

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

66. Jahrgang · Nr. 7 · Seite 189–216 · 7. April 1954

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Oxyd-Systeme mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften

Von Dr. E. J. W. VERWEY

Philips Forschungslaboratorium, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Niederlande

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg am 17. September 1953

Es wird über oxydische Mehrkomponentensysteme aus der ersten Übergangsreihe des Periodensystems berichtet. Es handelt sich um Sinterkörper mit Kochsalzgitter, Hämatitgitter, bzw. Spinnellgitter. Die neu entwickelten keramischen Werkstoffe sind einerseits als Halbleiter für Spezialwiderstände, andererseits auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften technisch wichtig.

Die Oxydsysteme, über die zusammenfassend berichtet werden soll, sind meistens Mehrkomponentensysteme aus der ersten Übergangsreihe des Periodensystems. Sie enthalten also meistens ein oder mehrere Oxyde dieser Reihe und u. U. noch Oxyde anderer Elemente. Außerdem gilt als Einschränkung unserer Betrachtungen, daß als Übergangselement fast immer das Eisen in wesentlichem Maße vertreten ist.

Beim Studium dieser Zusammensetzungen wurden wir natürlich stark von der möglichen technischen Bedeutung von Systemen dieser Art geleitet. Die Untersuchungen führten zur Entwicklung neuer keramischer Werkstoffe („Schwarze Keramik“) für die Elektrotechnik, besonders die Hochfrequenztechnik. Dabei sind entweder die elektrischen Eigenschaften (Halbleiter für Spezialwiderstände) oder aber die magnetischen Eigenschaften (sowohl Stoffe mit hoher Permeabilität für Spulenkerne usw., als solche mit hoher Koerzitivkraft und Remanenz für permanente Magnete) in erster Linie für ihre Anwendung bestimmend.

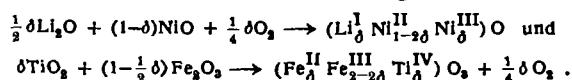
Sinterkörper einfacher Kristallstruktur auf der Grundlage von NiO und Fe_2O_3

In Systemen dieser Art ist es oft nicht möglich die chemische Zusammensetzung der beteiligten Oxydphasen durch die geläufigen Begriffe der einfachen „Verbindungen“ oder „Mischkristalle von Verbindungen“ einfach zu beschreiben. Als Beispiel sei eine Gruppe von Stoffen genannt, die wir ihrer elektrischen Eigenschaften wegen studiert haben.

Aus dem grünen Nickeloxyd (NiO) und dem roten Eisenoxyd (Fe_2O_3) lassen sich durch einfaches Erhitzen in Luft bei etwa 1200°C Sinterkörper herstellen. Sie zeigen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (Spez. Wert kleiner als $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Es gelingt nicht, Sinterkörper dieser Oxyde mit einer merklichen stöchiometrischen Abweichung herzustellen. Beim Nickeloxyd würde man dabei wahrscheinlich zu praktisch nicht realisierbar hohen Sauerstoff-Drucken gehen müssen, beim Eisenoxyd führt eine Erhitzung in niedrigeren Sauerstoff-Drucken zur Bildung niederer Eisenoxyde. Der letzte Fall wird phasentheore-

tisch beschrieben als eine sehr geringe Löslichkeit der niederen Oxyde in der festen Hämatit-Phase.

