Die Kristallstruktur von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

Isomorphie zwischen $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$

STEN SAMSON

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Stockholm, Schweden

In einer kürzlich von mir in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit¹ wurde die Kristallstruktur der ternären Phase $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ vollständig bestimmt. Ferner wurde dort auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass diese Phase isomorph ist mit der Verbindung der noch nicht sicher bestimmten Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

Die vorliegende Arbeit, in der die binäre Phase vollständig bestimmt werden soll, schliesst sich direkt an die zitierte¹ an. Es wird die Kenntnis der letztgenannten Arbeit angenommen und deshalb vieles darin erwähnte hier nicht mehr wiederholt.

BESTIMMUNG DES ELEMENTARKÖRPERS

Laves und Werner² führten analytische und röntgenographische Untersuchungen an zahlreichen Mg-Zn-Legierungen in dem Gebiete zwischen 82,4 Atom% und 86,7 Atom% Zink aus und fanden, dass dort eine Phase existiert, dessen Pulverphotogramm dem von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ (die Verfasser nahmen in ihrer Arbeit die ungefähre Formel $\text{Mg}_3\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$ an) sehr ähnlich war (kubische Zelle $a = 8,54$ kX).

Sichere Angaben über die genaue Zusammensetzung dieser Phase konnten wegen des sehr ungünstigen Gewichtsverhältnisses zwischen den Bestandteilen ($\text{Mg} : \text{Zn} \sim 1 : 15$) nicht gemacht werden. Die Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{33}$ (drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ in der Elementarzelle) wirkte am wahrscheinlichsten. Jedoch konnten die Möglichkeiten $\text{Mg}_6\text{Zn}_{32}$ und $\text{Mg}_6\text{Zn}_{34}$ nicht ausgeschlossen werden.

Es soll daher versucht werden, auf analoge Weise wie beim $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ die Zusammensetzung der binären Phase durch Analysen und Dichtebestimmung-

gen an wohl ausgebildeten Kristalliten zu ermitteln, von denen man annehmen könnte, dass sie die reine Phase darstellten.

Zunächst wurde eine Schmelze von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ hergestellt. 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 Legierung wurde auf etwa 700°C erhitzt, mehrmals geschüttelt und schliesslich abgeschreckt. Danach wurde sie etwa 60 Stunden lang bei 350°C getempert.

Das Pulverphotogramm, welches von Feilspänen dieses Regulus aufgenommen wurde, zeigte Interferenzlinien von sowohl MgZn_2 , Zn als auch von der neuen zu bestimmenden Phase, was sich mit früheren Beobachtungen deckt, dass die letzte durch eine ziemlich langsame peritektische Reaktion zwischen MgZn_2 und Zn entsteht.

Der Regulus wurde daher zusätzlich noch etwa drei Wochen lang bei 350°C getempert und zeigte danach ein grobkristallines Gefüge. Beim vorsichtigen Zerstossen sprangen sehr viele, wohl ausgebildete Kristallite ab. Unter dem Mikroskop wurde eine grosse Anzahl hiervon herausgesucht. Die am besten ausgebildeten Kristallite dienten zur Herstellung von Dreh- und Weissenberg-Aufnahmen und erwiesen sich dabei als Einkristalle. Zur Herstellung des Pulverphotogrammes wurde ein Teil der Kristallite zerrieben und bei etwa 300°C rekristallisiert. Das jetzt erhaltene Pulverphotogramm (mit CuK-Strahlung) liess sich einwandfrei indizieren und wies keine Fremdlinien auf (siehe Tabelle 1). Die an ihm bestimmte Länge der Zellkante $a = 8,535 \pm 0,005$ kX $= 8,552 \pm 0,005$ Å deckt sich mit der von Laves bestimmten ² ($a = 8,54$ kX).

Die bisher angewandten Kristallite stellten also die reine Phase dar. Es wurde angenommen, dass die übrigen dies auch taten.

