

Metalloxyde mit Spinellstruktur

Autor(en): **Hafner, Stefan**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **40 (1960)**

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31146>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Metalloxyde mit Spinellstruktur

Von *Stefan Hafner* (Zürich)

Mit 9 Tabellen und 7 Textfiguren

Inhalt

| | |
|--|-----|
| A. Einleitung | 208 |
| B. Zur Kationenverteilung in Spinellen | 212 |
| 1. Mögliche Überstrukturen | 212 |
| 2. Die Verteilung der Kationen auf die tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume | 216 |
| a) Einfluss von Coulomb-Energie und Ionengrösse | 216 |
| b) Aufspaltung der d-Orbitals von Ionen der Übergangselemente im Kristallfeld. | 221 |
| c) Energiebeiträge kovalenter Bindungen | 222 |
| C. Abweichungen von kubischer Symmetrie | 223 |
| D. Kationenverteilung in Mischkristallsystemen. | 228 |
| Literaturverzeichnis | 240 |

Abstract

The present work is a short description of the spinel structure with especial consideration of the possible cation distributions and order-disorder phenomena, as well as a review of recent crystallographic literature. The study was carried out in connection with measurements of infra-red absorption of various metallic oxides showing spinel structure. The hope seemed thereby justified, that with this physical method new points of view would be attained in the evaluation of the near-symmetry („Nahsymmetrie“) of cation positions, and of the cation distributions present in the compounds. Concerning previous results in this respect, see HAFNER und LAVES (1960), and HAFNER (1960).

Die vorliegende Arbeit gibt eine kurze Beschreibung der Spinellstruktur unter besonderer Berücksichtigung der in diesem Strukturtyp möglichen Kationenverteilungen und Ordnungs-/Unordnungserscheinun-

gen sowie eine summarische Zusammenstellung der neueren kristallographischen Literatur. Sie wurde im Zusammenhang mit Messungen der Ultrarotabsorption verschiedener Metalloxyde mit Spinellstruktur durchgeführt, wobei die Hoffnung bestand, mit dieser physikalischen Methode neue Gesichtspunkte in der Beurteilung der „Nahsymmetrie“ der Kation-Punktlagen und der in den Verbindungen vorhandenen Kationenverteilungen gewinnen zu können. Über einige Ergebnisse in dieser Hinsicht siehe S. HAFNER und F. LAVES (1960) sowie S. HAFNER (1960).

A. Einleitung

Die Spinellstruktur kann aufgefasst werden als eine kubisch nahezu dichteste Anionenpackung, wobei die Kationen in einem Teil der tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume sitzen. Die aus 32 Anionen bestehende Kugelpackung enthält total 64 Zwischenräume mit tetraedrischer und 32 Zwischenräume mit oktaedrischer Anionenumgebung, von welchen im Idealfall 8 tetraedrische und 16 oktaedrische in folgender Weise mit Kationen gefüllt sind:

Tetraedrische Zwischenräume

In Richtung [100] der kubisch dichtesten Kugelpackung ist alternierend entweder jeder 4. oder kein Zwischenraum besetzt;
in Richtung [110] entweder jeder 2. oder kein Zwischenraum besetzt;
in Richtung [111] entweder jeder 1. und 2., 5. und 6., 9. und 10. etc. oder kein Zwischenraum besetzt.

Oktaedrische Zwischenräume

In Richtung [100] ist stets jeder 2. Zwischenraum besetzt;
in Richtung [110] alternierend jeder oder kein Zwischenraum besetzt;
in Richtung [111] stets jeder 2. Zwischenraum besetzt.

Tabelle 1. *Punktsymmetrie der besetzten und nichtbesetzten Zwischenräume und der Anionenmittelpunkte.*

| | |
|--|----------------------|
| 1. 8 besetzte tetraedrische Zwischenräume haben die Punktsymmetrie | T_d (Punktlage 8a) |
| 2. 8 nicht besetzte tetraedrische | T_d (8b) |
| 3. 48 nicht besetzte tetraedrische | C_{2v} (48f) |
| 4. 16 besetzte oktaedrische | D_{3d} (16d) |
| 5. 16 nicht besetzte oktaedrische | D_{3d} (16c) |
| Mittelpunkte der 32 Anionen | C_{3v} (32e) |

Die Kationen nehmen Punktlagen ohne Freiheitsgrade ein, während die Anionenpunktlage einen Freiheitsgrad aufweist. Beträgt der Anionenparameter $x \frac{3}{8}$ (bei Wahl des Nullpunktes im Mittelpunkt eines besetzten tetraedrischen Zwischenraums 8a), so bilden die Anionen eine kubisch exakt dichteste Kugelpackung. Alle Zwischenräume haben in diesem Fall genau tetraedrische, bzw. oktaedrische Symmetrie, und die Tetraederkantenlänge entspricht genau derjenigen des Oktaeders. Bei den meisten Spinellen weicht x vom Wert $\frac{3}{8}$ ab. Dies hat zur Folge, dass sich die Kantenlängen der Zwischenräume etwas verändern und dass die Oktaeder in Richtung einer der dreizähligen Symmetrieachsen deformiert werden.

Da an anderer Stelle diskutiert werden soll, inwiefern die Ultrarotabsorption der Spinelle einer Art „Molekülschwingungen“ solcher mit Kationen besetzter Lücken entsprechen könnte (S. HAFNER, 1960), und da zu erwarten ist, dass der Kation-Anion-Abstand massgebend für die Frequenz der Schwingungen ist, wird im folgenden etwas näher auf die Deformationen der Zwischenräume in Abhängigkeit des Anionenparameters eingegangen.

Ist x grösser als $\frac{3}{8}$, so werden die Kantenlängen der besetzten Tetraeder-Zwischenräume (Tab. 1, 1) vergrößert, diejenigen der nicht besetzten (2) um denselben Betrag verkleinert. Die kubische Symmetrie dieser Tetraeder bleibt jedoch (entsprechend ihrer Punktsymmetrie) erhalten. Die besetzten Oktaeder (4) werden längs der einen dreizähligen Achse gestreckt, die nicht besetzten (5) gekürzt. Ihre Symmetrie wird (entsprechend ihrer Punktsymmetrie) zu D_{3d} verringert. Fig. 1—5 zeigen

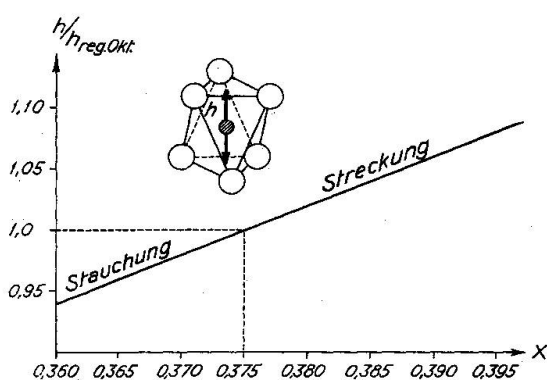


Fig. 1. Deformation des oktaedrischen Zwischenraums (4) in Richtung einer der dreizähligen Achsen (in Abhängigkeit des Sauerstoffparameters x).

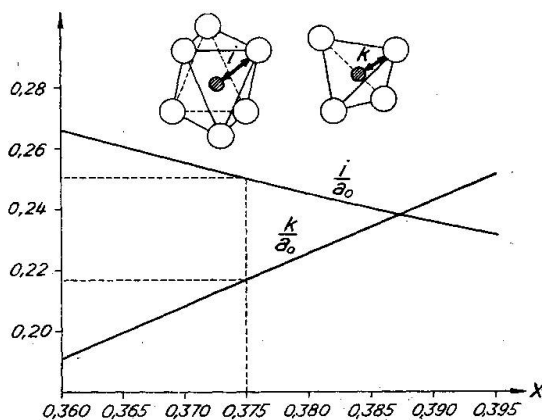


Fig. 2. Kation-Anionabstände der besetzten Tetraeder (1) und Oktaeder (4) in Bruchteilen der Gitterkonstante a_0 .

Tabelle 2. Kation-Kation-Abstände bei Versetzung eines Kations auf einen „falschen“ Platz.

| „Richtiger“ Platz im Zwischenraum | „Falscher“ Platz im Zwischenraum | Verringerung des Abstands zu den nächsten Kationennachbarn in | |
|---|--|--|----------------------------------|
| | | tetraedr. Zwischen- räumen (1) | oktaedr. Zwischen- räumen (4) |
| tetraedr. (1) | tetraedr. (2 bzw. 3) | 0% bzw. 18% od. 42% | 48% |
| tetraedr. (1) | oktaedr. (5) | 50% | 15% |
| oktaedr. (4) | tetraedr. (2 bzw. 3) | -4% bzw. 40% | 39% |
| oktaedr. (4) | oktaedr. (5) | 48% | 0% |

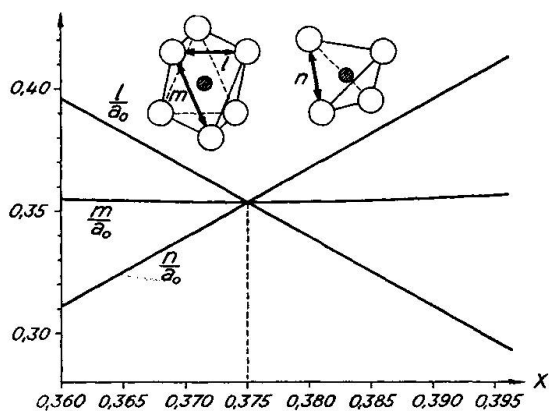


Fig. 3. Abhängigkeit der Tetraeder (1)- und Oktaeder (4)-Kanten (Anion-Anion-Abstände) vom Sauerstoffparameter x (in Bruchteilen der Gitterkonstante a_0).

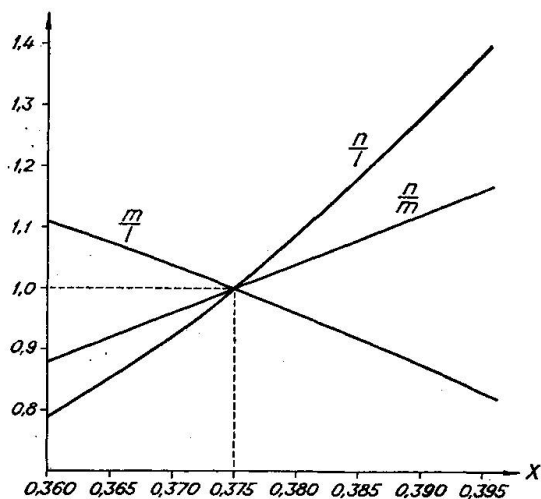


Fig. 4. Verhältnisse der Tetraeder- und Oktaederkantenlängen (vgl. Fig. 3).

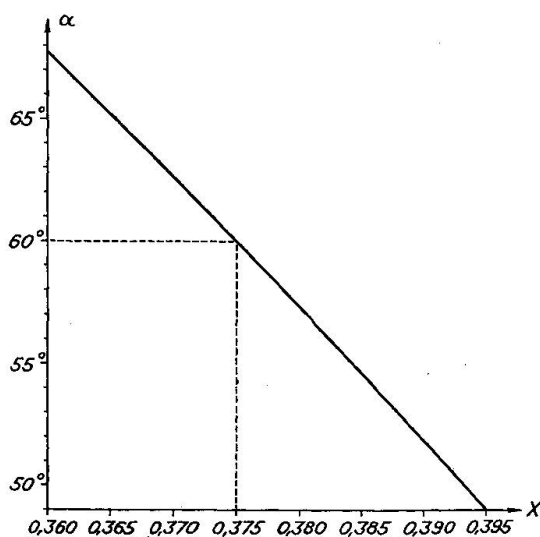


Fig. 5. Rhomboederwinkel α des deformierten Oktaeders (4).

die Kation-Anion- und Anion-Anion-Abstände sowie das Ausmass der rhomboedrischen Deformation der Oktaeder (4) in Abhängigkeit von x .

Bei einem Verhältnis der Kationen zu den Anionen von exakt 3 : 4 würde jede Versetzung eines Kations in einen „falschen“, nicht besetzten Zwischenraum zu einer beträchtlichen Verminderung des Abstands zu den nächsten Kationennachbarn führen (Tab. 2).

Tabelle 2 gilt nur bei kubisch dichtester Anionenpackung. Weicht x vom Wert $\frac{3}{8}$ ab, so darf bei den Zwischenräumen mit niedriger Punktsymmetrie nicht mehr angenommen werden, dass das Kation im Mittelpunkt des Zwischenraums sitzt.