Wir haben nun aber gefunden¹⁾, daß man die Oxydation des Nickeloxyds oder die Reduktion des Fe_2O_3 (unter Beibehaltung der NiO - bzw. Hämatit-Phase) sehr stark fördern kann durch gleichzeitigen Einbau anderer Metalle mit geringerer bzw. höherer Wertigkeit, also beim NiO durch Einbau von Lithium, beim Fe_2O_3 durch Einbau von Titan. Durch Beimischung von geeigneten Mengen Li_2O und TiO_2 und nachfolgende Erhitzung in Luft bekommt man jetzt schwarze, stark leitende Sinterkörper, nach den chemischen Gleichungen:



Die neuen Oxydkörper sind also, wie durch chemische Analyse bestätigt wurde, durch Aufnahme bzw. Abgabe einer äquivalenten Menge O_2 zustandegekommen, und bestehen, innerhalb gewisser Grenzen, aus einer einzigen Phase. Beim Nickeloxyd können sogar recht beträchtliche Mengen von Lithium (und also äquivalente Mengen vom dreiwertigen Nickel) eingebaut werden, wobei δ variiert kann zwischen $\delta = 0$ und $\delta = 0,3$ bis $0,4$.

Es ist unpraktisch, die Reihe von einphasigen Systemen ($\text{Li}_{\delta}\text{Ni}_{1-\delta}$) O als einen Mischkristall zu beschreiben zwischen NiO und der Doppelverbindung LiNiO_2 (aufgebaut aus Li_2O und Ni_2O_3), indem sowohl Ni_2O_3 als LiNiO_2 hypothetische Verbindungen sind. In diesen Oxydsystemen kommt vielmehr zum Ausdruck, daß man in den einfachen Oxydstrukturen XO und Y_2O_3 (Kochsalz-Gitter bzw. Hämatit-Gitter) verschiedene Metall-Ionen geeigneter Größe usw. über das Kationenteilgitter verteilen kann, wobei nur die Bedingung erfüllt sein muß, daß die Ladung der Kationen pro Anion im Mittel 2 ist.

Wir müssen annehmen, daß die Li- und Ni-Ionen eine ziemlich statistische Verteilung im Kationenteilgitter aufweisen, welche bei Zimmertemperatur eingefroren ist. Die Verteilung der Ni^{2+} - und Ni^{3+} -Ionen ist aber nicht eingefroren, weil eine Auswechselung benachbarter Ni-Ionen durch einen einfachen Elektronensprung stattfinden kann.

¹⁾ E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn u. G. W. van Oosterhout, Philips Res. Rep. 5, 173 [1950].

Ein fortwährender Austausch von Elektronen zwischen Ni^{2+} und Ni^{3+} ist aber eine mehr chemische Beschreibung der Elektronenleitung. Durch die Einführung von Ni^{3+} -nebst Ni^{2+} -Ionen in dieselben Gitterstellen ist also das Oxvd elektronisch leitend gemacht, vgl. z. B. Tabelle 1.

Chem. Zusammens.		Spez. Leitf. σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Reines NiO	$\delta = 0$	$\sigma < 10^{-10}$
At. Proz. Li: 0,01 %	$\delta = 0,0001$	$\sigma = 2 \times 10^{-6}$
At. Proz. Li: 0,1 %	$\delta = 0,001$	$\sigma \approx 10^{-8}$
At. Proz. Li: 1 %	$\delta = 0,01$	$\sigma \approx 10^{-1}$
At. Proz. Li: 10 %	$\delta = 0,1$	$\sigma \approx 1$

Tabelle 1
Spezifische Leitfähigkeit von $\text{Li}_\delta \text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$

Sinterkörper aus Oxydsystemen mit Spinell-Gitter

Wir werden jetzt einige Oxydsysteme besprechen, die im Spinell-Gitter kristallisieren^{2, 3).} Die Spinell-Zusammensetzung wird beschrieben durch die Formel

\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_4



welche zum Ausdruck bringt, daß das Gitter, das kristall-chemisch als eine annähernd dichte Kugelpackung mit den Kationen in den Zwischenräumen (siehe Bild 1) beschrieben werden kann, zwei Sorten von Metallionen-Gitterstellen