Da das ungünstige Mengenverhältnis zwischen Magnesium und Zink eine ausserordentlich grosse Genauigkeit beim Analysieren erfordert, wurden zunächst verschiedene Analysenmethoden an Mischungen gestellter Mg- und Zn-Lösungen geprüft. Die beste Reproduzierbarkeit zeigte sich, wenn die Komponenten mit Schwefelwasserstoff in 0,01 N schwefelsaurer Lösung getrennt wurden³ und Zink mit Kaliumferrocyanid massanalytisch bestimmt wurde⁴. Magnesium wurde im Filtrat der Schwefelwasserstofffällung (nach Austreiben von H_2S) mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gefällt und als Pyrophosphat gewogen⁴.

Beim Analysieren der oben genannten Kristallite von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (etwa 100 mg) wurden diese Methoden angewandt. Sie ergaben 6,39 % Mg und 93,35 % Zn. Dies entspricht der Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{32,6}$.

Es ist also wahrscheinlich, dass die exakte Zusammensetzung der Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{33}$ entspricht.

Die Dichte wurde an den oben genannten Kristalliten vor dem Analysieren durch Auftriebsmessungen in Benzol mit grösster Genauigkeit bestimmt. Aus sechs Bestimmungen ergab sich der Mittelwert von $\delta = 6,16 \pm 0,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, wobei der angegebene Fehler die maximale Abweichung von dem Mittelwert bedeutet. Laves erhielt den Wert $\delta = 6,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, nimmt aber einen Fehler von 1 bis 3 % an, da in seinem Fall die Dichte an einem ganzen Regulus bestimmt wurde und mit eingeschlossenen Luftblasen gerechnet werden musste.

Legt man die Kantenlänge $a = 8,552 \pm 0,005 \text{ \AA}$ zugrunde, berechnet sich die theoretische Dichte unter Annahme der Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{33}$ (eine Formeleinheit in der Elementarzelle) zu $\delta = 6,11$, während die Formel $\text{Mg}_6\text{Zn}_{32}$ $\delta = 5,94$ und $\text{Mg}_6\text{Zn}_{34}$ $\delta = 6,29$ ergibt. Die erstgenannte Formel hebt sich also von den anderen ab.

RAUMGRUPPE

Zur Herstellung von Dreh- und Weissenbergaufnahmen wurden mehrere Einkristalle geprüft. Es liessen sich aber keine völlig fehlerfreien ausfindig machen. Das für die folgenden Untersuchungen angewandte Weissenbergphotogramm zeigte an einer in der Tabelle 2 ausgemerkten Stelle Absorptionseffekte. Die Absorptionseffekte sind aber von der Art, dass sie eine Bestimmung der Parameter mit üblicher Genauigkeit nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigen dürften.

Analog wie beim $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ zeigten die Photogramme keine systematischen Auslöschungen. Ferner waren die Intensitäten der $hk0$ und $kh0$ bzw. der hkl und $kh1$ verschieden. Die Photogramme von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ sind also im allgemeinen gesehen analog denen von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$. Die zu vermutende Raumgruppe ist also T_h^1 — $Pm3$ oder T^1 — $P23$.

DIE GENAUE BESTIMMUNG DER ATOMLAGEN

Wenn auch die Weissenbergphotogramme von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ und $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ einander ähnlich wirken, zeigt sich beim Photogramm von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, dass die Unterschiede zwischen den Intensitäten der $hk0$ und $kh0$ bzw. der hkl und $kh1$ teilweise stärker sind als bei dem Photogramm von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ (vergleiche die Tabelle 2 mit der Tabelle 3 der zitierten Arbeit¹). Die Erscheinung könnte entweder auf einen grösseren Unterschied zwischen dem y - und z -Parameter der Punktlage $12(k)$ in $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und einer damit verbundenen Verschiebung der anderen Parameter beruhen oder darauf, dass die fünfzehn

Tabelle 1. Pulverphotogramm von Mg_2Zn_{11} • CuK-Strahlung.

