

of resonance effects. The resonance effect possesses, so to speak, a 'pumping action', by which the waves propagating into the crystal are efficiently converted to outgoing waves. As was calculated for HEED by Kohra, Molière, Nakano & Ariyama (1962), the reflectivity of the specular reflexion enhanced by a resonance effect may nearly attain unity in the non-absorbing case. The pumping action of the resonance effect is very important for the understanding of LEED phenomena in general, since resonance takes place more frequently in LEED than in HEED, mainly because of the small radius of the Ewald sphere in the former case. Consider, for instance, the experimental condition of normal incidence of the electrons at the crystal surface. In this case, the electron scattering in forward directions may efficiently be converted to the backward scattering with scattering angle about 180° through the resonance effect, provided that the effective value of the atomic scattering factor for the 90° scattering is more or less appreciable, even if that for the direct 180° scattering is not so.

In the present paper, it has been shown that some fine structures as well as gross features of the intensity curves can be qualitatively interpreted fairly well in terms of the resonance effect. Naturally, the present

method of analysis is difficult to take over into quantitative interpretation. However, by the present method, it is possible to know which rod resonances have a particular influence on the reflexion intensity in a limited range of electron energy and glancing angle. It is conceived that such information may be used as a guide for theoretical work in order to set up an appropriate approximation in individual cases.

References

- HAYAKAWA, K. (1968). *J. Phys. Soc. Japan*, **25**, 1647–1653.
 JEPSEN, D. W., MARCUS, P. M. & JONA, F. (1972) *Phys. Rev.* **B6**, 3684–3690.
 KIKUCHI, S. & NAKAGAWA, S. (1933). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **21**, 256–265.
 KOHRA, K., MOLIÈRE, K., NAKANO, S. & ARIYAMA, M. (1962). *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Suppl. B-II, 82–84.
 MCRAE, E. G. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 3258–3276.
 MCRAE, E. G. & CALDWELL, C. W. (1967). *Surf. Sci.* **7**, 41–67.
 MIYAKE, S. & HAYAKAWA, K. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 60–70.
 MIYAKE, S., KOHRA, K. & TAKAGI, M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 393–401.
 PENDRY, J. B. (1971a). *J. Phys.* **C4**, 2501–2513, 2514–2523.
 PENDRY, J. B. (1971b). *J. Phys.* **C4**, 3095–3106.

Acta Cryst. (1974). **A30**, 380

Magnetische Struktur des Trirutils FeTa_2O_6

VON HANS WEITZEL UND SIEGFRIED KLEIN

Fachgebiet Strukturforchung der TH, D 61 Darmstadt, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 25. Oktober 1973; angenommen am 6. Dezember 1973)

By means of neutron diffraction the magnetic structure of FeTa_2O_6 has been determined. The observed magnetic reflexions define a unit cell $2a, b, 2c$. In order to match the tetragonal symmetry this cell must be enlarged again, which results in the final magnetic cell $2a, 2b, 2c$ with the magnetic space group $Ic4_1/a$. The structure contains two sublattices with the cells $2a, b, 2c$ and $a, 2b, 2c$, the moments of which are perpendicular to each other. The moments lie in the a/b plane and form an angle of $\varphi_a = 45^\circ$ with the a axis. The spin quantum number is found to be $S = 2.04$.

Einleitung

Von Trirutilen AB_2O_6 mit dem magnetischen Kation auf dem A-Platz sind noch keine magnetischen Strukturen bestimmt worden. Bekannt ist aufgrund von Neutronenbeugungsmessungen lediglich, dass die Substanz NiTa_2O_6 eine komplizierte magnetische Struktur besitzt, ohne dass die Struktur jedoch bisher gelöst werden konnte (Kunnmann, La Placa, Corliss, Hastings & Banks, 1968). Im folgenden soll über die Bestimmung der magnetischen Struktur des Trirutils FeTa_2O_6 aus einem Neutronenbeugungspulverdiagramm berichtet werden. Wohl konnten mit Neutronenbeugung die magnetischen Strukturen von inversen