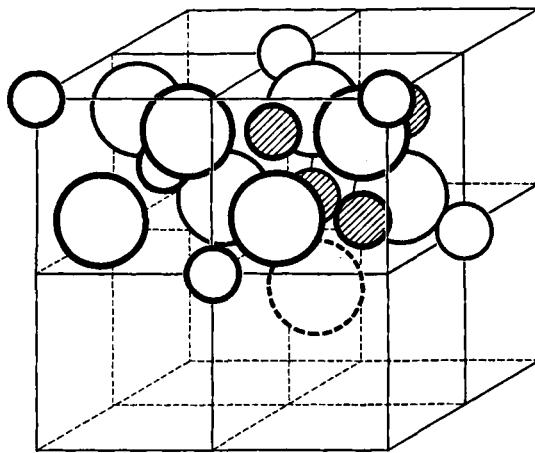


Bild 1

Elementarzelle eines Spinells. Große Kreise: Sauerstoff-Ionen. Kleine Kreise, unschraffiert: Kationen auf Tetraederstellen. Kleine Kreise, schraffiert: Kationen auf Oktaederstellen

aufweist: Die A-Stellen sind tetraedrisch von Sauerstoff-Ionen umgeben, die B-Stellen (es gibt deren zweimal so-viel als A-Stellen) sind oktaedrisch von Sauerstoff-Ionen koordiniert. Die Spinell-Struktur ist offenbar eine energetisch sehr günstige Oxyd-Struktur, denn von den 42 Metallen, welche stabile Oxyde bilden, sind 21 als Teilnehmer in einem oxydischen Spinell bekannt. Noch viel stärker als bei den obengenannten Strukturen findet man bei der Spinell-Struktur eine große Flexibilität hinsichtlich der Ladung oder Wertigkeit der Metallionen. Schon bei „einfachen“ Spinellen (nur aus zwei Arten von Kationen aufgebaut) findet man viele Typen, mit verschiedener Verteilung der Wertigkeiten, wie aus den folgenden Beispielen von bekannten Spinellen hervorgeht:



Bei komplizierteren Spinellen (also Oxyd-Systemen mit mindestens drei Metall-Komponenten) wird offenbar die Anzahl der Möglichkeiten sehr groß. Obwohl es Fälle be-

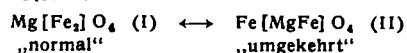
²⁾ E. J. W. Verwey, P. B. Braun, E. W. Gorter u. J. H. van Santen, Z. physik. Chem., 198, 6 [1951].

³⁾ F. C. Romeijn, Philips Res. Rep. 8, 304, 321 [1953].

schränkter Mischkristallbildung zwischen zwei verschiedenen Spinellen gibt [kürzlich sind von *Romeijn*⁸⁾ in unserem Laboratorium mehrere Kombinationen untersucht worden], sind doch schon viele kompliziertere Spinell-Systeme bekannt, bei denen die Oxyde zu einem einphasigen Spinell-Körper zusammen treten können, vorausgesetzt, die Gesamtladung der Kationen pro Formel-Einheit (4 O enthaltend) beträgt acht Elementarladungen.

Das Problem der Verteilung der verschiedenen Kationen über die Elementarzelle des Spinellgitters wird kompliziert durch den Umstand, daß wir über zwei verschiedene Arten von Spinell-Gitterplätze verfügen können: die obengenannten Tetraeder- und Oktaederstellen (A bzw. B im AB_2O_4). Wir haben gefunden, daß dieses Problem von größter Bedeutung ist für die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Spinell-Körper. Dieser Aspekt des Gitters sei daher etwas näher betrachtet.

Schon für die einfachen Spinelle gilt, daß man im Prinzip die Ionen verschiedenartig verteilen kann. Wenn wir die Kationen in Oktaederstellen zwischen eckigen Klammern setzen, können wir z. B. beim Magnesium-Eisen-spinell $MgFe_2O_4$ („Magnesiumferrit“) nicht nur die Endpunkte der Reihe:



sondern auch jede dazwischen liegende Verteilung

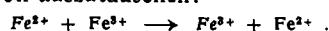


als Möglichkeit voraussetzen. *Barth* und *Posnjak*⁴⁾ haben vor vielen Jahren auf die Möglichkeiten I und II hingewiesen, die wir mit den Bezeichnungen „normaler“ Spinell bzw. „umgekehrter“ Spinell angedeutet haben, und im Falle des Magnesiumferrits haben *Barth* und *Posnjak* schon auf Grund von Röntgendiffraktionsdaten auf eine „umgekehrte“ Verteilung geschlossen. Eine genauere Untersuchung hat aber ergeben, daß zwar die vollständig umgekehrte Verteilung wahrscheinlich diejenige mit dem niedrigsten Energieinhalt ist, aber die Energiedifferenz zwischen beiden Verteilungen so gering ist, daß bei der Bildungstemperatur ein merklicher Teil der Mg^{2+} -Ionen in die Tetraederstellen übergegangen ist (in die Richtung einer Verteilung größerer Entropie) und die mehr oder weniger schnell abgekühlten Präparate einem eingefrorenen Zwischenzustand mit $x = 0,1$ bis $x = 0,15$ ($0,1-0,2$ (*Guillaud*); $0,11-0,14$ (*Gorter*)) entsprechen.

In den meisten Fällen jedoch ist der Energieunterschied zwischen den beiden extremen Verteilungen so groß, daß keine merklichen Abweichungen der „normalen“ oder „umgekehrten“ Verteilung im eingefrorenen Zustande vorhanden sind⁸⁾). Interessant sind wieder diejenigen Spinelle, bei denen der Platzwechsel der Ionen durch Elektronenübergang möglich ist. Ein Beispiel ist der Magnetit, Fe_3O_4 , der nach unseren Untersuchungen der „umgekehrten“ Anordnung



angehört. Das erklärt zugleich die extrem hohe Leitfähigkeit dieses Oxyds (ungefähr $10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), denn nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie wird erforderlich sein, um die Elektronen zwischen Fe^{3+} und Fe^{8+} in den Oktaederstellen auszutauschen:



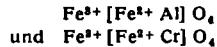
⁴⁾ T. F. W. Barth u. E. Posnjak, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 82, 325 [1932].

5) Die Frage, warum in dem einen Falle die normale Struktur, im anderen Falle die umgekehrte Struktur stabiler ist, und im Allgemeinen die Frage der Verteilung der Kationen auch bei komplizierteren Spinellen hat uns schon lange beschäftigt und wurde vor kurzem von Romeijn nochmals ausführlich diskutiert. Die Erscheinungen lassen sich z.T. verstehen durch Berücksichtigung spezifischer Ioneneffekte. Für die hierigen Betrachtungen ist es wichtig mitzuteilen, daß z. B. das Zn^{2+} -Ion die tetradrische Koordination bevorzugt, das Cr^{3+} -Ion die Sechsschwingring.

Würde das Fe_3O_4 die normale Anordnung aufweisen, so hätten die Elektronen an den Eisen-Ionen in den Tetraederstellen eine niedrigere Energie. Platzwechsel der Elektronen könnte in diesem Falle nur stattfinden durch Austausch mit den Fe^{3+} -Ionen in den Oktaederstellen, d. h. nicht ohne Anregung bzw. Aufwand einer beträchtlichen Aktivierungsenergie. Einen weiteren Beweis für diese Erklärung der Leitfähigkeit gibt der Vergleich mit von uns hergestellten Spinellkörpern, die möglichst nahe der Zusammensetzung



entsprechen. Diese Spinelle haben wahrscheinlich die Anordnung



Das Elektron befindet sich also in den Oktaeder-Eisen-Ionen in einem Zustand niedriger Energie; Platzwechsel ist nur möglich mit den Fe^{3+} -Ionen in den Tetraederstellen. Diese Oxyde leiten tatsächlich sehr viel schlechter als das Fe_3O_4 .

