

ZEITSCHRIFT
FÜR
GEOPHYSIK

Herausgegeben im Auftrage der

Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft

von

B. Brockamp, Münster i. W.

unter Mitwirkung von **A. Defant**, Innsbruck — **W. Dieminger**, Lindau b.
Northeim — **W. Hiller**, Stuttgart — **K. Jung**, Clausthal — **O. Meyer**,
Hamburg — **F. Möller**, Mainz — **H. Reich**, München.

Jahrgang 22

1956

Heft 2

PHYSICA - VERLAG · WÜRZBURG

INHALTSVERZEICHNIS

Frölich, F.: Strukturphysikalische Gesetzmäßigkeiten der Spinelltyp - Oxyde
der Erdkruste 65

In Memoriam Prof. Dr. Gerhard Krumbach 117

Die ZEITSCHRIFT FÜR GEOPHYSIK

erscheint in Jahrgängen zu je 4—5 Heften. Der Bezugspreis beträgt je Jahrgang DM 18,50, Einzelhefte je nach Umfang. Abonnements verlängern sich jeweils um einen Jahrgang, falls keine ausdrückliche Abbestellung zum Ende eines Jahrganges vorliegt.

In der Zeitschrift werden Originalarbeiten, die weder im In- noch im Ausland veröffentlicht wurden, aus dem Gebiet der reinen und angewandten Geophysik, sowie aus den Grenzgebieten aufgenommen.

Die Autoren werden gebeten, die Manuskripte in Maschinenschrift mit handschriftlich eingetragenen Formeln druckfertig einzureichen und gesondert eine „Anweisung für den Setzer“ beizufügen, aus der zu ersehen ist, wie kursiver, gesperrter oder fetter Satz und griechische, gotische oder einander ähnliche Typen und Zeichen kenntlich gemacht sind (z. B. durch farbige Unterstreichung). Die Vorlagen für die Abbildungen sollen reproduktionsfertig (Tuschzeichnung) möglichst im Maßstab 2:1 eingesandt werden. Die Beschriftung der Abbildungen soll auf einem lose vorgeklebten, durchsichtigen Papier erfolgen. Fußnoten sind fortlaufend zu numerieren und am Ende des Manuskriptes zusammenzustellen; bei Zitaten sind neben Autorennamen, Titel und Zeitschriftentitel auch Bandnummer, Erscheinungsjahr und Seitenzahl anzugeben. Jeder Arbeit ist eine „Zusammenfassung“ in deutscher und englischer oder französischer Sprache beizufügen.

Der Verfasser liest von der Arbeit in der Regel nur *eine* Korrektur: etwaige Autorenkorrekturen können nur als Fußnoten bzw. am Schluß des Artikels gebracht werden. Umfangreiche Änderungen bedürfen der Zustimmung des Herausgebers und können nur gebracht werden, wenn sich der Autor bereit erklärt, die Korrekturkosten zumindest teilweise zu tragen.

Von seiner Arbeit erhält der Verfasser 50 Sonderdrucke ohne Umschlag kostenlos. Weitere Sonderdrucke liefert der Verlag gegen Erstattung der Selbstkosten. Eine Honorierung der Beiträge erfolgt nicht.

Für die *Zeitschrift für Geophysik* bestimmte Manuskripte und redaktionelle Anfragen bitten wir an den Herausgeber zu richten:

Prof. Dr. Bernhard Brockamp, Münster (Westf.) Pferdegasse 3

Anschrift der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft:

Hamburg 13, Rothenbaumchaussee 80

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe u. der Übersetzung, vorbehalten. Druck: fotokop, Darmstadt.

Bekanntmachung lt. Bayr. Pressegesetz: Verlag: PHYSICA-VERLAG Rudolf Liebing K.-G., Würzburg, Rotlöwengasse 2. Pers. haft. Ges.: Rudolf Liebing, Arnulf Liebing u. Hildgund Holler, sämtl. Buchhändler in Würzburg. Kommanditisten: Friedr. Gäbler, Buchhändler u. Charl. Kuhnert, beide Würzburg. Verantwortl. f. d. Anzeigenteil: Arnulf Liebing.



PHYSICA-VERLAG Würzburg 1956.

Strukturphysikalische Gesetzmäßigkeiten der Spinelltyp - Oxyde der Erdkruste

Mitteilung aus dem Geomagnetischen Institut und Observatorium
Potsdam-Niemegk Nr. 51

Von F. Frölich, Potsdam^{1a)}

Zusammenfassung: In Fortführung einer von den Eisenoxyden ausgehenden Arbeit [1] (im folgenden mit FI bezeichnet) werden nachstehend in dem erweiterten Rahmen der Erdrindenoxyde vom Spinellgittertypus eine Reihe von Zusammenhängen behandelt, die auf der Strukturphysik beruhen und in Einklang mit experimentellen Untersuchungsergebnissen stehen. Läßt sich auf diese Weise ein Teil der allgemeinen Spinellgegebenheiten verständlich machen, so steht zu erwarten, aus den Besonderheiten einzelner Spinellarten (so z.B. der Ferrite) weitere Folgerungen ableiten zu können. Dies war der Grund für die Einbeziehung der – magnetischerseits meist weniger interessierenden – weiteren Spinelloxyde. Es läßt sich zeigen, daß die Gesetzmäßigkeiten des Gesamterscheinungskomplexes der Spinellstrukturen auch im Bereich der Ferrite wirksam werden, insoweit als die charakteristischen Merkmale der letzteren und die sich hieraus ergebenden Zwangsläufigkeiten sie nicht überdecken.

Einleitend wird – anknüpfend an die Ausführungen in FI – das Bindungsproblem mit seinen beiden Grenzfällen: der homöopolaren und der heteropolaren Bindung, sowie seinem Kriterium: der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit weitergeführt, wobei die Verhältnisse der Bindungsoptima mit einbezogen werden.

Abstract: In continuation of a paper [1] on the spinel oxides of iron a number of relations, based on structure physics and consistent with the results of experimental research, in the following is discussed in the wider bounds of spinel oxides of the Earth's crust. By interpreting a part of general properties of spinels it is to be expected one to be able to derive another conclusions from details of particular spinels (e. g. of the ferrites).

This was the motive for joining the other (magnetic less interesting) spinel oxides. It can be shown, the general regularities of the structure of spinels being active also within the ferrites, as far as the characteristics of the latter not domineer.

Initiating – in continuation of the cited paper – the problem of binding with its two limits: the homöopolar and the heteropolar binding and its criterion: the

^{1a)} Dr. Dr. F. Frölich, Potsdam-Babelsberg, Semmelweisstr. 17

probability of presence of electrons is discussed in connexion with the conditions of optimal bindings.

Außer von geophysikalischer Seite besteht auch seitens der mittelbaren und unmittelbaren Nutzung ein Interesse daran, ein vollständiges Bild von den Zusammenhängen zu erwerben, die in Metalledoxyden vom Spinelltyp bestehen. Sind es im ersteren Falle die Fragen des Gesteinsmagnetismus und der Geoelektrizität, die dies nahelegen, so im letzteren die Ferrimagnetik und Ferritechnik sowie die Ferroelektrik und Titanattechnik mit ihrem jeweiligen Problemkreis. Auf dem Gebiet der Geophysik sind es neben der Genese der Erdkrustengesteine insbesondere folgende Fragen, die noch der Klärung bedürfen:

Die Elementarbezirksstruktur der magnetischen Spinelloxyde, der Einfluß der Erdfeldstörungen auf die Bewegung der Bloch-Wände – (der Übergangstreifen zwischen den Elementarbereichen mit jeweils einheitlicher Ausrichtung der spontanen Magnetisierung) – insbesondere auf die in der Umgebung größerer unmagnetischer Fremdeinlagerung zu erwartenden schlauchartigen Zipfelbereiche (Schlauchziehvorgänge),
die theoretische Erfassung der Suszeptibilität der Eisenoxyd-Spinelle,
die Beeinflussung von Leitungsvorgängen in der Erdkruste, der Gleitungsmechanismus und die Voraussetzungen für sein Entstehen,

– um nur einige anzuführen.

Dieser gesamte Fragenkomplex erfordert Untersuchungen strukturphysikalischer Art.

Im Zusammenhang mit dieser noch bevorstehenden Arbeit ist es notwendig zu überprüfen, inwieweit die vielfältigen Einzelheiten des bisherigen experimentellen Befundes sich bereits verstehen lassen; hierzu wollen die vorliegenden Ausführungen einen weiteren Beitrag liefern.

I.

Für den Bindungsmechanismus folgt im einfachsten Fall des Wasserstoffmoleküls aus der Wellenfunktion des Systems:

$$(1) \quad \psi = \{\psi_I^{(1)} + \psi_{II}^{(1)}\} \{\psi_I^{(2)} + \psi_{II}^{(2)}\} = \{\psi_I^{(1)}\psi_I^{(2)} + \psi_{II}^{(1)}\psi_{II}^{(2)} + \psi_I^{(1)}\psi_{II}^{(2)} + \psi_{II}^{(1)}\psi_I^{(2)}\},$$

die sich aus der Linearkombination der Eigenfunktionsprodukte der einzel-

nen möglichen Fälle zusammensetzt,^{1b)} daß im Prinzip zwei unterschiedliche Grenzfälle auftreten können:

- a) das H^+H^- - Ionenmolekül, bei dem beide Elektronen (1) und (2) sich bei einem Atomkern I oder II aufhalten ($I\ II^{(1),(2)}$ oder $I^{(1),(2)}II$),
 b) das H_2 -Molekül, für das eine gleichmäßige Verteilung der Elektronen gilt ($I^{(1)}II^{(2)}$ oder $I^{(2)}II^{(1)}$).

Welche dieser Möglichkeiten im Einzelfall realisiert ist, hängt von den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen ab, für die die Norm der komplexen Eigenfunktionen $\psi\psi^{*2)}$ bzw. das Betragsquadrat $|\psi|^2$ ein Maß darstellt.

Für Fall a) sind die ersten beiden Produkte aus (1), für Fall b) die beiden letzten allein maßgebend; das führt im ersteren Grenzfall zur heteropolaren Bindung, im letzteren Grenzfall dagegen zur homöopolaren.

Hieraus folgt, daß eine gemeinsame quantentheoretische Behandlung beider Bindungsmöglichkeiten zu fordern ist.

Mit dem Übergang zu den Verhältnissen bei höheren Elementen lassen sich nach obigem auch schwache polare Eigenschaften bei an sich homöopolarem Bindungscharakter verstehen, und zwar als die Auswirkung des Umstandes, daß in solchen Fällen die Wahrscheinlichkeit einer ungleichmäßigen Elektronen-Verteilung nicht exakt Null ist, sondern einen gewissen, (wenn auch kleinen) Wert aufweist. Andererseits ist die Tatsache, daß Ionenmoleküle im allgemeinen ein – gegenüber einem echten Ionendipol – zu kleines Moment besitzen, gleichfalls zu erklären (durch das Auftreten polarer und nichtpolarer Anteile analog (1)).

Bei Übertragung dieser Gesichtspunkte auf die besonderen Gegebenheiten, wie sie in Fällen optimaler Bindung vorliegen, zeigt sich das Nachstehende:

Bindungsoptima sind – wie bereits in FI für die Fälle der Tetraeder- und Oktaedersymmetrie erläutert – dann zu erwarten, wenn eine optimale Überlappung der an der Bindung beteiligten Elektronen-Eigenfunktionen eintritt. Diese Bedingung begünstigt insbesondere solche Wellenfunktionen, die unsymmetrisch zum Atommittelpunkt und durch weiter nach außen verschobene Lage in dieser Weise gerichtet sind. Solche energetisch günstige Bindungsfunktionen ergeben sich, wenn die jeweilige Elektronenkonfigu-

^{1b)} $\psi_I^{(1)}, \psi_{II}^{(2)}, \dots$: Einzelnigenfunktionen; untere Indizes I, II kennzeichnen die Atomkerne I, II obere Indizes ^{(1), (2)} die beiden Elektronen (1), (2); da stets zwei der möglichen Fälle gleichzeitig auftreten, entspricht die Wahrscheinlichkeit hierfür dem Produkt der einzelnen.

Die Funktionen der Beziehung (1) sind im übrigen noch zu normieren.

²⁾ die nach Multiplikation mit dem konjugiert-komplexen Wert folgt.

ration eine Mischung mehrerer Wellenfunktionen ermöglicht, wodurch der Maximalwert dieser Mischfunktion nicht nur (nach obigem) exzentrisch zum Atomzentrum verlagert, sondern auch noch gehoben wird.

Am Beispiel der tetraedrisch-orientierten Konfiguration sp^3 seien nun verschiedene Bindungsmöglichkeiten erläutert und mit mischungslosen verglichen:

$$1: \quad A: \quad sp^3 - sp^3: C - C$$

(Anhebung und Mischung)

$$B: \quad p, s - p, s: C - C$$

(Anhebung ohne Mischung)

$$2: \quad sp^3 - p: C - Cl$$

(Anhebung und Mischung einseitig)

Der Fall 1A liegt beim Diamant³⁾ vor (vgl. Abb. 1), während die Möglichkeit 1B beim Graphit realisiert ist. (s. Abbildung 2a). Die Bindungsunterschiede und ihre Auswirkungen sind aus diesen Darstellungen sofort ersichtlich.

Hinsichtlich des Graphits (s. auch FI) zeigen speziell die Auswer-

$$\begin{aligned}
 {}^3) \text{ Mischfunktion } \quad \psi_{M_I} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{2s} + \psi_{2p_z} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_x} \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ R_{2_0}(r) P_0^0(\theta) + R_{2_1}(r) \left[P_1^0(\theta) + P_1^1(\theta) e^{i\Lambda\phi} \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_{2_0}(r)}{2\sqrt{\pi}} + \frac{R_{2_1}(r)}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left[\frac{z}{r} + \frac{y}{r} + \frac{x}{r} \right] \right\} \\
 \psi_{M_{II}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{2s} + \psi_{2p_z} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_x} \right\} \\
 \psi_{M_{III}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{2s} - \psi_{2p_z} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_x} \right\} \\
 \psi_{M_{IV}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{2s} - \psi_{2p_z} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_x} \right\}
 \end{aligned}$$

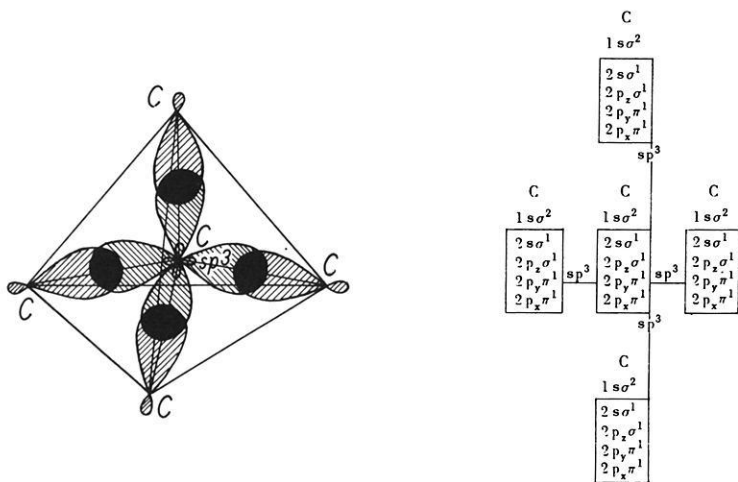



Abb. 1: Diamant-Tetraeder-Bindungen

Große Überlappung, starke Bindungen in allen 4 Raumrichtungen, hohe Festigkeit

 optimale Misch-Konfiguration sp^3

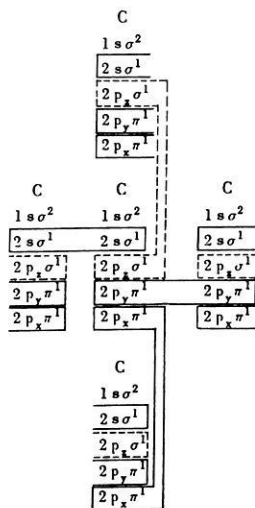
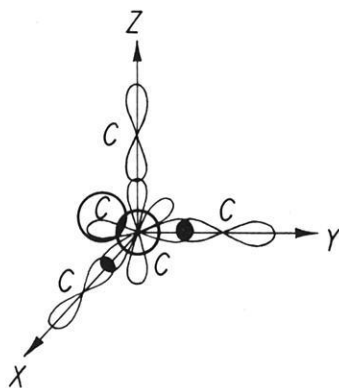



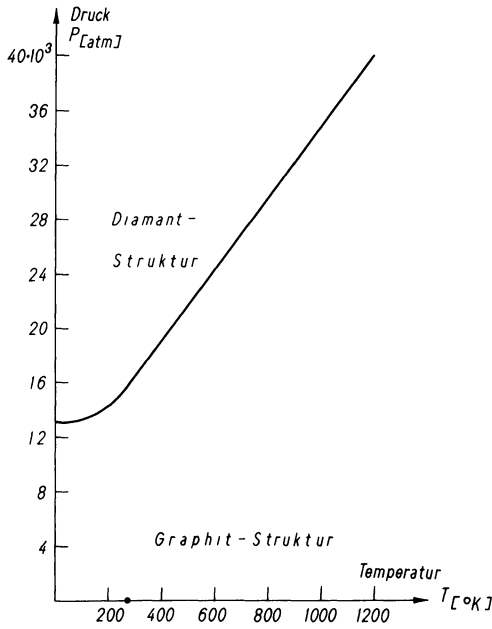


Abb. 2a: Graphit-Schichtgitter-Bindungen

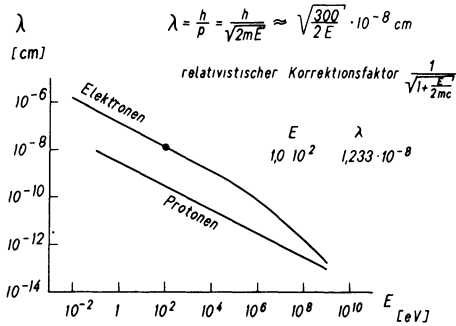
geringe Festigkeit längs der Schichtebene, unterschiedliche Bindungen innerhalb der Ebene führen zu Abweichungen von der Hexagonalstruktur.

-  Starke Bindung innerhalb einer Ebene.
-  Schwache Bindung senkrecht zu dieser Ebene.
-  Entsprechende Bindungen zu weiteren Gitternachbarn.



tungen von Elektronenbeugungsaufnahmen ⁴⁾ völlige Übereinstimmung hiermit. Während bisher die drei innerhalb der Schichtebenen gelegenen Bindungen für gleichberechtigt gehalten wurden, weisen die Ergebnisse [2, 3] ⁵⁾ des Elektronenbeugungsverfahrens nach, daß Abstände und Winkel ungleich

4) Diagramm des Zusammenhangs von Wellenlänge und Beschleunigungsspannung



5) Den Hinweis auf die Arbeiten [3] verdanke ich Herrn Dr. O. Lucke.

sind, so daß sich gewisse Abweichungen von der hexagonalen Schichtgitterstruktur ergeben.