Trirutilen gefunden werden, nämlich von Cr_2WO_6 (Kunnmann *et al.*, 1968; Montmory & Newnham, 1968), Cr_2TeO_6 (Kunnmann *et al.*, 1968; Montmory & Newnham, 1968), Fe_2TeO_6 (Kunnmann *et al.*, 1968; Montmory, Belakhovsky, Chevalier & Newnham, 1968) und V_2WO_6 (Kunnmann *et al.*, 1968). In letzter Zeit ist noch die magnetische Struktur von LiFe_2F_6 hinzugekommen (Shachar, Makovsky & Shaked, 1972; Wintenberger, Tressaud & Menil, 1972). In diesen inversen Trirutilen besetzen die magnetischen Kationen den B-Platz, so dass die magnetischen Strukturtypen sich wesentlich von denen der Trirutile unterscheiden müssen. Dagegen sind die bei den Trirutilen zu erwartenden magnetischen Strukturtypen

identisch mit denen des Rutil; denn beide Strukturen besitzen dieselbe Raumgruppe $P4_2/mnm$ der chemischen Struktur und dieselbe Punktlage mmm des magnetischen Kations. Verwandt mit der Trirutilstruktur ist weiterhin die α - PbO_2 -Struktur AO_2 mit den aus ihr ableitbaren Strukturen Wolframit ABO_4 als Spaltstruktur und Columbit AB_2O_6 als Überstruktur. Von diesen drei Strukturtypen existieren eine Reihe von Bestimmungen magnetischer Strukturen, die in Tabelle 1 einer früheren Arbeit (Weitzel & Klein, 1973) zusammengefasst sind.

Tabelle 1. Atomparameter von $FeTa_2O_6$ in der Raumgruppe $P4_2/mnm$

Fe	<i>b</i>	0,950 (5)	O(1)	<i>b</i>	0,577
	<i>x</i>	0,0		<i>x</i>	0,3089 (9)
	<i>y</i>	0,0		<i>y</i>	0,3089
	<i>z</i>	0,0		<i>z</i>	0,0
	<i>B</i>	0,52 (13)		<i>B</i>	0,38 (12)
Ta	<i>b</i>	0,70	O(2)	<i>b</i>	0,577
	<i>x</i>	0,0		<i>x</i>	0,2949 (5)
	<i>y</i>	0,0		<i>y</i>	0,2949
	<i>z</i>	0,3330 (10)		<i>z</i>	0,3232 (4)
	<i>B</i>	0,84 (10)		<i>B</i>	0,73 (7)
<i>a</i>	4,7415 (2)	<i>R</i>	0,037		
<i>c</i>	9,1803 (5)	<i>R_p</i>	0,062		

Kristallstruktur

In der Trirutil- oder auch Tapiolitstruktur mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ besetzen die Eisenatome die Gitterplätze $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, wobei der letzte durch die Symmetrie mit dem ersten gekoppelt ist. Es existieren nur vier freie Atomparameter, nämlich z_{Ta} , x_{O1} , x_{O2} und z_{O2} . Nach Schröcke (1966, S. 24) existiert $FeTa_2O_6$ bei hohen Temperungstemperaturen in der Rutilstruktur mit statistischer Fe/Ta-Verteilung. Eine feste Phasengrenze zwischen Rutil- und Trirutilstruktur ist dabei nicht angebar. Vielmehr 'liegen stets temperaturabhängige Fehlordnungsgleichgewichte mit zunehmendem Ordnungsgrad bei sinkender Temperatur vor' (S. 21). Rutil- zu Trirutilstruktur verhalten sich wie α - PbO_2 - zu Wolframit (bzw. Columbit)- Struktur. Beim $FeNbO_4$ konnte dieser kontinuierliche Übergang

von der statistischen Fe/Nb-Verteilung (α - PbO_2 -Struktur) bei hohen Temperungstemperaturen zu einer völlig geordneten Fe/Nb-Verteilung (Wolframitstruktur) bei niedrigen Temperungstemperaturen nachgewiesen werden (Weitzel & Schröcke, 1973). Es ist daher notwendig, einen Fe/Ta-Inversionsparameter in die Parameterverfeinerung einzubeziehen.

