

Magnetische Struktur von Columbit, FeNb_2O_6

VON HANS WEITZEL

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Mit Neutronenbeugung wurden die Atomparameter von Columbit, FeNb_2O_6 und MnNb_2O_6 , verfeinert. Tieftemperaturmessungen an FeNb_2O_6 ergaben magnetische Reflexe hkl mit k 1/2zahlig. Aus den Reflexintensitäten ergab sich eine kollineare magnetische Struktur $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = \vec{S}_4$ für die 4 Atome der halben magnetischen Zelle. Die Momente liegen parallel zur x-Achse, $\varphi_a = 0^\circ$; das Moment beträgt $\mu = 3,84\mu_B$.

Beim MnNb_2O_6 sind bei 2,0°K Reflexe 010, 101 und 210 zusätzlich beobachtet worden. Hier kann auf Grund der beobachteten Intensitäten unterschieden werden zwischen einem kollinearen Modell G: $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4$ mit Komponenten G_x, G_z ($\varphi_a = 10^\circ$, $\varphi_c = 80^\circ$) und einem nicht-kollinearen Modell $C_x(\vec{S}_1 = \vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = -\vec{S}_4)$ mit G_y zugunsten des ersteren.

Abstract. The atom parameters of columbite, FeNb_2O_6 and MnNb_2O_6 , are refined by neutron diffraction. Low temperature measurements of FeNb_2O_6 provided magnetic reflections hkl with k half integer. From the intensities of the reflections a collinear magnetic structure $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = \vec{S}_4$ results for the 4 atoms of the half of the magnetic unit cell. The moments lie parallel to the x-axis, $\varphi_a = 0^\circ$. The moment is $\mu = 3.84\mu_B$.

For MnNb_2O_6 at 2.0°K reflections 010, 101, and 210 are observed additionally. From the observed intensities it is possible to distinguish a collinear model G: $\vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4$ with components G_x, G_z ($\varphi_a = 10^\circ$, $\varphi_c = 80^\circ$), and a non-collinear model $C_x(\vec{S}_1 = \vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = -\vec{S}_4)$ with G_y in favour of the first one.

1. Einleitung

Die Struktur des Columbit, FeNb_2O_6 , läßt sich beschreiben als stark deformierte hexagonal-dichteste Kugelpackung von Sauerstoffatomen mit Auffüllung der Hälfte ihrer Oktaederlücken mit Kationen; sie wurde von STURDIVANT 1930 bestimmt¹⁾. Danach sind aufgefüllte Oktaeder, die in ihren Ecken Sauerstoffatome haben, zu parallel laufenden Zick-Zack-Ketten miteinander verknüpft. In der gewählten²⁾ Aufstellung mit der Raumgruppe

¹⁾ H. J. STURDIVANT, Z. Kristallogr., Mineralog. u. Petrogr. **75**, 88 (1930).

²⁾ F. LAVES, G. BAYER u. A. PANAGOS, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **43**, 217 (1963) (S. 222, Fig. 2).

Pben laufen diese Oktaederketten entlang der c-Achse und in der b—c-Ebene. Die Kationen sind schichtweise getrennt mit einer Schichtfolge parallel zur b—c-Ebene Fe—Nb—Nb—Fe—Nb—Nb—Fe. Zu einer Elementarzelle gehören 4 Formeleinheiten. Gitterkonstanten von FeNb_2O_6 sind verschiedentlich³⁻⁹) gemessen worden; im weiteren werden die Gitterkonstanten von SCHRÖCKE⁷⁾ (S. 39) benutzt, da die benutzten Substanzen von SCHRÖCKE dargestellt worden waren⁷⁾ (S. 15):

$$a = 14,2630 \text{ \AA}; \quad b = 5,7318 \text{ \AA}; \quad c = 5,0378 \text{ \AA}.$$

