

Die Struktur der Phase $\text{Au}_{77}\text{Mg}_{23}$ *

VON K. BURKHARDT UND K. SCHUBERT,
Max-Planck-Institut für Metallforschung, 7 Stuttgart 1, Seestr. 75, Deutschland

UND R. S. TOTH UND H. SATO
Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan, U.S.A.

(Eingegangen am 14. März 1967 und wiedereingereicht am 3. Juli 1967)

The structure of the phase $\text{Au}_{77}\text{Mg}_{23}$ has been determined from X-ray powder-diagrams and electron-diffraction diagrams on electrothinned bulk specimens. Space group: $P6_3/mcm$; cell dimensions: $a = 14.927 \pm 0.002$, $c = 9.441 \pm 0.002$ Å. This structure belongs to a family of close-packed structures modulated both by anti-phase boundaries of the superstructure and by a special stacking sequence of the substructure. This structure is another example which shows that the range of interactions in metal crystals exceeds 20 Å.

Das Phasendiagramm des Systems Au–Mg wurde mit Hilfe von Thermoanalysen und Schliffmikroskopie ausgearbeitet (Vogel, 1909; Urasow, 1909; Urasow & Vogel, 1910; vergleiche auch Hansen & Anderko, 1958). Spätere Beugungsuntersuchungen (Kiefer, 1955; Burkhardt & Schubert, 1965; Toth & Sato, 1966) zeigten, dass in der näheren Umgebung der Zusammensetzung Au_3Mg wenigstens sechs weitere hinsichtlich Konzentration und Struktur eng benachbarte Phasen, die früher zum Au(Mg)-Mischkristall gerechnet wurden, existieren. Eine solche Erscheinung tritt in Legierungssystemen hin und wieder auf und kann 'Phasenbündel' genannt werden (Schubert, 1964, S. 6). Aus den Röntgenaufnahmen warmbehandelter und dann abgeschreckter Legierungen ergab sich ein Vorschlag für die Phasen in der Nähe dieser Konzentration, für ihre Bezeichnung und die Strukturen der Phasen $\text{Au}_{78}\text{Mg}_{22}(\text{h})$, $\text{Au}_{3+\text{Mg}}$ und $\text{Au}_{3-\text{Mg}}$ (Burkhardt & Schubert, 1965; im folgenden mit BS bezeichnet). Die Struktur der Phase $\text{Au}_{78}\text{Mg}_{22}(\text{h})$ ist isotyp zu ZrAl_3 ; das ist eine eindimensionale Verwerfungsvariante der Cu_3Au -Struktur mit einer Verwerfungsebene nach jeder zweiten Cu_3Au -Unterstrukturzelle (nach Sato & Toth (1965) $M=2$, nach Schubert (1964) $S_{\frac{1}{2}}$). Die Phase $\text{Au}_{3+\text{Mg}}$ hat eine Struktur, die mit dem Symbol $A^4RS_{\frac{1}{2}}$ bezeichnet werden kann. Die Struktur besteht aus vier hexagonal dichtestgepackten Schichten (A^4), ihre Komponenten sind auf den Gitterplätzen geordnet (R), und jede dieser Schichten enthält eine Verwerfung (shift) der Dichte $\frac{1}{4}$ ($S_{\frac{1}{2}}$) (Schubert, 1964 (im folgenden mit SK bezeichnet), S. 91 ff). Die Phase $\text{Au}_{3-\text{Mg}}$ hat eine aus zehn dichtestgepackten Schichten bestehende Struktur, die entsprechend durch das Symbol $A^{10}RS_{\frac{1}{2}}$ beschrieben werden kann. Sie wurde ursprünglich (BS) in der Raumgruppe $Cm2m$ beschrieben. Freundlicherweise machten uns die Herren I. I. Zalutzkyj und P. I. Kripyakewich darauf aufmerksam, dass diese Struktur in der Raumgruppe $Cmcm$ beschrieben werden müsse.

