Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$

STEN SAMSON

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Stockholm, Schweden

In dem ternären System Mg-Cu-Al war seit einiger Zeit eine Phase bekannt, der man die ungefähre Zusammensetzung $\text{Mg}_3\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$ zuschrieb (Laves und Werner, 1936). In der zitierten Arbeit wird an Hand von Pulveraufnahmen festgestellt, dass die Phase wahrscheinlich analog aufgebaut ist wie die zinkreiche Magnesiumverbindung von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. Verdoppelt man nämlich die erste Formel und verdreifacht man die letzte, ergeben sich die Formeln $\text{Mg}_6\text{Cu}_{14}\text{Al}_{20}$ und $\text{Mg}_6\text{Zn}_{33}$. Das Verhältnis der Magnesiumatome zu den Nichtmagnesiumatomen ist also in beiden Fällen von derselben Größenordnung. Beide Phasen sind kubisch. Bei der ternären Phase wurde die Kantenlänge $a = 8,29 \text{ kX}$, bei der binären $a = 8,54 \text{ kX}$ festgestellt. Die Interferenzmuster der Pulverphotogramme beider Phasen sind einander sehr ähnlich (Laves und Werner, 1936).

In der zuletzt zitierten Arbeit von Laves ist ein Ausschnitt aus dem Konzentrationsdreieck des Mg-Cu-Al-Systemes gegeben, der die ternäre Phase umfasst. Genaue Angaben über die Zusammensetzung der letzten konnten jedoch nicht gemacht werden. Ferner führten Laves und Werner u. a. auch sehr gründliche analytische und röntgenographische Untersuchungen an zahlreichen Mg-Zn-Legierungen in dem Gebiete zwischen 82,4 Atom% und 86,7 Atom% Zink aus. Pulverphotogramme, die von getemperten Legierungen der Zusammensetzung $\text{MgZn}_{5,5}$ oder sehr nahe derselben aufgenommen wurden, zeigten keine Fremdlinien. Da das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen ($\text{Mg} : \text{Zn} = 1 : 15$) sehr ungünstig ist, konnte bezüglich der Zusammensetzung der reinen Phase kein absolut sicheres Ergebnis erzielt werden. Wenn auch die Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{33}$ (drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ in der Elementarzelle) am wahrscheinlichsten wirkte, konnten die Verfasser die Möglichkeiten $\text{Mg}_6\text{Zn}_{32}$ und $\text{Mg}_6\text{Zn}_{34}$ nicht ausschliessen.

Ein weiterer Versuch, eventuelle Analogien zwischen der binären und ternären Phase zu entdecken, wurde in einer Arbeit von Schütz (1937) behan-

delt. Mit Hilfe von thermischen Untersuchungen und Schmelzen wurde die Formel $\text{Mg}_2\text{Cu}_{5,5}\text{Al}_{5,5}$ als wahrscheinlich befunden. Eine eindeutige Formel konnte sich aber aus den Analysen nicht ergeben. So wurde einerseits die »Bedingung der gleichen Raumerfüllung isomorpher Verbindungen« (Beziehung zwischen Zellvolumen und mittlerem Verbindungsradius), andererseits die Valenzelektronenregel (Regel von Hume-Rothery) * herangezogen, um zu prüfen, in welchem zahlenmässigen Verhältnis die Kupfer- und Aluminiumatome in der ternären Phase zueinander stehen müssen, wenn man annimmt, dass die binäre und ternäre Phase dem gleichen Typus Mg_2X_{11} ($\text{X} = \text{Cu, Al; Zn}$) angehören. Auf Grund der ersten Regel liess sich keine Entscheidung treffen, während die Regel von Hume-Rothery unter Annahme der Formeln $\text{Mg}_2\text{Cu}_{5,5}\text{Al}_{5,5}$ und $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ erfüllt wurde.

Da gemäss Laves und Werner drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ in der Elementarzelle enthalten sein sollen, müsste im Falle einer Isomorphie eine Formeleinheit $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16,5}\text{Al}_{16,5}$ in der Zelle vorliegen, wenn die Regel von Hume-Rothery erfüllt werden soll.

Die entgültige Beantwortung der Frage, welche exakten Zusammensetzungen den genannten Verbindungen zuzuschreiben sind und welche Struktur analogien zwischen ihnen bestehen, ist also von grösserem Interesse und soll im folgenden durch die Ausführung von Strukturanalysen erfolgen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Kristallstruktur der ternären Phase abgeleitet. Die Strukturbestimmung der binären Phase ist bereits in Angriff genommen und wird demnächst abgeschlossen und veröffentlicht werden.

DIE BESTIMMUNG DES ELEMENTARKÖRPERS

Um die Strukturanalyse so weit wie möglich zu erleichtern, schien es am Platze zu sein, noch einmal zu versuchen, die wirkliche Zusammensetzung der ternären Phase so genau wie möglich zu ermitteln. Dabei sollte aber ein anderer Weg als bisher beschritten werden. Da die Verbindung durch eine langsame peritektische Reaktion entsteht und erfahrungsgemäss solche Reaktionen oft am besten ausserhalb des Homogenitätsgebietes der reinen Phase verlaufen und da ferner die reine Phase dort am besten Kristalle bildet, wurde nicht angestrebt, wie bisher eine homogene Schmelze mit der exakten Zusammensetzung der reinen Phase herzustellen, sondern in verschiedenen Schmelzen eine grosse Anzahl von Einkristallen oder sehr wohl ausgebildeten Kristalliten zu züchten, von denen man annehmen könnte, dass sie die reinen Phasen

* Die Regel von Hume-Rothery verlangt für Verbindungen gleichen Strukturtyps die gleiche Anzahl Valenzelektronen pro Atom.

darstellten. Sämtliche Bestimmungen sollten also an Einkristallen oder reinen Kristalliten vorgenommen werden.

Es wurden zwei Schmelzen hergestellt und zwar mit den ungefähren Zusammensetzungen $\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{20}$ und $\text{Mg}_6\text{Cu}_{18}\text{Al}_{18}$. Als Ausgangsmaterial dienten die reinsten Metalle (für analytische Zwecke) von Kahlbaum. Die Komponenten wurden in kleinen Graphittiegeln eingewogen, die ihrerseits in Quarzrohren unter Vakuum eingeschmolzen wurden. Die Legierungen wurden auf etwa 1200°C eine halbe Stunde lang erhitzt, mehrmals geschüttelt und schliesslich abgeschreckt. Danach wurden beide Proben etwa drei Wochen lang bei 600°C getempert. Die erhaltenen Reguli wurden vorsichtig zerstoßen. Dabei sprangen sehr wohl ausgebildete Kristallite ab. Unter dem Mikroskop wurde eine grosse Anzahl von Kristalliten herausgesucht, von denen man annehmen konnte, dass sie entweder Einkristalle waren oder aus mehreren solchen bestanden. Die am besten ausgebildeten Einkristalle dienten zur Herstellung von Dreh- und Weissenbergaufnahmen. Ein Teil der Kristallite wurde fein zerrieben und davon wurden mit CuK -Strahlung Pulverphotogramme hergestellt. Sämtliche Photogramme zeigten einfach kubische Symmetrie und keine systematischen Auslöschungen. Die an den Pulverphotogrammen berechnete Länge der Zellkante $a = 8,294 \pm 0,003 \text{ kX} = 8,311 \pm 0,003 \text{ \AA}$ stimmte mit der von Laves gefundenen überein (siehe in der Einleitung). Die Pulverphotogramme waren frei von Fremdlinien, was durch eine einwandfreie Indizierung festgestellt wurde (siehe Tabelle 2).

Nachdem nun Kriterien dafür vorlagen, dass die ausgewählten Kristallite die reine Phase repräsentierten, wurde an ihnen mit grösstmöglicher Genauigkeit die Dichte durch Auftriebsmessungen in Benzol zu $\delta = 4,94 \pm 0,04$ bestimmt. (Die Kristallite wurden zwecks Austreibung von Luft in dem Messgefäss unter Benzol längere Zeit unter Vakuum gehalten.) Die angegebene Fehlergrenze bedeutet in diesem Falle die festgestellte Reproduzierbarkeit bei drei Bestimmungen.

Legt man die Kantenlänge $a = 8,29 \text{ kX}$ zugrunde, berechnet sich die theoretische Dichte unter Annahme der von Laves (Laves und Werner, 1936) angegebenen Formel $\text{Mg}_3\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$ (zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle) zu $\delta = 4,56$, was darauf hindeutet, dass die Verbindung mehr Kupfer enthalten muss als die Formel angibt. Die von Schütz gefundene Formel $\text{Mg}_2\text{Cu}_{5,5}\text{Al}_{5,5}$ ergibt eine Dichte von $\delta = 4,74$ (drei Formeleinheiten pro Elementarzelle). Setzt man in diese Formel ganze Zahlen ein, so dass sich $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ ergibt, wird die theoretische Dichte $\delta = 4,90$. Die Übereinstimmung wird dann also überraschend gut.

An reinen Kristalliten wurden nun zwei Analysen ausgeführt, in denen nur Kupfer und Aluminium bestimmt wurden. Kupfer wurde auf übliche Weise

elektrolytisch bestimmt, während Aluminium mit Ammoniak gefällt und als Al_2O_3 gewogen wurde (Kolthoff und Sandell, 1943). Magnesium wurde als Rest berechnet. Die gefundenen Verhältniszahlen $\text{Mg}:\text{Cu}:\text{Al}$ waren 1) 2 : 6,0 : 5,0, 2) 2 : 6,1 : 5,0. Die oben genannte Formel $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ wirkt also sehr wahrscheinlich.