Verwandt mit der Columbit-Struktur ist die Wolframitstruktur (P2/c) die nach LAVES u. a.²⁾ zur Grundstruktur $\alpha\text{-PbO}_2(\text{Pben})$ eine Spaltstruktur bildet, während die Columbitstruktur eine Überstruktur dazu darstellt. Von FeWO_4 ¹⁰⁾, MnWO_4 ¹¹⁾, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ ¹²⁾ und CoWO_4 , NiWO_4 , CuWO_4 und FeNbO_4 ¹³⁾ sind mit Neutronenbeugung die magnetischen Strukturen bestimmt worden. Um das magnetische Verhalten der Kationen besser kennenzulernen, sind diese Untersuchungen in dieser Arbeit auf Columbite ausgedehnt worden. Hier liegen Mn- bzw. Fe-Schichten zwischen zwei Nb-Schichten, während bei Wolframiten Zweige $\text{Fe}(\text{Mn})\text{—O—W—O—Fe}(\text{Mn})$ existieren¹²⁾. Darüber hinaus sind noch Neutronenbeugungsuntersuchungen an Verbindungen Fe_2TeO_6 , Cr_2TeO_6 und Cr_2WO_6 , mit der dem Columbit verwandten Trirutilstruktur¹⁴⁾¹⁵⁾ bekannt, sowie von Oxiden vom Al_2O_3 -Typ, $\text{Fe}(\text{Mn})_4\text{Nb}(\text{Ta})_2\text{O}_9$ ¹⁶⁾.

³⁾ K. BRANDT, Ark. Kem. Mineralog. Geol., Ser. A **17**, 1 (1943).

⁴⁾ H. J. GOLDSCHMIDT, Metallurgia [Manchester] **62**, 211, 241 (1960).

⁵⁾ H. SCHRÖCKE, Beitr. Mineralog. Petrogr. **8**, 92 (1961).

⁶⁾ J. MOREAU u. G. TRAMASURE, Ann. Soc. géol. Belgique [Liège] **88**, Bull. Nr. 6, B 301 (1965).

⁷⁾ H. SCHRÖCKE, N. Jahrb. Mineralog. Abh. **106**, 1 (1966).

⁸⁾ M. EIBSCHÜTZ, U. GANIEL u. S. SHTRIKMAN, Physic. Rev. **156**, 259 (1967).

⁹⁾ A. I. KOMKOV u. M. P. BELOPOL'SKII, Zap. vses. mineralog. Obšč. **97**, 495 (1968).

¹⁰⁾ D. ÜLKÜ, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **124**, 192 (1967).

¹¹⁾ H. DACHS, E. STOLL u. H. WEITZEL, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **125**, 120 (1967).

¹²⁾ H. WEITZEL, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **131**, 289 (1970).

¹³⁾ H. WEITZEL, Solid State Commun. **8** (1970), im Druck.

¹⁴⁾ W. KUNNMANN, S. LA PLACA, L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS u. E. BANKS, J. Physics Chem. Solids **29**, 1359 (1968).

¹⁵⁾ M. C. MONTMORY, M. BELAKHOVSKY, R. CHEVALIER u. R. NEWNHAM, Solid State Commun. **6**, 317 (1968); M. C. MONTMORY u. R. NEWNHAM, Solid State Commun. **6**, 323 (1968).

¹⁶⁾ E. F. BERTAUT, L. CORLISS, F. FORRAT, R. ALEONARD u. R. PAUTHENET, J. Physics chem. Solids **21**, 234 (1961).

2. Strukturverfeinerung

Neutronenbeugungsdiagramme von Raumtemperaturmessungen (Abb.1) wurden ausgewertet mit einem „Least-squares“-Programm¹⁷⁾, das die Eingabe von Intensitäten von Reflexgruppen zuließ, die sich überlagernde Reflexe bilden. Gerechnet wurde mit einem allgemeinen Temperaturfaktor $B = 0,5$ und den Streuamplituden $b_{\text{Fe}} = 0,95 \text{ cm}^{-12}$, $b_{\text{Nb}} = 0,69 \text{ cm}^{-12}$ und $b_{\text{O}} = 0,577 \text{ cm}^{-12}$. Mit den Atomparametern von STURDIVANT wurde ein R-Faktor $R = \sum |s \cdot I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}| / \sum |s \cdot I_{\text{beob.}}| = 16,6\%$ erzielt. Die Verfeinerung mit 59 Reflexen (bis $2\theta = 48^\circ$) erbrachte einen R-Faktor $R = 5,3\%$ mit den neuen Parametern der Tab.1. Die Parameter haben sich nur geringfügig geändert; die größte Änderung liegt bei 0,02 (x_{O_2}).

