

Chemie und Struktur einiger Spinelle

Von

G. D. Rieck

Aus dem Labor für physikalische Chemie, Technische Hochschule,
Eindhoven, Postbus 513

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

Chemistry and Structure of Some Spinels

There are many possibilities for the exact crystal structure of compounds AB_2O_4 with spinel structure, in which the ions A and B may both have the valency two or three. It is shown that apart from the normal crystallographic structural parameters at least 4 or 5 other parameters may occur. The determination of some of these in ferrites is discussed.

Es gibt viele Varianten in der Feinstruktur von Verbindungen AB_2O_4 mit Spinellstruktur, wenn die Ionen A und B beide zwei- und dreiwertig sein können. Eine systematische Betrachtung zeigt, daß neben den gebräuchlichen kristallographischen Strukturparametern noch 4 oder 5 andere Variablen auftreten können.

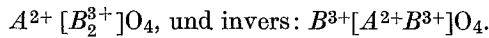
Für Ferriten wird die Bestimmung einiger dieser Variablen besprochen.

Einleitung

Deutliche chemische Effekte kann man beobachten bei Verbindungen mit Spinellstruktur und verschiedener Wertigkeit der Ionen. Der Name des Minerals Spinell, $MgAl_2O_4$, wird benutzt für Strukturen von Verbindungen AB_2O_4 , worin A ein zweiwertiges und B ein dreiwertiges Metallion darstellt. Diese Struktur ist zu beschreiben als eine kubisch dichteste Packung der Sauerstoffionen, in denen sich ein Al^{3+} immer zwischen sechs Sauerstoffionen (oktaedrische Stelle) und ein Mg^{2+} immer zwischen vier Sauerstoffionen (tetraedrische Stelle) befindet.

Es gibt jedoch Kristalle, in denen die Verteilung der drei- und zweiwertigen Ionen über die oktaedrischen bzw. tetraedrischen Stellen nicht die normale ist. Wenn alle A^{2+} -Ionen mit B^{3+} -Ionen vertauscht sind, sind die tetraedrischen Stellen mit B^{3+} besetzt und ebensoviele A^{2+} wie B^{3+} sind, meistens willkürlich, über die oktaedrischen Stellen verteilt: man

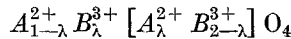
spricht dann von einem inversen Spinell. Wenn man die Ionen in oktaedrischen Stellen zwischen Klammern schreibt, hat man also normal:



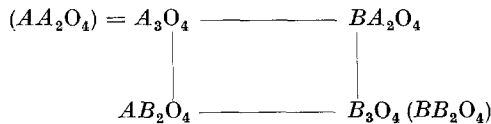
Ein bekanntes Beispiel eines inversen Spinells ist Fe_3O_4 , das man also $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ schreiben sollte.

Komplizierte Spinelle

Man kennt jedoch auch Fälle, in denen nur ein Teil der B^{3+} -Ionen nach den tetraedrischen Positionen ausgewandert ist. Ist λ der Bruchteil dieser Ionen (der „Inversionsparameter“), dann erhält man die Formel:



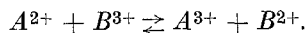
Viele spinellartige Verbindungen können leicht Mischkristalle miteinander bilden. Für zwei Ionentypen A und B , die beide zwei- oder dreiwertig auftreten können, kann man sich bei passendem Sauerstoffdruck ein System von „Spinellen“ als Mischphasen denken wie folgt:



Die Teilsysteme auf den horizontalen Linien sind bei Vertauschung von A und B gleich, ebenso die vertikalen Teilsysteme. Wenn wir uns auf das Mischkristallsystem AB_2O_4 — B_3O_4 beschränken, worin nur B zwei- oder dreiwertig sein kann, können wir schon viele Möglichkeiten erwarten. In Tab. 1 ist wiedergegeben, wie die Formeln werden können, wenn man $t \cdot AB_2O_4$ und $(1 - t) \cdot B_3O_4$ zu einem Mischkristall kombiniert, falls eine der beiden Verbindungen invers ist, falls beide invers sind, und falls beide teilweise invers sind (Formel 1).

Nun kann es sein, daß nicht nur B -, sondern auch A -Ionen zwei- oder dreiwertig auftreten, wie z. B. Fe, Mn und Cr.

Da Elektronen sich leicht von einer tetraedrischen Stelle (oder oktaedrischen Stelle) zur anderen gleichen bewegen können (weil Umgebung und potentielle Energie dort gleich sind), kann man sich dann für diese Stelle das Gleichgewicht denken:



Die Lage dieses Gleichgewichtes kann natürlich für oktaedrische und tetraedrische Stellen verschieden sein. Man bekommt dann die Formel (2) in Tab. 1.