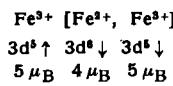
Magnetische Eigenschaften der Oxyd-Systeme

Auch der Magnetismus dieser Oxyd-Systeme hängt von der Kationen-Anordnung ab^{6, 7)}. Das gilt besonders für die komplizierteren Spinelle. Nach einer Theorie von Néel⁸⁾ ist der Magnetismus in Systemen dieser Art die Folge eines unkompenzierten Antiferromagnetismus. Das heißt, daß die magnetische Wechselwirkung in diesen oxydischen Strukturen, welche über die zwischenliegenden Sauerstoff-Ionen geht, benachbarte Ionenspins antiparallel richtet. Somit sind die meisten einfacheren Oxyde der Übergangsreihe (die Ionen weisen ein magnetisches Gesamtmoment durch die Anwesenheit von höchstens 5 ungepaarten 3d-Elektronen auf) unmagnetisch, weil durch Antiparallelstellung die magnetischen Momente der Ionen aufgehoben werden (Cr_2O_3 , MnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO usw.). Beim Spinellgitter, mit einer A-Stelle und zwei B-Stellen pro AB_2O_4 Einheit, ergibt sich aber die Möglichkeit einer unvollständigen Kompensation, besonders wenn mehrere magnetische Ionen vorhanden sind. Wir diskutieren einige Beispiele.

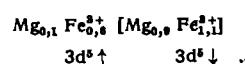
ZnFe_2O_4 ist ein normaler Spinell. Die Fe^{3+} -Ionen in den Oktaederstellen streben nach einer Antiparallelstellung und kompensieren einander.



Hier sind magnetische Ionen an beiden Gitterstellen anwesend. Weil die Wechselwirkung zwischen Oktaederstellen und Tetraederstellen stärker ist als die Wechselwirkung innerhalb der beiden Teilgitter, resultiert ein Moment von 4 Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit:



Obwohl im hypothetischen, vollständig „umgekehrten“ $\text{Fe} [\text{MgFe}] \text{O}_4$ ebenfalls durch Antiparallelstellung der beiden Arten von Fe^{3+} -Ionen vollständige Kompensation bei 0° K auftreten würde, ergibt sich jetzt ein schwaches Moment von ungefähr 1 Bohr-Magneton pro Einheit ($5 \times 1,1 - 5 \times 0,9 = 1$):



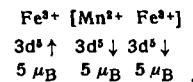
⁶⁾ J. L. Snoek: New developments in ferromagnetic materials, Elsevier, Amsterdam-New York, 1947.

⁷⁾ E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 1954.

⁸⁾ L. Néel, Ann. Physique 3, 137 [1948].

In schnell gekühlten Präparaten ist tatsächlich die Sättigungsmagnetisierung etwas größer.

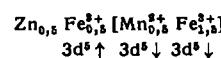
Interessant sind nun die „Mischkristalle“ zwischen Zinkferrit und einem „umgekehrten“ Ferrit^{9, 10)}, wie z. B. das technisch wichtige Mn-Zn-ferrit. Das MnFe_2O_4 ist analog zu Fe_3O_4 und zeigt 5 Magnetonen pro Formeleinheit¹¹⁾:



Im Mischkristall behalten die verschiedenen Kationen ihre Plätze in der Verteilung über Oktaeder- und Tetraederstellen; die Zn^{2+} -Ionen haben eine „chemische“ Tendenz zur Vierumringung und vertreiben die Fe^{3+} -Ionen nach den Oktaederstellen. Der Mischkristall 1 : 1 weist also die Verteilung auf:



und weil in erster Linie auch bei dieser Zusammensetzung die Wechselwirkung A-B stark vorherrscht, ergibt sich folgende Orientierung der Spins:



mit einer Magnetonanzahl

$$2 \times 5 - 0,5 \times 5 = 7,5$$

Bild 2 zeigt eine Zusammenstellung des magnetischen Sättigungswertes für eine Anzahl gemischter Zinkferrite⁹⁾ und man sieht daraus sehr schön den diskutierten Effekt der