Mit einem neu entwickelten Programm (Klein & Weitzel, 1974), das nicht nur mit Hilfe von Reflexgruppen allein, sondern auch mit Hilfe des Linienprofils die Parameter verfeinert, wurden die freien Parameter bestimmt; sie sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Fig. 1 stellt dazu das berechnete Linienprofil, verglichen mit den beobachteten Messpunkten, dar. Da die Überstrukturreflexe des Trirutil schwach sind, stellt die Rutilstruktur bereits eine befriedigende Lösung dar ($R=0,049$; $R_p=0,092$). Die Verfeinerung des Inversionsparameters lief jedoch eindeutig auf eine vollständig geordnete Fe/Ta-Verteilung hin, auch wenn die *R*-Werte das nicht so deutlich ausdrücken. Insbesondere sind in der Rutilzelle einige Reflexe nicht indizierbar, die sich aber alle in der Trirutilzelle als Überstrukturreflexe indizieren lassen.

Magnetische Struktur

Ein Neutronenbeugungsdiagramm, aufgenommen bei einer Proben temperatur von $4,2^\circ K$, zeigt zusätzliche, magnetische Reflexe, die sich in einer Zelle $2a, b, 2c$ ganzzahlig indizieren lassen, nämlich $\bar{1}01, 103, 111, \bar{1}\bar{1}1$ usw. (Fig. 2). Aufgrund der damit gefundenen Auslöschungsregeln liegt der magnetische Strukturtyp fest. Die magnetische Zelle ist in *a*- und *c*-Richtung verdoppelt, wie in Fig. 3(a) dargestellt. Aus einem Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten der magnetischen Reflexe ergibt sich, dass die Momente in der *ab*-Ebene liegen und einen Winkel von $\varphi_a=45^\circ$ zur *a*-Achse bilden. Symmetrieüberlegungen zeigen, dass dieses Modell 1 zur magnetischen Raumgruppe P_21/c gehört (Koptsik, 1966), wobei die Gitterkonstanten $2a, b, (a^2+c^2)^{1/2}$ gewählt werden müssen. Die Schraubenachsen liegen dabei parallel zur

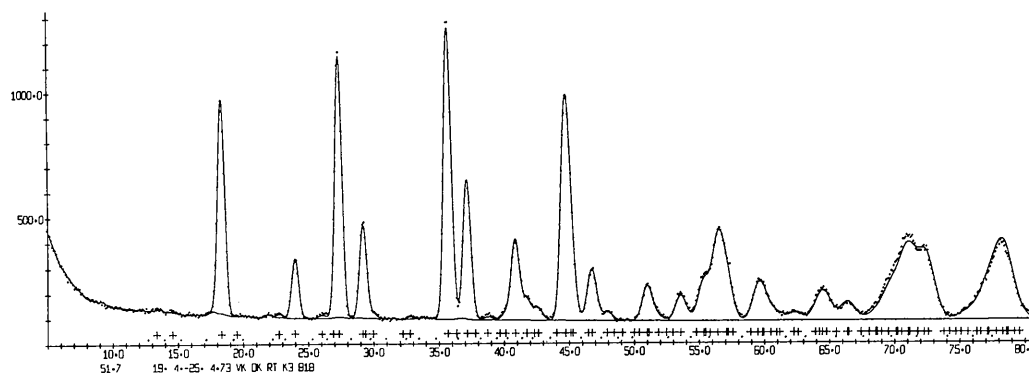


Fig. 1. Neutronenbeugungspulverdiagramm von $FeTa_2O_6$. Die gepunktete Linie stellt die Messwerte, die durchgezogene Linie das berechnete Profil dar. Die untere durchgezogene Linie stellt den Untergrund zuzüglich von $\lambda/2$ -Reflexen dar. Kreuze entsprechen Reflexen, Punkte den Reflexgruppen.

b -Richtung. Die Symmetrieelemente sind aber nur vorhanden, wenn die Spins parallel und antiparallel stehen entweder zur a -Achse oder zur b -Achse. Bei allen anderen Momentrichtungen, also auch der gefundenen, gehört das Modell 1 nur zu einer triklinen Raumgruppe, so dass es ausgeschlossen werden soll.