Ein sehr schwacher Reflex, den wir als 207 gedeutet hatten, konnte in der Tat einem kleinen Zusatzkristall zugeordnet werden. Damit lautet die Struktur von $\text{Au}_{3-\text{Mg}}$: $Cmcm-C00\frac{1}{2}2^{\circ}0002^{\circ}000\bar{1}$. $a = 5,740$, $b = 19,83$, $c = 23,59$ Å. $4 \cdot 16\text{Au}(\text{h})$,25,30,15, 25,04,15, 25,20,05, ,25,46,05, $2 \cdot 8\text{Au}(\text{g})$,25,38,25, ,25,12,25, $4 \cdot 8\text{Au}(\text{f})$,00,16,15, ,00,42,15, ,00,58,05, ,00,84,05, $2 \cdot 4\text{Au}(\text{c})$,00,00,25, ,00,75,25, $4 \cdot 8\text{Mg}(\text{f})$,00,66,15, ,00,92,15, ,00,08,05, ,00,34,05, $2 \cdot 4\text{Mg}(\text{c})$,00,50,25, ,00,25,25. (bezgl. des zweiten Raumgruppensymbols vergl. SK S. 430). Auch die berichtigte Raumgruppe erlaubt eine Verschiebung der Atome, wie sie wegen der verschiedenen Atomradien von Au und Mg und wegen der Verwerfungsebene zu erwarten ist.

Die Strukturen der beiden Phasen $\text{Au}_{3+\text{Mg}}$ ($A^4RS_{\frac{1}{2}}$) und $\text{Au}_{3-\text{Mg}}$ ($A^{10}RS_{\frac{1}{2}}$) wurden durch Elektronenbeugung bestätigt (Toth & Sato, 1966; im folgenden mit TS bezeichnet). Im Gegensatz zu BS, wo die Unterstruktur-Stapelfolge der dichtestgepackten Schichten bezeichnet wurde, wurde bei TS in der Bezeichnung der Stapelfolge der Unterschied in der Schichtenlage, der sich aus der Überstruktur ergibt, berücksichtigt; diese verschiedenen Bezeichnungsweisen beziehen sich jeweils auf ein und dieselbe Struktur. – Ausser diesen beiden Stapelvarianten mit 4 bzw. 10 dichtestgepackten Schichten wurde bei TS eine weitere Variante mit 21 Schichten der Unterstruktur nachgewiesen, deren Unterstrukturstapelfolge rhomboedrische Symmetrie besitzt; die Struktur dieser Phase soll von uns in Kürze mitgeteilt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe einiger Elektronen-Beugungsdiagramme von TS und neuer Pulver-Röntgenaufnahmen die Struktur einer weiteren Phase des Phasenbündels bei Au_3Mg aufgeklärt, die wir $\text{Au}_{77}\text{Mg}_{23}$ nennen möchten.

Homogenitätsbereich der Phase $\text{Au}_{77}\text{Mg}_{23}$

Ein Pulver-Röntgendiagramm der Legierung $\text{Au}_{80}\text{Mg}_{20}$ (Pulver geglüht 8d 400°C) (Präparationsbedingungen

* Teil einer Dissertation von K. Burkhardt.

vgl. BS) zeigte ausser den Linien des Mischkristalls Au(Mg) (Cu-Typ) noch die Unterstrukturlinien von Au₃₊Mg, aber ein anderes System von Überstrukturlinien. Eine Legierung Au₇₇Mg₂₃ (Pulver 10h 800°C, 2d 600°C, 15d 400°C) hatte ebenfalls in der Hauptsache dieses andersartige System der Überstrukturlinien im Beugungsbild, das wir der gesuchten Phase Au₇₇Mg₂₃ zuordneten, ferner etwa 20% Au(Mg) und Spuren von Au₃₊Mg und von der noch nicht analysierten Phase Au₇₅Mg₂₅. Da die Zusammensetzungen dieser zusätzlichen Phasen nur wenig verschieden sind (BS), kann schon eine kleine Grobheterogenität der Legierung zu dieser Erscheinung führen, die mit dem Gleichgewichtszustand nicht vereinbar ist. Dazu kommt, dass die hier zu analysierende Phase erst unterhalb von 450°C entsteht (BS), und dass daher auch nach langer Glühzeit möglicherweise das thermodynamische Gleichgewicht nicht vollständig erreicht worden ist. – Diese Befunde, zusammen mit früheren Ergebnissen (BS), zeigten, dass für die gesuchte Phase die Bezeichnung Au₇₇Mg₂₃ möglich ist. Wie unten dargelegt wird, stimmt diese Zusammensetzung auch mit den Röntgen- und Elektronenbeugungsdaten befriedigend überein.