Bei verschiedenen Oxydspinellen kann das Kation-Anion-Verhältnis merklich kleinere Werte annehmen als 3 : 4. In diesen Fällen kann ein gewisser Prozentsatz der Kationen „falsche“ Plätze einnehmen, ohne dass die Abstände zu den nächsten Nachbarn kleiner würden (Tab. 3).

Tabelle 3. *Mögliche Fehlbesetzungen bei Abweichen des Kation-Anion-Verhältnisses von 3 : 4.*

Pauschalverhältnis Kationen zu Anionen $(3-u):4$. Kolonnen 3—6 geben den höchstmöglichen Bruchteil von Kationen an, die in „falschen“ Zwischenräumen sitzen können, ohne dass sich die Abstände zu ihren nächsten Kationennachbarn verringern

| Kationen in tetraedr. Zwischen- räumen | Kationen in oktaedr. Zwischen- räumen | tetraedrische | | oktaedrische | |
|---|--|---|-------|--------------|----------|
| | | Kationen in „falschen“ Tetraedern Oktaedern Tetraedern Oktaedern | | | |
| 1 - u | 2 | — | — | — | u/2 (5)* |
| 1 | 2 - u | — | — | u/3 (2) | — |
| | | u/4 (2) | u (5) | u/3 (2) | u/2 (5) |
| | 3 - u**) | u/2 (3) | | u/2 (3) | |

*) Vgl. Tab. 1.

***) Diese Zeile gilt unter der Annahme, dass sich die Fehlstellen u auf tetraedrische und oktaedrische Zwischenräume verteilen und dass nur der kleinste Kationenabstand (Abstand Oktaeder-Oktaeder nicht unterschritten werden darf).

B. Zur Kationenverteilung in Spinellen

In den bislang bekanntgewordenen Spinellstrukturen von Metalloxyden findet man 1- (I), 2- (II), 3- (III), 4- (IV) und 6-wertige (VI) Kationen eingebaut. Sind nur zwei verschiedene Kationen da, so kommen die folgenden Verhältnisse in der Elementarzelle vor: $I_4III_{20}O_{32}$, $I_{16}VI_8O_{32}$, $II_8III_{16}O_{32}$, $II_{16}IV_8O_{32}$. Ferner ist noch ein Spinelltyp bekannt, der nur eine Kationenart III aufweist nach der Formel $III_{64/3}O_{32}$ und bei dem die restlichen $8/3$ Kationenplätze leer sind ($\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$). Zwischen allen Typen sind die mannigfaltigsten Mischkristallreihen erhältlich.

Beinahe alle möglichen Kationen I, II, III, IV und VI können sowohl in den 8 tetraedrischen als auch in den 16 oktaedrischen Zwischenräumen sitzen. Je nach Kombination der verschiedenen Kationen und je nach Temperatur sind die unterschiedlichsten Verteilungen vorhanden. Die Kationenverteilung lässt sich am besten durch zwei Grössen beschreiben:

o_K = Bruchteil der Oktaeder (4), die durch Kationen K besetzt sind.

K_o = Bruchteil der Kationen K, die in Oktaedern (4) sitzen.

Spezialfälle für Spinelle mit nur zwei verschiedenen Kationen:

$o_K = 1,0$ $K_o = 1,0$ „normaler“ Spinell.

$o_K = 0,5$ $K_o = 0,5$ „inverser“ Spinell.

Bei den meisten Spinellen trifft es zu, dass eine Punktlage von mehr als einer Kationenart besetzt ist, und es ist mit der Ausbildung von Nahordnung oder von Überstrukturen zu rechnen. Nur bei $I_{16}VI_8$ -, II_8III_{16} - und $II_{16}IV_8$ -Spinellen ist eine eindeutige („normale“) Verteilung denkbar mit nur einem Kationentyp in gleichwertigen Zwischenräumen.

Die Möglichkeit des Auftretens von Überstrukturen und die Möglichkeit des Platzwechsels einer Kationenart zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Lücken lassen verschiedenste *Ordnungs-/Unordnungsprobleme* erwarten.

1. Mögliche Überstrukturen

Es werden nur Überstrukturen ohne Vergrösserung der Elementarzelle aufgeführt. Andere Fälle sind bislang nicht nachgewiesen worden.

Überstruktur 1 : 1 in den oktaedrischen Zwischenräumen (4)

a) Raumgruppe $Fd\bar{3}m - O_h^7$ $P\bar{4}m2 - D_{2d}^5$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|--|---|----------------------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | $\left\{ \begin{array}{l} 1a + 1c \\ 2g \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D_{2d} \\ C_{2v} \end{array} \right.$ | |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | $\left\{ \begin{array}{l} 1b + 1d \\ 2g \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} D_{2d} \\ C_{2v} \end{array} \right.$ | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | $\left\{ \begin{array}{l} 4j \\ 4k \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} C_s \\ C_s \end{array} \right.$ | Kation A Kation B |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | 4j + 4k | C_s | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 2.4j + 2.4k | C_s | |

Jedes in einem oktaedrischen Zwischenraum (4) sitzende Kation A oder B hat 4 gleiche und zwei andere nächste Nachbarn. In Richtung [001] des kubischen Gitters sind alle Oktaederplätze (4) in je zwei aufeinanderfolgenden Netzebenen durch dieselbe Kationenart besetzt. In Richtung [110] und $[\bar{1}10]$ haben die Ketten der oktaedrischen Kationen die Sequenz -A-A-A-A- oder -B-B-B-B-, in Richtung [101], $[\bar{1}01]$, [011] und $[0\bar{1}1]$ -A-A-B-B-A-A-.

b) Raumgruppe $Fd\bar{3}m - O_h^7$ $P4_122 - D_4^3/P4_322 - D_4^7$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|---|---|----------------------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | 4c | C_2 | |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | 4c | C_2 | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | $\left\{ \begin{array}{l} 4a \\ 4b \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ C_2 \end{array} \right.$ | Kation A Kation B |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | $\left\{ \begin{array}{l} 4a \\ 4b \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ C_2 \end{array} \right.$ | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 2.8d | C_1 | |

Jedes Kation A oder B hat 2 gleiche und 4 andere nächste Nachbarn. In Richtung [001] sind die Oktaederplätze (4) in jeder Netzebene je zur Hälfte von Kationen A und B besetzt. In Richtung [110] und $[\bar{1}10]$ haben die Ketten der oktaedrischen Kationen die Sequenz -A-B-A-B-A-, in Richtung [101], $[\bar{1}01]$, [011] und $[0\bar{1}1]$ -A-A-B-B-A-A-.

E. PRINCE und R. G. TREUTING (1956) vermuteten, dass bei $CuFe_2O_4$, das unterhalb $760^\circ C$ tetragonal sein kann, eine dieser beiden Überstrukturen a oder b vorliegen könnte. Ihre Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen ergaben jedoch keine eindeutigen Hinweise hierfür. J. D.

DUNITZ und L. E. ORGEL (1957) und J. B. GOODENOUGH und A. L. LOEB (1955) deuteten die tetragonale Symmetrie von CuFe_2O_4 freilich in anderer Weise (S. 225).

c) Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$ Imma - D_{2h}^{18}

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|------------|------------------------------------|----------------------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | 4e | C_{2v} | |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | 4e | C_{2v} | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | { 4a 4d | C_{2h} C_{2h} | Kation A Kation B |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | { 4b 4c | C_{2h} C_{2h} | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 8h + 8i | C_s | |

Jedes Kation A oder B hat 2 gleiche und 4 andere nächste Nachbarn. In Richtung [001] sind die Oktaederplätze (4) abwechselnd in einer Netzebene durch dieselbe Kationenart besetzt. In Richtung [110] haben die Ketten der oktaedrischen Kationen die Sequenz -A-A-A-A-, in Richtung $[\bar{1}10]$ -B-B-B-B-, in Richtung [101], $[\bar{1}01]$, [011] und $[0\bar{1}1]$ -A-B-A-B-A-.

Eine derartige Überstruktur wurde erstmals von E. J. VERWEY, P. W. HAAYMAN und F. C. ROMELIJN (1947) für Fe_3O_4 angenommen (S. 223). L. WEIL, F. BERTAUT und L. BOCHIROL (1950) postulierten dieses Ordnungsschema für CuFe_2O_4 ohne jedoch röntgenographische Hinweise geben zu können (S. 224).

Überstruktur 1 : 3 in den oktaedrischen Zwischenräumen (4)

d) Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$ $\text{P}4_332 - \text{O}^6/\text{P}4_132 - \text{O}^7$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|-------------|------------------------------|----------------------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | 8c | C_3 | |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | 8c | C_3 | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | { 4a 12d | D_3 C_2 | Kation A Kation B |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | { 4b — | D_3 C_1 | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3d} | { 8c 24e | C_3 C_1 | |

Jedes Kation A ist nur von B-Nachbarn umgeben. Jedes Kation B hat 4 eigene und 2 andere nächste Nachbarn. In Richtung [001] sind in

jeder Netzebene ein Viertel der oktaedrischen Zwischenräume (5) durch Kationen A gefüllt. Die Ketten der oktaedrischen Kationen haben in jeder Richtung die Sequenz -A-B-A-B-A-.

P. B. BRAUN (1952) deutete die vielen zusätzlichen Linien in Pulveraufnahmen von LiFe_5O_8 und LiAl_5O_8 , die neben den $\text{Fd}3\text{m}$ -Spinelllinien auftreten, als Überstrukturlinien und schloss daraus auf die Raumgruppe $\text{P}4_332$ bzw. $\text{P}4_132$. Die 4 Li-Ionen einer Elementarzelle würden nach ihm die Punktlage 4a (Kation A), die 20 Fe oder Al die Punktlagen 12d und 8c besetzen.

e) Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m} - \text{O}_h^7$ $\text{R}\bar{3}\text{m} - \text{D}_{3d}^5$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|----------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | 2c | C_{3v} | |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | 2c | C_{3v} | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | 1a | D_{3d} | Kation A |
| | | | 3d | C_{2h} | Kation B |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | 1b | D_{3d} | |
| | | | 3e | C_{2h} | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 2c | C_{3v} | |
| | | | 6h | C_s | |

Jedes Kation A ist nur von B-Nachbarn umgeben. Jedes Kation B hat 4 eigene und 2 andere nächste Nachbarn. In Richtung [001] sind abwechselungsweise die Oktaederplätze in je einer Netzebene entweder nur durch Kationen B oder zur Hälfte mit Kationen A und B besetzt. In Richtung [110], $[\bar{1}01]$ und $[0\bar{1}1]$ haben die Ketten der oktaedrischen Kationen die Sequenz -A-B-A-B-A-, in Richtung $[\bar{1}10]$, [101] und [011] die Sequenz -B-B-B-B-.

Nach P. W. ANDERSON (1956) ist diese Überstruktur für Kationen A und B mit unterschiedlichen Ladungen elektrostatisch günstiger als Fall d, das heisst ihre Coulombenergie zum Beispiel für LiFe_5O_8 ist um 5% negativer. Immerhin konnte bislang an LiFe_5O_8 und LiAl_5O_8 keine Abweichung von der kubischen Symmetrie gefunden werden. C. DELORME (1958) wies nach, dass nur eine kleine Variation der Sauerstoffparameter in der Struktur P. B. BRAUNS (1952) notwendig ist, die innerhalb der Messgenauigkeit der röntgenographischen Bestimmungsmethode liegt, um die 5% zu egalisieren.

Das einzige Metalloxyd mit Spinellstruktur, an dem eine scheinbar rhomboedrische Deformation gefunden wurde, ist Fe_3O_4 (N. C. TOMBS und H. P. ROOKSBY, 1951). Man hat bei der Spinellstruktur in Rich-

tung [111] eine alternierende Sequenz von Ebenen mit ausschliesslich oktaedrischen Zwischenräumen (4) (Belegungsdichte 3) und von gewellten Ebenen mit tetraedrischen Zwischenräumen (1) (Belegungsdichte 2) und oktaedrischen Zwischenräumen (4) (Belegungsdichte 1). Nach der Vorstellung von TOMBS und ROOKSBY wären die Spins der Fe-Ionen innerhalb derselben Ebene oder gewellten Ebene parallel, zur nächst benachbarten jedoch antiparallel ausgerichtet. Bei Ausbildung einer Überstruktur nach e sind die oktaedrischen Zwischenräume der Ebenen nur mit Kationen A, diejenigen der gewellten Ebenen nur mit Kationen B besetzt. Eine derartige Ordnung wäre bei Fe_3O_4 (mit Fe^{3+} in den gewellten Ebenen und Fe^{2+} in den Ebenen) nur sehr unvollständig realisierbar, indem $\frac{1}{4}$ der Fe^{3+} in „falschen“ Ebenen sitzen müsste.

