

(antiferromagnetism). In α - Fe_2O_3 , the packing of the anions, though not much expanded, is sufficiently distorted to allow an antiferromagnetic coupling. In those structures in which the deviations in the anion packing are not sufficient, the structure would get further distorted as a consequence of this coupling. In fact, all antiferromagnetics show this distortion to a greater or lesser extent.

However, in structures in which such antiferromagnetic coupling is not possible due to a closer packing of anions, the 3d electron escapes into a latitudinal-satellite orbit. This orbit is formed through the annular space around one of the

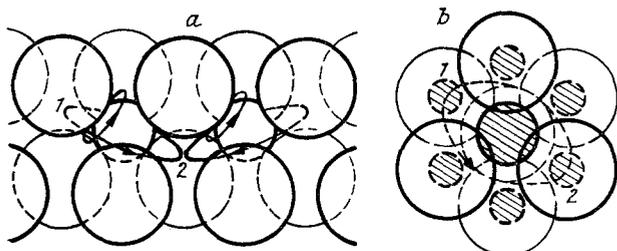


Fig. 1a and b. a Fe^{3+} ions in octahedral packing between two layers of O^{2-} ions, showing the proposed "Satellite-orbits responsible for ferromagnetism and antiferromagnetism". b Projection of one octahedral packing on (111) plane (i.e. as seen from the top). The hatched small circles represent the cross-section on an equatorial plane through the centre of the cation

bond-contacts, and it remains uncoupled. With the application of appropriate magnetic force, this electron can be deviated from one bond-contact to another through the common annular space between the adjoining bonds. This accounts for the permanent orientation of the atomic moments, Weiss's molecular field and other properties associated with magnetisation (ferromagnetism). The oxides with inverse spinel structures such as Fe_3O_4 — $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ and magnesium ferrite — $\text{Fe}^{3+}[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, are ferromagnetic*). In these oxides only Fe^{3+} ions in octahedral holes are closely packed and form ferromagnetic satellite-orbits, while the Fe^{3+} ions in tetrahedral holes and Fe^{2+} ions in octahedral holes are less closely packed and form antiferromagnetic couplings (ferromagnetism). Normal spinels are non-magnetic as the packing of octahedral sites is distorted by the bigger divalent cations in (smaller) tetrahedral holes. According to this new concept, ferromagnetism is a property of the individual paramagnetic ion which depends solely on its lattice environment. This accounts for extremely dilute ferromagnetic mixed crystals and alloys containing even less than 1 at. % of the magnetic ion (Mn in Cu). In ferromagnetics, the first crop of latitudinal-satellite orbits would be formed at random but their magnetic influence would orientate other such orbits formed subsequently in their neighbourhood. This explains the origin of magnetic domains and the parallel alignment of electron-spins.

C-34 National Chemical Laboratory, Colony, Poona 8 (India)

LAKHBIR SINGH

Eingegangen am 18. Juni 1957

*) Cations in parentheses are in octahedral holes while those which are outside are in tetrahedral holes.

Lithiumnickelfluorid, Li_2NiF_4 , ein Fluorspinell

Untersuchungen über Struktur und magnetisches Verhalten von Alkalidoppelfluoriden des 2-wertigen Nickels führten im System LiF — NiF_2 zur Auffindung einer bisher unbekanntenen Lithiumverbindung, Li_2NiF_4 . Sie läßt sich rein darstellen durch längeres Tempern eines stöchiometrischen Gemisches der beiden Fluoride bei 680°C oder durch Fluorierung von $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ bei 20°C und anschließendes Erhitzen des hierbei zunächst erhaltenen höheren Fluorids im Vakuum. Li_2NiF_4 ist grünlichgelb und in Wasser schlecht löslich. Oberhalb 700°C tritt Zerfall in LiF und NiF_2 ein.

Die Verbindung kristallisiert kubisch flächenzentriert mit $a = 8,313 \text{ \AA}$ ($= 8,297 \text{ kX}$). Mit $8 \text{ Li}_2\text{NiF}_4$ pro Zelle berechnet sich die Röntgendichte zu 3,434. Pyknometrisch wurde bei $21,5^\circ\text{C}$ unter Oktan 3,47 gefunden. Aus den Intensitäten folgt eindeutig, daß kein normaler, sondern ein inverser Spinell $\text{Li}[\text{NiLi}]\text{F}_4$ mit Ni^{2+} und der Hälfte der Li^+ -Ionen auf den Oktaederplätzen vorliegt. Die beste Übereinstimmung mit den Intensitäten ergibt ein Parameter der F-Ionen $u = 0,381$, womit sich folgende Abstände berechnen: Ni^{2+} — F^- und

Li^+ — F^- (Oktaederlagen) $2,02 \text{ \AA}$ (im NiF_2 2,04 und $1,98 \text{ \AA}$, im LiF $2,01 \text{ \AA}$) und Li^+ — F^- (Tetraederlagen) $1,88 \text{ \AA}$ (berechnet $1,88 \text{ \AA}$ mit univalenten Radien für KZ 4). Soweit wir der Literatur entnehmen konnten, ist diese Verbindung der erste Fluorspinell.