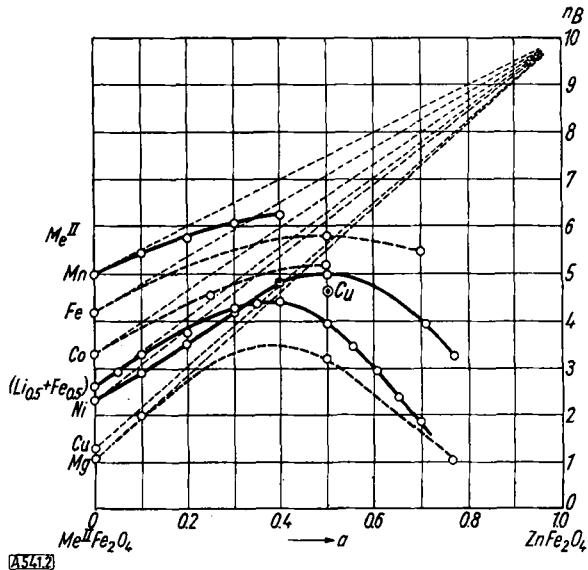


Bild 2
Sättigungsmagnetisierung, in Bohr-Magnetonen, pro „Molekel“ für Mischkristalle von Zn-Ferrit mit andern Ferriten

Zink-Ionen. Beim Mn-Zn-Ferrit wird der Wert 7,5 fast erreicht. Alle Kurven gehen anfänglich nach dem Wert 10 für ein hypothetisches, ferromagnetisches Zinkferrit. Bei größeren Zn-Konzentrationen fallen die Kurven wieder, weil schließlich die (schwächere) Wechselwirkung innerhalb der oktaedrisch koordinierten Teilgitter vorherrscht und dort nach vollständiger Kompensation strebt.

Ein besonders interessantes Beispiel möge die Antiparallelstellung zwischen A- und B-Stellen deutlich illustrieren. Dieser Fall ist (wie auch die vorangehende Ausführung über magnetische Spinelle) den Untersuchungen E. W. Gorters in unserem Laboratorium entnommen.

⁹⁾ E. W. Gorter, Nature [London] 165, 198 [1950].

¹⁰⁾ Ch. Guillaud, J. Rech. Centre nat. Rech. sci. Nr. 12 [1950].

¹¹⁾ Vielleicht ist auch das MnFe_2O_4 nicht vollständig umgekehrt. Da beide Ionen aber 5 Magnetonen liefern, ändert das nichts am Gesamtmagnetonenwert.

Die obengenannten magnetischen Sättigungswerte sind wie üblich auf $T = 0^\circ\text{K}$ extrapoliert. Es ist bekannt, daß bei erhöhter Temperatur die Magnetisierung abnimmt, weil die Temperaturbewegung die Orientierung (hier: die Antiparallelstellung) mehr und mehr stört, bis schließlich (beim Curie-Punkte) die spontane Magnetisierung vollständig zusammenbricht. Gorter¹⁸⁾ hat nun den Sättigungswert einiger Li-Cr-Fe-Spinelle



als Funktion der Temperatur studiert. Dabei fand er, daß dieser für bestimmte Zusammensetzungen durch Null geht (Bild 3): nämlich wenn a zwischen 1,0 und 1,7 liegt.