Tabelle 1
Atomparameter von FeNb_2O_6 (Pbcn)

	Fe	Nb	O ₁	O ₂	O ₃
x	0,0	0,1563	0,0911	0,0701	0,2596
y	0,1456	0,3311	0,4008	0,1111	0,0969
z	0,25	0,7686	0,4180	0,9168	0,5750

3. Magnetische Struktur

Ein Neutronenbeugungsdiagramm bei $4,2^\circ\text{K}$ (Abb.1) zeigte zusätzlich zu den Kernreflexen Reflexe mit h, l ganzzahlig und k $1/2$ -zahlig, und zwar ohne weitere Auslöschungen. Weitere zusätzliche Reflexe wie auch zusätzliche Beiträge zu Kernreflexen wurden nicht gefunden. Die magnetische Zelle geht demnach aus der chemischen Zelle durch Verdopplung der b -Achse hervor und enthält 8 Eisenatome, von denen die vier Spins der zweiten chemischen Zelle antiparallel zur ersten stehen. In dieser Zelle lauten die Koordinaten: $\vec{S}_1 (0; 0,15; 1/4)$, $\vec{S}_2 (0; 0,85; 3/4)$, $\vec{S}_3 (1/2; 0,35; 3/4)$ und $\vec{S}_4 (1/2; 0,65; 1/4)$. Der magnetische Strukturfaktor lautet für $k = 1/2$ und $y = 0,3544$:

$$|F_{\text{M}}(hkl)|^2 = \sum_{i=1}^4 \vec{q}_i^2 + 2 \left[\frac{\pm}{\mp} \sin 2\pi y (\vec{q}_1 \vec{q}_3 + \vec{q}_2 \vec{q}_4) \pm \cos 2\pi y (\vec{q}_1 \vec{q}_2 - \vec{q}_3 \vec{q}_4) \right]$$

$$h = 0, 2 \dots, l = \begin{matrix} 0, 2 \dots \\ 1, 3 \dots \end{matrix}$$

für

$$h = 1, 3 \dots, l = \begin{matrix} 0, 2 \dots \\ 1, 3 \dots \end{matrix}$$

Dabei sind \vec{q}_i die Projektionsvektoren der Spins \vec{S}_i auf die jeweils reflektierende Netzebene hkl . Für kollineare Strukturen kann man die Skalarprodukte der \vec{q}_i als Faktoren abspalten und dann über gleichzeitig reflektierende Netzebenen mitteln zu $|F_{\text{M}}|^2 = |F_{\text{q}}|^2 \cdot \langle q^2 \rangle$.

¹⁷⁾ unveröffentlicht.

