

Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberits FeWO_4

Von DINÇER ÜLKÜ

Universitätsinstitut für Kristallographie und Mineralogie, München

(Eingegangen am 10. August 1965)

Abstract

The structure parameters of ferberite FeWO_4 were determined from x-ray and neutron-diffraction measurements. The least-squares refinement method was used to refine the parameters obtained from a three-dimensional difference Fourier synthesis. The metal ions (Fe^{2+} and W^{6+}) occupy one half of the octahedral holes in a slightly deformed hexagonal closest-packed lattice of oxygen atoms. This structure is identical to the structure of NiWO_4 other than for small parameter variations.

It was shown by the neutron-diffraction measurements at liquid helium temperature (4.2°K) that the ferromagnetically planes (100) were antiferromagnetically ordered parallel along the x axis. All of the moments lie parallel in the plane (010). They build an angle of 29° with the x axis and are not perpendicular to any of the octahedral faces. The magnitude of the moment ($2.19 \mu_B$) for a Fe^{2+} ion corresponds approximately to the four unpaired electrons of the Fe^{2+} ions when one considers only the spin components. The antiferromagnetic transition temperature was found to be 66°K for ferberite.

Auszug

Die Strukturparameter des Ferberits (FeWO_4) wurden aus den Intensitätsmessungen mit Neutronen- und Röntgenstrahlen bestimmt. Die durch dreidimensionale Differenz-Fouriersynthese erhaltenen Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Metallionen (Fe^{2+} und W^{6+}) besetzen die Hälfte der Oktaederlücken einer leicht deformierten hexagonal dichten Sauerstoffpackung. Die Struktur ist (abgesehen von kleinen Parameteränderungen) identisch mit der des NiWO_4 .

Die Neutronenmessungen bei He-Temperatur ($4,2^\circ\text{K}$) zeigten, daß die in sich ferromagnetisch gekoppelten Ebenen parallel (100) entlang der X -Achse antiferromagnetisch geordnet sind. Alle Momente liegen in den Ebenen parallel (010). Sie schließen mit der X -Achse einen Winkel von 29° ein und stehen zu keiner der Oktaederflächen senkrecht. Die Größe des Momente ($2.19 \mu_B$) für

ein Fe^{2+} -Ion entspricht etwa (wenn man nur den Spinbeitrag betrachtet) der der vier unpaarigen Elektronen des Fe^{2+} -Ions. Als antiferromagnetische Umwandlungstemperatur wurde für Ferberit 66°K gemessen.

Einleitung

In dieser Arbeit sollte mit Hilfe von Neutronenbeugung an Einkristallen die Anordnung der magnetischen Momente der Fe^{2+} -Ionen in Ferberit, FeWO_4 , bei entsprechend tiefen Temperaturen untersucht werden. Für diesen Zweck war die genaue Kenntnis der Strukturparameter notwendig. Vom Ferberit, dem die Strukturgleichheit mit MgWO_4 und NiWO_4 zugeschrieben wird, liegt bis jetzt keine Parameterbestimmung vor. Aus diesem Grunde wurden im ersten Teil der Arbeit neben Untersuchungen mit Röntgenstrahlen auch Neutronenuntersuchungen an Ferberit-Einkristallen durchgeführt, besonders um die Sauerstoffparameter genau zu bestimmen.

Eine Untersuchung der magnetischen Struktur von FeWO_4 erschien aus folgenden Gründen lohnend:

Die Konzentration der magnetischen Ionen Fe^{2+} im Gitter ist gering. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den Eisenionen kommt teilweise durch Vermittlung von zwei zwischenliegenden unmagnetischen Sauerstoffionen zustande.

Die Symmetrie von Ferberit ist niedrig, $2/m-C_{2h}$. Nur von wenigen Substanzen niederer Symmetrie liegen Untersuchungen über magnetische Ordnungen vor.

Das Fe^{2+} -Ion zeigt in oktaedrischer Umgebung, z. B. in FeO^1 , im kubischen Kristallfeld eine starke Anisotropie, welche unterhalb der Néel-Temperatur zu einer Deformation des Gitters führen kann. Die Anisotropie bleibt oft in Kristallen mit annähernd kubischer Symmetrie erhalten. Das Fe^{2+} -Ion hat in der FeWO_4 -Struktur eine leicht deformierte oktaedrische Umgebung von O^{2-} -Ionen, die Symmetrie weicht aber stark von der kubischen ab.

In der ersten röntgenographischen Strukturuntersuchung des isomorphen MgWO_4 wurden von BROCH² nur die beiden Schweratomparameter y_{Mg} und y_{W} aus Pulverdiagrammen bestimmt. Von KEELING³ liegt auch eine Strukturbestimmung des ebenfalls isomorphen NiWO_4 vor, bei der aus wenigen röntgenographischen Daten zweidimensionale

¹ W. L. ROTHE, Magnetic structures of MnO , FeO , CoO , and NiO . Physic. Rev. **110** (1958) 1333–1341; Physic. Rev. **111** (1958) 772–781.

² E. K. BROCH, Skrifter Oslo I. Mat. Nat. Klasse 8 (1929), (61 Seiten).

³ R. O. KEELING, JR., The structure of NiWO_4 . Acta Crystallogr. **10** (1957) 209–213.

Differenz-Fouriersynthesen gerechnet wurden, um Sauerstoffparameter zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurden aus möglichst vielen Röntgenintensitätsmessungen dreidimensionale Differenz-Fouriersynthesen gerechnet und daraus die Sauerstofflagen im Ferberit bestimmt. Alle Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.

Wegen des ungünstigen Verhältnisse der Streuamplituden von Schwer- und Leichtatomen ist es im allgemeinen schwierig, mit Röntgenstrahlen Leichtatomkoordinaten in Anwesenheit von Schweratomen sauber zu bestimmen. Dagegen sind die Neutronenstreuamplituden dieser Elemente von vergleichbarer Größe. Daher wurden an FeWO_4 -Einkristallen mit einem Doppelkristallspektrometer⁴ am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München die Neutronenintensitäten der Zonen [001] und [010] gemessen. Wegen der relativ geringen Zahl von Neutronendaten wurden aus Neutronenmessungen keine dreidimensionale Fouriersynthesen gerechnet, sondern die aus den Röntgendiffraktionsdaten erhaltenen Parameter verfeinert.

Für die Tieftemperaturuntersuchungen zur Ermittlung der magnetischen Struktur wurde ein Helium-Kryostat⁵ benutzt. Unterhalb von 66°K stellte sich eine Ordnung der magnetischen Momente des Fe^{2+} -Ions ein. Mit Neutronen der Wellenlänge 1,08 Å wurden Intensitäten der magnetischen Linien aus den zwei Zonen [001] und [010] gemessen. Aus Winkelabhängigkeit und Intensität der magnetischen Reflexe konnte das Schema der magnetischen Ordnung und die Stärke des Moments für ein Eisenion bestimmt werden. Die experimentell gefundene magnetische Struktur wurde mit der Theorie von BERTAUT⁶ verglichen.

Röntgenuntersuchungen Untersuchungsmaterial

Von einer Ferberit-Stufe aus Tirpersdorf bei Ölsnitz (Vogtland) wurden für die Röntgenaufnahmen Spaltplättchen benutzt und für die Neutronenuntersuchungen zylindrische Kristalle geschliffen. Da die Kristalle in tafeliger Form in einem Quarzgang gebildet waren, war es nicht leicht, einen geeigneten Kristall zu finden. Selbst die

⁴ G. LUTZ, Strukturuntersuchung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit Neutronenbeugung. Z. Kristallogr. **114** (1960) 232–244.

⁵ E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER and M. K. WILKINSON, Neutron diffraction study of the magnetic properties of MnBr_2 . Physic. Rev. **110** (1958) 638–646.

⁶ E. F. BERTAUT, Spin configurations of ionic structures. Rado and Suhl, Magnetism, Volume III, Academic Press, New York, London, 1963, 150–160.

Spaltstückchen parallel (010), der besten Spaltfläche des Ferberits, mit vollkommen blanken Flächen zeigten auf den Buerger-Aufnahmen oft Aufspaltungen, immer wieder nur in der X^* -Richtung, nicht als Folge der Zwillingsbildung sondern der Mosaikstruktur. Eine Zwillingsbildung würde eine vom Zentrum zum Rand hin zunehmende Aufspaltung der einzelnen Reflexe verursachen. Hier blieb aber die Aufspaltung konstant. Eine eventuelle Dejustierung der Kamera konnte auch ausgeschlossen werden, da beim Umkippen des Kristalls um die Primärstrahlrichtung um 90° auch die Aufspalttrichtung der Reflexe sich um 90° drehte. Eine chemische Analyse ergab 20,96 Gew.% FeO und 1,27 Gew.% MnO. Wegen des geringen Mn²⁺-Gehalts relativ zu Fe²⁺ wurden später bei der Strukturamplitudengleichung nur die Atomformfaktoren von Eisen berücksichtigt. Parallel (010) und (001) durchgeführte Mikrosondenuntersuchungen zeigten Verteilungsverschiebungen von Wolfram, Eisen und Mangan bis zu 4%.

Gitterkonstanten und Zellinhalt

Die Gitterkonstanten wurden aus einseitig entwickelten Guinier-Aufnahmen mit $\text{Cu}K\alpha_1$ ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) ermittelt:

$$\begin{aligned} a &= 4,730 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 5,703 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 4,952 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ \beta &= 90^\circ. \end{aligned}$$

Als Eichsubstanz wurde metallisches Silicium verwendet. Es konnte keine wesentliche Abweichung des monoklinen Winkels β von 90° beobachtet werden. Zum Vergleich wurden unter denselben Bedingungen Guinier-Aufnahmen von Hübnerit, MnWO_4 , hergestellt, der einen von 90° verschiedenen β -Winkel besitzt ($\beta = 89^\circ 07'$). Dementsprechend zeigten die Hübneritlinien Aufspaltungen, während beim Ferberitdiagramm nur eine geringe Linienverbreiterung beobachtet wurde (Fig. 1).

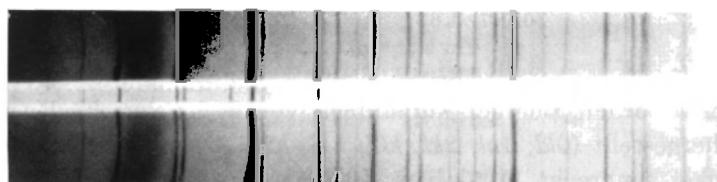


Fig. 1. Guinier-Durchstrahl-Aufnahme von Ferberit mit $\text{Cu}K\alpha_1$ -Strahlung und Al-Folie

Von der Linienverbreiterung ausgehend wurde die Abweichung des β -Winkels von 90° abgeschätzt. Für die 45° -Subtraktionsstellung mit $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1,54051$) wurde die Breite der Linie (202) gerechnet. (Diese Linie wurde gewählt, weil sie parallel der Flächendiagonale der B -Ebene läuft und gegen eine Abweichung des β -Winkels von 90° empfindlich ist.) In erster Näherung gilt für die Halbwertsbreite einer Linie⁷:

$$L = L_D + L_\lambda + L_\tau + L_M + L_P$$

(L_D die Linienverbreitung durch die Dicke D des Präparats; L_λ chromatischer Dispersionsbeitrag; L_τ wegen der Monochromatorgenauigkeit verursachte Linienverbreiterung; L_M und L_P Teilchengrößenbeiträge des Monochromators bzw. des Präparats).