Bei Fall 2 sind die Verhältnisse gegenüber den obigen insoweit verändert, als die C-Cl-Bindung ein Dipolmoment besitzt und somit einen polaren Charakter erkennen läßt, während die unter 1 aufgeführten beiden Modifikationen des reinen Kohlenstoffs unpolarer Natur sind und insbesondere der Diamant als der Prototyp der homöopolaren Bindung gilt.

Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich verstehen, wenn man auf der Basis der eingangs erwähnten Erfafbarkeit beider Bindungsgrenzfälle an Hand des Kriteriums der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit die Möglichkeiten des $|\psi|^2$ -Verlaufes sowie das Verhältnis ihrer Maxima untersucht.

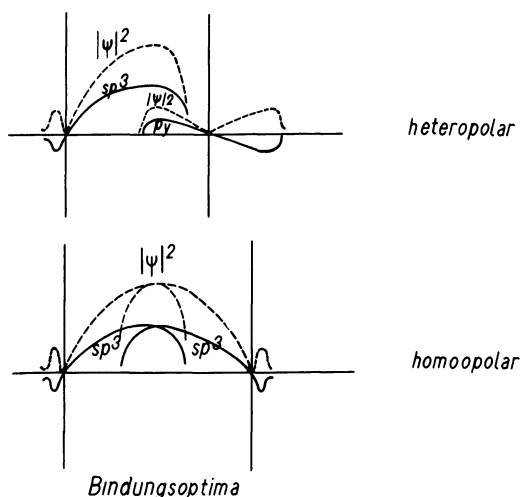


Abb. 4: Homöopolare und heteropolare Bindung als Grenzfälle der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Abbildung 4 zeigt in rein schematischer Form zwei solcher (und zwar voneinander abweichender) Möglichkeiten im Bereich der – vorstehend charakterisierten – Bindungsoptima. Während im unpolaren Bindungsfall die Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beider Bindungspartner einander gleichen, sind im Fall polarer Bindung die Maximalwerte von $|\psi|^2$ sehr unterschiedlich. Die Elektronen des einen Bindungspartners (mit der exzentrischen sp^3 -Konfiguration) geraten somit häufiger in den Einflußbereich des anderen Partners als umgekehrt.

Daß im übrigen ein solches Bindungsoptimum auf Grund einer sp^3 -

Konfiguration bei der C-Cl-Bindung zu unterstellen ist, zeigen Untersuchungen mittels Röntgenstrahlen, die eine tetraedrische Orientierung erkennen lassen.

Analoge (allerdings modifizierte) Verhältnisse sind bei den – in FI behandelten – Tetraeder- bzw. Oktaederbindungen des Magnetit zu erwarten.

Partner solcher (polarer) Mischbindungen im obigen Sinne sind ferner Elemente der Gruppen 5, 6, 7 des Periodischen Systems, die Valenzelektronen in p-Zuständen aufweisen.^{6a)}

Auf diesem Wege^{6b)} läßt sich somit ein weiterer Einblick in die in FI behandelten Bindungszusammenhänge – speziell auch der Eisenoxyde – gewinnen.

II.

Der Bereich der Spinelltyp-Oxyde sei in folgender Weise abgegrenzt:

Einbezogen werden

- a) die Aluminate, Chromite und Ferrite,
sowie
- b) die Germanate, Titanate und Stannate.⁷⁾

Hinzuzurechnen sind ferner auch die Cobaltate.

^{6a)} Das Auftreten polarer Bindungen braucht hierbei für den Fall der Kristallisation nicht immer zum schwerschmelzbaren (heteropolaren) Ionengitter zu führen, vielmehr sind für bestimmte, (hier nicht näher zu erörternde) Verhältnisse auch beispielsweise leichtflüchtige Molekülgitter möglich. (Hund, Z. Phys., 31, 81; 32, 833)

^{6b)} sowie an Hand der Aufbaueregeln von Pauling bzw. Grimm-Sommerfeld, die den intermediären Bindungscharakter der Spinellstruktur (mit ionaren und atomaren Anteilen) klar aufzeigen – s. Frölich: Bauprinzipien spinellsymmetrischer Strukturen (im Druck) –

⁷⁾ Die Bezeichnungsweise richtet sich im allgemeinen nach dem meistbeteiligten Metallbestandteil ($\text{Me}_2^{\text{III}+}$), – so z.B. bei den drei ersten Spinellgruppen –, bei Auftreten von $\text{Me}^{\text{IV}+}$ -Ionen dagegen nach diesen (vgl. nachstehende Übersicht).

Übersicht 1

Spinelloxydgruppe	Gitterkonstante (Näherungswert der Gruppe)	Bestandteile	Gitterkonstante [Å]
Aluminate	8,1	... Al ^{III+} O ^{II-} ₄	
		Mg ^{II+}	8,086
		Fe ^{II+}	8,12
		Zn ^{II+}	8,086
		Co ^{II+}	8,105
Chromite	8,3	Ni ^{II+}	8,046
		... Cr ^{III+} O ^{II-} ₄	
		Fe ^{II+}	8,35
		Mg ^{II+}	8,32
		Zn ^{II+}	8,31
Ferrite	8,4	Ni ^{II+}	8,328
		... Fe ^{III+} O ^{II-} ₄	
		Fe ^{II+}	8,40
		Mg ^{II+}	8,38
		Zn ^{II+}	8,44
		Co ^{II+}	8,39
		Cu ^{II+}	8,44
		Ni ^{II+}	8,337
		Mn ^{II+}	8,57
		Cd ^{II+}	8,69
Germanate	8,3	... Ge ^{IV+} O ^{II-} ₄	
		Co ^{II+}	8,318
		Ni ^{II+}	8,221
		Mg ^{II+}	8,30
Titanate	8,4	... Ti ^{IV+} O ^{II-} ₄	
		Co ^{II+}	8,445
		Mg ^{II+}	8,445
		Zn ^{II+}	8,465
Stannate	8,6	... Sn ^{IV+} O ^{II-} ₄	
		Zn ^{II+}	8,61
		Co ^{II+}	8,60
		Mg ^{II+}	8,58

Cobaltate	8,1	$\dots \text{Co}_2^{\text{III}+} \text{O}_4^{\text{II}-}$	
		$\text{Mg}^{\text{II}+} \dots \dots$	8,11
		$\text{Zn}^{\text{II}+} \dots \dots$	8,06
		$\text{Co}^{\text{II}+} \dots \dots$	8,07
		$\text{Ni}^{\text{II}+} \dots \dots$	8,11
		$\text{Cu}^{\text{II}+} \dots \dots$	8,04

Übersicht 2

Erdkrustenminerale

<i>Tonerdespinelle</i>	$\dots \text{Al}_2^{\text{III}+} \text{O}_4^{\text{II}-}$	
Tonerde	$\text{Mg}^{\text{II}+} \dots \dots$	farblos
Ceylonit	$+\text{Fe}^{\text{II}+}, \text{Fe}^{\text{III}+}$	dunkelgrün, braun-schwarz
Magnesiochromit	$+\text{Fe}^{\text{II}+}, \text{Cr}^{\text{III}+}$	gelblichbraun grünlichbraun
Hercynit	$\text{Fe}^{\text{II}+} \dots \dots$	schwarz
Picotit	$+\text{Mg}^{\text{II}+}, \text{Cr}^{\text{III}+}$	ins Gelbbraune
Chromohercynit	$+\text{Cr}^{\text{III}+}$	ins Gelbbraune bis dunkelgrün
Gahnit	$\text{Zn}^{\text{II}+} \dots \dots$	dunkellauchgrün
Kreittonit	$+\text{Mg}^{\text{II}+}, \text{Mn}^{\text{II}+}, \text{Fe}^{\text{II}+}$	samtschwarz
Dysluit	Zn-reich	gelblichbraun
<i>Chromspinelle</i>	$\dots \text{Cr}_2^{\text{III}+} \text{O}_4^{\text{II}-}$	
Chromit	$\text{Fe}^{\text{II}+} \dots \dots$	bräunlich-schwarz
Bernsowit	$+\text{Mg}^{\text{II}+}, \text{Al}^{\text{III}+}$	bräunlich-schwarz
Hercynitchromit	$+\text{Fe} \text{Al}_2^{\text{III}+} \text{O}_4^{\text{II}-}$	bräunlich-schwarz
Picochromit	$\text{Mg}^{\text{II}+} \dots \dots$	braun bis schwarz
Chrompicotit	$+\text{Al}^{\text{III}+}$	braun bis schwarz
<i>Ferrispinelle</i>	$\dots \text{Fe}_2^{\text{III}+} \text{O}_4^{\text{II}-}$	
Magnetit	$\text{Fe}^{\text{II}+} \dots \dots$	eisenschwarz
Titanomagnetit	$+\text{Ti}^{\text{III}+}$	eisenschwarz

Magnesioferrit	+Mg ^{II+}	schwarz
Franklinit	Zn ^{II+}	eisenschwarz
Jakobsit	+Mg ^{II+}	tiefschwarz

Übersicht 3
Ionenradien ⁸⁾

	bei Oktaederbindung	Tetraederbindung ⁹⁾
Mn ^{II+}	0,91 [0,80]	0,85 ₅ [0,75 ₂]
Fe ^{II+}	0,83 [0,75]	0,78 [0,70 ₅]
Co ^{II+}	0,82 [0,72]	0,77 ₁ [0,67 ₇]
Ni ^{II+}	0,78 [0,69]	0,73 ₃ [0,64 ₉]
Mg ^{II+}	0,78 [0,65]	0,73 ₃ [0,61 ₁]
Zn ^{II+}	0,83 [0,74]	0,78 [0,69 ₆]
Cd ^{II+}	1,03 [0,97]	0,968 [0,91 ₂]
Ca ^{II+}	1,06 [0,99]	—
Sr ^{II+}	1,27 [1,13]	—
Ba ^{II+}	1,43 [1,35]	—
Al ^{III+}	0,57 [0,50]	
Cr ^{III+}	0,63	—
Fe ^{III+}	0,67	0,63

⁸⁾ nach Goldschmidt (empirisch) [nach Pauling (theoretisch)]

⁹⁾ um 6 v. H. kleiner als bei oktaedrischer Koordination.

Co ^{III+}	0,64	
Ge ^{IV+}	0,44	0,41 ₄
	[0,53]	[0,51 ₈]
Ti ^{IV+}	0,64	—
	[0,68]	
Sn ^{IV+}	0,74	—
	[0,71]	
O ^{II-}	1,32	
	[1,40]	

Für die Verteilung der Ionenladungen (II, III, IV) auf die Tetraederzentren (Koordinationszahl 4) bzw. die Oktaederplätze (K.Z.:6) ergeben sich die nachstehenden vier Möglichkeiten: ¹⁰⁾

Übersicht 4 Spinellarten und -strukturen

II ₄ III ₆ III ₆	N
III ₄ II ₆ III ₆	I
IV ₄ II ₆ II ₆	N
II ₄ II ₆ IV ₆	I

und wenn man eine einheitliche Besetzung jeder Gitterplatzart als normal bezeichnet, eine gemischte Einlagerung in die doppelt so häufigen Oktaederzentren dagegen als invers, so folgen die beiden Strukturen N und I.

Welche dieser (je zwei) Möglichkeiten im Einzelfall bei dem jeweiligen Spinelltyp-Oxyd in der Natur verwirklicht ist, läßt sich mittels röntgenographischer Untersuchungen erkennen. Die Diskussion dieses experimentellen Befundes ermöglicht ferner Hinweise auf gewisse, hierbei auftretende Gesetzmäßigkeiten, wie nachstehend im einzelnen noch auszuführen sein wird.

III.

Für die Gruppierung der Sauerstoffionen in Oxyden folgen auf Grund unterschiedlicher Radienverhältnisse die in Abbildung 5 dargestellten

¹⁰⁾ d.h. für die unter a) aufgeführten Spinellgruppen (und die Cobaltate), sowie für die unter b) genannten je zwei Möglichkeiten.

Koordinationsmöglichkeiten, von denen im Spinellgitter die oktaedrische und tetraedrische auftreten, und zwar miteinander verkoppelt.

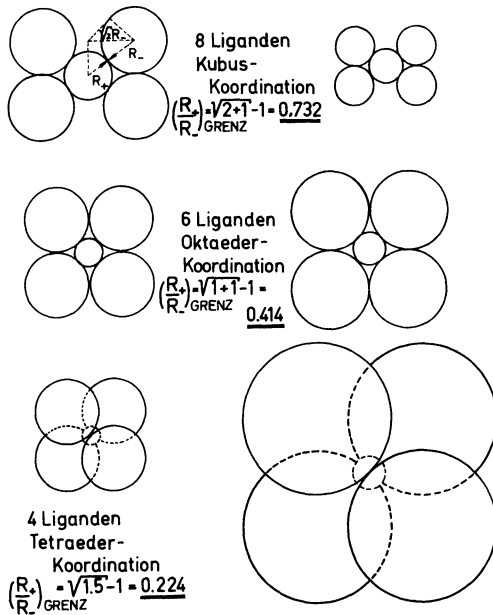


Abb. 5: Gruppierungsmöglichkeiten innerhalb der Elementarzelle auf Grund verschiedener Radienverhältnisse (in schematischer Darstellung bei Vernachlässigung der Kompressibilität)
Ligandenradius $R_- = \text{constant}$ Zentrenradius $R_+ = \text{constant}$

Bei der Normal- O^{II-} -Gruppierung, die eine völlig gleichmäßige Lage der O-Gitterpunkte innerhalb der Elementarzelle aufweist, sind demzufolge die Tetraederzentren nicht unwesentlich kleiner als die der Oktaeder. Diese Verhältnisse ändern sich sofort, wenn die Tetraeder symmetrisch – (d. h. unter Erhaltung ihrer Symmetrie) – ausgeweitet werden.

– Eine solche Ausweitung liegt ja durchaus im Bereich des Möglichen und muß für den Fall erwartet werden, daß der Radius des jeweiligen Einlagerungsions den Lückenradius der Normal-Gruppierung übertrifft.

Infolge der Verkoppelung von tetraedrischer und oktaedrischer Koordination, (die darin beruht, daß die Eckpunkte der – der Elementarzelle eingefügten – Tetraeder zugleich die Ecken der diagonal gelagerten Oktaeder bilden), ist aber eine symmetriegerechte Ausweitung der ersteren stets mit einer Symmetrieverzerrung der letzteren verknüpft, was Abbildung 6 veranschaulichen will.

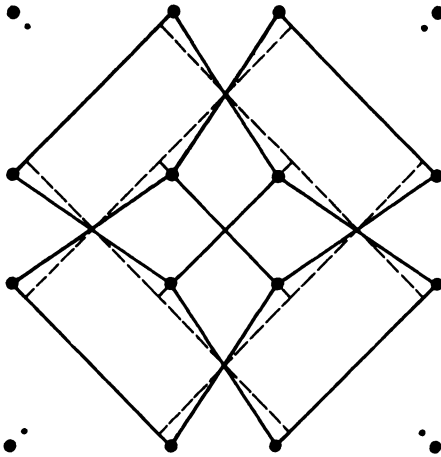


Abb. 6: Abweichung von der Normal-O²⁻-Gruppierung
Lückenradien-Unterschiede der Tetraeder- und Oktaeder-Plätze verschwinden
infolge Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie.

Eine Verzerrung der Oktaedersymmetrie hat aber zwangsläufig eine Verringerung ihres Lückenradius zur Folge, so daß die Tetraederweiterung nur auf Kosten der Oktaederplatzgröße möglich ist. Dies führt dann dazu, daß bei einer bestimmten Abweichung von der Normalgruppierung des Sauerstoffs die Lückenradien von tetraedrischen und oktaedrischen Gitterplätzen übereinstimmen.

Experimentelle Untersuchungen [4] haben im übrigen solche Gruppierungsabweichungen bestätigt.

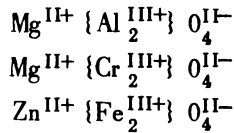
Dieser Zusammenhang zwischen Lückenradien und O^{II-}-Gruppierungsabweichungen ist in dem unteren Teil des Diagramms 7 dargestellt und zwar für die verschiedenen Spinellgruppen mit einander ähnlicher Gitterkonstante:

Aluminate, Cobaltate
Germanate, Chromite
Ferrite, Titanate;

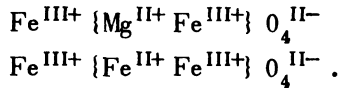
für die Stannate kommt der Kurvenzug noch oberhalb der beiden letzten zu liegen.

Weitere Aufschlüsse sind zu erwarten, durch die Bestimmung der Gitterenergie, die durch die Madelung-Konstante (α) charakterisiert wird.

Hierbei sollte die der Energie proportionale relative Gitterstabilität bei der Normalstruktur größer als bei der inversen sein. Dies wird durch



der α -Wert höher als für die III_4 II, III_6 -Inversferrite:



Der Zusammenhang zwischen diesen Werten der Madelungskonstanten und der Abweichung von der Normal-Sauerstoffgruppierung ist dagegen bei den letzteren (fünf) Spinellen ein völlig anderer als bei den beiden ersteren, und zwar zu diesen gegenläufig.

Die in dem Unterteil des Diagramms (7) dargestellte gegenseitige Abhängigkeit von Lückenradius und Abweichung von der Normal-O-Gruppierung macht das unterschiedliche Verhalten der Germanate und Titanate einerseits sowie der Aluminate, Chromite und Ferrite andererseits in gewisser Weise verständlich:

Eine lückengerechte¹¹⁾ Besetzung der Gitterplätze läßt sich bei den Ionen höchster Ladung, so z.B. bei $\text{Ge}^{\text{IV}+}$, $\text{Ti}^{\text{IV}+}$, $\text{Al}^{\text{III}+}$, $\text{Cr}^{\text{III}+}$, aber auch bei $\text{Fe}^{\text{III}+}$ (in $\text{Zn}^{\text{II}+} \{ \text{Fe}_2^{\text{III}+} \} \text{O}_4^{\text{II}-}$) beobachten.

