrooiend vermogen van dezelfde atomen en dus een verschil in intensiteit bij een en dezelfde stof met bepaalde structuur wordt verkregen bij gebruik van twee verschillende stralingen. Deze methode is reeds toegepast om de grootte f'' te bepalen¹³⁴⁾.

Skolnick¹¹⁸⁾ heeft zo ook de structuur bepaald van $NiFe_2O_4$ en een kleinste-kwadraten-programma voor bepaling van de kationenverdeling uitgewerkt. De verschilfunctie, waarvan hij uitgaat, bevat niet het verschil in experimentele structuurfactoren F , verkregen met de twee door hem gebruikte stralingen:

$$\frac{F^{FeK\alpha}}{hkl} - \frac{F^{FeK\beta}}{hkl}$$

maar het verschil in verhoudingen van experimentele en theoretische structuurfactoren:

$$\left(\frac{F^{FeK\alpha}}{hkl} \right)_{\text{exper.}} - \left(\frac{F^{FeK\alpha}}{hkl} \right)_{\text{theor.}}$$

Het voordeel hiervan is, dat het niet nodig is, de temperatuurfactor te bepalen en dat uit het quotient van de onbekende evenredigheidsconstanten $r_{FeK\alpha}$ en $r_{FeK\beta}$ volgens (26) slechts één nieuwe onbekende ontstaat. De nauwkeurigheid, waarmee φ bepaald wordt, is zeer hoog: $\sigma_{\varphi} = \pm 0,05$. De methode is weinig gevoelig voor aanwezigheid en verdeling van vacatures, maar optimaal gevoelig voor de verdeling der kationen.

Door ons is het kleinste kwadraten programma uitgewerkt, uitgaande van een verschilfunctie, die het quotient der intensiteiten bevat. Ten opzichte van de uitwerking door Skolnick¹¹⁸⁾ is de methode iets verfijnd door het invoeren van statistische gewichten voor de verschillende reflexen. Tenslotte wordt de grootte u hier niet als parameter beschouwd, maar afgeleid uit de empirische relatie tussen u en de gemiddelde lading der tetraederionen:

Gemiddelde lading op tetraederionen	u
4	0,375
3	0,379
2	0,387

De waarden voor u , door neutronendiffractie aan producten $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ gevonden (zie sect. 1.1.2.) voldoen hieraan namelijk binnen de meetfout en ook in andere, ons bekende gevallen is dit steeds zo. Alleen de verhouding van de evenredigheidsconstanten r en de structuurparameter φ moeten dus bepaald worden.

De voordelen van deze methode zijn dus:

a. Intensiteiten op relatieve schaal zijn voldoende. Dit is niet zo voor de grafische methode en de methode via de betrouwbaarheid R .

b. De methode heeft een bredere experimentele basis dan de grafische, omdat alle reflexen met goed meetbare intensiteit het resultaat bepalen.

c. Bij kleine verschillen in verstrooiend vermogen tussen de kationen, hangt het resultaat toch weinig af van aantal en verdeling van vacatures.

d. Geen grote éénkristallen of grote hoeveelheden polykristallijn materiaal zijn nodig, zoals bij de neutronendiffractie wel het geval is. Daarom kunnen aan kleine charges, waarvoor de bereidingsmanier beter reproduceerbaar en de bereidingsomstandigheden als temperatuur en zuurstof homogener te maken zijn, de effecten van de bereidingsomstandigheden op kationenverdeling en op aantal en verdeling van vacatures beter gemeten worden.

4.2.6. Theorie van de methode der kleinste kwadraten.

De behandeling gaat uit van met $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CrK}\alpha$ gemeten geïntegreerde intensiteiten. Over de keuze der stralingen zie 4.3.3. De uitdrukking voor de intensiteit van een reflex hkl is:

$$I_{hkl} = S FF^* p \exp \left[-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] A(\theta) LP \quad (29)$$

Hierin is S de evenredigheidsconstante: $S = r^{-2}$ (vergelijk (26)).

FF^* het product van structuurfactor en zijn complex geconjugeerde.

p de multipliciteitsfactor voor het vlak hkl

$\exp \left[-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$ de temperatuurfactor. De temperatuurcoëfficiënt B daarin hangt samen met de gemiddelde verplaatsing der ionen uit de evenwichtspositie.

$A(\theta)$ de absorptiefactor. Deze is bij gebruik van een vlak preparaat, zoals dat bij de Philips-diffractometer gebruikt wordt, onafhankelijk te stellen van de Bragghoek θ .

LP de Lorentz- en polarisatie-factor.

De structuurfactor is samengesteld enerzijds uit bijdragen van tetraeder-, octaeder-, en zuurstofionen (indices q, o, u), anderzijds uit een reëel deel en een imaginair deel:

$$F_{hkl} = f_q (A_q + iB_q) + f_o (A_o + iB_o) + f_u (A_u + iB_u) \\ \equiv FA + iFB \quad (30)$$

Hierin is f_q de gemiddelde verstrooiingsfactor voor tetraederionen

f_o de gemiddelde verstrooiingsfactor voor octaederionen

f_u de gemiddelde verstrooiingsfactor voor zuurstofionen

$$A_q = \sum_q \cos 2\pi (hx_q + ky_q + lz_q)$$

$$B_q = \sum_q \sin 2\pi (hx_q + ky_q + lz_q)$$

$$A_o = \sum_o \cos 2\pi (hx_o + ky_o + lz_o)$$

$$B_o = \sum_o \sin 2\pi (hx_o + ky_o + lz_o)$$

$$A_u = \sum_u \cos 2\pi (hx_u + ky_u + lz_u)$$

$$B_u = \sum_u \sin 2\pi (hx_u + ky_u + lz_u)$$

Met (28) ontstaat uit (30) voor FA en FB:

FA =

$$(f_q^o + f_q')A_q - f_q''B_q + (f_o^o + f_o')A_o - f_o''B_o + (f_u^o + f_u')A_u - f_u''B_u \quad (31)$$

FB =

$$(f_q^o + f_q')B_q + f_q''A_q + (f_o^o + f_o')B_o + f_o''A_o + (f_u^o + f_u')B_u + f_u''A_u \quad (32)$$

Uit (29) wordt nu voor de reflex hkl als intensiteitsverhouding gevonden:

$$\frac{I_{hkl}^{FeK\alpha}}{I_{hkl}^{CrK\alpha}} = K \frac{(FF^*.LP)_{FeK\alpha}}{(FF^*.LP)_{CrK\alpha}} \quad (33)$$

Want de multipliciteitsfactor p hangt slechts van h, k en l af. Volgens de wet van Bragg heeft $\sin\theta/\lambda$ voor beide stralingen dezelfde waarde, dus ook de temperatuurfactor is gelijk. De proefomstandigheden worden zo gekozen, dat de absorptiefactor onafhankelijk is van θ . Alleen de LP-factor blijft ongelijk en moet uit de Bragg-hoeken θ berekend worden. Het quotient der evenredigheidsconstanten S wordt met dat der absorptiefactoren een nieuwe constante K.

Uit (33) wordt voor de experimentele intensiteitsverhouding R_e de volgende uitdrukking gevonden:

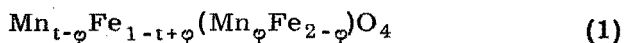
$$R_e = \frac{I_{hkl}^{FeK\alpha}}{I_{hkl}^{CrK\alpha}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{LP_{CrK\alpha}}{LP_{FeK\alpha}} \quad (34)$$

Hierin is de waarde van K onbekend.

Theoretisch wordt de uitdrukking voor dezelfde intensiteitsverhouding:

$$R_b = \frac{FF^*_{FeK\alpha}}{FF^*_{CrK\alpha}} = \frac{FA_{FeK\alpha}^2 + FB_{FeK\alpha}^2}{FA_{CrK\alpha}^2 + FB_{CrK\alpha}^2} \quad (35)$$

R_b hangt bij stoichiometrie in zuurstof en bij gekozen zuurstofparameter alleen af van de kationenverdeling, dus van de parameter φ uit de formule:



De samenstellingsparameter t is bekend uit de chemische analyse.

Als verschilfunctie wordt gekozen:

$$\Lambda = R_e - R_b \quad (36)$$

Stel de algemene parameternotatie q_j met $j=1,2$. Dan zal na de eerste toepassing van de bewerking der kleinste kwadraten een nieuwe waarde voor Λ gevonden worden:

$$\Lambda' = \Lambda + \sum_j \frac{\partial \Lambda}{\partial q_j} \Delta q_j \quad (37)$$

Formules voor de aan te brengen veranderingen q in de parameters q kunnen nu afgeleid worden door $\sum_{hkl} g(\Lambda')^2$ minimaal te maken, dus door uitwerking van de voorwaarde, dat de afgeleide van deze som van kwadraten $(\Lambda')^2$ waarbij ieder kwadraat naar zijn gewicht gerekend wordt naar ieder der parameters nul moet zijn. Het resulterende stelsel van vergelijkingen heeft als oplossingen:

$$\Delta K = D^{-1} \times \begin{vmatrix} \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right) \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right) & \sum_{hkl} g \wedge \frac{\partial \Lambda}{\partial K} \\ \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right)^2 & \sum_{hkl} g \wedge \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \quad (38)$$

en

$$\Delta \varphi = -D^{-1} \times \begin{vmatrix} \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right)^2 & \sum_{hkl} g \wedge \frac{\partial \Lambda}{\partial K} \\ \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right) \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right) & \sum_{hkl} g \wedge \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \quad (39)$$

waarin

$$D = \begin{vmatrix} \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right)^2 & \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right) \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right) \\ \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right) \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial K} \right) & \sum_{hkl} g \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right)^2 \end{vmatrix} \quad (40)$$

Hierin behoeven g , $\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi}$ en $\frac{\partial \Lambda}{\partial K}$ nog nadere uitwerking.
a. g.

De grootheid Λ uit (36) bevat een K -afhankelijk deel R_e en een φ -afhankelijk deel R_b . Naar analogie hiervan wordt het statistisch gewicht g van een reflex hkl additief samengesteld uit een "K-bepalend" deel g^K en een " φ -bepalend" deel g^φ :

$$g_{hkl} = g_{hkl}^K + g_{hkl}^\varphi \quad (41)$$

Hier is de som der K -bepalende delen gelijk genomen aan de som der φ -bepalende delen. Verder moet de som der statistische gewichten gelijk zijn aan het aantal gemeten reflexen n . Hieruit ontstaan de bijvoorwaarden:

$$\sum_1^n g_{hkl} = 2 \sum_1^n g_{hkl}^K = 2 \sum_1^n g_{hkl}^\varphi = n \quad (42)$$

Verder worden de volgende evenredigheden aangenomen:

$$g_{hkl}^K \sim \frac{1}{m} \quad (43)$$

$$g_{hkl}^\varphi \sim \frac{1}{m} \left| \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} \right| \quad (44)$$

De procentuele fout m in R_e uit deze formules is gegeven door formule (50). De evenredigheden (43) en (44) leggen met (41) en (42) de statistische gewichten g_{hkl} vast. Zij zijn tot op zekere hoogte te verdedigen, maar ten eerste blijkt, dat het resultaat voor φ en K binnen de meetfout onafhankelijk is van het invoeren van deze statistische gewichten, en ten tweede is speciaal (44) zo gekozen, dat de snelste convergentie ontstaat bij de toepassing van de methode der kleinste kwadraten. Slechts twee iteraties zijn nodig. Een soortgelijke manier voor het invoeren van statistische gewichten is gevolgd door Hess^{134a}).

b. $\frac{\partial \Lambda}{\partial K}$

Uit (34) en (36) ontstaat:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial K} = \frac{\partial R_e}{\partial K} = - \frac{I_{FeK\alpha}}{I_{CrK\alpha}} \cdot \frac{LP_{CrK\alpha}}{LP_{FeK\alpha}} \cdot \frac{1}{K^2} = \frac{R_e}{K} \quad (45)$$

c. $\frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi}$

Uit (35) en (36) ontstaat:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi} &= - \frac{\partial}{\partial \varphi} R_b = - \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{FF^*_{FeK\alpha}}{CrK\alpha} \\ &= - (FF^*_{CrK\alpha})^{-2} \left\{ FF^*_{CrK\alpha} \frac{\partial}{\partial \varphi} FF^*_{FeK\alpha} - FF^*_{FeK\alpha} \frac{\partial}{\partial \varphi} FF^*_{CrK\alpha} \right\} \quad (46) \end{aligned}$$

Met (31) en (32) volgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} FF^* &= 2FA \left\{ A_q \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_q^o + f_q^i) + A_o \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_o^o + f_o^i) + \right. \\ &\quad \left. - B_q \frac{\partial}{\partial \varphi} f_q'' - B_o \frac{\partial}{\partial \varphi} f_o'' \right\} + 2FB \left\{ B_q \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_q^o + f_q^i) + \right. \\ &\quad \left. + B_o \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_o^o + f_o^i) + A_q \frac{\partial}{\partial \varphi} f_q'' + A_o \frac{\partial}{\partial \varphi} f_o'' \right\} \quad (47) \end{aligned}$$

Nu is

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} (f_q^0 + f_q') = -2 \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_0^0 + f_0') \quad \text{en} \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} f_q'' = -2 \frac{\partial}{\partial \varphi} f_0''$$

Daarmee reduceert (47) tot

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} FF^* = 2FA \left\{ (A_q - \frac{1}{2}A_0) \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_q^0 + f_q') - (B_q - \frac{1}{2}B_0) \frac{\partial}{\partial \varphi} f_q'' \right\} + \\ + 2FB \left\{ (B_q - \frac{1}{2}B_0) \frac{\partial}{\partial \varphi} (f_q^0 + f_q') + (A_q - \frac{1}{2}A_0) \frac{\partial}{\partial \varphi} f_q'' \right\} \quad (48) \end{aligned}$$

Deze algemene formule wordt voor FeK α en CrK α verkort tot

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} FF^*_{FeK\alpha} \equiv aFA + bFB \quad \text{en} \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} FF^*_{CrK\alpha} \equiv cFA + dFB \quad (49)$$

De waarden van a, b, c en d in deze formules zijn voor iedere reflex te tabelleren, waardoor de berekening van $\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi}$ vergemakkelijkt wordt.

4.3. Uitvoering en resultaten

4.3.0. De verstrooiende vermogens.

Reeds in 4.2.5. is vermeld, dat het verstrooiende vermogen van een ion of atoom is samengesteld uit drie termen:

$$f = f^0 + f' + if'' \quad (28)$$

Daarin hangt f^0 alleen af van de electronendichtheid in het atoom en van de golflengte λ van de coherent verstrooide straling. De electronendichtheid in atomen of ionen is niet exact bekend; het veel-deeltjes-probleem in de quantummechanica is slechts te benaderen, in het bijzonder door toepassing van het variatieprincipe. Hartree en Fock hebben het variatieprincipe op atomen en ionen toepasbaar gemaakt. Met hun golf functies kan de electronendichtheid benaderd worden. Voor systemen met zeer veel deeltjes is de quantum-statistische methode geldig; electronen voldoen aan de Fermi-Dirac-statistiek. Thomas heeft nu, steunend op de Fermi-Dirac-statistiek, de quantum-statistische methode toegepast op atomen en ionen en benadert zo de electronendichtheid.