Wenn man berücksichtigt, daß die Dicke des Präparats $D = 0,1$ mm und die Teilchengröße $G = 10^{-2}$ mm betrug, so erhält man für $\theta_{202} = 26^\circ 45'$ eine Linienbreite von 0,15 mm, welche von den benachbarten Linien (130) und (013) bestätigt wurde. Beobachtet wurde für die (202) eine Halbwertsbreite von 0,3 mm. Die Beugungswinkel von (202) und $(\bar{2}02)$ unterscheiden sich um $1'30''$. Das entspricht einer Abweichung des β -Winkels von 90° um $5'$. In Tab. 1 sind die berechneten θ_b (für $a = 4,71$, $b = 5,69$, $c = 4,95$ aus dem Strukturbericht) und die eigenen θ -Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

hkl	θ_{beob}	θ_{ber}												
010	7,75°	7,76°	121	29,60°	29,64°	222	31,55°	31,75°	024	42,90°	42,77°	511	57,57°	57,53°
100	9,45	9,42	112	22,19	22,13	311	32,02	32,14	313	43,42	43,66	520	59,17	59,45
011	11,87	11,90	211	22,66	22,75	132	32,43	32,49	051	43,87	43,98	343	60,06	60,14
110	12,20	12,25	030	23,92	23,96	023	32,61	32,66	204	44,55	44,68	502	60,67	61,04
111	15,20	15,26	022	24,32	24,35	041	34,23	34,28	151	45,25	45,51	253	61,80	62,25
020	15,68	15,71	220	25,03	25,13	302	35,44	35,53	402	46,05	46,43	244	62,55	62,57
002	18,12	18,13	130	25,99	25,97	213	35,75	35,80	340	46,90	46,94	433	63,80	64,20
021	18,17	18,22	122	26,30	26,35	141	35,82	35,91	047	47,87	48,00	404	64,10	64,56
120	18,40	18,43	222	26,75	26,83	004	38,44	38,51	134	49,42	49,55			
200	15,90	15,98	221	26,89	26,99	210	39,27	39,26	147	51,20	51,21			
012	15,82	15,84	013	29,05	29,08	241	40,40	40,64	234	54,00	54,30			
102	20,55	20,58	113	30,81	30,85	050	42,37	42,49	025	55,45	55,48			

Die nach der Pyknometermethode bestimmte Dichte betrug 7,42 g/cm³. Die Anzahl der Moleküle pro Zelle ist dann

$$Z = \frac{4,730 \cdot 5,703 \cdot 4,952 \cdot 7,42}{303,77 \cdot 1,66} = 1,97 \approx 2.$$

Raumgruppe

Insgesamt wurden Buerger-Aufnahmen von sechs verschiedenen Schichten hergestellt ($0kl$, $1kl$, $2kl$, $h0l$, $h1l$, $h2l$). Dazu dienten zwei 0,1 mm dicke, senkrecht [100] bzw. [010] planparallel geschliffene

⁷ AEG-Betriebsanleitung für eine Guinierkammer mit Präzisionsmonochromator nach H. JAGODZINSKI.

Spaltplättchen, die relativ geringe Mosaikstruktur zeigten. Für die $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung wurde die optimale Dicke ($d = \frac{1}{\mu}$) des Präparats berechnet. Sie betrug 0,04 mm. Da wegen der Spaltbarkeit Plättchen höchstens bis zu 0,1 mm Dicke geschliffen werden konnten, mußten die Aufnahmen von höheren Schichten zum Teil 80 Stunden lang belichtet werden. Die Aufnahmen entsprechen der Lauesymmetrie $2/m - C_{2h}$. Auslöschungen wurden nur in der $(h0l)$ -Schicht mit $l = 2n + 1$ beobachtet (Fig. 2). Sonst sind keine gesetzmäßigen

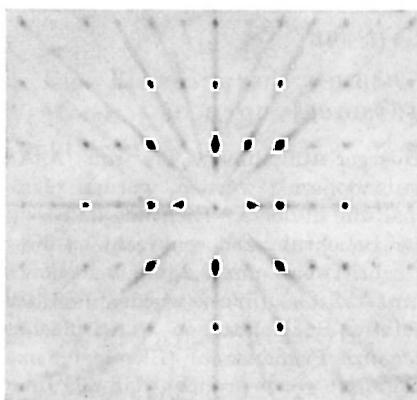


Fig. 2

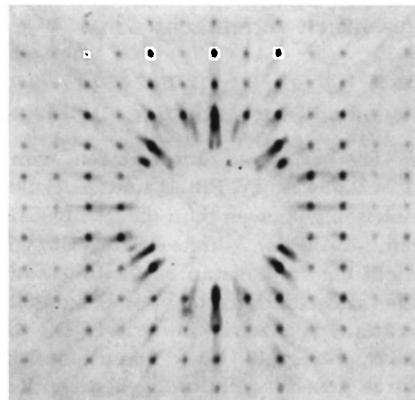


Fig. 3

Fig. 2. Buerger-Aufnahme der $h0l$ -Schicht von FeWO_4 mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung

Fig. 3. Buerger-Aufnahme der $(h2l)$ -Schicht mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Belichtungszeit 30 Std.

Auslöschungen vorhanden (siehe Fig. 3). Das bestätigt die von BROCH gefundene Raumgruppe $P2/c - C_{2h}^4$. Die gleichen Auslöschungen zeigt auch die Raumgruppe $Pc - C_s^2$. Wenn man aber die beobachteten Kristallformen⁸ (monoklin-prismatisch) berücksichtigt, kann diese Raumgruppe ausgeschaltet werden; abgesehen davon, daß die Raumgruppe $P2/c$ die beobachteten Intensitäten gut erklären kann.

Atomparameter

Die Atomkoordinaten in der Zelle werden mit Hilfe von Intensitätsmessungen möglichst vieler Reflexe bestimmt. Die Intensität eines Reflexes ist gegeben durch:

$$I_{hkl} = s \cdot L \cdot P \cdot T \cdot |F_{hkl}|^2,$$

⁸ C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie 1, III, 2. Hälfte, 4142.

wobei

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)$$

ist (I_{hkl} Intensität des Reflexes hkl ; s Proportionalitätsfaktor; $L.P$ Lenz-Polarisationsfaktor; T Debyescher Wärmefaktor $\exp -B(\sin \theta/\lambda)$; F_{hkl} Strukturamplitude). Die Summation erfolgt über alle Atome der Zelle. Für die praktische Rechnung braucht man jedoch nicht \exp -Funktionen auszugehen. Man zerlegt sie in cos- und sin-Glieder und nutzt die Symmetrie der Raumgruppe so aus, daß die Rechenarbeit wesentlich vereinfacht wird.

Röntgenintensitätsmessungen

Die relativen Intensitäten von Buerger-Aufnahmen, die mit AgK ($\lambda = 0,559 \text{ \AA}$, Pd-Filter und Al-Folie) aufgenommen wurden, wurden photometrisch gemessen. Um die geringe Aufspaltung in der X^* -Richtung zu beseitigen, wurde die Filmkassette während der Belichtungszeit senkrecht zu dieser Richtung in konstanten Zeitabständen schrittweise um 0,2 mm verschoben. Die maximale Verschiebung betrug 0,8 mm. Auf solche Weise wurden die Intensitäten gleichzeitig integriert. Die benutzten Spaltplättchen waren flächemäßig so groß ($1,5 \times 2 \text{ mm}$), daß der ganze Primärstrahl (Blende 0,6 mm) durch den Kristall durchgehen konnte. Dadurch wurde erreicht, daß alle Interferenzflecken dieselbe Form hatten. Jede Schicht wurde mit verschiedenen Belichtungszeiten zweimal aufgenommen. Damit wurden die schwachen und die starken Reflexe auf einen günstigen Meßbereich der Schwärzungskurve gebracht. Eingestellt wurde auf maximale Schwärzung der Reflexe. Es war wichtig für die einzelnen Aufnahmen, die günstigste Spaltöffnung des Photometers zu ermitteln. Dafür wurde ein mittelstarker Reflex bei verschiedenen Spaltöffnungen ausphotometriert und die Öffnungsfläche gegen den Photometerausschlag aufgetragen. Wenn man mit einem kleinen Spalt anfängt und ihn schrittweise vergrößert, so läuft die Kurve anfangs linear, dann biegt um und steigt sehr steil an. Denn nur solange die Spaltbreite die volle Fußbreite der Linie nicht erreicht, d.h. solange man sich mit dem Spalt auf der Interferenzschwärzung befindet, ist der Ausschlag des Photometers proportional zur Spaltfläche. Die günstigste Spaltbreite ist diejenige, bei der die Kurve gerade noch linear läuft. Bei solcher Spaltöffnung wird nur die Schwärzung der Linie vom Photometer registriert. Diese Art der Messung und die vorher erwähnte Intensitätsintegration während der Aufnahme gab Anlaß, bei den Berechnungen die Spitzenintensitäten anstatt der integralen zu benutzen.

Durchschnittlich war die Spaltbreite für alle Aufnahmen $0,3 \times 0,6 \text{ mm}$ groß. Für jeden Reflex wurde zweimal der Untergrund auf den von der weißer Strahlung beruhenden Schwärzungsstreifen gemessen (zum Zentrum bzw. zu Rand des Films hin) und der Mittelwert vom Grundreflex abgezogen. Aus den Schwärzungen wurden die Intensitäten berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Schwärzungskurve des Films einer Exponentialfunktion entspricht.