Um einen sicheren Weg zu gehen, soll bei der folgenden Strukturbestimmung diese Formel dennoch als nur beinahe richtig angesehen werden. Da drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ in der Elementarzelle vorkommen, soll zunächst die Formel $\text{Mg}_6\text{Cu}_{18\pm 3}\text{Al}_{15\pm 3}$ angenommen werden.

RAUMGRUPPE

Der zur Herstellung der Dreh- und Weissenbergaufnahmen angewandte Einkristall war sehr gut ausgebildet. Er bestand aus einer ziemlich dicken quaderförmigen Platte und gab keine sichtbaren Absorptionseffekte auf den Photogrammen der $hk0$ - und hkl -Reflexe. Es wurde CuK -Strahlung verwendet.

An den Weissenbergphotogrammen sowie an den Pulverphotogrammen liessen sich keine systematischen Auslöschungen erkennen (siehe die Tabellen 2 und 3). Dies ist charakteristisch für die Raumgruppen mit den niedersten Symmetrien der verschiedenen Kristallklassen des kubischen Systems (T^1P23 , T_h^1Pm3 , T_h^1P43m , O^1P43 , O_h^1Pm3m). Laves will die Lauesymmetrie O_h festgestellt haben (Laves und Werner, 1936), die aus Schwenkaufnahmen (Schwenkbereich jeweils 15°) um die Richtungen $[100]$, $[110]$ und $[111]$ hervorgegangen sein soll, indem Aufnahmen um $[100]$, geschwenkt von x° bis $(x + 15)^\circ$ und von $(x + 90)^\circ$ bis $(x + 105)^\circ$ die gleichen Interferenzmuster zeigten. Dasselbe galt von Aufnahmen um $[111]$, geschwenkt von x° bis $(x + 15)^\circ$ und von $(x + 120)^\circ$ bis $(x + 135)^\circ$ gemäss der oben zitierten Arbeit.

Leider liegt keine Indizierung der Schwenkaufnahmen von Laves vor. Es muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass bei den Photogrammen von Laves in jeweils zwei Schwenkbereichen Reflexe aufgenommen worden sind, die zufälliger Weise ziemlich ähnliche Interferenzmuster lieferten.

Bei den von mir aufgenommenen Weissenbergphotogrammen $hk0$ und hkl zeigte sich bei einer Anzahl von nahe beieinander liegenden Reflexen, dass die Intensitäten von $hk0$ und $kh0$ verschieden waren. Der Unterschied war teilweise sehr gross (siehe Tabelle 3). Analoges konnte bei entsprechenden Weissenberg-Aufnahmen von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{33}$ (siehe Samson, 1949) festgestellt werden. Der Unterschied zwischen den genannten Reflexen konnte nicht durch Absorption im Kristall erklärt werden. Ferner zeigten sowohl bei der ternären als auch bei der binären Phase Laueaufnahmen parallel $[100]$ und $[010]$

deutlich die Abwesenheit tetragonaler Achsen. Im übrigen lieferten sie für die kubische Tetartoedrie und Paramorphie charakteristische Interferenzmuster.

Somit schien es hinreichend begründet zu sein, die Raumgruppen O^1-P43 , O_k^1-Pm3m und T_d^1-P43m als unwahrscheinlich anzusehen. Es lag also am nächsten, die Raumgruppen T_k^1-Pm3 und T^1-P23 einer Untersuchung zu unterwerfen.

DIE VORLÄUFIGE BESTIMMUNG DER ATOMLAGEN MIT HILFE EINER PATTERSON-PROJEKTION

Die zu untersuchende Verbindung stellt einen neuen Strukturtyp dar. Ähnliche Verbindungen, aus denen man in struktureller Hinsicht irgendwelche Schlüsse für die zu untersuchende Phase ziehen könnte, wurden in der Literatur nicht gefunden.

Bei der Durchführung der Strukturanalyse schien es am praktischsten zu sein, mit der Raumgruppe höherer Symmetrie (T_k^1-Pm3) zu beginnen. Die Punktlagen in dieser Raumgruppe sind:

1:	(a)	000	(b)	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$				
3:	(c)	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	(d)	$\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$				
6:	(e)	$x00$, $0x0$, $00x$, $\bar{x}00$, $0\bar{x}0$, $00\bar{x}$						
	(f)	$x0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}x0$, $0\frac{1}{2}x$, $\bar{x}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\bar{x}0$, $0\frac{1}{2}\bar{x}$						
	(g)	$x\frac{1}{2}0$, $0x\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0x$, $\bar{x}\frac{1}{2}0$, $0\bar{x}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\bar{x}$						
	(h)	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}x\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}x$, $\bar{x}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\bar{x}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{x}$						
8:	(i)	xxx , $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$, $\bar{x}\bar{x}x$, $\bar{x}x\bar{x}$, $\bar{x}x\bar{x}$, $\bar{x}\bar{x}x$, $\bar{x}\bar{x}x$, $\bar{x}\bar{x}x$						
12: *	(j)	$0yz$, $z0y$, $yz0$, $0\bar{y}\bar{z}$, $z0\bar{y}$, $\bar{y}z0$, $0yz$, $z0y$, $\bar{y}z0$						
	(k)	$\frac{1}{2}yz$, $z\frac{1}{2}y$, $yz\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\bar{y}\bar{z}$, $z\frac{1}{2}\bar{y}$, $\bar{y}z\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}yz$, $z\frac{1}{2}y$, $\bar{y}z\frac{1}{2}$						

Auf diese Punktlagen sind sechs Magnesiumatome, fünfzehn bis einundzwanzig Kupferatome und zwölf bis achtzehn Aluminiumatome so zu verteilen, dass sich die Formel $Mg_6X_{33\pm 3}$ ($X = Cu$ oder Al) ergibt. Die Anzahl der

* Der Verfasser hat auf analoge Weise wie im folgenden auch bewiesen, dass die Cu- und Al-Atome nicht auf eine 24-zählige Punktlage verteilt sind. Wegen Platzmangel wird diese sehr umfangreiche Beweisführung hier nicht veröffentlicht.

möglichen Kombinationen ist also recht beträchtlich. Es soll versucht werden, diese mit Hilfe einer Patterson-Projektion so weit wie möglich zu begrenzen.

Die Fig. 1 zeigt eine zweidimensionale Patterson-Projektion auf die xy -Ebene. Sie wurde mit Beevers-Lipson Streifen ausgeführt. Die hierbei angewandten S^2 -Werte wurden an den Intensitäten des Weissenbergphotogrammes der $hk0$ -Reflexe mit grösster Sorgfalt abgeschätzt, wobei die Abhängigkeit der Intensitäten vom Streuwinkel berücksichtigt wurde.

Die Aluminiumatome müssen in mindestens zwei verschiedenen Punktlagen vorkommen, sofern sie nicht eine 12-zählige Punktlage besetzen, da aus räumlichen Gründen jede 6-zählige Punktlage nur einmal auftreten kann. Die Kupferatome müssen auf jeden Fall in mindestens zwei verschiedenen Punktlagen vorkommen. Somit müssen die Aluminiumatome mindestens eine, die Kupferatome mindestens zwei der im folgenden aufgeführten Punktlagen oder Punktlagenkombinationen besetzen, wenn die vorerst angenommene Raumgruppe T_h^1Pm3 die richtige ist:

1. $12(j)$ od. $12(k)$ od. $8(i)$
2. $8(i) + 6(e, f, g, h)$ od. $8(i) + 3(c) + 3(d)$
3. $8(i) + 3(c, d)$
4. $2 \times 8(i)$
5. $6(e, f, g, h) + 6(e, f, g, h)$
6. $6(e, f, g, h) + 3(c) + 3(d)$
7. $6(e, f, g, h) + 3(c, d)$

Jetzt soll untersucht werden, ob es in der Patterson-Projektion ein starkes Maximum gibt, dass nur von einigen wenigen oder einer einzigen dieser Möglichkeiten erklärt werden kann. Da die Abstandsvektoren auf den Geraden $x = 0$, $x = \frac{1}{2}$, $y = 0$ und $y = \frac{1}{2}$ sehr mannigfaltig sind und ferner die Maxima der Patterson-Projektion auf diesen Geraden durchweg sehr breit sind, scheint es praktisch zu sein, diese vorerst auszuschalten und zunächst nur das starke Maximum A in $X \sim 0,16$, $Y \sim 0,27$ der Projektion (siehe Fig. 1) zu betrachten. Alle projizierten Vektoren, die auf Diagonalen liegen, werden somit auch ausgeschaltet. Die Abstandsvektoren von 3. in der obigen Aufstellung sind in 2., und diejenigen von 7. sind in 6. mit enthalten. Einzählige Punktlagen, kombiniert mit 3-, 6- und 8-zähligen Punktlagen ergeben nur Vektoren auf den oben genannten Geraden. Die Fälle 2, 4, 5 und 6 umfassen also sämtliche Kombinationsmöglichkeiten der minder als zwölfzähligen Punktlagen, die für die Deutung des Maximum A in Frage kommen. Sollten die Vektoren dieser nicht das Maximum A erklären können, muss also eine 12-zählige Punktlage oder eine Kombination einer solchen mit den anderen dies tun. Die Komponenten der Abstandsvektoren für die obige Aufstellung sind in der Tabelle 1 übersichtlich geordnet.

Die auf den genannten Geraden liegenden Vektoren sind ausgelassen. Einer eventuellen Vertauschung der X - und Y -Komponenten der Fig. 1 kann durch Vertauschen der Komponenten in der Tabelle 1 Rechnung getragen werden.