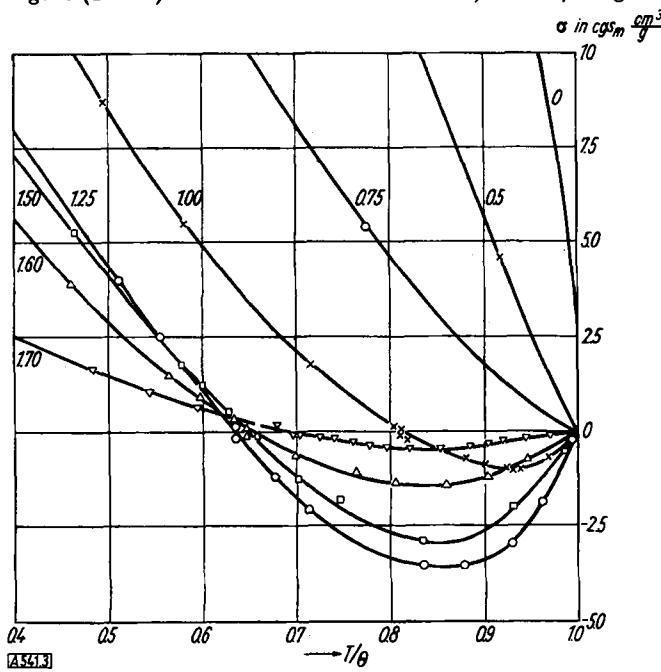


Bild 3

Sättigungsmagnetisierung als Funktion der reduzierten Temperatur für $\text{Li}_{0.5}^{\text{I}} \text{Fe}_{2.5-a}^{\text{III}} \text{Cr}_a^{\text{III}} \text{O}_4$ -Spinelle.

Die Zahlen bei den Kurven stellen die Werte von a dar

Bei der Umkehrungstemperatur kompensieren sich also die partiellen Momente der beiden Teilgitter, die eine etwas verschiedene Temperaturfunktion aufweisen¹⁸⁾. Da diese Li-Cr-Fe-Spinelle eine schwache Remanenz aufweisen, kann man die Erscheinung einfach demonstrieren: in einem magnetischen Felde kehrt ein magnetisierter Stab aus diesem Material sich bei der Kompensationstemperatur um¹⁸⁾.

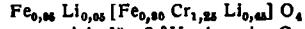
Permanente Magnete

Die bisher diskutierten magnetischen Werkstoffe sind magnetisch instabile und weisen z. T. sehr hohe Werte ihrer Anfangspermeabilität auf. Dies hängt mit der kubischen Gitterstruktur der Spinelle zusammen, denn bei ihnen ist meistens nur eine geringe Energie erforderlich, um eine andere nicht magnetisch bevorzugte Kristallrichtung zu erhalten.

Ganz verschieden verhalten sich magnetische Oxykörper, welche nicht in einer kubischen Kristallklasse kristallisieren. In der letzten Zeit sind in unserem Laboratorium einige Stoffe dieser Art in Hinsicht auf ihre Anwendung als Werkstoffe für permanente Magnete ausführlicher stu-

¹⁸⁾ E. W. Gorter u. J. A. Schukes, Physic. Rev. 90, 487 [1953].

¹⁹⁾ Für $a = 1,25$ wurde z. B. eine Ionenverteilung ungefähr gleich

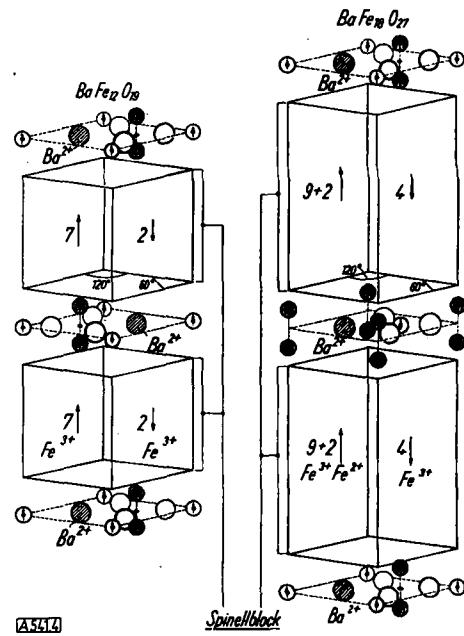


festgestellt, woraus sich für 0°K also ein Gesamtmoment von $-4,75$ und $+5,25$ der beiden Teilgitter ergeben. Das Moment des tetraedrischen Teilgitters ist also durch Fe^{3+} -Ionen gegeben, das Moment des oktaedrischen Teilgitters wird hauptsächlich von Cr^{3+} -Ionen mit $3d^0$, also 3 Magnetonen, bedingt.