Für die Lorentz-Polarisationskorrekturen wurden die von BUERGER⁹ für diese Methode angegebenen Formeln benutzt. Mit einem Programm für die IBM 7090 wurden für alle Schichten *LP*-Korrekturen gerechnet. Die Absorptionskorrektur konnte vernachlässigt werden, weil für die vorliegende Methode innerhalb einer Schichtaufnahme die Absorption für alle Reflexe annähernd konstant ist. Eine erste Auswertung der Aufnahmen $(0kl)$ bzw. $(h0l)$ zeigte keine Extinktion. Der Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten der verschiedenen starken Linien ließ keinen gesetzmäßigen Gang erkennen. Die sehr starken Reflexe wurden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Näherungsweise Bestimmung der y -Parameter von Eisen (y_{Fe}) und Wolfram (y_w):

Die Elementarzelle enthält zwei Fe-Atome $\pm (\frac{1}{2} y_{Fe} \frac{1}{4})$; zwei W-Atome $\pm (0 y_w \frac{1}{4})$ und acht Sauerstoffatome in zwei allgemeinen Punktlagen

$$4 O_I \text{ in } \pm (x_1, y_1, z_1; x_1, y_1, z_1 + \frac{1}{2})$$

$$4 O_{II} \text{ in } \pm (x_2, y_2, z_2; x_2, y_2, z_2 + \frac{1}{2}).$$

Wenn alle Atome unter sich in Phase streuen, so ergeben sich für $\sin \theta = 0$ folgende Streuwerte:

$$2f_{Fe} = 2 \times 24, 2f_w = 2 \times 74, 8f_0 = 8 \times 10.$$

Das Verhältnis $2(f_{Fe} + f_w) : 8f_0 = 196 : 80$; d. h. sowohl die Größe als auch die Phase der resultierenden Amplitude werden hauptsächlich von den Wolfram- und Eisenatomen bestimmt. Reine Sauerstoffreflexe kommen nicht vor. Wenn wir die Sauerstoffatome vernachlässigen, so sind bei der Struktur anstatt von acht nur zwei Atomparameter zu bestimmen. Die auf den verschiedenen zweizähligen Achsen sitzenden Schweratome haben nämlich je einen Freiheitsgrad (in der y -Richtung). Die beiden y -Koordinaten können durch systematische Variation der Parameter¹⁰ ermittelt werden. Für alle Reflexe einer Aufnahme besteht zwischen den berechneten (F_o) und den beobachteten (F_e) Strukturamplituden die Beziehung $F_o = s \cdot F_e$, wobei s ein konstanter Umrechnungsfaktor ist. Indem man die beiden Parameter systematisch variiert, kann man für eine Reihe von Reflexen die Konstante $s = \frac{F_e}{F_o}$ bestimmen. Wenn die gewählte

⁹ M. J. BUERGER, Crystal-structure analysis, 1960, 178. John Wiley & Sons Inc., New York-London.

¹⁰ G. MENZER, Die Kristallstruktur der Granate. Z. Kristallogr. 69 (1928) 318–319.

Parameterkombination richtig ist, ist dieser Umrechnungsfaktor für alle Reflexe gleich groß.

Unter Berücksichtigung des Inversionszentrums und Vernachlässigung der Sauerstoffatome gilt für die resultierende Strukturamplitude

$$F_{\text{Fe} + \text{W}} = 2f_{\text{Fe}} \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + ky_{\text{Fe}} + \frac{l}{4} \right) \\ + 2f_{\text{W}} \cos 2\pi \left(ky_{\text{W}} + \frac{l}{4} \right).$$

Die F_c -Werte wurden mit Hilfe dieser Formel gerechnet. Entsprechende F_o -Werte wurden aus der $0kl$ -Schicht nach der Lorentz-Polarisations-Korrektur erhalten.

Zuerst wurde y_{W} auf 0° festgehalten und y_{Fe} von 0° bis 400° in 10° -Schritten variiert. Die Rechnung wurde in Neugraden durchgeführt. Die Länge einer Gitterkonstante entspricht dann 400 Neugrad. Die so erhaltenen Eichfaktoren ($F_{\text{Fe} + \text{W}}/F_o$) wurden gegen die einzelnen y_{Fe} -Werte aufgetragen. Dann wurde auch y_{W} schrittweise variiert, und die bei jeder Variation erhaltenen Kurven wurden auf ein Blatt gezeichnet. Für die Parameterkombination

$$y_{\text{Fe}} = \frac{268^\circ}{400^\circ} = 0,67, \quad y_{\text{W}} = \frac{70^\circ}{400^\circ} = 0,175$$

zeigten alle Reflexe ungefähr denselben Eichfaktor (Fig. 4).

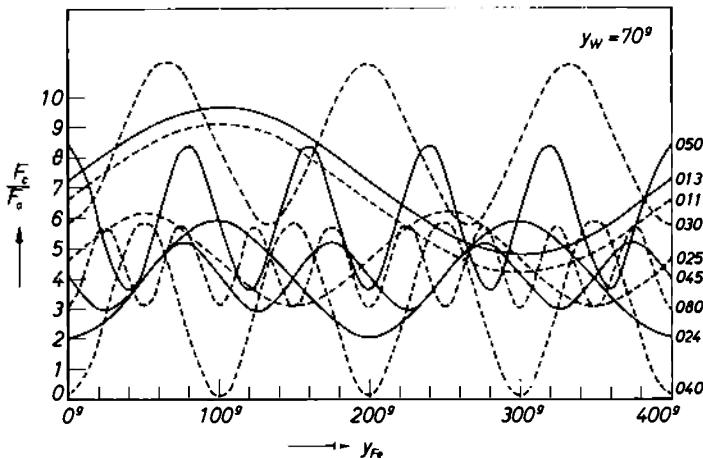


Fig. 4. Näherungsweise Bestimmung der y -Koordinaten von Fe und W mittels systematischer Variation der Parameter. Gestrichelt gezeichnete Kurven haben negatives Vorzeichen. Da $|F_o|$ in die Rechnung eingeht, ist man berechtigt, sie an der Abszisse zu spiegeln

Zur Verfeinerung der y_{Fe} bzw. y_{W} -Parameter wurde das Programm von BUSING, MARTIN und LEVY¹¹ für die IBM 7090 benutzt. Das Programm macht nach der Methode der kleinsten Quadrate $\sum g_i(s_q F_c - F_o)^2$ zu einem Minimum (g_i Gewicht einer Messung; s_q der Eichfaktor für die Reflexe einer Schicht; er wird nicht wie bis jetzt mit den beobachteten F_o -, sondern mit den berechneten F_c -Strukturamplituden multipliziert). Die Atomformfaktoren f_{Fe} und f_{W} wurden aus den f -Kurven von WATSON und FREEMAN¹² bzw. von EICHHORN¹³ entnommen. Alle Messungen wurden einheitlich gewichtet. Nach Verfeinerung auf Grund aller Röntgendiffraktionsdaten wurden

$$y_{\text{Fe}} = 0,673 \pm 0,001, \quad y_{\text{W}} = 0,1796 \pm 0,0004, \quad R = 8,7\%$$

erhalten.

Bestimmung der Sauerstoffparameter.

Zur Festlegung der Sauerstoffparameter wurden dreidimensionale Differenz-Fouriersynthesen gerechnet, welche aus den beobachteten Intensitäten ein direktes Bild der Struktur geben können. Das Inversionszentrum vorausgesetzt, gilt für die berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen

$$\varrho_c = \frac{1}{V} \sum F_c(hkl) \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

und für die beobachtete

$$\varrho_o = \frac{1}{V} \sum F_o(hkl) \cos 2\pi(hx + ky + lz),$$

wobei bei einer Differenz-Fouriersynthese das Vorzeichen für $F_o(hkl)$ von $F_c(hkl)$ übernommen wird. V ist das Volumen der Elementarzelle. Die Differenz der beiden Elektronendichten

$$\Delta\varrho = \frac{1}{V} \sum [F_o(hkl) - F_c(hkl)] \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

ist an den Stellen Null, an denen die gemessene Elektronendichte mit der berechneten übereinstimmt. Sind Atome, die in der Struktur

¹¹ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, A FORTRAN crystallographic least-squares program for the IBM 7090. Oak Ridge National Laboratory, 1962.

¹² R. E. WATSON and A. J. FREEMAN, Hartree-Fock atomic scattering factors for the iron transition series. *Acta Crystallogr.* **14** (1961) 27–37.

¹³ E. L. EICHHORN, Atomic scattering factors for wolfram. *Acta Crystallogr.* **11** (1958) 824–825.

enthalten sind, bei der ϱ_c -Berechnung nicht berücksichtigt, so treten sie bei der $(\varrho_o - \varrho_c)$ -Synthese auf. Ihre Koordinaten können direkt aus den graphisch dargestellten Elektronendichtekurven entnommen werden.

Zur praktischen Durchführung dieser Methode wurde ein dreidimensionales Differenz-Fourierprogramm für die IBM 7090 an die Ausgleichsrechnung angeschlossen, mit der nur die Schweratomparameter y_{Fe} und y_w verfeinert wurden. Die bei der Verfeinerung berechneten F_o und F_{Fe+w} -Werte wurden auf ein besonderes Band geschrieben und anschließend für die Differenz-Fouriersynthese benutzt. Da die Sauerstoffatome vollkommen vernachlässigt wurden, mußten sie jetzt bei der $\varrho_o - \varrho_{Fe+w}$ -Synthese auftreten.

Für die Fourierschnitte senkrecht zu [100] wurden die Reflexe $0kl$, $1kl$, $2kl$ benutzt, während die Schnitte senkrecht zu [010] aus den Reflexen $h0l$, $h1l$, $h2l$ gerechnet wurden. Bei den höheren Schichten fehlten in der Mitte des Films eine Reihe von Reflexen. Da aber zwei zueinander senkrechte Zonen aufgenommen wurden, konnten sie jeweils weitgehend ergänzt werden. Das Fehlen von manchen Reflexen spielt bei der Differenzsynthese ohnehin keine so große Rolle, wie bei der Fouriersynthese. Die Synthese wurde in festen Stützpunkten von 1/60 der Zellkanten gerechnet. Ein mit dem Fourierprogramm gekoppeltes Zeichenprogramm ermöglichte es, die graphische Darstellung der Dichtekurven maschinell zu zeichnen. Die Abbildungen (5a), (6a) und (7a) zeigen drei durch die $(\varrho_o - \varrho_{Fe+w})$ -Synthese erhaltene Differenz-Fourierschnitte senkrecht zu [010] bzw. [100], auf denen die Sauerstoffatome deutlich zu erkennen sind. Die Sauerstoffparameter wurden aus diesen Schnitten entnommen und mit den Schweratomparametern weiter verfeinert. Berücksichtigt man die Sauerstoffatome, so gilt für die resultierende Strukturamplitude

$$\begin{aligned}
 F_c = & 2f_{Fe} \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + ky_{Fe} + \frac{l}{4} \right) \\
 & + 2f_w \cos 2\pi \left(ky_w + \frac{l}{4} \right) \\
 & + 4f_o \cos 2\pi \left(hx_1 + lz_1 + \frac{l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky_1 - \frac{l}{4} \right) \\
 & + 4f_o \cos 2\pi \left(hx_2 + lz_2 + \frac{l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky_2 - \frac{l}{4} \right).
 \end{aligned}$$

Bei der Verfeinerung, die wiederum nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Programm von Busing, Martin und Levy erfolgte,

wurde diese Formel benutzt. Variiert wurden: Alle Ortskoordinaten der Atome, isotrope Temperaturfaktoren und die Umrechnungsfaktoren von einzelnen Aufnahmen. Als Anfangswert für y_{Fe} und wurden die durch systematische Variation der Parameter erhalten und bereits ohne Sauerstoffkoordinaten verfeinerte Werte eingesetzt. Die x_1, y_1, z_1 , bzw. x_2, y_2, z_2 für die Sauerstoffatome wurden jeweils aus den Differenz-Fourierschnitten entnommen. Der Mittelwert dieser Bestimmungen diente als Startpunkt für die Verfeinerung. Temperaturfaktoren wurden vorher näherungsweise abgeschätzt. Jede Aufnahme wurde der Umrechnungsfaktor aus einigen Reflexen mit der Hand gerechnet und der Mittelwert wurde verfeinert. Sauerstoffionen wurden die Atomformfaktoren $f_{\text{O}^{2-}}$ von SUZUKI¹⁴ genutzt. In Tab. 2 sind die aus den verschiedenen Fourierschnitten erhaltenen und zum Schluß mit gesamten Röntgendiffraktionsdaten verfeinerten Parameter zusammengestellt.