Es zeigt sich, dass einige Symmetrieelemente der Kristallstruktur erhalten bleiben, wenn ein magnetisches Strukturmodell gewählt wird mit einer Zelle $2a, 2b, 2c$. Bei diesem Modell 2 sind für jede beliebige Momentrichtung innerhalb der ab -Ebene die Intensitäten der Reflexe gleich, sofern die Struktur kollinear bleibt. Es ergeben sich unabhängig von solchen Verdrehungen innerhalb der ab -Ebene Reflexintensitäten wie beim triklinen Modell 1 mit einer Momentrichtung von $\varphi_a=45^\circ$. Da sich beim triklinen Modell 1 gerade dieser Winkel ergeben hatte, kann dieses in Fig. 3(b) dargestellte Modell 2 die beobachteten Intensitäten genauso gut erklären wie das triklone Modell 1. Um die magnetische Raumgruppe des Modells 2 zu finden, muss man eine Zelle der Grösse $2(a^2+b^2)^{1/2}, 2c, 2a$ wählen. Die Raumgruppe (Koptsik, 1966) lautet dann C_a2/c , und zwar für jede beliebige Momentrichtung innerhalb der ab -Ebene der chemischen Zelle, da diesmal die zweizählige Achse senkrecht auf dieser ab -Ebene steht.

Es stellt sich die Frage, ob sich ein magnetisches Strukturmodell finden lässt, in dem die tetragonale Symmetrie der chemischen Struktur erhalten bleibt und das dieselben Intensitäten ergibt wie die beiden bereits beschriebenen Modelle. Solch ein magnetisches Modell mit tetragonaler Symmetrie und der Zelle $2a, 2b, 2c$ existiert. In der chemischen Zelle koppelt die vierzählige Schraubenachse 4_2 das Fe-Atom in $(0,0,0)$ mit dem Fe-Atom in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Infolge der Verdopplung der c -Richtung bei Einstellung der magnetischen Ordnung transformiert sich die 4_2 -Achse in eine 4_1 -Achse. Soll diese 4_1 -Achse erhalten bleiben, müssen Momente, die um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ gegeneinander verschoben sind, bezogen auf die Zelle $2a, 2b, 2c$, senkrecht zueinander stehen. Man kann sich das entstehende Modell 3 [Fig. 3(c)] aus zwei in sich kollinearen Untergittern aufgebaut vorstellen, die um $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ gegeneinander versetzt und um 90° gegeneinander gedreht sind. Sie sind durch die 4_1 -Schraubenachse miteinander gekoppelt. Modell 3 gehört zur magnetischen Raumgruppe (Koptsik, 1966) $I_4'1/a$. Seine Symmetrie umfasst die des Modells 2 mit der Raumgruppe C_a2/c . Aus dessen zweizähligen Achsen sind $(\bar{4}+4')$ -Achsen entstanden, aus den zweizähligen Antiachsen dagegen $(4_1+4'_3)$ - bzw. $(4'_1+4_3)$ -Achsen.

Dieses nicht-kollineare, orthogonale Modell 3 mit tetragonaler Symmetrie ergibt dieselben Reflexintensitäten wie das Modell 1 mit derselben Abhängigkeit vom Winkel φ_a . Ein Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten ergibt wieder beste Übereinstimmung für Momente, die in der ab -Ebene liegen und einen Winkel von $\varphi_a=45^\circ$ mit der a -Achse bilden. In Tabelle 2 sind die beobachteten und berechneten

Intensitäten gegenübergestellt. Der R -Wert beträgt $R = \sum |I_{\text{beob.}} - sI_{\text{ber.}}| / \sum I_{\text{beob.}} = 0,044$, wenn die beiden schwachen, nicht beobachtbaren Reflexe 321 und 107 unberücksichtigt bleiben. Eine Verdrehung des gesamten Gitters in der a/b -Ebene um $\pm 2,5^\circ$ aus der angegebenen Lage heraus ergibt mit $R=0,064$ schlechtere Übereinstimmung, eine Verdrehung um $\pm 15^\circ$ ergibt mit $R=0,20$ bereits erheblich schlechtere Übereinstimmung. Dagegen sind die Daten gegen eine Verdrehung der Spins aus der ab -Ebene heraus verhältnismässig unempfindlich. Ein Aufrichten und Neigen der Momente um 10° ($\varphi_c=80^\circ$) ergibt $R=0,044$, ein solches um 20° ($\varphi_c=70^\circ$) ergibt $R=0,062$, sofern bei dieser Verdrehung die beiden Untergitter, die bei Momenten in der ab -Ebene aufeinander senkrecht standen, jeweils in sich kollinear bleiben. Solch eine Kippung ist nicht mit der Symmetrie verträglich und scheidet daher aus. Lediglich eine ferromagnetische Komponente in c -Richtung, also ein Aufrichten allein, wäre mit der Symmetrie verträglich. Diese wäre jedoch mit dem Auftreten neuer Reflexe, z.B. 202 und 220, verbunden, die nicht beobachtet wurden.