In dieser Arbeit sollen Vektoren mit grossen und Parameter mit kleinen Buchstaben bezeichnet werden.

Tabelle 1 (ν = Frequenzzahl).

1 a.	$\frac{12(j)}{Z_j}$	ν	2 e.	$\frac{8(i) + 3(c) + 3(d)}{X_i}$	ν
	Y_j	8		$\frac{1}{2} - X_i$	8 ***
	$Y_j - Z_j$	4 *		X_i	8 ***
	$Y_j + Z_j$	4 *	4.	$\frac{8(i) + 8(i)}{X_{i_1} - X_{i_2}}$	8 ****
	Z_j	4 *		$X_{i_1} + X_{i_2}$	8 ****
	Z_j	4 *		$X_{i_1} - X_{i_2}$	8 ****
	$2Y_j$	1			
1 b.	$\frac{12(k)}{\frac{1}{2} - Z_k}$	ν	5 a.	$\frac{6(e) + 6(f)}{X_f}$	ν
	$\frac{1}{2} - Y_k$	8		X_e	2
	$Y_k - Z_k$	4 **		$\frac{1}{2} - X_f$	2 ***
	$Y_k + Z_k$	4 **		X_f	2
	$\frac{1}{2} - Z_k$	4 **	5 b.	$\frac{6(e) + 6(g)}{X_g}$	ν
	$\frac{1}{2} - Z_k$	4 **		$\frac{1}{2} - X_g$	2 ***
	$2Y_k$	1		X_g	2
	$2Z_k$	1		$\frac{1}{2} - X_g$	2
2 a.	$\frac{8(i) + 6(e)}{X_e - X_i}$	ν	5 c.	$\frac{6(e) + 6(h)}{\frac{1}{2} - X_e}$	ν
	X_i	4 *		X_h	2
	$X_e + X_i$	4 *		$\frac{1}{2} - X_e$	2
	X_i	4 *	5 d.	$\frac{6(f) + 6(g)}{\frac{1}{2} - X_f}$	ν
	$X_e + X_i$	4 *		X_g	2 ***
2 b.	$\frac{8(i) + 6(f)}{\frac{1}{2} - X_f}$	ν		$\frac{1}{2} - X_g$	2 ***
	X_f	2 ***		X_g	2
	$X_f - X_i$	4 *	5 e.	$\frac{6(f) + 6(h)}{\frac{1}{2} - X_f}$	ν
	$X_f + X_i$	4 *		X_h	2 ***
	$\frac{1}{2} - X_i$	4 **		$\frac{1}{2} - X_f$	2
	$\frac{1}{2} - X_i$	4 **		$\frac{1}{2} - X_h$	2
	X_i	8 ***	5 f.	$\frac{6(g) + 6(h)}{X_g}$	ν
2 c.	$\frac{8(i) + 6(g)}{X_g}$	ν		$\frac{1}{2} - X_g$	2 ***
	$\frac{1}{2} - X_g$	2 ***		$\frac{1}{2} - X_h$	2
	$X_g - X_i$	4 **		X_h	2
	$X_g + X_i$	4 **	6 a.	$\frac{6(e) + 3(c) + 3(d)}{-}$	ν
	X_i	4 *		$-$	-
	X_i	4 *	6 b.	$\frac{6(f) + 3(c) + 3(d)}{\frac{1}{2} - X_f}$	ν
	$\frac{1}{2} - X_i$	8 ***		X_f	2 ***
2 d.	$\frac{8(i) + 6(h)}{X_h - X_i}$	ν	6 c.	$\frac{6(g) + 3(c) + 3(d)}{X_g}$	ν
	$\frac{1}{2} - X_i$	4 **		$\frac{1}{2} - X_g$	2 ***
	$X_h + X_i$	4 **	6 d.	$\frac{6(h) + 3(c) + 3(d)}{-}$	ν
	$\frac{1}{2} - X_i$	4 **		$-$	-
	$\frac{1}{2} - X_i$	4 **		$-$	-

Fig. 1. Patterson-Projektion $P(xyp)$ von $Mg_2Cu_6Al_5$ über das Gebiet $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$. Die schraffiert gezeichneten Gebiete bedeuten Minima.

Fig. 2. Die auf die xy -Ebene projizierten Abstandsvektoren der gefundenen Struktur von $Mg_2Cu_6Al_5$. Die innerhalb der ausgezogenen Linien stehenden Zahlen geben die aus dem Streuvermögen der Atome und den Frequenzen der Vektoren berechneten Höhen der Maxima an. Die gestrichelten Linien stellen die ungefähren Umrisse der Maxima der Fig. 1 dar.

Bei den folgenden Betrachtungen wird, um einen sicheren Weg zu gehen, der kleinstmögliche Abstand $Cu-Cu = 2,30 \text{ \AA}$ für die Begrenzung der Parameter gemäss den Raum- und Symmetriebedingungen angenommen. Somit ergibt sich:

$$0,14 \leq (y_{12j}, z_{12j}) \leq 0,36, 0,14 \leq (y_{12k}, z_{12k}) \leq 0,36, 0,14 \leq (x_{6g}, x_{6f}, x_{8i}) \leq 0,36 \\ 0,19 \leq x_{6e} \leq 0,36, 0,14 \leq x_{6h} \leq 0,31.$$

Für die Vektorkomponenten $(X_f \pm X_i)$, X_i (siehe 2b in Tabelle 1) können sich folgende Parameterwerte ergeben:

a)	$X_f - X_i \sim 0,16$, $X_i \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,43$, $x_i \sim 0,27$
a ₁)	$X_i - X_f \sim 0,16$, $- \gg -$	$x_f \sim 0,11$, $x_i \sim 0,27$
b)	$X_i \sim 0,16$, $X_f - X_i \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,43$, $x_i \sim 0,16$
b ₁)	$- \gg -$ $X_i - X_f \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,11$, $x_i \sim 0,16$
c)	$X_f + X_i \sim 0,16$, $X_i \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,11$, $x_i \sim 0,27$
d)	$1 - (X_f + X_i) \sim 0,16$, $X_i \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,57$, $x_i \sim 0,27$
e)	$X_i \sim 0,16$, $X_f + X_i \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,11$, $x_i \sim 0,16$
f)	$X_i \sim 0,16$, $1 - (X_f + X_i) \sim 0,27$:	$x_f \sim 0,57$, $x_i \sim 0,16$

Die Fälle a), b), d) und f) können ausgeschaltet werden, da bei ihnen die Parameterwerte sehr weit ausserhalb der oben angegebenen Grenzen liegen. Nimmt man einen Fehler in der Patterson-Projektion an, könnte in den übrigen Fällen der Parameter x_f

Fig. 3. Die projizierten Abstandsvektoren für den Fall, dass beide 12-zähligen Punktlagen besetzt sind. Die mit einem Kreuz versehenen Maxima kommen in der Fig. 1 und 2 nicht vor.

vielleicht den Grenzwert noch erreichen. Der Wert von x_i dürfte dann aber nicht oder nur unwesentlich grösser werden. Setzt man die gemäss dieser Überlegung eventuell möglichen Parameterwerte bei den anderen Fällen ein, erhält man Vektoren, die an denjenigen Stellen Maxima geben, wo in der Patterson-Projektion keine solchen vorliegen. Ferner würden bei einer solchen Parameterwahl die Komponenten X_i , $\frac{1}{2}-X_i$ bzw. $\frac{1}{2}-X_i$, X_i in 2b der Tabelle 1 ein doppelt so starkes Maximum ($\nu = 8$) dort ergeben, wo in der Patterson-Projektion ausgesprochene Minima liegen. Alle Vektoren von der hier behandelten Art sind in der Tabelle 1 mit einem Stern (*) versehen. Sie können überall auf analoge Weise ausgeschaltet werden.

Die Vektoren von der Art $(\frac{1}{2}-X_i)$, $(X_j \pm X_i)$ (siehe 2b) sind in der Tabelle 1 mit zwei Sternen (**) versehen. Für diese ergeben sich auf analoge Weise wie oben die Parameter: a) $x_i \sim 0,34$, $x_j \sim 0,61$ b) $x_i \sim 0,34$, $x_j \sim 0,07$ c) $x_i \sim 0,23$, $x_j \sim 0,39$ d) $x_i \sim 0,23$, $x_j \sim 0,07$ e) $x_i \sim 0,34$, $x_j \sim 0,39$.

Sollte analog dem vorausgegangenen Falle der Parameter von x_j in c) und e) den möglichen Grenzwert von $x_j = 0,36$ noch erreichen, dürfte x_i nicht wesentlich grösser werden. Legt man die dann eventuell möglichen Parameterwerte bei der Berechnung der übrigen Vektoren zugrunde, treten ebenfalls starke »falsche Maxima« auf. Die mit zwei Sternen versehenen Vektoren können also ebenfalls nicht mit dem Maximum A identisch sein.

Die Abstandsvektoren für die Möglichkeit 4 in der Tabelle 1, in der die achtzählige Punktlage zweimal vorkommt, ergeben Parameterwerte, die sehr weit ausserhalb der möglichen Grenzen liegen, wie die folgende Aufstellung zeigt: a) $x_i \sim 0,22$, $x_i \sim 0,06$ b) $x_i \sim 0,44$, $x_i \sim 0,28$ c) $x_i \sim 0,56$, $x_i \sim 0,28$ d) $x_i \sim 0,78$, $x_i \sim 0,06$.

Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass bei den drei bisher untersuchten Fällen die zugrundegelegten Grenzwerte der Parameter die äussersten sind, die sich ergeben, wenn man mit den kleinsten in der Struktur vorkommenden Atomen (Cu) und ebenfalls mit einer Kontraktion rechnet. Die genannten »falschen Maxima« werden wegen des starken Streuvermögens der Kupferatome auch noch besonders stark.

Alle in der Tabelle 1 mit drei Sternen versehenen Vektoren sind von der Art $(\frac{1}{2}-X_j)$, X_j (siehe 2b in der Tabelle). Sie können mit dem Maximum A nicht identisch sein, da der geometrische Ort dieser von dem genannten Maximum zu weit entfernt liegt.

Fig. 4. Schnitte durch die Elementarzelle in den Höhen a) $a \cdot x = 0 \text{ \AA}$ und b) $a \cdot x = 4,15 \text{ \AA}$. Die Kreise stellen Schnitte durch die um die Atome gedachten Kugelschalen dar. Die eingeschriebenen Buchstaben geben die Art der Punktlagen an. Für die dreizähligen Punktlagen sind die Kreise gestrichelt gezeichnet.

Werden die Parameter der 6-zähligen Punktlagen so gewählt, dass die bisher noch nicht behandelten Abstandsvektoren der Möglichkeiten 5a bis 5f der Tabelle 1 mit dem Vektor des Maximum A der Patterson-Projektion identisch werden, ergeben sich gleichzeitig Vektoren, die in der genannten Projektion nicht vorkommen. In sämtlichen Fällen haben die letzten eine doppelt so hohe Frequenz wie die ersten. Ferner könnten die zuerst genannten Vektoren wegen ihrer kleinen Frequenzzahl ($\nu = 2$) nur dann die erforderliche Stärke annähernd erreichen, wenn mehr als zwei 6-zählige Punktlagen kombiniert werden und wenn man annimmt, dass dann in diesen die stark streuenden Kupferatome liegen. Die genannten falschen Maxima werden aber dann besonders stark. Die Kombinationen 5a bis 5f können also abgesehen von den sich ergebenden falschen Maxima schon wegen der genannten kleinen Frequenzzahl nicht allein das Maximum A in der Projektion erklären.

Da nun alle möglichen Vektoren der minder als 12-zähligen Punktlagen, sofern sie für das Maximum A in Frage kommen, behandelt worden sind, wirkt es wahrscheinlich, dass eine 12-zählige Punktlage in der Struktur vorliegt.

In 1a und 1b der Tabelle 1 können die Vektoren von der Art 2Y, 2Z wegen der kleinen Frequenz ($\nu = 1$) nicht das Maximum A erklären. Bei der Punktlage 12(k) würde das Maximum A durch die Komponenten $(\frac{1}{2} - Z) \sim 0,16$ und $(\frac{1}{2} - Y) \sim 0,27$ sehr gut erklärt werden, zumal der sich ergebende Vektor eine hohe Frequenzzahl ($\nu = 8$) hat. Daraus ergeben sich die ungefähren Parameterwerte $z_{12k} \sim 0,34$, $y_{12k} \sim 0,23$. Alle übrigen Vektoren dieser Punktlage passen sehr gut in die Patterson-Projektion hinein. Die Punktlage 12(j) bildet die gleichen Vektoren und Frequenzzahlen wie 12(k), wenn $z_{12j} \sim 0,16$ und $y_{12j} \sim 0,27$ gewählt werden. In beiden 12-zähligen Punktlagen können keine anderen als die genannten ungefähren Parameterwerte gewählt werden, ohne dass sich »falsche Maxima« ergeben.

Fig. 5. Schnitte durch die Elementarzelle in den Höhen a) $a \cdot x = 0 \text{ \AA}$ und b) $a \cdot x = 4,15 \text{ \AA}$. Gestrichelte Kreise = Schnittkreise der Kugelschalen der Punktlage 6 (g).

Zusammenfassend soll das bisherige, für die Struktur grundlegende Ergebnis wie folgt ausgedrückt werden: Das Maximum A in $X \sim 0,16$, $Y \sim 0,27$ der Patterson-Projektion der Fig. 1 kann nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, dass in der Struktur mindestens eine 12-zählige Punktlage vorliegt. Die ungefähren Parameterwerte müssen sein:

$$y_{12j} \sim 0,27, z_{12j} \sim 0,16; y_{12k} \sim 0,23, z_{12k} \sim 0,34.$$

DIE VORLÄUFIGE BESTIMMUNG DER MÖGLICHEN ATOMLAGEN GEMÄSS DEN RAUM- UND SYMMETRIEBEDINGUNGEN

Da es nun gemäss dem vorigen Kapitel als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann, dass mindestens eine 12-zählige Punktlage in der Struktur vorkommt, soll untersucht werden, wie sich die übrigen Atome unter Annahme der oben angegebenen ungefähren Parameterwerte der 12-zähligen Punktlagen gemäss den Raum- und Symmetrieebedingungen in der kubischen Zelle von der Kantenlänge $a = 8,29 \text{ kX}$ einordnen lassen.

Für die folgenden Betrachtungen wurden die in anderen Strukturen gefundenen Abstände der hier vorkommenden Atomarten untersucht. Es ergab sich, dass die Abstände nicht kleiner oder nur unwesentlich kleiner angenommen werden konnten als: Al—Al = $2,60 \text{ \AA}$, Al—Cu = $2,50 \text{ \AA}$, Al—Mg = $2,70 \text{ \AA}$, Mg—Cu = $2,60 \text{ \AA}$, Mg—Mg = $2,80 \text{ \AA}$, Cu—Cu = $2,30 \text{ \AA}$, selbst wenn mit einer Kontraktion gerechnet wird.

Nun denken wir uns den Mittelpunkt eines jeden Cu-Atomes mit einer Kugelschale vom Radius $r = 2,50 \text{ \AA}$ oder $r = 2,60 \text{ \AA}$ umgeben. Es ist unwahrscheinlich, dass z. B. die Mittelpunkte von Al-Atomen innerhalb der Kugelschale von $2,50 \text{ \AA}$ oder die der Mg-Atome innerhalb der Schale von $2,60 \text{ \AA}$ liegen. Andererseits dürfen die Mittelpunkte nicht weiter als höchstens $0,3 \text{ \AA}$ ausserhalb der Schalen gelegen sein, wenn die Atome einander wirklich berühren sollen. Analoges gilt für die übrigen Atome.

Wir wollen zunächst sehen, wie sich das Strukturbild gestaltet, wenn die parameterfreien Punktlagen $3(c)$ und $3(d)$ mit $12(k)$ kombiniert werden. Hierzu genügt es, Schnitte durch die Elementarzelle in den Höhen $ax = 0 \text{ \AA}$ und $ax = 4,15 \text{ \AA}$ ($x = \frac{1}{2}$) zu betrachten. Die Fig. 4a und b geben diese wieder. Die eingeschriebenen Buchstaben bedeuten die Mittelpunkte der Schnittkreise der um die betreffenden Punktlagen gedachten Kugelschalen. Für die letzten wurde der Radius Cu-Al = $2,50 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt.

Der Abstand $3(c) - 12(k) \sim 2,3 \text{ \AA}$ erscheint ziemlich kurz (der Mittelpunkt von $3(c)$ fällt in die Schnittkreise von $12(k)$ hinein). $3(c)$ soll dennoch nicht ausgeschaltet werden, da die Parameterwerte von $12(k)$ nur ungefähre sind. Die vorliegende Kombination schliesst aber die Punktlagen $6(f)$, $6(g)$ und $6(h)$ mit Sicherheit aus, da die Abstände $6(f) - 3(c), d \leq 2,0 \text{ \AA}$, $6(g) - 3(c), d \leq 2,0 \text{ \AA}$ und $6(h) - 12(k) \sim 1,4 \text{ \AA}$. Sieht man zunächst von der Punktlage $12(j)$ ab (die Kombination $12(j) + 12(k)$ soll später für sich behandelt werden), kann also weder $3(c)$ noch $3(d)$ mit $12(k)$ kombiniert werden, wenn für alle übrigen Atome noch Platz vorhanden sein soll.

In der Fig. 5 a und b sind wieder die Schnittkreise von $12(k)$ wiedergegeben. Die Mittelpunkte für die Atome in $(0x\frac{1}{2})$ und $(0\bar{x}\frac{1}{2})$ der Punktlage $6(g)$ können wegen der Spiegelebene ($x0z$) nur an den in der Fig. 5 a mit Pfeilen angedeuteten Punkten liegen. Der Parameter dieser Punktlage wird also sehr gut festgelegt ($x_{6g} \sim 0,14$). Die Kreise vom Radius $r = 2,5$ um die genannten Mittelpunkte von $6(g)$ und die beiden Spiegelebenen ($xy0$) und ($x0z$) begrenzen den Parameter der Punktlage $6(e)$: $0,19 \leq x_{6e} \leq 0,23$ (siehe die abgegrenzten Strecken auf den Kanten der Fig. 5 a). Der Parameter der Punktlage $6(f)$ wird einerseits vom Kreise mit $r = 2,5$ um den Mittelpunkt von $6(g)$ in Fig. 5 b, andererseits infolge der Spiegelebene ($x\frac{1}{2}z$) begrenzt auf $0,26 \leq x_{6f} \leq 0,36$ (siehe die horizontalen Strecken auf der Kante der Fig. 5 b).