Das Präparat für die Elektronen-Beugungsdiagramme wurde von einer Legierung gewonnen, die 24 At% Mg enthielt, ähnlich warmbehandelt wie oben beschrieben und dann elektrolytisch in Cyanidlösung gedünnt worden war. Die Diagramme wurden mit Hilfe eines Hitachi HU II Elektronenmikroskops hergestellt. Das Präparat enthielt ausser der gesuchten Phase noch solche mit 4-Schichten- und 21-Schichten-Struktur. Mit Hilfe einer Vorrichtung, die das Präparat zu neigen und zu verschieben erlaubte, konnten jedoch Beugungsdiagramme eines einzelnen Kornes mit passender Orientierung erhalten werden.

Die Struktur der Phase Au₇₇Mg₂₃

Die so gewonnenen Elektronen-Beugungsdiagramme stammten also von einkristallinen Bereichen des Präparates und können daher homogen genannt werden. Sie zeigten die (*hk0*)- bzw. die (*0kl*)-Zone einer hexagonalen Struktur. Die (*hk0*)-Zone [Fig. 1(a)] hat grosse Ähnlichkeit mit der des Ni₃Sn-Typs (*Strukturbericht*, 1937): Bezogen auf die einatomige hexagonale Masche in der Basis der Ni₃Sn-Struktur erkennt man in Fig. 1(a) die Reflexe 100 (mit Pfeil bezeichnet), 010 und 110 sehr stark, während die Reflexe $\frac{1}{2}100$, $0\frac{1}{2}0$ und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ zwar ebenfalls stark, aber hantelförmig aufgespalten sind. Ausserdem treten noch weitere schwache Reflexe auf, die erfordern, dass die *a*-Achse mit dem Faktor $\frac{3}{3}$ multipliziert werden muss. Das Elektronen-Beugungsdiagramm der Reflexe *0kl* [Fig. 1(b)] zeigt, dass die Struktur in *c*-Richtung aus vier annähernd gleichartigen Schichten aufgestapelt sein muss. Daher wurde eine Struktur vorgeschlagen, die aus vier Ni₃Sn-ähnlichen Schichten besteht.

In der ersten Schicht (nach der üblichen ABC-Bezeichnung *A*-Schicht genannt) wurde die Basisebene

des Ni₃Sn-Typs ausgebreitet, beginnend mit einem Mg-Atom bei den Punkten 0,0,0, 1,0,0, 0,1,0 und 1,1,0 der in Fig. 2 gezeigten Überstrukturzelle. Der Übergang zwischen diesen vier ausgebreiteten Bereichen wurde entsprechend einer in unseren Untersuchungen oft bestätigten Erscheinung so gewählt, dass an keiner Stelle nächste Mg-Nachbarn auftraten. Lässt man die Voraussetzung eines Mg-Atoms im Ursprung fallen, so verlangen die übrigen Voraussetzungen doch immer dieselbe Atomanordnung für diese Schicht mit 20 Au- und 7 Mg-Atomen. Die nächste Schicht (*B*-Schicht) liegt bei $z = \frac{1}{4}$ und kann durch Verschieben der *A*-Schicht um $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ erzeugt werden. Um auch eine Berührung von solchen Mg-Atomen, die benachbarten Schichten angehören, zu vermeiden, müssen bestimmte Au-Plätze mit Mg-Atomen besetzt werden und umgekehrt. Daher enthält diese Schicht 21 Au- und 6 Mg-Atome. Die dritte Schicht ist identisch mit der ersten und um 0, 0, $\frac{1}{2}$ verschoben. Die vierte und letzte Schicht (*C*-Schicht) bei $z = \frac{3}{4}$ entsteht durch Verschieben der ersten um $-\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{3}{4}$. Auch hier mussten bestimmte Au-Plätze mit Mg-Atomen besetzt werden und umgekehrt, um nächste Mg-Nachbarn zu vermeiden. Diese Schicht enthält ebenfalls 21 Au- und 6 Mg-Atome. Insgesamt sind also 82 Au- und 26 Mg-Atome in der Zelle (Au_{75,9}Mg_{24,1}). Um Verwechslungen mit früheren Aussagen (BS) zu vermeiden, und um späteren genaueren Analysen nicht vorzugreifen, möge jedoch die Formeleinheit Au₇₇Mg₂₃ beibehalten werden. Die Struktur kann in der Raumgruppe $P6_3/mcm-P00\frac{1}{2}6'-00\frac{1}{2}2^{\circ}000\bar{1}$ beschrieben werden (Tabelle 1 und Fig. 2). Das ausführliche Raumgruppensymbol muss angegeben werden, weil das Hermann-Mauguin-Symbol den Ursprung nicht eindeutig bestimmt. (Vgl. SK, S. 430; im Symbol für $P6_3/mcm$ muss es dort 2^a statt 2^d heissen.) Mit der obigen Raumgruppe ist die gefundene Auslöschungsregel (*Ok*l) nur mit $l=2n$ verträglich. Die ebenfalls möglichen Raumgruppen $P\bar{6}c2$, $P6_3cm$, $P\bar{3}c1$ und $P3c1$ haben zwar dieselbe Auslöschungsregel, aber eine geringere Symmetrie. Wir wählten für die Strukturbeschreibung die höchstsymmetrische Raumgruppe. Da der Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten weitgehend befriedigt, und eine Fouriersynthese der (*hk0*)-Zone mit den aus Elektronenbeugungsaufnahmen grob geschätzten $|F|$ -Werten (50 unabhängige Reflexe) und den berechneten Vorzeichen die Struktur richtig wiedergibt, sehen wir die Struktur als gesichert an. Die Atomparameter entsprechen der idealen Lage der Atome; an ihrer Verfeinerung waren wir zunächst nicht interessiert. Diese kann, wenn diese Strukturfamilie besser erforscht ist, an möglichst gut geeigneten Vertretern nachgeholt werden. Die gewählte Raumgruppe erlaubt Atomverschiebungen, wie sie auf Grund der verschiedenen Atomradien von Au und Mg zu erwarten sind. – In den Tabellen 2 und 3 werden die beobachteten und die berechneten Intensitäten eines Pulver-Röntgendiagramms und der oben erwähnten Elektronen-Beugungsdiagramme einander gegenübergestellt. In den