Die Elektronenhüllen dieses Ionentyps zeigen dabei folgenden Aufbau:

Übersicht 5

Quantenzustände

$\text{Ge}^{\text{IV}+}$		$\text{Sn}^{\text{IV}+}$	
1 s: 2	}	1 s: 2	}
2 s: 2		2 s: 2	
2 p: 6		2 p: 6	
3 s: 2		3 s: 2	
3 p: 6		3 p: 6	
3 d: 10		3 d: 10	
	voll besetzt		voll besetzt
		4 s: 2	
		4 p: 6	
		4 d: 10	
			voll besetzt
		$\text{Al}^{\text{III}+}$	
		1 s: 2	}
		2 s: 2	
		2 p: 6	
	voll besetzt		voll besetzt

¹¹⁾ Ionenradius < Lückenradius

Cr ^{III+}	
1 s:	2
2 s:	2
2 p:	6
3 s:	2
3 p:	6
3 d:	3
} teilweise besetzt	

Co ^{III+}	
i s:	2
2 s:	2
2 p:	6
3 s:	2
3 p:	6
3 d:	6
} nicht voll besetzt	

Fe ^{III+}	
1 s:	2
2 s:	2
2 p:	6
3 s:	2
3 p:	6
3 d:	5
} halb besetzt	

Im Vergleich mit den Edelgaselektronenhüllen

Ne	
1 s:	2
2 s:	2
2 p:	6

Ar	
1 s:	2
2 s:	2
2 p:	6
3 s:	2
3 p:	6

Kr	
1 s:	2
2 s:	2
2 p:	6
3 s:	2
3 p:	6
3 d:	10
4 s:	2
4 p:	6

zeigt sich, daß Ti^{IV+} und Al^{III+} einen entsprechenden Aufbau aufweisen; Ge^{IV+}, (Sn^{IV+}) sind in allen Quantenzuständen voll besetzt, während bei Cr^{III+}, Fe^{III+} (und Co^{III+}) die maximale Besetzungsmöglichkeit des 3d-Zustandes von 10 Elektronen bei weitem nicht erreicht wird.

Von diesen Ionen sollen vorerst nur die mit voller Besetzung der Quantenzustände in Betracht gezogen werden.

Die Radienverhältnisse gemäß Abb. 5 ergeben in diesen Fällen:

$$\frac{R_{\text{Ge}^{\text{IV}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,310$$

$$\frac{R_{\text{Ti}^{\text{IV}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,484$$

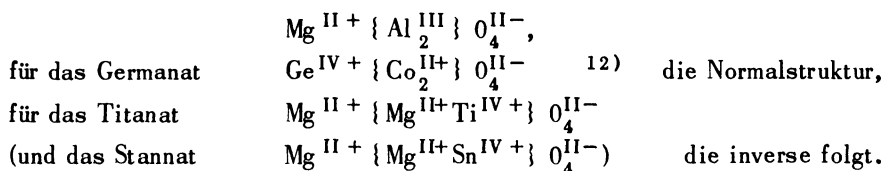
$$\frac{R_{\text{Sn}^{\text{IV}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,561$$

$$\frac{R_{\text{Al}^{\text{III}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,431 ,$$

was bei Germanium auf Tetraeder-Koordination, bei Titan, (Zinn) und Aluminium auf oktaedrische hinweist.

Berücksichtigt man ferner, daß die Kompressibilität umso geringer ist, je höher die Ladungen der beteiligten Ionen sind, so wird erkennbar, daß die Ionen höchster Ladung die Gitterplatzbesetzung ausschlaggebend beeinflussen.

Aus dem Diagramm 7 läßt sich somit entnehmen, daß bei Normalgruppierung des Sauerstoffs die Tetraederplätze nur von IV^+ -Ionen mit sehr kleinem Radius besetzt werden, während für größere IV^+ -Ionen die maximale Abweichung von der Normalgruppierung (mit der Übereinstimmung von Tetraeder- und Oktaederplatz-Radien) das Optimum bildet, wobei die Tetraederzentren mit II^+ -Ionen besetzt werden. Das Gleiche trifft für die $\text{Al}^{\text{III}+}$ -Ionen zu, woraus für das Aluminat



– Auf die Besonderheiten der Übergangsmetallionen ($\text{Fe}^{\text{III}+}$, $\text{Cr}^{\text{III}+}$, $\text{Co}^{\text{III}+}$, ...) wird in Abschnitt IV noch einzugehen sein. –

Infolge der Verkoppelung von oktaedrischer und tetraedrischer Koordination im Spinellgitter wird mit dem lückengerechten und radienverhältnisgemäßen Einbau der Ionen höchster Ladung der Lückenradius auch des anderen Gitterplatzes bestimmend beeinflusst.

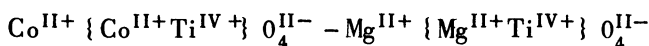
Einen weiteren Einblick in die Zusammenhänge der Ionenverteilung können erwartungsgemäß Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen von binären Mischungen unterschiedlicher Spinelltyp-Oxyde der gleichen oder verschiedener Gruppen vermitteln. Im Normalfall sollte eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung erwartet werden. Abweichungen hiervon würden auf noch zu berücksichtigende Besonderheiten

12) für Magnesium-Germanat liegen z. Zt. noch keine sicheren experimentellen Ergebnisse vor.

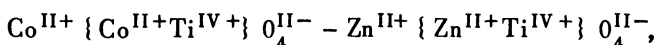
schließen lassen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen [6] zeigen, daß eine solche Linearität durchaus nicht in jedem Mischungsfall besteht.

Um die Nichtlinearitätsursachen dieser Fälle eingrenzen zu können, ist es notwendig, den Gitterkonstantenverlauf von mindestens zwei verschiedenen Mischungsfolgen der gleichen Spinellgruppe zu kennen, von denen der eine linear, der andere illinear ist. Es gilt dann, die physikalischen Eigenschaften beider Mischungssysteme zu untersuchen, um auf diesem Wege nach Möglichkeit weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Dies gelingt für die Titanat-Systeme:



und

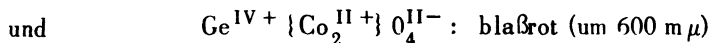
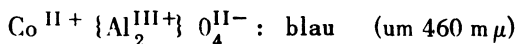


von denen das erstere einen linearen, das letztere einen nichtlinearen Gitterkonstantenverlauf zeigt und deren Farbgang deutlich voneinander abweicht:

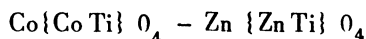
Übersicht 6 Gitterkonstanten

$\text{Co}\{\text{Co Ti}\}\text{O}_4$	$\text{Mg}\{\text{Mg Ti}\}\text{O}_4$	$a_{[A]}^{\circ}$	Farbgang:
100%	—	8,445	darkgrün
75%	25%	8,447	(kontinuierlich)
50% $\text{CoMg}\{\text{CoMgTi}\}\text{O}_4$ ¼ ¼ ¼ ¼	50%	8,445	hellgrün
25%	75%	8,443	hellgrün
—	100%	8,445	hellgrün
$\text{Co}\{\text{Co Ti}\}\text{O}_4$	$\text{Zn}\{\text{Zn Ti}\}\text{O}_4$	$a_{[A]}^{\circ}$	Farbgang:
100%	—	8,445	darkgrün
75%	25%	8,445	grün
49% $\text{Zn}\{\text{CoTi}\}\text{O}_4$	51%	8,448	grau-blaurot
25%	75%	8,456	grau-blaurot
—	100%	8,465	blaurot

Der Vergleich beider Systeme läßt bei einer Mischung zu nahezu gleichen Teilen einen Unterschied hinsichtlich der Koordination des Kobaltions erkennen. Der Vergleich mit den Farbwerten anderer kobalthaltiger Spinelloxyde, z. B. mit:



zeigt, daß der diskontinuierliche Wechsel im Farbgang des Mischungssystems



mit der Verdrängung der Kobaltkomponente von den Tetraederplätzen verknüpft ist.¹³⁾

Dies setzt allerdings eine besondere Neigung des $\text{Zn}^{\text{II}+}$ für tetraedrische Bindung voraus, und zwar im Gegensatz zum $\text{Mg}^{\text{II}+}$, für das gerade Indifferenz zu fordern ist, um die gleichmäßige Verteilung auf Oktaeder und Tetraederplätze verstehen zu können. Die Ionenradienverhältnisse

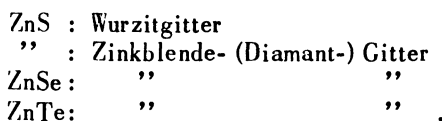
$$\frac{R_{\text{Zn}^{\text{II}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,628$$

$$\frac{R_{\text{Mg}^{\text{II}+}}}{R_{\text{O}^{\text{II}-}}} = 0,59$$

weisen in beiden Fällen auf oktaedrische Koordination (vgl. Abb. 6).

Eine Überprüfung an der Struktur der Einfachoxyde, – (bei denen keine Verkoppelung verschiedener Koordinationen besteht) –, zeigt, daß beim Magnesiumoxyd die Sauerstoffgruppierung entsprechend dem Radienverhältnis oktaedrisch ist – (Steinsalzgittertyp) –, bei dem Zinkoxyd dagegen der tetraedrische Wurzittypus verwirklicht ist.

Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß die anderen polaren AB-Verbindungen des Zinks das gleiche Merkmal zeigen:



– (obwohl die Radienverhältnisse oktaedrische Koordination erwarten lassen) –, verweisen darauf, daß das Zink optimaler Hybrid-Bindungen in den tetraedrischen Richtungen-fähig ist (vgl. FI) und unterstreichen die Bevorzugung der Tetraederplätze seitens des Zn; desgleichen wird das normale (indifferente) Verhalten des Mangans durch die Verhältnisse im Einfachoxyd bekräftigt.

¹³⁾ die Abhängigkeit des Farbwertes von der Koordination der Übergangsmetallionen ist eine bereits bekannte Tatsache.

Es zeigt sich somit, daß die allgemeinen Zusammenhänge innerhalb des Spinellkomplexes durch Besonderheiten variiert werden können, was für die für den folgenden Abschnitt verbleibenden Einzelfälle in ganz besonderem Maße zutrifft.

IV.

In Fortführung der Ausführungen am Beispiel der Titanate muß zunächst das Bariumtitanat Erwähnung finden, das einen Sonderfall darstellt, weil hier infolge des großen $\text{Ba}^{\text{II}+}$ -Radius die Tetraedergruppierung völlig unterdrückt ist und nur die – von Ba und Ti besetzten – oktaedrischen Plätze verbleiben. Aber auch wegen ihrer ferroelektrischen Eigenschaften bildet diese Titanatart eine Besonderheit, die eine Reihe von Nutzungsmöglichkeiten bietet.

Abbildung 8 zeigt hierzu die *Perowskitstruktur* sowie die Abweichung hiervon beim Barium-Titanat $\text{Ba}^{\text{II}+}\text{Ti}^{\text{IV}+}\text{O}_3^{\text{II}-}$, die auf einem exzentrischen Einbau des $\text{Ti}^{\text{IV}+}$ -Ions beruht und ermöglicht wird durch den Umstand, daß der $\text{Ti}^{\text{IV}+}$ -Radius kleiner als der Lückenradius der oktaedrischen Gruppierung des Sauerstoffes ist.

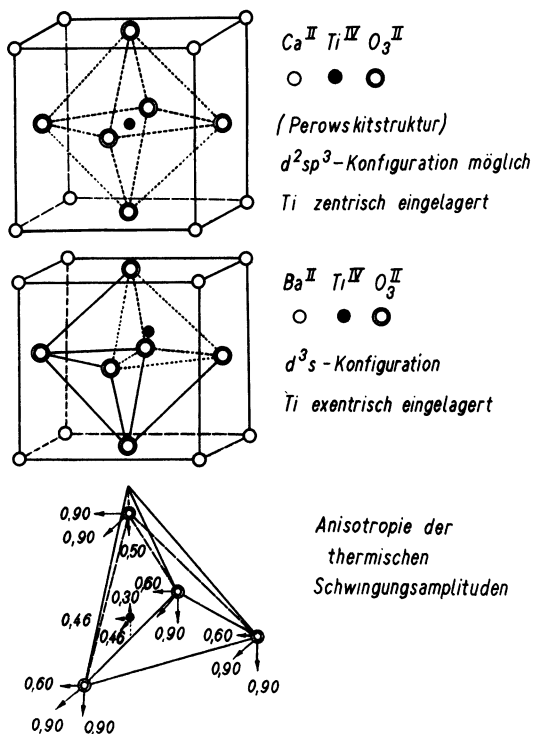
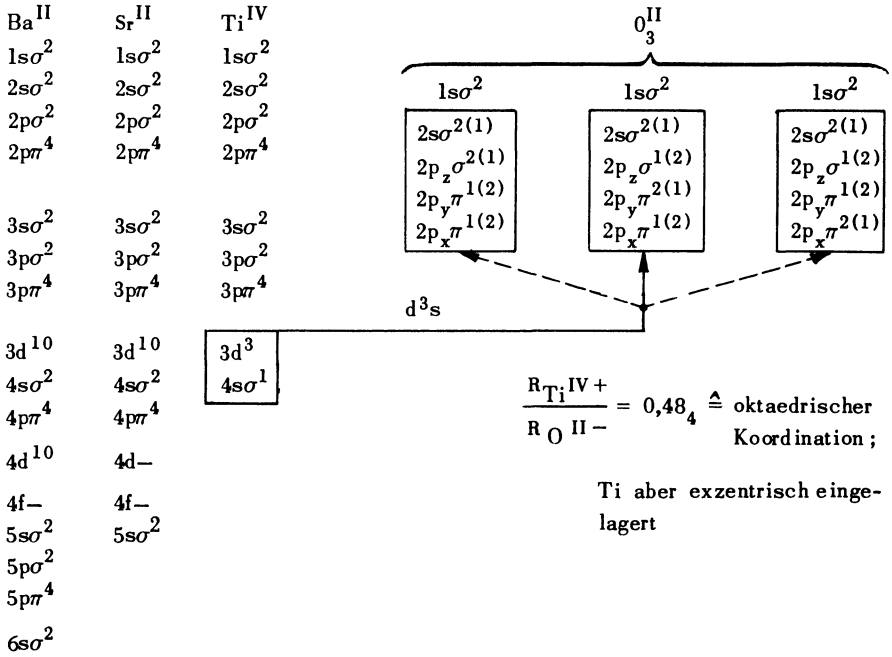
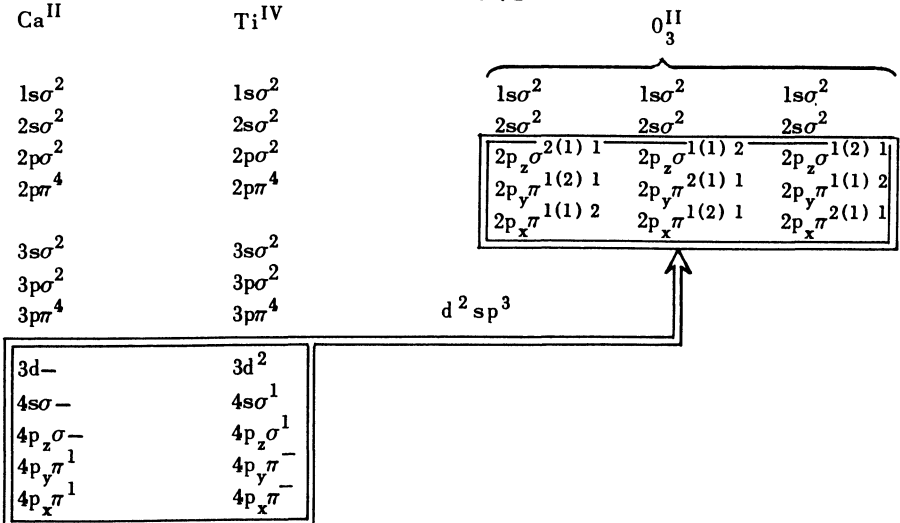


Abb. 8

Übersicht 7 a



Übersicht 7 b



Die Übersichten 7 a und b enthalten Quantenzustände und Besetzung der Elektronenhüllen der in den beiden unterschiedlichen Fällen beteiligten Komponenten.

Während bei der Parowskitstruktur das Ti^{IV+} -Ion zentrisch eingelagert ist, was auf einseitige Hybrid-Bindung mittels der Konfiguration d^2sp^3 verweist, – (deren 6 Valenzrichtungen völlig gleichberechtigt zueinander sind) –, trifft dies für das Bariumtitanat¹⁴⁾ nicht zu. Die optimalen Bindungsverhältnisse für das Titan ergeben sich hier vielmehr mittels der Konfiguration d^3s , deren Valenzrichtungen tetraedrisch orientiert sind:

$$\begin{aligned}\psi_{M_I} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{4s} + \psi_{3d_{III_1}} + \psi_{3d_{III_2}} + \psi_{3d_{III_3}} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ R_{4_0}(r)P_0^0(\theta) + R_{3_2}(r)[P_2^1(\theta)e^{\pm i\phi} + P_2^2(\theta)\sin 2\phi] \right\} \\ \psi_{M_{II}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{4s} + \psi_{3d_{III_1}} - \psi_{3d_{III_2}} - \psi_{3d_{III_3}} \right\} \\ \psi_{M_{III}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{4s} - \psi_{3d_{III_1}} - \psi_{3d_{III_2}} + \psi_{3d_{III_3}} \right\} \\ \psi_{M_{IV}} &= \frac{1}{2} \left\{ \psi_{4s} - \psi_{3d_{III_1}} + \psi_{3d_{III_2}} - \psi_{3d_{III_3}} \right\}\end{aligned}$$

Das Ti^{IV+} -Ion hat somit die Tendenz zur tetraedrischen Bindung, woraus zunächst seine Verschiebung aus dem Oktaederzentrum folgt. Mit einer solchen Verlagerung wächst aber das elektrische Dipolmoment zu einem der umgebenden O^{II-} -Ionen, während es in Bezug auf die anderen abnimmt. Daraus ergibt sich eine gegenläufige Bewegung des ersteren Sauerstoffions sowie der benachbarten infolge ihrer gegenseitigen elektrostatischen Koppelung.

– Auf die so gewonnene Dipollage wirkt aber weiterhin die tetraedrische Bindungstendenz ein, wodurch wiederum die beobachtete Anisotropie der thermischen Schwingungsamplituden (vgl. Abb. 8 untere Skizze) verständlich wird [7, 8]. –

In dieser Weise entstehen Elementarbezirke einheitlicher spontaner Polarisation, auf denen die ferroelektrischen Eigenschaften der Barium-Titanate beruhen und die ein analoges Verhalten wie die *Weiß*schen Bezirke einheitlicher spontaner Magnetisierung zeigen. Bei Einwirkung eines

¹⁴⁾ bzw. das Barium-Strontium-Titanat.