Die Mittelpunkte der Atome in $8(i)$ können sich wegen der Spiegelebenen ($x0z$) und ($xy0$) einerseits und ($x\frac{1}{2}z$) und ($xy\frac{1}{2}$) andererseits nur auf den Teilen der Raumdiagonalen befinden, die in der Fig. 5 a eingezeichnet sind. Setzt man den Radius des Schnittkreises der Kugelschale um $8(i)$ auf den Ebenen $ax = 0 \text{ \AA}$ und $ax = 4,15 \text{ \AA}$ als Funktion von x_{8i} ab, kann man leicht feststellen, dass der Parameter $x_{8i} \sim 0,22$ sein muss, wenn diese Schnittkreise nicht die Punktlagen $6(e)$, $6(g)$ und $12(k)$ ausschliessen sollen. Der einzige noch nicht besetzte Punkt ist das Zentrum der Zelle ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), Punktlage $1(b)$.

Verfährt man von der Punktlage $12(j)$ ausgehend auf analoge Weise, ergibt sich ebenfalls nur eine Möglichkeit und zwar die Kombination $12(j) + 8(i) + 6(g) + 6(f) + 6(h) + 1(a)$ mit den ungefähren Parametern: $y_{12j} \sim 0,27$, $z_{12j} \sim 0,16$, $x_{6f} \sim 0,36$, $0,14 \leq x_{6g} \leq 0,24$, $0,27 \leq x_{6h} \leq 0,31$, $x_{8i} \sim 0,28$. Diese Kombination ist gleichwertig der oben gefundenen, da sie durch Parallelverschiebung um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ aus dieser hervorgeht.

In den Fig. 6 a und b sind die Schnittkreise von sowohl $12(j)$ als auch $12(k)$ eingezeichnet. $3(c)$ und $3(d)$ können wie im ersten Beispiel ausgeschaltet werden, wenn alle Atome Platz haben sollen. Die Punktlagen $6(e)$ und $6(h)$ können in der Kombination nicht vorkommen, da die Abstände $6(h) - 12(k) \leq 1,4 \text{ \AA}$ und $6(e) - 12(j) \leq 1,4 \text{ \AA}$. $8(i)$ kann nicht vorkommen, da $12(j) - 8(i) = 12(k) - 8(i) \leq 2,1 \text{ \AA}$. Das für die Punktlagen $6(f)$ und $6(g)$ noch verfügbare Gebiet ist durch Pfeile in der Fig. 6 ausgemerkt. Die

Fig. 6. Schnitte durch die Elementarzelle in den Höhen a) $a \cdot x = 0 \text{ \AA}$ und b) $a \cdot x = 4,15 \text{ \AA}$. Der für die Mittelpunkte von 6 (f) und 6 (g) noch freie Platz wird durch Pfeile ausgemerkt.

ungefähren Parameterwerte sind: $x_{6g} \sim 0,14$, $x_{6f} \sim 0,36$ und für die 12-zähligen Punkt lagen wie oben angegeben. An den Ecken der Zelle ist für die Punktlage 1(a) und im Zentrum für 1(b) noch Platz vorhanden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gemäss den Raum- und Symmetriebedingungen nur zwei Möglichkeiten gibt, die 12-zähligen Punktlagen unter Anwendung der mit Hilfe der Patterson-Projektion berechneten ungefähren Parameterwerte mit anderen Punktlagen zu kombinieren. Diese sind:

- a) $12(k) + 8(i) + 6(e) + 6(f) + 6(g) + 1(b)$
 $y_{12k} \sim 0,23$, $z_{12k} \sim 0,34$, $x_{6i} \sim 0,22$, $0,19 \leq x_{6e} \leq 23$, $0,26 \leq x_{6f} \leq 0,36$, $x_{6g} \sim 0,14$
- b) $12(j) + 12(k) + 6(f) + 6(g) + 1(a) + 1(b)$
 $y_{12j} \sim 0,27$, $z_{12j} \sim 0,16$, $y_{12k} \sim 0,23$, $z_{12k} \sim 0,34$, $x_{6f} \sim 0,36$, $x_{6g} \sim 0,14$.

Nun stellt sich die Frage, welche Atomarten die verschiedenen Punktlagen besetzen. Es wird zunächst die Möglichkeit a) betrachtet (siehe Fig. 5 a und 5 b). Wären in 6(g) und 6(f) gleichartige Atome, z. B. $6\text{Cu} + 6\text{Cu}$ oder $6\text{Al} + 6\text{Al}$, müssen die sechs Magnesiumatome in 6(e) liegen. Die Parameter für 6(g) und 6(f) müssten dann annähernd dieselben Werte annehmen und bei der Punktlage 12(k) würde $y \cong z$ werden, d. h. die Struktur würde in eine höhere Symmetrie übergehen, was gemäss dem auf Seite 813 gesagten sowie auch auf Grund der Patterson-Projektion unwahrscheinlich ist. Da für die Punktlage

6(g) sehr wenig, für 6(f) dagegen sehr viel Platz vorhanden ist, wirkt es wahrscheinlich, dass in der letzten die grossen Mg-Atome liegen.

Nur so kann überhaupt der unterschiedliche Wert zwischen dem y - und z -Parameter in 12(k), d. h. die auf Seite 813 festgestellte niedere Symmetrie der Struktur der vorliegenden Verbindung räumlich begründet werden.

Rein Zahlenmässig ergeben sich somit noch folgende Möglichkeiten der Atomverteilung:

	12(k)	+ 8(i)	+ 6(e)	+ 6(f)	+ 6(g)	+ 1(b)	Formel
1.	12Al	8Cu	6Cu	6Mg	6Al	1Cu od. 1Al	$\text{Mg}_6\text{Cu}_{15(-1)}\text{Al}_{18(+1)}$
2.	12Al	8Cu	6Al	6Mg	6Cu	— » —	— » —
3.	12Al	8Cu	6Cu	6Mg	6Cu	— » —	$\text{Mg}_6\text{Cu}_{20(+1)}\text{Al}_{13(-1)}$
4.	12Cu	8Cu	6Al	6Mg	6Al	— » —	— » —
5.	12Cu	8Al	6Al	6Mg	6Cu	— » —	$\text{Mg}_6\text{Cu}_{18(+1)}\text{Al}_{15(-1)}$
6.	12Cu	8Al	6Cu	6Mg	6Al	— » —	— » —

Es wurden sämtliche, in der genannten Punktlagenkombination vorkommenden Abstandsvektoren berechnet. Die Höhen der Maxima, zu welchen die Vektoren Anlass geben, wurden aus dem Produkt von Atomnummern und Frequenzzahl berechnet. In der Fig. 2 bedeuten die umrandeten Zahlen diese Produkte oder die Summen aller derjenigen, die jeweils innerhalb der umrandeten Gebiete liegen. Die Fig. 2 gilt für den Fall, dass in 12(k) und 6(e) Kupferatome liegen (Fall 6 in der obigen Aufstellung). Für die Berechnung der Lagen der Maxima in Fig. 2 wurden die oben abgeleiteten ungefähren Parameterwerte angewendet. Man sieht, dass die Übereinstimmung dieser »konstruierten« Patterson-Projektion mit der aus den Intensitäten des Weissenbergphotogrammes berechneten überraschend gut ist (vergleiche die Fig. 1 mit der Fig. 2). Es werden in der Fig. 2 sogar sämtliche schwachen Maxima der Fig. 1 wiedergegeben. In der ersten wurden der Übersicht wegen für sich allein liegende Vektoren von sehr schwachen Maxima (kleiner als 100) ausgelassen, da sie ohnehin in der letzten nicht sichtbar sein können.

Die sich für die Fälle 1 bis 5 ergebenden Vektorenbilder sind wegen Raum-mangel hier nicht wiedergegeben. Die berechneten Höhen der Maxima A' für die Möglichkeiten 1 bis 3 verhalten sich zu denjenigen der Möglichkeiten 4 bis 6 wie 1 : 3. Bei den ersten drei Fällen sind ausserdem die Maxima in der Umgebung von A' wesentlich stärker als A' selbst (in der Fig. 2). Sie stehen so stark im Widerspruch zu der Pattersonanalyse, dass sie als unwahrscheinlich betrachtet werden können.

Bei den Möglichkeiten 4 bis 6 lässt sich auf Grund der Patterson-Projektion keine sichere Entscheidung treffen, wenn auch der Fall 6 günstiger wirkt als die anderen. Die Fälle 4 und 5 ergeben aber recht eigentümliche Struktur-

bilder, insofern als im Falle 4 nicht weniger als 20 Kupferatome, und im Falle 5 14 Aluminiumatome für sich alleinstehende Gruppen bilden. In dem Fall 6 wirkt dagegen die Verteilung der Atome normaler, wie unten aus S. 830 hervorgeht.

Die Fig. 3 zeigt die projizierten Vektoren der Kombination $12(j) + 12(k) + 6(f) + 6(g) + 1(a) + 1(b)$ (Möglichkeit b auf Seite 821). Es wurden 12 Al in $12(j)$, 6 Al in $6(g)$ und 12Cu in $12(k)$ angenommen. Die mit einem Stern versehenen »falschen Maxima« sind teils recht stark und liegen teils dort, wo gemäss der Patterson-Projektion Minima sein sollen (vergleiche die Fig. 3 mit der Fig. 1). Die genannten »falschen Maxima« ergeben sich lediglich aus denjenigen Vektoren, die bei dem Kombinieren der beiden 12-zähligen Punktlagen für sich allein entstehen. Sie bleiben also unverändert, wenn man die Atomverteilung ändert. In Anbetracht der im oben behandelten Fall erhaltenen sehr guten Übereinstimmung kann diese Kombination ausgeschlossen werden, zumal es unwahrscheinlich wirkt, dass zwölf der Aluminiumatome genau dieselbe Anordnung haben sollen wie die zwölf Kupferatome.