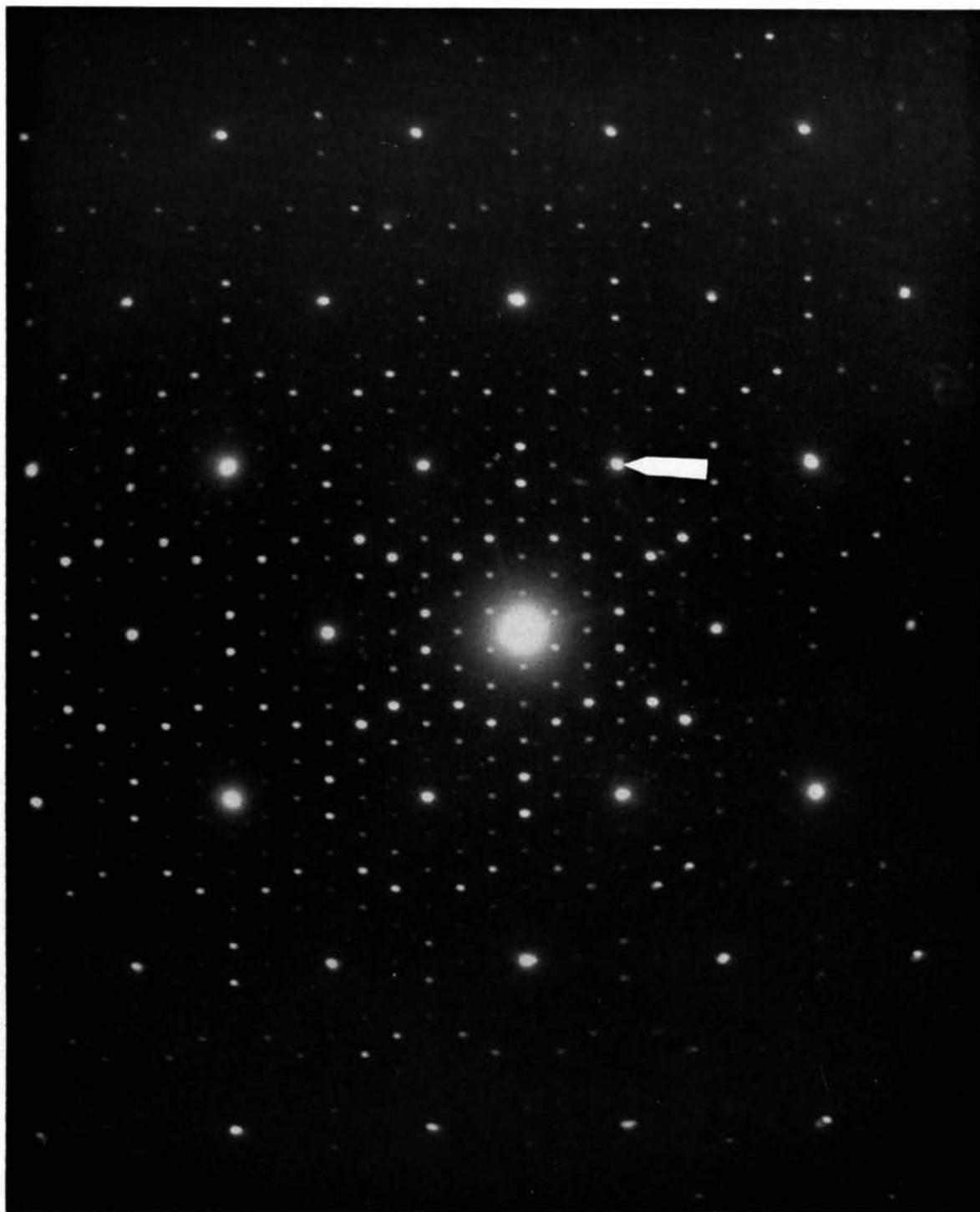


Fig. 1. (a) Elektronen-Beugungsdiagramm der Phase $Au_{77}Mg_{23}$. Reflexe $hk0$. Der Pfeil bezeichnet den 100-Reflex der $A3$ -Unterstruktur.