Wir werden hier davon absehen, daß Fehlstrukturen auftreten können. So kann auch noch Überoxydation eintreten, die sich in zusätzlichen

Tabelle 1. Struktur der Spinellen $A_t B_{3-t} O_4$ ($0 \leq t \leq 1$)

I = AB_2O_4
 II = B_3O_4

| | I Normal | I Invers |
|-----------|---|---|
| II Normal | $A_t^2 + B_{1-t}^2 (B_2^{3+})$ | $B_{1-t}^2 B_t^3 + (A_t^2 + B_{2-t}^3)$ |
| II Invers | $A_t^2 + B_{1-t}^3 (B_{1-t}^2 B_{1+t})$ | $B^3 + (A_t^2 + B_{1-t}^2 + B^{3+})$ |

$t \times I + (1-t) \times II$: wenn

I und II teilweise invers:

$$\frac{t \times A_{1-\lambda}^2 + B_{\lambda}^3 + [A_{\lambda}^2 + B_{2-\lambda}^3]}{(1-t) \times B_{1-x}^2 + B_x^3 + [B_x^2 + B_{2-x}^3]} + \frac{A_{t-\lambda}^2 + B_{1-t-x+\lambda}^3 + B_{\lambda t+x-\lambda}^3 + B_{x-\lambda t}^3 + B_{2-\lambda t-x+\lambda}^3}{A_{t-\lambda}^2 + B_{1-t-x+\lambda}^3 + B_{\lambda t+x-\lambda}^3 + B_{x-\lambda t}^3 + B_{2-\lambda t-x+\lambda}^3}$$

Oder wenn $\lambda t \rightarrow \phi$ und $x \rightarrow \lambda t \rightarrow v: A_{t-\phi}^2 + B_{1-t-\phi}^3 + B_{\phi+v}^3 + [A_{\phi}^2 + B_{2-\phi}^3]$ (1)

Mit Gleichgewicht $A^{2+} + B^{3+} \rightleftharpoons A^{3+} + B^{2+}$;

$$A_{t-a-\mu}^2 + A_{a-\phi+\mu}^3 + B_{1-t+a-\nu}^3 + B_{\phi+\nu-a}^3 + [A_{\mu}^2 + A_{\phi-\mu}^3 + B_{2-\phi-\nu}^3]$$

wenn: $t =$ Zusammensetzungsfaktor

$\phi =$ Inversitätsfaktor = Total A im Oktaeder

$a =$ Total der A^{3+} in der Formel

$\mu = A^{2+}$ im Oktaeder

$\nu = B^{2+}$ im Oktaeder

(2)

Leerstellen im Oktaeder- bzw. Tetraeder-Gitter äußert. Dann tritt in der Formel (2) noch ein Faktor hinzu.

Es ist experimentell noch nicht möglich, alle diese unbekanntes Faktoren zu bestimmen. Für die Theorie würde es natürlich viel einfacher sein, wenn man die Lage des Gleichgewichtes kennen würde. Man kann auf Grund der Arbeit von *Driessens*¹ alle Elektronengleichgewichte zwischen *A* und *B* separat und zusammen berechnen, wenn man die Aktivitäten der Komponenten kennt. Auch Fehlordnungen müssen berücksichtigt werden, in bezug auf eine zufällige Verteilung der Ionen über Stellen im Untergitter.

Experimenteller Teil

Experimentell hat man verschiedene Methoden zur Verfügung: Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlung oder mit Neutronenstreuung, Spektrographische Methoden, Mössbauereffekt usw. Praktisch begegnet man jedoch vielen Schwierigkeiten. Bei der Streuung von Röntgenstrahlung ist das Streuvermögen von Ionen wie Fe, Mn und Co fast gleich, bei Neutronenuntersuchung braucht man meist größere Kristalle; und alle Methoden sind ungenau. Wir werden hier nur einige Möglichkeiten erwähnen, die in unserem Laboratorium ausgeführt sind:

1. Röntgenstrukturuntersuchung

Wenn die normale Streuung der Röntgenstrahlen für zwei Ionen *A* und *B* fast gleich ist, so kann man noch die sogenannte „anomale Dispersion“ benutzen, d. h., mit einer Wellenlänge der Röntgenstrahlung arbeiten, die das eine Ion gerade anregen kann und das andere Ion nicht. *Rieck* und *Driessens*² haben auf diese Weise für $Mn_tFe_{3-t}O_4$ die Inversitäten (dort ϕ genannt) bei verschiedenen *t*-Werten bestimmen können. Es stellte sich heraus, daß man beim Herstellen der Ferrite längere Zeit auf 1100° C erhitzen muß, ehe die Ionen ihre Gleichgewichtsposition erhalten haben (Abb. 1).