äußeren elektrischen Feldes auf das Ba-Titanat erfolgt nämlich eine Umgruppierung der Ti-Ionen auf Grund der verschiedenen, aber völlig gleichberechtigten exzentrischen Aufenthaltsmöglichkeiten des Titans im Oktaeder, und zwar in der Art, daß die Dipolmomentorientierung soweit als möglich der Feldrichtung angenähert wird, was wiederum vergleichbar ist mit den Umorientierungen der spontanen Magnetisierung innerhalb der Vorzugsrichtungen des Kristalls beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. Diese Analogie ist allerdings nur eine formale, auf die eben ange-deuteten Erscheinungen begrenzte, während hinsichtlich der auslösenden Ursachen deutliche Unterschiede bestehen.

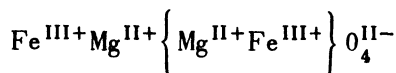
Abschließend soll nun die Untersuchung auch die Ionen mit nicht vollbesetzten 3d-Quantenzuständen einbeziehen, die in der bisherigen Darstellung vorerst zurückgestellt wurden. Insbesondere ist die in diesem Zusammenhang naheliegende Frage nach der Berechtigung zu einer solchen gesonderten Behandlung der Fälle mit nur teilbesetzten Elektronenzuständen zu klären, zumal da die Chromite (sowie die Cobaltate), bei denen diese besonderen Verhältnisse gleichfalls vorliegen, – im Gegensatz zu den Inversferriten – die gleichen Zusammenhänge erkennen lassen, wie die anderen, bisher behandelten Gruppen des Spinellkomplexes, die gerade eine Vollbesetzung aufweisen. Dies wird sich im Zuge der Untersuchungen der Ferritgegebenheiten im einzelnen übersehen lassen. Die Auswirkungen der Teilbesetzung der d-Zustände soll daher zunächst für die Ferrite untersucht werden, denen nach wie vor das Hauptinteresse gilt, zumal der Magnetit den Prototyp des Inversferrit-spinells bildet.

Die Ferrit-Besonderheit wird dadurch gekennzeichnet, daß das Ion höchster Ladung ($\text{Fe}^{\text{III}+}$) bei der Inversstruktur in beiden Koordinationen (tetraedrisch und oktaedrisch) zugleich vorkommt. Diese Ionenverteilung tritt im ungemischten Zustand bei den anderen Spinelltyp-Oxyden mit $\text{III}+$ -Ionen nicht auf. (Lediglich bei $\text{Ni}^{\text{II}+}\text{Al}_2^{\text{III}+}\text{O}_4^{\text{II}-}$, das ungemischt nicht existiert, wird bei Mischung mit $\text{Zn}^{\text{II}+}\text{Al}_2^{\text{III}+}\text{O}_4^{\text{II}-}$ das $\text{Al}^{\text{III}+}$ mit auf die Tetraederplätze gedrängt, was aber – wie sich zeigen läßt, seine Ursache in der Teilbesetzung der d-Zustände bei $\text{Ni}^{\text{II}+}$ hat).

Daß bei dieser erkennbaren Eigenart der $\text{Fe}^{\text{III}+}$ -Ionen überhaupt eine Normalstruktur bei Ferriten auftritt, oder mit anderen Worten:



und



trotz ähnlicher Radien der $\text{II}+$ -Ionen nicht beide inverse Spinellstruktur aufweisen, läßt sich bereits verstehen, und zwar auf Grund der (in Abschnitt III näher ausgeführten) tetraedrischen Bindungstendenz des $\text{Zn}^{\text{II}+}$ -

Ions¹⁵⁾, während eine $\text{Fe}^{\text{III}+}$ -Verteilung auf beide Gitterplatzarten indifferentes Verhalten der II^+ -Ionen (wie bei $\text{Mg}^{\text{II}+}$) voraussetzt; eine Oktaederneigung der II^+ -Ionen würde, – indem sie die $\text{Fe}^{\text{III}+}$ -Eigenart noch unterstützt, – ebenfalls zum Inversspinell führen müssen. Inwieweit Indifferenz oder Tendenz zur oktaedrischen Koordination bei II^+ -Ionen der in den Inversferriten vorkommenden Übergangsmetalle vorliegt, ist somit nachstehend auch zu untersuchen.

In Bezug auf die Chromite und Cobaltate würde der Nachweis einer solchen Oktaedertendenz bei den III^+ -Ü.-Metallionen eine Erklärung für die Normalstruktur dieser Spinellgruppe erbringen.

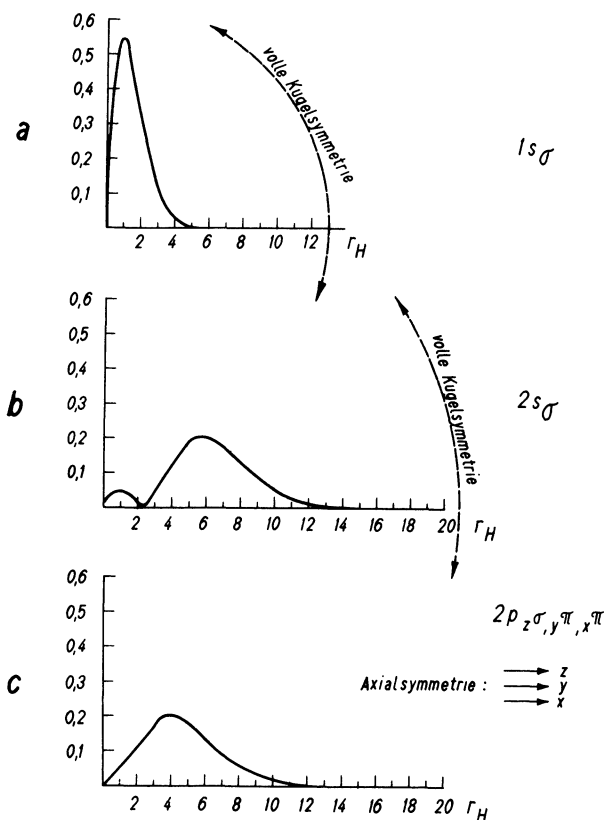


Abb. 9a: $R_{n1}^2(r) r^2 dr$ Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Quantenzustände

¹⁵⁾ analoge Verhältnisse ergeben sich auch (und zwar nur noch) für $\text{Cd}^{\text{II}+}$ (vgl. F I).

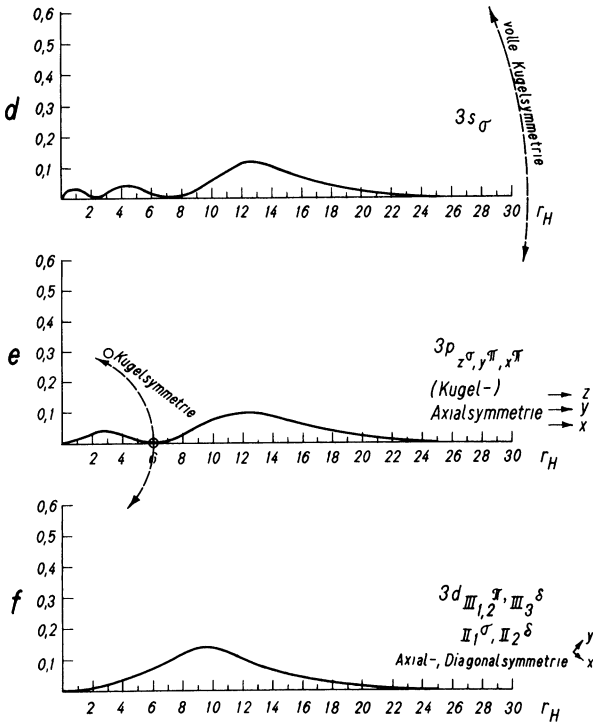


Abb. 9b

Die Klärung dieses eben umrissenen Fragenkomplexes erfordert eine Weiterführung der eingangs gemachten Ausführungen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen der verschiedenen Quantenzustände. In der Diagrammzusammenstellung 9 (a-i) ist daher der entsprechende Kurvenverlauf in den für den jeweiligen Zustand typischen Richtungen angegeben, wobei als Maßeinheit für die Entfernung vom Atomkern der Wasserstoffradius (r_H) dient.

Typische Richtungen im obigen Sinne sind – wegen der vollen Kugelsymmetrie der s-Zustände – nur bei den p, d, ...-Elektronen vorhanden, und zwar bei p: axial,
bei d: diagonal bzw. axial.

Die p-Quantenzustände weisen übrigens darüber hinaus ebenfalls eine Kugelsymmetrie auf, wenn auch nur eine auf die Nullstellen begrenzte, – (die in den Diagrammen als O-Kugelsymmetrie gekennzeichnet wurde).

Solche Nullflächen oder Knotenflächen als Markierungen verschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen müßten, – wie man erwar-

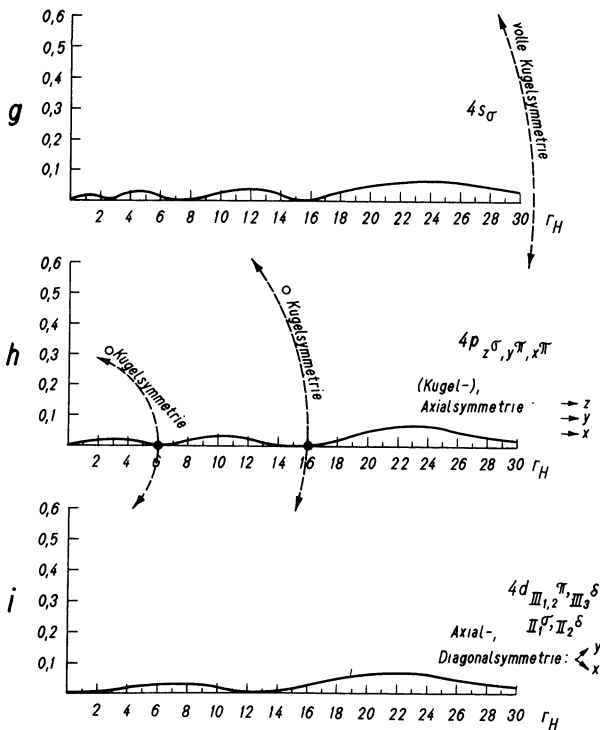


Abb. 9c

ten sollte, – zur Klärung der vorliegenden Fragen beitragen können. Sie sind in der Darstellung 10 für die verschiedenen Quantenzustände zusammengestellt und erläutert.

Die fünf Elektronen der nicht voll besetzten 3d-Quantenzustände¹⁶⁾, die im isoliert betrachteten Atomverband ein einheitliches, (5fach entartetes) Energieniveau bilden, weisen zusammengesetzt eine kugelsymmetrische (Ladungs-) Verteilung auf, ähnlich der Elektronenhülle der Edelgase. Dieser Fall liegt beim $\text{Fe}^{\text{III}+}$ - (und $\text{Mn}^{\text{II}+}$) -Ion vor, bei denen – (vgl. z.B. Übersicht 5) – die zehn 3d-Möglichkeiten gerade zur Hälfte besetzt sind. Im Kristallgitter erfährt dieser einheitliche Zustand eine Aufgliederung in zwei Gruppen: eine dreifach entartete Dreierfamilie ($d_{\text{III}1,2,3}$) und eine zweifach entartete Zweierfamilie ($d_{\text{II}1,2}$).

Berücksichtigt man nun den Verlauf der Knotenflächen (gemäß Darstellung 10) bei den beiden unterschiedlichen 3d-Gruppen, so läßt sich feststellen, daß die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, der Zweierfami-

¹⁶⁾ auf die es hier im besonderen ja ankommt.

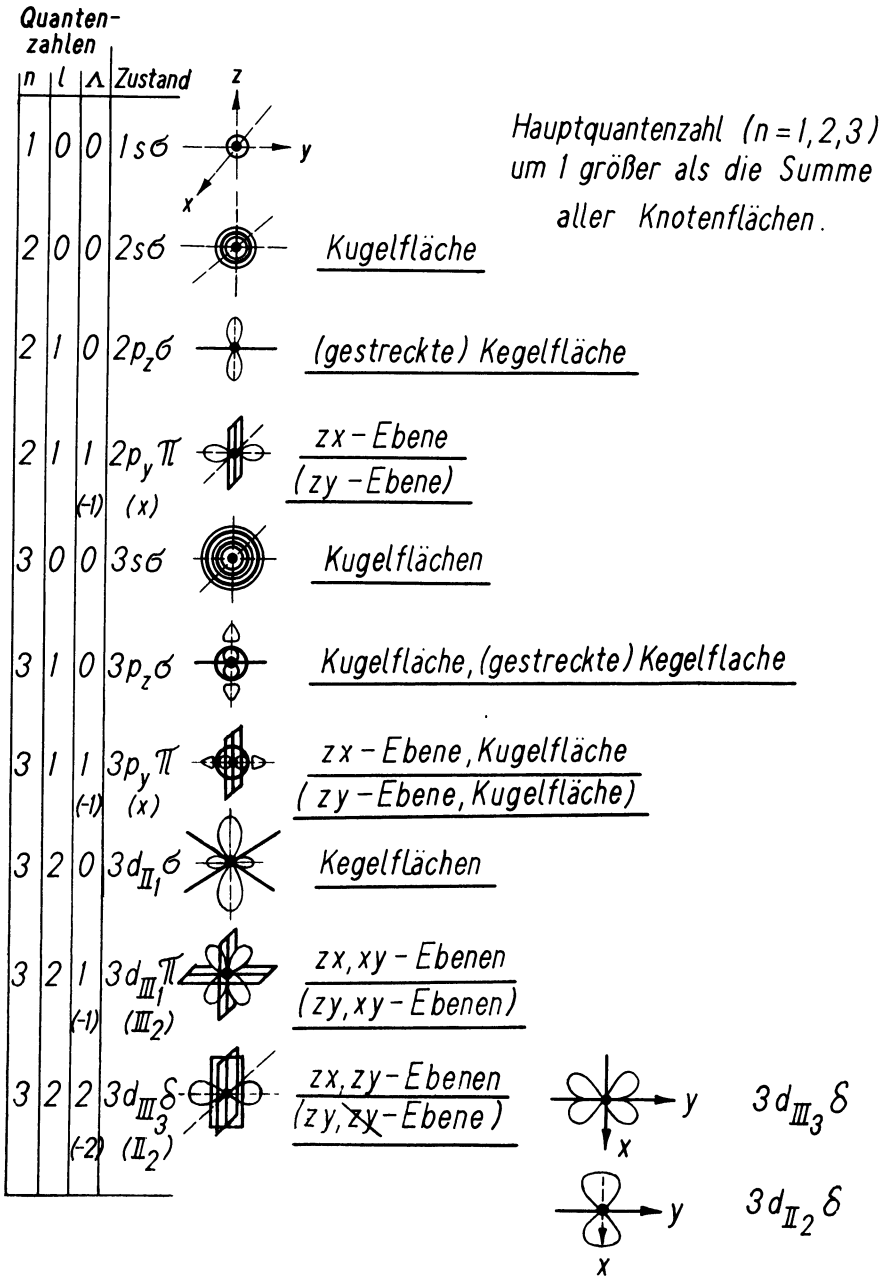


Abb. 10: Knotenflächen der Elektronen-Eigenfunktionen.

lie Axialsymmetrie zeigt und sich somit der Tetraederkoordination am besten einpaßt, indem sie die vier tetraedrischen Eckpunkte "auspart" und so der Elektronenverteilung der dort befindlichen O^{II-} Ionen Platz läßt, während die Dreierfamilie gerade die Oktaederkoordination begünstigt und zwar in analoger Weise wegen ihrer diagonalsymmetrischen Verteilungslagen. Die Abbildungen 11 und 12 sollen dies verdeutlichen.

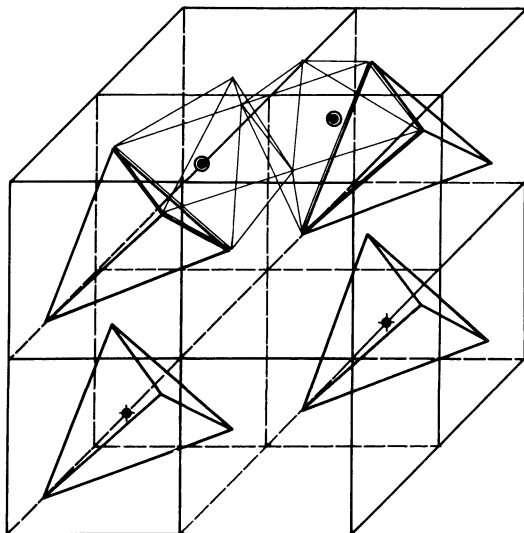


Abb. 11: Tetraeder- und Oktaederplätze des Spinellgitters.

Je zwei besetzte Tetraederzentren ● und Oktaederzentren ⦿ sind eingetragen.

Wie sich nachweisen läßt, gehört die dreifach entartete Dreierfamilie (d_{III}) zu dem tieferen der durch die Aufspaltung im Gitter bedingten Energieeiniveaus. Sie – (d_{III}) – ist somit bei Cr^{III+} , das (vgl. Übersicht 5) – nur drei 3d-Elektronen besitzt, allein besetzt, womit die vermutete Tendenz der Chrom^{III}-Komponenten zur oktaedrischen Koordination unterstrichen und die Normalstruktur der Chromite verständlich wird.

Die teilweise Besetzung der 3d-Quantenzustände ermöglicht ferner für Eisen und Mangan, – als wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Komponenten mit voller Besetzung – im Zuge der mit dem Bindungsvorgang verknüpften Elektronenumordnung eine Umbesetzung in der Art, daß eine der beiden d-Familien eindeutig bevorzugt wird. Die (bereits erwähnte) kugelsymmetrische Verteilung beim Fe^{III+} -Ion wird dadurch verändert, wodurch eine Einpassung in die Tetraederplätze möglich ist, deren Lückendradius im Verhältnis zu dem Halbmesser der Eisen^{III}-Ions zu klein ist.

Analoges auf $\text{Fe}^{\text{II}+}$ bezogen würde zu einer oktaedrischen Neigung des Eisen^{II}-Ions führen, (wie die nachstehende Übersicht zeigt), was wiederum die Inversstruktur begünstigen muß.