Überstruktur 1 : 1 in den tetraedrischen Zwischenräumen (1)

f) Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m} - \text{O}_h^7$ $\text{F}\bar{4}3\text{m} - \text{T}_d^2$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie | |
|------------------|-----------|---------------------|---|---------------------|----------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | $\left\{ \begin{array}{l} 4a \\ 4c \end{array} \right.$ | Td | Kation A |
| | | | | Td | Kation B |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | $\left\{ \begin{array}{l} 4b \\ 4d \end{array} \right.$ | Td | |
| | | | | Td | |
| Oktaeder (4) | 16d | D_{3d} | 16e | C_{3v} | |
| Oktaeder (5) | 16c | D_{3d} | 16e | C_{3v} | |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 2 · 16e | C_{3v} | |

Jedes tetraederische Kation A oder B hat nur fremde tetraedrische Nachbarn. Das einzige Beispiel einer derartigen Ordnung von Kationen in tetraedrischen Zwischenräumen wird von E. W. GORTER (1954) für $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ angegeben. Li und Fe^{3+} sitzen in den tetraedrischen Lücken, während sich Cr auf die oktaedrischen Plätze verteilt.

2. Die Verteilung der Kationen auf die tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume

a) Einfluss von Coulomb-Energie und Ionengrösse

Es ist schon mehrmals versucht worden, ein Modell zu finden, nach welchem man die Verteilung eines gewissen Kations über die tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume voraussagen könnte. Am nahestehendsten ist die Vermutung, dass die elektrostatische (Coulomb-) Energie, die den bedeutendsten Anteil zur gesamten Gitterenergie liefert, die Verteilung der Kationen massgebend beeinflusse. E. J. VERWEY u. a.

haben in mehreren Arbeiten¹⁾ diesen elektrostatischen Beitrag für normale und inverse $II III_2O_4$ - und II_2IVO_4 -Spinelle berechnet. Es ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Energie von der Grösse des Sauerstoffparameters x . Die zweite Grösse, die x und somit die energetisch günstigste Kationenverteilung festlegen würde, wäre die Bornsche Abstossung. Sie konnte nicht berechnet werden. An ihrer Stelle haben F. C. ROMELJN (1953) und E. W. GORTER (1954) Kriterien der Raumerfüllung der tetraedrischen und oktaedrischen Plätze unter Verwendung der Goldschmidt-Radien, wodurch sich ebenfalls eine Aussage für x ergibt, zu Hilfe genommen. Es hat sich aber gezeigt, dass es auf diese Weise nicht möglich ist, die zu erwartenden Verteilungen mit den experimentell bestimmten in Einklang zu bringen²⁾, sondern dass noch andere, kleinere, nicht elektrostatische Energiebeiträge eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Bei alleiniger Berücksichtigung der Coulomb-Energie ist eine Verteilung bei gleichbleibender Gitterkonstante dann am günstigsten, wenn die stärker positiv geladenen Ionen bei grossem x in den Oktaedern, bei kleinem x in den Tetraedern sitzen.

Berechnet man die Gitterkonstanten unter Verwendung der Goldschmidtradien und unter Annahme von Kation-Anionkontakt, so sind die Abweichungen zu den experimentell gefundenen Werten gering (Tab. 5). Sie sind meist kleiner als 1% und liegen in vielen Fällen inner-

Tabelle 4.

Elektrostatische Stabilitätsverhältnisse in $II III_2O_4$ - und II_2IVO_4 -Spinellen (nach E. J. VERWEY u. a., 1947, 1948, 1950), bei gleichbleibender Gitterkonstante.

| | Statistische Verteilung in den Oktaederplätzen | | Nach c geordnete Verteilung in den Oktaederplätzen*) | |
|---------------|--|-------------|--|-------------|
| | normal | invers | normal | invers |
| $II III_2O_4$ | $x > 0,379$ | $x < 0,379$ | $x > 0,381$ | $x < 0,381$ |
| $II_2IV O_4$ | $x < 0,385$ | $x > 0,385$ | $x < 0,381$ | $x > 0,381$ |

*) Ohne Berücksichtigung von Polarisation und möglichen Verschiebungen der Kationen in den Oktaederplätzen entsprechend der tieferen Punktsymmetrie.

¹⁾ E. J. VERWEY und E. L. HEILMANN (1947); E. J. VERWEY, F. DE BOER und J. H. VAN SANTEN (1948); F. DE BOER, J. H. VAN SANTEN und E. J. VERWEY (1950).

²⁾ Insbesondere bei Spinellen mit Übergangselementen.

Tabelle 5. Coulomb-Energiedifferenzen zwischen normaler und inverser Verteilung und Raumverfüllung bei $II\ III_2$ -Spinellen.

| 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|----------------------------|----------------------------|--------|------------------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------|---|----------------------|------------|-----|-----|
| | | | d_{oct} | d_{tet} | | | | | | | | | | |
| 3+ Kation | 2+ Kation | r | Berechn. Radien und Abstände | | Anion berechn. net | Anion-Anion-Kontakt | experimentell (Tab. 9) | Gitterkonstante a_0 | | $\frac{\Delta \text{kcal}}{\text{mol}}$ | | | | |
| | | | r | r | | | | berechn. net | experim. (Tab. 9) | | Δa_0 % | | | |
| Aluminat $Al\ r = 0,57$ | Mg, Ni | N | 1,89 | 2,00 | 1,22 | 0,393 | 0,384 | Mg: 0,387 Ni: 0,379—383 | N 8,08 I 8,10 | Mg: 8,09 Ni: 8,04 | 0,1 0,6 | 490 | 340 | |
| | Co, Zn | N | 1,89 | 2,04 | 1,21 | 0,395 | 0,385 | | N 8,14 I 8,13 | Co: 8,12 Zn: 8,09 | 0,2 0,6 | 510 | 370 | |
| | Fe | N | 1,89 | 2,05 | 1,21 | 0,395 | 0,385 | | N 8,16 I 8,16 | 8,10 | 0,7 | 540 | 400 | |
| | Cu | N | 2,02 | 1,80 | 1,42 | 0,378 | 0,386 | | N 8,20 I 8,19 | 8,12 | 0,9 | 550 | 420 | |
| | Mn | N | 1,89 | 2,07 | 1,21 | 0,396 | 0,387 | | N 8,25 I 8,26 | 8,22 | 0,4 | 680 | 560 | |
| | | | I | 2,03 | 1,80 | 1,43 | 0,377 | | | | | | | |
| | | | N | 1,89 | 2,12 | 1,18 | 0,399 | | | | | | | |
| | | | I | 2,06 | 1,80 | 1,45 | 0,375 | | | | | | | |
| | | | N | 1,96 | 2,00 | 1,30 | 0,389 | 0,387 | Mg: 0,375—395 Ni: 0,378—398 | N 8,28 I 8,30 | Mg: 8,31 Ni: 8,31 | 0,4 0,4 | 330 | 170 |
| | | | I | 2,03 | 1,87 | 1,41 | 0,380 | | | | | | | |
| | Chromite $Cr\ r = 0,64$ | Co, Zn | N | 1,96 | 2,04 | 1,29 | 0,391 | 0,388 | | N 8,35 I 8,35 | Co: 8,32 Zn: 8,30 | 0,4 0,6 | 370 | 220 |
| | | Fe | N | 1,96 | 2,05 | 1,43 | 0,380 | 0,388 | | N 8,36 I 8,39 | 8,36 | 0,1 | 400 | 250 |
| Mn | | N | 2,06 | 1,87 | 1,43 | 0,379 | 0,388 | | N 8,45 I 8,42 | 8,43 | 0,2 | 480 | 350 | |
| | | | I | 1,96 | 2,12 | 1,24 | 0,395 | | | | | | | |
| | | | N | 1,96 | 2,24 | 1,22 | 0,400 | 0,392 | | N 8,60 I 8,64 | 8,58 | 0,2 | 690 | 580 |
| | | | I | 2,08 | 1,87 | 1,45 | 0,378 | | 0,375—395 | | | | | |

| Ferrite Fe r = 0,67 | | Mg, Ni | 0,78 | N | 1,99 | 2,00 | 1,32 | 0,388 | 0,388 | Mg: 0,381 Ni: 0,378—384 | N 8,37 I 8,38 | Mg: 8,36 Ni: 8,32 | 0,3 | 270 | 130 |
|------------------------|------------------------|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|----------------------------|------------------|----------------------|-----|-----|-----|
| | Co, Zn | 0,82 | N | 1,99 | 2,04 | 1,90 | 1,41 | 0,381 | 0,389 | Co: 0,381 Zn: 0,383—387 | N 8,43 I 8,42 | Co: 8,36 Zn: 8,42 | 0,7 | 340 | 190 |
| | Fe | 0,83 | N | 1,99 | 2,05 | 1,90 | 1,31 | 0,390 | 0,389 | | N 8,44 I 8,45 | 8,39 | 0,7 | 340 | 190 |
| | Cu | 0,85 | I | 2,07 | 1,90 | 1,43 | 1,43 | 0,380 | 0,389 | | N 8,48 I 8,47 | 8,38 | 1,1 | 370 | 210 |
| | Cd | 1,03 | N | 1,99 | 2,24 | 1,24 | 1,24 | 0,399 | 0,393 | | N 8,68 I 8,72 | 8,69 | 0,1 | 650 | 530 |
| | | | I | 2,17 | 1,90 | 1,53 | 1,53 | 0,376 | | | | | | | |
| | Gallate Ga r = 0,62 | Mg, Ni | 0,78 | N | 1,94 | 2,00 | 1,28 | 0,390 | 0,387 | | N 8,23 I 8,23 | Mg: 8,28 Ni: 8,26 | 0,6 | 350 | 190 |
| | | Cd | 1,03 | I | 2,02 | 1,85 | 1,40 | 0,380 | 0,391 | | N 8,55 I 8,57 | 8,57 | 0,3 | 690 | 450 |
| | | | | N | 1,94 | 2,24 | 1,20 | 0,401 | | | | | | | |
| | | | | I | 2,14 | 1,85 | 1,51 | 0,375 | | | | | | | |

Kolonne

- 1/2 Goldschmidt-Radien der zwei- und dreiwertigen Kationen (Werte nach E. W. GORTER, 1954).
- 3 N = normale Verteilung, I = inverse Verteilung.
- 4 Summen der Goldschmidt-Radien oktaedrisches Kation-Sauerstoff (r Sauerstoff = 1,32). Bei inverser Verteilung Mittelwerte.
- 5 Summen der Radien tetraedrisches Kation-Sauerstoff. Die Werte sind um -5% korrigiert.
- 6 Berechnete Abstände Sauerstoff-Sauerstoff unter Annahme von Kation-Sauerstoff-Abständen nach 4 und 5.
- 7 Berechneter Sauerstoff-Parameter x.
- 8 x bei Annahme eines Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes von 2 · 1,32 Å.
- 9 Experimentell bestimmte x (vgl. Tab. 9).
- 10 Berechnete Gitterkonstanten unter Annahme von Kation-Sauerstoff-Abständen nach 4 und 5. Die Differenz zwischen normaler und inverser Verteilung ist von der in Kolonne 5 festgesetzten Korrektur abhängig.
- 11 Experimentell bestimmte Gitterkonstanten (vgl. Tab. 9).
- 13 Coulomb-Energiedifferenzen zwischen normaler und inverser Verteilung. Die Coulomb-Energie der hier aufgeführten BC-Spinelle liegt etwa um 5000—6000 kcal/mol. Die normale Verteilung ist immer energetisch günstiger als die inverse. Die Madelung-Konstanten wurden nach C. DELORME (1958) berechnet. Es wurden die berechneten x- und a₀-Werte verwendet.
- 14 Energiedifferenz bei Verminderung von x (Normalverteilung) um 0,05.

halb der Messgenauigkeit. Sie sind von der angenommenen Kationenverteilung (normal oder invers) praktisch unabhängig (vgl. Tab. 5).

Für alle *II III₂-Spinelle* ist wegen des grossen Radius der II-Ionen die *normale* Verteilung elektrostatisch günstiger. Für kleine III-Ionen (z. B. Al, Ga, Cr) werden aber die berechneten *x*-Werte derart gross, dass eine kräftige Deformation der Anionen unter sich entstehen müsste. Die experimentell bestimmten *x*-Parameter normaler *II III₂-Spinelle* sind denn auch bedeutend kleiner als die berechneten. Diese Verkleinerung von *x* führt zu einer Abschwächung der Anionendeformation, zu einer Pressung der Kationen in den tetraedrischen Zwischenräumen, zu einer Aufweitung der oktaedrischen Zwischenräume und zu einer kräftigen Verminderung der an sich bedeutenden Energiedifferenz zur inversen Verteilung.