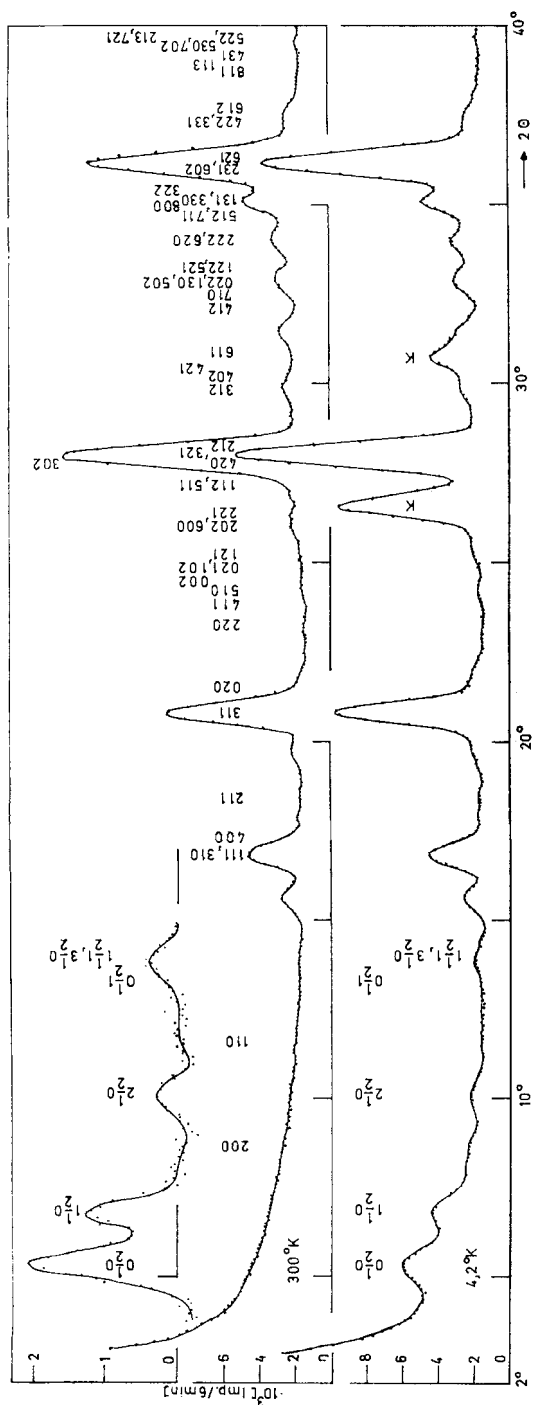


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramme von FeNb_2O_6 bei 300°K und 4.2°K sowie Differenzdiagramm $300^\circ\text{K} - 4.2^\circ\text{K}$; 43 min-Kollimator zwischen Probe und Zählrohr

Für die Intensität der Reflexe gilt:

$$I_{\text{ber.}} = |F_q(hkl)|^2 \cdot \langle q_{hkl}^2 \rangle \frac{1}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta} f^2 j(hkl) c S^2 (0,54 \cdot 10^{-12})^2;$$

f = Atomformfaktor für 3d-Elektronen¹⁸⁾, $\frac{1}{\sin 2\theta \cdot \sin \theta}$ = LORENTZ-Faktor, j = Flächenhäufigkeit, c = Eichkonstante, ermittelt aus Kernreflexen, und S = Spinquantenzahl.

Es gibt 4 mögliche kollineare Modelle:

$$\alpha: \vec{S}_1 = \vec{S}_2 = \vec{S}_3 = \vec{S}_4$$

$$\beta: \vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = \vec{S}_4$$

$$\beta': \vec{S}_1 = \vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4$$

$$\gamma: \vec{S}_1 = \vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = -\vec{S}_4.$$

Hierfür sind die Strukturfaktoren, bezogen auf die 4 Momente der chemischen Zelle, in Tab. 2 angegeben. Nur bei Modell β geben die Strukturfaktoren qualitativ die gemessenen Intensitäten wieder. Für Modell β ergab sich

Tabelle 2

Magnetische Strukturfaktoren $|F_q|^2$ für Modelle α , β , β' und γ und Intensitäten für Modell β_x

h k l	α	β	β'	γ	$I_{\text{ber.}}$ (β ; $\varphi_a = 0^\circ$)	$I_{\text{beo.}}$
0 1/2 0	7,17	6,44	1,56	0,83	230,2	263,9
1 1/2 0	0,83	6,44	1,56	7,17	170,0	144,7
2 1/2 0	7,17	6,44	1,56	0,83	38,1	38,1
0 1/2 1	0,83	1,56	6,44	7,17	16,1	2,9
1 1/2 1	7,17	1,56	6,44	0,83	} 34,4	38,5
3 1/2 0	0,83	6,44	1,56	7,17		

für die Orientierung der Momente zu den Kristallachsen die beste Übereinstimmung für Momente in x-Richtung: $\varphi_a = 0^\circ$ (Tab. 2 und Abb. 2). Der R-Faktor beträgt $R = \Sigma |I_{\text{beo.}} - s \cdot I_{\text{ber.}}| / \Sigma I_{\text{beo.}} = 15,6\%$. Für geringe Verdrehungen des Momentes (etwa 5°) in irgendeine Richtung nahm er bereits zu.

Mit Hilfe einer Kernreflexeichung konnte das magnetische Moment bestimmt werden. Es beträgt $\mu = 2 S \mu_B = 3,87 \mu_B$. Hieraus lassen sich keine Schlüsse ziehen, so lange der NÉEL-Punkt noch nicht genauer bekannt ist als $T_N < 25^\circ \text{K}^8$).