Voor beide theoretische electronendichtheden is de term f^0 berekend als functie van $\sin\theta/\lambda$ ¹³⁵⁾. Chipman e. a. ¹³⁶⁾ hebben f^0 experimenteel bepaald voor de edelgassen Ne, Ar, Kr en Xe. Bij Ne, Ar en Kr is er een goede overeenkomst met de berekeningen volgens de methode van Hartree en Fock. Zelfs bij Xe is deze nog enkele malen beter dan die volgens Thomas. Hier zijn daarom de waarden aangenomen berekend volgens de methode van Hartree en Fock.

De invloed van het kristalveld op de verstrooiende vermogens voor Röntgenstralen is bijzonder gering ¹⁸⁾. Verder zal de electronendichtheid in en daarmee het verstrooiend vermogen van ionen als Mn^{3+} en Fe^{2+} met configuratie $(3d)^4$ en $(3d)^6$ noodzakelijk anisotroop zijn. Ook het verstrooiend vermogen van O^{2-} in deze kristallen is anisotroop door de aard van de symmetrie van de omringing door kationen en de begeleidende polarisatie der electronenwolk. Ook de temperatuurcoëfficiënt voor de ionen Mn^{3+} , Fe^{2+} en O^{2-} zal anisotroop zijn. Met geen dezer effecten is rekening gehouden.

De termen f' en f'' brengen de invloed van de anomale dispersie op de verstrooiingsfactor f tot uitdrukking. Ook deze kunnen berekend worden. Voor de verschillende elementen van het periodiek systeem is dit gedaan voor gebruik van $CrK\alpha$ -, $CuK\alpha$ -, $MoK\alpha$ ¹³⁷⁾ en $CoK\alpha$ ¹³⁸⁾ straling. Hier is voor andere stralingen geïnterpoleerd. In tabel XII en XIII zijn de zo verkregen waarden voor f' en f'' opgenomen geldend bij $\sin\theta/\lambda = 0$; f' en f'' variëren zeer weinig met $\sin\theta/\lambda$.

TABEL XII

De term f' als functie van straling $MeK\alpha$ en bestraald atoom Me' .

f'	$MeK\alpha$	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	\longrightarrow						
Me'	\downarrow						
V		-4,4	-1,7	-0,8	-0,3	0	0,1
Cr		-2,2	-4,1	-1,8	-0,87	-0,4	-0,1
Mn		-1,8	-2,2	-3,8*	-1,92	-1,0	-0,5
Fe		-1,6	-1,8	-2,2	-3,50	-2,1	-1,1
Co		-1,4	-1,6	-1,7*	-2,17	-3,3	-2,2
Ni		-1,2	-1,4	-1,5*	-1,70	-2,2	-3,1*
Cu		-1,1	-1,2	-1,3	-1,5	-1,7	-2,1*
Zn		-1,0	-1,0	-1,2	-1,3	-1,5	-1,7*

* Deze waarden zijn ook experimenteel bepaald ¹³⁹⁾

Enkele experimentele bepalingen¹³⁹⁾ van f' en/of f'' , met verschillende stralingen uitgevoerd aan stoffen met verschillende atomen, wijzen op de juistheid van de door berekening of interpolatie verkregen waarden uit de tabellen. Deze waarden zijn in de tabellen met een ster aangegeven.

Met behulp van de waarden voor f^0 , f' en f'' en de expliciete uitdrukkingen voor de structuurfactoren F_{hkl} voor de spinelstructuur¹⁴⁰⁾ worden a, b, c en d uit (49) berekend. Dan wordt uit de gegevens der neutronendiffractie (tabel II sect. 1.1.2.) een voorlopige waarde voor φ afgeleid en daarmee is het mogelijk $\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi}$ uit (46) en R_b uit (35) te berekenen.

TABEL XIII

De factor f'' als functie van straling $MeK\alpha$ en bestraald atoom Me' .

f''	$MeK\alpha$	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	→						
Me' ↓							
V		0,6	4,0	3,4	3,0	2,6	2,2
Cr		0,7	0,6	4,0	3,4	3,0	2,6
Mn		0,8	0,7	0,6	4,0	3,4	3,0
Fe		0,9	0,8	0,7	0,5	4,0	3,4
Co		1,0	0,9	0,8	0,6	0,6	3,9
Ni		1,2	1,0	0,9	0,7	0,7	0,6
Cu		1,3	1,2	1,0	0,8	0,8	0,7
Zn		1,5	1,3	1,2	0,9	0,9	0,8

4.3.1. De experimentele intensiteiten.

De te meten reflecties moeten voldoen aan de volgende voorwaarden:

- De intensiteit moet voldoende groot zijn.
- De $K\alpha$ -reflecties mogen elkaar niet storen noch gestoord worden door $K\beta$ -reflecties.
- Het mogen geen dubbele reflecties zijn zoals (511/333), (711/551) en (731, 533), omdat deze verschillend variëren met de parameter φ .

Hieraan voldoen in verband met de te gebruiken golflengten $FeK\alpha$ en $CrK\alpha$ slechts de reflecties (111), (220), (311), (222), (400), (422), (440), (533) en (622). Aan het polykristallijne preparaat is de geïntegreerde intensiteit van ieder dezer reflecties vier keer gemeten met een Philips diffractometer en proportionele teller.

We noemen het aantal quanta bij meting van piek + ondergrond en bij meting van ondergrond N_1 resp. N_2 . De intensiteit van de reflectie bedraagt dan $N = N_1 - N_2$.

Uit de intensiteitsmetingen wordt de relatieve fout m , genoemd in (43) en (44), afgeleid. Deze is opgebouwd uit de relatieve fouten in de twee intensiteiten $N_{FeK\alpha}$ en $N_{CrK\alpha}$:

$$m = \left\{ \left[\frac{(N_1 + N_2)^{\frac{1}{2}}}{N_1 - N_2} \right]_{FeK\alpha}^2 + \left[\frac{(N_1 + N_2)^{\frac{1}{2}}}{N_1 - N_2} \right]_{CrK\alpha}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

Met behulp van de uit 4.3.0. reeds bekende waarden voor R_b en $\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi}$ kan hieruit het statistisch gewicht g_{hkl} van de reflexen berekend worden.

Uit de ligging van een reflex voor de beide stralingen kunnen de Lorentz- en polarisatiefactoren $LP_{CrK\alpha}$ en $LP_{FeK\alpha}$ berekend worden.

Met de bekende intensiteiten $N_{FeK\alpha}$ en $N_{CrK\alpha}$ voor die reflex wordt de berekening mogelijk van

$$KR_e = \frac{N_{FeK\alpha}}{N_{CrK\alpha}} \cdot \frac{LP_{CrK\alpha}}{LP_{FeK\alpha}} \quad (51)$$

In 4.3.0. is R berekend voor een vermoedelijke structuur. Voor iedere reflex hkl wordt nu berekend een voorlopige K -waarde:

$$K_{hkl} = \frac{KR_e}{R_b}$$

Vervolgens wordt als voorlopig beste waarde voor K gepostuleerd:

$$K = \frac{\sum_{hkl}^n g_{hkl} K_{hkl}}{\sum_{hkl} g_{hkl}} = \frac{1}{n} \sum_{hkl}^n g_{hkl} K_{hkl} \quad (52)$$

en tenslotte worden voor deze waarden van K berekend: R_e uit (34), Δ uit (36) en $\frac{\partial \Delta}{\partial \varphi}$ uit (45).

4.3.2. Berekening van de beste waarden voor φ en K .

Na invoering van een voorlopige waarde voor φ (zie sect.

4.3.0.) en voor K (sect. 4.3.1.) is het mogelijk $\Delta\varphi$ en ΔK uit (38) en (39) op te lossen. De veranderingen $\Delta\varphi$ en ΔK geven aanleiding tot betere waarden φ' en K' . Met behulp daarvan worden nieuwe waarden berekend voor R_e uit (34), R_b uit (35), \wedge uit (36), $\frac{\partial \wedge}{\partial K}$ uit (45) en $\frac{\partial \wedge}{\partial \varphi}$ uit (46) voor iedere reflex hkl. Weer worden de veranderingen $\Delta\varphi$ en ΔK uit (17) en (18) uitgewerkt enz.

Als voorwaarden voor de beëindiging der iteratie is hier gesteld:

$$\Delta\varphi < \frac{1}{4} \sigma_\varphi \quad (53)$$

$$\Delta K < \frac{1}{4} \sigma_K \quad (54)$$

De middelbare afwijkingen σ_φ en σ_K volgen uit de algemene formule (18):

$$\sigma_{q_j} = \left(\frac{\sum g \wedge^2}{n-s} \cdot \frac{A_{jj}}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (55)$$

Hierin is: n het aantal reflexen hkl
 s het aantal parameters (hier twee)
 D gedefinieerd volgens vergelijking (40)
 A_{jj} de minor van het diagonale element a_{jj} uit D

Noemt men i het aantal iteraties, dan volgt de globale grootte van de hier gevonden convergentiesnelheid naar een eindwaarde van een parameter q_j uit:

$$\left| \frac{\Delta q_j^i}{\Delta q_j^{i+1}} \right| \simeq 4$$

Voor de experimentele gegevens zie men Tabel XIX en XX aan het einde van dit hoofdstuk. De resultaten van het hier verrichte onderzoek zijn behandeld in 4.3.3.

4.3.3. De kationenverdeling.

De juistheid en de toepasbaarheid van de beschreven methode voor de bepaling van φ wordt bevestigd, doordat de waarde van K binnen de meetfout voor alle producten gelijk is: $K = 1,22 \pm 0,01$. De middelbare afwijking, $\sigma_\varphi = \pm 0,05$, is niet ongunstig t.o.v. die uit de neutronendiffractie: $\sigma_\varphi = \pm 0,03$.

Aanvankelijk is φ bepaald voor een serie producten die volgens een standaardproces bij hoge temperatuur waren bereid en waarin ook de waardigheidsverdeling bepaald is (3.2.4.) De oxydemengsels zijn namelijk 3h voorverhit bij 1100°C in lucht en hebben een nastoking ondergaan van 3h bij 1100°C in CO/CO₂ mengsels. De resultaten zijn opgenomen in tabel XIV en fig. 4.

TABEL XIV

Het verhoudingsgetal φ voor octaedrisch mangaan in afhankelijkheid van de samenstellingsparameter t bij $\gamma \approx 0$. Verhitting gedurende 6 uur bij 1100°C.

Nr	t	γ	φ	Formule**
1*	0,25	0,01	0,12	$Mn_{0,13}Fe_{0,87}(Mn_{0,12}Fe_{1,87}O_{0,01})O_4$
2	0,50	0,015	0,26	$Mn_{0,24}Fe_{0,76}(Mn_{0,26}Fe_{1,73}O_{0,01})O_4$
3	0,74	0,008	0,23	$Mn_{0,51}Fe_{0,49}(Mn_{0,23}Fe_{1,76}O_{0,01})O_4$
4	1,00	0,004	0,14	$Mn_{0,86}Fe_{0,14}(Mn_{0,14}Fe_{1,86})O_4$
5	1,23	0,023	0,34	$Mn_{0,88}Fe_{0,12}(Mn_{0,34}Fe_{1,64}O_{0,02})O_4$
6	1,48	0,018	0,63	$Mn_{0,88}Fe_{0,12}(Mn_{0,60}Fe_{1,39}O_{0,01})O_4$

*Dit product wordt bij poederen snel geoxydeerd; voor de structuurbeplating zijn afgeëtste tabletten in een draaiende preparaathouder in de Röntgenbundel geplaatst.

**Over de vacatures zie 4.3.4.

Rond $t = 0,5$ is de waarde van φ volgens eigen resultaten ongeveer 0,25. De gegevens der neutronendiffractie, genoemd in sect. 1.2.2, tabel II, zijn ook in fig. 4 opgenomen. De eigen resultaten stemmen met die van Alperin¹⁶⁾ noch met die van Nozik¹⁷⁾ overeen.

Bij de bepaling der waardigheidsverdeling (3.2.4.) is reeds gebleken, dat bij $t = 1$ de kationentegendiffusie na zes uur verhitten bij 1100°C nog niet is beëindigd. Om daarover kwantitatieve gegevens te krijgen en om na te gaan, na hoelang verhitten er wel evenwicht is bereikt, is bij samenstellingen rond $t = 0,5$, 1,0 en 1,5 het tijdseffect op de kationenverdeling bepaald. Voor de uitgangstoestand, het mengsel van MnO en Fe₂O₃ geldt $t = \varphi$, omdat alle mangaan in octaeders zit. De resultaten zijn verzameld in Tabel XV en fig. 5.

Bij fig. 4. ▲ zie Hastings en Corliss¹⁵⁾.
 △ zie Nozik en Yamzin¹⁷⁾.
 ○ zie Alperin¹⁶⁾.
 ● eigen resultaten met Röntgendiffractie.

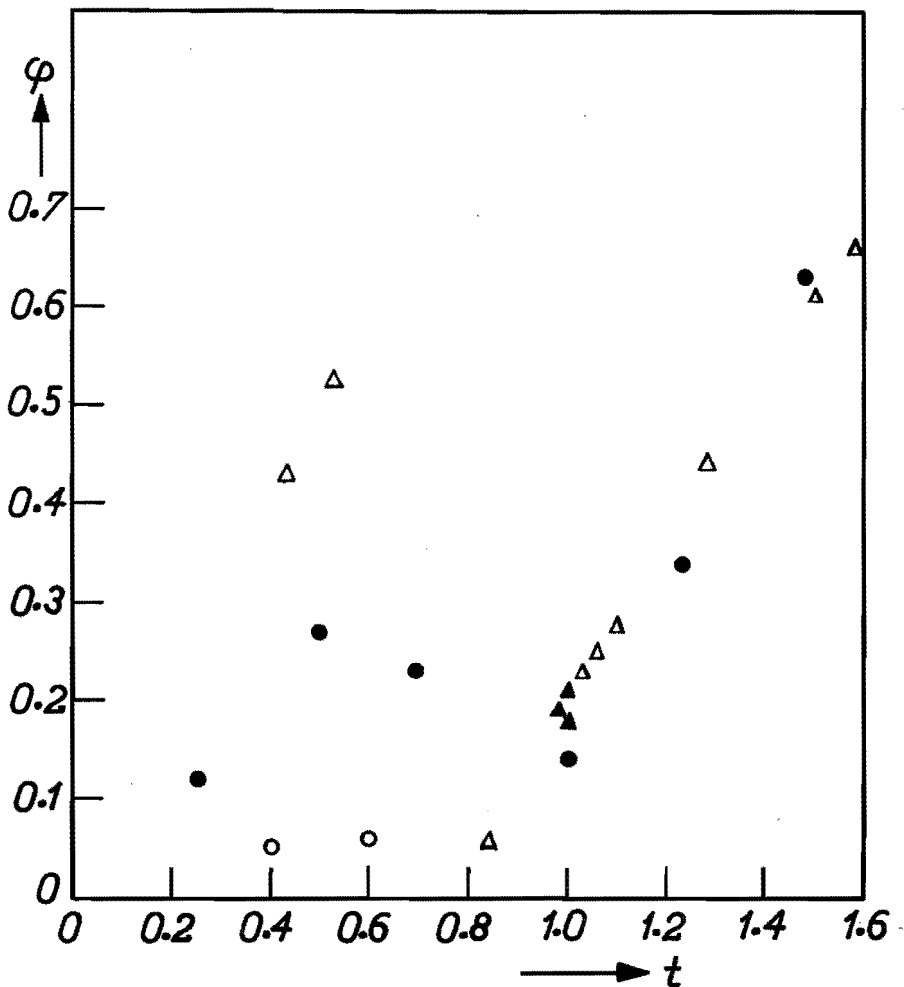


Fig. 4. Het verhoudingsgetal voor octaëdrisch mangaan ϕ als functie van t uit $Mn_{t-\phi}Fe_{1-t+\phi}(Mn_{\phi}Fe_{2-\phi})O_4$.