Die für *inverse* Verteilung berechneten Anionparameter entsprechen weitgehend den experimentell gefundenen. Wegen der Lage der kleineren Kationen in den Tetraedermittelpunkten entsteht kein Anion-Anion-Kontakt. Die inverse Struktur dürfte jedoch energetisch begünstigter sein, als es aus Tabelle 5 hervorgeht, aus folgenden Gründen: DE BOER, VAN SANTEN und VERWEY (1950) haben unter Annahme von Ordnung nach *c* in den Oktaederplätzen für Fe_3O_4 eine energetische Verbesserung um 40 Kcal/mol, nach *d* für LiFe_5O_8 um 113 Kcal/mol berechnet. Diese Werte wären bei Berücksichtigung von Polarisation der O-Ionen noch etwa 25% grösser. E. J. VERWEY und E. L. HEILMANN (1947) haben anhand ihrer experimentellen Daten festgestellt, dass die Gitterkonstanten inverser Spinelle etwa 0,06 Å kleiner sind als die entsprechender normaler. Diese Kontraktion ist wegen der günstigeren Ausfüllung der tetraedrischen und oktaedrischen Lücken (kein Anion-Anion-Kontakt) verständlich. Daraus ergibt sich nochmals eine Verbesserung um etwa 20—40 Kcal/mol.

Die bei den *II III₂-Spinellen* beträchtliche Energiedifferenz zwischen normaler und inverser Verteilung wird durch die räumlich weniger dichte Packung, durch erhöhte Bornsche Abstossung wegen der gegenseitigen Deformation der Anionen und der Kationen in den tetraedrischen Zwischenräumen und durch die damit gekoppelte, zur Einstellung des Gleichgewichts notwendige Verkleinerung des Parameters *x* bei der Normalstruktur wesentlich herabgemindert. Eine weitere Verkleinerung ergibt sich daraus, dass man bei inverser Verteilung mit der Ausbildung von experimentell schwer nachweisbarer Nahordnung in den Oktaederplätzen rechnen muss. Die resultierende Differenz ist offenbar so klein, dass kleinere, nicht elektrostatische Energiebeiträge (kovalente Elektro-

nenbindungsenergien, Aufspaltung der d-Orbitals von Übergangionen im Kristallfeld) für die Kationenverteilung zusätzlich massgebend werden.

b) Aufspaltung der d-Orbitals von Ionen der Übergangselemente im Kristallfeld

Wenn ein Übergangion von 6 negativen Ladungen in oktaedrischer Anordnung umgeben ist, so spalten die 5fach entarteten d-Orbitals auf in ein dreifach entartetes tieferes und in ein zweifach entartetes höheres Niveau. Ist die Umgebung des Ions tetraedrisch, so ist das tiefere Niveau zweifach und das höhere dreifach entartet. Je nach Anzahl der vorhandenen d-Elektronen resultiert aus dieser Aufspaltung im Vergleich zum freien Grundzustand eine Energiedifferenz. Sie ist gleich 0, wenn alle d-Orbitals halb oder ganz aufgefüllt sind. In den übrigen Fällen ist sie für oktaedrische und tetraedrische Umgebung unterschiedlich gross, so dass man von einer Energiegrösse sprechen kann, die ein Mass für

Tabelle 6. *Kovalente Bindungen in Oxydspinellen.*

| | 1 tetraedrische Anionumgeb. | 2 oktaedrische Anionumgeb. | „Site preference Energy“ (Energiedifferenz 2 – 1, nur kovalente Bindungs- energie berücksichtigt) |
|---|-------------------------------------|--|--|
| a) Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ga ³⁺ , Ge ⁴⁺ | (sp ³) Hybridbildung | | deutlich negativ |
| b) Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ | (sp ³) Hybridbildung | | negativ, schwächer als bei a |
| c) Ni ²⁺ , V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺ | | (d ² sp ³) Hybridbildung | positiv |
| d) Cr ²⁺ , Mn ³⁺ | | (dsp ²) planare Hybridbildung | deutlich positiv |
| e) Cu ²⁺ | | (dsp ²) planare Hybridbildung | positiv, schwächer als bei d |
| f) Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ti ³⁺ , V ³⁺ , Co ³⁺ , Rh ³⁺ , V ⁴⁺ | | | ?, klein |

die Begünstigung der oktaedrischen Lücken im Vergleich zu den tetraedrischen darstellt. Diese Energie ist gleich 0 für Ionen mit 5 oder 10 d-Elektronen; für alle übrigen Übergangs-Ionen ist sie positiv.

J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL (1957b) und D. S. McCLURE (1957) haben etwa gleichzeitig diese „excess octahedral stabilization“ resp. „octahedral site preference energy“ teils aus spektroskopischen Daten zusammengestellt, teils abgeleitet. Die Übereinstimmung der Werte beider Arbeiten ist gut. In Fig. 6 sind die Mittelwerte aufgetragen.

c) Energiebeiträge kovalenter Bindungen

Kovalente Metall-Sauerstoffbindungen spielen bei vielen Metalloxyd-spinellen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Es sind aber bislang noch keine Versuche unternommen worden, die energetischen Verhältnisse im Hinblick auf normale oder inverse Kationenverteilung zu bestimmen. Es können lediglich einige offensichtliche, qualitative Aussagen gemacht werden (vgl. J. B. GOODENOUGH und A. L. LOEB, 1955), die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Berücksichtigt man die unter b und c angegebenen Energiebeiträge, so werden praktisch alle experimentell bestimmten Kationenverteilungen in binären Spinellen qualitativ bestätigt. Alle Zn- und Cd-III₂-Spinelle

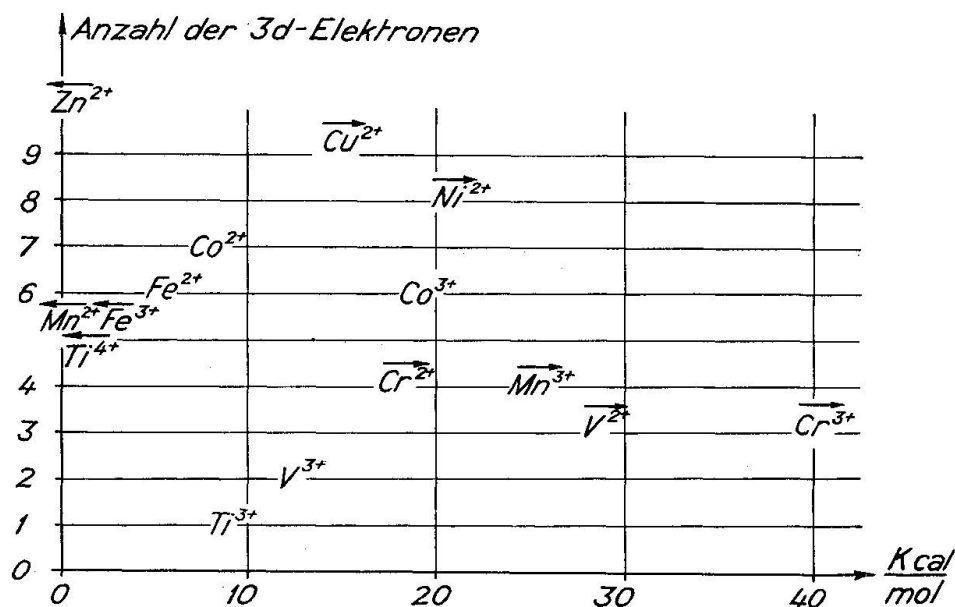


Fig. 6. „Octahedral site preference energy“ infolge der d-Orbital-Aufspaltung. Mittelwerte der Angaben von DUNITZ und ORGEL (1957b) und McCLURE (1957). Die Pfeile sollen die Beeinflussung der Energie unter Mitberücksichtigung kovalenter Bindungen (Tab. 6) andeuten.

sind zum Beispiel normal wegen der energetisch sehr günstigen Lage der Zn- und Cd-Ionen in tetraedrischer Umgebung. Andererseits ist es verständlich, dass die Ferrite und Gallate (ausgenommen derjenigen von Zn und Cd) invers sind, da auch Fe^{3+} und Ga^{3+} die tetraedrische Umgebung bevorzugen. Cr^{3+} , Ni^{2+} und Mn^{3+} bevorzugen erfahrungsgemäss streng die Oktaederplätze.

Die erstaunlich gute *qualitative* Übereinstimmung von Voraussage und Befund nach Fig. 6 ist freilich nicht offensichtlich, denn die aus Orbital-Aufspaltung im Kristallfeld und Hybridbildung mit den O-Ionen resultierenden Energiebeiträge sind ganz bedeutend kleiner als die oben diskutierten Coulomb-Energien.

Ein erster, qualitativer Versuch, die „octahedral site preference energy“ für alle in Frage kommenden ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen (nicht nur derjenigen der Übergangselemente) unter Berücksichtigung aller drei Anteile der Gitterenergie — Coulombenergie und Energiebeiträge von d-Orbital-Aufspaltung und kovalenten Bindungen — zu berechnen und die Kationenverteilung sämtlicher I III₅- und II III₂-Oxydspinelle zu deuten, stammt von A. MILLER (1959).

C. Abweichungen von kubischer Symmetrie

An verschiedenen Oxydspinellen sind (vorwiegend tetragonale) Abweichungen von der kubischen Symmetrie beobachtet worden, die in den meisten Fällen beim Abkühlen unterhalb einer gewissen Temperatur entstehen und oft mit einer Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften verbunden sind.

a) Fe_3O_4 : E. J. VERWEY, P. W. HAAYMAN und F. C. ROMELIJN (1941, 1947) nahmen auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an, dass Fe_3O_4 bei tiefer Temperatur eine (orthorhombische) Überstruktur nach c aufweise. Während Röntgenaufnahmen von N. C. TOMBS und H. P. ROOKSBY (1951) und H. P. ROOKSBY und B. T. M. WILLIS (1953 b) an synthetischem Fe_3O_4 -Pulver eine *rhomboedrische* Deformation des kubischen Gitters unter 115° K ergaben, bestätigten S. C. ABRAHAMS und B. A. CALHOUN (1953) ebenfalls durch Aufnahmen an synthetischem Fe_3O_4 -Pulver (Umwandlungspunkt 119° K) die ursprüngliche Ansicht VERWEYS (1947). Etwas später konnten S. C. ABRAHAMS und B. A. CALHOUN (1955) durch Röntgen-Einkristallaufnahmen eines orientierten natürlichen Magnetits im Magnetfeld zeigen, dass die Symmetrie bei 78° K tatsächlich *orthorhombisch* oder noch tiefer sei.

b) $CoFe_2O_4$: Ähnlich wie Fe_3O_4 zeigt $CoFe_2O_4$ bei $90^\circ K$ einen magnetischen Umwandlungspunkt (kräftiger Abfall der Sättigungsmagnetisierung), verbunden mit einer leichten, von H. P. ROOKSBY und B. T. M. WILLIS (1953a) festgestellten Symmetrieänderung von kubisch zu vermutlich tetragonal (c/a bei $80^\circ K$ 0,9978).

c) *Spinelle mit Cu*: Sehr viele Spinelle, die neben anderen Kationen einen gewissen Prozentsatz Cu^{2+} enthalten, sind tetragonal.

$CuFe_2O_4$: Nach L. WEIL, F. BERTAUT und L. BOCHIROL (1950) ist $CuFe_2O_4$ oberhalb 760° kubisch, wird jedoch bei langsamem Abkühlen tetragonal mit zunehmendem Achsenverhältnis c/a (bei Zimmertemperatur 1,06). Bei raschem Abkühlen bleibt die kubische Symmetrie auch bei Zimmertemperatur erhalten.

$CuCr_2O_4$: F. BERTAUT und C. DELORME (1954) haben für $CuCr_2O_4$ ein tetragonales Achsenverhältnis c/a von 0,92 gemessen. Dieses bleibt bis zur Zersetzungstemperatur bei $900^\circ C$ konstant.