hkl	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.	hkl	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.
	ber.	beob.			ber.	beob.	
110	0163	0162	m +	640	4225	4231	s + + β)
111	0244	0242	s +	720, 641	4306	4308	s + β)
200	0325	0327	s + β)	721, 633, 552	4387	4381	sss
210	0406	0403	m	642	4550	4558	ss—
211	0488	0485	s + β)	722, 544	4631	4631	s—
220	0569	—	—	730	4713	—	—
300, 221	0731	0730	s + + β)	731, 553	4793	4798	sss + β)
310	0813	0813	s	650, 643	4956	4957	sss
311	0894	0890	s	732, 651	5037	5045	s +
222	0975	0972	st— + β)	800	5200	5193	sss
320	1056	1055	st— + β)	810, 740, 652	5281	5282	sss
321	1138	1137	st+ + β)	811, 441, 554	5362	5369	s + + β)
400	1300	1297	st	733	5443	—	—
410, 322	1381	1380	sst	820, 644	5525	5522	sss
411, 330	1463	1464	m	821, 742	5606	5606	ss
331	1544	—	—	653	5687	(5699)	(sss—)
420	1625	1624	m +	822, 660	5850	5854	sss + β)
421	1706	1707	m	830, 661	5931	—	—
332	1788	—	—	831, 756, 743	6013	—	—
422	1950	(1958)	(sss—)	751, 555	6094	6097	sss—
500, 430	2031	2029	s +	662	6175	(6184)	(sss—)
510, 431	2113	2118	ss(+)	832, 654	6256	6255	ss— + β)
511, 333	2194	—	—	752	6338	—	—
520, 432	2356	2359	ss	840	6500	—	—
521	2437	2440	ss— + β)	900, 841, 744, 663	6581	6586	sss
440	2600	2599	s +	910, 833	6663	—	—
522, 441	2681	2677	ss	911, 753	6744	—	—
530, 433	2762	2771	sss	842	6825	—	—
531	2844	—	—	920	6906	—	—
600, 442	2925	2927	m— + β)	921, 762, 655	6987	6993	ss
610	3006	2990	sss + β)	664	7150	(7160)	(sss—)
532, 611	3087	3092	m +	922, 850, 843, 762	7231	7227	ss
620	3250	3252	ss + β)	930, 854, 754	7312	7307	ss— + β)
621, 540, 443	3331	3331	m—	931	7393	—	—
541	3412	3413	s +	852	7556	—	—
533	3494	—	—	932, 762	7637	7644	s +
622	3575	3580	s—	844	7800	—	—
630, 542	3656	3661	s +	940	7881	7871	ss
631	3737	3742	s—	941, 853, 770	7962	7956	ss—
444	3900	—	—	933, 771, 755	8044	—	—
700, 632	3981	3987	m +	10 00, 860	8125	8123	ss—
710, 550, 543	4062	4060	ss—	1010, 942, 861, 764	8206	8208	sss
711, 551	4143	—	—	10 11, 772	8287	—	—

<i>hkl</i>	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.	<i>hkl</i>	$10^4 \sin^2 \Theta$		Intens.
	ber.	beob.			ber.	beob.	
10 20, 862	8449	8447	ss	10 31, 952, 765	8937	—	(sss—)
10 21, 854,	8530	—	—	10 32, 944, 870	9181	(9195)	(sss—)
950, 945	8613	—	—	871, 855, 774	9262	9266	sss
951, 773	8693	8689	sss	10 40, 864	9424	(9433)	(sss—)
10 22, 666	8775	—	—	10 41, 960, 872	9506	(9511)	(sss—)
10 30	8856	8858	sss				

$$\text{Mittelwert: } \frac{\sin^2 \Theta}{\Sigma h^2} = 0,008125$$

$$a = 8,535 \pm 0,005 \text{ kX} = 8,552 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Die in Klammern gesetzten Intensitäten sind gerade noch erkennbar. Ihre $\sin^2 \Theta$ -Werte sind wegen der unsicheren Vermessbarkeit bei der Berechnung der Gitterkonstanten nicht mit einbezogen.

schwach streuenden Aluminiumatome (drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$) durch stark streuende Zinkatome ersetzt werden. Wäre die letzte Ursache die wesentliche, müsste man (abgesehen von den Höhen der Maxima) eine annähernd gleiche Fourierprojektion erhalten wie beim $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$, wenn man die Vorzeichen der Strukturaktoren für $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ unter Zugrundelegung der in $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ erhaltenen Parameterwerte berechnet und die S -Werte an den für Polarisierung und Lorentzfaktor korrigierten Intensitäten des Weissenbergphotogrammes der $hk0$ genauestens abschätzt.