Tabelle 2. Atomparameter

		aus Röntgendiffraktionsdaten	aus Neutronendaten
Fe	$y:$	$0,6744 \pm 0,0007$	
	$B:$	$0,470 \pm 0,037$	
W	$y:$	$0,1799 \pm 0,0001$	
	$B:$	$0,140 \pm 0,023$	
O _I	$x_1:$	$0,2159 \pm 0,0023$	$0,2128 \pm 0,0012$
	$y_1:$	$0,1050 \pm 0,0024$	$0,1061 \pm 0,0010$
	$z_1:$	$0,5660 \pm 0,0016$	$0,5652 \pm 0,0012$
	$B:$	$0,574 \pm 0,135$	$0,511 \pm 0,129$
O _{II}	$x_1:$	$0,2538 \pm 0,0026$	$0,2538 \pm 0,0010$
	$y_2:$	$0,3744 \pm 0,0024$	$0,3764 \pm 0,0011$
	$z_2:$	$0,1096 \pm 0,0018$	$0,1059 \pm 0,0012$
	$B^2:$	$0,574 \pm 0,135$	$0,511 \pm 0,129$
		$R = 4,3\%$	$R = 4,1\%$

Der Faktor $R = \sum |F_o - s_q F_c| / \sum |F_o|$ charakterisiert die Verlässlichkeit der Strukturbestimmung. Er enthält alle Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden. Er kann aber zur Kontrolle einer Struktur auch die Differenz-Fouriersynthese zu Hilfe nehmen, welche die beobachtete Elektronendichte

¹⁴ T. SUZUKI, Atomic scattering factor for O²⁻. Acta Crystallogr. **13** (1959) 279.

mit der berechneten vergleicht. Stimmen die Koordinaten des Modells mit den tatsächlichen nicht überein oder ist der Temperaturfaktor mit Fehlern behaftet, so gibt die Differenz-Fouriersynthese jeweils ein charakteristisches Bild. Man kann dann diese Parameter mit der Aus-

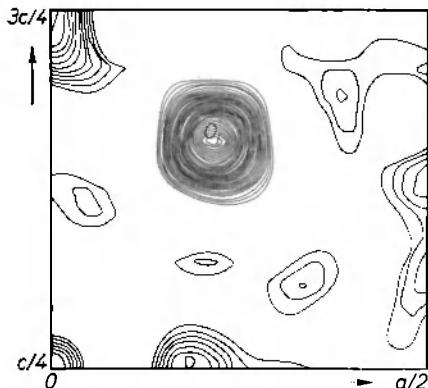


Fig. 5 a

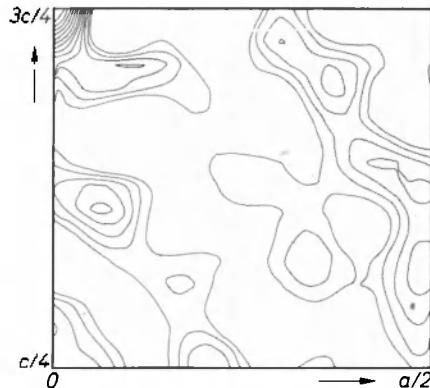


Fig. 5 b

Fig. 5a. $F_o - F_{Fe+w}$ -Synthese. Schnitt senkrecht [010] in der Höhe 0,10 b

Fig. 5b. $F_o - F_o$ -Synthese. Schnitt senkrecht [010] in der gleichen Höhe wie in Fig. 5a

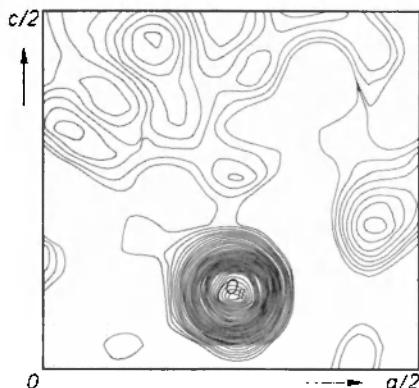


Fig. 6 a

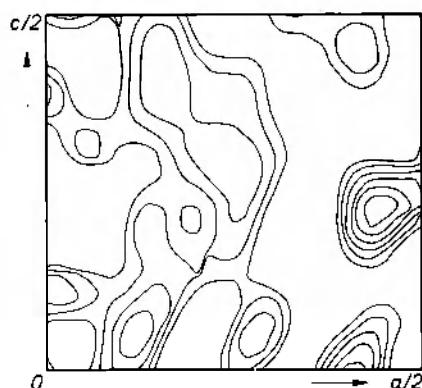


Fig. 6 b

Fig. 6a. $F_o - F_{Fe+w}$ -Synthese. Schnitt senkrecht [010] in der Höhe 0,28 b

Fig. 6b. $F_o - F_o$ -Synthese. Schnitt senkrecht [010] in der gleichen Höhe wie in Fig. 6a

Tabelle 3: Röntgendifferenzen

Die berechneten Strukturamplituden sind jeweils mit dem Faktor 10 s_{M} multipliziert

$h \ k \ l$	F_o	$F_{\text{Fe}+W}$	$10 \cdot s_{\text{M}} F_c$	$h \ k \ l$	F_o	$F_{\text{Fe}+W}$	$10 \cdot s_{\text{M}} F_c$	$h \ k \ l$	F_o	$F_{\text{Fe}+W}$	$10 \cdot s_{\text{M}} F_c$	$h \ k \ l$	F_o	$F_{\text{Fe}+W}$	$10 \cdot s_{\text{M}} F_c$	
$_{\text{hkl}, 1} = 0,4118 \pm 0,0042$	-1 6 3	121	-121	-113	-3 0 6	138	-148	-139	6 1 0	150	99	109	-6 1 1	216	-210	-219
0 0 4	447	490	447	-1 6 4	128	-121	-123	-1 0 6	115	-148	-116	-6 1 1	216	-210	-219	
0 0 6	442	-354	-395	-1 6 5	129	106	131	-1 0 2	311	-302	-300	-6 1 2	72	-96	-79	
0 2 2	122	-137	-104	1 6 5	113	-106	-82	-1 0 4	243	256	228	-6 1 3	206	199	207	
0 2 3	279	277	277	1 6 6	139	-161	-148	-1 0 4	267	256	256	6 1 3	198	199	213	
0 2 4	149	116	140	-1 7 1	328	346	335	-1 0 6	248	-209	-235	-6 1 4	144	89	96	
0 2 5	211	-233	-210	-1 7 3	336	-318	-324	-1 0 6	230	-249	-218	-6 1 5	172	-177	-179	
0 2 6	492	508	508	-1 0 1	308	-272	-290	-1 0 2	168	-166	-179	-1 0 1	176	176	175	
0 2 7	307	-298	-290	-2 0 6	376	-407	-363	-2 0 4	175	150	165	0 2 4	358	-357	-352	
0 2 8	298	-316	-293	-2 0 6	371	-407	-374	-2 0 6	142	-130	-147	0 2 6	377	-384	-368	
0 2 9	223	219	214	-2 0 6	376	-407	-374	-2 0 2	229	215	224	0 2 7	292	295	288	
0 3 0	288	-308	-287	-2 1 4	124	131	119	-6 0 0	226	-229	-229	-1 2 3	253	273	289	
0 3 2	289	290	283	-2 1 5	290	263	284	-6 0 2	256	-229	-247	-1 2 4	215	-213	-204	
0 3 4	287	-254	-273	2 1 5	281	-263	-290	6 0 2	255	-229	-247	1 2 1	284	273	269	
0 4 1	210	213	208	-2 1 7	191	-217	-201	-6 0 4	232	205	235	1 2 4	246	-213	-229	
0 4 3	111	-436	-421	-2 2 4	333	-315	-317	-6 0 6	183	-174	-165	1 2 5	186	-234	-177	
0 4 5	361	350	357	-2 2 4	330	-315	-323	6 0 6	176	-174	-183	1 2 5	290	-234	-273	
0 4 6	200	232	220	-2 2 5	381	349	361	7 0 0	150	140	130	1 2 5	187	178	187	
0 4 7	158	141	161	-2 2 6	249	242	257	-7 0 2	155	-156	-159	-1 2 6	194	176	175	
0 5 2	243	-239	-239	-2 2 6	245	-242	-250	-7 0 2	155	-156	-159	-1 2 7	206	195	218	
0 5 3	123	-139	-123	-2 2 7	308	-272	-292	-7 0 1	140	-126	-126	-2 2 2	365	414	389	
0 5 4	185	198	183	-2 2 7	234	-272	-278	-7 0 1	131	-144	-101	-2 2 3	355	461	369	
0 5 5	111	122	112	-2 3 1	117	89	104	0 1 2	296	286	282	2 2 1	370	461	388	
0 5 6	153	-169	-159	-2 3 4	282	-287	-271	0 1 3	150	122	144	-2 2 4	338	-333	-325	
0 6 0	327	367	342	2 3 4	256	-287	-261	0 1 5	224	-210	-215	2 2 4	312	-335	-341	
0 6 2	347	-347	-353	2 3 4	245	242	246	0 1 6	96	-102	-110	-2 2 5	377	-362	-379	
0 6 3	131	157	121	-2 4 2	155	120	138	0 1 7	221	198	217	2 2 5	394	-362	-389	
0 6 4	299	302	295	-2 4 2	181	120	158	-1 2 2	287	-275	-273	-2 2 6	267	260	269	
0 6 6	226	-249	-232	-2 4 2	148	478	500	-1 2 2	279	-257	-257	-2 2 6	260	-240	-245	
0 7 1	226	-231	-227	-2 4 3	153	-157	-155	-1 2 3	444	427	429	-2 2 7	308	281	318	
0 7 3	197	217	209	-2 4 4	123	-100	-115	-2 4 1	210	210	213	2 2 7	312	284	297	
$_{\text{hkl}, 1} = 0,4082 \pm 0,0034$	-2 4 5	394	-391	-393	1 5 1	364	391	380	-1 5 5	376	-383	-389	-2 2 1	210	-271	-194
-1 0 4	354	277	334	-2 4 7	296	-313	-315	-1 1 6	149	-159	-139	-2 2 2	227	221	211	
-1 0 6	221	277	219	-2 5 0	268	260	273	-1 1 7	307	293	313	-2 2 2	237	221	225	
-1 0 6	246	-233	-236	-2 5 0	280	260	273	-1 1 7	280	293	282	-2 2 3	221	249	216	
-1 0 6	216	-239	-226	-2 5 1	157	-168	-156	-1 1 7	280	293	282	2 2 1	233	249	235	
-1 1 2	271	-268	-270	-2 5 1	163	168	152	-2 0 0	161	143	135	-2 2 4	204	-197	-208	
-1 1 2	251	-232	-232	-2 5 2	259	-257	-243	-2 1 1	302	-302	-303	3 2 1	194	-197	-192	
-1 1 3	145	-165	-166	-2 5 2	232	-232	-230	-2 1 1	250	-250	-260	-2 2 5	274	-274	-272	
-1 1 4	485	466	522	-2 5 3	181	158	171	-2 1 2	150	136	135	2 2 6	163	167	171	
-1 1 4	215	204	222	-2 5 3	179	-158	-173	-2 1 2	194	-134	-173	-2 2 6	175	167	180	
-1 1 5	192	204	183	-2 5 4	213	224	210	-2 1 3	282	270	269	2 2 6	175	167	180	
-1 1 5	189	166	171	-2 5 4	249	224	249	-2 1 3	292	270	276	-2 2 7	152	182	164	
-1 1 5	350	-366	-350	-2 5 5	151	-139	-145	-2 1 4	113	117	107	2 2 7	184	182	193	
-1 1 6	140	-153	-128	-2 5 5	166	-197	-202	-2 1 4	96	117	80	4 2 0	346	-348	-337	
-1 1 6	185	-153	-178	-2 5 6	178	-191	-193	-2 1 5	254	-231	-248	-4 2 1	359	-423	-363	
-1 2 2	218	205	218	-2 6 0	410	406	423	-2 1 6	256	-231	-238	4 2 1	411	-422	-416	
-1 2 2	207	205	198	-2 6 0	420	406	423	-2 1 6	78	-98	-95	-2 2 2	330	327	322	
-1 2 3	252	-218	-214	-2 6 1	172	192	164	-2 1 7	177	192	185	4 2 2	345	327	336	
-1 2 4	177	-172	-147	-2 6 2	192	-194	-180	-2 1 7	153	141	174	-2 2 3	427	374	412	
-1 2 4	144	-184	-184	-2 6 2	172	186	105	-2 1 8	201	201	201	4 2 4	316	-286	-287	
-1 2 5	144	187	140	-2 6 3	241	-216	-229	-2 1 8	152	-500	-500	-2 2 4	281	-280	-273	
-1 2 5	216	-187	-223	-2 6 3	234	276	224	-2 1 8	247	-223	-232	-2 2 5	306	-313	-321	
-1 2 6	152	145	147	-2 6 4	328	318	327	1 2 1	271	-223	-250	4 2 5	308	-313	-307	
-1 2 6	128	145	140	-2 6 4	322	318	318	-1 2 1	410	427	428	4 2 6	245	231	234	
-1 3 1	131	-123	-116	-2 6 5	137	151	151	1 2 3	390	427	390	-2 2 7	223	255	234	
-1 3 1	145	123	151	-2 6 5	143	-144	-144	1 2 4	186	183	174	4 2 7	267	255	268	
-1 3 2	517	514	533	-2 6 6	285	-283	-288	1 2 4	216	185	202	5 2 0	187	-194	-188	
-1 3 2	475	514	492	-2 6 6	264	-285	-283	1 2 5	340	-342	-342	5 2 1	259	-229	-257	
-1 3 3	144	104	128	-2 7 1	259	261	253	1 2 5	357	357	357	5 2 2	200	-137	-111	
-1 3 3	91	-79	71	-2 7 1	276	-276	-269	1 2 6	172	-144	-160	5 2 2	200	199	199	
-1 3 4	427	-413	-403	-2 7 3	242	-254	-254	1 2 6	145	-115	-116	5 2 2	209	187	195	
-1 3 4	398	-413	-403	-2 7 3	244	-247	-249	1 2 7	256	271	263	5 2 3	239	214	245	
-1 3 5	98	-83	84	-2 7 5	182	219	199	1 2 7	289	271	287	5 2 3	230	214	227	
-1 3 6	317	322	300	-2 7 5	189	-219	-192	1 2 8	200	126	112	-2 2 4	172	-170	-172	
-1 3 6	323	322	316	-2 7 7	169	-188	-191	-1 2 8	263	-255	-246	5 2 5	189	-192	-197	
-1 4 1	273	-285	-269	-2 7 7	178	188	201	-1 2 9	290	-255	-286	5 2 6	139	148	150	
-1 4 1	374	285	305	-1 0 4	168	190	153	-1 2 9	115	-125	-125	5 2 6	154	148	146	
-1 4 2	102	39	101	-1 0 6	161	-158	-165	-1 2 9	115	-85	-85	-5 2 7	170	162	179	
-1 4 2	245	-261	-251	0 0 2	239	255	270	-1 2 9	237	227	227	6 2 0	270	-263	-265	
-1 4 3	144	-73	73	0 0 2	205	304	304	-1 2 9	203	177	177	-5 2 1	368	-324	-368	
-1 4 5	234	-225	-230	0 0 6	276	-248	-274	-1 2 9	204	-207	-203	6 2 2	267	252	259	
-1 4 5	208	225	220	-1 0 2	149	-224	-118	-1 2 9	155	-180	-188	6 2 2	255	252	247	
-1 4 5	339	350	349	-1 0 2	313	-224	-310	-1 2 9	173	185	183	-2 2 1	264	297	270	
-1 4 5	255	-277	-257	-1 0 4	218	190	227	-1 2 9	199	175	200	6 2 3	287	297	291	
-1 4 5	294	277	285	-1 0 4	168	190	153	-1 2 9	224	179	208	-6 2 4	219	-227	-223	
-1 5 2	339	-329	-335	-1 0 6	155	-158	-160	-1 2 9	357	-371	-354	6 2 4	246	-227	-237	
-1 5 2	336	-329	-335	-1 0 6	155	-158	-160	-1 2 9	370	-371	-370	-6 2 5	244	-259	-260	
-1 5 3	322	246	229	2 0 0	318	441	323	-5 1 2	186	169	167	6 2 5	287	-255	-273	
-1 5 3	256	-246	-251	-2 0 2	382	-393	-415	-5 1 2	155	-170	-147	-6 2 6	195	194	203	
-1 5 4	275	281	266	-2 0 2	387	-393	-417	-5 1 3	346	330	344	6 2 6	209	194	196	
-1 5 5	294	281	300	-2 0 4	341	303	343	-								