C. DELORME (1958) hat bei $CuFe_2O_4$ und $CuCr_2O_4$ Cu durch Ni, Co, Mg, Zn, Cd, Ca, Cr, Al, Fe, Mn, Ga substituiert und den Prozentsatz des Cu-Gehalts bestimmt, bei dem die Tetragonalität verschwindet.

d) $FeCr_2O_4$: Die röntgenographischen Messungen von M. H. FRANCOMBE (1957) ergaben tetragonale Symmetrie für Temperaturen unter $180^\circ K$. Bei $90^\circ K$ beträgt c/a 0,986.

e) $NiCr_2O_4$: C. DELORME (1955) und F. K. LOTGERING (1956) erwähnten, dass $NiCr_2O_4$ bei Zimmertemperatur tetragonal sei ($c/a = 1,02$). Nach DELORME soll man durch Abschrecken eine kubische Phase bei Zimmertemperatur erhalten können³⁾. Nach F. K. LOTGERING liegt der Umwandlungspunkt tetragonal-kubisch bei $37^\circ C$.

f) *Spinelle mit Mn^{3+}* : Ähnlich wie Cu führt auch Mn^{3+} -Gehalt in Spinellen zu tetragonaler Deformation. Mn_3O_4 ($c/a = 1,16$) und $ZnMn_2O_4$ ($c/a = 1,14$) sind schon längst als tetragonal bekannt. D. G. WICKHAM und W. J. CROFT (1958) haben für $CoMn_2O_4$ ein Achsenverhältnis c/a von 1,15 gemessen. Nur bei $CuMn_2O_4$ konnte bislang noch keine Abweichung von kubischer Symmetrie nachgewiesen werden.

Mn_3O_4 ist oberhalb $1170^\circ C$ kubisch (H. F. McMURDIE, B. M. SULLIVAN und F. A. MAUER, 1950; H. J. VAN HOOK und M. L. KEITH, 1958). Der Symmetriewechsel fällt zusammen mit einer Unstetigkeit in der elektrischen Leitfähigkeit. F. C. ROMEIJN (1953) hat bei $ZnMn_2O_4$ ein

³⁾ Dies konnte durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden.

ähnliches elektrisches Verhalten nachgewiesen und aus Analogiegründen zu Mn_3O_4 auf eine Umwandlung tetragonal-kubisch bei 1025°C geschlossen.

B. MASON (1947) untersuchte die Abnahme der Tetragonalität von Mn_3O_4 und ZnMn_2O_4 mittels Substitution von Mn^{3+} durch Fe^{3+} , D. G. WICKHAM und W. J. CROFT (1958) mittels Substitution von Mn^{3+} durch Li, Co und Ge.

Weitere binäre Oxydspinnelle, die bei irgend einer Temperatur von kubischer Symmetrie abweichen, sind vorderhand nicht bekannt.

Diese Deformationen, die in keinem Fall über einen Wert von $(1 - c/a) = \pm 0,16$ hinausgehen, sind bislang auf zweierlei Weise erklärt worden:

1. durch Kationenordnung in den oktaedrischen Zwischenräumen,
2. durch Deformation der tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume als Folge nicht kugelsymmetrischer Ladungsverteilung der d-Orbitals von Übergangionen in diesen Zwischenräumen.

Auch Fall 2 ist ein Ordnungs-/Unordnungsproblem, indem die Fernordnung, das heisst die Parallelorientierung der Zwischenraumsdeformationen über den ganzen Kristall, eine Funktion der Temperatur ist und sich nur bei hoher Konzentration des deformierenden Ions einstellt.

Für Fall 1 gibt es nur ein Beispiel: Fe_3O_4 . Durch Annahme einer Anordnung aller Fe^{3+} und aller Fe^{2+} nach c (S. 214) kann der kräftige Abfall der Leitfähigkeit unterhalb 115°K gut erklärt werden. Da es sich bei der Einstellung der Ordnung nur um einen Elektronenabtausch und nicht um Ionenplatzwechsel handelt, ist die tiefe Umwandlungstemperatur verständlich. H. P. ROOKSBY und B. T. M. WILLIS (1953) haben eine derartige Elektronenordnung für CoFe_2O_4 abgelehnt.

J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL (1957a) ist es gelungen, die Abwei-

Tabelle 7. Die nach Dunitz und Orgel (1957a) zu erwartenden Abweichungen von kubischer Symmetrie bei Spinellen mit Übergangionen.

| Anzahl d-Elektronen | Ionen | in tetraedrischen Zwischenräumen | in oktaedrischen Zwischenräumen |
|---------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|
| 1, 6 | Fe^{2+} , Co^{3+} , V^{4+} | * | * |
| 2, 7 | V^{3+} , Co^{2+} | — | * |
| 3, 8 | V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} | $c/a > 1$ | — |
| 4, 9 | Cu^{2+} , Mn^{3+} | $c/a < 1$ | $c/a > 1$ |

*) Kleine Abweichung.

chungen binärer Oxydspinnelle von kubischer Symmetrie durch die energetische Aufspaltung der d-Orbitals von Übergangionen in tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung von negativen Ladungen zu erklären.

Praktisch alle nichtkubischen binären Spinnelle können in dieses Schema eingeordnet werden, auch diejenigen, die 1957 noch nicht bekannt waren. Es ist zum Beispiel verständlich, dass CuMn_2O_4 kein von 1 abweichendes Verhältnis c/a aufweist, denn wenn sich die zwei Parameter x und z der O-Punktlage (16h, Raumgruppe $I4_1/amd$ — Tab. 8) so einstellen, dass die tetraedrischen Zwischenräume längs der Symmetrieachse S_4 um denselben Betrag gekürzt werden als die oktaedrischen Zwischenräume durch Zusammenrücken der zwei in der Symmetrieebene gelegenen O-Ionen gestreckt werden, so ist — auch bei vollständiger Fernordnung — $c = a$. CuMn_2O_4 wäre aber nach der Punktsymmetrie seiner Kationen- und Sauerstofflagen nicht kubisch. Bei CuAl_2O_4 ist $Cu_o = 0,4$. Vermutlich ist hier die Konzentration von Cu sowohl in der Tetraeder- als auch in der Oktaederlage zu klein, um eine Fernordnung und tetragonale Deformation zu erzeugen. Im Gegensatz zu CuMn_2O_4 dürfte CuAl_2O_4 statistisch exakt kubisch sein. Dasselbe gilt vielleicht auch für CuGa_2O_4 (kubische Gitterkonstante, Cu_o unbekannt).

Tabelle 8. *Tetragonale Deformation der Spinellstruktur.*

Raumgruppe $Fd3m - O_h^7$ $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$

| | Punktlage | Punkt- symmetrie | Punktlage | Punkt- symmetrie |
|------------------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|
| Tetraeder (1) | 8a | Td | 4a | D_{2d} |
| Tetraeder (2) | 8b | Td | 4b | D_{2d} |
| Oktaeder (5) | 16d | D_{3d} | 8d | C_{2h} |
| Oktaeder (6) | 16c | D_{3d} | 8c | C_{2h} |
| Anionmittelpunkt | 32e | C_{3v} | 16h | C_s |

J. B. GOODENOUGH und A. L. LOEB (1955) haben die tetragonalen Deformationen von Cu- und Mn-Spinellen durch planare, quadratische dsp^2 -Hybridbildung der Cu- und Mn-Ionen mit 4 O-Ionen der oktaedrischen Zwischenräume zu deuten versucht, wodurch sich eine Streckung der Zwischenräume parallel einer 4zähligen Drehachse ergeben würde. Obwohl von der Theorie von DUNITZ und ORGEL nicht allzuweit ent-

fernt, ist diese Deutung sehr speziell und kann vieles bei binären Spinellen nicht erklären (z. B. Achsenverhältnisse $c/a < 1$).

In Mischkristallreihen, deren eines Endglied nicht kubisch ist, verliert sich die Abweichung von kubischer Symmetrie allmählich mit zunehmender Entfernung der Zusammensetzung von diesem Endglied. Gleichzeitig sinkt auch die Umwandlungstemperatur kubisch-tetragonal. Spinelle, die Mn^{3+} führen, das stets die oktaedrischen Plätze füllt, scheinen nach D. G. WICKHAM und W. J. CROFT (1958) immer dann tetragonal zu sein, wenn der Gehalt an Mn^{3+} in den Oktaedern mindestens 60—65% beträgt, unabhängig von den restlichen Ionen. Bei den Cu-Spinellen liegen die Verhältnisse anders.

C. DELORME (1958) hat festgestellt, dass der kleinste Wert x in Mischkristallreihen $Cu_{1-x}M_xFe_2O_4$ und $Cu_{1-x}M_xCr_2O_4$, bei welchem die Probe bei Zimmertemperatur kubisch ist, linear vom Radius der Ionen M abhängt, insofern diese in die gleichen Zwischenräume gehen (x nimmt ab mit zunehmendem Radius). Führt $CuFe_2O_4$ nur 0,08 Cd oder 0,13 Zn anstelle von Cu, so bleibt es beim Abkühlen kubisch. Enthält es nur 1,5% Mn_3O_4 , das ein von 1 stärker abweichendes Achsenverhältnis hat, so wird das Gitter kubisch.

Die Theorie von DUNITZ und ORGEL (1957), die bei allen binären Spinellen schön funktioniert, versagt, sobald mehr als 2 verschiedene Kationen vorhanden sind. Man kann dies etwa folgendermassen begründen:

Es wurden nur tetragonale Deformationen von regulären Tetraedern und Oktaedern berücksichtigt. Weicht der O-Parameter x von $3/8$ ab, so werden die Aufspaltungen der d-Orbitals und hiermit gekoppelten Deformationen komplizierter. Eine exakt tetragonale Deformation der Oktaeder ist wegen der trigonalen Punktsymmetrie ohnehin nicht möglich (Tab. 8). Substituierte Kationen werden aber in ihrer nächsten Umgebung die Sauerstofflagen erheblich verändern, insbesondere dann, wenn sie in ihren Radien stark differieren. Es ist zu erwarten, dass dadurch die Einstellung einer gesamten, ferngeordneten Deformation gehindert wird.

Es fehlen experimentelle Daten, die Aufschluss über die effektiven Deformationen der tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume geben könnten. Die Gitterkonstanten und ein allfälliges Verhältnis c/a sagen über die exakte Kristallsymmetrie wenig aus.

Gitterkonstantenmessungen des Systems Fe_3O_4 - $FeCr_2O_4$ bei $-183^\circ C$ von M. H. FRANCOMBE (1957) ergaben, dass die bei Zimmertemperatur kubische Mischkristallreihe zwischen 1,0—1,4 Cr tetragonale ($c/a > 1$),

zwischen 1,4—2,0 Cr orthorhombische und für das Endglied FeCr_2O_4 wieder tetragonale Symmetrie ($c/a < 1$) aufweist. FRANCOMBE schreibt die Symmetrierniedrigung magnetischen Wechselbeziehungen zwischen den Kationen in den oktaedrischen Zwischenräumen zu. Es kann sich ebensogut um eine Deformation der oktaedrischen Punktlage durch d-Orbital-Aufspaltung von Fe^{2+} nach DUNITZ handeln (Fig. 6).

Dass die Annahme von GOODENOUGH und LOEB (1955), alle tetragonalen Deformationen der Cu- und Mn-Spinelle beruhten auf dsp^2 -Hybridbildung, auch bei Mischkristallen sehr oft zu Widersprüchen führt, wurde von DELORME (1958) eingehend dargelegt. Immerhin spricht vorderhand nichts dagegen, dass bei praktisch allen nichtkubischen Spinellen (mit Ausnahme von Fe_3O_4) der Grund für die Deformation in der energetischen Aufspaltung der d-Elektronen und in der hiermit gekoppelten Bildung von kovalenten Bindungen mit den O-Ionen liegen muss (und nicht in durch die Kationenverteilung bedingten Überstrukturen).

D. Kationenverteilung in Mischkristallsystemen

Zwischen den einzelnen binären Spinellen gibt es fast durchwegs lückenlose Mischkristallbildungen. Eine grosse Zahl davon ist in vielen Arbeiten der letzten Jahre untersucht worden. Mischungslücken sind nur wenige bekannt, zum Beispiel zwischen GeCo_2O_4 und TiCo_2O_4 (F. C. ROMELJN, 1953), Fe_3O_4 - Mn_3O_4 und ZnFe_2O_4 - ZnMn_2O_4 (B. MASON, 1947; H. J. VAN HOOK und M. L. KEITH, 1958).