DIE GENAUE BESTIMMUNG DER ATOMLAGEN

Gemäss dem auf Seite 822 gesagten hebt sich der Fall 6 von den Fällen 4 und 5 ab. Die letzten beiden sollen aber vorläufig nur als minder wahrscheinlich angesehen werden, also nicht ausgeschlossen werden.

Für den Fall 6 wurden die Intensitäten der $hk0$ -Reflexe berechnet, wobei die Parameter weit ausserhalb der auf Seite 821 angegebenen Werte variiert wurden. Es wurde immer mit der Möglichkeit gerechnet, dass entweder ein Aluminiumatom oder ein Kupferatom die Punktlage $1(b)$ besetzen kann und auch, dass $1(b)$ unbesetzt sein kann. Es wurde immer eine ungefähre Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten festgestellt, wenn die Parameter so gewählt wurden, dass für die Punktlage $1(b)$ genügend Platz vorhanden war. Für eine feinere Variierung der Parameter der Punktlagen $6(g)$ und $6(f)$ erwiesen sich die Intensitäten wegen des kleinen Streuvermögens der Aluminium- und Magnesiumatome sehr unempfindlich. Deshalb wurden zunächst beim Variieren der Parameter von $12(k)$, $8(i)$ und $6(e)$ in kleineren Intervallen die wahrscheinlichen Parameter der beiden oben genannten 6-zähligen Punktlagen konstant gehalten. Die Parameter der letzten konnten dann infolge der Beschränkung des in der Zelle noch freien Raumes gemäss den Symmetriebedingungen ziemlich gut bestimmt werden, wobei die anderen, genauer berechneten Parameter für $12(k)$, $8(i)$ und $6(e)$ zugrundegelegt wurden. Danach wurden die Intensitäten erneut berechnet. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt.

Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten wurde erzielt, wenn in der Punktlage 1(b) ein Aluminiumatom angenommen wurde. Die Übereinstimmung wird wesentlich verschlechtert, wenn in dieser Punktlage ein Kupferatom angenommen wird oder wenn 1(b) unbesetzt gehalten wird. *Der Unterschied ist so stark merkbar, dass 1 Al in 1(b) als gesichert angesehen werden kann.*

Im folgenden wird das Resultat kurz zusammengefasst:

Raumgruppe: $T_h^1 - Pm3$

12 Cu	in	12 : (k),	$y = 0,243 \pm 0,005$,	$z = 0,336 \pm 0,005$
8 Al	in	8 : (i),	$x = 0,215 \pm 0,005$	
6 Al	in	6 : (g),	$x = 0,16 \pm 0,01$	
6 Cu	in	6 : (e),	$x = 0,225 \pm 0,005$	
6 Mg	in	6 : (f),	$x = 0,32 \pm 0,01$	
1 Al	in	1 : (b)		

Mit diesen Parameterwerten sind die Intensitäten, aufgeführt in den Tabellen 2 und 3, berechnet worden unter Verwendung der Formeln:

$$\text{Weissenbergphotogramm: } I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot S^2$$

$$\text{Pulverphotogramm: } I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot \nu \cdot S^2 \cdot A$$

(ν = Flächenhäufigkeitsfaktor, A = Absorptionsfaktor.)

Für die Fälle 4. und 5. auf Seite 822 wurden nun die Strukturfaktoren berechnet, wobei die auf Seite 821 angegebenen ungefähren Parameterwerte zugrundegelegt wurden. In beiden Fällen ergaben sich für alle Strukturfaktoren derjenigen $hk0$ -Reflexe, die gemäss dem Weissenbergphotogramme stark oder sehr stark sein sollen, die gleichen Vorzeichen wie für den Fall 6. — Auf eine Variation der Parameter in kleineren Intervallen wurde verzichtet. — Nur bei einer geringen Anzahl Strukturfaktoren, deren $hk0$ schwachen und sehr schwachen Intensitäten (gemäss dem Photogramme) zukamen, waren die Vorzeichen zweifelhaft oder abweichend. Somit müsste eine Fourier-Projektion endgültig entscheiden können, ob die Möglichkeiten 4 und 5 ausgeschlossen werden können oder nicht.

Legt man die Vorzeichen der S -Werte für den Fall 6 zugrunde, die ja nur unwesentlich von den Fällen 4 und 5 abweichen, und schätzt man die S -

Tabelle 2. Pulverphotogramm von $Mg_2Cu_8Al_5$. CuK-Strahlung.

<i>hkl</i>	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.	
	ber.	beob.	ber.	beob.
110	0172	0170	34	st—
111	0258	—	0,3	—
200	0344	—	1,6	—
210	0430	0426	16,9	m
211	0516	0513	8,2	s
220	0687	0679	4,9	ss
300, 221	0773	0769	10,0	s (+)
310	0859	0844	2,4	sss—
311	0945	—	0,4	—
222	1033	1030	5,1	ss
320	1119	1117	42	st
321	1205	1206	37	st (+)
400	1377	1376	40	st
410, 322	1463	1457	89	sst
411, 330	1549	1543	18,4	m
331	1633	—	0,7	—
420	1721	1716	17,4	m (—)
421	1807	1797	11,4	s +
332	1890	—	0,5	—
422	2062	—	0,0	—
500, 430	2151	2152	9,3	s
510, 431	2237	2235	6,8	s —
511, 333	2323	2328	2,3	sss —
520, 432	2495	2494	3,8	sss
521	2582	2580	1,3	sss —
440	2754	2753	5,3	s —
522, 441	2840	2856	3,8	ss
530, 433	2925	2932	2,5	sss
531	3011	—	0,9	—
600, 442	3098	3097	10,6	s
610	3184	—	0,9	—
532, 611	3270	3267	18,5	s +
620	3342	3433	7,0	ss
621, 540, 443	3528	3525	9,7	s
541	3614	3612	16,1	s
533	3700	3697	3,7	sss —
622	3786	3784	6,1	sss
630, 542	3872	3869	15,3	s
631	3958	3961	9,2	ss
444	4130	—	0,7	—
700, 632	4216	4212	26,5	m —
710, 550, 543	4303	4287	5,1	sss
711, 551	4389	4375	5,0	sss —
640	4475	4469	18,8	s

Tabelle 2 (Fortsetzung).

<i>hkl</i>	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.	
	ber.	beob.	ber.	Intens. beob.
720, 641	4561	4553	5,9	sss
721, 633, 552	4647	4631	4,4	sss —
642	4819	4808	10,0	ss
722, 544	4905	4900	10,0	ss (+)
730	4991	—	0,0	—
731, 553	5077	(5062)	3,0	(sss —)
650, 643	5249	5245	11,7	ss (+)
732, 651	5335	5330	19,7	s (—)
800	5507	5497	5,1	sss —
810, 740, 652	5593	5590	4,8	sss —
811, 441, 554	5679	5678	17,1	s —
733	5765	(5751)	2,3	(sss —)
820, 644	5851	5850	8,4	ss —
821, 742	5937	5940	6,6	ss —
653	6024	6025	6,5	sss
822, 660	6196	—	2,3	—
830, 661	6282	(6286)	4,8	(sss —)
831, 750, 743	6368	—	0,3	—
751, 555	6454	(6442)	3,7	(sss —)
662	6540	6538	8,1	sss —
832, 654	6626	(6617)	4,3	(sss —)
752	6712	—	0,7	—
840	6884	(6862)	4,6	(sss —)
900, 841, 744, 663	6970	6952	6,4	sss
910, 833	7056	(7056)	3,4	(sss —)
911, 753	7142	—	4,3	—
842	7228	(7208)	3,0	(sss —)
920	7314	(7293)	3,6	(sss —)
921, 761, 655	7400	7401	14,5	s —
664	7572	(7567)	3,4	(sss —)
922, 850, 843, 762	7658	7655	35,1	m (—)
930, 851, 754	7745	7735	15,9	s —
931	7831	—	0,9	—
852	8003	(7981)	5,9	sss —
932, 762	8089	8086	23,5	m —
844	8261	—	3,0	—
940	8347	8343	26,0	s +
941, 853, 770	8433	8430	13,6	ss —
933, 771, 755	8519	(8496)	7,2	sss —
10 00, 860	8605	8599	23,0	s +
10 10, 942, 861, 764	8691	8687	25,7	s
10 11, 772	8777	8777	28,0	s
10 20, 862	8949	8948	24,6	s
10 21, 854	9035	9039	8,0	sss —

Tabelle 2 (Fortsetzung).

<i>hkl</i>	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.	
	ber.	beob.	ber.	Intens. beob.
950, 945	9121	9114	7,5	sss —
951, 773	9207	9208	28,3	s (+)
10 22, 666	9293	9290	16,3	sss
10 30	9379	9380	38,0	m —
10 31, 952, 765	9466	9464	47,8	m —
10 32, 944, 870	9724	9725	140,0	st
871, 855, 774	9810	9814	33,5	m —

$$\text{Mittelwert } \frac{\sin^2 \Theta}{\Sigma h^2} = 0,008605$$

$$a = 8,294 \pm 0,003 \text{ kX} = 8,311 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Bei der Berechnung der Intensitäten sind die β -Reflexe in allen denjenigen Fällen mit einbezogen worden, wo sie mit den α -Reflexen zusammenfallen. Die in Klammern gesetzten Intensitäten (sss —) sind gerade noch erkennbar. Ihre $\sin^2 \Theta$ -Werte wurden bei der Berechnung der Gitterkonstante nicht mit einbezogen, da bei dem Vermessen dieser schwachen Reflexe eine Unsicherheit besteht.