Aus einer Absoluteichung der Intensitäten der magnetischen Reflexe mit Hilfe von Kernreflexen konnte eine effektive magnetische Spinquantenzahl $S_{\text{eff}}=2,005$

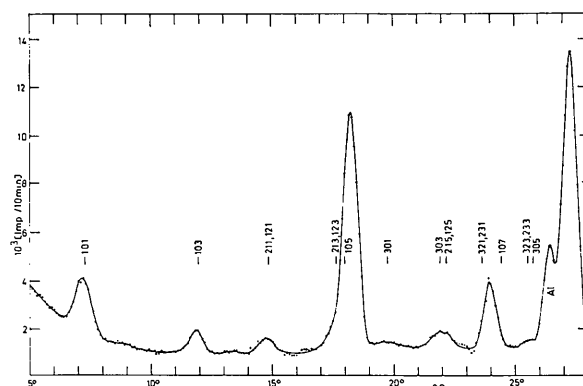


Fig. 2. Neutronenbeugungspulverdiagramm von FeTa_2O_6 bei $4,2^\circ\text{K}$.

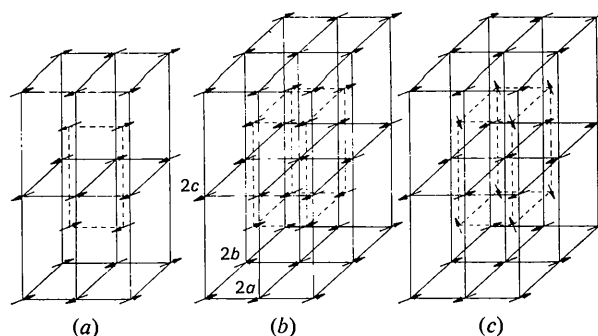


Fig. 3. Magnetische Struktur von FeTa_2O_6 . (a) Modell 1, aufgrund der Auslöschungsregeln. (b) Modell 2, mit der Raumgruppe C_a2/c . (c) Modell 3, mit der Raumgruppe $I_4'1/a$.

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete Intensitäten für Modell 3 mit $\varphi_a=45^\circ$ in der Zelle 2a, 2b, 2c

2θ	hkl	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
7,3	101	100,5	100
11,9	103	46,9	46
14,8	211, 121	33,8	34
17,6	213, 123	45,5	44
18,0	105		
19,7	301	7,8	5
21,9	303	23,2	29
22,2	215, 125		
25,5	323, 233	12,3	12
25,8	305		
23,6	321, 231	9,0	—
24,4	107	7,5	—

bestimmt werden. Da der Néelpunkt bei $T_N=14^\circ\text{K}$, bzw. 13°K liegt (Takano & Takada, 1970; Bernier, 1971), fanden die Messungen noch nicht im Bereich der magnetischen Sättigung statt. Es ergibt sich eine Korrektur für die Spinquantenzahl ($T/T_N=0,31$; $S=2$) (Smart, 1966). Die experimentelle Spinquantenzahl beträgt danach $S=2,04$. Aus Suszeptibilitätsmessungen liegen bislang die beiden Werte $S=2,00$ und $S=2,11$ vor (Takano & Takada, 1970; Bernier, 1971).