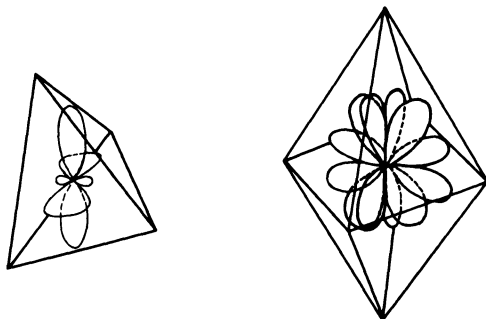


Abb. 12

Zweierfamilie d_{II}
(2fach entartete Funktionen)
axialsymmetrisch

Tetraeder - Plätze

Dreierfamilie d_{III}
(3fach entartete Funktionen)
diagonalsymmetrisch

Oktaeder - Plätze

begünstigt

Übersicht 8

Umsetzungsmöglichkeiten im Bindungsfall

normal		Tetraeder begünstigt
$\text{Fe}^{\text{III}+}$	$\begin{array}{c} 3 d_{\text{III}} \\ \underbrace{\quad\quad\quad}_{1\ 1\ 1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \underbrace{\quad\quad\quad}_{\cdot\ \cdot\ 1} \quad \underbrace{\quad\quad}_{d_{\text{II}}} \\ \underbrace{\quad\quad\quad}_{2\ 2\ 1} \quad \underbrace{\quad\quad}_{\cdot\ \cdot} \\ d_{\text{III}} \end{array}$
		Oktaeder begünstigt
$\text{Fe}^{\text{II}+}$	$\begin{array}{c} 3 d_{\text{III}} \\ \underbrace{\quad\quad\quad}_{2\ 1\ 1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \underbrace{\quad\quad\quad}_{2\ 2\ 2} \quad \underbrace{\quad\quad}_{\cdot\ \cdot} \\ d_{\text{III}} \end{array}$
		Oktaeder begünstigt
$\text{Mn}^{\text{II}+}$	$\begin{array}{c} 3 d_{\text{III}} \\ \underbrace{\quad\quad\quad}_{1\ 1\ 1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \underbrace{\quad\quad\quad}_{2\ 2\ 1} \quad \underbrace{\quad\quad}_{\cdot\ \cdot} \\ d_{\text{III}} \end{array}$
		Oktaeder begünstigt

$\text{Ni}^{\text{II}+} : \underbrace{3d^{\text{III}}}_{222} \quad \underbrace{3d^{\text{II}}}_{11}$	keine Umbesetzung
Oktaeder begünstigt	
$\text{Co}^{\text{II}+} : \underbrace{3d^{\text{III}}}_{221} \quad \underbrace{3d^{\text{II}}}_{11}$	$\underbrace{111} \quad \underbrace{22}_{d^{\text{II}}}$
auf Oktaederplätzen	auf Tetraederplätzen
$\text{Co}^{\text{III}} : \underbrace{3d^{\text{III}}}_{211} \quad \underbrace{3d^{\text{II}}}_{11}$	$\underbrace{222}_{d^{\text{III}}} \quad \underbrace{\dots}$
	Oktaeder begünstigt

Da eine solche Umordnung eine Spinabsättigung bei den doppelt besetzten 3d-Zuständen zur Folge hätte, besteht an Hand der experimentell bestimmten, magnetischen Molekularmomente eine Überprüfungsmöglichkeit, die eine Klärung der Frage gestattet, welche Umbesetzungsmöglichkeiten bei den Inversferriten genutzt sein können. Wegen der antiparallelen Orientierung der Spins der Tetraeder- bzw. Oktaederplätze ergibt sich das Gesamtmolekelmoment bekanntlich aus der Differenz beider Platzmomente:

Übersicht 9 a¹⁷⁾

Magnetische Molekularmomente von Ferriten

	Beobachtungswert		Theoretischer Wert:
$\text{Fe}^{\text{III}+}\{\text{Fe}^{\text{II}+}\text{Fe}^{\text{III}+}\}_4^{\text{II}-}$	4,2 μ_B	$\vec{1}\{0 \quad \vec{5}\}$	4 μ_B
$\text{Fe}^{\text{III}+}\text{Mg}^{\text{II}+}\{\text{Mg}^{\text{II}+}\text{Fe}^{\text{III}+}\}_4^{\text{II}-}$	1,4 μ_B	1,14 · 0,86	1,14 · 0,755
0,86 0,14 0,86 0,14		0{0 $\underbrace{1 \cdot 0,86}_{+5 \cdot 0,28}$ }	: 1,4 μ_B
			1,14 · 0,245
$\text{Fe}^{\text{III}+}\text{Mg}^{\text{II}+}\{\text{Mg}^{\text{II}+}\text{Fe}^{\text{III}+}\}_4^{\text{II}-}$	1,1 μ_B	1,11 · 0,89	1,11 · 0,802
0,89 0,11 0,89 1,11		0{0 $\underbrace{1 \cdot 0,89}_{+5 \cdot 0,22}$ }	: 1,1 μ_B
			1,1 · 0,198
$\text{Fe}^{\text{III}+}\{\text{Mn}^{\text{II}+}\text{Fe}^{\text{III}+}\}_4^{\text{II}-}$	5 μ_B	$\vec{1}\{\vec{1} \quad \vec{5}\}$	5 μ_B

¹⁷⁾ vgl. hierzu [9].

$$\text{Fe}^{\text{III}+}\{\text{Ni}^{\text{II}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 2,3 \mu_{\text{B}} \quad \uparrow \{ \bar{2} \quad \bar{1} \} : 2 \mu_{\text{B}}$$

$$\text{Fe}^{\text{III}+}\{\text{Co}^{\text{II}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 3,3 \mu_{\text{B}} \quad \uparrow \{ \bar{3} \quad \bar{1} \} : 3 \mu_{\text{B}}$$

$$\text{Zn}^{\text{II}+}\{\text{Fe}^{\text{II}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 0 \quad 0 \{ \bar{5} \quad \bar{5} \} : 0$$

$$\text{Cd}^{\text{II}+}\{\text{Fe}^{\text{III}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 0 \quad 0 \{ \bar{5} \quad \bar{5} \} : 0$$

$$\text{Fe}^{\text{III}+} \text{Cu}^{\text{II}+} \{\text{Cu}^{\text{II}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 2,3 \mu_{\text{B}} \quad 1 \cdot \overrightarrow{0,83} \quad 1 \cdot \overrightarrow{0,17} \quad \left\{ 1 \cdot \overleftarrow{0,83} \quad \overbrace{1 \cdot \overleftarrow{0,83}}^{1,17 \cdot 0,709} \right. \\ \left. \begin{array}{l} 0,83 \quad 0,17 \quad 0,83 \quad 1,17 \\ + 5 \cdot \overbrace{0,34} \\ 1,17 \cdot 0,291 \end{array} \right\} : 2,3 \mu_{\text{B}}$$

$$\text{Fe}^{\text{III}} \text{Cu}^{\text{II}+} \{\text{Cu}^{\text{II}+} \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 1,3 \mu_{\text{B}} \quad 1 \cdot \overrightarrow{0,96} \quad 1 \cdot \overrightarrow{0,04} \quad \left\{ 1 \cdot \overleftarrow{0,96} \quad \overbrace{1 \cdot \overleftarrow{0,96}}^{1,04 \cdot 0,923} \right. \\ \left. \begin{array}{l} 0,96 \quad 0,04 \quad 0,96 \quad 1,04 \\ + 5 \cdot \overbrace{0,08} \\ 1,04 \cdot 0,077 \end{array} \right\} : 1,3 \mu_{\text{B}}$$

$$\text{Fe}^{\text{III}+}\{\text{L} \quad \text{Fe}^{\text{III}+}\} 0_4^{\text{II}-} : 2,6 \mu_{\text{B}} \quad 1 \cdot \overrightarrow{1,00} \quad \left\{ 0 \quad \overbrace{1 \cdot \overleftarrow{1,00}} \right. \\ \left. \begin{array}{l} 0,50 \quad 1,50 \\ + 5 \cdot \overbrace{0,50} \end{array} \right\} : 2,5 \mu_{\text{B}}$$

Danach wäre eine Umbesetzung zu erwarten:

- 1) bei den tetraedrischen $\text{Fe}^{\text{III}+}$ -Ionen stets – (offenbar im Zusammenhang mit dem Mißverhältnis von Ionen- und Lückenradius) –
- 2) bei den oktaedrischen $\text{Fe}^{\text{III}+}$ -Ionen nur, wenn erforderlich (z. B. wegen des Radienmißverhältnisses bei $\text{Ni}^{\text{II}+}$ und $\text{Co}^{\text{II}+}$).

Dies steht allerdings nicht im Einklang mit der bisher allgemein vertretenen Auffassung über die einzelnen Momente der Gitterplätze (s. Fußnote 22), die vor den (in Abschnitt III erwähnten) neueren experimentellen Untersuchungen gewonnen wurde, wohl aber mit den Werten des theoretischen Gesamtmomentes, so daß die Übereinstimmung von theoretischem und beobachtetem Moment die gleiche ist, wie auf Grund der bisherigen Auffassung.

Übersicht 9b

				Theoret. Wert
Magnetit:	$\vec{5}$	$\{ \vec{4} \}$	$\vec{5} \}$:	$4 \mu_B$
Mg-Ferrit: 0,14 0,86	4,3	$\{ 0 \}$	$\vec{5},7 \}$:	$1,4 \mu_B$
Mg-Ferrit: 0,11 0,89	4,45	$\{ 0 \}$	$\vec{5},55 \}$:	$1,1 \mu_B$
Mu-Ferrit:	$\vec{5}$	$\{ \vec{5} \}$	$\vec{5} \}$:	$5 \mu_B$
Ni-Ferrit:	$\vec{5}$	$\{ \vec{2} \}$	$\vec{5} \}$:	$2 \mu_B$
Co-Ferrit:	$\vec{5}$	$\{ \vec{3} \}$	$\vec{5} \}$:	$3 \mu_B$
Zn-Ferrit:	0	$\{ \vec{5} \}$	$\vec{5} \}$:	0
Cd-Ferrit:	0	$\{ \vec{5} \}$	$\vec{5} \}$:	0
Cu-Ferrit: 0,17 0,83	$\vec{4},15$	$\vec{0},17$	$\{ \vec{0},83 \ \vec{5},8 \}$:	$2,3 \mu_B$
Cu-Ferrit: 0,96 0,04	$\vec{4},85$	$\vec{0},04$	$\{ \vec{0},96 \ \vec{5},2 \}$:	$1,3 \mu_B$
L-Ferrit:	$\vec{5}$	$\{ 0 \}$	$\vec{7},5 \}$:	2,5

Die Einbeziehung der Umordnungsmöglichkeiten ließe darüber hinaus nun auch eine Klärung der Fragen zu, die sich aus dem inzwischen festgestellten Radienmißverhältnis ergeben, ¹⁸⁾ übrigens auch für die Cobalte, deren Normalstruktur mit der Oktaedertendenz der $\text{Co}^{\text{III}+}$ -Ionen ihre Erklärung finden kann.

¹⁸⁾ Beim Magnesium-Ferrit würde eine reine Inversstruktur zu dem magnetischen Molekularmoment Null führen müssen. Der experimentell nachgewiesene, wenn auch kleine μ_B -Wert beweist

1) das Auftreten einer gemischten Verteilung auf beide Gitterplätze und damit

2) die Indifferenz des $\text{Mg}^{\text{II}+}$ -Ions, was in Übereinstimmung mit dem Verhalten bei den Titanaten steht und darüber hinaus die Lage des Mg-Ferrits im Diagramm 7 bestätigt.

Bezüglich des Mangan-Ferrites verdient die Gitterkonstante Beachtung; sie ist mit $8,57 \text{ \AA}$ wesentlich höher als der Näherungswert ($8,4$) der überwiegenden Anzahl der Ferritgruppe; das Gleiche gilt für das Cadmiumferrit, dessen Gitterkonstantenwert $8,69 \text{ \AA}$ beträgt (vgl. Übersicht 1) und das auf Grund seiner Normalstruktur wie Zinkferrit kein magnetisches Molekularmoment besitzt. Die Tetraederneigung beruht auf der gleichen sp^3 modifizierten Bindungs-Möglichkeit, wie bei Zn (s. F. I).

Eine Kontrollmöglichkeit für die experimentell ermittelten, magnetischen Molekularmomente (μ) der verschiedenen Ferrite (s. Übersicht 9a) bietet der *Landé*-Faktor (g) auf Grund der Beziehung

$$(2a) \quad \begin{aligned} \mu_n &= \frac{n_{3d}}{2} \cdot \frac{\hbar e}{2mc} g \\ &= \frac{n_{3d}}{2} \cdot \mu_B g \end{aligned}$$

für n beteiligte 3d-Elektronen unabgesättigten Spins. Das Verhältnis des magnetischen Momentes (μ_n) zum Gesamtspin

$$(2b) \quad \begin{aligned} S &= n_{3d} \cdot \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi} \\ &= n_{3d} \cdot \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

– (jeweils bezogen auf die Einheiten

$$\begin{aligned} \mu_B &= \text{Bohrsches Magneton} \\ \text{bzw. } \hbar &= \text{Drehimpulsquant) –} \end{aligned}$$

$$\frac{\mu_n [\mu_B]}{S [\hbar]} = g$$

liefert für jede Ferritart einen g -Wert, der verglichen werden kann mit dem – auf einem völlig anderen experimentellen Wege (der Resonanzabsorption) – ermittelten entsprechenden *Landé*-Faktor.

Dieser Vergleich zeigt nur geringe Unterschiede, wie die nachstehende Übersicht 9c ausweist.

Übersicht 9c

	molekulares magn. Moment $\mu_n [\mu_B]$	unabgesät- ter Gesamt- $S_{[n]}$ spin	$\frac{\mu_n [\mu_B]}{S_{[n]}}$	Landé-Faktor [10] $g_{(z)}$ (bei $T[^\circ C]$)
Manganferrit	5,0	$5 \cdot \frac{1}{2} = 2,5$	2,0	2,0 (0...300°)
Ferroferrit (Magnetit)	4,2	$4 \cdot \frac{1}{2} = 2,0$	2,1	2,09 (-143°)
Cobaltferrit	3,3	$3 \cdot \frac{1}{2} = 1,5$	2,2	0,22 (+100°)
Nickelferrit	2,3	$2 \cdot \frac{1}{2} = 1,0$	2,3	2,26 (Z. T.)

Ferner führt eine Überprüfung dieser Landé-Faktoren der Elementarzellen auf Grund der g -Werte der Tetraeder- bzw. Oktaederplatzgitter mittels der Beziehung:

$$(3) \quad g_z = \frac{g_r S_r + \{g_1 S_1 + g_2 S_2\}_0}{S_r + \{S_1 + S_2\}_0}$$

zu folgenden Ergebnissen:

Übersicht 9d

Landé-Faktor $g_{(z)}$

	ohne Umbesetzung	mit Umbesetzung
Manganferrit	2,0	2,0
Ferroferrit (Magnetit)	2,0 ₃	2,0
Cobaltferrit	2,0 ₅	2,12
Nickelferrit	2,0 ₅	2,15

Eine Umordnung anderer Art bildet den Gegenstand weiterer experimenteller Untersuchungen.

In der bisherigen Darstellung blieben vorerst die an sich berechtigten Fra-

gen unerwähnt, ob die mit der Ionen-Verteilung auf den Oktaederplätzen gegebenenfalls verknüpfte Ordnung eine vollständige, für den gesamten Kristallbereich geltende sog. Fernordnung sein solle, oder sich als Nahordnung nur auf gewisse (kleine) Bezirke beschränke, oder ob die Oktaedereinlagerung der II^{2+} bzw. III^{3+} -Ionen völlig willkürlich sei.

Hier gestattet die röntgenographische Methode sowie die Neutronenbeugung für den Magnetit eine (allerdings begrenzte) eindeutige Entscheidung, während für andere Spinellgruppen indirekt aus der Illinearität der Gitterkonstantenabhängigkeit von der Zusammensetzung entsprechende Schlüsse zu ziehen sind, die jedoch noch weiterer Bestätigung bedürfen.

Die sich auf den Magnetit beziehenden Ergebnisse [12, 13, 14] lassen die nachstehenden Folgerungen zu:

Geht man von einer völlig willkürlichen Verteilung der Ferro- (II^{2+}) bzw. Ferri- (III^{3+})-Ionen aus, so können die gegenseitigen elektrostatischen Abstoßungskräfte im Mittel in allen Richtungen angenähert gleich sein, was im Einklang mit einem kubischen Grundgitter stünde.

Bei vollständiger Ordnung der Besetzung aller oktaedrischer Gitterplätze im gesamten Kristallbereich dagegen – (beispielsweise in der in Abb. 13 dargestellten Art) – muß die Anhäufung größerer Ionenradien in einer Richtung der gleichen Lagerschicht zwangsläufig zu einer Verzerrung der kubischen Grundgittereinheit führen.

Die Ergebnisse der (unter [12, 13, 14] angeführten) Untersuchungen lassen solche Abweichungen allerdings erst für Temperaturen unterhalb $\sim 115^\circ\text{K}$ erkennen. Dieser Befund gestattet allein noch keine eindeutige Folgerung für die Verhältnisse oberhalb $\sim 115^\circ\text{K}$, zumal der dort beobachtete kubische Aufbau außer bei willkürlicher Verteilung der Metall-Ionen auf die Oktaederplätze auch noch bei (begrenzter) Nahordnung sich ergeben könnte. Aufschlüsse hierzu sind zu erwarten aus dem Verlauf verwandter Vorgänge in anderen Systemen. Solche Umordnungen sind bekannte Erscheinungen, z.B. bei verschiedenen Legierungssystemen; sie haben die einheitliche Tendenz mit fallenden Temperaturen zu einem höheren Ordnungsgrad überzugehen, wobei der Ablauf jedoch sehr unterschiedlich (gradiell oder abrupt) sein kann. Abrupte Umordnungen setzen bereits bei höheren Temperaturen ein, zumal zur Herbeiführung solcher plötzlicher Veränderungen eine gewisse Beweglichkeit der beteiligten Gitterelemente Voraussetzung ist.

Es kann nach allem – auch für den vorliegenden Fall des Magnetits – als unwahrscheinlich angesehen werden, daß bei der Temperatur von 115°K eine Umwandlung aus der völligen Umordnung eintritt, vielmehr dürfte eine rasch ablaufende Überführung von Nah- in Fernordnung (bzw. bei steigenden Temperaturen umgekehrt) eintreten.