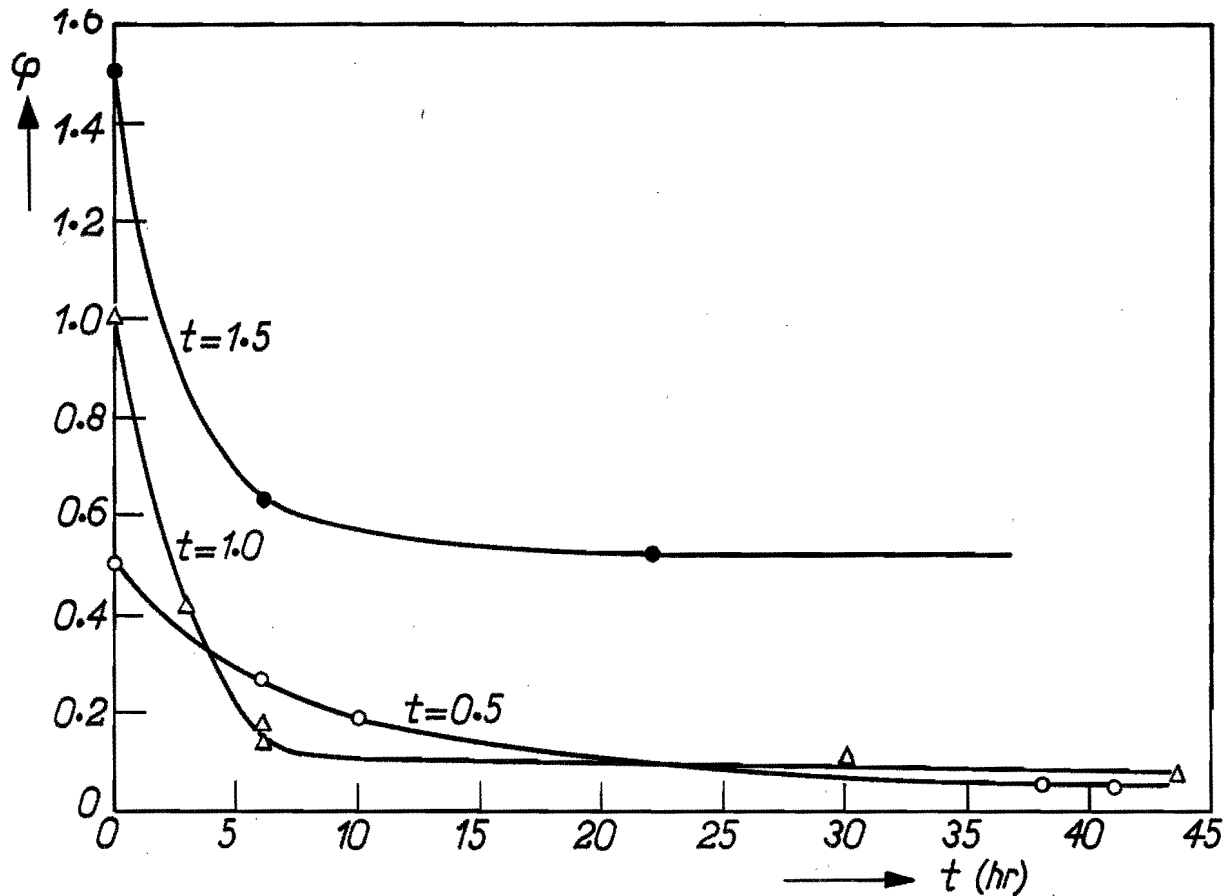


Fig. 5. Het tijdseffect in de verdelingsparameter ϕ bij $t = 0,5$ 1,0 en 1,5, optredend als functie van t uit $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$.

TABEL XV

Het tijdseffect in de verdelingsparameter φ bij $t = 0,5$, $1,0$ en $1,5$

Nr	t	γ	φ		σ_{φ}	Verhittings- tijd (uur)	Naverhittings- temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)
2	0,50	0,02	0,26	0,28	$\pm 0,04$	6	1100
7	0,50	0,02	0,17	0,21	$\pm 0,04$	10	1100
8	0,50	0,00	0,06	0,06	$\pm 0,04$	42	1150
6	1,48	0,02	0,66	0,60	$\pm 0,04$	6	1100
9	1,48	0,01	0,52	0,51	$\pm 0,04$	16	1300
10	1,04	0,08	0,44	0,39	$\pm 0,04$	3	1100
11	1,04	0,00	0,33	0,34	$\pm 0,04$	6	800
12	1,04	0,02	0,15	0,18	$\pm 0,04$	6	1100
4	1,00	0,00	0,14	0,14	$\pm 0,04$	6	1100
13	0,97	0,01	0,11	0,12	$\pm 0,03$	30	1400
14	0,97	0,01	0,08	0,05	$\pm 0,03$	46	1000

* De naverhittingen zijn verricht in aangepaste atmosfeer. Nr 14 is naverhit in vacuüm in een kwartsglazen buisje. Dr. F.K.Lotgering heeft ons nr 13 en 14 welwillend afgestaan.

De kationendiffusie verloopt bij $t = 1,0$ en $t = 1,5$ ongeveer even snel, maar veel langzamer bij $t = 0,5$. Dit kan in verband staan met de roosterconstante: deze is ongeveer gelijk ($a = 8,52 \text{ \AA}$) voor $t = 1,0$ en $t = 1,5$ en veel kleiner ($a = 8,46 \text{ \AA}$) voor $t = 0,5$.

Na lange verhittingstijden is volgens fig. 5 bij $t = 0,5$ dezelfde kationenverdeling bereikt als Alperin¹⁶⁾ met neutronendiffractie vindt. Het afwijkend resultaat van Yamzin, Belov en Nozik¹⁷⁾ kan ten dele worden toegeschreven aan het voorkomen van kationenvacatures in octaeders. Bij de bereiding van hun éénkristallen volgens Verneuil zou dus oxydatie opgetreden zijn. Te korte verhittingstijden kunnen niet alleen de oorzaak zijn.

Vergelijking van het resultaat voor nr. 11 en 12 toont aan, dat de kationendiffusie bij hogere temperatuur sneller verloopt. Deze producten, nr. 11 en 12 dus, zijn namelijk uit nr. 10 verkregen door een naverhitting van 3 uur bij 800 resp. 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Omdat de kationendiffusie bij lagere temperatuur bijzonder langzaam verloopt, kan worden aangenomen, dat een bepaalde kationenverdeling bij snel afkoelen goed blijft ingevroren. Daarom vertegenwoordigen nr. 8, 9, 13 en 14 evenwichtsverdelingen bij de naverhittingstemperatuur. De tem-

peratuuronafhankelijkheid, gevonden door Hastings¹⁵⁾, is schijnbaar, omdat hij geen evenwichtsverdelingen heeft bestudeerd. De door hem gevonden waarden van φ voor MnFe_2O_4 , dat bij 1200, 1300 of 1400° C was gestookt, waren toevallig binnen de meetfout gelijk, omdat juist bij lagere temperatuur kortere verhittingstijden zijn toegepast.

De resultaten uit tabel XIV zijn gedupliceerd door de intensiteitsmetingen te herhalen aan een geheel nieuw praeparaat. De reproduceerbaarheid van een bepaalde φ -waarde daarbij komt overeen met de middelbare afwijking σ_φ , berekend volgens (55). Daarom is de middelbare afwijking in het gemiddelde in de tabel $\pm \frac{0,05}{\sqrt{2}} = \pm 0,04$. Ook de duplobepalingen zijn uitgevoerd met de stralingen $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CrK}\alpha$, totdat de gegevens van Cooper¹³⁸⁾ over de waarde van f' en f'' bij gebruik van $\text{CoK}\alpha$ -straling (sect. 4.3.0.) bekend werden. Gebruik van $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CoK}\alpha$ zou de nauwkeurigheid in φ aanmerkelijk opvoeren. In de praktijk ligt de piek-ondergrond-verhouding bij $\text{CoK}\alpha$ echter zeer ongunstig in vergelijking met die bij $\text{CrK}\alpha$. Bovendien werken f'' en f' van de ijzerionen bij gebruik van $\text{CoK}\alpha$ -straling elkaar volgens onze berekeningen tegen bij reflexen met oneven indices hkl. Daarom wordt σ_φ bij één bepaling met $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CoK}\alpha$ toch niet lager dan $\pm 0,04$.

De duplobepalingen aan nr 13 en 14 zijn met $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CoK}\alpha$ uitgevoerd. De resultaten daarvan bezitten daardoor een iets grotere nauwkeurigheid dan de andere. Helaas staat ook deze nauwkeurigheid niet toe het verschil tussen de evenwichtsverdelingen van nr 13 en 14 in φ toe te schrijven aan het verschil in naverhittingstemperatuur.

Ook van de drie in 3.1.4. genoemde producten, bereid bij lage temperatuur, is de kationenverdeling bepaald. Binnen de meetfout bevindt zich alle mangaan in tetraeders (zie tabel XVI).

TABEL XVI

De kationenverdeling in producten, bereid bij lage temperatuur.

Nr	t	γ	φ	Formule
15	0,46	0,00	0,00	$\text{Mn}_{0,46}\text{Fe}_{0,54}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$
16	0,55	0,11	0,00	zie 4.3.4.
17	0,63	0,00	0,00	$\text{Mn}_{0,63}\text{Fe}_{0,37}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$

Er mag wellicht worden aangenomen, dat de bereiding bij lage temperatuur als het ware door condensatie leidt tot een evenwichtsverdeling der kationen. Vergelijking met het resultaat voor nr 8 wijst dan uit, dat de evenwichtsverdelingen rond $t = 0,5$ bij hoge en bij lage temperatuur zeer weinig verschillen (zie ook 4.4.).

Conclusies:

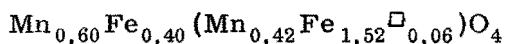
- a. De waarde van φ voor een evenwichtsverdeling der kationen rond $t = 0,5$ volgens onze methode komt overeen met de opgaven volgens Alperin en Pickart¹⁶⁾, die hun onderzoek met neutronendiffractie hebben verricht. De afwijkende resultaten van Yamzin, Belov en Nozik¹⁷⁾ zijn verklaarbaar, als hun éénkristallen overgeoxydeerd zijn.
- b. De snelheid van de kationentegendiffusie in deze ferrieten neemt toe met de temperatuur en met grotere roosterconstante.
- c. De evenwichtsverdelingen gevonden bij producten met $t = 0,97$, die lange tijd bij 1400 en 1000°C verhit zijn, wijzen in de richting van een temperatuurafhankelijkheid. De oorzaak kan worden aangegeven, waarom de resultaten van Hastings en Corliss¹⁵⁾ niet in de richting van een temperatuurafhankelijkheid wijzen.

4.3.4. Verdeling van kationvacatures.

Het verstrooiend vermogen van kationen en kationvacatures verschilt zeer veel en daarom is de grafische methode uit 4.2.2. het meest geschikt om de verdeling der vacatures te bepalen. De intensiteitsverhoudingen $\frac{I_{220}}{I_{400}}$ en $\frac{I_{422}}{I_{400}}$ zijn daarvoor gebruikt. Wel moet daarin gecorrigeerd worden voor de temperatuurfactor. Deze is voor de onderzochte producten bepaald.

Van de producten, bereid bij hoge temperatuur, bevat alleen nr 10 een voldoende groot aantal vacatures om de verdeling te bepalen. Binnen de bepalingsfout komen alle vacatures in octaeders voor. Dit volgt uit tabel XVII. Daarin is de experimentele waarde van de bovengenoemde intensiteitsverhoudingen vergeleken met de theoretische waarden voor het geval, dat alle vacatures in a) octaeders b) tetraeders voorkomen.

De volledige formule voor nr 10 luidt dus:



TABEL XVII

Berekende en experimentele intensiteitsverhoudingen ter bepaling van de plaats van vacatures in preparaat nr 10

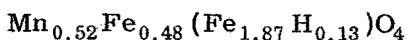
Straling	Intensiteitsverhouding	Berekend*		Experimenteel
		voor alle vacatures in octaeders	tetraeders	
FeK α	$\frac{I_{220}}{I_{400}}$	0,216	0,178	0,218 \pm 0,01
	$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,119	0,098	0,116 \pm 0,015
CrK α	$\frac{I_{220}}{I_{400}}$	0,296	0,240	0,294 \pm 0,01
	$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,161	0,131	0,155 \pm 0,015

* De berekeningen zijn uitgevoerd met structuurfactor, vlakkenfactor en continue factoren.

De middelbare afwijking in de verdeling der vacatures bedraagt \pm 0,01. In de andere producten, bereid bij hoge temperatuur, is 0,02 het hoogste verhoudingsgetal voor vacatures per formule-eenheid. In verband met de plaats der vacatures, die gevonden is voor nr 10 is bij deze producten aangenomen, dat eveneens alle vacatures in octaeders voorkomen.