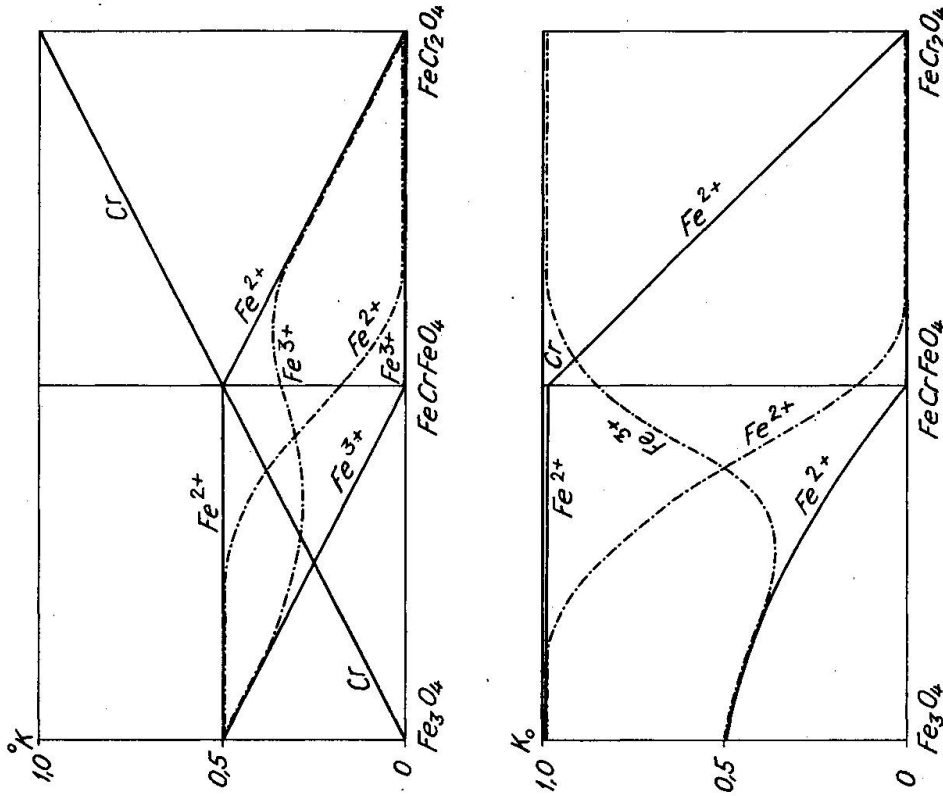
Die Gitterkonstanten ändern in der Regel mehr oder weniger linear mit progressiver Substitution der Kationen, solange kein Kationenaustausch zwischen tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräumen erfolgt (F. C. ROMELJN, 1953; Beispiele: ZnAl_2O_4 - CoAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 - CdFe_2O_4 , GeNi_2O_4 - GeCo_2O_4). Wechseln gewisse Kationen mit zunehmender Substitution ihre tetraedrischen und oktaedrischen Plätze, so können sehr komplizierte Veränderungen der Gitterkonstanten resultieren.

Die Kationenverteilungen in Mischkristallreihen sind nur in ganz wenigen Fällen aus Röntgenintensitäten von Pulveraufnahmen genauer bestimmt worden. Die Sauerstoffparameter x sind ebenfalls weitgehend unbekannt. Die bekannten Beispiele zeigen aber, dass die Verteilungen kompliziert sein können (Fig. 7) und dass die aus Fig. 6 hervorgehende Reihenfolge der Bevorzugung oktaedrischer Plätze zum Beispiel von Übergangskationen, die für binäre Spinelle gut zutrifft, nicht mehr gilt, sobald mehr als zwei Kationen vorhanden sind. Zusätzliche Wechsel-

System $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$

nach Angaben von YEARIAN *et c.* (1954)

— hypothet. Verlauf nach Fig. 6 - - - - nach YEARIAN



System $\text{CuAl}_2\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$

Zusammengestellt nach Angaben von C. DELORME (1956)

— hypothet. Verlauf - - - - abgeschreckt 1000°C } nach
nach Fig. 6 - - - - langsam abgekühlt } C. DELORME

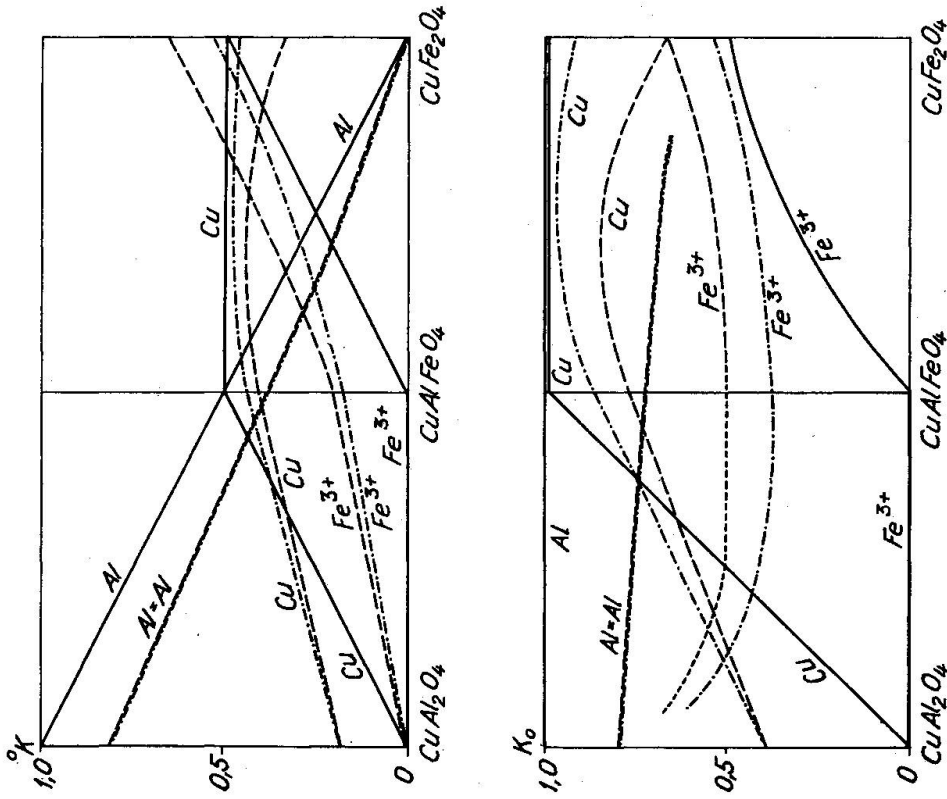


Fig. 7. Kationenverteilungen in den Systemen $\text{CuAl}_2\text{O}_4 - \text{CuFe}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$. o_K = Bruchteil der oktaedrischen Zwischenräume, die durch Kationen K besetzt sind. K_0 = Bruchteil von Kationen K, die in oktaedrischen Zwischenräumen sitzen.

wirkungen zwischen verschiedenen Kationen in gleichwertigen Punktlagen, Nahordnungen etc. scheinen die ohnehin kleinen Energiedifferenzen von Fig. 6 deutlich zu beeinflussen. Ferner ist über die Gleichgewichtsbedingungen der Kationenverteilungen im Mischkristall nahezu nichts bekannt. Es ist sehr fraglich, ob die untersuchten Mischkristallreihen in jedem Fall die bei Zimmertemperatur stabile Verteilung aufwiesen.

C. DELORME (1958) hat die Kationenverteilung von 3 Zwischengliedern der Reihe CuFe_2O_4 - CuAl_2O_4 bestimmt (vgl. Fig. 7). Aus seinen Angaben müsste folgen, dass Al nicht immer restlos in die oktaedrischen Zwischenräume geht, sondern in kleinen Mengen durch Platzwechsel mit Fe^{3+} in tetraedrische Lücken gebracht wird.

Die Kationenverteilung des Systems Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 wurde von H. J. YEARIAN, J. M. KORTRIGHT und R. H. LANGENHEIM (1954) aus Gitterkonstantenmessungen extrapoliert (Fig. 7). Darnach würde Fe^{2+} im Cr-reichen Teil des Systems (1,0—2,0 Cr) streng die tetraedrischen, Fe^{3+} streng die oktaedrischen Lücken einnehmen — gerade umgekehrt, als es zu erwarten wäre. Im Cr-reichen Teil scheint also ein System Fe_3O_4 (*normal*)- FeCr_2O_4 stabil zu sein. M. H. FRANCOMBE (1957) bestätigte den von YEARIAN u. a. gemessenen, sehr komplizierten Verlauf der Gitterkonstanten in diesem System.

C. GUILLAUD (1951) bestätigte, dass bei reinem ZnFe_2O_4 Zn quantitativ in den tetraedrischen Lücken sitze, schloss aber aus Röntgenintensitätsbetrachtungen und magnetischen Messungen, dass bei der Mischkristallreihe ZnFe_2O_4 - NiFe_2O_4 im Bereich zwischen 0 und 65% Ni ein gewisser Prozentsatz Zn durch Platzwechsel mit Fe^{3+} in den oktaedrischen Zwischenräumen sei.

H. CALLEN u. a. (1956) berechneten die Abhängigkeit der Kationenverteilung in Ferriten mit drei verschiedenen Kationen von der Temperatur. C. S. KRIESSMANN und S. E. HARRISON (1956) überprüften diese Theorie an Ferriten mit Mg und Mn, deren Verteilung durch Messen der Sättigungsmagnetisierung und durch Neutronenbeugungsversuche annähernd bestimmt worden waren.

Erläuterungen zu Tabelle 9

Kolonne

- 3 Wenn nichts weiteres vermerkt ist, so gilt $a = b = c$.
- 5 K_o Bruchteil von K in oktaedrischen Zwischenräumen.
- 7 Rö = röntgenographisch, Ne = mit Neutronenbeugung, ex = extrapoliert.
- 12 Die Nummern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis, S. R. = Structure Reports Volume...

*) Stand Juli 1959.

Tabelle 9. Daten einiger Oxidspinnelle*).

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|--|--------------------|--------------|--|---------------------|--------------|-------------|-----------|---|------------------------------|----------------------|
| Spinell | Gitterkonstanten a, b, c, α c/a | Kationenverteilung | Fehler \pm | Methode | Sauerstoffparameter | | Bemerkungen | Literatur | | | |
| | | | | | Fehler \pm | Fehler \pm | | | | | |
| LiAl ₃ O ₈ , Nr. 5 LiFe ₃ O ₈ , Nr. 33 | | | | | | | | | | | |
| 1 | | 8,99 | | | | | | | | 1950 | 35 |
| 2 | | 8,99 | | | | | | | | 1950 | 35 |
| MgAl ₂ O ₄ , Nr. 6 | | | | | | | | | | | |
| 3 | | 8,41 8,44 | | invers | | Rö | 0,390 | 0,006 | | 1932 1953 | 6 45 |
| 4 | | 8,39 | | invers | | Rö | 0,386 | 0,004 | | 1947 | 48/49 |
| MgV ₂ O ₄ , Nr. 15 MgCr ₂ O ₄ , Nr. 17 MgMn ₂ O ₄ , Nr. 25 MgFe ₂ O ₄ , Nr. 34 MgGa ₂ O ₄ , Nr. 53 MgRh ₂ O ₄ , Nr. 57 MgIn ₂ O ₄ , Nr. 60 | | | | | | | | | | | |
| 5 | | 7,90 7,94 | | Li ₀ = 0,67 Li ₀ = 1,00 | | Rö Rö | 0,385 | 0,010 | bei langsamem Abkühlen unter 1350° C: Raumgruppe P4 ₃ 32 | 1935 1951 1947 1952 | 32 33 54 10 |
| 6 | | | | normal, etwas „Tendenz zu invers“ | | Ne | 0,387 | 0,001 | | 1952 | 4 |
| | | 8,086 | | | | | | | | 1953 | 45 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|--|------------------------------------|---------|--|----------------------|----------------|-----------|-------|---|--------------|----------|
| Spinell | Gitterkonstanten a, b, c, α c/a | Kationenverteilung Fehler \pm | Methode | Sauerstoffparameter | | Bemerkungen | Literatur | | | | |
| | | | | Fehler \pm | Fehler \pm | | | | | | |
| 7 | Al ₂ O ₃ | 7,84 7,89 | | | | | | | genauere Struktur unbekannt | 1935 1935 | 26 32 |
| 8 | MnAl ₂ O ₄ | 8,202 8,241 | | Mn _o = 0,34 Mn _o = 0,29 | 0,04 0,04 | Rö Rö | | | 1400° C langsam abgekühlt 1400° C abgeschreckt | 1954 1954 | 21 21 |
| 9 | FeAl ₂ O ₄ | 8,10 | | | | | | | | 1934 | S.R.II |
| 10 | CoAl ₂ O ₄ | 8,105 8,100 | | normal Co _o = 0,19 Co _o = 0,31 | 0,03 0,03 | Rö Rö | | | 1400° C langsam abgekühlt 1400° C abgeschreckt | 1953 1954 | 45 21 |
| 11 | NiAl ₂ O ₄ | 8,046 8,043 | | Ni _o = 0,76 Ni _o = 0,85 Ni _o = 0,80 | 0,02 0,03 0,03 | Rö Rö Rö | 0,381 | 0,002 | t vermutlich konstant bis 1300° C 1400° C langsam abgekühlt 1400° C abgeschreckt | 1953 1954 | 45 21 |
| 12 | CuAl ₂ O ₄ | 8,086 | | Cu _o = 0,44 Cu _o = 0,40 | 0,04 0,04 | Rö Rö | | | 1000° C langsam abgekühlt 1000° C abgeschreckt | 1954 | 8 |
| 13 | ZnAl ₂ O ₄ | 8,086 | | normal | | Rö | | | | 1953 | 45 |
| 14 | CdAl ₂ O ₄ | | | | | | | | | ? | |
| TiMg ₂ O ₄ , Nr. 3 TiFe ₂ O ₄ , Nr. 35 TiCo ₂ O ₄ , Nr. 45 TiZn ₂ O ₄ , Nr. 51 | | | | | | | | | | | |
| 15 | MgV ₂ O ₄ | 8,39 | | normal | | Rö | 0,389 | 0,004 | | 1947 | 48/49 |