Nach der Methode von *Bertaut*³ läßt sich ähnlich feststellen, daß zusätzliche Leerstellen ggf. immer an oktaedrischen Stellen vorkommen. Diese Leerstellen und das zu kurze Erhitzen der Präparate könnte vielleicht erklären, warum andere Autoren sehr voneinander abweichende Resultate bekommen haben.

Rieck und *Thyssen*⁴ haben $CoFe_2O_4$ untersucht und gefunden, daß $\lambda = 0,66$, d. h., daß Co- und Fe-Ionen willkürlich sowohl über oktaedrische als tetraedrische Stellen verteilt sind. Die Genauigkeit der Methode geht nicht über 10% hinaus.

2. Analytische Wertigkeitsbestimmung

Den Gehalt an Mn und Fe in $Mn_tFe_{3-t}O_4$ kann man in der festen Phase, z. B. mit spektrographischen Methoden, insbesondere Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmen. Wenn man die Wertigkeiten der Mn- und Fe-Ionen mit chemischen Methoden bestimmen will, ergeben sich große Schwierigkeiten.

Sobald man den Feststoff löst, also beim Austreten der Ionen aus dem Kristallgitter in eine andere Phase, kann sich die Wertigkeit ändern, weil sich das Gleichgewicht $A^{2+}B^{3+} \rightleftharpoons A^{3+} + B^{2+}$ dann schnell anders einstellen kann. *Driessens*⁵ hat eine Methode entwickelt, um durch straffe Standardisierung Korrekturen für Gleichgewichtsänderungen zu erreichen. Er hat auf diese Weise die Wertigkeiten in $MnFe_2O_4$ bestimmt.

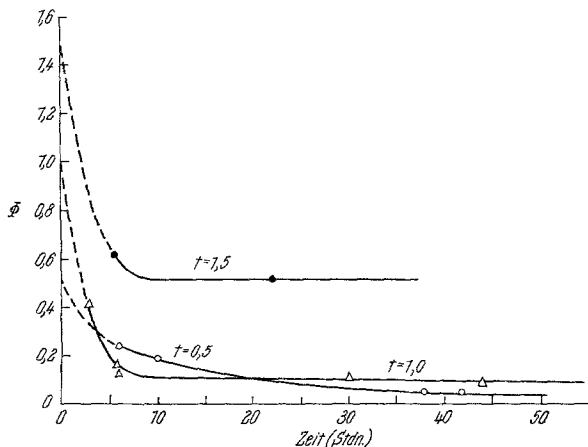


Abb. 1. Inversionsparameter ϕ von Mangan—Eisen-Spinellen gegen Erhitzungszeit in Stunden, bei 1100°C

Kombiniert man die Resultate von 1. und 2. dann könnten die Formeln sein:

In CO_2 -Atmosphäre bei 1400°C :



In Luft bei 1100°C :



3. Röntgenemissionsspektren

In den letzten Jahren haben wir versucht, durch Untersuchung der Feinstruktur der Röntgenemissionsspektren Auskunft über Koordination und Wertigkeit der Ionen zu bekommen⁶. Die hierbei gefundenen Werte für verschiedene Spinelle wie MgFe_2O_4 , LiFe_5O_8 und GeFe_2O_4 sind in Übereinstimmung mit anderen Daten, jedoch im allgemeinen ist die Genauigkeit ziemlich klein (vielleicht für Ferrite $\pm 20\%$). Es könnte jedoch sein, daß diese Methode bei größerem Auflösungsvermögen infolge Verbesserung der Technik in der Zukunft noch Möglichkeiten bieten wird.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Strukturforscher, Chemiker und Physiker noch vieles zu tun haben, ehe komplizierte Spinellformeln mit 4 oder 5 Variablen bestimmt werden können.

Literatur

- ¹ *F. C. M. Driessens*, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **72**, 754, 764 und 1123 (1968).
- ² *G. D. Rieck* und *F. C. M. Driessens*, Acta Cryst. **20**, 521 (1966).
- ³ *F. Bertaut*, C. R. hebdomad. Acad. Paris **230**, 213 (1950).
- ⁴ *G. D. Rieck* und *J. J. M. Thyssen*, Acta Cryst. B **24**, 982 (1968).
- ⁵ *F. C. M. Driessens*, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **83**, 329 (1964).
- ⁶ *A. S. Koster* und *G. D. Rieck*, J. Phys. Chem. Solids **31**, 2505 (1970).