Een complicatie treedt op bij nr 16, bereid in water bij lage temperatuur. In plaats van de eenvoudige vacaturevorming, zoals deze bij hoge temperatuur optreedt, als te veel zuurstof is opgenomen, kunnen nu protonen in het rooster voorkomen, doordat OH⁻-ionen in plaats van O²⁻-ionen worden ingebouwd. Wat verstrooiend vermogen betreft, zijn de protonen als vacatures te beschouwen ten opzichte van mangaan- en ijzerionen. De plaats ervan kan dus op dezelfde manier bepaald worden. In principe is het mogelijk, dat slechts een gedeelte der vacatures met H⁺-ionen bezet is,

maar ook, dat er meer waterstofionen dan vacatures voorkomen. Niet alleen de verdeling, maar ook het aantal der "vacatures" moet dus bepaald worden. Voor de bepaling van het aantal kan gebruik gemaakt worden van reflexen als 440 waarvan de intensiteit niet van de verdeling, maar alleen van het aantal vacatures afhangt. De bepaling van het aantal vacatures is in combinatie met de bepaling der vacatureverdeling als voor nr 10 grafisch uitgevoerd en het resultaat voor nr 16 is, dat binnen de meetfout evenveel waterstofionen als vacatures voorkomen en wel in octaeders. De volledige formule voor nr 16 luidt:



Conclusie: in mangaanferrieten $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_{4+\gamma}$ komen kationvacatures en kleine hoeveelheden ionen met kleine straal slechts voor in octaeders, zoals dat ook in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾ en Li-ferriet¹⁰⁾ het geval is.

4.3.5. De temperatuurfactor.

De formule $f = f^0 + f' + if''$ (28)

voor het verstrooiend vermogen van een deeltje geldt slechts voor dat deeltje in rust. Het werkelijke verstrooiend vermogen wordt benaderd door:

$$f = (f^0 + f' + if'') \exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (56)$$

De exponentiële factor geeft de correctie in f aan, zoals deze is in de harmonische benadering voor de temperatuurbeweging van het verstrooiend deeltje in de vaste stof volgens Debye. Reeds uit (29) blijkt, dat hier als verdere benadering is toegepast, dat de temperatuurfactor voor alle ionen in $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_{4+\gamma}$ hetzelfde is. Voor dit soort stoffen lijkt dit geoorloofd; zo vindt Uno¹⁴¹⁾ voor Ni en O in NiO Kuriyama¹⁴²⁾ voor Mn en O in MnO en nogmaals Uno¹⁴³⁾ voor Co en O in CoO binnen de meetfout een gelijke waarde voor B uit (56).

De temperatuurcoëfficiënt B hangt volgens de harmonische benadering op eenvoudige wijze samen met de middelbare uitwijking $(\bar{u}^2)^{\frac{1}{2}}$ der deeltjes uit de evenwichtspositie:

$$B = 8\pi^2(\bar{u}^2) \quad (57)$$

Van dit verband maakte Cervinka (zie 1.1.2.) gebruik.

Men kan B volgens Wilson bepalen uit de helling van de rechte, die men verkrijgt door $\log I_{hkl}^w - \log FF^*$ tegen $(\sin\theta/\lambda)$ uit te zetten. Dit kan men afleiden uit (29). I_{hkl}^w stelt voor de experimentele intensiteit, gecorrigeerd voor multipliciteit p en Lorentz- en polarisatie-factor LP. Zo is B door verschillende auteurs aan ferrieten bepaald (zie tabel XVIII). Zoals in 1.2.2.b opgemerkt is, zijn de waarden van Cervinka³⁵⁾ bevreemdend hoog.

TABEL XVIII

De temperatuurcoëfficiënt B uit (56) volgens literatuuropgaven

Ref. Product	144)	145)	19)	35)	17)	21)	131)
MgFe ₂ O ₄	0,45	0,45		2,3			
MgFeAlO ₄	0,45						
MnFe ₂ O ₄			0,5	ca 4	0,48		
NiFe ₂ O ₄				2,6			
ZnFe ₂ O ₄				2,9			
MnFe _{0,5} Cr _{1,5} O ₄						0,46	
CuMn ₂ O ₄							1

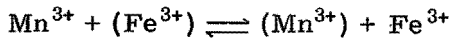
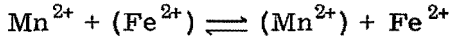
Bij toepassing van de methode van Wilson op nr 4, 10, 11, 12 en 16 werd hier voor B achtereenvolgens gevonden 0,5 1,2 0,9 0,5 en 0,9. Juist in nr 4 en 12 waar de lage waarde van 0,5 gevonden is, is praktisch evenwicht in de kationenverdeling bereikt en de waarde van B stemt binnen de meetfout overeen met die Nathans¹⁹⁾ en Nozik¹⁷⁾. Bij nr 10, 11 en 16 zijn volgens de structuurbeplanning veel vacatures aanwezig en/of er is nog geen evenwicht bereikt in de verdeling der kationen; hogere waarden voor B bij deze preparaten zijn te verwachten, omdat de wanorde groter is. Roth^{145a)} vindt voor wustiet eveneens een toename van de temperatuurfactor bij stijgende oxydatie-graad.

4.4. Over evenwicht bij hoge temperatuur.

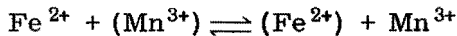
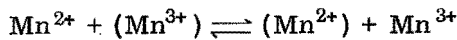
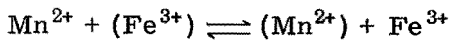
Hier wordt de vraag gesteld, of de evenwichtsverdelingen der kationen in MnFe₂O₄, gevonden voor 1000°C (nr 14) en 1400°C (nr 13), volgen uit een bepaald evenwicht, dat

voor deze verdeling der kationen over tetraeders en octa-
eders is op te stellen.

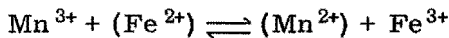
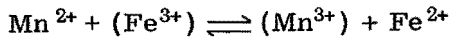
Uit de gegevens van Miller²⁶⁾ voor de preferentie-energie
van bepaalde ionen voor octaeders, berekend uit repulsie-,
kristalveld- en covalente bindingsenergie, kan de energie
voor de uitwisselingsreacties



afgeleid worden, maar voor de reacties

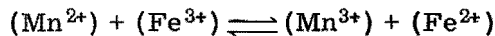


treedt behalve in de door Miller berekende energietermen
ook een verandering op in de Madelung- en de polarisatie-
energie. Voor de reacties



verandert de Madelung- en de polarisatie-energie niet, maar
daarvoor zijn de gegevens van Miller ontoereikend, omdat
ook de ionisatie-energie daarbij van belang is.

Tenslotte moet nog in aanmerking worden genomen, dat
volgens de experimenten in 3.3.2. de energie voor de elec-
tronenuitwisseling volgens

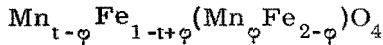


waarschijnlijk van de temperatuur afhangt. Alle hierboven
voorgestelde reacties zouden deze wisselvalligheid wel kunnen
vertonen. In verband met de relatief grote fout, die in φ
mogelijk is, en de geringe theoretische gegevens is zuiver
theoretisch niet uit te maken, welke van de acht reacties
de gevonden evenwichtsverdelingen representeert.

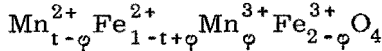
Dezelfde moeilijkheden treden op bij theoretische be-
naderingen van de experimenteel gevonden zuurstofdruk van
 MnFe_2O_4 . Butler¹⁴⁸⁾ baseert zich daarbij op het model

van Miller (1.2.0.) voor de voorkeur der icken voor octa-
eders en voor de temperatuurafhankelijkheid van de waar-
digheidsverdeling der kationen, maar komt niet tot een op-
lossing. Enkele auteurs¹⁴⁸⁾ hebben beschouwingen gewijd
aan de zuurstofdruk van ferrieten in het algemeen. Reeds
in 1.1.2. is vermeld, dat uit de experimentele zuurstofdruk
van Fe_3O_4 is af te leiden, dat boven $1000^\circ C$ de verdeling
van de kationen Fe^{2+} en Fe^{3+} over octaeders en tetraeders
vrijwel statistisch is.

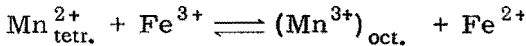
In een poging om de evenwichtsverdelingen van nr 13 en
14 half empirisch te interpreteren wordt hier verondersteld,
dat ook in stoffen $Mn_t Fe_{3-t} O_4$ boven $1000^\circ C$ de verdeling
van de kationen Fe^{2+} en Fe^{3+} statistisch is, en bovendien
dat mangaanionen in tetraeders tweewaardig en die in oc-
taeders driewaardig zijn in de evenwichtstoestand. Voor de
algemene verdelingsformule



luit de waardigheidsformule dus



Voor het evenwicht



dat dan niet louter voor kationen in octaeders, maar voor
alle kationen geldt, kan analoog aan (24) (zie 3.3.2.) de
vergelijking

$$K_{ev} = \frac{[Mn^{3+}][Fe^{3+}]}{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]} = \frac{\varphi(1-t+\varphi)}{(t-\varphi)(2-\varphi)} = \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]$$

opgesteld worden. De waarde van de energie E , berekend
uit de verdelingen van nr 13 en 14, is 14,2 resp. 15,2
kcal/mol. De mogelijke afwijking bedraagt volgens de af-
wijking in φ 12 resp. 15%. De waarschijnlijkste waarde
voor E is 14,6 kcal/mol. Met deze waarde voor E is bij
de veronderstelling dat E geen functie van t is de ver-
wachte waarde voor φ berekend als functie van t bij tem-
peraturen van $1000^\circ C$ en $1400^\circ C$. Het theoretisch verband
wordt in figuur 6 gegeven door de getrokken krommen. Ter
vergelijking zijn de experimentele waarden van φ voor de
preparaten nr 8, 9 en 13 en 14 uit tabel XV en nr 15, 16
en 17 uit tabel XVI, die de evenwichtsverdelingen het beste
benaderen daarin eveneens opgenomen. De overeenstemming
is goed.

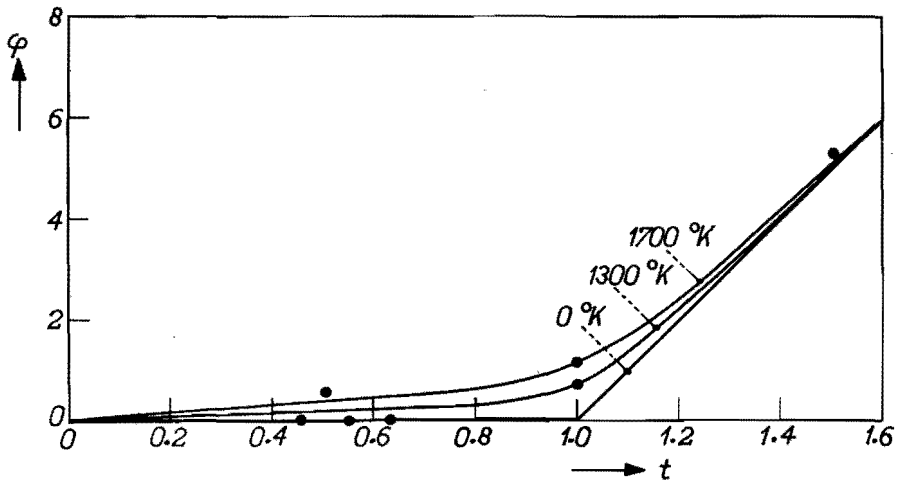


Fig. 6. De parameter φ voor evenwichtsverdelingen der kationen bij verschillende temperaturen als functie van t uit $Mn_tFe_{3-t}O_4$.

TABEL XIX

De gegevens uit de laatste fase van de berekeningen van structuren, bepaald met $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CrK}\alpha$. Steeds is: $\sigma_K = \pm 0,01$. Prep.nr. = preparaatnummer. Met de vermoedelijke waarde voor K uit de eerste verfijning werden de gegeven waarden gevonden voor R_e , de verhouding van de experimentele intensiteiten met $\text{FeK}\alpha$ en $\text{CrK}\alpha$; met de vermoedelijke structuur uit de eerste verfijning werden waarden gevonden voor R_b , de verhouding van de berekende intensiteiten voor de twee stralingen. Met R_e en R_b en met de statistische gewichten g voor de reflexen is het mogelijk de correcties ΔK en $\Delta \varphi$ in K en φ alsook de middelbare afwijkingen σ_K en σ_φ te berekenen volgens de formules uit 4.2.6. en 4.3.2.

Prep.nr.	hkl	R_e	R_b	g	
1	220	0,906	0,924	1,52	Vermoedelijke structuur (als resultaat van de eerste verfijning): $\text{Mn}_{0,13}\text{Fe}_{0,87}(\text{Mn}_{0,12}\text{Fe}_{1,87}\square_{0,01})\text{O}_4$
	311	0,940	0,928	1,45	
	222	0,786	0,816	0,33	Vermoedelijke waarde voor K: 1,227 (eveneens als resultaat van de eerste verfijning)
	400	0,993	0,973	1,75	
	422	0,931	0,908	0,79	Correcties: $\Delta K = 0,0018$ uit tweede verfijning met $\Delta \varphi = 0,009$ de gegeven waarden voor R_e , R_b en g.
	440	0,914	0,932	0,87	
	533	0,923	0,895	0,55	Mogelijke afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,07$.
622	0,789	0,820	0,74		
2a	220	0,923	0,907	1,59	Vermoedelijk: $\text{Mn}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}(\text{Mn}_{0,26}\text{Fe}_{1,73}\square_{0,01})\text{O}_4$
	311	0,908	0,916	1,42	
	222	0,827	0,792	0,40	K = 1,206
	400	0,953	0,972	1,67	
	422	0,863	0,887	0,75	Correcties: $\Delta K = 0,0001$ $\Delta \varphi = -0,013$
	440	0,937	0,921	0,85	
	533	0,864	0,876	0,57	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,06$
622	0,764	0,791	0,75		
2b	220	0,918	0,904	1,61	Vermoedelijk: $\text{Mn}_{0,22}\text{Fe}_{0,78}(\text{Mn}_{0,28}\text{Fe}_{1,71}\square_{0,01})\text{O}_4$
	311	0,905	0,916	1,43	
	222	0,756	0,796	0,43	K = 1,216
	400	0,991	0,975	1,61	
	422	0,860	0,883	0,78	Correcties: $\Delta K = -0,0005$ $\Delta \varphi = -0,006$
	440	0,928	0,921	0,84	
	533	0,859	0,875	0,55	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,06$
622	0,782	0,795	0,75		
3	220	0,845	0,868	1,58	Vermoedelijk: $\text{Mn}_{0,51}\text{Fe}_{0,49}(\text{Mn}_{0,23}\text{Fe}_{1,76}\square_{0,01})\text{O}_4$
	311	0,906	0,899	1,43	
	222	0,760	0,797	0,44	K = 1,218
	400	1,010	0,995	1,66	
	422	0,866	0,836	0,73	Correcties: $\Delta K = 0,0018$ $\Delta \varphi = 0,013$
	440	0,905	0,909	0,86	
	533	0,871	0,854	0,59	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,06$
622	0,773	0,795	0,71		