VMg₂O₄ Nr. 4

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----------------------------------|--|------------------------|--|------------------------|-------------------------------|--|----------|----------|-------|--|----------------------|----------------|
| 16 | ZnV ₂ O ₄ | | 8,39 | | normal | | | Rö | 0,389 | 0,004 | | 1947 | 48/49 |
| 17 | MgCr ₂ O ₄ | | 8,312 | | normal normal | | | Rö Rö | 0,385 | 0,010 | | 1947 1947 | 54 49 |
| 18 | MnCr ₂ O ₄ | | 8,44 8,425 | | | | | | | | | 1934 1954 | S.R.II 20 |
| 19 | FeCr ₂ O ₄ | | 8,34 8,377 8,377 | | normal | | | ex | | | | 1947 1954 1957 | 54 59 18 |
| 20 | CoCr ₂ O ₄ | | 8,32 8,31 | | normal | | | ex | | | | 1947 1958 | 54 40 |
| 21 | NiCr ₂ O ₄ | | 8,299 8,328 | | normal | kub. 1,02 kub. 1,025 | | ex | 0,385—90 | 0,010 | | 1947 1953 1955 | 54 45 13 |
| 22 | CuCr ₂ O ₄ | | 8,323 | | | | | | | | | 1956 1958 | 36 40 |
| | | | a = 8,52 c = 7,80 | | Cu ₀ = 0,03 | 0,92 | | Rö | | | | 1954 | 8 |
| 23 | ZnCr ₂ O ₄ | | 8,30 8,31 | | normal normal | 0,91 | | Rö ex | | | | 1956 | 39 |
| | | | | | | | | | | | | 1947 1947 1953 | 49 54 45 |

unter -90° C tetragonal
c/a = 0,986

bei 900° C abgeschreckt
langsam abgekühlt
oberhalb 37° C
unterhalb 37° C

c/a und Cu₀ unterhalb 900°
konstant, oberhalb 900° C
Bildung von CuCrO₂

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|--|---------------------------------------|-------|------------------------|--------------|----------|---------------------|--------------|---|-----------|----|
| | Spinnell | Gitterkonstanten a, b, c, α | c/a | Kationenverteilung | Fehler \pm | Methoden | Sauerstoffparameter | Fehler \pm | Bemerkungen | Literatur | |
| 24 | CdCr ₂ O ₄ | 8,567 | | normal | | Rö | 0,385 | 0,010 | | 1947 | 54 |
| 25 | MgMn ₂ O ₄ | a = 8,07 c = 9,28 | 1,15 | normal | | Rö | | | | 1957 | 51 |
| MnAl ₂ O ₄ , Nr. 8 MnCr ₂ O ₄ , Nr. 18 | | | | | | | | | | | |
| 26 | Mn ₃ O ₄ | a = 8,140 c = 9,435 | 1,159 | | | | | | | 1947 | 37 |
| | | a = 8,20 c = 9,44 | 1,15 | | | | | | bei 25° C. Bei 1170° C Umwandlung tetragonal-kubisch. c/a bis 1170° nahezu konstant bei 1200° C | 1950 | 42 |
| | | 8,64 | kub. | normal | | ex | | | | 1953 | 45 |
| | Mn ²⁺ Mn ₂ ³⁺ | a = 8,13 c = 9,43 | 1,16 | | | | | | | 1958 | 58 |
| | synthet. | a = 8,136 c = 9,422 | 1,158 | | | | | | bei 20° C. Umwandlung tetragonal-kubisch bei 1160 \pm 5° C bei 1270° C | 1958 | 30 |
| | synthet. | 8,57 | kub. | | | | | | | | |
| 27 | FeMn ₂ O ₄ | a = 8,31 c = 8,85 | 1,05 | Fe ₀ = 0,67 | | Rö | | | | 1957 | 51 |

MnFe₂O₄, Nr. 36

| | | | | | | | | | | |
|----|----------------------------------|----------------------|-------|------------------------|----|--|--|--|------|----|
| 28 | CoMn ₂ O ₄ | a = 8,04 c = 9,04 | 1,12 | Co _o = 0,67 | Rö | | | | 1957 | 51 |
| | | a = 8,1 c = 9,3 | 1,148 | normal | ex | | | | 1958 | 58 |

MnCo₂O₄, Nr. 46

| | | | | | | | | | | |
|----|----------------------------------|--|--|--|----|-------------------------------------|-------|--|------------------------------|---------------------|
| 29 | NiMn ₂ O ₄ | vermutl. Mn ²⁺ + Mn ⁴⁺ Mn ²⁺ + Mn ⁴⁺ | 8,37 | invers | Rö | | | | 1957 | 51 |
| 30 | CuMn ₂ O ₄ | | 8,33 8,31 | invers normal Cu _o = 0,34 | Ne | | | | 1959 | 3 |
| 31 | ZnMn ₂ O ₄ | synthet. Mn ₂ ³⁺ | a = 8,076 c = 9,225 a = 8,087 c = 9,254 | normal | Rö | | | | 1957 1958 | 51 14 |
| 32 | CdMn ₂ O ₄ | | 1,142 1,144 | | | | | | 1947 1953 1958 | 37 45 58 |
| 33 | LiFe ₅ O ₈ | | 8,39 8,33 | normal Li _o = 1,0 Li _o = 1,0 | Rö | 0,382 x ≈ z ≈ 0,382 y ≈ 0,368 | 0,005 | | 1957 1950 1951 1952 | 51 9 33 10 |

oberhalb 1025° C vermutl. kubisch bei 25° C
oberhalb 1200° C abgeschr.
bei langsamem Abkühlen unterhalb 735° C.
Raumgruppe P4₃32
Li_o konstant bis 1000° C

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|--|--|----------------------------|---------------------|----------------|----------------|--------------|---|---|------|----|
| Spinell | Gitterkonstanten a, b, c, α c/a | Kationenverteilung | Methode | Sauerstoffparameter | | Fehler \pm | Fehler \pm | Bemerkungen | Literatur | | |
| | | | | Fehler \pm | Fehler \pm | | | | | | |
| 34 MgFe ₂ O ₄ | 8,36 | invers Mg _o = 0,78 Mg _o = 0,96 Mg _o = 0,90 Mg _o = 0,88 | ex Rö Rö Ne Ne | | 0,002 0,001 | 0,382 0,381 | | 1200° C, abgeschreckt 20° C, langsam abgekühlt bei 400° C | 1947 | 54 | |
| | | | | | | | | | 1951 | 7 | |
| | | | | | | | | | 1953 | 5 | |
| | | | | | | | | | 1953 | 12 | |
| FeAl ₂ O ₄ , Nr. 9 | | | | | | | | | | | |
| 35 TiFe ₂ O ₄ | 8,50 | invers | Rö | | | 0,390 | 0,010 | | | 1932 | 6 |
| FeCr ₂ O ₄ , Nr. 19 | | | | | | | | | | | |
| 36 MnFe ₂ O ₄ | 8,46 8,507 | Mn ²⁺ Fe ₂ ³⁺ | Ne | | 0,03 | 0,385 | 0,0003 | 1400° C, abgeschreckt und 1300° C, langsam abgekühlt | 1947 | 37 | |
| | | | | | | | | | 1954 | 20 | |
| | | | | | | | | | 1956 | 28 | |
| | 8,45 | | | | | | | | 1958 | 30 | |
| FeMn ₂ O ₄ , Nr. 27 | | | | | | | | | | | |
| 37 Fe ₃ O ₃ | 8,32 | Fe _o ≈ 0,62 Fe _o = 0,62 | Rö Rö | | | | | | | 1935 | 25 |
| | | | | | | | | | | 1935 | 32 |
| 38 Fe ₃ O ₄ | a = 5,940 α = 59° 48' | Fe _o = 1,0 | Ne | | | | | | bei -193° C. Unterhalb -159° C rhomboedrisch | 1951 | 50 |
| | | | | | | | | | | 1953 | 47 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|----------------|-------------------------------|---|--|----------------------|--|-----------------------|---|--------------------------|--------------------|
| | | | | | | | | | bei 22° C bei -195° C. Unterhalb -159° C orthorhombisch | 1953 | 1 |
| 39 | CoFe ₂ O ₄ | 8,36 | 0,9987 | invers | | ex | | | bei -193° C. Unterhalb -183° C vermutlich tetra- gonal | 1947 1953 | 54 46 |
| | | 8,36 | | Co ₀ = 1,0 | | Ne | 0,381 | | | 1956 1958 | 43 40 |
| FeCo ₂ O ₄ , Nr. 47 | | | | | | | | | | | |
| 40 | NiFe ₂ O ₄ | 8,325 | | Ni ₀ = 1,0 Ni ₀ = 1,00 Ni ₀ = 1,0 | | Rö Rö Ne | 0,381 | 0,003 | Ni ₀ konstant bis 1200° C | 1951 1951 1953 | 22 7 27 |
| 41 | CuFe ₂ O ₄ | 8,37 | kub. 1,060 kub. 1,06 | invers Cu ₀ = 0,68 Cu ₀ = 0,86 Cu ₀ = 1,0 | | Rö Rö Rö Ne | 0,380 x = 0, y = 0,016 z = 0,250 | 0,05 0,002 | oberhalb 760° C abgeschr. bei 20° C, langs. abgekühlt. Raumgruppe I4 ₁ /amd bei 900° C abgeschreckt langsam abgekühlt Raumgruppe I4 ₁ /amd | 1947 1950 1956 | 54 57 44 |
| 42 | CuFe ₃ O ₈ | 8,41 8,39 | | Cu ₀ = 0,67 | | Rö | | | bei 1200° C abgeschreckt. Mischkristall CuFe ₂ O ₄ - Fe ₃ O ₄ | 1951 1958 | 33 14 |
| 43 | ZnFe ₂ O ₄ | 8,416 8,422 | | normal normal | | Rö Rö | 0,380 | 0,005 | | 1947 1951 | 54 22 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|----------------------------------|---------------------------------------|-----|--|--------------|----------|---------------------|-------|---|----------------------|---------------|
| Spinell | | Gitterkonstanten a, b, c, α | c/a | Kationenverteilung | Fehler \pm | Methode | Sauerstoffparameter | | Bemerkungen | Literatur | |
| | | | | | | | Fehler \pm | | | | |
| 43 | ZnFe ₂ O ₄ | | | Zn ₀ = 0,10 Zn ₀ = 0,00 | | Rö Rö | | | bei 1000° C abgeschreckt langsam abgekühlt | 1951 1953 1953 | 7 45 27 |
| 44 | CdFe ₂ O ₄ | 8,44 | | Zn ₀ < 0,05 normal | | Ne Rö | 0,385 | 0,002 | | 1947 | 54 |
| CoAl ₂ O ₄ , Nr. 10 | | | | | | | | | | | |
| 45 | TiCo ₂ O ₄ | 8,445 | | vermutlich invers | | | | | | 1953 | 45 |
| CoCr ₂ O ₄ , Nr. 20 | | | | | | | | | | | |
| 46 | MnCo ₂ O ₄ | 8,3 | | vermutl. Mn ²⁺ +Co ³⁺ | | | | | | 1958 | 58 |
| CoMn ₂ O ₄ , Nr. 28 | | | | | | | | | | | |
| 47 | FeCo ₂ O ₄ | | | | | | | | | ? | |
| CoFe ₂ O ₄ , Nr. 39 | | | | | | | | | | | |
| 48 | Co ₃ O ₄ | 8,083 | | vermutl. Co ²⁺ +Co ³⁺ | | | | | | 1958 | 58 |
| 49 | GeCo ₂ O ₄ | 8,318 | | normal | | Rö | 0,375 | 0,003 | | 1953 | 45 |