Werte an den für Polarisations- und Lorenzfaktor korrigierten Intensitäten des Weissenbergphotogrammes der $hk0$ genauestens ab, ergibt die Fourier-Projektion auf die xy -Ebene das Bild der Fig. 7.

Gemäss dem auf Seite 18 zusammengefassten Resultat (siehe auch die Projektionen in den Fig. 8 und 9) sollen in der Fourier-Projektion folgende Maxima die Projektionen folgender Atome wiedergeben:

Fig. 7. Fourier-Projektion von $Mg_2Cu_6Al_5$ auf die xy -Ebene.

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete Intensitäten der $hk0$ in einer Weissenberg-Aufnahme von $Mg_2Cu_6Al_5$. CuK-Strahlung.

h	$h00$	$h10$	$h20$	$h30$	$h40$	$h50$	$h60$	$h70$	$h80$	$h90$	$h100$
0	—	st— 10	— 0,00	— 0,00	sst+ 206	s 3,7	st+ 36	m+ 14	st(—) 27	m 17	m(—) 11
1	st— 10	st+ 43	s 4,4	(sss—) 0,00	s+ 2,9	m 8,5	s(—) 2,0	(sss—) 0,5	ss 1,7	sss 1,1	ss 2,8
2	— 0,00	st 28	m+ 12	s 5,2	m(+) 13	ss 2,4	m 14	s 4,0	s 4,0	s— 0,6	s 4,4
3	— 0,00	s(—) 3,5	sst 91	m+ 11	sss— 0,4	s(—) 2,6	st— 12,1	(sss—) 0,01	sss 1,1	m(—) 6,6	m+ 16
4	sst+ 206	m+ 18	st 36	st(—) 23	st(—) 15	st(—) 17	s(—) 2,3	sss— 0,00	s 4,2	sst 55	
5	s 3,7	s 7,7	— 0,00	sss— 0,01	— 0,00	m+ 9,0	s(—) 2,6	sss— 0,01	s— 1,2	m 10	
6	st+ 36	sss 0,6	m— 5,3	st— 17	st(+) 48	ss— 0,2	ss 0,3	s— 2,0	st+ 48		
7	m+ 14	sss— 0,5	s 2,9	(sss—) 0,01	m 6,8	— 0,01	ss— 0,00	m 5,2			
8	st(—) 27	sss— 0,5	m— 5,8	m— 6,4	m— 4,7	s 2,1	s— 1,3				
9	m 17	sss— 0,1	s 6,7	s— 0,8	m 8,4	m— 2,8					
10	m(—) 11	m 17	m(—) 10	sss 0,6							

Um einerseits die Unterschiede bei den starken und sehr starken Intensitäten erkennen zu können, andererseits aber auch die schwächsten Intensitäten zu erfassen, wurde von ein- und demselben Kristall ein schwach und ein sehr stark exponiertes Photogramm aufgenommen. Die Tabelle wurde somit mit Hilfe zweier Photogramme aufgestellt.

$A = 2Cu(k)$, $B = 2Cu(k)$, $C = 1Cu(k)$, $D = 2Al(i)$, $E = 1Al(g) + 1Cu(e)$,
 $F = 1Mg(f) + 1Cu(e)$, $G = 2Al(g)$, $H = 2Mg(f)$, $I = 1Al(g)$, $K = 1Al(b)$,
 $L = 1Mg(f)$, $M = 2Cu(e)$.

Die Magnesium- und Aluminiumatome haben ungefähr das gleiche Streuvermögen. Die Kupferatome streuen etwa doppelt so stark wie die ersten. Demnach sollen die Maxima ungefähr folgende Höhen haben:

$$A = B = M = 4; C = D = E = F = G = H = 2; I = K = L = 1.$$

Die Fourier-Projektion bestätigt also eindeutig das oben erhaltene Resultat (siehe Seite 824) und gibt auch die dort aufgeführten Parameterwerte mit grosser Genauigkeit wieder. Das kleine falsche Maximum N könnte nur durch Schätzungs- und Abbruchfehler entstanden sein. Die Möglichkeiten 4 und 5 können also als unwahrscheinlich, das erhaltene Resultat kann dagegen als gesichert angesehen werden.

Was die auf Seite 813 genannte Raumgruppe T^1 — $P23$ betrifft, soll noch folgendes gesagt werden. Die Raumgruppe T^1 unterscheidet sich von T_k^1 insofern, als bei ihr die 12-zählige Punktlage verallgemeinert ist. Ferner geht die 8-zählige Punktlage von T_k^1 durch Fortfall des Symmetriezentrums in eine 4-zählige der Raumgruppe T^1 über. Die 1-, 3- und 6-zähligen Punktlagen sind in beiden Raumgruppen gleich.

Die Raumgruppe niederer Symmetrie könnte die vorliegende Struktur nur dann beschreiben, wenn die 8-zählige Punktlage der Raumgruppe T_k^1 — $Pm3$ in zwei 4-zählige Punktlagen der Raumgruppe T^1 — $P23$ aufgeteilt wird und gleichzeitig eine Verallgemeinerung der Punktlage $12(k)$ erfolgt. Dies hätte aber nur dann einen Sinn, wenn man in den beiden 4-zähligen Punktlagen verschiedenartige Atome annähme, da sonst gleichartige Atome in verschiedenen Teilen der Zelle unbegründet erscheinender Weise verschiedene Abstände hätten. Die Struktur würde somit ihr Bauprinzip grundsätzlich ändern, welches in Anbetracht der guten Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten einerseits und der Patterson- und Fourier-Projektion andererseits unwahrscheinlich wirkt.

DISKUSSION DER STRUKTUR

Eine Projektion der oben abgeleiteten Struktur auf die xy -Ebene in der Höhe $x = 0$ ist in Fig. 8 wiedergegeben. Fig. 9 stellt eine solche in der Höhe $x = \frac{1}{2}$ dar. Alle Atome, die auf der Höhe $x = \frac{1}{2}$ liegen, sind der Übersicht wegen in Fig. 8 nicht mit angegeben. Entsprechend fehlen in der Fig. 9 die Atome mit der Höhe $x = 0$. Die in den Kreisen angegebenen Ziffern geben die Höhen der Atome, die Buchstaben die Art der Punktlagen an.

Die räumliche Darstellung des Gesamtbildes der Struktur schien am einfachsten durch die Beschreibung zweier Schichten zu erfolgen.

Cu

$$\begin{aligned} e_0 : x &= 0 \\ e \pm : x &= \pm 0.225 \\ K_1 : x &= \pm 0.336 \\ K_2 : x &= \pm 0.243 \\ K \frac{1}{2} : x &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Al

$$\begin{aligned} g_0 : x &= 0 \\ g \frac{1}{2} : x &= \frac{1}{2} \\ g \pm : x &= \pm 0.16 \\ i \pm : x &= \pm 0.215 \\ b \frac{1}{2} : x &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Mg

$$\begin{aligned} f_0 : x &= \pm 0 \\ f \frac{1}{2} : x &= \pm \frac{1}{2} \\ f \pm : x &= \pm 0.32 \end{aligned}$$

Fig. 8. Projektion der Struktur von $Mg_2Cu_6Al_5$ auf die xy -Ebene in der Höhe $x = 0$. Die Atome mit der Höhe $x = \frac{1}{2}$ sind hier nicht mit aufgeführt.

Fig. 9. Projektion der Struktur von $Mg_2Cu_6Al_5$ auf die xy -Ebene in der Höhe $x = \frac{1}{2}$. Die Atome mit der Höhe $x = 0$ sind hier nicht mit aufgeführt.

An jeder Ecke der Zelle befindet sich eine Gruppe von sechs Kupferatomen (e in Fig. 8). Die e -Atome bilden regelmässige Oktaeder und sind $2,64 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Über jeder Oktaederfläche liegt ein Aluminiumatom (i) in der Weise, dass es von jedem der drei Eckpunkte dieser Fläche den gleichen Abstand ($2,54 \text{ \AA}$) hat. Die Cu-Cu-Abstände innerhalb der Oktaeder sind also wesentlich grösser als die Cu-Al-Abstände. Die Aluminiumatome sind also in die Oktaederflächen hineingedrückt und drücken die Kupferatome auseinander. Dieser Befund wirkt insofern ziemlich sicher, als eine Anzahl berechneter Intensitäten für eine Variation der Parameter der Punktlagen 8(i) und 6(e) in kleinen Intervallen besonders empfindlich ist. Werden die Parameter nur wenig geändert, treten bei diesen Intensitäten Unstimmigkeiten auf, die durch Änderung der anderen Parameter nicht beseitigt werden können.

In der Fig. 10 ist eine Schicht durch die Elementarzelle parallel der xy -Ebene durch die Höhe $-0,320 \leq z \leq +0,320$ räumlich dargestellt. Die Oktaederflächen sind schraffiert gezeichnet.

Fig. 10. Schicht durch die Elementarzelle parallel der xy -Ebene in der Höhe $-0,320 \leq z \leq +0,320$. Die Anordnung der Atome ist räumlich dargestellt. Der Übersicht wegen sind die Kupferatome (k) hier fortgelassen.

Fig. 11. Schicht durch die Elementarzelle parallel der xy -Ebene in der Höhe $\frac{1}{2} - 0,340 \leq z \leq \frac{1}{2} + 0,340$. Die Anordnung der Atome ist räumlich dargestellt. Der Übersicht wegen ist nur ein Aluminiumatom (i) links unten eingezeichnet. Ein Oktaeder, gebildet von den Kupferatomen (e) ist ebenfalls links unten eingezeichnet. Im übrigen sind die Kupferatome (e) fortgelassen.