VERVOLG TABEL XIX

Prep.nr.	hkl	R _e	R _b	g	
4a	220	0,802	0,815	1,56	
	311	0,892	0,880	1,42	Vermoedelijk: $Mn_{0,86}Fe_{0,14}(Mn_{0,14}Fe_{1,86})O_4$
	222	0,793	0,815	0,42	
	400	1,049	1,028	1,67	K = 1,223
	422	0,791	0,772	0,77	Correcties: $\Delta K = 0,0019$
	440	0,874	0,894	0,85	$\Delta \varphi = 0,013$
	533	0,853	0,830	0,57	Afwijking: $\sigma_{\varphi} = \pm 0,06$
	622	0,791	0,815	0,74	
4b	220	0,841	0,815	1,58	
	311	0,867	0,800	1,46	Vermoedelijk: $Mn_{0,86}Fe_{0,14}(Mn_{0,14}Fe_{1,86})O_4$
	222	0,783	0,815	0,35	
	400	1,046	1,028	1,63	K = 1,221
	422	0,743	0,772	0,75	Correcties: $\Delta K = 0,0016$
	440	0,904	0,894	0,89	$\Delta \varphi = 0,009$
	533	0,813	0,830	0,55	Afwijking $\sigma_{\varphi} = \pm 0,06$
	622	0,799	0,815	0,79	
5	220	0,831	0,813	1,51	
	311	0,862	0,870	1,46	Vermoedelijk: $Mn_{0,88}Fe_{0,12}(Mn_{0,34}Fe_{1,64}O_{0,02})O_4$
	222	0,800	0,775	0,38	
	400	1,000	1,016	1,62	K = 1,219
	422	0,740	0,768	0,73	Correcties: $\Delta K = -0,0001$
	440	0,917	0,885	0,91	$\Delta \varphi = 0,007$
	533	0,793	0,816	0,54	Afwijking: $\sigma_{\varphi} = \pm 0,06$
	622	0,777	0,774	0,85	
6a	220	0,829	0,813	1,53	
	311	0,850	0,860	1,44	Vermoedelijk: $Mn_{0,88}Fe_{0,12}(Mn_{0,60}Fe_{1,39}O_{0,01})O_4$
	222	0,688	0,726	0,35	
	400	1,023	0,999	1,64	K = 1,225
	422	0,741	0,768	0,76	Correcties: $\Delta K = -0,0014$
	440	0,864	0,875	0,94	$\Delta \varphi = -0,001$
	533	0,774	0,799	0,58	Afwijking: $\sigma_{\varphi} = \pm 0,06$
	622	0,687	0,719	0,76	
6b	220	0,790	0,804	1,58	
	311	0,865	0,859	1,47	Vermoedelijk: $Mn_{0,82}Fe_{0,18}(Mn_{0,66}Fe_{1,33}O_{0,01})O_4$
	222	0,701	0,738	0,32	
	400	1,030	1,008	1,65	K = 1,224
	422	0,785	0,757	0,78	Correcties: $\Delta K = 0,0019$
	440	0,860	0,875	0,89	$\Delta \varphi = 0,019$
	533	0,818	0,797	0,52	Afwijking: $\sigma_{\varphi} = \pm 0,06$
	622	0,699	0,730	0,79	

VERVOLG TABEL XIX

Prep. nr.	hkl	R_e	R_b	g	
7a	220	0,904	0,920	1,63	Vermoedelijk: $Mn_{0,32}Fe_{0,67}(Mn_{0,17}Fe_{1,82}□_{0,01})O_4$
	311	0,924	0,918	1,41	
	222	0,814	0,774	0,39	$K = 1,222$
	400	0,936	0,958	1,62	Correcties: $\Delta K = -0,0003$
	422	0,928	0,904	0,77	$\Delta\varphi = -0,010$
	440	0,911	0,921	0,87	
	533	0,899	0,879	0,57	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,06$
	622	0,801	0,774	0,74	
7b	220	0,927	0,914	1,57	Vermoedelijk: $Mn_{0,29}Fe_{0,71}(Mn_{0,21}Fe_{1,82}□_{0,01})O_4$
	311	0,915	0,917	1,45	
	222	0,746	0,782	0,42	$K = 1,218$
	400	0,989	0,966	1,61	Correcties: $\Delta K = 0,0004$
	422	0,876	0,896	0,78	$\Delta\varphi = -0,015$
	440	0,914	0,921	0,85	
	533	0,854	0,878	0,55	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$
	622	0,772	0,782	0,77	
8a	220	0,952	0,936	1,58	Vermoedelijk: $Mn_{0,44}Fe_{0,56}(Mn_{0,06}Fe_{1,94})O_4$
	311	0,913	0,921	1,43	
	222	0,781	0,752	0,40	$K = 1,227$
	400	0,928	0,942	1,66	Correcties: $\Delta K = -0,0001$
	422	0,901	0,923	0,74	$\Delta\varphi = -0,014$
	440	0,932	0,921	0,86	
	533	0,867	0,883	0,57	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$
	622	0,776	0,754	0,76	
8b	220	0,957	0,936	1,56	Vermoedelijk: $Mn_{0,44}Fe_{0,56}(Mn_{0,06}Fe_{1,94})O_4$
	311	0,911	0,921	1,44	
	222	0,741	0,752	0,37	$K = 1,223$
	400	0,982	0,942	1,65	Correcties: $\Delta K = 0,0027$
	422	0,911	0,923	0,76	$\Delta\varphi = -0,003$
	440	0,907	0,921	0,87	
	533	0,858	0,883	0,56	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$
	622	0,743	0,754	0,79	
9a	220	0,806	0,825	1,55	Vermoedelijk: $Mn_{0,96}Fe_{0,04}(Mn_{0,52}Fe_{1,47}□_{0,01})O_4$
	311	0,873	0,862	1,47	
	222	0,668	0,710	0,35	$K = 1,219$
	400	1,001	0,987	1,72	
	422	0,801	0,783	0,76	Correcties: $\Delta K = 0,0007$
	440	0,867	0,875	0,86	$\Delta\varphi = 0,006$
	533	0,824	0,802	0,53	
	622	0,679	0,703	0,76	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$

VERVOLG TABEL XIX

Prep.nr.	hkl	R _e	R _b	g	
9b	220	0,810	0,826	1,62	Vermoedelijk: Mn _{0,97} Fe _{0,03} (Mn _{0,51} Fe _{1,48} [□] _{0,01})O ₄
	311	0,869	0,862	1,42	
	222	0,719	0,708	0,40	K = 1,220
	400	0,961	0,985	1,65	Correcties: ΔK = -0,0004
	422	0,808	0,783	0,73	Δφ = 0,009
	440	0,883	0,875	0,84	
	533	0,820	0,802	0,57	Afwijking: σ _φ = ± 0,05
	622	0,730	0,702	0,77	
10a	220	0,875	0,857	1,53	Vermoedelijk: Mn _{0,58} Fe _{0,42} (Mn _{0,44} Fe _{1,50} [□] _{0,06})O ₄
	311	0,884	0,886	1,44	
	222	0,776	0,757	0,41	K = 1,221
	400	0,985	0,987	1,72	Correcties: ΔK = 0,0027
	422	0,797	0,823	0,80	Δφ = 0,011
	440	0,915	0,896	0,86	
	533	0,851	0,834	0,56	Afwijking: σ _φ = ± 0,05
	622	0,736	0,754	0,68	
10b	220	0,878	0,864	1,55	Vermoedelijk: Mn _{0,63} Fe _{0,37} (Mn _{0,39} Fe _{1,55} [□] _{0,01})O ₄
	311	0,881	0,887	1,46	
	222	0,779	0,747	0,38	K = 1,224
	400	0,960	0,979	1,71	Correcties: ΔK = -0,0004
	422	0,814	0,832	0,76	Δφ = 0,004
	440	0,916	0,896	0,88	
	533	0,838	0,852	0,57	Afwijking: σ _φ = ± 0,05
	622	0,761	0,745	0,69	
11a	220	0,827	0,839	1,52	Vermoedelijk: Mn _{0,71} Fe _{0,29} (Mn _{0,33} Fe _{1,67})O ₄
	311	0,897	0,884	1,42	
	222	0,786	0,779	0,38	K = 1,220
	400	0,980	1,002	1,72	Correcties: ΔK = -0,0013
	422	0,812	0,802	0,73	Δφ = 0,008
	440	0,885	0,895	0,91	
	533	0,843	0,825	0,55	Afwijking: σ _φ = ± 0,05
	622	0,802	0,777	0,77	
11b	220	0,821	0,838	1,54	Vermoedelijk: Mn _{0,70} Fe _{0,30} (Mn _{0,34} Fe _{1,66})O ₄
	311	0,888	0,884	1,45	
	222	0,774	0,781	0,35	K = 1,223
	400	1,017	1,004	1,62	Correcties: ΔK = 0,0004
	422	0,821	0,800	0,75	Δφ = -0,001
	440	0,882	0,895	0,88	
	533	0,847	0,825	0,53	Afwijking: σ _φ = ± 0,04
	622	0,761	0,779	0,88	

VERVOLG TABEL XIX

prep.nr.	hkl	R_e	R_b	g	
12a	220	0,795	0,813	1,57	Vermoedelijk: $Mn_{0,88}Fe_{0,12}(Mn_{0,15}Fe_{1,84}\square_{0,01})O_4$
	311	0,886	0,878	1,43	
	222	0,839	0,812	0,37	K = 1,225
	400	1,014	1,028	1,65	Correcties: $\Delta K = -0,0003$
	422	0,788	0,768	0,76	$\Delta \varphi = -0,011$
	440	0,886	0,893	0,86	
	533	0,844	0,829	0,57	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,04$
	622	0,831	0,813	0,79	
12b	220	0,825	0,809	1,58	Vermoedelijk: $Mn_{0,85}Fe_{0,15}(Mn_{0,18}Fe_{1,81}\square_{0,01})O_4$
	311	0,873	0,877	1,44	
	222	0,846	0,818	0,36	K = 1,228
	400	1,011	1,033	1,64	Correcties: $\Delta K = -0,0006$
	422	0,743	0,762	0,77	$\Delta \varphi = 0,007$
	440	0,910	0,893	0,89	
	533	0,811	0,828	0,57	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$
	622	0,839	0,819	0,75	
13a	220	0,839	0,808	1,69	Vermoedelijk: $Mn_{0,86}Fe_{0,14}(Mn_{0,11}Fe_{1,88}\square_{0,01})O_4$
	311	0,870	0,881	1,46	
	222	0,790	0,821	0,35	K = 1,223
	400	1,048	1,030	1,69	Correcties: $\Delta K = 0,0006$
	422	0,750	0,772	0,73	$\Delta \varphi = 0,002$
	440	0,886	0,895	0,88	
	533	0,884	0,902	0,54	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,05$
	622	0,813	0,822	0,66	
14a	220	0,834	0,812	1,64	Vermoedelijk: $Mn_{0,89}Fe_{0,11}(Mn_{0,08}Fe_{1,91}\square_{0,01})O_4$
	311	0,875	0,882	1,42	
	222	0,832	0,815	0,38	K = 1,224
	400	1,016	1,025	1,63	Correcties: $\Delta K = -0,0007$
	422	0,759	0,778	0,75	$\Delta \varphi = 0,009$
	440	0,888	0,895	0,87	
	533	0,885	0,903	0,61	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,04$
	622	0,830	0,816	0,70	

TABEL XX

De gegevens uit de laatste fase der berekeningen, van structuren, bepaald met FeK α en CoK α
 Steeds is: $\sigma_K = \pm 0,01$. Prep.nr. = preparaatnummer

Prep.nr.	hkl	R_e	R_b	g	
13b	220	0,889	0,847	1,59	Vermoedelijk: $Mn_{0,85}Fe_{0,15}(Mn_{0,12}Fe_{1,87}O_{0,01})O_4$
	311	0,985	0,998	1,46	
	222	1,551	1,508	0,35	
	400	1,200	1,218	1,80	Correcties: $\Delta K = 0,0006$
	422	0,775	0,813	0,63	$\Delta \varphi = 0,005$
	440	1,053	1,032	0,87	
	533	0,972	0,996	0,60	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,03$
622	1,527	1,500	0,70		
14b	220	0,799	0,825	1,65	Vermoedelijk: $Mn_{0,92}Fe_{0,08}(Mn_{0,05}Fe_{1,94}O_{0,01})O_4$
	311	1,023	0,995	1,49	
	222	1,525	1,569	0,41	
	400	1,262	1,246	1,75	Correcties: $\Delta K = -0,0009$
	422	0,825	0,786	0,57	$\Delta \varphi = 0,007$
	440	1,023	1,032	0,85	
	533	1,023	0,992	0,63	Afwijking: $\sigma_\varphi = \pm 0,04$
622	1,499	1,556	0,65		

Bij de berekeningen nemen in de formules, zoals vermeld in 4.3., de gegevens, verkregen met CoK α , de plaats in van de gegevens, die bij de andere bepalingen met CrK α zijn verkregen.

L I T E R A T U U R

1. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, pag. 340. Uitg. N. F. M. Henry en K. Lonsdale.
2. R. K. Datta en R. Roy, *Nature*, 191 169 (1961).
D. J. Epstein en B. Franckiewicz, *J. Appl. Phys.*, 29 376-377 (1958).
H. Schmalzried, *Z. physik. Chem.*, 28 203-219 (1961).
3. H. Jagodzinski en H. Saalfeld, *Z. Krist.*, 110 197-218 (1958).
4. J. Hornstra, *Phys. Chem. Solids*, 15 311-323 (1960).
5. W. L. Roth, *Acta Cryst.*, 13 140-149 (1960).
6. E. W. Gorter, *Philips Res. Repts.*, 9 295-320 (1954).
7. H. A. Alperin en S. Pickart, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, 5 458 (1960).
8. C. J. M. Rooymans, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 11 78-79 (1959).
9. E. J. W. Verwey en P. W. Haayman, *Physica*, 8 979-987 (1941).
10. P. B. Braun, *Nature*, 170 1123 (1952).
11. A. L. Mackay, *Reactivity of Solids*, J. H. de Boer Uitg., 1961, pag. 571-583.
12. H. Flood en D. G. Hill, *Z. Elektrochem.*, 61 18-24 (1957).
13. L. S. Darken en R. W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 798 (1946).
14. F. C. Romein, *Philips Res. Repts.*, 8 304-320 (1953).
15. J. M. Hastings en L. M. Corliss, *Phys. Rev.*, 104 328-331 (1956).
16. H. A. Alperin, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B III, 57 (1962).
17. Yu. Z. Nozik en J. J. Yamzin, *Sov. Phys. -Crystallography*, 6 744-745 (1962).
J. J. Yamzin, N. V. Belov en Yu. Z. Nozik, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Suppl. B III, 55-57 (1962).
18. A. J. Freeman en R. E. Watson, *J. Appl. Phys.*, 31 374S-375S (1960).
R. E. Watson en A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, 120 1134-1141 (1960).
19. R. Nathans, S. J. Pickart, S. E. Harrison en Kriessmann, *Proc. IEE (London)*, B104, Suppl. No 5, 217-220 (1957).
20. J. Woyci en V. Hicks, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, 5 458 (1960).
21. S. J. Pickart en R. Nathans, *Phys. Rev.*, 116 317-322 (1959).