Die Fig. 1 gibt eine auf oben genannte Weise erhaltene Fourierprojektion auf die xy -Ebene wieder. Den Absorptionseffekten bei den $0k0$ -Reflexen wurde dadurch Rechnung getragen, dass die Intensitäten der $0k0$ -Reflexe mit denen der $h00$ -Reflexe gleich gesetzt wurden.

In der Fig. 1 sollen folgende Maxima die Projektionen folgender Atome wiedergeben: A = 2 Zn(*k*), B = 2 Zn(*k*), C = 1 Zn(*k*), D = 2 Zn(*i*), E = 1 Zn(*g*) + 1 Zn(*e*), F = 1 Mg(*f*) + 1 Zn(*e*), G = 2 Zn(*g*), H = 2 Mg(*f*), I = 1 Zn(*g*), K = 1 Zn(*b*), L = 1 Mg(*f*), M = 2 Zn(*e*).

Da die Zinkatome etwa doppelt so stark streuen wie die Mg-Atome, sollen die Maxima ungefähr folgende Höhen haben: A = B = D = E = G = M = 2, F = 1,5, C = H = K = I = 1, L = $\frac{1}{2}$.

Die Lage des Maximum F deutet darauf hin, dass beim $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ der Parameter der Punktlage 6(*e*) etwas grösser ist als beim $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$. Dies gibt sich ebenfalls in dem Maximum E insofern zu erkennen, als es ziemlich breit ist und eine kleinere Höhe hat als zweien Zn-Atomen entspricht (grössere Differenz zwischen den Parametern x_{6e} und x_{6g}).

Fig. 1. Fourier-Projektion von Mg_2Zn_{11}
auf die xy -Ebene über das Gebiet
 $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$.

Vergleicht man die Fourierprojektion der Fig. 1 mit der von $Mg_2Cu_6Al_5$ (Fig. 7 in der zitierten Arbeit¹), sieht man deutlich, wie die schwächer streuenden Aluminiumatome der Punktlagen 8(i), 6(g) und 1(b) durch die stärker streuenden Zinkatome ersetzt worden sind. Die Maxima A, B, C, E, F, H und M sind in beiden Projektionen ungefähr gleich, während die Maxima D, G, I und K in der Fig. 1 etwa doppelt so stark sind wie in der genannten Fig. 7. Das schwache Maximum L, welches in der zuletzt genannten Figur schon einen Ansatz zum Zusammenfließen mit dem Maximum A zeigt, ist in der Fig. 1 nicht mehr zu erkennen.

Das kleine falsche Maximum N der Fourierprojektion von $Mg_2Cu_6Al_5$ wurde in der vorausgegangenen Arbeit¹ durch Schätzungs- und/oder Abbruchfehler erklärt. Da in der Fig. 1 ein entsprechendes solches nicht vorkommt, und die Anzahl der Reflexe in Mg_2Zn_{11} grösser ist, scheint die Annahme von Abbruchfehlern in der zitierten Arbeit berechtigt gewesen zu sein.

Nun wurden die Intensitäten der $hk0$ -Reflexe berechnet, wobei die Parameter um die aus der Fourierprojektion abgelesenen Werte herum variiert wurden. Eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten wurde erzielt, wenn die Parameterwerte des im folgenden kurz zusammengefassten Endergebnisses angenommen wurden.