gleichsrechnung weiter verfeinern bzw. den Temperaturfaktor anisotrop rechnen. Zu diesem Zweck wurden bei der letzten Parameterverfeinerung erhaltene $(F_o - F_c)$ -Werte für eine Differenz-Fourier-

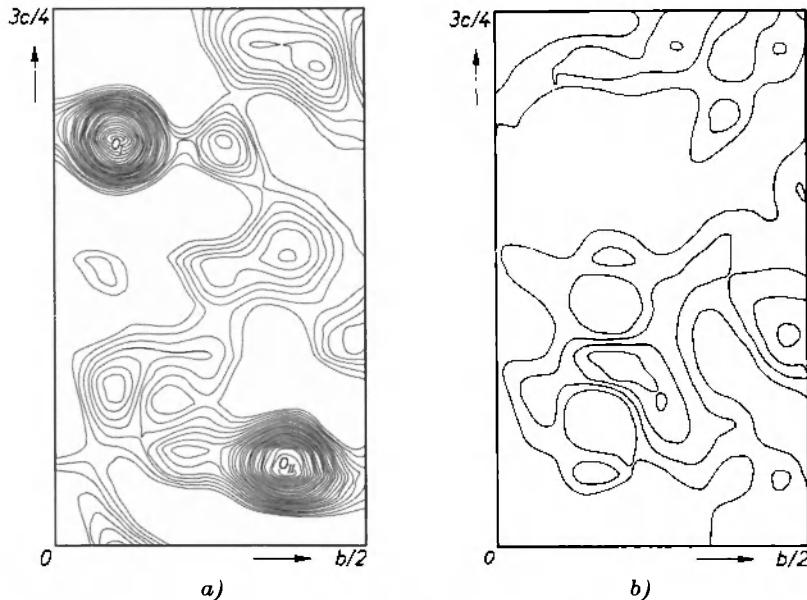


Fig. 7. $F_o - F_{Fe+W}$ -Synthese und $F_o - F_c$ -Synthese. Schnitte senkrecht [100] in der Höhe von $0,22a$. Da die x -Koordinaten beider Sauerstoffionen sich wenig voneinander unterscheiden, treten sie beide auf demselben Schnitt auf

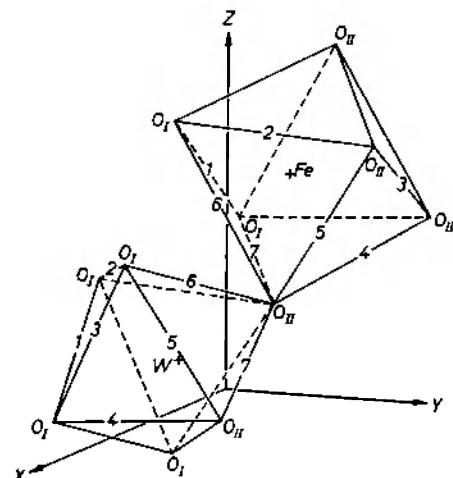


Fig. 8. Die Koordinationsoktaeder um Fe- und W-Ionen und Erklärung der Atom- bzw. Abstandsnumerierung

Tabelle 4. *Atomabstände*
(Atom- und Abstandsnumerierung aus Fig. 8)

aus Röntgendaten	aus Neutronendaten
Fe—O _I	$2,002 \pm 0,012 \text{ \AA}$
Fe—O _{II}	$2,185 \pm 0,013$
Fe—O _{III}	$2,109 \pm 0,012$
W—O _I	$1,915 \pm 0,009$
W—O _{II}	$2,124 \pm 0,015$
W—O _{III}	$1,776 \pm 0,012$
O—O-Abstände in FeO_6 -Oktaedern:	
1. O _I —O _I	$3,246 \pm 0,012 \text{ \AA}$
2. O _I —O _r	$2,998 \pm 0,014$
3. O _I —O _R	$2,714 \pm 0,011$
4. O _{II} —O _{II}	$2,940 \pm 0,021$
5. O _{II} —O _{III}	$2,862 \pm 0,014$
6. O _{II} —O _I	$3,105 \pm 0,021$
7. O _{II} —O _r	$3,063 \pm 0,017$
O—O-Abstände in WO_6 -Oktaedern:	
1. O _I —O _I	$2,738 \pm 0,013 \text{ \AA}$
2. O _I —O _r	$2,552 \pm 0,012$
3. O _I —O _I	$2,750 \pm 0,013$
4. O _I —O _{II}	$2,745 \pm 0,011$
5. O _{II} —O _I	$2,739 \pm 0,010$
6. O _I —O _{II}	$2,836 \pm 0,014$
7. O _{II} —O _{II}	$2,778 \pm 0,014$

synthese benutzt. Die Figuren 5b, 6b und 7b zeigen die gleichen Differenz-Fourierschnitte wie die Fig. 5a, 6a und 7a mit dem Unterschied, daß diesmal auch die Sauerstoffatome berücksichtigt wurden. Dementsprechend verschwanden die Elektronendichthemaxima von Sauerstoffatomen in allen Schnitten. In Tab. 3 sind alle beobachteten und berechneten ($F_{\text{Fe}+\text{W}^-}$ bzw. F_{O^-}) Strukturamplituden zusammengestellt. Die Atomabstände zwischen den nächsten Nachbarn sind in der Tab. 4 zu sehen.