Im magnetischen Verhalten nimmt Li_2NiF_4 eine Sonderstellung unter den Alkalidoppelfluoriden des Ni^{2+} ein. Während KNiF_3 und K_2NiF_4 ¹⁾ noch stärker antiferromagnetisch sind als NiF_2 ²⁾ und die im verzerrten Perowskit-Gitter kristallisierende Natriumverbindung NaNiF_3 bei 77°K sogar ferromagnetisch wird, gehorcht Li_2NiF_4 in dem untersuchten Bereich von 77 bis 473°K dem Curieschen Gesetz. Das magnetische Moment ergibt sich zu $3,18 \pm 0,02 \text{ BM}$, ein Wert, der auch bei anderen rein salzartigen Nickel II-Verbindungen gefunden worden ist.

Eine zum Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus führende Austauschwechselwirkung zwischen den Ni-Ionen bleibt bei der Lithiumverbindung aus, weil die Ni^{2+} -Ionen zusammen mit Li^+ -Ionen auf die 16-zählige Lage statistisch verteilt und dadurch „verdünnt“ sind.

Die ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse wird in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erscheinen.

Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung, Tübingen

W. RÜDORFF und J. KÄNDLER

Eingegangen am 27. Juni 1957

¹⁾ Eine eingehende Untersuchung über das magnetische Verhalten von K_2NiF_4 ist bei Prof. W. KLEMM (Münster) im Gange. (Privatmitteilung.) — ²⁾ KLEMM, W., u. P. HENKEL: Z. anorg. allg. Chem. **222**, 73 (1935).

Eine neue Methode zur Untersuchung der Aufarbeitung mariner Schotter

I. Einleitung. Durch die Arbeiten von TRICART¹⁾ hat die Schotteranalyse von CAILLEUX während der letzten Jahre für die Lösung geomorphologischer Fragen sehr an Bedeutung gewonnen. Nach TRICART wird aus einer Ablagerung eine Schottermenge entnommen, deren einzelne Gerölle gleichmäßig aus allen vorkommenden Größenklassen ausgewählt werden. Als Abrundungsindex ist definiert

$$i = 2r/L.$$

r Radius des Kreises, der in die kleinste Krümmung der Hauptebene paßt, L Länge der größten Achse in der Hauptebene. Die

Hauptebene ist bestimmt durch 1. größte Längsachse des Steines, 2. größte Querachse senkrecht auf dieser Längsachse. Von der Summe der Abrun-

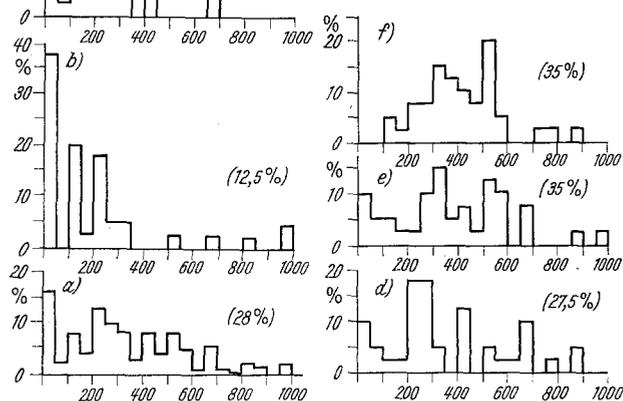


Fig. 1 a-f. Morphogramm mariner Schotter bei Quiberville. a Gesamtmenge. b-f Morphogramme verschiedener Größenklassen. Durchmesser: b 1 cm, c 1—2 cm, d 2—4 cm, e 4—6 cm, f 6—12 cm. Die in Klammern stehenden Zahlen geben den Anteil stark zugerundeter Steine der betreffenden Größenklasse (in %) an

dingsindizes der entnommenen Schottermenge wird eine graphische Darstellung erstellt, bei der in einem Koordinatenkreuz als Abszissen die Abrundungsindizes, immer in Gruppen von 50 zu 50, und als Ordinaten die prozentualen Anteile der einzelnen Abrundungsklassen abgetragen werden. Durch Vergleich vieler graphischer Darstellungen konnte TRICART nach dem Aussehen eines neuen „Morphogramms“, wie er diese Zeichnungen benennt, Aussagen über die Herkunft der