22. Yu. Ya. Konakhovich en Yu. G. Saksonov, *Sov. Phys. - Crystallography*, 8 18-22 (1963).
23. J. B. Goodenough en A. L. Loeb, *Phys. Rev.*, 98 391-408 (1955).
24. J. D. Dunitz en L. E. Orgel, *Phys. Chem. Solids*, 3 20-29 en 318-323 (1957).
D. S. McClure, *Phys. Chem. Solids*, 3 311-317 (1957).
25. A. Miller, *J. Appl. Phys.*, 31 261S-262S (1960).
26. A. Miller, *J. Appl. Phys.*, 30 24S-25S (1959).
27. M. von Ardenne, *Tabellen der Elektronenphysik. Ionenphysik und Übermikroskopie*, Bnd. I, pag. 479-482 (1956).
Landolt-Bornstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, I. Band: Atom- und Molekularphysik, I. Teil, Atome und Ione, pag. 211.
N. A. Lange en G. M. Forker, *Handbook of Chemistry*, 10de uitgave, 1961, pag.
28. J. H. van Santen, *Philips Res. Repts.*, 5 282 (1950).
29. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 102 1008-1013 (1956).
30. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 117 1442-1451 (1960).
J. Appl. Phys., 31 359S-361S (1960).
31. G. H. Jonker, *Proc. Intern. Conf. Semiconductor Physics*, Prague 1960, pag. 864, *Acad. Press.*, N. Y., 1961.
32. G. Blasse, *Philips Res. Repts.*, 18 383 (1963).
33. E. Rottig, *IUPAP Solid State Physics*, *Proc. Intern. Conf.*, Brussel 1958, Vol. 3, pag. 8-49.
F. H. S. Vermaas en E. R. Schmidt, *Beitr. Min. Petrogr.*, 6 219-232 (1959).
34. E. J. W. Verwey en E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, 15 174-180 (1947).
35. L. Cervinka, *Phys. Chem. Solids*, 20 167-168 (1961).
Czech. J. Phys., 12 490-492 (1962).
36. S. R. Butler en W. R. Buessem, *Phys. Chem. Solids*, 23 1661-1669 (1962).
37. K. M. Merz, *J. Appl. Phys.*, 31 147-154 (1961).
38. B. Mason, *Am. Mineral.*, 32 426-441 (1947).
39. H. F. McMurdie, E. Sullivan en F. A. Maur, *J. Res. NBS*, 45 35 (1950).
40. G. J. Finch, A. P. B. Sinha en K. P. Sinha, *Proc. Roy. Soc. (London)* A242 28 (1957).
41. P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev.*, 116 32-45 (1959).
42. K. Satomi, *J. Phys. Soc. Japan*, 16 258 (1961).
- 42a. M. O'Keeffe, *Phys. Chem. Solids*, 21 172-178 (1961).
43. Z. Funatogawa, N. Miyata en S. Usani, *J. Phys. Soc. Japan*, 14 854 (1959).
N. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan*, 16 206-208 (1961).
44. F. K. Lotgering, *Phys. Chem. Solids*, 25 95-104 (1964).

45. K. Zaveta, Czech. J. Phys., 9 748-749 (1959).
J. Broz., S. Krupicka en K. Zaveta, Czech. J. Phys., 9 481-487 (1959).
46. S. Krupicka en K. Zaveta, Czech. J. Phys., 9 324-331 (1959).
47. D. F. Gibbons, J. Appl. Phys., 28 810 (1957).
48. L. Neel, Ann. Phys., 3 147 (1948).
49. Y. Yafet en C. Kittel, Phys. Rev., 87 290 (1952).
- 49a. T. A. Kaplan, Phys. Rev., 116 888-9 (1959).
50. T. Riste en L. Tenzer, Phys. Chem. Solids, 19 117-123 (1961).
51. R. Pauthenet, Compt. rend., 230 1842 (1950).
52. A. H. Eschenfelder, J. Appl. Phys., 29 378-380 (1958).
53. C. Guillaud, J. Phys. Radium, 12 239-248 (1951).
54. S. E. Harrison, C. J. Kriessmann en S. R. Pollack, Phys. Rev., 110 844-849 (1958).
55. S. R. Butler, en W. R. Buessem, J. Appl. Phys., 34 1754-1757 (1963).
56. F. W. Harrison, W. P. Osmond en R. W. Teale, Phys. Rev., 106 865-866 (1956).
57. T. R. McGuire en F. S. Ferebee, J. Appl. Phys., 34 1821-1823 (1963).
58. J. S. Jacobs, J. Appl. Phys., 31 363S (1960).
59. V. L. Moruzzi, J. Appl. Phys., 32 59S (1961).
- 59a. S. Geller, Phys. Chem. Solids, 16 21-29 (1960).
- 59b. Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Japan, 17 1877 (1962).
- 59c. A. N. Men' en G. I. Chufarov, Ukr. Fiz. Zh., 8 344-347 (1963).
60. M. A. Gilileo en D. W. Mitchell, J. Appl. Phys., 30 20S (1959).
61. K. A. Wickersheim, J. Appl. Phys., 32 205S-212S (1961).
62. A. M. Clogston, J. Appl. Phys., 31 198S-205S (1960).
63. K. A. Wickersheim en R. A. Lefever, J. Chem. Phys., 36 844-850 (1962).
64. R. C. Sherwood, J. P. Remeika en H. J. Williams, J. Appl. Phys., 30 217-225 (1959).
65. F. Vratny en J. J. Kokalás, Appl. Spectroscopy, 16 176-185 (1962).
66. A. N. Men' en V. E. Naish, Sov. Phys. -Solid State, 4 2578-2580 (1963).
67. D. Reinen en O. Schmitz-Dumoht, Z. anorg. allgem. Chem., 312 121-134 (1961).
68. F. A. Miller en C. H. Wilkins, Anal. Chem., 24 1253-1294 (1952).
M. Al-Kayssi, Talanta, 9 667 (1962).
69. F. Dachille en R. Roy, Z. Krist., 111 462-467 (1959).
70. P. Tartre en J. Preudhomme, Spectrochim. Acta, 18 467-483 (1962).
Acta Cryst., 16 227 (1963).

71. R. D. Waldron, *Phys. Rev.*, 99 1727-1735 (1955).
72. A. Mitsuishi, H. Yoshinaga en S. Fujita, *J. Phys. Soc. Japan*, 13 1236 (1958).
73. S. Hafner, *Z. Krist.*, 115 331-358 (1961).
74. S. Dasgupta en A. P. B. Sinha, *Trans. Faraday Soc.*, 53 909-913 (1957).
- 74a. F. Waldner, *Helv. Phys. Acta*, 35 756-764 (1962).
75. W. H. Kelly e. a. *Phys. Rev.*, 124 80 (1961).
S. Owaga e. a., *J. Phys. Soc. Japan*, 17 1671 (1962).
T. Mizoguchi en M. Tanaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1301-1306 (1963).
G. Shirane, D. E. Cox en S. L. Ruby, *Phys. Rev.*, 125 1158-1165 (1962).
H. Yasouka e. a. *J. Phys. Soc. Japan*, 17 1071 (1962).
Le Dang Khoi e. a., *Compt. rend.*, 255 1211 (1962).
H. Abe e. a., *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1400-1406 (1963).
E. L. Boyd, V. L. Moruzzi, en J. S. Smart, *J. Appl. Phys.*, 34 3049-3054 (1963).
76. M. Tanaka en T. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1091 (1963).
A. J. Heeger en S. K. Groshi, *J. Appl. Phys.*, 34 1034-1035 (1963).
E. L. Boyd e. a., *J. Appl. Phys.*, 33 2484 (1962).
A. Ito e. a., *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1465-1473 (1963).
H. Yasuoka e. a., *J. Phys. Soc. Japan*, 18 1554-1555 (1963).
77. K. S. Irani, A. P. B. Sinha en A. B. Biswas, *Phys. Chem. Solids*, 23 711-727 (1962).
I. Aoki, *J. Phys. Soc. Japan*, 17 53-61 (1962).
78. J. Kanamori, *J. Appl. Phys.*, 31 14S-23S (1960).
79. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott en N. Menyuk, *Phys. Rev.*, 124 373 (1961).
80. L. S. Dent-Glasser, F. P. Glasser en H. F. W. Taylor, *Quart. Rev.*, 16 343 (1962).
81. K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer Verlag, Berlijn, 1955, pag. 582-600.
82. A. Bergstein, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25 1715-1720 (1960).
G. F. Jefferson, *Diss. Abstr.*, 20 1817 (1959).
H. Schmalried, *Z. physik. Chem.*, 33 111-128 (1962).
83. S. Yamamori, *Mitsubiski Denki Lab. Repts.*, 3 507 (1962).
84. B. Philips en A. Muan, *J. Phys. Chem.*, 64 1451-1453 (1960).
85. A. E. Paladino, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 183-191 (1960).
R. L. Mozzi en A. E. Paladino, *J. Phys. Chem.*, 39 435 (1963).
- 85a. W. Jager, A. Rahmel en R. Korn, *Arch. Eisenhüttenw.*, 34 291-295 (1963).
- 85b. A. Bergstein, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28 2381-2386 (1963).

- 85c. A. Bergstein, en L. Cervinka, Czech. J. Phys., 11 584-594 (1961).
86. R. E. Carter, J. Am. Ceram. Soc., 43 448-452 (1960).
87. B. D. Averbukhe a., Russ. J. Phys. Chem., 6 1320-1322 (1962).
- K. G. Khomyakov e. a., Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, 16 52-59 (1961).
- G. P. Popov e. a., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148 357-360 (1963).
- G. P. Popov e. a., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 141 877 (1961).
- G. P. Popov e. a., Zhur. Fiz. Khim., 37 586 (1963).
- N. M. Stafeeva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 151 347-349 (1963).
- W. C. Hahn en A. Muan, Am. J. Sci., 258 66-78 (1960).
- 87a. T. Isihara en A. Kigoshi, Sendai Japan, Tohoko Univ. Sci. Reports of the Research Institute, Sec. A5 172-178 (1953).
- V. G. Vlasov, Trudy Ural. Politekh. Inst., 49 145-158 (1954).
88. J. Smiltens, J. Chem. Phys., 20 990 (1952).
89. G. Economos, J. Am. Ceram. Soc., 38 241-244 (1955).
90. M. W. Shafer, IBM J. Research Dev., 2 193-199 (1958).
91. W. R. Buessem en S. R. Butler, J. Am. Ceram. Soc., 46 442-446 (1963).
92. K. Egger en W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 45 2042-2057 (1962).
93. A. Krause, Z. anorg. allg. Chem., 320 267-269 (1963).
94. R. A. Laudise, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 3, pag. 1-48, Uitg. F. A. Cotton, 1962.
95. W. J. Scheele en V. D. Deetscreek, J. Appl. Phys., 32 235S-236S (1961).
96. J. Vavra, Coll. Czech. Chem. Comm., 27 1018 (1962).
97. G. Gattow, Batterien, 16 322-327 (1962).
98. A. Nørlund e. a., Acta Chem. Scand., 17 845 (1963).
99. W. O. Milligan, Y. Tamai en J. T. Richardson, J. Appl. Phys., 34 2093 (1963).
100. E. Deltombe en M. Pourbaix, Proc. 6th Meeting CITCE, Poitiers 1954, pag. 118.
- A. M. Moussard e. a., Proc. 6th Meeting CITCE, Poitiers 1954, pag. 190.
101. R. Schrader, J. prakt. Chem., 5 282-287 (1963).
102. C. Frondel, Am. Min., 38 761 (1953).
- A. D. Wadsley, Am. Min., 40 349 (1955).
103. Normblad V3104.
104. J. M. Lingane en R. Karplus, Ind. Eng. Chem., 18 191 (1946).
105. W. Fischer, Z. Chem., 1 354-361 (1961).

- P. Kleinert, Abh. Deutschen Akad. Wiss. Berlin, 1961, nr. 3, pag. 18-21.
- A. K. Babko, K. E. Kleyner en L. V. Markova, Zavodskaja Lab., 22 640 (1956).
- E. Eberius en W. Kowalski, Z. Erzbergbau Metalhüttenw., 7 229-234 (1954).
- H. L. Macdonell, R. J. Prosmann en J. P. Williams, Anal. Chem., 35 579 (1963).
- R. N. Clayton en T. K. Mayeda, Geochim. Cosmichim. Acta, 27 43-52 (1963).
106. E. W. Gorter, Philips Res. Repts., 9 341 (1954).
107. I. M. Kolthoff en E. B. Sandell, Quantitative Inorganic Analysis, 2de uitgave, 1951, pag. 565, M. J. Katze, R. C. Clarke en W. F. Nye, Anal. Chem., 28 507-508 (1956).
108. D. A. Pantony en A. Siddiqi, Talanta, 9 811-821 (1962).
- 108a. B. Franck e. a., Angew. Chem., 75 949 (1963).
109. R. Pribil en J. Cihalik, Coll. Czech. Chem. Comm., 20 562 (1955).
110. H. Nagato, Japan Analyst, 10 985-998 (1961).
Rev. Electr. Comm. Lab., 9 300-308 (1961).
111. H. Nagato, Bunseki Kagaku, 11 1291-1299 (1962).
112. Volgens sect. 3.2.2.b wordt deze organische onzuiverheid niet aangetast door HClO_4 . Vergelijk: C. O. Ingamels, Talanta, 4 286 (1960).
113. S. Krupicka, J. Phys. Soc. Japan, 17 Suppl. B 1, 304-308 (1962).
114. W. van Gool, Proc. Koninklijk. Nederland. Akad. Wetenschap., B66 311 en 320 (1963).
115. B. S. Gourary en A. E. Fein, J. Appl. Phys., 33 Suppl. No. 1, 331-339 (1962).
T. G. Castner en W. Känzig, Phys. Chem. Solids, 3 178 (1957).
- K. H. Benneman, Phys. Rev., 130 1757 (1963).
- T. Inui, S. Harasawa en Y. Obata, J. Phys. Soc. Japan, 11 612 (1956).
116. E. E. Vainsteine e. a., Fiz. Tverdogo Tela, 5 2935 (1963).
117. E. W. Gorter, Proc. IRE, 43 1955 (1955). Zie ook ref. 15.
118. L. P. Skolnick, S. Kondo en L. R. Lavine, J. Appl. Phys., 29 198-203 (1958).
119. J. M. Bijvoet, Proc. Koninklijk. Nederland. Akad. Wetenschap., B52 313 (1949).
120. S. Caticha-Ellis, Acta Cryst., 15 863 (1962).
121. E. J. W. Verwey en M. G. van Bruggen, Z. Krist., 92 136-138 (1935).
122. V. Montoro, Gazz. Chim. Ital., 68 728-733 (1938).