Neutronenuntersuchungen bei Zimmertemperatur

Die Tatsache, daß für Röntgenstrahlen die Streuamplitude eines Atoms seiner Atomnummer proportional ist, erschwert den Nachweis von leichten Atomen neben schweren. Die in solchen Fällen benötigte hohe Genauigkeit der Intensitätsmessung ist im allgemeinen nicht erreichbar. Bei der Neutronenbeugung haben die leichten Elemente

keinen derartigen Nachteil, da die Neutronen an Atomkernen gebeugt werden und die Neutronenstreuamplitude eines Atoms unabhängig von der Elektronenzahl ist. Zum Beispiel kann der Sauerstoff mit der Neutronenstreuamplitude $b = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm in Anwesenheit von Wolfram ($b = 0,47 \cdot 10^{-12}$ cm) bequem gemessen werden. Aus diesen Gründen wurden an Ferberitkristallen Neutronenmessungen durchgeführt, um die mit den Röntgenstrahlen erhaltenen Ergebnisse zu bestätigen und zu verfeinern.

Experimentelles

Mit Neutronen der Wellenlänge 1,08 Å wurden an zylindrisch geschliffenen Präparaten integrale Intensitäten der Reflexe $hk0$ bzw. $h0l$ gemessen. Die verwendeten Präparate hatten einen Durchmesser von 3 mm und eine Länge von 10 bzw. 5 mm. Nach dem Bragg'schen Goniometerverfahren wurden alle Reflexe über einen 2θ -Bereich von 10° bis 85° aufgenommen. Jeder Reflex wurde in Schritten von 1° abgetastet und bei jedem Schritt die Impulse 30 sec lang gemessen. Zur Untergrundbestimmung wurde die Messung auf beiden Seiten der Linie bis zum reinen Untergrund fortgesetzt. Beiderseits der Linie wurde der Untergrund jeweils so oft im Ausmaß der halben Linienbreite abgetastet. Die Summe der Meßwerte auf beiden Seiten der Linie wurde als Untergrund vom Grundreflex abgezogen. Es wurden alle symmetrisch gleichwertigen Reflexe gemessen und für die Rechnungen Mittelwerte gebildet. Für die Lorentzkorrektur wurde die für die Drehkristallaufnahmen geltende Formel ($L = 1/\sin 2\theta$) benutzt. Für Neutronen fällt der Polarisationsfaktor aus. Wegen der starken Mosaikstruktur der Kristalle (durchschnittliche Halbwertsbreite war 3°) zeigten die Reflexe keine Extinktion. Da nur die relativen Intensitäten gemessen wurden, konnte von einer Absorptionskorrektur abgesehen werden.

Bestimmung der Atomkoordinaten aus den Neutronenintensitäten

Die Intensitätsformel für Neutronenbeugung ist ähnlich der für Röntgenbeugung (siehe S. 198). Die Atomformfaktoren f_i für Röntgenstrahlen werden durch die Neutronenstreuamplituden b_i ersetzt. Da die Atomkerne, verglichen mit den verwendeten Neutronenwellenlänge $\lambda = 1,08$ Å, sehr klein sind, ist die Kernstreuung unabhängig vom Beugungswinkel. Der Debyesche Temperaturfaktor $T = \exp -B[(\sin \theta/\lambda)]$

kann daher durch Neutronenbeugungsmessungen genauer bestimmt werden. Das Inversionszentrum vorausgesetzt, gilt für den Strukturfaktor einer Elementarzelle

$$F_{hkl}^2 = |\sum b_i T_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)|^2.$$

Da von dem zur Verfügung gestandenen Material nur die Hauptzonen [001] und [010] gemessen werden konnten und mit dem verwendeten Spektrometer die Intensitätsmessungen der höheren Schichtlinien nicht möglich war, war es nicht zweckmäßig, aus den Neutronendaten eine Fouriersynthese zu rechnen. Die durch Röntgenmessungen erhaltenen Sauerstoff-Parameter wurden nach der Ausgleichsrechnung verfeinert. Für die Neutronenstreuamplituden wurden $b_{\text{Fe}} = 0,96 \cdot 10^{-12}$, $b_{\text{W}} = 0,466 \cdot 10^{-12}$, $b_0 = 0,577 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ eingesetzt¹⁵. Nach dem dritten Verfeinerungszyklus wurde ein R -Wert von 4,1% erreicht. Die beobachteten und die berechneten Strukturmamplituden sind in Tab. 5 wiedergegeben, die erhaltenen Atomparameter und Atomabstände in Tab. 2 bzw. Tab. 4 mit den Ergebnissen aus den Röntgendaten zusammengestellt.

Tabelle 5. *Neutronendaten*

Die berechneten Strukturmamplituden sind jeweils mit dem Faktor s_{AM} multipliziert.

$h \ k \ l$	F_o	F_c	$h \ k \ l$	F_o	F_c	$h \ k \ l$	F_o	F_c	$h \ k \ l$	F_o	F_c	
$h_{\text{FeO}} = 19,20 \pm 0,31$			4 0 0	114,20	113,24	1 0 0	6,80	- 9,87	-2 0 4	110,60	107,21	
			4 2 0	17,46	- 17,76	4 2 0	0,0 2	8,50	- 12,91	2 0 4	69,98	69,59
			4 2 0	23,92	23,52	2 1 3	-1 0 2	58,79	- 101,06	-4 0 2	11,43	- 42,43
1 1 0	31,67	32,57	3 4 0	30,10	30,16	1 0 0	- 16,46	- 2 0 2	77,83	- 2 0 4	62,86	- 63,12
0 2 0	19,65	- 20,52	4 0 0	23,49	26,00	0 0 2	- 12,91	3 0 1	41,70	3 0 1	41,70	- 7,79
1 2 0	- 7,93	11,30	5 0 0	23,77	23,88	-1 0 2	58,79	- 101,06	5 0 0	21,61	25,04	
2 1 0	10,25	- 8,31	1 6 0	16,81	- 16,46	-2 0 2	77,83	- 101,06	-5 0 2	83,06	84,59	
0 3 0	27,93	27,78	5 1 0	50,00	52,73	2 0 2	103,80	-105,80	5 0 2	15,52	- 15,96	
2 2 0	38,38	- 40,80	3 5 0	58,91	60,32	-3 0 2	76,42	- 71,38	-4 0 4	23,49	- 23,53	
1 3 0	55,15	- 55,17	4 4 0	69,81	- 71,51	3 0 2	60,75	62,38	4 0 4	41,69	41,10	
3 0 0	35,67	- 39,93	5 2 0	10,16	12,62	0 0 4	10,73	10,15	0 0 6	105,60	-103,17	
0 4 0	95,50	- 93,81	2 6 0	67,99	65,83	-1 0 4	55,31	50,64	-2 0 6	21,83	25,55	
2 4 0	61,46	60,88	5 3 0	64,61	- 60,10	1 0 4	74,85	- 76,80				
3 3 0	35,28	- 33,84	0 7 0	34,59	- 31,78							

Die für FeWO_4 aus den Röntgendifferenzdaten ermittelten Parameter wurden durch Neutronenmessungen voll bestätigt. Die beiden Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Temperaturfaktor von Wolfram ist relativ klein. Die hohe Schmelztemperatur (oberhalb 1350 °C) von Ferberit und das große Atomgewicht von Wolfram mag die Ursache dafür sein. In den Tabellen sind die mittleren Fehler angegeben, wie sie die Ausgleichsrechnung liefert. Die für die Atomabstände angegebenen Fehler sind aus den Fehlern der Atomkoordinaten berechnet.

¹⁵ G. E. BACON, Neutron diffraction. Clarendon Press, Oxford, 1962, 2. Auflage, 31—33.

Strukturbeschreibung

Abgesehen von kleinen Parameteränderungen ist die Ferberit-Struktur die gleiche wie die des NiWO_4 ; beide unterscheiden sich nur in der Aufstellung: Wenn man den Ursprung einer Aufstellung entlang der Z -Achse um $c/2$ verschiebt und die Richtung der Z -Achse umkehrt, bekommt man die andere Aufstellung. Die Struktur kann als eine leicht deformierte hexagonale dichteste Sauerstoffpackung beschrieben werden, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Fe und W besetzt sind.

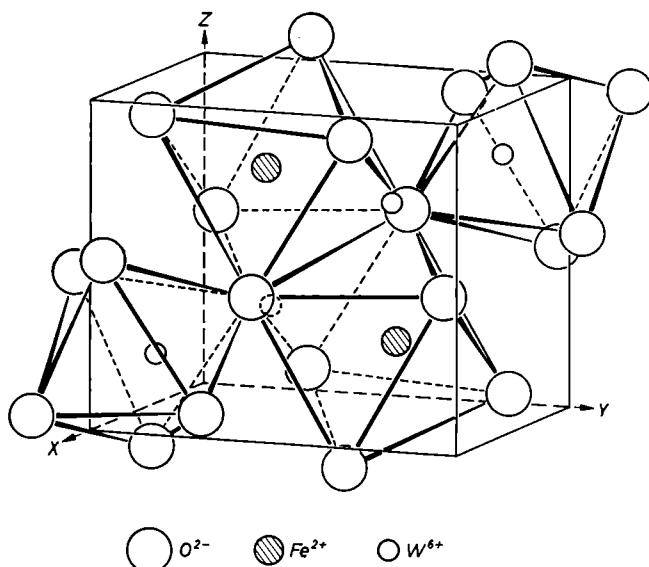


Fig. 9. Deformierte Sauerstoffoktaeder um Fe bzw. W und ihre Verknüpfung in der Ferberit-Struktur

Die gleichartigen Kationen befinden sich jeweils auf Ebenen parallel (100). Oktaeder, welche dieselbe Sorte von Kationen enthalten, besitzen gemeinsame Kanten. Dies führt zu einer Oktaederkettenbildung entlang der Z -Achse. Mit verschiedenen Kationen besetzte Oktaeder haben nur gemeinsame Ecken (Fig. 9).