dert worden^{14, 15)}. Diese Substanzen sind dem Mineral „Magnetoplumbit“ verwandt, das die Zusammensetzung $\sim \text{Pb}(\text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{7.5} \text{Al}_{0.5} \text{Ti}_{0.5}) \text{O}_{19}$ hat. Die Verbindungen $\text{M}^{\text{II}} \text{Fe}_{18} \text{O}_{27}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) haben die gleiche Kristallstruktur wie Magnetoplumbit.

Interessant ist, daß auch noch andere hexagonale Phasen gefunden wurden, z. B. die bis jetzt unbekannte „Verbindung“ $\text{M}^{\text{II}} \text{Fe}_{18} \text{O}_{27}$ oder $\text{M}^{\text{II}} \text{Fe}_2^{\text{II}} \text{Fe}_{16}^{\text{III}} \text{O}_{27}$.

Die Ba-Verbindungen sind eingehend untersucht worden. $\text{BaFe}_{18} \text{O}_{27}$ ist im Gegensatz zu $\text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$, ein ziemlich guter Elektronenleiter weil es auf 18 Fe-Ionen zwei Fe^{2+} -Ionen enthält. Die Differenz zwischen beiden Formeln ist genau $2 \text{Fe}_3 \text{O}_4$ und tatsächlich zeigt nicht nur die Kristallstruktur des $\text{BaFe}_{18} \text{O}_{27}$, sondern auch die des $\text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$ eine Verwandtschaft mit der Struktur der Spinelle (Bild 4). Man kann sie beschreiben als aus spinell-artigen Schichten bestehend, 4 Sauerstoff-Ionenschichten umfassend, zusammengeklebt durch eine Ionenschicht welche Ba^{2+} enthält und hexagonale Packung gegen die Nachbarschichten aufweist. Die zweite Verbindung ist ähnlich aufgebaut; nur umfassen die Spinnellschichten hier 6 Sauerstoff-Schichten, wobei zugleich einige Fe-Ionen zweiwertig werden. Wie die Spinelle zeigen diese „Bariumferrite“ einen unvollständig kompensierten Antiferromagnetismus und erscheinen also ferromagnetisch.



Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$ und $\text{BaFe}_{18} \text{O}_{27}$. Große Kreise: Sauerstoff-Ionen. Kleine Kreise: Fe^{3+} -Ionen. Die Anordnung der Ionen in den Ba^{2+} -Schichten ist derart, daß die resultierenden Magnetisierungen der Spinnellblöcke parallel sind. Daß solch eine Anordnung kritisch ist, zeigt das Verhalten von der antiferromagnetischen Verbindung $\text{KFe}_{12} \text{O}_{19}$: obwohl das Gitter dem des $\text{BaFe}_{12} \text{O}_{19}$ sehr ähnlich ist, verursacht ein kleiner Unterschied im Aufbau der Zwischenschichten eine Antiparallelstellung benachbarter Spinnellblöcke

Die Richtung der hexagonalen Hauptachse ist für die Magnetisierung stark bevorzugt. Nach einmaliger Magnetisierung sind bereits sehr starke magnetische Felder notwendig um die Magnetisierung wieder aufzuheben oder zu ändern. Man kann die magnetische Remanenz noch vergrößern, wenn man nicht mit unorientierten keramischen Massen arbeitet, sondern Sinterkörper herstellt, deren Kristallchen vorher in einem Magnetfeld parallel orientiert wurden¹⁸⁾.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 541]

¹⁴⁾ J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter u. G. W. van Oosterhout, Philips techn. Rundschau 13, 361 [1952].

¹⁵⁾ G. W. Rathenau, J. Smit u. A. L. Stuyts, Z. Physik 133, 250 [1952].