Raumgruppe: $T_h^1 - Pm3$

- 12 Zn in 12:(k), $y = 0,243 \pm 0,005$, $z = 0,343 \pm 0,005$
- 8 Zn in 8:(i), $x = 0,222 \pm 0,005$
- 6 Zn in 6:(e), $x = 0,235 \pm 0,005$
- 6 Zn in 6:(g), $x = 0,160 \pm 0,005$
- 6 Mg in 6:(f), $x = 0,32 \pm 0,1$
- 1 Zn in 1:(b)

Tabelle 2. Berechnete und beobachtete Intensitäten der $hk0$ in einer Weissenberg-Aufnahme von Mg_2Zn_{11} · CuK-Strahlung.

h	$h00$	$h10$	$h20$	$h30$	$h40$	$h50$	$h60$	$h70$	$h80$	$h90$	$h100$
0	— —	— 4,0	m— 11	m 18	sst+ 440	m 19	m+ 45	m 38	m(+) 74	s 29	ss 9,5
1	— 4,0	m— 40	ss 4,7	s 7,0	s+ 12	s 6,1	sss 0,64	— 0,40	ss— 2,3	— 0,05	— 0,02
2	m— 11	st 49	ss 7,9	— 0,03	s 5,3	— 0,24	ss 1,5	m— 28	ss— 2,9	ss 9,5	sss— 2,5
3	m 18	ss— 0,50	sst 70	s— 6,8	s+ 9,6	s— 4,0	s+ 12	sss 3,2	— 0,18	s+ 15	sss— 1,3
4	sst+ 440	sst 55	sst+ 87	m+ 22	st— 36	st+ 54	sss+ 0,64	— 0,49	s 13	st 120	ss— 11
5	m 19	ss(+) 3,8	m— 9,4	s+ 6,8	— 0,11	m— 11	ss— 0,25	s 3,2	sss— 0,33	s 8,4	
6	st+ 45	ss— 1,1	m+ 20	st— 19	sst 49	ss(+) 4,4	ss 5,8	sss— 0,43	st+ 46	m+ 24	
7	st 38	ss— 0,53	m— 7,8	— 0,16	m+ 24	ss— 2,2	sss— 1,5	st 26	m+ 16		
8	sst 74	ss 1,4	ss(+) 2,9	ss(+) 3,6	m— 14	s+ 6,9	s+ 8,2	sss— 0,45			
9	m+ 29	ss(+) 1,4	ss(+) 2,6	ss(+) 4,0	ss 5,8	m 13	m 6,7				
10	m 9,5	st 26	m 15	— 0,3	st 20						

Von der in der Tabelle eingezeichneten vertikalen Linie ausgehend, macht sich eine nach rechts hin kontinuierlich zunehmende Absorption bemerkbar, die auf Fehler im angewandten Einkristall beruht. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten ist in dem ausgemerkten Teil der Tabelle in vertikaler Richtung am besten (nahe beieinander liegende Reflexe). Unstimmigkeiten in eigentlichen Sinne treten in dem genannten Teil der Tabelle wie auch im übrigen nicht auf. Die Reflexe 100 und 010 sind wegen ihrer kleinen Θ -Werte nicht auf dem Weissenberg-photogramm vorhanden.

Mit diesen Parameterwerten sind die Intensitäten, aufgeführt in der Tabelle 2, berechnet worden unter Verwendung der Formel:

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

DISKUSSION DER STRUKTUR

Das gesamte Bild der Struktur von $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ist dem von $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ ¹ sehr ähnlich. Es wird somit auf die Fig. 8, 9, 10 und 11 der zitierten Arbeit¹ und die dort geführte Diskussion verwiesen.

An dieser Stelle soll nur noch betont werden, dass sogar die Atomabstände in den verschiedenen Richtungen bei beiden Strukturen völlig analog sind. So fällt insbesondere auf, dass auch bei der hier bestimmten Struktur die *i*-Atome einerseits in die Flächen der aus den *e*-Atomen gebildeten Oktaeder, andererseits in die Dreieckflächen der aus den *k*-Atomen gebildeten Zentrumgruppe hineingedrückt sind. Die *i*-Atome drücken somit die *e*- und *k*-Atome auseinander, wie aus den Abständen *e-i*, *e-e*, *i-k*, *k-k* in der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 3. Die Atomabstände in $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