Neutronenbeugung bei 4,2°K

Ferberit ist bei Zimmertemperatur paramagnetisch. Zur Untersuchung der Anordnung der magnetischen Momente von Fe^{2+} -Ionen bei tiefen Temperaturen wurde ein Helium-Kryostat benutzt. Die Proben, die einen Durchmesser vom 3 mm und eine Länge von 10 mm

(für die $h00$) und 5 mm (für die $h0l$) hatten, befanden sich im flüssigen Helium, so daß die Temperatur des Heliums ($4,2^{\circ}\text{K}$) gewährleistet wurde. Sie wurden auf einen Kristallhalter aus Messing gebracht und in den Kryostaten eingebaut. Zur Temperaturmessung diente ein Cu/Au-Co-Thermoelement. Zuerst wurde mit Hilfe einer photographischen Methode, ähnlich der Schwenkaufnahmetechnik für Röntgenstrahlen, nach magnetischen Reflexen gesucht. Der Schwenkwinkel betrug jeweils 15° und die Belichtungszeit 3 Stunden. Der Abstand Kristall-Film war 10 cm. Die Kassette wurde auf $2\theta = 26^{\circ}$ gebracht, so daß alle Reflexe innerhalb des 2θ -Bereichs 0° bis 50°

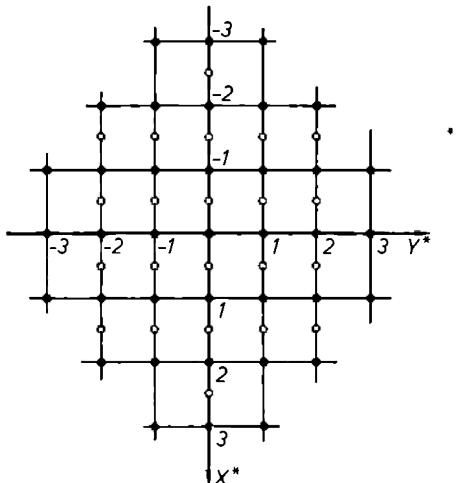


Fig. 10. Die reziproke Gitterebene ($hk0$) von Ferberit bei $4,2^{\circ}\text{K}$. Nicht gefüllte Kreise stellen magnetische Reflexe dar

registriert werden konnten. Die Filmbreite betrug 9 cm. Die Aufnahmen wurden nach dem Neutronenphotographieverfahren von SHULL hergestellt. Bei diesem Verfahren dient ein Gemisch von ^6LiF und ZnS als Fluoreszenzschirm. Die sekundäre Strahlung, die als α -Teilchen bei Neutroneneinfang von ^6Li emittiert werden, erzeugt in ZnS Lichtblitze. Sie werden dann auf einen am Fluoreszenzschirm angebrachten Polaroid-Film (3000 ASA) registriert. Auf einer der Schwenkaufnahmen trat ein relativ schwacher Reflex auf, dessen Beugungswinkel keinem der Kernreflexe zugeordnet werden konnte. Er war nur als $\frac{1}{2}10$ zu indizieren. Mit dem Zählrohr wurden dann auch die symmetrisch gleichwertigen Linien $\frac{1}{2}\bar{1}0$, $\frac{1}{2}1\bar{0}$ und $\frac{1}{2}\bar{1}\bar{0}$ gefunden. Eine systematische Untersuchung aller möglichen Reflexe innerhalb des 2θ -Bereichs 0° bis 40° ergab das reziproke Gitter, wie es in Fig. 10 gezeigt wird.

Alle Kernreflexe in diesem Bereich wurden sorgfältig gemessen, um festzustellen, ob sie magnetische Beiträge enthielten. Das schien nicht der Fall zu sein. Eine Halbierung der Identitätsperiode im reziproken Raum in der X^* -Richtung entspricht einer Verdoppelung der Gitterkonstanten a im reellen Raum. Die Momente sind in den Ebenen parallel (100) ferromagnetisch gekoppelt, die Momente aufeinanderfolgender, mit Eisen besetzter Ebenen stehen jedoch antiparallel zueinander. In den Ebenen parallel (100) müssen die Momente ferromagnetisch gekoppelt sein, weil eine antiferromagnetische Kopplung in einer Ebene magnetische Neutralität für diese bedeutet.

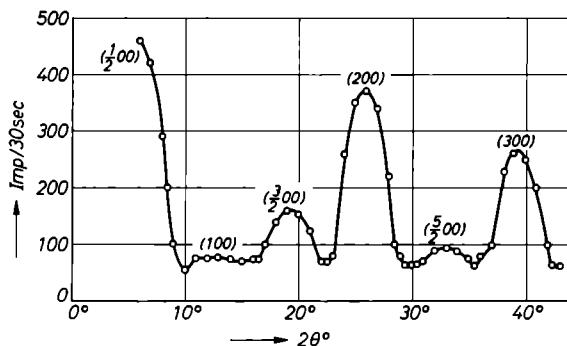


Fig. 11. Neutronenbeugungsdiagramm von Ferberit bei He-Temperatur (4,2°K). Mit $(\frac{h}{2} 0 0)$ ($h = 2n + 1$) indizierte Linien sind magnetische Reflexe

Sie würde zur magnetischen Streuung nicht beitragen, d.h. die Reflexe $\frac{1}{2} 0 0$, $\frac{3}{2} 0 0$ und $\frac{5}{2} 0 0$ würde man nicht beobachten können; sie wurden aber beobachtet (Fig. 11).

Daß eine in sich antiferromagnetisch gekoppelte Ebene nicht streuen kann, hängt mit dem Vorzeichen der magnetischen Streuamplitude zusammen, welches unterscheidet, ob das Moment parallel oder antiparallel zu einer gegebenen Richtung orientiert ist.

Orientierung des Moments relativ zu den Kristallachsen und seine Größe

Im Falle, daß alle Momente im Kristallgitter parallel oder antiparallel zu einer Richtung geordnet sind und unpolarisierte Neutronen verwendet werden, berechnen sich die entsprechend korrigierten Intensitäten nach HALPERN und JOHNSON zu

$$I = F_K^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha$$

(I Intensität der Reflexe, F_K und F_M Kern- bzw. magnetische Strukturamplitude, α der Winkel zwischen der Normalen der reflektierenden Netzebene und dem magnetischen Moment). Der Winkelfaktor bringt zum Ausdruck, daß nur Momentkomponenten parallel zur reflektierenden Netzebene zur magnetischen Streuung beitragen. Der magnetische Strukturfaktor F_M^2 ist ähnlich dem der Kernstreuung. Die Kernstreuamplitude b_i wird durch die magnetische Streuamplitude p_i ersetzt ($p = \pm \frac{e^2 r}{c^2 m} S \cdot f \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), welche neben dem magnetischen Formfaktor f auch die Stärke des Moments enthält (S Spinkvantenzahl des Ions, γ das magnetische Moment des Neutrons, e und m die Ladung bzw. Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, $\frac{e^2 \gamma}{c^2 m} = 0,54 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$). Bei der Ableitung der Intensitätsformel wird angenommen, daß nur Spinkomponenten zum magnetischen Gesamtmoment der einzelnen Ionen beitragen. Am Ferberit überlagern sich die magnetischen Reflexe nicht den Kernreflexen. Für die Intensität einer magnetischen Linie ist F_K^2 gleich Null. Aus der Intensitätsformel folgt

$$\sin^2 \alpha = I/F_M^2.$$

Für die Reflexe der Zone [010] wurde I/F_M^2 gegen φ aufgetragen. Eine durch die erhaltenen Punkte gelegte Sinus-Kurve ging bei $-\varphi = 30^\circ$ fast gegen Null. Das bedeutet, innerhalb der Meßgenauigkeit betrachtet, hat das magnetische Moment keine y -Komponente. Es liegt in der Ebene parallel (010). Würde es eine y -Komponente besitzen, so müßte diese Komponente zur Intensität aller Linien dieser Zone beitragen. Dadurch würde die Kurve höher liegen und ihr Minimum nicht mit dem Nullpunkt der Momentkomponente übereinstimmen. Der Winkel φ für $I/F_M^2 = \min$ entspricht dem Winkel β' zwischen dem magnetischen Moment und der X -Achse. Die Größe des magnetischen Moments des Fe^{2+} -Ions und der Winkel β' zwischen dem Moment und der X -Achse wurde aus den Intensitätsmessungen der Zone [001] berechnet. Die Auswertung dieser Zone wurde vorgezogen, weil die Meßdaten genauer waren als die der Zone [010]. Zur Feststellung, ob das Moment eine y -Komponente besaß, mußten jedoch die Messungen der Zone [010] herangezogen werden, da man aus den Reflexen $\frac{h}{2} k 0$ keine direkten Aussagen über die y -Komponente des Moments machen konnte.

Für die korrigierten Intensitäten der Zone [001] gilt $I = F_{M(z)}^2 + \sin^2 \varphi F_{M(x)}^2$. $F_{M(x)}^2$ und $F_{M(z)}^2$ sind Intensitätsbeiträge der x - bzw z -

Komponente des Moments. Da zur magnetischen Streuung nur Momentkomponenten parallel zur reflektierenden Netzebene beitragen, kann aus den Intensitäten der Reflexe $\frac{h}{2}00$ die Größe der z -Komponente direkt berechnet werden. Die x -Komponente des Moments trägt zur Intensität dieser Reflexe nicht bei. Sie ist dagegen für verschiedene Netzebenen $\frac{h}{2}k0$ mit $k \neq 0$ verschieden groß. Mit wachsendem φ vergrößert sie sich, bei $\varphi = 90^\circ$ erreicht sie ihren maximalen Wert (Fig. 12). Aus den beobachteten Daten für die $\frac{h}{2}k0$ wurden die absoluten Intensitäten berechnet. Als Eichreflex diente der gut meßbare Kern-

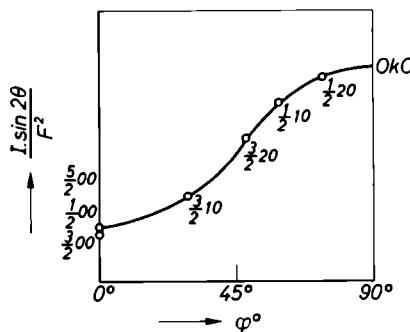


Fig. 12. Intensitätsmessungen von $(\frac{h}{2}k0)$ Reflexen. Die Sinus-Kurve geht nicht gegen Null, denn $M(z)$ streut für alle Reflexe dieser Zone

reflex (400). Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurden die magnetischen Formfaktoren für Fe^{2+} von WATSON und FREEMAN¹² verwendet. Die absoluten Intensitäten der Reflexe $\frac{h}{2}00$ sind gegeben durch

$$I = [0,54 M(z) \cdot f]^2 [2 \cos 2\pi(h/2)]^2,$$

$M(z)$ ist die z -Komponente des Moments für ein Ion.

$$4 M^2(z) = \frac{I}{0,291 \cdot f^2}$$

ist dann das Quadrat der resultierenden z -Komponente von zwei Fe^{2+} -Ionen, welche sich mit parallel gerichteten Momenten in der Elementarzelle des Untergitters befinden. Die beobachteten Intensitäten von $\frac{1}{2}00$ und $\frac{3}{2}00$ ergaben für $4 M^2(z)$ einen Mittelwert von 4,63 (Tab. 6). Die z -Komponente des Moments trägt auch zur Reflexion der Netzebenen $\frac{h}{2}k0$ mit $k \neq 0$ bei. Mit Hilfe des

Tabelle 6. Die beobachteten und die berechneten magnetischen Strukturfaktoren und die daraus berechnete Komponente des magnetischen Moments