Insbesondere das Verhältnis von $I(01/20)$ zu $I(11/20)$ hat sich im kollinearen Modell nicht günstig ergeben. Man kann hier eine Verbesserung erreichen, wenn man eine zusätzliche z-Komponente entsprechend Modell α

¹⁸⁾ R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 27 (1961).

annimmt unter der Berücksichtigung, daß nun die beiden Untergitter, β_x und α_z , miteinander interferieren. Je nach Winkel φ_a stimmt nun entweder das Verhältnis der ersten beiden Reflexe ($\varphi_a = 33^\circ$) zueinander oder aller

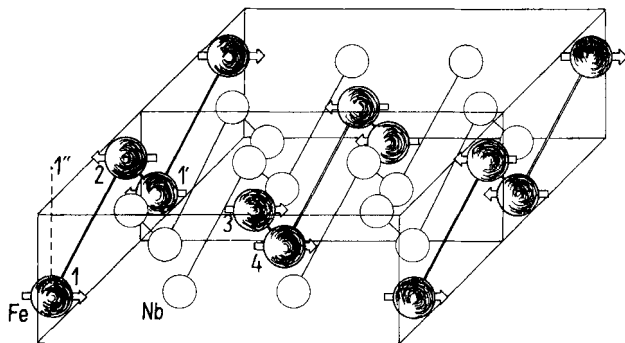


Abb. 2. Magnetische Struktur von FeNb_2O_6 (ohne Sauerstoffionen)

zueinander bis auf einen zu starken Reflex 01/20 ($\varphi_a = 19^\circ$). Die R-Faktoren werden je nach Skalierungsfaktor $R = 12\text{--}14\%$, das Moment $\mu = 3,84 \mu_B$. Andere Kombinationen, etwa α_x mit γ_z , ergeben deutlich schlechtere Resultate ($R > 30\%$).

Da die Messungen die magnetische Struktur nicht eindeutig ergaben, sollen Symmetrieüberlegungen weiterhelfen. Die Modelle β und β' haben dieselben Symmetrien, ebenso die Modelle α und γ . Das kollineare Modell β_x hat an Symmetrieelementen $2'_y$, $(2_{1x}, 2'_{1x})$ und $(2'_{1z}, 2_{1z})$, wobei Achsen und Antiachsen aufeinanderstoßen. Eine zusätzliche y-Komponente müßte nach Modell β oder β' geordnet sein, um wenigstens die Symmetrien $(2_{1z}, 2'_{1z})$ oder $(2_{1x}, 2'_{1x})$ erhalten zu lassen. Eine zusätzliche Komponente β_z oder β'_z ergäbe keine Symmetrierniedrigung. Das beschriebene nicht-kollineare Modell β_x mit α_z hätte als einzige Symmetrie $2'_y$. Es soll daher ausgeschlossen werden. Die magnetischen Atome liegen auf Antiachsen $2'_y$ mit senkrechtem Spin dazu. Bezüglich der SCHUBNIKOW-Gruppen¹⁹⁾ für Schwarz-Weiß-Objekte ist solch ein Objekt grau. Will man trotzdem eine Schwarz-Weiß-Gruppe angeben, wäre $P_6 2_1 2'_1$ eindeutig.

4. Strukturverfeinerung und magnetische Struktur von MnNb_2O_6

Die Gitterkonstanten lauten⁷⁾ (S. 39):

$$a = 14,4204 \text{ \AA}; b = 5,7566 \text{ \AA}; c = 5,0784 \text{ \AA}.$$

Hier lautete der R-Faktor mit $b_{\text{Mn}} = -0,36 \text{ cm}^{-12}$ für die Ausgangsparameter von STURDIVANT $R = 21,7\%$. Die neuen Parameter ($B = 0,69$) mit 99 Reflexen (bis $2\theta = 49^\circ$) sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Verfeinerung erbrachte einen R-Faktor $R = 3,8\%$.

¹⁹⁾ N. V. BELOV, N. N. NERONOVA u. T. S. SMIRNOVA, Soviet Physics Crystallogr. **2**, 311 (1957).