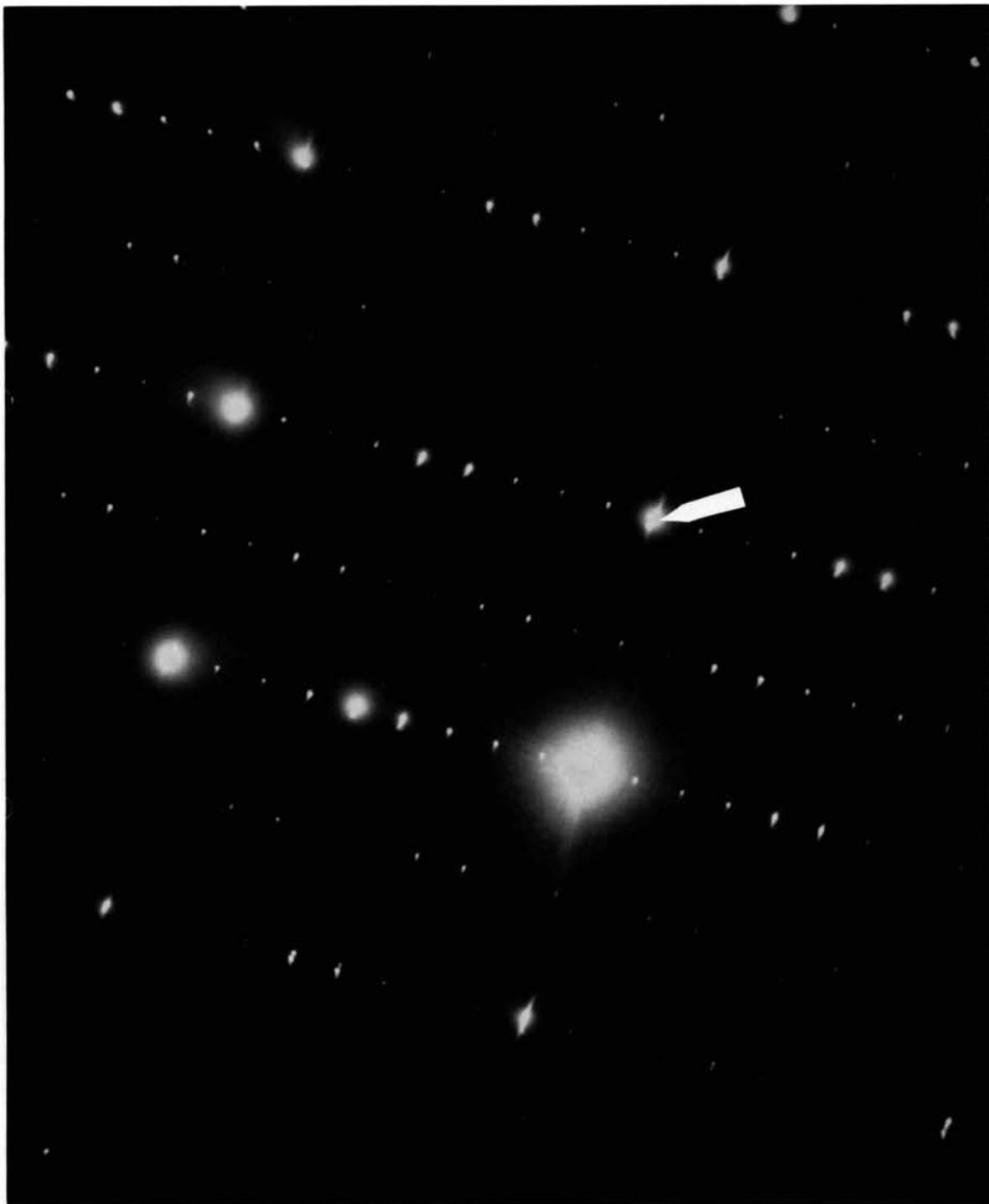


Fig. 1. (b) Elektronen-Beugungsdiagramm der Phase $Au_{77}Mg_{23}$. Reflexe $0kl$. Der Pfeil bezeichnet den 004-Reflex der Überstruktur, deren Achsen um 30° gegenüber der $A3$ -Unterstruktur gedreht sind.

Elektronen-Einkristall-Beugungsdiagrammen stimmen die beobachteten Intensitäten, soweit man bei der Verfälschung durch Mehrfachstreuung erwarten kann, mit den berechneten befriedigend überein. Wie zu erwarten war, scheint die Überstruktur verhältnismässig stark gestört zu sein, da die $A3$ -Unterstruktur-Reflexe relativ stärker beobachtet wurden als die Überstruktur-Reflexe (z.B. 3,12,0, 092 gegenüber 450, 082). Im Pulver-Röntgendiagramm ist, trotz der in nullter Näherung gewählten Parameter, die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ebenfalls befriedigend. Der Effekt der überhöhten Intensität der Unterstrukturlinien scheint nicht so stark aufzutreten wie in den Elektronen-Beugungsdiagrammen.

Diskussion