Zu der gleichen Auffassung wird man durch Berechnung der Energie-

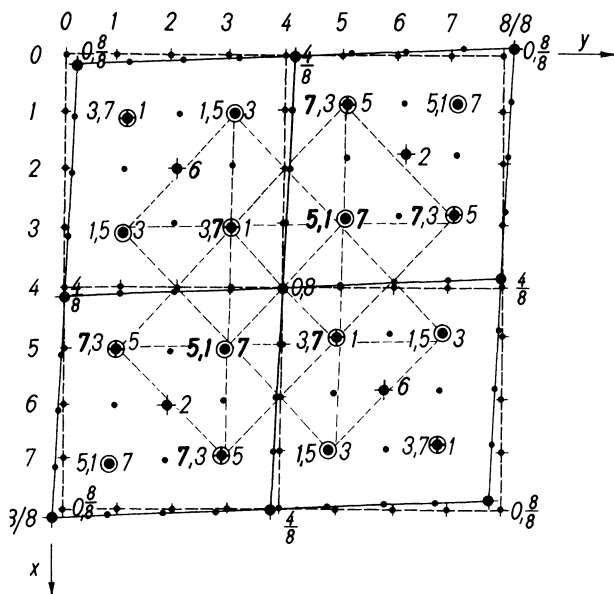


Abb. 13: Spinell-Elementarzelle von $\text{Fe}_{\text{tetr}}^{\text{III}} \{ \text{Me}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} \}_{\text{okt}} \text{O}_{\text{okt}}^{\text{II}}$

- ◆ $\text{Fe}^{\text{III}+}$ ——— kubische Gittereinheit
- $\text{Me}^{\text{II}+}$ ——— Abweichungen hiervon bei $\sim 115^\circ \text{K}$
- Oktaederplätze - - - - - $\text{O}^{\text{II}-}$ Oktaeder

(Tetraederplätze ohne Ring)

Die Zahlenangaben innerhalb der Elementarzelle beziehen sich auf die Z-Richtung (\perp zur Zeichenebene) und betreffen rechts neben den Gitterplätzen: die Metallionen, links davon: die Sauerstoffionen.

differenz zwischen Fern- und Nahordnung geführt, die – wie *van Santen* [15] zeigen konnte – relativ gering ist.

Die Darstellung 13 veranschaulicht für den Fall der Normalgruppierung des Sauerstoffs die bei $\sim 115^\circ \text{K}$ auftretenden Abweichungen von der kubischen Gittereinheit, die mittels der röntgenographischen Methode zu $-0,7\%$ bzw. $+0,6\%$ in den beiden flächendiagonalen Richtungen ermittelt wurden.

Die Abbildung zeigt im übrigen die Basisebene der Elementarzelle als Grundfläche; die darüber liegenden einzelnen Schichten sind durch Ziffern gekennzeichnet, wobei sich die geraden auf Tetraeder-, die ungeraden auf Oktaederplätze beziehen.

In den Oktaederlagen 3 und 7 sind längs der einen Flächendiagonalen –

(von links unten nach rechts oben) – die Me^{II+} -Metallionen, d. h. die größere der beiden Eisenkomponenten eingebaut, was naturgemäß zu einer Ausweitung in dieser Diagonalrichtung führen muß, während in den Oktaederlagen 1 und 5 und zwar gerade in der anderen Flächendiagonale – (von rechts unten nach links oben) – die kleineren Fe^{III+} -Ionen eingeordnet sind, wodurch eine Schrumpfung in dieser Richtung ermöglicht wird. Der lagenweise wechselnde Einbau der beiden unterschiedlichen, oktaedrisch gebundenen Eisenionen (Fe^{II+} , Fe^{III+}) bildet somit das Kennzeichen der Ordnung im Magnetitspinell. Ist der Lagenwechsel bei benachbarten Elementarzellen gerade vertauscht, so müßte ein "verwaschenes" kubisches Gitter – etwa von der in Abb. 14 dargestellten Art – die Folge sein.

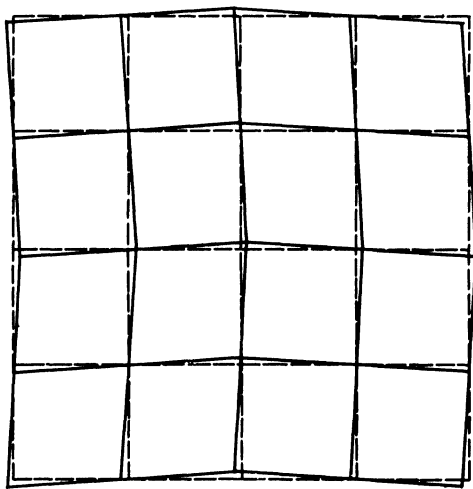


Abb. 14: "Verwaschenes" kubisches Grundgitter \uparrow

Volle kubische Symmetrie würde dagegen bereits allein durch einen Platzwechsel von zwei benachbarten Eisenionen-Paaren der Elementarzelle bewirkt, weil damit eine wechselweise Besetzung der einzelnen Lagen einträte.

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von Vorgängen der letzteren Art ist hierbei größer als für solche, die beim Durchgang durch den Umwandlungspunkt ¹⁹⁾ von vollständiger Ordnung zu völliger Umordnung der oktaedrischen Fe^{II+} - bzw. Fe^{III+} -Ionen führen, da in dem einen Fall nur zwei Platzwechselfaare, und zwar nur nächste Nachbarn beteiligt sind, im anderen dagegen mehr als zwei, von denen darüber hinaus nur ein Teil nächste Gitternachbarn sind. Auf diese Weise läßt sich – mittels Wahr-

¹⁹⁾ und zwar bei Erwärmung

scheinlichkeitsbetrachtungen – die oben abgeleitete Auffassung von den Verhältnissen oberhalb der Umwandlungstemperatur bestätigen, zumal solche Platzwechselforgänge experimentell nachgewiesen werden konnten [12, 16], und zwar auf folgendem Wege:

Wie Abb. 15 zeigen will, hat ein Platzwechsel ungleicher Eisenionen ein Umklappen der Achsen um 90° zur Folge, so daß die Richtung leichtester Magnetisierung nach einem solchen Vorgang rechtwinklig zur Ursprungslage verläuft. Kühlt man daher eine Magnetitprobe bis unterhalb der Umwandlungstemperatur ab in einem Magnetfeld längs einer der Kristallgitterachsen und erwärmt die Testsubstanz in einem hierzu senkrecht gerichteten Magnetfeld allmählich, so ist zu beobachten, daß die Meßwerte der Magne-

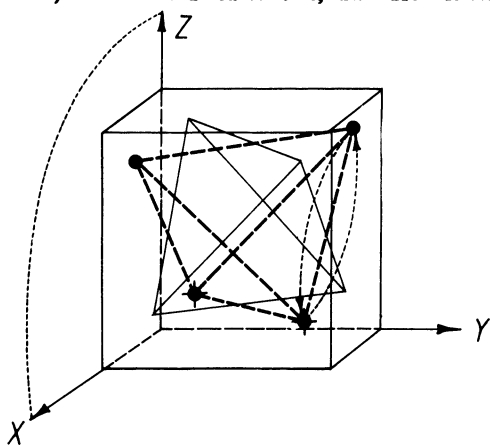


Abb. 15: Umklappen magnetischer Vorzugsrichtungen als Folge von Platzwechseln ungleicher Metallionen.

tisierung zunächst relativ gering sind, zumal ja die jetzige Feldrichtung längs einer magnetisch harten Achse verläuft. Mit steigenden Temperaturen setzt aber in der Nähe des Umwandlungspunktes ein plötzlicher Anstieg der Magnetisierung ein, weil dann auf Grund von Platzwechseln die Feldrichtung zur Vorzugsrichtung leichtester Magnetisierung wurde. Die Feldenergie ermöglicht (bzw. erzwingt) hierbei die gleichen Platzwechsel im ganzen Kristallbereich der Probe. Ohne eine solche ausrichtende Beeinflussung ist zu erwarten, daß die Platzwechselforgänge gleichberechtigt in verschiedenen Richtungen erfolgen können. – Soweit die experimentellen Tatsachen und Folgerungen bezüglich der oberhalb des Umwandlungspunktes auftretenden Verhältnisse. –

Die in Abb. 13 dargestellten Abweichungen vom kubischen Grundgitter, die – wie bereits erwähnt – auf Grund experimenteller Arbeiten zu $+0,6\%$ bzw. $-0,7\%$ ermittelt wurden, führen zu einem rhombischen

Gittersystem²⁰⁾, dessen Achsen flächendiagonal zum kubischen verlaufen, was der Darstellung (13) direkt zu entnehmen ist. Während die Gitterkonstante in Z-Richtung hierbei um 0,3‰ schrumpft, ergeben sich für die beiden anderen Abmessungen an Hand der obigen Abweichungswerte:

$$\frac{(\sqrt{2} \cdot 8,4 \text{ \AA}) + 0,6\text{‰}}{2} = 5,94_3 \text{ \AA}$$

$$\frac{(\sqrt{2} \cdot 8,4 \text{ \AA}) - 0,7\text{‰}}{2} = 5,93_5 \text{ \AA}$$

Die unabhängig hiervon experimentell gewonnenen Werte *Bickfords* [17] sind:

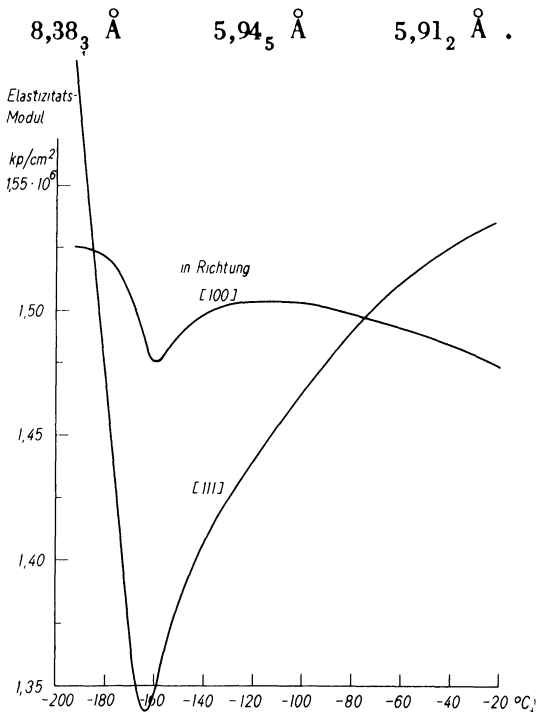


Abb. 16

²⁰⁾ das allerdings im vorliegenden Fall sich nur geringfügig von der tetragonalen Symmetrie unterscheidet.

Während die beiden ersteren gut übereinstimmen, bedarf die Abweichung des dritten noch der Klärung. Weitere Aufschlüsse sind an Hand der strukturell bedingten Eigenschaften zu erwarten; so wurden – ausgehend von dem Gedanken, daß Umordnungsvorgänge der beschriebenen Art auch in mechanischer Hinsicht Auswirkungen auslösen könnten, – Torsions- und Elastizitätsmodul des Magnetits in Abhängigkeit von der Temperatur experimentell untersucht. Die Ergebnisse dieser (bereits zitierten) Arbeiten zeigen die Diagramme 16 und 17.

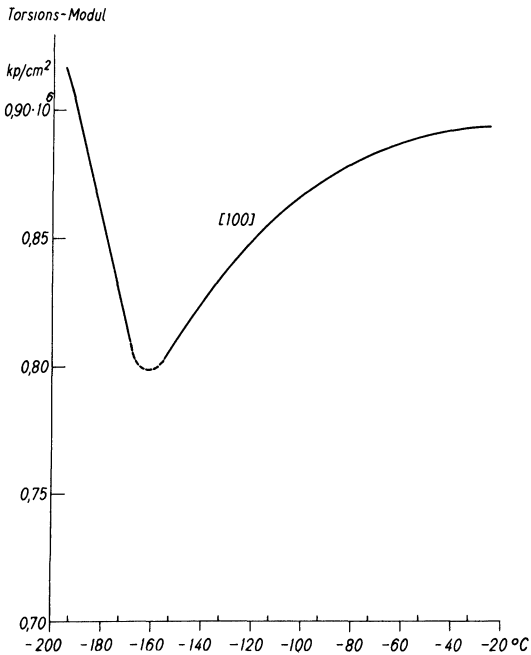


Abb. 17

In der Nähe des Umwandlungspunktes tritt eine deutliche Extremaltendenz im Kurvenverlauf auf, die zu verstehen ist als eine durch Druck- bzw. Zugkräfte erzwungene Umordnung der oktaedrischen Metallionenverteilung innerhalb der Elementarzelle. Für die Richtung [100] wären hiernach allerdings keine Wirkungen zu erwarten, bzw. müßten die entsprechenden Beobachtungen andere Ursachen haben. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigen Messungen des Elastizitätsmoduls unter Verwendung eines magnetischen Sättigungsfeldes in Richtung [100]. Für diesen Fall ist der $E_{[100]}$ -Verlauf völlig normal, d. h. ohne ein Minimum in der Nähe des Umwandlungspunktes. Zum Unterschied gegenüber dem magnetfeldfreien Fall sind bei magnetischer Sättigung keine Blochwandbewegungen mehr möglich; da letztere

aber mit Zug- bzw. Druckspannungen verknüpft sind, sowie Suszeptibilität (κ) bzw. Magnetostraktion (λ) kurz oberhalb bzw. unterhalb des Umwandlungspunktes wechselweise ihr Maximum bzw. Minimum erreichen, (vgl. Diagramm 19 a), sind hierin die Ursachen des $E_{[100]}$ -Verlaufes (Abb. 16) zu suchen, zumal

$$(4) \quad E = \frac{c M^2}{\kappa \lambda^2} \quad 21)$$

ist.

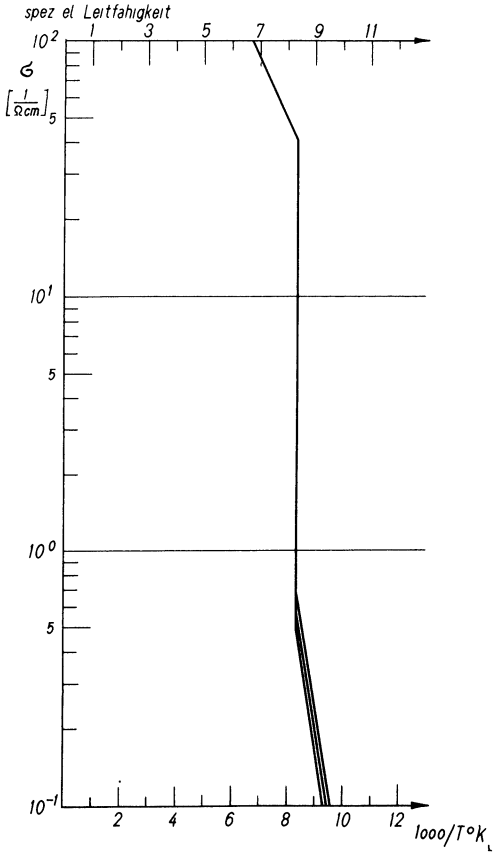


Abb. 18

21) M = Magnetisierung; C = Proportionalitätskonstante

Zu den strukturempfindlichen Eigenschaften ist die elektrische Leitfähigkeit der hier betrachteten Oxyde zu rechnen. Ihr Verhalten am Umwandlungspunkt sollte daher ebenfalls von Interesse sein, zumal für den Fall vollständiger (Fern)-Ordnung unterhalb der kritischen Temperatur von $\sim 115^\circ\text{K}$, (was durch den ausrichtenden Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes begünstigt werden könnte), eine Anisotropie der Leitfähigkeitserscheinungen zu erwarten wäre.

In der Tat läßt sich eine solche Richtungsunterschiedlichkeit bei Leitungsvorgängen unterhalb des Umwandlungspunktes nachweisen (vgl. Diagramm 18). Allerdings läßt das Experiment eine anisotrope Leitfähigkeit nur bei Anwendung eines Magnetfeldes (während des Abkühlungsvorganges) erkennen. Voraussetzung der Ordnungsumwandlung erscheint hiernach die Richtwirkung äußerer (mechanischer oder magnetischer) Einflüsse zu sein, was sich in die bisherige Darstellung gut einfügt.

Außer der unterhalb $\sim 115^\circ\text{K}$ auftretenden Anisotropie zeigt Abbildung 18 einen starken Abfall der Leitfähigkeit am Umwandlungspunkt, zu deren Verständnis die weiter vorn ausgeführte bindungsbedingte Umbesetzung der Elektronenzustände herangezogen werden kann.

Mit dem Übergang von der kubischen zur rhombischen Gittersymmetrie tritt in den Richtungen des Elektronenaustausches ($\text{Fe}^{\text{II}+} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}+}$) eine

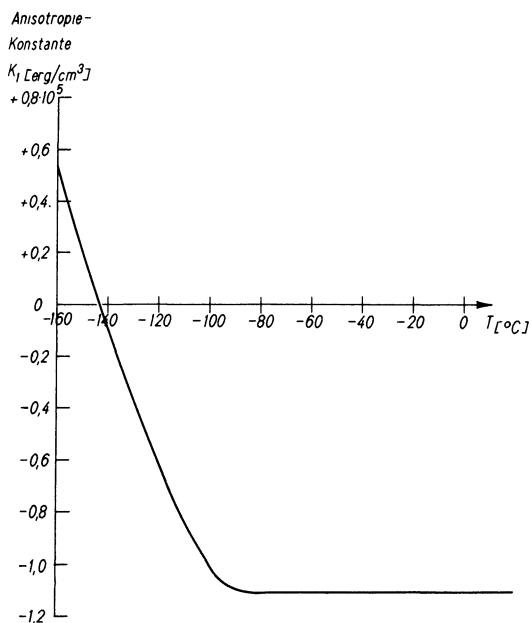


Abb. 19a

Abstandsverringern auf und somit eine Zunahme der Abstoßung der umgebenden O^{II} -Elektronenhüllen. Ablösung und Einbau des Austausch elektrons kann auf diese Weise stärker behindert werden, so daß ein stärkeres elektrisches (Außen-) Feld erforderlich wird.

Der Ferrimagnetismus als weitere strukturempfindliche Eigenschaft des Magnetit spinells bietet eine zusätzliche Möglichkeit, die Verhältnisse in Umwandlungsnähe zu überprüfen. Auch hier interessiert die Anisotropie ²²⁾, für die eine Zunahme im Temperaturbereich unterhalb $\sim 115^\circ K$ zu erwarten ist (vgl. Diagramm 19 a).