Art des Atoms	Anzahl Nachbarn	Art der Nachbarn	Abstände Å	Art des Atoms	Anzahl Nachbarn	Art der Nachbarn	Abstände Å		
Zn(e)	4	Zn(e)	2,84	Zn(g)	2	Zn(e)	2,65		
	2	Zn(g)	2,65		2	Zn(k)	2,61		
	4	Zn(i)	2,69		1	Zn(g)	2,74		
	2	Mg(f)	3,56		4	Zn(i)	3,09		
Zn(k)	1	Zn(k)	2,68	2	Mg(f)	3,29	2	Mg(f)	3,06
		Zn(k)	2,72		Mg(f)	3,06			
	1	Zn(b)	2,58	Zn(i)	3	Zn(e)	2,69		
	1	Zn(g)	2,61		3	Zn(k)	2,60		
	2	Zn(i)	2,60		3	Zn(g)	3,09		
	1	Mg(f)	3,00		3	Mg(f)	3,16		
	2	Mg(f)	2,92		Mg(f)	2	Zn(e)	3,56	
						2	Zn(k)	3,00	
Zn(b)	12	Zn(k)	2,58		4	Zn(k)	2,92		
					2	Zn(g)	3,06		
					2	Zn(g)	3,29		
					4	Zn(i)	3,16		
					1	Mg(f)	3,08		

Die gefundenen Zn-Zn, Mg-Zn und Mg-Mg-Abstände entsprechen annähernd den von Laves in MgZn_2 bestimmten⁵, welche 2,59 kX, 3,02 kX resp. 3,17 kX waren.

DIE VALENZELEKTRONENKONZENTRATION IN DER BINÄREN UND
TERNÄREN PHASE

In $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ist die Zahl der Valenzelektronen pro Atom 2,0. Nimmt man in $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$ alle sechs Kupferatome als einwertig an, ergibt sich hier die Zahl $25/13 = 1,92$.

Wollte man Hume-Rothery's Regel auf diese Phasen beziehen, erhielte man für beide Phasen die Zahl 2,0, wenn man in der ternären Phase fünf einwertige und ein zweiwertiges Kupferatom annimmt. In der Elementarzelle müssten dann drei zweiwertige Kupferatome vorliegen. Wie aus der Tabelle 4 der zitierten Arbeit¹ hervorgeht, zeichnen sich die Abstände $\text{Cu}(k) - \text{Al}(g) = 2,49 \text{ \AA}$ als etwas kürzer als die übrigen aus. Da in der Struktur zwölf solche Abstände vorliegen, könnte man vielleicht jedem dieser Kupferatome eine höhere mittlere Valenz zuschreiben, d. h. neun von ihnen sind als einwertig und drei als zweiwertig zu betrachten, wobei diese regellos gemischt sind. Die Abstände dieser Kupferatome von den anderen Nachbarn sind normal.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch vollständige Strukturanalyse wird festgestellt, dass die binäre Phase der Zusammensetzung $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ isomorph ist mit $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$.

Die Verbindung $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ kristallisiert in der Raumgruppe $T_h^1 - Pm3$. Die Elementarzelle mit der Kantenlänge $a = 8,535 \pm 0,005 \text{ kX} = 8,552 \pm 0,005 \text{ \AA}$ enthält drei Formeleinheiten $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

Die Atomlagen sind auf Seite 840, die Atomabstände auf Seite 842 zusammengestellt.

Was die bildliche Darstellung der Struktur betrifft, wird auf die zitierte Arbeit¹ verwiesen.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd soll an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt werden.

LITERATUR

1. Samson, S. *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 809.
2. Laves, F., und Werner, St. *Z. Krist.* 95 (1936) 114.
3. Hillebrand, F. W., and Lundell, F. E. G. *Applied inorganic analysis*. New York (1929) S. 331.
4. Kolthoff, I. M., and Sandell, E. B. *Textbook of quantitative inorganic analysis*. New York (1943) S. 577 und 371.
5. Laves, F. *Metallwirtschaft* (1936) 631.

Eingegangen am 29. Juni 1949.