Mit der vorliegenden Strukturbestimmung ist ein weiteres kompliziertes Glied des Phasenbündels Au_3Mg geklärt und damit die Voraussetzung für eine physika-

lische Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung verbessert. Eine Analyse der weiteren Strukturen erscheint erforderlich. Im Augenblick kann allerdings

Tabelle 1. Strukturdaten für $Au_{77}Mg_{23}$

Legierung: $Au_{76,7}Mg_{23,3}$; Pulver gegläht 10h $800^\circ C$, 2d $600^\circ C$, 15d $400^\circ C$, in Wasser abgeschreckt.

Raumgruppe: $P6_3/mcm - P00\frac{1}{2}6^\circ 00\frac{1}{2}2^\circ 000\bar{1}$. $a = 14,927 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 9,441 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Parameter:	Atom	x	y	z
	Au(k)	0,33	0,00	0,00
	Au(j)	0,11	0,33	0,25
	Au(j)	0,11	0,67	0,25
	Au(j)	0,22	0,56	0,25
	Au(i)	0,44	0,88	0,00
	Au(i)	0,11	0,22	0,00
	Au(g)	0,11	0,00	0,25
	Au(d)	0,33	0,66	0,00
	Mg(i)	0,22	0,44	0,00
	Mg(g)	0,78	0,00	0,25
	Mg(g)	0,44	0,00	0,25
	Mg(b)	0,00	0,00	0,00