Diskussion

Das gefundene magnetische Strukturmodell 3 steht im Widerspruch zu zwei Modellen, die aufgrund von Mössbauermessungen vorgeschlagen wurden (Takano & Takada, 1970). Aus solchen Messungen wurde abgeleitet, einmal ein Modell vom MnF_2 -Typ mit einer magnetischen Zelle gleich der chemischen und einem Winkel der Spins zur c -Achse von $\varphi_c=20^\circ$. Zum anderen war ebenso möglich ein Modell mit verdoppelter c -Achse und mit einer 90° -Schraube in der ab -Ebene ähnlich der gefundenen, jedoch im Gegensatz zu dem aus der Neutronenbeugung erhaltenen Modell erstens mit einem Winkel von $\varphi_a=25^\circ$ bzw. $\varphi_a=65^\circ$ gegen die a -Achse und zweitens ohne Verdopplung der a - und b -Achse. Beide Modelle können das komplizierte Neutronenbeugungsdiagramm nicht deuten.

Die magnetische Struktur des FeTa_2O_6 kann mit den magnetischen Strukturen von Rutilen und inversen Trirutilen verglichen werden. Bei allen drei Strukturen ist die Schicht mit magnetischen Kationen die ab -Ebene. Im Rutil folgen magnetische Schichten in c -Richtung in der Folge Fe–Fe–Fe aufeinander, beim inversen Trirutil, z. B. Fe_2TeO_6 , in der Folge Te–Fe–Fe–Te–Fe–Fe–Te. Beim Trirutil sind die Fe-Schichten am weitesten voneinander getrennt: Fe–Ta–Ta–Fe–Ta–Ta–Fe. Ein Vergleich der magnetischen Austauschwechselwirkungen kann nur bezüglich derer innerhalb der Schichten erfolgen. Diese Schichten sind in sich ferromagnetisch beim FeF_2 sowie den Fe^{3+} -Rutilen ($\text{Fe}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$) (Astrov, Kryukova, Zorin, Makarov, Ozerov, Rozhdestvenskij, Smirnov, Turchaninov & Fadeeva, 1973) und FeOF (Chappert & Portier, 1966), beide mit der magnetischen Struktur des FeF_2 . Das

gilt auch für den inversen Fe^{3+} -Trirutil Fe_2TeO_6 (Kunmann *et al.*, 1968; Montmory, Belakhovsky, Chevalier & Newnham, 1968). Die Momente liegen immer parallel zur c -Achse. Dagegen sind die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn in der ab -Ebene beim ($\text{Fe}_{0,451}\text{Nb}_{0,55}\text{O}_2$) mit der B.E.Y.-Struktur negativ (Weitzel, 1972). Eine Bestimmung der Momentenrichtung war bei dieser Substanz schwierig, da ein Neutronenbeugungsdiagramm nur einen sehr stark verbreiterten Reflex $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ zeigte. Da dessen höhere Ordnung $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ nicht beobachtet wurde, sollten die Momente jedoch in der ab -Ebene liegen. Das Verhältnis der Intensitäten ist dann am günstigsten; es beträgt 15:6 gegenüber z. B. 9:8, wenn die Momente parallel zur c -Achse stehen. Von all diesen Schichtentypen unterscheidet sich der Aufbau einer magnetischen Schicht im FeTa_2O_6 , da hier sowohl positive als auch negative Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn einer ab -Ebene vorkommen.