Tabelle 3
Atomparameter von MnNb_2O_6 (Pbcn)

	Mn	Nb	O ₁	O ₂	O ₃
x	0,0	0,1602	0,0975	0,0875	0,2464
y	0,2011	0,3158	0,3975	0,1229	0,1203
z	0,25	0,7480	0,4241	0,8916	0,5973

Ein Beugungsdiagramm bei 4,2°K unterschied sich nicht von Raumtemperaturmessungen; erst bei 2,0°K sind magnetische Reflexe (Abb.3) vorhanden. Die Intensität dieser Reflexe konnte nicht genau ermittelt werden, da die Temperatur beim Abpumpen des

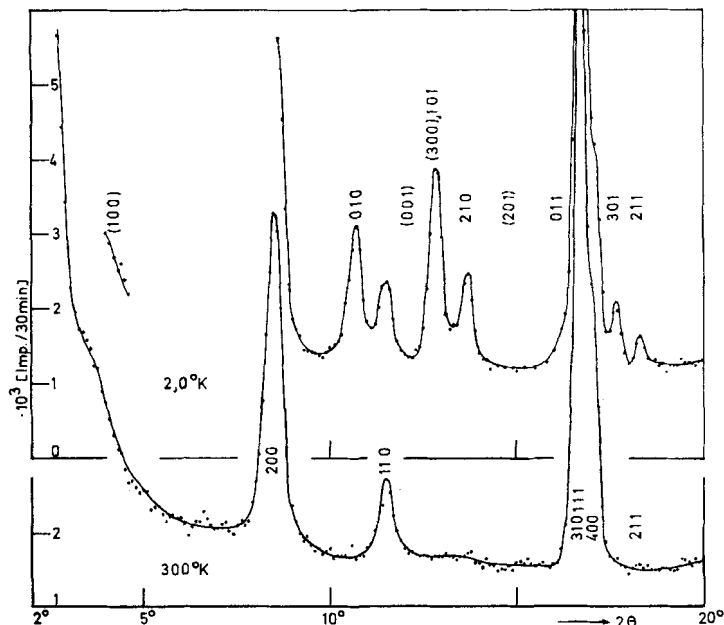


Abb.3. Neutronenbeugungsdiagramme von MnNb_2O_6 bei 300°K und 2,0°K; 8 min-Kollimator zwischen Probe und Zählrohr

Heliums nicht geregelt werden konnte und da die Messungen wohl nur etwas unterhalb des NÉEL-Punktes stattfanden, wo die Intensität noch stark von der Temperatur abhängt. Die gefundenen Reflexe ließen sich alle ganzzahlig in der chemischen Zelle indizieren; Beiträge zu Kernreflexen wurden nicht beobachtet. Es sind 4 verschiedene kollineare Modelle möglich (mit den Bedingungen für das Erscheinen der Reflexe):

$$\text{G: } \vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = \vec{S}_3 = -\vec{S}_4 \quad (h+k = 2n+1; \quad h0l: l = 2n+1)$$

$$\text{C: } \vec{S}_1 = \vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = -\vec{S}_4 \quad (h+k = 2n+1; \quad h0l: l = 2n)$$

$$\text{A: } \vec{S}_1 = -\vec{S}_2 = -\vec{S}_3 = \vec{S}_4 \quad (h+k = 2n; \quad h0l = 2n+1)$$

$$\text{F: } \vec{S}_1 = \vec{S}_2 = \vec{S}_3 = \vec{S}_4 \quad (h+k = 2n; \quad h0l: l = 2n).$$

Da die Reflexe 010, 101 (oder 300, fallen zusammen) und 210 als sehr stark beobachtet wurden, 200, 110 und 001 aber nicht beobachtet wurden, entfallen die beiden letzten Modelle. Für das Modell G müssen 010, 101, 210, 011, usw. erscheinen. Es ergab sich befriedigende Übereinstimmung für $\varphi_a = 0^\circ$, etwas bessere für $\varphi_a = 10^\circ$ und $\varphi_c = 80^\circ$.

Beim Modell C müssen Reflexe 100, 010, 300, 210, 011 usw. erscheinen. Der Reflex 100 müßte sehr stark sein, er kann nur bei C_x fehlen, wenn also $\varphi_a = 0^\circ$ ist. Er ist nicht beobachtet worden; daraus folgt, daß auch 300 fehlt, also 101 beobachtet wurde. Ein reines Modell C_x kommt deswegen nicht in Frage, wohl aber ein nicht-kollineares Modell C_x mit G zusammen. Zwischen obigem kollinearen Modell G_x mit $G_z(\varphi_a = 10^\circ, \varphi_c = 80^\circ)$ und diesem nicht-kollinearen Modell C_x mit G_y kann auf Grund der beobachteten Intensitäten zugunsten des ersteren unterschieden werden. Die Momente ergeben sich je nach Modell zu $\mu = 3,8 - 4,3 \mu_B$ statt $5,0 \mu_B$, woraus aber keine Schlüsse gezogen werden dürfen, da der NÉEL-Punkt nicht bekannt ist.