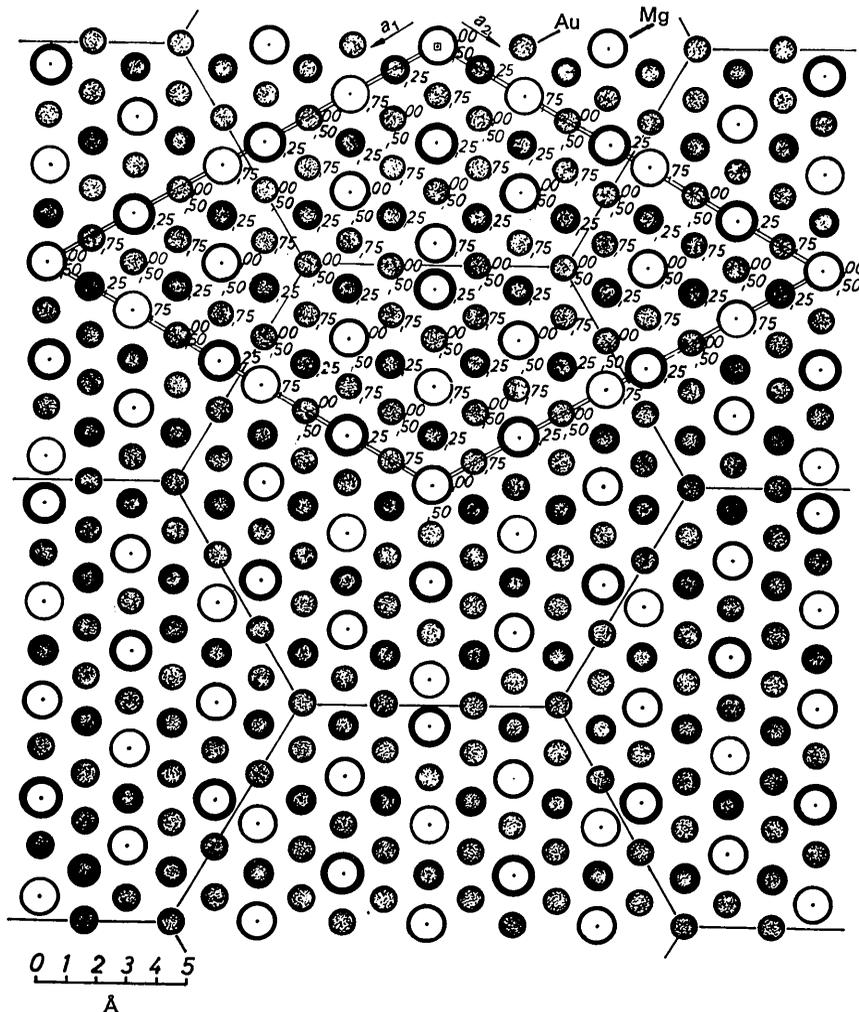


Fig. 2. Struktur der Phase $Au_{77}Mg_{23}$. Die Basis der Elementarzelle ist mit Doppellinien eingezeichnet. Die einfachen Linien bezeichnen die Verwerfungsebenen. Die den Atomen beigefügten Zahlen geben die zugehörigen z-Parameter an.

Tabelle 2. Pulver-Röntgenaufnahme der Phase Au₇₇Mg₂₃ mit Cu K α -Strahlung

Diese Tabelle enthält alle beobachteten Reflexe, ausserdem die nicht beobachteten Reflexe, für die I_{ber} grösser 80 ist. C1 bedeutet Koizidenz mit Si-Reflex (Si-Pulver wurde als innerer Standard benutzt), C2 bedeutet Koizidenz mit Au(Mg)-Reflex, C3 bedeutet Koizidenz mit Au₃+Mg — bzw. Au₇₅Mg₂₅-Reflex.

Die beobachteten Intensitäten I_{beob} wurden geschätzt, wobei folgende Stufen verwendet wurden: sss = sehr schwach, ss = schwach, s = mittel, sf = stark, sst = sehr stark. Zur Berechnung der Strukturamplituden F_{ber} wurden Atomformfaktoren der *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) verwendet.