123. B. Mason, Geol. ForenForhandl., 65 95-108 en 263-272 (1943).
124. H. F. McMurdie en E. Golovato, J. Res. NBS, 41 589 (1948).
125. H. J. van Hook en M. L. Keith, Am. Min., 43 69-83 (1958).
126. K. S. Irani, A. P. B. Sinha en A. B. Biswas, Phys. Chem. Solids, 23 711 (1962).
127. F. Bertaut, Compt. rend., 230-215 (1950).
128. F. Bertaut, J. phys. radium., 12 252-255 (1951).
129. A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana en A. B. Biswas, Acta Cryst., 10 439 (1957).
H. Schmalried, Z. physik. Chem. Neue Folge, 28 203-219 (1961).
H. Ohnishi en T. Teranishi, J. Phys. Soc. Japan, 16 35-43 (1961).
J. Aoki, J. Phys. Soc. Japan, 17 53-61 (1962).
L. Kertesz en G. Menczel, Magy. Fiz. Folyoirat., 23 451 (1962).
R. K. Datta, Diss. Abstr., 23 253-254 (1962-3).
P. K. Baltzer en J. G. White, J. Appl. Phys., 29 445-447 (1958). Zie ook ref. 126.
130. H. Ohnishi en T. Teranishi, J. Phys. Soc. Japan, 16 35-43 (1961).
H. Schmalried, Z. physik. Chem. Neue Folge, 31 184-197 (1962).
131. A. J. Zaslavakii, Z. V. Karachentseva en A. J. Zharinova, Sov. Phys. -Crystallography, 7 680-685 (1963).
132. V. N. Bogoslovskii en A. A. Shchepetkin, Fiz. metal. metalloved., 10, 1, 24-28 (1960).
133. C. Bokhoven, J. C. Schoone en J. M. Bijvoet, Acta Cryst., 4 275 (1951).
134. R. Pepinsky, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 42 286 (1956).
- 134a. J. B. Hess, Acta Cryst., 4 209 (1951).
135. J. A. Ibers, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, The Kynoch Press. Birmingham, pag. 202 en 210. Uitg. C. H. MacGillavry en G. D. Rieck.
136. P. R. Chipman en L. D. Jennings, Phys. Rev., 132 728-734 (1963).
137. C. H. Dauben en D. H. Templeton, Acta Cryst., 8 841 (1955).
138. M. J. Cooper, Acta Cryst., 16 1067-1068 (1963).
139. R. B. Roof, Acta Cryst., 15 1044 (1962).
R. Uno, J. Phys. Soc. Japan, 18 739 (1963).
M. Kuriyama en S. Hosoya, J. Phys. Soc. Japan, 18 1315-1319 (1963).
R. Hosemann en D. Bialas, Intern. Union Cryst. -Sixth Intern. Congress, Roma, 1963 § 1.13.

- S. Miyake e. a., Intern. Union Cryst. -Sixth Intern. Congress, Roma, 1963, §14.23.
140. International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, pag.518. Uitg. N. F. M. Henry en K. Lonsdale.
141. R. Uno, J. Phys. Soc. Japan, 18 739 (1963).
142. M. Kuriyama en S. Hosoya, J. Phys. Soc. Japan, 18 1315-1319 (1963).
143. R. Uno, J. Phys. Soc. Japan, 18 1686 (1963).
144. G. E. Bacon en F. F. Roberts, Acta Cryst., 6 57 (1953).
145. L. M. Corliss, J. M. Hastings en F. G. Brockman, Phys. Rev., 90 1013 (1953).
- 145a. W. L. Roth, Acta Cryst., 13 140-149 (1960).
146. F. K. Lotgering, Mondelinge mededeling. Zie ook 149.
147. S. R. Butler, Univ. Microfilms, L. C. Card No Mic. 60-2148.
148. A. N. Men', Fiz. Tverdogo Tela, 3 1101-1104 en 1054-1060 (1961).
Fiz. Tverdogo Tela, 4 14-21 en 889-895 (1962).
Phys. Met. Metallography, 13 [6] 7-16 (1962).
Phys. Met. Metallography, 15 [2] 161-165 (1963).
Russ. J. Phys. Chem., 6 1255-1257 (1962).
Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 25 1396-1399 (1962).
H. B. Callen, S. E. Harrison en C. J. Kriessmann, Phys. Rev., 103 851-865 (1956).
H. Schmalzried, Z. physik. Chem. Neue Folge, 31 184-197 (1962).
149. M. Lensen, Ann. chim. (France) 4 916 (1959).

LIJST VAN SYMBOLEN

In deze lijst zijn alleen opgenomen de herhaaldelijk terugkerende, ter plaatse niet steeds gedefinieerde symbolen.

- A het reële deel van de fase-factor in de bijdragen tot de theoretische structuurfactor F; indices q, o en u gelden voor tetraeder-, octaeder- resp. zuurstofionen.
- iB het imaginaire deel van de fase-factor in de bijdragen tot de theoretische structuurfactor F; indices q, o en u gelden voor tetraeder-, octaeder- resp. zuurstofionen.
- $\left. \begin{matrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \end{matrix} \right\}$ zijn gedefinieerd door de formule: $Mn_{\alpha}^{2+} Mn_{\beta}^{3+} Fe_{\delta}^{2+} Fe_{\epsilon}^{3+} O_{4+\gamma}^{2-}$ en door de relaties $\alpha+\beta=t$ en $\delta+\epsilon=3-t$.
- E de verandering in de vrije enthalpie per gmol omzetting bij de reactie: $Mn^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Fe^{2+}$.
- f de verstrooiingsfactor; de indices q, o en u hebben betrekking op tetraeder-, octaeder- resp. zuurstofionen.
- f^o de term in de verstrooiingsfactor f, die afgeleid wordt uit de theoretische electronendichtheid.
- f' het reële deel in de correctie voor de anomale dispersie op de verstrooiingsfactor f.
- if'' het imaginaire deel in de correctie voor de anomale dispersie op de verstrooiingsfactor f;
- F de theoretische structuurfactor voor een reflex.
- F^e de experimentele structuurfactor
- FA het reële deel van de theoretische structuurfactor
- iFB het imaginaire deel van de theoretische structuurfactor gedefinieerd door de formule: $Mn_{1-\varphi} Fe_{1-t+\varphi} (Mn_{\varphi} Fe_{2-\varphi}) O_4$. De ionen tussen haakjes bezetten octaëders, de andere tetraëders.
- g het statistisch gewicht van een reflex.
- I de ongecorrigeerde waargenomen intensiteit van een reflex.
- I^w de waargenomen intensiteit, gecorrigeerd voor de continue en discontinue factoren.
- K de evenredigheidsconstante tussen de ongecorrigeerde experimentele en tussen de daarvoor berekende theoretische verhouding van de intensiteit van een reflex met FeK α tot die met CrK α (soms is CoK α i.p.v. CrK α gebruikt).
- LP de Lorentz- en polarisatiefactor.
- A is $R_e - R_b$

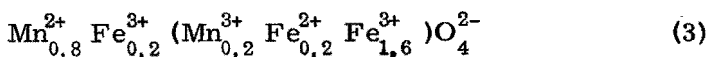
- λ de golflengte van electromagnetische straling.
- m de procentuele fout in R_e
- M de magnetisatie per gmol product bij een bepaalde temperatuur.
- μ het magnetisch moment per moleculaire eenheid in Bohr-magnetonen.
- p het aantal gaeq Mn^{3+} min het aantal gaeq Fe^{2+} per 100 g mengoxyde.
- p_{O_2} de zuurstof-druk in atm.
- q_j de j -de parameter bij de methode der kleinste kwadrateen.
- r de evenredigheidsconstante uit de formule: $F^e = r (I^w)^{\frac{1}{2}}$.
- R de "betrouwbaarheid" van een bepaalde structuur.
- R_b het kwadraat van de theoretische structuurfactor voor $FeK\alpha$ gedeeld door dat voor $CrK\alpha$ (of $CoK\alpha$) van een reflex.
- R_e de experimentele intensiteit met $FeK\alpha$ gedeeld door die met $CrK\alpha$ (beide gecorrigeerd voor de Lorentzen polarisatiefactor) en gedeeld door K .
- σ_q de middelbare afwijking in de grootheid q .
- t is gedefinieerd door de formule: $Mn_t Fe_{3-t} O_{4+\gamma}$.
- T is de absolute temperatuur.
- u de zuurstofparameter in de spinelstructuur.
- $(u^2)^{\frac{1}{2}}$ de middelbare uitwijking van een thermisch vibrerend roosterdeeltje.
- v het percentage Mn^{2+} .
- v_{exp} het ongecorrigeerde percentage Mn^{2+} .
- w het aantal gmol $Fe + Mn$ per 100 g ferriet, gedeeld door drie.
- x het percentage mangaan.
- y het percentage ijzer.
- z het percentage zuurstof.

S A M E N V A T T I N G

De structuur van stoffen $Mn_t Fe_{3-t} O_{4+\gamma}$ is reeds enkele jaren geleden bepaald door neutronendiffractie. In 1956 vonden Hastings en Corliss voor de structuur van mangaanferriet: $Mn_{0,8} Fe_{0,2} (Mn_{0,2} Fe_{1,8}) O_4$. De kationen tussen haakjes bezetten octaeders, de andere tetraeders. De plaats van de kationen houdt vermoedelijk verband met de waardigheid ervan. In hoofdstuk I nu is een overzicht gegeven van de fysische eigenschappen, die over dit verband aanwijzingen geven of kunnen geven.

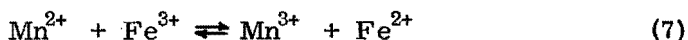
De voorkeur voor tetraeders of octaeders van de kationen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} en Fe^{3+} , die naast elkaar aanwezig kunnen zijn, wordt afgeleid uit de mogelijkheden tot het aangaan van covalente bindingen, die deze ionen volgens de theorie van Goodenough en Loeb bezitten in tetraedrische dan wel octaëdrische omringing van zuurstofionen. De volgorde van voorkeur voor octaeders is dan:

$Mn^{2+} < Fe^{3+} < Fe^{2+} < Mn^{3+}$. Hieruit wordt de anomale kationenverdeling van mangaanferriet meestal verklaard door de volgende waardigheidsverdeling:

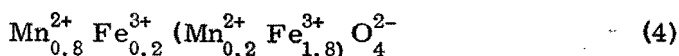


Maar deze formule geldt slechts voor temperaturen boven $1000^\circ C$, want daarbij heeft zich deze kationenverdeling bij de bereiding van het product ingesteld.

De elektrische geleidbaarheid van stoffen $Mn_t Fe_{3-t} O_4$ van 200 tot $600^\circ K$ is volgens Lotgering slechts in overeenstemming met de aanname, dat het evenwicht



tussen kationen in octaeders in dit temperatuurgebied ver naar links ligt. De verandering van de vrije enthalpie bedraagt 6,9 kcal/mol. Bij $0^\circ K$ zou de waardigheidsverdeling in mangaanferriet dan ook door de formule



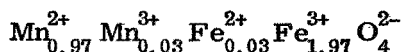
voorgesteld moet worden.

De door Miller voorgestelde temperatuurafhankelijkheid der waardigheidsverdeling is juist omgekeerd: formule (3) en

(4) zouden gelden bij lage resp. hoge temperatuur. Tot nu toe vormde zijn model de beste verklaring voor het experimentele magnetisch moment van mangaanferriet bij 0°K, maar het is onverenigbaar met de geringe elektrische geleidbaarheid van mangaanferriet bij lage temperatuur. In hoofdstuk I is echter een kwalitatieve verklaring gegeven aan de hand van de waardigheidsverdeling uit formule (4). Ook is daar aan andere fysische eigenschappen of structurele gegevens, die gebruikt zijn om het model van Miller te bevestigen, een andere uitleg gegeven. De entropie en de energiebijdrage van de elastische vervorming rond octaedrische mangani-ionen pleiten tegen het model van Miller.

Aanwijzingen voor het bestaan van ferro-ionen van $t=1$ tot voorbij $t=1,5$ bij temperaturen rond 1000°C worden in hoofdstuk II gevonden in de variatie van de zuurstofdruk met de temperatuur en met de parameter t uit $Mn_tFe_{3-t}O_4$. De gegevens over deze variatie uit de literatuur zijn met eigen ervaringen aangevuld.

In hoofdstuk III is een methode gegeven om bij 240°C de waardigheidsverdeling in $Mn_tFe_{3-t}O_4$ chemisch te bepalen, zoals deze is aan het oppervlak der kristallen. Verschilt de verdeling der waardigheden daar weinig met die in het binnenste der kristallen, dan toont de bepaling aan, dat bij die temperatuur het evenwicht uit formule (7) nog ver naar links ligt. Voor mangaanferriet is de gevonden waardigheidsverdeling:



De mogelijke afwijking in de verhoudingsgetallen der kationen uit deze formule is $\pm 0,025$. De verhoudingsgetallen voor Mn^{3+} en Fe^{2+} , naast elkaar in $MnFe_2O_4$ aanwezig, nemen toe met stijgend verhoudingsgetal φ voor octaedrisch mangaan. De hier gegeven formule wordt gevonden voor $\varphi = 0,12$. Hiermee is ook het verband tussen plaats en waardigheid voor mangaan-ionen bewezen.

Ook zijn metingen van de elektrische geleidbaarheid verricht aan enkele producten $MnFe_2O_4$, $Mn_{1,08}Fe_{1,92}O_4$ en $Mn_{1,15}Fe_{1,85}O_4$ van 500 tot 1400°K. Onder de aanname, dat ook in dit temperatuurgebied de theorie van Lotgering geldig is, wordt uit de metingen afgeleid, dat de verandering van de vrije enthalpie voor de reactie uit (7) boven 800°K regelmatig afneemt en bij ongeveer 1400°K gelijk is geworden aan de energie van een thermisch vibrerend deeltje in één richting. Het afnemen van deze energie bij hoge temperatuur is in overeenstemming met de verwachtingen

over de energiebijdrage door elastische vervorming rond octaedrische mangaan-ionen.

In hoofdstuk IV wordt besproken, hoe de plaats van de kationen door Röntgendiffractie bepaald kan worden. Practisch dezelfde nauwkeurigheid in φ uit de formule $Mn_{1-\varphi}Fe_{1+\varphi}(Mn_{\varphi}Fe_{2-\varphi})O_4$ wordt verkregen als met de neutronendiffractie $\sigma_{\varphi} = \pm 0,03$. De toegepaste methode is die van Skolnick. Bij een aantal producten met kationvacatures of ingebouwde H^+ -ionen is de methode van Bertaut gevolgd om de plaats daarvan te bepalen.