Der Energieaufwand zur Magnetisierung in einer ungünstigen Kristallrichtung gegenüber dem für die bevorzugte, (woraus sich definitionsgemäß die Kristallanisotropieenergie E_{ani} bestimmen läßt), ist im rhombischen Magnetit höher als im normalen kubischen, wie die nachstehenden Beziehungen zeigen:

Übersicht 10

$$\begin{aligned}
 (5a) \quad E_{\text{rhomb}}^{\text{ani}} &= K_{10} c_x^2 + K_{20} c_y^2 + K_{11} c_x^2 c_x^2 + K_{12} c_x^2 c_y^2 + K_{22} c_y^2 c_y^2 \\
 [110] &\approx \left\{ \frac{4}{2} + \frac{9}{2} + \frac{2,2}{4} + \frac{13}{4} + \frac{10,2}{4} \right\} \cdot 10^5 \\
 &\approx 12,85 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 \quad 23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (5b) \quad E_{\text{Kub}}^{\text{ani}} &= K_1 \left\{ c_x^2 c_y^2 + c_y^2 c_z^2 + c_z^2 c_x^2 \right\} + K_2 c_x^2 c_y^2 c_z^2 \\
 [110] &= -1,12 \cdot 10^5 \left\{ \frac{1}{2} + 0 + 0 \right\} + 0 \\
 &= -0,55 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{rhomb}}^{\text{ani}} &\approx \left\{ 0 + 9 + 0 + 0 + 10,2 \right\} \cdot 10^5 \\
 [010] &\approx 19,2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Kub}}^{\text{ani}} &= -1,12 \cdot 10^5 \left\{ 0 + 0 + 0 \right\} + 0 \\
 [010] &= 0
 \end{aligned}$$

22) – hier die magnetische –

23) $c_{x,y,z}$ kennzeichnen die Richtungs-cos; tetragonale Näherung (vgl. Fußnote 20)

$$E_{\text{rhomb}}^{\text{ani}} \approx \left\{ 4 + 0 + 2,2 + 0 + 0 \right\} \cdot 10^5$$

$$[100] \approx 6,2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$$

$$E_{\text{Kub}}^{\text{ani}} = -1,12 \cdot 10^5 \left\{ 0 + 0 + 0 \right\} + 0$$

$$[100] = 0$$

$$E_{\text{rhomb}}^{\text{ani}} \approx \left\{ 0 + 0 + 0 + 0 + 0 \right\} \cdot 10^5$$

$$[001] = 0$$

$$E_{\text{Kub}}^{\text{ani}} = -1,12 \cdot 10^5 \left\{ 0 + 0 + 0 \right\} + 0$$

$$[001] = 0$$

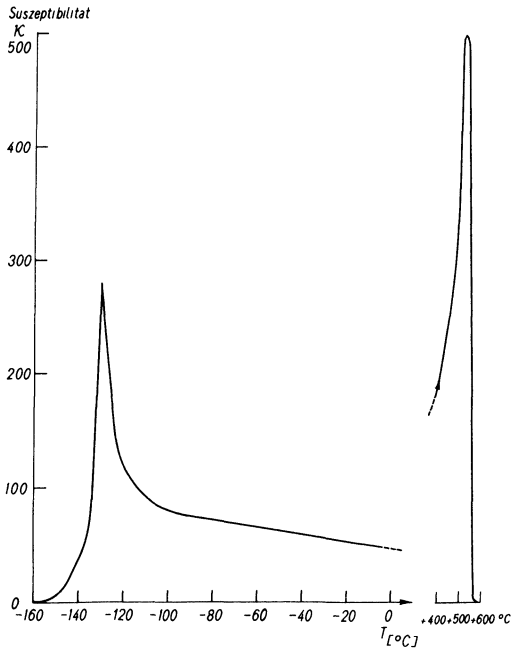


Abb. 19b

Der (bereits erwähnte) Anstieg der Suszeptibilität κ dicht oberhalb der Umwandlungstemperatur wird ausgelöst durch ein Magnetostruktionsminimum an dieser Stelle, sowie das Verschwinden der Kristallanisotropie.

Eine solche Abnahme der magnetostriktiven Erscheinungen ist bekannterweise stets dann zu beobachten, wenn Umwandlungen (magnetischer bzw. struktureller Art) einsetzen, so beispielsweise am Curiepunkt (vgl. Diagramm 19b) oder bei der Eisennickel-Legierung 70/30 Fe/Ni, bei der die raumzentriert-kubische Struktur in die flächenzentrierte übergeht (vgl. FI, Anhang). Da die Magnetostruktion auf der wechselseitigen Beeinflussung der atomaren magnetischen Momente beruht, in vorliegendem Fall sich somit auch an den beiden unterschiedlichen Eisenkomponenten der Oktaederplätze auswirkt, bringt sie den Umordnungsvorgang zur Auslösung, wobei sich die Wirkung der magnetostriktiven Kräfte infolge der Platzwechsel nach außen nicht mehr in vollem Maße abzeichnet.

Auch der Verlauf der (strukturbedingten) spez. Wärme bestätigt die Veränderung bei der Umwandlungstemperatur, wie Abb. 20 aufzeigt.

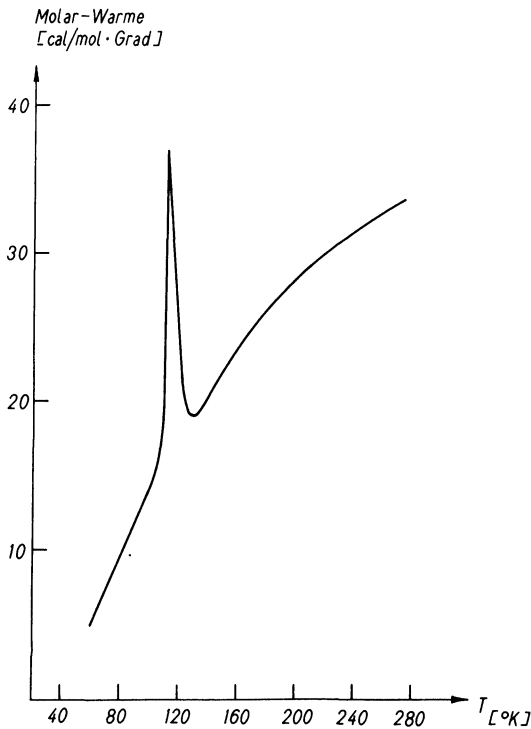


Abb. 20

Bei solchen inneren Umwandlungen – (wie beispielsweise auch am Curiepunkt) – tritt bekannterweise die latente Wärme stets in einer ausgeprägten Spitze im Temperaturgang der molaren Wärme in Erscheinung, da die Molwärme den Differentialquotienten der Energie $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ bildet.

Weitere Bestätigungen sind bei den anderen strukturempfindlichen Vorgängen – wie der Diffusion bzw. der Gleitung – ²⁴⁾ zu erwarten.

– Die vorliegende Darstellung sollte die für den Magnetit begonnene Ableitung der Bindungszusammenhänge an Hand der experimentellen Ergebnisse überprüfen, die eine Reihe von Forschungsstellen über den Spinell-Erscheinungskomplex erzielen konnte.

Wenn nun auch die auf diesem Wege ermöglichte Herausarbeitung der Ferrit-Besonderheiten die Ausführungen in FI bestätigt, darf nicht übersehen werden, daß noch eine intensive (insbesondere auch experimentelle) Arbeit zu leisten ist, um alle Zusammenhänge exakt nachweisen zu können. Dies verdeutlicht bereits das Diagramm 7 bezüglich der noch bestehenden Unterschiede zwischen theoretischen und empirischen Radienwerte.

Eine solche – für die Zukunft zu erwartende – volle Klärung der Gesetzmäßigkeiten der Spinell-Struktur würde – wie eingangs bereits angedeutet –, auch der Nutzung förderlich sein.

Literatur

- [1] *Frölich, F.*: Zur Frage des Bindungs- und Leitungsmechanismus der Spinelltyp-Eisenoxyde, Abh. d. Geomagnetischen Instituts und Observatoriums Potsdam-Niemegk, Nr. 19 (1955)
- [2] *Arnold*: Neuere Untersuchungen an Graphit Z. ang. Phys. H. 9 (1955) S. 453 f
- [3] *Berman, Simon*: Z. Elektrochem., 59 (1955), 333; Nature, Vol. 176 (1955), No. 4487, p. 834
- [4] *Bacon*: Act. crist., 5 (1952), 684
- [5] *de Boer, van Santen, Verwey*: J. chem. Phys. 16 (1948), 1091; 18 (1950), 1932
- [6] *Romeyn, Philips*: Res. Rep., 8 (1953) 304, 321
- [7] *v. Hippel*: Z. Phys., 133 (1952), 158
- [8] *Piekara*: Arbeitstagung für Festkörperphysik II, 1955, S. 204
- [9] *Ochsenfeld*: Z. ang. Phys. 4 (1952) H. 9, S. 358

²⁴⁾ deren experimentelle Untersuchung m. E. noch aussteht.

[10] *Okamura* und Mitarbeiter: *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A* 3, 219, 223, 383, 725 (1951)
 [11] *Bickford*: *Phys. Rev.*, 76, (1949), 137
 [12] *Calhoun*: *Phys. Rev.*, (2) 94 (1954) No. 6, 1577...1585
 [13] *Fine, Kenney*: *Phys. Rev.*, (2) 94, (1954) No. 6, 1573...1576
 [14] *Riste, Reynolds*: *Phys. Rev.*, (2) 94 (1954) No. 5, 1433
 [15] *van Santen*: *Philips Res. Rep.*, 5 (1950) 282
 [16] *Bozorth, Williams*: *Rev. Modern Physics* 25 (1953), 79
 [17] *Bickford, jr.*: *Rev. mod. Phys.*, 25 (1953), 75

Nachtrag

Eigenfunktion	Haupt- oder Radial-	Kugelflächen- oder winkelhabhängiger Anteil	
$\psi_{n_1 \Lambda}(r, \theta, \phi) =$	$R(r)$	$\Theta(\theta) \Phi(\phi)$	
	*)		
Quantenzahlen	$= R_{n_1}(r)$	$P_1^\Lambda(\theta) e^{\pm i \Lambda \phi}$	Quantenzustand
$n \ 1 \ \Lambda = m $			
1 0 0	$R_{1_0}(r)$	$\underbrace{P_0^0(\theta)}$	1 s σ
		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	keine Winkelabhängigkeit: kugelsymmetrisch
2 0 0	$R_{2_0}(r)$	$\underbrace{P_0^0(\theta)}$	2 s σ
		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	keine Winkelabhängigkeit: kugelsymmetrisch

*) Für die unnormierte radiale Eigenfunktion mit der Variablen $c \cdot r = \rho$ gilt:

$$\left[R_{n_1}(\rho) \right]_{\text{unnorm.}} = \underbrace{P_{n-1-1}(\rho)}_{\text{Polynom } (n-1-1)\text{ten Grades}} e^{-\rho/2} \rho^1$$

2 1 0	$R_{2_1}(r) \underbrace{P_1^0(\theta)}_{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\cos \theta}{z/r}}$	$2p_{(z)}\sigma$ axialsymmetrisch
2 1 1 (+) (-)	$R_{2_1}(r) \underbrace{P_1^1(\theta)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}[P_1^1(\theta)\cos\phi + iP_1^1(\theta)\sin\phi]} e^{\pm i\Lambda\phi}$ $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \underbrace{\sin\theta e^{i\phi}}_{x/r; y/r}$	$2p_{(y)}\pi$ (x) axialsymmetrisch
3 0 0	$R_{3_0}(r) \underbrace{P_0^0(\theta)}_{\frac{1}{2\sqrt{\pi}}}$	$3s\sigma$ keine Winkel- abhängigkeit: kugelsymmetrisch
3 1 0	$R_{3_1}(r) \underbrace{P_1^0(\theta)}_{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\cos \theta}{z/r}}$	$3p_{(z)}\sigma$ axialsymmetrisch
3 1 1 (+) (-)	$R_{3_1}(r) \underbrace{P_1^1(\theta)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}[P_1^1(\theta)\cos\phi + iP_1^1(\theta)\sin\phi]} e^{\pm i\Lambda\phi}$ $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \underbrace{\sin\theta e^{i\phi}}_{x/r; y/r}$	$3p_{(y)}\pi$ (x) axialsymmetrisch
3 2 0	$R_{3_2}(r) \underbrace{P_2^0(\theta)}_{\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{(3z^2 - r^2)/r^2}}$	$3d_{(II_1)}\sigma$ (doppelt-) axialsymmetrisch

$$\begin{array}{l}
 3 \ 2 \ 1 \ (+) \\
 (-)
 \end{array}
 \quad
 R_{3_2}(r) \underbrace{P_2^1(\theta) e^{\pm i \Lambda \phi}}
 \quad
 3d_{(III_{1,2})} \pi$$

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [P_2^1(\theta) \cos \phi + i P_2^1(\theta) \sin \phi]}$$

$$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \underbrace{\sin \theta \cos \theta e^{i \phi}}_{\substack{xz/r^2; \ yz/r^2}} \quad \text{(doppelt-)}$$

diagonalsymmetrisch

$$\begin{array}{l}
 3 \ 2 \ 2 \ (+) \\
 (-)
 \end{array}
 \quad
 R_{3_2}(r) \underbrace{P_2^2(\theta) e^{\pm i \Lambda \phi}}
 \quad
 3d_{(II_2, III_3)} \delta$$

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [P_2^2(\theta) \cos 2\phi + i P_2^2(\theta) \sin 2\phi]}$$

$$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \underbrace{\sin^2 \theta e^{i 2\phi}}_{(x^2 - y^2)/r^2; \ xy/r^2} \quad \text{(doppelt-)}$$

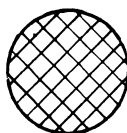
axial-; diagonal-symmetrisch

Schnittlinien der Eigenfunktions - Knotenflächen
mit einer Kugel

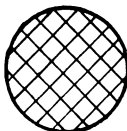
(Vorzeichenumkehr durch Wechsel der Schraffur gekennzeichnet)

Quantenzahlen Zustand
 $n \ l \ \Lambda = |m|$

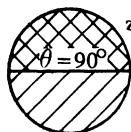
1 0 0 1 s σ



2 0 0 2 s σ



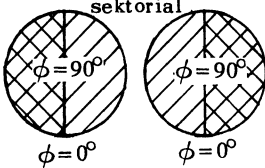
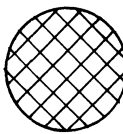
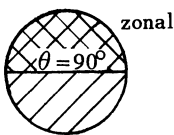
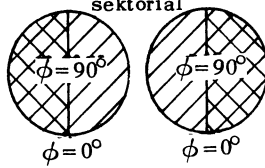
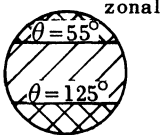
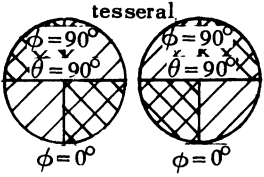
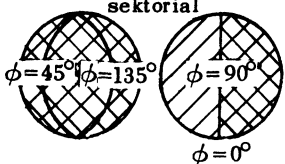
2 1 0 2p_(z) σ



Winkelabhängigkeit

θ

$\cos(90^\circ) = 0$

2 1 1	$2p_{(y)}\pi$ (x)	sektorial 	ϕ $\cos(90^\circ) = 0$ $\sin(0^\circ) = 0$
3 0 0	$3s\sigma$		
3 1 0	$3p_{(z)}\sigma$	zonal 	θ $\cos(90^\circ) = 0$
3 1 1 (+) (-)	$3p_{(y)}\pi$ (x)	sektorial 	ϕ $\cos(90^\circ) = 0$ $\sin(0^\circ) = 0$
3 2 0	$3d_{(II_1)}\sigma$	zonal 	θ $3 \cos^2(55^\circ) - 1 \approx$ $3 \cos^2(125^\circ) - 1 \approx$ $3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 - 1 = 0$
3 2 1 (+) (-)	$3d_{(III_{1,2})}\pi$	tesseral 	θ θ $\sin(90^\circ) \cos(90^\circ) = 0$ ϕ $\cos(90^\circ) = 0$ $\sin(0^\circ) = 0$
3 2 2 (+) (-)	$3d_{(III_2, III_3)}\delta$	sektorial 	

$$\begin{aligned}
 \cos 2\phi &= \cos^2\phi - \sin^2\phi \\
 \cos (2 \cdot 45^\circ) &= (0,7\dots)^2 - (0,7\dots)^2 = 0 \\
 \sin 2\phi &= 2 \cos \phi \sin \phi \\
 \sin (2 \cdot 90^\circ) &= 0 \\
 (0^\circ) &= 0
 \end{aligned}$$

Bedingungen für stationäre Quantenzustände:

$$\begin{aligned}
 n - l - 1 &\geq 0 \\
 l - \Lambda &\geq 0 \\
 |m| &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots
 \end{aligned}$$

Hieraus folgen:

$$\begin{aligned}
 \text{die Anzahl der Knoten-Kugelflächen } z_{\text{Ku}} &= n - l - 1, \\
 \text{der Knoten-Kegelflächen } z_{\text{Ke}} &= l - \Lambda \\
 \text{der Knoten-Ebenen } z_{\text{e}} &= \Lambda,
 \end{aligned}$$

sowie die Gesamtzahl der Knotenflächen

$$\begin{aligned}
 z_{\text{ges}} &= n - l - 1 + l - \Lambda + \Lambda \\
 &= n - 1
 \end{aligned}$$



In Memoriam Professor Dr. Gerhard Krumbach

Direktor des Instituts für Bodendynamik und Erdbebenforschung in Jena

Mit *Gerhard Krumbach* ist wieder ein deutscher Seismologe gestorben, der noch aus der Schule von *Emil Wiechert* hervorgegangen ist; und hinzukommt, daß der Verstorbene, wie aus freundschaftlichen Unterhaltungen mit dem Verfasser dieser Zeilen hervorging, sich während seines mehrjährigen Aufenthalts in Göttingen ehrfurchtsvoll auch menschlich mit seinem großen Lehrmeister sehr verbunden gefühlt hat. Bei *Wiechert* promovierte er mit einer Arbeit über "Die Laufzeiten von Vorläufern und Wechselwellen in ihrer Beziehung zur Schichtung der Erdrinde", und am Geophysikalischen Institut der Universität Göttingen bekleidete er sodann von Ostern 1922 bis Michaelis 1924 auch eine Assistentenstelle. Hier legte er unter weiterer fruchtbarer Anregung durch *Wiechert* insbesondere den Grund zu seinen soliden Kenntnissen auf dem Gebiete der Seismologie wie namentlich auf dem Sektor der instrumentellen Seismik.

Am 22. März 1895 in Hamburg geboren, bezog er nach Ablegung des Abiturientenexamens am dortigen Heinrich-Hertz-Realgymnasium Ostern 1913 zum Studium der Mathematik und Naturwissenschaften zunächst für zwei Semester die Universität Freiburg, um Ostern 1914 nach Göttingen zu gehen. Bei Ausbruch des ersten Weltkrieges im August 1914 trat er indessen in den Wehrdienst, wurde schon im November 1914 schwer verwundet und 1916 wieder aus dem Wehrdienst entlassen. So wandte er sich dann nach vorübergehender Tätigkeit im Hamburger Schuldienst 1918 in Göttingen von neuem dem Studium zu, um sich nun, wie wir schon gehört haben, vorzugsweise der Geophysik zu widmen.