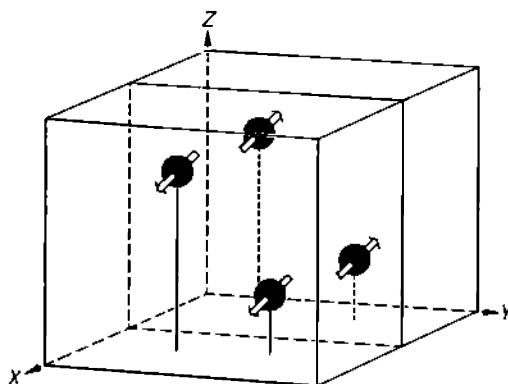
hkl	φ	I	F_c^2	$F_{M(z)}^2$	$4 M^2(z)$
$\frac{1}{2}00$	0	1,3225	3,766		4,8
$\frac{3}{2}00$	0	0,819	2,509		4,47
				$4 M^2(x)$	
$\frac{1}{2}10$	59°	0,806	0,6905	0,234	15,5
$\frac{3}{2}10$	28° 55'	0,258	0,461	0,156	13,1
$\frac{1}{2}20$	73° 15'	0,832	0,692	0,234	14,0
$\frac{3}{2}20$	47° 50'	0,685	0,469	0,159	15,0

aus den Intensitäten $\frac{h}{2}00$ berechneten $4 M^2(z)$ -Wertes wurde der Intensitätsanteil $F_{M(z)}^2$ für die Reflexe $\frac{h}{2}k0$ gerechnet. Durch die Differenzbildung $I - F_{M(z)}^2$ erhält man dann die Intensitäten, welche zu beobachten wären, wenn nur die x -Komponente zur Streuung der Netzebenen $\frac{h}{2}k0$ beitragen würde. Die x -Komponente $M(x)$ wurde nach der Formel

$$I - F_{M(z)}^2 = [0,54 \sin \varphi M(x)]^2 \cdot \left[2 \cos 2\pi \left(\frac{h}{2} + ky \right) \right]^2$$

berechnet. Der Mittelwert für $4 M^2(x)$ aus den verschiedenen $(\frac{h}{2}k0)$ -Intensitätsmessungen betrug 14,65. Die Stärke des magnetischen Moments für ein Fe^{2+} -Ion (das resultierende Spindrehmoment aus den vier unpaarigen Elektronen der $3d$ -Schale) ist

$$M = \sqrt{M^2(x) + M^2(z)} = \sqrt{3,66 + 1,158} = 2,19 \mu_B.$$

Fig. 13. Magnetische Elementarzelle von Ferberit. Orientierung der Momente von Fe^{2+} -Ionen in den zwei Untergittern mit antiferromagnetischer Koppelung

Der Winkel β' zwischen dem Moment und der X -Achse ist gegeben durch

$$\operatorname{tg} \beta' = \frac{M(z)}{M(x)} = \frac{1,076}{1,913} = 0,552, \beta' = 29^\circ.$$

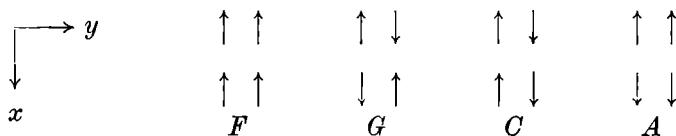
Die Daten der Neutronenbeugung am Ferberit bei $4,2^\circ\text{K}$ zeigten, daß die magnetischen Momente, innerhalb der Meßgenauigkeit, in den Ebenen parallel (010) liegen (Fig. 13). Die Daten lieferten die Größe und die Orientierung des magnetischen Moments in den Koordinationspolyedern. Die erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden mit der Theorie von E. F. BERTAUT⁶ verglichen werden.

Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie

In erster Näherung ist die magnetische Wechselwirkungsenergie unter Berücksichtigung der Anisotropiekräfte durch eine Bilinearform in den Komponenten des Spins von Nachbaratomen i, j gegeben:

$$H = -2 \sum A_{ij} S_i S_j.$$

Die Energie muß gegenüber Symmetrieroberationen invariant sein. Die Transformation der einzelnen Spinvektoren ist im allgemeinen kompliziert. Es ist bequemer (entsprechend dem Vorgehen von BERTAUT) nach der Linearkombination der Vektoren zu suchen, deren Komponenten durch Symmetrieroberationen in sich selbst übergeführt werden. Für die vier Fe^{2+} -Ionen der magnetischen Zelle vom FeWO_4 sind vier verschiedene Ordnungstypen der Momente möglich:



Als unabhängige Symmetrieroberationen der Raumgruppe $P2/c-C_{2h}^4$ wurden die Gleitspiegelung und die Translation auf die x - und y -Komponente von F, G, C, A angewendet. Von der Diskussion der z -Komponente konnte abgesehen werden, da sie gleiche Symmetrieroberationen besitzt wie die x -Komponente. Die Spinnmomente transformieren sich als axiale Vektoren. Jede Komponente wurde durch Symmetrieroberationen mit oder ohne Vorzeichenwechsel in sich selbst übergeführt. In Tab. 7 sind die Transformationsverhalten des resultierenden Vektors für verschiedene Ordnungstypen zusammengestellt.

Tabelle 7

	Gleitspiegelung		Translation	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
<i>F</i>	—	+	+	+
<i>G</i>	+	—	—	—
<i>C</i>	+	—	+	+
<i>A</i>	—	+	—	—

Diese Tabelle enthält bereits Informationen darüber, welche Ordnungstypen kombiniert werden können. Es sind nur solche Koppelungen möglich, bei denen die einzelnen Komponenten dasselbe Transformationsverhalten zeigen. In Tab. 8 stehen Vektorkomponenten des gleichen Transformationsverhaltens in einer Reihe:

Tabelle 8

<i>x</i>	<i>y</i>		
(+ +)		<i>C_x</i>	<i>F_y</i>
(+ —)		<i>G_x</i>	<i>A_y</i>
(— +)		<i>F_x</i>	<i>C_y</i>
(— —)		<i>A_x</i>	<i>G_y</i>

Das Transformationsverhalten von A_x ist z. B. gekennzeichnet durch (— —), d. h. sowohl die Gleitspiegelung als auch die Translation ändern das Vorzeichen der x -Komponente, wenn eine antiferromagnetische Koppelung der Momente vom Typ *A* vorliegt. Die Austauschenergie ist nun gegeben durch die Summe von Komponentenprodukten, z. B. für die Darstellung (— —)

$$H = -2[C_1 A_x^2 + C_2 A_x G_y + C_3 G_y^2].$$

Das gilt, wenn es sich um anisotrope Austauschkräfte handelt. Im Falle, daß isotrope Kräfte vorliegen, kommt nur eine Linear-kombination in Frage: *F*, *G*, *C* oder *A*. Die Neutronenbeugungsdiagramme zeigten, daß beim FeWO_4 eine Koppelung von der Art *A* vorliegt, bei der die Momente entlang der X -Achse antiferromagnetisch geordnet sind. Die theoretisch mögliche G_y -Koppelung konnte durch die Intensitätsmessungen nicht bestätigt werden. Damit verbundene Linien $\frac{1}{2}01$ und $\frac{3}{2}01$ wurden nicht beobachtet. Eine G_y -Komponente ist wahrscheinlich vorhanden, aber so klein, daß sie

innerhalb der Meßfehlergrenzen liegt. Messungen an besseren Kristallen mit empfindlicheren Meßgeräten mögen die wahrscheinlich vorhandene kleine G_y -Koppelung beweisen.

Wegen der geringen Anzahl der Meßdaten ist eine strenge Fehlerabschätzung der Tieftemperaturmessungen schwierig. Alle symmetrisch gleichwertigen magnetischen Reflexe wurden wiederholt gemessen. Das gab ein Maß für die Meßgenauigkeit. Das für ein Fe^{2+} -Ion (für die vier Spinnmomente des Fe^{2+} -Ions) berechnete magnetische Moment (2,19 μ_B) ist größer als der theoretische Wert (2 μ_B). Die Meßgenauigkeit ist nicht hinreichend, um es mit Sicherheit als Bahnbeitrag zu deuten. Entsprechend den Fehlern bei der Bestimmung von $M(x)$ und $M(z)$ (ca. 10%) dürfte der Winkel bis auf $\pm 4^\circ$ richtig bestimmt sein.

Das Fe^{2+} -Ion hat in der FeO -Struktur auch eine oktaedrische Umgebung von O^{2-} -Ionen wie beim FeWO_4 . Die kubische Symmetrie von FeO geht bei tiefen Temperaturen verloren. Die Zelle ist entlang einer dreizähligen Achse gestreckt. Die Momente stehen parallel zur ausgezeichneten Richtung [111]. Der Bahnbeitrag zum Gesamtmoment wird trotz der Deformation durch das Kristallfeld nicht völlig ausgelöscht. Obwohl beim Ferberit ein ähnliches Konfigurationspolyeder wie beim FeO vorliegt, stehen die Momente nicht senkrecht zu einer Oktaederfläche. Ferberit hat kein kubisches Kristallfeld. Anisotropiemessungen am Kristallfeld des FeWO_4 dürften der nächste Weg zur Klärung dieses Verhaltens sein.

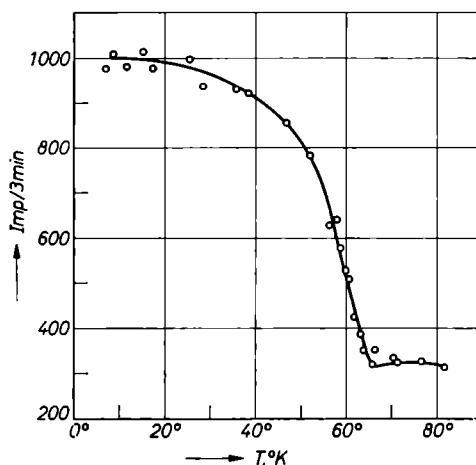


Fig. 14. Festlegung der antiferromagnetischen Umwandlungstemperatur von FeWO_4 mit Hilfe der Linie (1 1 0)

Bestimmung des Néel-Punktes von FeWO_4

Mit Hilfe von magnetischen Linien wurde die antiferromagnetische Umwandlungstemperatur von Ferberit festgelegt. Dafür wurde die magnetische Linie $\frac{1}{2}10$ in Reflexionsstellung gebracht und bei steigender Temperatur der Intensitätsabfall verfolgt. Mit einem Cu/Au-Co-Thermoelement wurde beim Aufheizen des Kryostaten die Temperatur des Kristalls gemessen. Die Impulse pro 30 sec wurden registriert. Bei jeder dritten Intensitätsmessung wurde auch die Thermospannung abgelesen. In Fig. 14 ist der Intensitätsabfall gegen die Temperatur aufgetragen. Bei 66°K verschwindet der Reflex $\frac{1}{2}10$. Die magnetischen Momente der einzelnen Fe^{2+} -Ionen sind dann nicht mehr geordnet.

Die Röntgenmessungen wurden mit Hilfe von Leihgabegeräten der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Der mit Neutronen durchgeführte Teil der Arbeit wurde durch Forschungsmittel aus Sachbeihilfen des Bundesministeriums für Atomenergie gefördert. Den Herren Professor G. MENZER und Professor H. JAGODZINSKI danke ich für den Arbeitsplatz im Universitätsinstitut für Kristallographie und Mineralogie. Herrn Professor MAIER-LEIBNITZ möchte ich für die Arbeitsmöglichkeit am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München meinen Dank aussprechen. Ganz besonders danke ich Herrn Dr. DACHS für die Stellung des Themas, für seine Hilfe und für die Diskussionen. Dank schulde ich weiter dem Institut für Plasmaphysik in Garching bei München, das die Auswertung auf einer IBM 7090 ermöglichte.