NiAl₂O₄, Nr. 11 NiCr₂O₄, Nr. 21 NiMn₂O₄, Nr. 29 NiFe₂O₄, Nr. 40 NiGa₂O₄, Nr. 54

| | | | | | | | | | |
|---|----------------------------------|-------|------------------------|----|-------|-------|------|----|--|
| 50 | GeNi ₂ O ₄ | 8,221 | normal | Rö | 0,375 | 0,003 | 1953 | 45 | |
| CuAl ₂ O ₄ , Nr. 12 CuCr ₂ O ₄ , Nr. 22 CuMn ₂ O ₄ , Nr. 30 CuFe ₂ O ₄ , Nr. 41 CuFe ₂ O ₆ , Nr. 42 CuGa ₂ O ₄ , Nr. 55 ZnAl ₂ O ₄ , Nr. 13 | | | | | | | | | |
| 51 | TiZn ₂ O ₄ | 8,445 | invers | Rö | 0,380 | 0,005 | 1947 | 54 | |
| ZnV ₂ O ₄ , Nr. 16 ZnCr ₂ O ₄ , Nr. 23 ZnMn ₂ O ₄ , Nr. 31 ZnFe ₂ O ₄ , Nr. 43 ZnRh ₂ O ₄ , Nr. 58 | | | | | | | | | |
| 52 | SnZn ₂ O ₄ | 8,61 | invers | Rö | 0,390 | 0,010 | 1932 | 6 | |
| 53 | MgGa ₂ O ₄ | 8,28 | Mg _o = 0,67 | Rö | 0,379 | 0,004 | 1957 | 31 | |
| 54 | NiGa ₂ O ₄ | 8,258 | Ni _o = 1,0 | Rö | 0,387 | 0,003 | 1954 | 21 | |
| 55 | CuGa ₂ O ₄ | 8,39 | | | | | 1958 | 14 | |
| 56 | CdGa ₂ O ₄ | 8,39 | normal | Rö | | | 1947 | 49 | |
| GeCo ₂ O ₄ , Nr. 49 GeNi ₂ O ₄ , Nr. 50 MoNa ₃ O ₄ , Nr. 1 MoAg ₂ O ₄ , Nr. 59 | | | | | | | | | |
| 57 | MgRh ₂ O ₄ | 8,51 | normal | Rö | | | 1947 | 49 | |
| 58 | ZnRh ₂ O ₄ | 8,52 | normal | Rö | | | 1947 | 49 | |
| 59 | MoAg ₂ O ₄ | 9,26 | normal | Rö | 0,364 | 0,002 | 1947 | 15 | |
| CdAl ₂ O ₄ , Nr. 14 CdCr ₂ O ₄ , Nr. 24 CdMn ₂ O ₄ , Nr. 32 CdFe ₂ O ₄ , Nr. 44 CdGa ₂ O ₄ , Nr. 56 | | | | | | | | | |
| 60 | MgIn ₂ O ₄ | 8,81 | invers | Rö | 0,372 | 0,010 | 1932 | 6 | |
| SnZn ₂ O ₄ , Nr. 52 WNa ₃ O ₄ , Nr. 2 | | | | | | | | | |

kubisch bei jeder Tempe-
ratur

Literaturverzeichnis

1. ABRAHAM, S. C. und CALHOUN, B. A. (1953): The low-temperature transition in magnetite. *Acta Cryst.* 6, 105—106.
2. — (1955): A magneto-x-ray study of magnetite at 78° K. *Acta Cryst.* 8, 257—260.
- 2a. ANDERSON, P. W. (1956): Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.* 102, 1008—1013.
3. AZAROFF, L. V. (1959): Formation, structure and bonding of Ni-Co-Mn-oxides having spinel-type structure. *Z. Kristallogr.* 112, 33—43.
4. BACON, G. E. (1952): A neutron-diffraction study of magnesium aluminium oxide. *Acta Cryst.* 5, 684—686.
5. BACON, G. E. und ROBERTS, F. F. (1953): Neutron diffraction studies of magnesium ferrite-aluminate powders. *Acta Cryst.* 6, 57—62.
6. BARTH, T. F. W. und POSNJAK, E. (1932): Spinel structures: with and without variate atom equipoints. *Z. Kristallogr.* 82, 325—341.
7. BERTAUT, E. F. (1951): Sur quelques progrès récents dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites. *J. Phys. Rad.* 12, 252—255.
8. BERTAUT, F. und DELORME, C. (1954): Etudes des déformations dans quelques spinelles de cuivre. *C. R.* 239, 504—505.
9. DE BOER, F., VAN SANTEN, J. H. und VERWEY, E. J. W. (1950): The electrostatic contribution to the lattice energy of some ordered spinels. *J. chem. Phys.* 18, 1032—1034.
10. BRAUN, P. B. (1952): A superstructure in spinels. *Natur* 170, 1123.
11. CALLEN, H., HARRISON, S. E. und KRIESSMAN, C. S. (1956): Cation distributions in ferrosinels. *Theoretical. Phys. Rev.* 103, 851—856.
12. CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M. und BROCKMAN, F. G. (1953): A neutron diffraction study of magnesium ferrite. *Phys. Rev.* 90, 1013—1018.
13. DELORME, C. (1955): Influence des substitutions sur la déformation quadratique dans le ferrite et cromite de cuivre. *C. R.* 241, 1588—1589.
14. — (1958): L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du „type NaCl“ et du „type spinelle“. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 81, 79—102.
15. DONOHUE, J. und SHAND, W. (1947): The determination of the interatomic distances in silver molybdate, Ag_2MoO_4 . *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 222—223.
16. DUNITZ, J. D. und ORGEL, L. E. (1957a): Electronic properties of transition-metal oxides I. Distortions from cubic symmetry. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 20—29.
17. — (1957b): Electronic properties of transitionmetal oxides. II. Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 318—323.
18. FRANCOMBE, M. H. (1957): Lattice changes in spinel-type iron chromites. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 37—43.
19. GOODENOUGH, J. B. und LOEB, A. L. (1955): Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. *Phys. Rev.* 98, 391—408.

20. GORTER, E. W. (1954): Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. Philips Res. Rep. 9, 295—365, 403—443.
21. GREENWALD, S., PICKART, S. J. und GRANNIS, F. H. (1954): Cation distribution containing Ni^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Al^{+++} , Ga^{+++} and Fe^{+++} . J. Chem. Phys. 22, 1597—1600.
22. GUILLAUD, C. (1951): Propriétés magnétiques des ferrites. J. Phys. Rad. 12, 239—248.
23. HAFNER, S. und LAVES, F. (1960): Ultrarotabsorption einiger Metalloxyde mit Spinellstruktur. Z. Kristallogr. (im Druck).
24. HAFNER, S. (1960): Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. IV. Die Absorption einiger Metalloxyde mit Spinellstruktur. Z. Kristallogr. (im Druck).
25. HÄGG, G. (1935): Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z. physik. Chem. (B) 29, 95—103.
26. HÄGG, G. und SÖDERHOLM, G. (1935): Die Kristallstruktur von Mg-Al-Spinellen mit Al_2O_3 -Überschuss und von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z. physik. Chem. (B) 29, 88—94.
27. HASTINGS, J. M. und CORLISS, L. M. (1953): Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. Rev. Mod. Phys. 25, 114—121.
28. — (1956): Neutron diffraction study of manganese ferrite. Phys. Rev. 104, 328—331.
29. HOLSER, W. T. (1955): Proposed structure of certain spinels at high temperature. J. Chem. Phys. 23, 764.
30. VAN HOOK, H. J. und KEITH, M. L. (1958): The system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Am. Min. 43, 69—83.
31. HUBER, M. (1957): Répartition statistique des cations dans le spinelle MgGa_2O_4 . C. R. 244, 2524—2526.
32. KORDES, E. (1935): Kristallchemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z. Kristallogr. 91, 193—228.
33. KORDES, E. und RÖTTIG, E. (1951): Neue Mischoxyde mit Spinellstruktur. Z. anorg. allg. Chem. 264, 34—47.
34. KRIESSMAN, C. S. und HARRISON, S. E. (1956): Cation distributions in ferrosinels. Magnesium-manganese ferrites. Phys. Rev. 103, 857—860.
35. LINDQVIST, I. (1950): Crystal structure studies on anhydrous sodium molybdates and tungstates. Acta chem. Scand. 4, 1066—1074.
36. LOTGERING, F. K. (1956): On the ferrimagnetism of some sulphides and oxides. Philips Res. Rep. 11, 190—249, 337—350.
37. MASON, B. (1947): Mineralogical aspects of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-ZnMn}_2\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$. Am. Min. 32, 426—441.
38. MILLER, A. (1959): Distribution of cations in spinels. J. appl. Phys. 30, 24 S—25 S.
39. MIYAHARA, S. und OHNISHI (1956): Cation arrangement and magnetic properties of copper ferrite-chromite series. J. phys. Soc. Jap. 11, 1296.
40. MIYAHARA, S. und TSUSHIMA (1958): Magnetic properties of nickel and cobalt ferrite-chromite series. J. phys. Soc. Jap. 13, 758.
41. McCLURE, D. S. (1957): The distribution of transition metal cations in spinels. J. Phys. Chem. Solids 3, 311—317.

42. McMURDIE, H. F., SULLIVAN, B. M. und MAUER, F. A. (1950): High-temperature x-ray study of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$. *J. Res. nat. Bur. Stand.* *45*, 35—41.
43. PRINCE, E. (1956): Neutron diffraction observation of heat treatment in cobalt ferrite. *Phys. Rev.* *102*, 674—676.
44. PRINCE, E. und TREUTING, R. G. (1956): The structure of tetragonal copper ferrite. *Acta Cryst.* *9*, 1025—1028.
45. ROMELJN, F. C. (1953): Physical and crystallographical properties of some spinels. *Philips Res. Rep.* *8*, 304—320, 321—342.
46. ROOKSBY, H. P. und WILLIS, B. T. M. (1953a): Crystal structure and magnetic properties of cobalt ferrite at low temperature. *Nature* *172*, 1054—1055.
47. — (1953b): The low-temperature crystal structure of magnetite. *Acta Cryst.* *6*, 565—566.
48. RÜDORFF, W. und REUTER, B. (1947a): Über Verbindungen des Vanadin (III)-oxyds und des Vanadin(I)oxyds mit einigen zweiwertigen basischen Oxyden. *Z. anorg. allg. Chem.* *253*, 177—193.
49. — (1947b): Die Struktur der Magnesium- und Zink-Vanadinspinelle. *Z. anorg. allg. Chem.* *253*, 194—208.
50. SHULL, C. G., WOLLAN, E. O. und KOEHLER, W. C. (1951): Neutron scattering and polarization by ferromagnetic materials. *Phys. Rev.* *84*, 912—921.
51. SINHA, A. P. B., SANJANA, N. R. und BISWAS, A. B. (1957): On the structure of some manganites. *Acta Cryst.* *10*, 439—440.
52. TOMBS, N. C. und ROOKSBY, H. P. (1951): Structure transition and antiferromagnetism in magnetite. *Acta Cryst.* *4*, 474—475.
53. VERWEY, E. J. W. und HAAYMAN, P. W. (1941): Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4). *Physica* *8*, 979—987.
54. VERWEY, E. J. W. und HEILMANN, E. L. (1947): Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels. *J. Chem. Phys.* *15*, 174—180.
55. VERWEY, E. J. W., HAAYMAN, P. W. und ROMELJN, F. C. (1947): Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. II. Electronic conductivity. *J. Chem. Phys.* *15*, 181—187.
56. VERWEY, E. J. W., DE BOER, F. und VAN SANTEN, J. H. (1948): Cation arrangement in spinels. *J. Chem. Phys.* *16*, 1091—1092.
57. WEIL, L., BERTAUT, F. und BOCHIROL, L. (1950): Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre. *J. Phys. Rad.* *11*, 208—212.
58. WICKHAM, D. G. und CROFT, W. J. (1958): Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent JA-1044 manganese. *J. Phys. Chem. Solids* *7*, 351—359.
59. YEARIAN, H. J., KORTRIGHT, J. M. und LANGENHEIM, R. H. (1954): Lattice parameters of the $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}$ system. *J. Chem. Phys.* *22*, 1196—1198.

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Eingegangen: 4. Juni 1960.