Wie die Aluminiumatome (g) und die Magnesiumatome (f) die »Ecken-gruppen« in den Richtungen $[100]$ und $[010]$ verbinden, geht aus der Fig. 10 hervor. Die Verkettung in der $[001]$ -Richtung erfolgt auf analoge Weise, indem die schraffiert gezeichneten Rhomboide in der Fig. 10 (der kubischen Paramorphie entsprechend) zweimal um 90° gedreht werden. Die Abstände sind: $\text{Al}(g)\text{—Cu}(e) = 2,65 \text{ \AA}$, $\text{Al}(g)\text{—Mg}(f) = 2,97 \text{ \AA}$, $\text{Al}(i)\text{—Mg}(f) = 3,09 \text{ \AA}$.

Ein räumliches Bild von der Anordnung der Kupferatome in $12(k)$ wird durch die Fig. 11 wiedergegeben, welche eine Schicht durch die Elementarzelle parallel der xy -Ebene durch die Höhe $\frac{1}{2} - 0,340 \leq z \leq \frac{1}{2} + 0,340$ räumlich darstellt (siehe auch die Projektion Fig. 9). Die zwölf Kupferatome liegen auf drei senkrecht zueinander stehenden Spiegelebenen in der Weise, dass sie die Eckpunkte dreier senkrecht aufeinanderstehender Rechtecke besetzen, welche in der Fig. 11 schraffiert gezeichnet sind. Der Schnittpunkt dieser

drei Ebenen bildet den Mittelpunkt des Aluminiumatoms in einzähliger Lage im Zentrum der Zelle. In der Fig. 11 ist dieser mit (b) bezeichnet. Alle Kupferatome (k) haben vom Zentrum (b) den Abstand 2,54 Å. Die Gesamtheit der Atome (k) und das Atom (b) soll »Zentrum-Gruppe« genannt werden. Die Zentrumgruppe steht teils in direkter teils in indirekter Verbindung mit den acht oben beschriebenen »Eckengruppen«. Die direkte Verbindung erfolgt durch die Aluminiumatome (i) . Jedes i -Atom ist von drei Kupferatomen (k) gleich weit entfernt (2,57 Å).

Die Kupferatome (k) werden analog dem oben behandelten Fall einerseits durch das Aluminiumatom (b) , andererseits durch das Al-Atom (i) auseinandergedrückt. (Grösster Abstand $\text{Cu}(k)\text{—Cu}(k) = 2,72$ Å.) In der Fig. 11 ist der Übersicht wegen nur ein i -Atom (links unten) eingezeichnet.

Eine indirekte Verbindung zwischen den »Eckengruppen« und der »Zentrumgruppe« wird durch die Al-Atome (g) und Mg-Atome (f) hergestellt, die ihrerseits die »Eckengruppen« miteinander verketteten (Abstände: $\text{Cu}(k)\text{—Al}(g) = 2,49$ Å, $\text{Cu}(k)\text{—}2\text{Mg}(f) = 2,86$ Å.)

Die Raumdiagonale der Zelle kann aufgefasst werden als eine Kette, die aus Aluminiumatomen besteht, die so angeordnet sind, dass zwischen jeweils zwei Al-Atomen ein Ring von drei Kupferatomen liegt. Ähnliche Ketten, in denen die Al-Atome ganz oder teilweise durch Mg ersetzt sind, verlaufen in verschiedenen anderen Richtungen.

Tabelle 4. Die Atomabstände in $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$.

Art des Atoms	Anzahl Nachbarn	Art der Nachbarn	Abstände Å	Art des Atoms	Anzahl Nachbarn	Art der Nachbarn	Abstände Å
Cu (e)	4	Cu (e)	2,64	Al (g)	2	Cu (e)	2,65
	2	Al (g)	2,65		2	Cu (k)	2,49
	4	Al (i)	2,54		1	Al (g)	2,66
	2	Mg (f)	3,50		4	Al (i)	3,00
Cu (k)					2	Mg (f)	2,97
	1	Cu (k)	2,72		2	Mg (f)	3,19
	4	Cu (k)	2,66	Al (i)			
	1	Al (b)	2,54		3	Cu (e)	2,54
	1	Al (g)	2,49		3	Cu (k)	2,57
	2	Al (i)	2,57		3	Al (g)	3,00
	1	Mg (f)	2,86		3	Mg (f)	3,09
	2	Mg (f)	2,86				
Al (b)				Mg (f)	2	Cu (e)	3,50
	12	Cu (k)	2,54		2	Cu (k)	2,86
					4	Cu (k)	2,86
					2	Al (g)	3,19
					2	Al (g)	2,97
					4	Al (i)	3,09
					1	Mg (f)	2,99

Eine Übersicht über die Atomabstände und Koordination gibt die Tabelle 4.

Die gefundenen Al—Al-Abstände entsprechen annähernd denjenigen, die u. a. in Co_2Al_5 festgestellt worden sind (Bradley and Cheng, 1938). Die Cu—Al-Abstände liegen u. a. sehr nahe den Werten wie in Cu_9Al_4 (Bradley and Jones, 1933). Die Abstände Mg—Mg und Mg—Cu entsprechen sehr gut den von Laves (Laves, F., 1936) tabellierten Werten.

In Anbetracht der guten Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten, infolge der die Parameterwerte ziemlich gut bestimmt werden konnten, dürften eventuelle Fehler bei den Atomabständen ziemlich klein sein. Eine kleine Unsicherheit liegt bei den Aluminiumatomen (*g*) und den Magnesiumatomen (*f*) vor, da die Parameter dieser Atome wegen der kleinen Beiträge, die sie zu den Intensitäten liefern, auf Grund von Raumbedingungen festgelegt werden mussten.

EINE ÜBERSICHT ÜBER DIE IM Mg-Cu-Al-SYSTEM BISHER BESTIMMTEN TERNÄREN PHASEN

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Verbindung ist die dritte, bisher vollständig bestimmte Phase in dem Mg—Cu—Al-System. An weiteren Phasen sind vorher MgCuAl und MgCuAl_2 vollständig bestimmt worden. Die erste ist hexagonal (Laves und Löhberg, 1934), die letzte rhombisch (Perlitz und Westgren, 1943). Irgendwelche Strukturanalogien zwischen den zuletzt genannten und der von mir bestimmten Phase lassen sich nicht feststellen.

Es scheint noch eine weitere Phase vorzuliegen, welche die ungefähre Zusammensetzung Mg_4CuAl_6 haben soll. Sie ist kubisch ($a \sim 14,25 \text{ kX}$) (Vogel, 1919; Laves, Löhberg und Witte, 1935).

Da man in der Literatur weitere ungefähre Formeln vorfindet, soll hier, um eine Übersicht zu geben, kurz gesagt werden, dass die Phasen » $\text{Mg}_2\text{Cu}_2\text{Al}_5$ » und » $\text{Mg}_8\text{Cu}_7\text{Al}_{13}$ » identisch sind mit MgCuAl_2 (Perlitz und Westgren, 1943).

ZUSAMMENFASSUNG

[Durch vollständige Strukturanalyse wird festgestellt, dass die ternäre Verbindung, der man zuerst die ungefähre Formel $\text{Mg}_3\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$ und später die ungefähre Formel $\text{Mg}_2\text{Cu}_{5,5}\text{Al}_{5,5}$ zuschrieb, die Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ hat. Die Verbindung stellt einen neuen Strukturtyp dar. Sie kristallisiert im kubischen System in der Raumgruppe $T_h^1\text{-}Pm3$. Die Elementarzelle mit der Kantenlänge $a = 8,294 \pm 0,003 \text{ kX} = 8,311 \pm 0,003 \text{ \AA}$ enthält drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$.

Über Atomlagen und Atomabstände siehe Seite 824 und 832. Die Parameter sind auf Seite 824 zusammengestellt. Das Gesamtbild der Struktur wird an Hand von Schnitten und Projektionen auf Seite 829 erläutert.

Welche Strukturanalogien zwischen der hier behandelten Verbindung und der binären Phase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ bestehen, soll in einer weiteren, bald zu erscheinenden Arbeit behandelt werden³.

Herrn Professor Arne Ölander möchte ich an dieser Stelle für das grosse Interesse, dass er dieser Arbeit gewidmet hat, herzlichst danken. Herrn Professor L. G. Sillén und Herrn Fil. lic. Anders Byström sei für ihre wertvollen Ratschläge ebenfalls herzlichsten Dank ausgesprochen. Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

LITERATUR

1. Laves, F., und Werner, St. *Z. Krist.* **95** (1936) 114.
2. Schütz, W. *Metallwirtschaft* (1937) 949.
3. Samson, S. *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 835.
4. Kolthoff, I. M., and Sandell, E. B. *Textbook of quantitative inorganic analysis*. New York (1943) S. 423 und 326.
5. Bradley, A. J., und Cheng, C. S. *Z. Krist.* **99** (1938) 480.
6. Bradley, A. J., und Jones, P. *J. Inst. Met.* **51** (1933) 130.
7. Laves, F. *Metallwirtschaft* (1936) 631.
8. Laves, F., und Löhberg, K. *Nachr. Ges. Wiss. Neue Folge.* **1** (1934) Nr. 6, 59 (Ref. in *Metallwirtschaft* (1935) 111).
9. Perlitz, H., und Westgren, A. *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **B 16** (1943) Nr. 13.
10. Laves, F., Löhberg, K., und Witte, H. *Metallwirtschaft* (1935) 793.
11. Vogel, R., *Z. Anorg. u. allgem. Chem.* **107** (1919) 265.

Eingegangen am 10. Mai 1949.