Bezüglich der Symmetrien, die in der magnetischen Struktur erhalten geblieben sind, ergibt sich: Modell $G_x(\varphi_a = 0^\circ)$: $2'_{1x}, 2'_{1y}, 2'_{1z}, b', c, n, \bar{1}'$ (SCHUBNIKOW-Gruppe $Pb'cn$); Modell G_x, G_z : $2'_{1y}, c, \bar{1}'(P2'/c)$; Modell C_x, G_y : $2'_{1x}, c', n(P2'_1c'n)$. In diesem Fall sprechen Symmetrieüberlegungen gegen das zweite Modell. Mit der Symmetrie der Modelle wären folgende Komponenten verträglich, die nicht gefunden wurden: Zu G_x eine Komponente A_z , zu G_x, G_z keine weitere, zu C_x, G_y noch eine F_z -Komponente.

5. Diskussion

Die gefundenen magnetischen Strukturen für $FeNb_2O_6$ und $MnNb_2O_6$ sind verschieden. Einkristalluntersuchungen werden zur Zeit durchgeführt, um die offenen Fragen zu klären. Es zeigt sich aber jetzt schon: Beim $FeNb_2O_6$ sind beim reinen Modell β (Abb. 2) die Austauschintegrale I_{12} (zwischen \vec{S}_1 und \vec{S}_2), $I_{11'}$ (zwischen \vec{S}_1 und $\vec{S}_{1'}$, in der nächsten Fe-Kette in y-Richtung) < 0 , die Austauschintegrale $I_{11''}$ (zwischen \vec{S}_1 und $\vec{S}_{1''}$, in derselben Fe-Kette in z-Richtung), $I_{21'} (= I_{34}) > 0$. Austauschintegrale zwischen den Fe-Schichten gehen nicht in die Energiebilanz ein (eine mögliche Komponente α_z bedeutete zwei positive Austauschintegrale I_{13} und I_{24}). Beim $MnNb_2O_6$ sind für das kollineare Modell G die Austauschintegrale $I_{12}, I_{21'} < 0$; $I_{11'}, I_{11''} > 0$. Zwischen den Schichten sind $I_{14} (= I_{23}) < 0$; $I_{13} (= I_{24}) > 0$. Eine C-Komponente im nicht-kollinearen Modell ergäbe innerhalb der Schichten positive und zwischen den Schichten negative Austauschintegrale.

Ein Vergleich mit den magnetischen Strukturen von $MnWO_4$ und $FeWO_4$ bezüglich der Austauschwechselwirkungen läßt sich nur innerhalb der Schichten durchführen. Die Integrale I_{12} und $I_{21'}$ waren beim $FeWO_4$ beide positiv, beim $MnWO_4$ sowohl positiv als auch negativ¹²⁾²⁰⁾; beim $FeNb_2O_6$ sind $I_{12} < 0$ und $I_{21'} > 0$, beim $MnNb_2O_6$ beide negativ. Das Inte-

²⁰⁾ H. DACHS, Solid State Commun. **7**, 1015 (1969).

gral $I_{11'}$ ist positiv beim FeWO_4 und MnNb_2O_6 , negativ dagegen beim MnWO_4 und FeNb_2O_6 ; $I_{11''}$ ist außer beim MnWO_4 positiv. MnNb_2O_6 und MnWO_4 haben demnach überhaupt kein Austauschintegral mit demselben Vorzeichen.

Herrn Prof. WÖLFEL möchte ich für seine Unterstützung danken, Herrn Prof. SCHRÖCKE, München, vielmals für die Substanzen und anregenden Diskussionen. Weiter möchte ich danken der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, für einen Arbeitsplatz am Reaktor FR2 und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft für Sachmittel.

Darmstadt, E.-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Lehrstuhl für Strukturforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1970.

Anschr. d. Verf.: Dr. H. WEITZEL

75 Karlsruhe, Schneidemühler Str. 35d