1924 erhielt *Krumbach* die Stelle eines Regierungsrats an der als Nachfolgeinstitut der ehemaligen Straßburger Kaiserlichen Hauptstation für Erdbebenforschung von *Oskar Hecker* in Jena neu geschaffenen Reichsanstalt für Erdbebenforschung. Dort wurde ihm als Leiter die Abteilung "Instrumentelle Seismik" unterstellt und rückte er nach dem Tode von *August Sieberg*, dem Nachfolger von *Hecker*, 1945 zunächst in die Stelle eines kommissarischen Leiters auf, um im darauffolgenden Jahr zum Direktor der Anstalt ernannt zu werden, die ab 1947 unter der Benennung "Zentralinstitut für Erdbebenforschung" als selbständiges Forschungsinstitut unmittelbar der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin unterstellt war. Damit beginnt für unseren Kollegen eine sehr verantwortliche wissenschaftliche und organisatorische Tätigkeit, die er, unterstützt von einem tüchtigen Mitarbeiterstab, bis zu seinem so früh im 61. Lebensjahr erfolgten Tode unermüdlich mit bestem Erfolg ausübte; galt es doch vor allem, das Institut in den schweren Nachkriegsjahren wieder voll arbeitsfähig zu machen und mit den ständig wachsenden Anforderungen der reinen und angewandten Seismik Schritt zu halten.

Bei der 1949 unter Leitung der Akademie gefeierten 50jährigen Wiederkehr der Gründung der Straßburger Hauptstation wurde *Krumbach* verdienstermaßen zum "Wissenschaftlichen Mitarbeiter und Professor" bei der Deutschen Akademie ernannt. Der Verfasser dieser Zeilen und sein Nachfolger im Amt, Professor *Dr. Menzel*, die zu der Feier eine Einladung erhalten hatten, waren von der großzügigen Veranstaltung und den Institutseinrichtungen sehr beeindruckt. *Krumbach* selber hielt beim Festakt in der Aula der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena einen ausführlichen Festvortrag über "Entwicklung und Aufgaben der Erdbebenforschung in Deutschland", in welchem er am Ende in aufschlußreicher Weise das vorgesehene weite Arbeitsprogramm der Anstalt umreißt, zu dem besonders auch die Errichtung von Erdbebenstationen in Mitteldeutschland, die Weiterentwicklung seismischer Instrumente und die Beteiligung bei Großsprengungen gehört. Noch im gleichen Jahr wurde *Krumbach* ein Lehrauftrag für "Einführung in die allgemeine Geophysik" an der Universität erteilt.

Bei einem zweiten, zu Vorträgen am Zentralinstitut in Jena und an der Bergakademie in Freiberg i.S. abgestatteten Besuch im Jahre 1954 konnten Herr *Menzel* und der Verfasser in Jena schon die Ausschachtungen zu einem großen Neubau in Augenschein nehmen, der auf *Krumbach's* Initiative in die Wege geleitet worden war und an Stelle des zu klein gewordenen bisherigen Instituts am Fröbelstieg mit noch umfassenderen Aufgaben ein "Institut für Bodendynamik und Erdbebenforschung" aufnehmen soll. Es war aber *Krumbach* leider nur beschieden, nach seiner Rückkehr von der 10. Generalversammlung der IUGG in Rom das in kleinem Kreise im November 1954 abgehaltene Richtfest zu erleben. Dreiviertel Jahr später bekam er auf einer Studienreise in Bulgarien einen Herzanfall, zu dem wenige Tage nach seiner mit dem Flugzeug ausgeführten Rückkehr nach Jena eine Lungenentzündung hinzutrat. In einem Brief an den Verfasser vom 3. Oktober 1955 meinte er hoffnungsfroh, daß der Tiefstand überwunden sei und er nach einer längeren Zeit der Schonung zu Hause und im Sanatorium wieder in weitgehendem Umfange arbeitsfähig werde. Und zum Schluß heißt es: "Der Zeitpunkt meiner unfreiwilligen Ruhepause ist natürlich außerordentlich ungünstig, da in wenigen Wochen das Hauptgebäude meines neuen Instituts bezugsfertig ist und die Arbeiten für das Laborgebäude in Angriff genommen werden. Aber damit muß man sich ja abfinden." Doch am 23. Dezember 1955 schloß er infolge eines Herzschlages für immer die Augen.

Mit *Gerhard Krumbach* ist ein liebenswerter, vornehm denkender Mensch und ein tüchtiger, unermüdlich tätiger Wissenschaftler von uns gegangen, der leitend an

sichtbarer Stelle unter schwierigen Verhältnissen in aufopferndem Einsatz wesentlich dazu beigetragen hat, die Seismologie bei uns in Deutschland wie auch dem Ausland gegenüber auf die alte Höhe zurückzuführen.

Außer in Vorlesungen und Vorträgen vor Studenten und in Kolloquien bzw. vor weiteren wissenschaftlich interessierten Kreisen und neben der durch viele Jahre durchgeführten Bearbeitung der seismischen Registrierungen in Jena vertrat und förderte er sein Wissensgebiet noch in zahlreichen Abhandlungen über verschiedene Themen, unter denen wir die folgenden hervorheben möchten.

Besonderes Interesse und Geschick zeigte *Krumbach* für die instrumentelle Seismik:

“Über die Aufzeichnung von Fernbeben mit kurzperiodischen Seismometern”. (Veröffentl. Reichsanst. f. Erdbebenforsch. in Jena, Heft 23 (1934).

“Über die Verwendung langperiodischer Seismometer”. (Zeitschr. f. Geophysik, Jahrg. 14 (1938).

“Über ein Stationsseismometer für optische Registrierung”. (Zeitschr. f. Geophysik, Jahrg. 15 (1939).

“Grundlagen und Aufbau eines Ortsbebenseismometers mit mechanischer Registrierung”. (Zeitschr. f. Geophysik, Jahrg. 17 (1941/42).

“Über die Anwendung von Horizontalpendeln im seismischen Stationsdienst” und “Über ein Stationsseismometer für optische Registrierung II”. (Veröffentl. Zentralinstitut f. Erdbebenforschung in Jena, Heft 51 (1949).

“Zur Frage der Laufzeitkurven” erschienen zwei Arbeiten in Zeitschrift f. Geophysik, Jahrg. 1 (1925) und Jahrg. 5 (1929) und über “Seismogrammformen und Vorgänge im Herdgebiet” liegt eine Studie vor in *Gerlands Beitr. z. Geophysik*, Bd. 30 (1931).

Mit *A. Sieberg* wurde “Das Einsturzbeben in Thüringen vom 28. Januar 1926” untersucht. (Veröffentl. d. Reichsanst. f. Erdbebenforsch. in Jena, Heft 6 (1927).

Sehr eingehend befaßte sich *Krumbach* mit der “Ausbreitung von Erdbebenwellen in großen Herdentfernungen bei dem Südseebeben vom 26. Juni 1924”, dessen instrumentelle Aufzeichnungen in reproduzierten Seismogrammen in einem Sonderheft erschienen. (Veröffentl. Reichsanst. f. Erdbebenforsch. in Jena, Heft 16a (1934) und 16b (1931).

Im Handbuch der Experimentalphysik, Band 25, II. Teil (1931) findet sich ein umfangreicher, in Gemeinschaft mit *O. Meißer* geschriebener Beitrag “Seismik”, in dem *Krumbach* “Die seismischen Instrumente”, “Die seismischen Registrierungen” und den “Aufbau des Erdkörpers” behandelte.

Und 1953 veröffentlichte er noch in erweiterter Fassung einen 1952 in Stuttgart auf der Tagung der Europäischen Seismologischen Kommission und später nochmals auf dem Berg- und Hüttenmännischen Tag an der Bergakademie in Freiberg i.S. gehaltenen Vortrag über “Seismische Messungen in Bergbaugebieten als Beitrag zur Gebirgsschlagforschung”. (Bergakademie, Freiburger Forschungshefte, Heft C 7, April 1953).

Sein instruktiver Festvortrag bei der 50-Jahr-Feier des Zentralinstituts für Erdbebenforschung (1949) erschien mit einem Bericht über diese Veranstaltung in Veröffentl. dieses Instituts, Heft 53, Akademie Verlag, Berlin 1950).

Ein sehr schätzenswertes Verdienst ist es endlich, daß *Krumbach* die von *Georg Gerland* begründeten "Beiträge zur Geophysik", deren erster Band 1887 erschien und welche lange Zeit auch unter der nachfolgenden Redaktion von *Emil Rudolph*, *Oskar Hecker* und *Viktor Conrad* wissenschaftlich-literarisch eine maßgebende Rolle auf dem Gebiet der Geophysik gespielt haben, wieder neu herausbrachte und bis in die Gegenwart fortsetzte.

Krumbachs Name wird in der Geophysik klangvoll weiterleben und seine Leistungen werden unvergessen bleiben.

Ernst Tams

Airborne

MAGNETOMETER

ELECTROMAGNETIC

RADIO-ACTIVITY

Surveys

Consult



HUNTING GEOPHYSICS LTD

4 ALBEMARLE ST., LONDON, W.1.

Telephone: HYDe Park 5211
Cables: 'HUNTMAG' LONDON

HEAD OFFICE AND LABORATORIES
6 ELSTREE WAY, BOREHAM WOOD, HERTS.
Telephone: ELSTREE 2214

on geophysical prospecting for

OIL

FERROUS ORES

BASE METALS

RADIO-ACTIVE MINERALS

"Journalfranz"

ARNULF LIEBING OHG.

WISSENSCHAFTLICHES ANTIQUARIAT
UND HOCHSCHULBUCHHANDLUNG

Wir liefern und kaufen ständig:

ZEITSCHRIFTEN-REIHEN
SAMMELWERKE
LEXIKA, BIBLIOGRAPHIEN
und sonstige größere Veröffentlichungen aller Wissensgebiete

■ Ankauf vollständiger Bibliotheken ■

WÜRZBURG 2

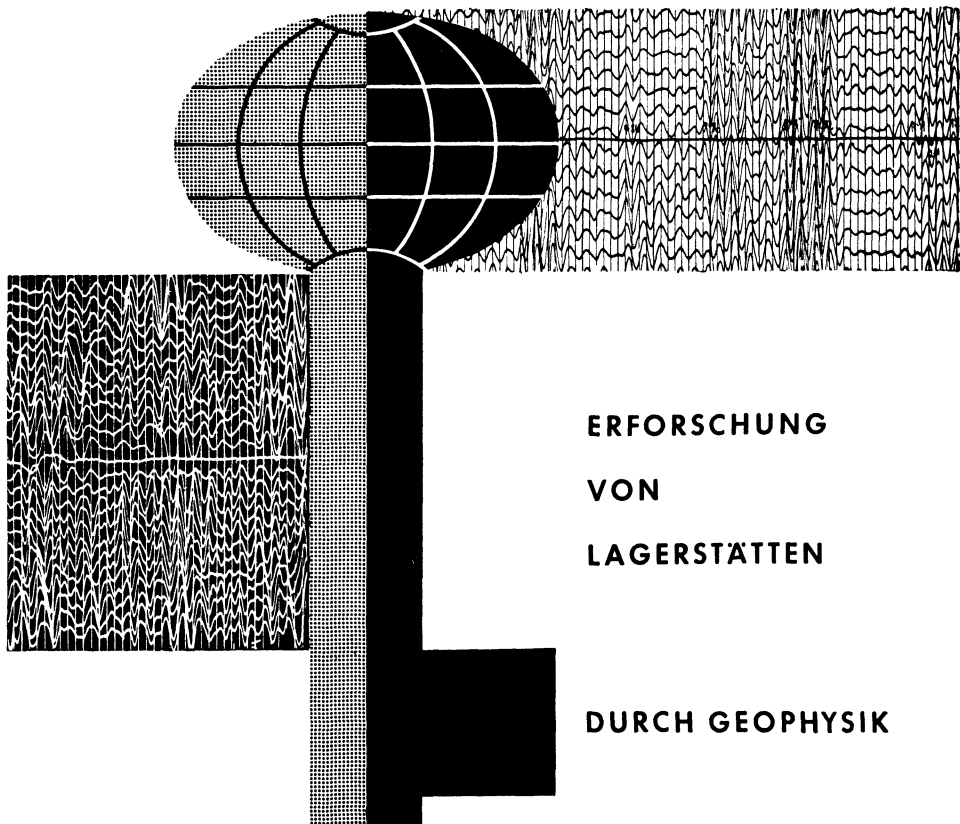
Briefanschrift: Postfach 1136
Geschäftsräume: Rotlöwengasse 2
Fernruf: 4020 - Telegr.: Journalfranz

Wir liefern
in altbekannter Güte und Präzision:

Spiegelkompass
Geologenkompass
Markscheidekompass
mit Freiburger Hängezeug
Hängetheodolit
Sekundentheodolit
und andere
Vermessungsinstrumente



VEB FREIBERGER PRÄZISIONSMECHANIK
FREIBERG (SACHSEN)



ERFORSCHUNG
VON
LAGERSTÄTTEN

DURCH GEOPHYSIK

PRAKLA

HANNOVER · HAARSTRASSE 5

RUF: 8 0148 · FERNSCHREIBER: 092 28 47

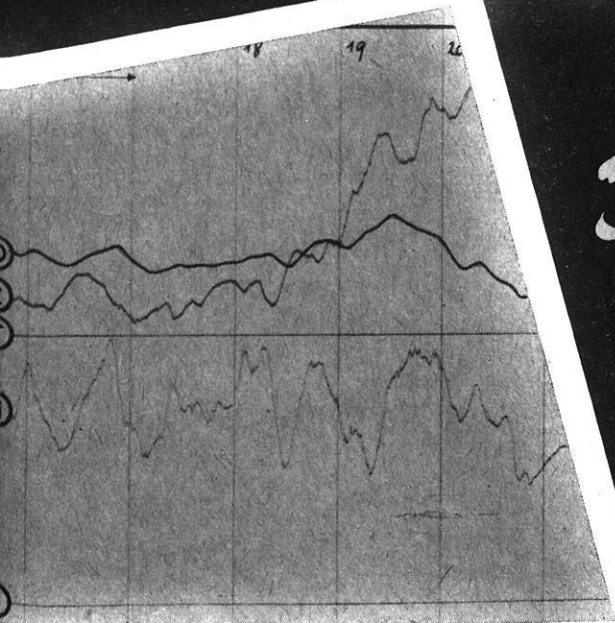
DRAHT: PRAKLA

Bitte nehmen Sie bei Anfragen und Bestellungen auf unsere Zeitschrift Bezug.
Please, mention our review in writing to advisers.



VARIOGRAPH Gv2

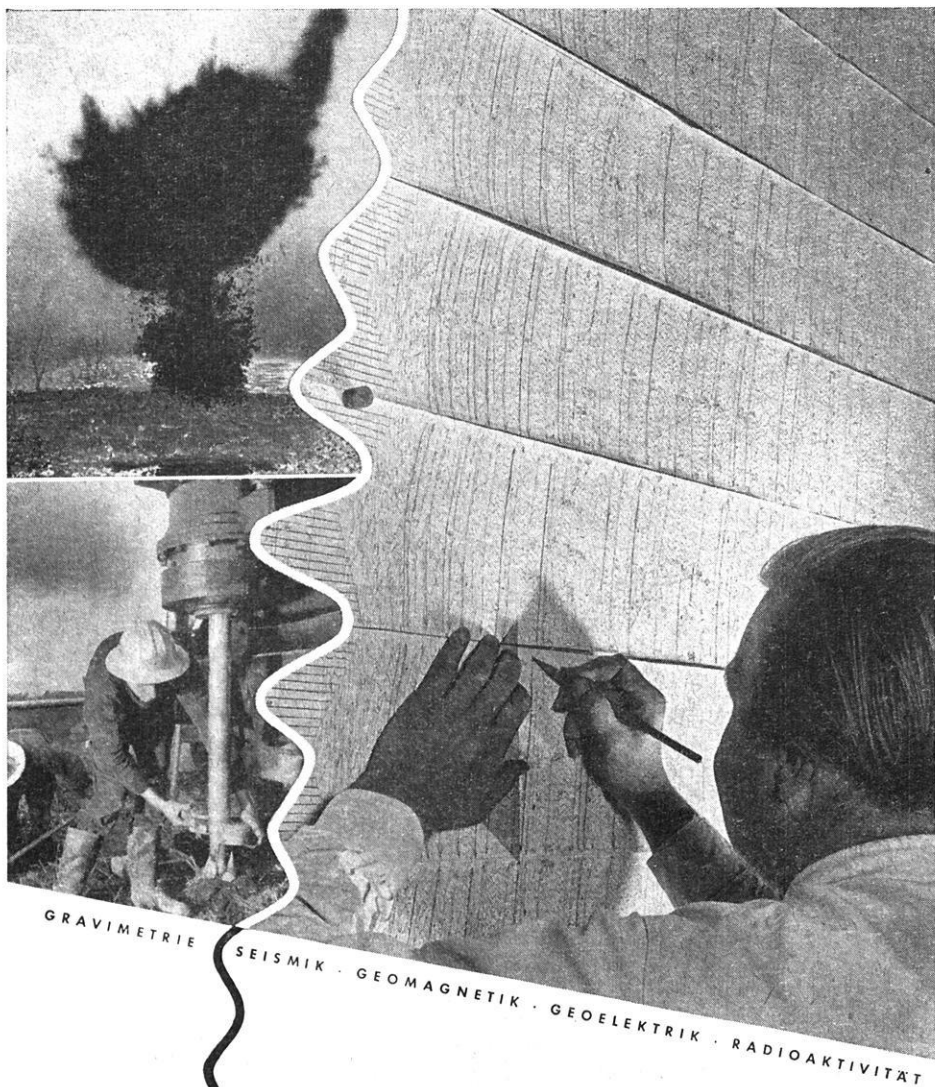
LIEFERT
REGISTRIERUNGEN,
DIE DENEN NORMALER
OBSERVATORIUMS-
REGISTRIERSTATIONEN
GLEICHWERTIG SIND.



*Registrierbereit
in weniger als
1 Stunde*

VERLÄNGEN SIE DRUCKSCHRIFT 2515

ASKANIA-WERKE AG. · BERLIN-FRIEDENAU



GRAVIMETRIE

SEISMIK ·

GEOMAGNETIK ·

GEOELEKTRIK ·

RADIOAKTIVITÄT

SEISMOS
G. M. B. H.

H A N N O V E R

Fernschr. 023419 · Ruf 70831

verringert Ihr Risiko



Bitte nehmen Sie bei Anfragen und Bestellungen auf unsere Zeitschrift Bezug!
Please, mention our review in writing to advisers.