Dagegen zeigt sich, dass die magnetische Struktur des FeTa_2O_6 Verwandtschaften zeigt mit den magnetischen Strukturen der Wolframite FeWO_4 (Ülkü, 1967), $(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{WO}_4$ (Weitzel, 1970a) und FeNbO_4 (Weitzel, 1970b), die untereinander trotz der verschiedenen Wertigkeiten des Fe-Ions gleich sind. Bezüglich der Kristallstruktur unterscheiden sich Rutil und Wolframit abgesehen von Verzerrungen nur durch die zur Hälfte andere Art der Auffüllung der Sauerstoffoktaederlücken mit Kationen. Sind a_w, b_w, c_w die Gitterkonstanten eines Wolframits, so sind die Sauerstofflagen in beiden Strukturen gleich, wenn man den Rutil so aufstellt, dass für seine Gitterkonstanten $a_r=a_w, b_r=c_w$ und $2c_r=b_w$ gilt. In der Wolframitstruktur liegen die Schichten mit magnetischen Kationen parallel zur $b_w c_w$ -Ebene und folgen in der a_w -Richtung z. B. im Wechsel Fe–W–Fe aufeinander. Die Rutilstruktur ist gekennzeichnet durch geradlinige Kationenketten, die in c_r -Richtung laufen und auf denen die Kationen im Abstand c_r aufeinander folgen. Dabei bilden sich Kationenschichten parallel zur $a_r b_r$ -Ebene in c_r -Richtung aus. Diese $a_r b_r$ -Kationenschichten sind auch im Wolframit vorhanden als $a_w c_w$ -Schichten, die in b_w -Richtung aufeinanderfolgen, bloss mit einer anderen Stapelfolge (Fig. 4). Diese Stapelfolge lautet beim Wolframit, FeWO_4 , $\text{Fe}(0,0)$, $\text{W}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{W}(\frac{1}{2}, 0)$, $\text{Fe}(0, \frac{1}{2})$, $\text{Fe}(0,0)$, dagegen beim Rutil AO_2 , $\text{A}(0,0)$, $\text{A}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{A}(0,0)$. Hat man durch den Columbit (Weitzel & Klein, 1973) die Möglichkeit, die magnetischen $b_w c_w$ -Schichten des Wolframits auseinanderzuziehen, so bietet der Trirutil die Möglichkeit, die magnetischen $a_w c_w$ -Schichten des Wolframits auseinanderzuziehen. Denn beim Trirutil FeTa_2O_6 sind die Kationen in der Folge $\text{Fe}(0,0)$, $\text{Ta}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{Ta}(0,0)$, $\text{Fe}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{Ta}(0,0)$, $\text{Ta}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $\text{Fe}(0,0)$ angeordnet, die Fe-Kationenschichten also stärker als beim Wolframit voneinander isoliert. Ein Vergleich der magnetischen Strukturen von FeWO_4 und FeTa_2O_6 zeigt, dass die magnetische $a_w c_w$ -Schicht des FeWO_4 identisch der magnetischen $a_r b_r$ -Schicht des Trirutils ist, nämlich

eine positive Wechselwirkung in c_w -Richtung und eine negative in a_w -Richtung aufweist. Wie beim Trirutil liegen auch beim Wolframit die Momente in der $a_w c_w$ -Ebene. Beim Wolframit konnte mit Einkristallmessungen ein Winkel der Spins von $\varphi_a = 25-29^\circ$ je nach Substanz bestimmt werden (Ülkü, 1967; Weitzel, 1970a). Insbesondere beim $(\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{WO}_4$ konnte der Quadrant festgelegt werden, in dem die Momente liegen. Bezogen auf eine Aufstellung mit $\beta < 90^\circ$ liegen die Momente im (x, \bar{z}) -Quadranten, d.h. etwa parallel zur Bindungsrichtung zum nächsten Sauerstoffion, das etwa in derselben $a_w c_w$ -Ebene liegt wie das Moment. Überträgt man dieses Ergebnis auf die Trirutilstruktur, so zeigt das Moment des Fe-Atoms in $(0, 0, 0)$ in Richtung zum Sauerstoffatom O(1) in $(0, 3, 0, 3, 0)$. Beim Wolframit liegen diese Bindungsrichtungen von $a_w c_w$ -Schicht zu $a_w c_w$ -Schicht alle parallel zueinander, so dass sich eine kollineare magnetische Struktur ergibt. Beim Trirutil dagegen wird diese Bindungsrichtung durch die 4_1 -Schraubenachse von Fe-zu Fe-Atom jeweils um 90° gedreht. Daraus resultiert die beobachtete orthogonale Struktur.

Der magnetische Strukturtyp des FeTa_2O_6 lässt sich mit dem der Verbindung CrCl_2 vergleichen. Die Struktur dieses rhombisch verzerrten Rutils ist identisch mit dem triklinen Modell 1, Fig. 3(a), dieser Arbeit (Cable, Wilkinson & Wollan, 1960). Da innerhalb der ab -Ebene die Momentrichtung vom Winkel $\varphi_a = 45^\circ$ abweicht, kommt das höhersymmetrische Modell 2 nicht infrage. Auch beim CrCl_2 liegen die Momente in Richtung der Cr-Cl-Bindung. Dasselbe magnetische Modell 1, jedoch mit der magnetischen Raumgruppe $P_2 2_1/c$, findet sich beim CuF_2 (Fischer, Schwarzenbach & Gamsjäger, 1972).