De verandering in φ met de verhittingstijden der oxydemengsels is bij ca. $1100^{\circ}C$ bepaald voor $t=0,5, 1,0$ en $1,5$. Voor $t=1,0$ en $1,5$ met practisch gelijke roosterconstante is het evenwicht na 10 uur bereikt; voor $t=0,5$ met kleinere roosterconstante verandert φ pas na 40 uur verhitten practisch niet meer. De kationentegendiffusie duurt dus veel langer dan de vereniging van de zuurstofmatrices van mangaan- en ijzeroxyde, die bij $1100^{\circ}C$ niet meer dan 2 à 3 uur in beslag neemt.

Voor producten met $t=0,97$, bereid door ongeveer 40 uur verhitten bij 1400° en $1000^{\circ}C$, worden de verdelingen $Mn_{0,85}Fe_{0,15}(Mn_{0,12}Fe_{1,88})O_4$ resp. $Mn_{0,90}Fe_{0,10}(Mn_{0,07}Fe_{1,93})O_4$ gevonden. Dit wijst in de richting van een temperatuurafhankelijkheid in de evenwichtsverdeling der kationen, maar de mogelijke afwijking in φ staat deze interpretatie juist niet toe.

De experimentele variatie van het magnetisch moment van $MnFe_2O_4$ volgens betrouwbare literatuuropgaven met de kationenverdeling is in overeenstemming met de kwalitatieve beschouwingen uit hoofdstuk I; er is een aanzienlijk verschil met de theorie van Harrison volgens het model van Miller.

Tenslotte zijn de evenwichtsverdelingen in $Mn_tFe_{3-t}O_4$ en hun vermoedelijke temperatuurafhankelijkheid boven $1000^{\circ}C$ verklaarbaar gebleken door aan te nemen, dat tetraedrisch mangaan daarbij tweewaardig en octaedrisch mangaan drie-waardig is en dat Fe^{2+} en Fe^{3+} statistisch over de overblijvende octaeders en tetraeders zijn verdeeld. Het evenwicht

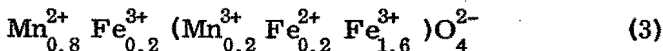


dat zich volgens Lotgering van 200° tot $600^{\circ}K$ alleen tussen kationen in octaeders instelt, zou zijn invloed boven $1200^{\circ}K$ dus ook over de kationen in tetraeders uitstrekken. De verandering in de vrije energie, voor deze uitwisselingsreactie zou ongeveer 15 kcal/mol bedragen.

SUMMARY

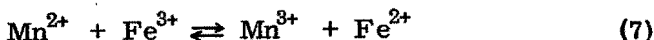
The structure of compounds $Mn_tFe_{3-t}O_{4+\gamma}$ was determined a few years ago by neutron diffraction. In 1956 Hastings and Corliss found for the structure of manganese ferrite: $Mn_{0.8}Fe_{0.2}(Mn_{0.2}Fe_{1.8})O_4$. The cations enclosed in brackets occupy octahedra, the other cations tetrahedra. The distribution of cations is supposed to be connected with their valencies. Chapter I describes the physical properties which can give information about this connection.

The preference for tetrahedra or octahedra of the cations Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} and Fe^{3+} , which can exist simultaneously, is derived from the possibilities of these cations to form covalent bonds in tetrahedra or octahedra according to the theory of Goodenough and Loeb. The order of preference for octahedra thus found is: $Mn^{2+} < Fe^{3+} < Fe^{2+} < Mn^{3+}$. From this, one can explain the anomalous cation distribution in manganese ferrite by the following distribution of valencies:

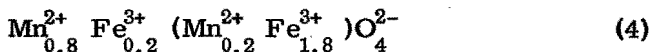


but this formula is only valid for temperatures above $1000^\circ C$, because the cation distribution is formed at these temperatures.

According to Lotgering the electric conductivity of compounds $Mn_tFe_{3-t}O_4$ from 200 to $600^\circ K$ agrees only with the supposition that the equilibrium



among cations in octahedra lies well to the left in this temperature region. The change in free energy of reaction (7) is $6,9 \text{ kcal/mol}^{-1}$. At $0^\circ K$ the distribution of valencies in manganese ferrite would be described by the formula

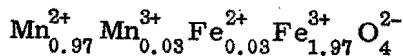


Miller in 1959 suggested the contrary temperature dependence of the valence distribution, according to which suggestion formulas (3) and (4) would be valid at low and high temperatures respectively. Until now his model formed the best explanation of the experimental magnetic moment of manganese ferrite, extrapolated to $0^\circ K$, but it is in dis-

agreement with the low conductivity at low temperatures. In Chapter I an alternative explanation is given of the magnetic moment, based on the valence distribution of formula (4). Further, a possible other explanation is given of other physical properties or structural data which are used to confirm Miller's model. The entropy and the energy contribution of the elastic deformation around manganese-(3) ions damage Miller's model.

An indication of the existence of iron-(2) ions from $t=1$ to $t=1.5$ (and perhaps higher) at temperatures around 1000°C is found in the variation of the oxygen pressure with temperature and with the parameter t of $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$ (Chapter II). The data about this variation have been borrowed from literature and completed with values of the experiments described.

In Chapter III a method is described to determine chemically the valence distribution at 240°C in $\text{Mn}_t\text{Fe}_{3-t}\text{O}_4$, such as it occurs near the surface of the crystals. If the valence distribution near the surface is only slightly different from that in the bulk of the crystals, then it may be concluded from the values obtained that at 240°C the equilibrium (7) lies well to the left. For manganese ferrite the valence distribution



is found. The error in the ratio numbers of the cations in this formula is ± 0.025 . The ratio numbers of Mn^{3+} and Fe^{2+} , simultaneously existing in MnFe_2O_4 , increase with rising ratio number φ of octahedral manganese ions; the given formula is found at $\varphi = 0.12$. This shows the relation between crystallographic place and valence for manganese ions by chemical analysis.

Further, measurements of the electric conductivity are performed of some products MnFe_2O_4 , $\text{Mn}_{1.08}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ from 500 to 1400°K . The assumption is made that also at high temperatures the theory of Lotgering is valid. Then the measurements indicate that the change in free energy of reaction (7) decreases above 800°K and that about 1400°K this energy is comparable with the vibrational energy per direction of the thermally vibrating particles. This decrease of the free energy at high temperatures is expected in connection with the presumed lower energy contribution by elastic deformation around octahedral manganese-(3) ions.

In Chapter IV an explanation is given of the manner of

determining the place of the cations by X-ray diffraction. The method of Skolnick is applied. Almost the same accuracy in φ of the formula $Mn_{t-\varphi}Fe_{1-t+\varphi}(Mn_{\varphi}Fe_{2-\varphi})O_4$ is obtained as with neutron diffraction: $\sigma_{\varphi} = \pm 0.03$. For some products containing cation vacancies or protons the method of Bertaut is used to determine their place.

The change in φ with variation of heating times of the oxyde mixtures at about $1100^{\circ}C$ is determined for $t=0.5$ 1.0 and 1.5. For $t=1.0$ and 1.5 with an almost equal cell dimension equilibrium is attained after about 10 hours; for $t=0.5$ with a smaller cell dimension φ no longer changes noticeably only after 40 hours. The cation counterdiffusion needs a longer time than the joining of the oxygen matrices of manganese and iron oxyde, which at $1100^{\circ}C$ is completed within 3 hours.

For products with $t=0.97$, made by heating during about 40 hours at 1400 and 1000° , the distributions

$Mn_{0.85}Fe_{0.15}(Mn_{0.12}Fe_{1.88})O_4$ and
 $Mn_{0.90}Fe_{0.10}(Mn_{0.07}Fe_{1.93})O_4$ are found respectively. This indicates temperature dependence in the equilibrium of the cation distribution, but the error in φ does not allow of this interpretation.

The experimental variation of the magnetic moment of $MnFe_2O_4$ at $0^{\circ}K$ (as found in reliable literature data) with the cation distribution is in agreement with the qualitative considerations in Chapter I, the difference between this experimental variation and the theory of Harrison based on Miller's model is appreciable.

Finally, the equilibrium in the cation distributions in $Mn_tFe_{3-t}O_4$ and the presumable temperature dependence above 1000° may be explained by assuming the manganese in tetrahedra to have two and the manganese in octahedra to have three valencies; the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions may be statistically distributed over the rest of octahedra and tetrahedra. The equilibrium (7), which according to Lotgering exists only between cations in octahedra from 200 to $600^{\circ}K$, might be extended also over the cations in tetrahedra above $1200^{\circ}K$. The change in free energy for this exchange reaction might be about 15 kcal/mol^{-1} .

DANKWOORD

Dit proefschrift is in zo korte tijd slechts tot stand gekomen, doordat ik bij mijn onderzoek heb kunnen rekenen op de welwillendheid en de hulp van allen, die erbij betrokken waren. De gedachte aan ieders medewerking zal mij steeds met grote dankbaarheid vervullen. In het bijzonder wil ik danken de heer Ir. H. B. J. Durville voor de bereiding van enkele praeparaten, mijn vrouw en Mej. W. J. E. van Swaay voor de vele door hun verrichte analyses, Mej. L. Ehrnreich voor het opnemen der IR-spectra en de heer F. C. Kruger voor de talrijke intensiteitsmetingen. Dr. F. K. Lotgering van het Natuurkundig Laboratorium van Philips wil ik danken voor enkele waardevolle discussies en voor het afstaan van enkele praeparaten. Tenslotte nog een welgemeend woord van dank aan Mej. A. M. C. Reijerink voor het omwerken van het handschrift tot leesbare copy.

Dit sluitstuk van de zeven "magere" jaren van mijn studie zal een grote voldoening zijn voor mijn vrouw. Aan haar zij dit werk opgedragen.

LEVENSBERICHT

Schrijver dezes werd op 26 februari 1937 geboren in Venray. In 1954 behaalde hij daar het diploma Gymnasium β . Van 1954 tot 1957 was hij als analist werkzaam bij de Staatsmijnen. Hij begon in september 1957 zijn studie in de fysieke chemie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht. In januari 1962 legde hij met goed gevolg het doctoraal-examen af in de theoretische chemie met als bijvak theoretische natuurkunde. In het schooljaar 61/62 doceerde hij schei- en natuurkunde aan het van der Putt-lyceum te Eindhoven. Sindsdien is hij als wetenschappelijk ambtenaar/medewerker verbonden aan de Technische Hogeschool te Eindhoven.

STELLINGEN

1. De ad hoc verklaring van de oxydatiegraad van afgeschrikte mangaanijzerspinellen door Bergstein is onjuist. Bovendien zijn zijn experimentele gegevens niet in overeenstemming met de bevindingen in dit proefschrift (hfdst. 2).

A. Bergstein, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 2381-2381 (1963).

2. De Debye-temperatuurfactor van kern en electronen in een verstrooiend atoom of ion zal in het algemeen verschillen. Het verschil tussen de factor voor kern- en buiten-electronen van zeldzame aarden en overgangsmetalen kan in principe met neutronendiffractie bepaald worden. Zo zal kunnen blijken, of invoering van een aparte temperatuurfactor voor de verschillende electronenschillen bij experimenten, waarbij grote nauwkeurigheid vereist wordt, zinvol is.

3. Volgens Duquesnoy wordt de overgang van n-type naar p-type geleiding van mangano-oxyde door een rechte lijn gegeven in een figuur, waarin de logarithme van de zuurstofdruk tegen de reciproke temperatuur in $^{\circ}\text{C}^{-1}$ is uitgezet. Dit is onwaarschijnlijk.

A. Duquesnoy, Compt. rend. 256, 2862 (1963).

4. De grootte van de tetragonale vervorming van zinkmanganiet neemt af, als meer mangaan door zink wordt vervangen¹⁾. De grootte van de afname per eenheid mangaan, die door zink is vervangen, is een aanduiding voor het bestaan van alleen mangani-ionen in de octaeders van zinkmanganiet en andere manganieten. Vierwaardig mangaan is niet de oorzaak van de tetragonale vervorming.

1) M. Rosenberg e. a., Phys. Chem. Solids 24, 1419 (1963).

5. Bij oxyden met een breed existentiegebied ten aanzien van het zuurstofgehalte wordt vaak ten onrechte de evenwichtszuurstofdruk nabij stoechiometrische samenstelling afgeleid uit reactiewarmtes en entropieveranderingen bij reductie tot een lager of oxydatie tot een hoger oxyde. Zie b. v. K. G. Khomyakov e. a., Vestn. Mosk. Univ., Ser II, Khim 16, 52-59 (1961).

6. Nechiporenko en medewerkers vinden in het gas, dat

zich aan de anode ontwikkelt bij de electrolyse van oplossingen van natrium-chloride, een kleine hoeveelheid zuurstof. Deze hoeveelheid kan bij de analyse van het anodegas ontstaan zijn door de ontleding van hypochloriet. De ontledingssnelheid daarvan is gemeten door Lister.

M. Nechiporenko e.a., Russ.J.Appl.Chem. 33, 1798-1807 (1960).

M.W. Lister, Can.J.Chem. 34, 465-488 (1956)

7. Krogh-Moe¹⁾ extrapoleert zijn experimenteel gevonden curve voor de fractie aan borium met vier-omringing in alkaliboraatglazen. Bray²⁾ vindt voor lithiumboraatglazen voor een lithiumoxyde-gehalte van meer dan 33 mol-% resultaten, die van deze extrapolatie afwijken. De geringe druk waaraan Bray de preparaten tijdens het afschrikken onderworpen heeft, kan deze afwijking wellicht gedeeltelijk verklaren.

1) J. Krogh-Moe, Phys.Chem.Classes 3, 1-6 (1962).

2) P.J. Bray en I.A.O.'Keefe, Phys.Chem.Glasess 4, 37-46 (1963).

8. In de terminologie, die Hietanen¹⁾ gebruikt voor uraancomplexen wordt het uraandioxyde-ion door B en het hydroxylion door A voorgesteld. Zijn metingen maken het bestaan van AB₂-complexen waarschijnlijk, maar de meetfout staat niet toe de mogelijkheid van AB₃-complexen in plaats van AB₂-complexen uit te sluiten. Om structurele redenen is AB₃ bovendien niet minder onwaarschijnlijk dan het met meer waarschijnlijkheid aangetoonde A₄B₃.

1) S. Hietanen en L.G. Sillen, Acta Chem.Scand. 13, 1828-1838 (1959).

9. Van Laer stelt aan de "actio in distans" de metafysische voorwaarde, dat overdracht en werking van de "actio" gelijktijdig zijn. Daar electromagnetische en gravitatiewerkingen zich met lichtsnelheid d.i. eindige snelheid voortplanten, besluit hij, dat de actio in distans in de natuur niet wordt aangetroffen. De relativiteitstheorie zegt echter ook, dat de overgedragen werking in zijn eigen met lichtsnelheid bewegend systeem geen tijd nodig heeft voor de overdracht. Het probleem van de "actio in distans" wordt pas met de "klokparadox" opgelost.

P.H. van Laer, "Actio in distans en aether", Het Spectrum, 1947, pag.102.