Herrn Professor H. Schröcke, München, danken wir vielmals für die Darstellung der Substanz. Weiter danken wir der Gesellschaft für Kernforschung, Abteilung RBT, Karlsruhe, für die Bereitstellung eines Strahlrohres am FR2 und eines Arbeitsplatzes, dem BMFT für finanzielle Unterstützung.

Literatur

ASTROV, D. N., KRYUKOVA, N. A., ZORIN, R. B., MAKAROV, V. A., OZEROV, R. P., ROZHDESTVENSKIJ, F. A., SMIRNOV, V. P., TURCHANINOV, A. M. & FADEVA, N. V. (1973). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 1017-1023.

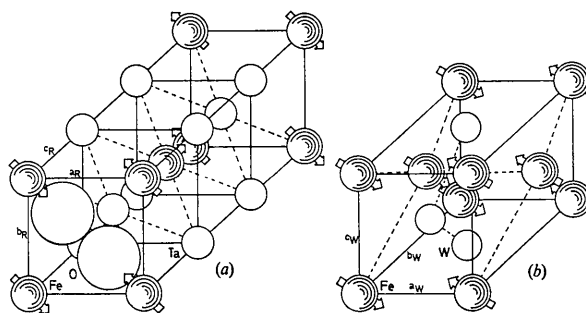


Fig. 4. Verwandtschaft zwischen den Kristall- und magnetischen Strukturen von (a) Trirutil ($\frac{1}{2}$ -Elementarzelle) und (b) Wolframit ($\frac{1}{2}$ -Elementarzelle).

- BERNIER, J. C. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **273**, 1166-1168.
- CABLE, J. W., WILKINSON, M. K. & WOLLAN, E. O. (1960). *Phys. Rev.* **118**, 950-955.
- CHAPPERT, J. & PORTIER, J. (1966). *Solid State Commun.* **4**, 395-398.
- FISCHER, P., SCHWARZENBACH, D. & GAMSJÄGER, H. (1972). Report AF-SSP-57, 9-13, Würenlingen, Schweiz.
- KLEIN, S. & WEITZEL, H. (1974). *J. Appl. Cryst.* Im Druck.
- KOPTSIK, V. A. (1966). *Schubnikow Gruppen*. Moskau: Izd. MGU (in Russisch).
- KUNNMANN, W., LA PLACA, S., CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M. & BANKS, E. (1968). *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1359-1364.
- MONTMORY, M. C., BELAKHOVSKY, M., CHEVALIER, R. & NEWNHAM, R. (1968). *Solid State Commun.* **6**, 317-321.
- MONTMORY, M. C. & NEWNHAM, R. (1968). *Solid State Commun.* **6**, 323-326.
- SCHRÖCKE, H. (1966). *Neues Jahrb. Miner. Abhand.* **106**, 1-54.
- SHACHAR, G., MAKOVSKY, J. & SHAKED, H. (1972). *Phys. Rev.* **B6**, 1968-1974.
- SMART, J. S. (1966). *Effective Field Theory of Magnetism*. Philadelphia: W. B. Saunders.
- TAKANO, M. & TAKADA, T. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 449-454.
- ÜLKÜ, D. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 192-219.
- WEITZEL, H. (1970a). *Z. Kristallogr.* **131**, 289-313.
- WEITZEL, H. (1970b). *Solid State Commun.* **8**, 2071-2072.
- WEITZEL, H. (1972). *Solid State Commun.* **11**, 313-317.
- WEITZEL, H. & KLEIN, S. (1973). *Solid State Commun.* **12**, 113-116.
- WEITZEL, H. & SCHRÖCKE, H. (1973). *Neues Jahrb. Miner. Abhand.* **119**, 285-309.
- WINTENBERGER, M., TRESSAUD, A. & MENIL, F. (1972). *Solid State Commun.* **10**, 739-744.