$10^3 \sin^2 \theta$			$10^3 \sin^2 2\theta$			$10^3 \sin^2 \theta$			$10^3 \sin^2 \theta$		
<i>h k l</i>	I_{ber}	I_{beob}	<i>h k l</i>	I_{ber}	I_{beob}	<i>h k l</i>	I_{ber}	I_{beob}	<i>h k l</i>	I_{ber}	I_{beob}
1 2 0	24,8	s	1 2 5	191,3	C3	1 5 6	349,7	3	1 5 6	349,7	3
1 2 1	31,5	s-m	3 4 3	191,3	C3	1 9 2	349,7	9	1 9 2	349,7	9
0 3 0	32,0	s-m	2 6 1	191,3	C3	5 6 2	349,7	0	5 6 2	349,7	0
1 1 2	37,3	ss	0 5 4	195,4	C3	1 2 7	351,0	230	1 2 7	351,0	230
0 2 2	40,8	ss	0 7 2	200,6	C3	2 6 5	351,0	240	2 6 5	351,0	240
1 3 0	46,2	ss	3 3 4	202,4	C3	3 8 1	351,0	0	3 8 1	351,0	0
1 2 2	51,5	m	1 7 0	202,4	C3	3 4 6	371,0	0	3 4 6	371,0	0
0 4 0	56,8	s	2 6 2	211,2	C3	3 8 2	371,0	840	3 8 2	371,0	840
1 1 3	70,6	sss	1 6 3	212,6	C3	4 6 4	376,3	86	4 6 4	376,3	86
1 3 2	72,8	sss	1 5 4	216,6	C3	0 10 2	381,6	4	0 10 2	381,6	4
2 3 1	74,1	sss	4 5 0	216,6	sss	4 5 5	383,0	0	4 5 5	383,0	0
1 4 0	74,6	sss	1 7 2	229,0	sss	5 6 3	383,0	3	5 6 3	383,0	3
1 2 3	84,8	ss	2 6 3	244,5	sss	1 9 3	383,0	0	1 9 3	383,0	0
0 5 0	88,8	s	2 7 1	244,5	sss	6 6 0	383,4	600	6 6 0	383,4	600
—	—	sss	2 5 4	245,0	C3	3 7 4	387,0	120	3 7 4	387,0	120
3 3 0	95,9	s-m	1 1 6	250,3	C3	5 7 0	387,0	2	5 7 0	387,0	2
2 4 0	99,4	ss	3 6 2	250,3	C3	3 6 5	390,1	0	3 6 5	390,1	0
2 2 3	102,5	sf	0 2 6	253,8	C3	4 7 3	390,1	54	4 7 3	390,1	54
3 3 1	102,5	ss	1 6 4	259,2	C2	6 6 1	390,1	4400	6 6 1	390,1	4400
1 3 3	106,1	ss	3 3 5	262,3	C3	1 6 6	392,3	780	1 6 6	392,3	780
2 4 1	106,1	ss	1 7 3	262,3	C3	2 9 2	392,3	160	2 9 2	392,3	160
0 0 4	106,5	sss	2 7 2	264,5	C3	5 7 1	393,6	3	5 7 1	393,6	3
1 5 1	116,7	sss	3 5 4	280,5	C3	0 9 4	394,1	3	0 9 4	394,1	3
1 1 4	117,2	sss	1 3 6	285,8	C3	110 0	394,1	1	110 0	394,1	1
3 3 2	122,5	ss	1 8 2	285,8	C3	3 8 3	404,3	220	3 8 3	404,3	220
—	—	ss	3 7 1	287,1	C3	4 4 6	410,0	0	4 4 6	410,0	0
1 2 4	131,4	ss	0 9 0	287,6	C3	6 6 2	410,1	12000	6 6 2	410,1	12000
3 4 0	131,4	ss	2 6 4	291,1	C3	110 2	420,7	140	110 2	420,7	140
0 3 4	138,0	ss	2 3 6	307,1	C3	3 3 7	422,0	4300	3 3 7	422,0	4300
2 5 0	138,5	ss	3 7 2	307,1	C3	3 9 1	422,0	0	3 9 1	422,0	0
—	—	m-sf	1 6 5	319,1	C2	2 6 6	424,2	760	2 6 6	424,2	760
1 3 4	152,6	ss	4 5 4	323,1	C3	0 0 8	426,0	3600	0 0 8	426,0	3600
1 6 0	152,7	ss	1 9 0	323,1	C3	0 1 8	429,6	1	0 1 8	429,6	1
3 3 3	155,8	m	5 6 0	323,1	C3	1 9 4	429,6	2	1 9 4	429,6	2
2 4 3	159,3	—	2 8 2	324,8	C1	5 6 4	429,6	3	5 6 4	429,6	3
1 6 1	159,3	—	5 5 3	326,2	C1	0 11 0	429,6	1	0 11 0	429,6	1
0 4 4	163,6	ss	3 6 4	330,2	C3	0 2 8	440,2	2	0 2 8	440,2	2
1 6 2	179,3	ss	3 3 6	335,5	C3	210 0	440,2	57	210 0	440,2	57
1 4 4	181,1	nb	120	340,4	nb	1 7 6	442,0	0	1 7 6	442,0	0
2 6 0	184,6	sss	83	340,4	sss	3 9 2	442,0	74	3 9 2	442,0	74
—	—	—	—	—	—	6 6 3	443,3	4100	6 6 3	443,3	4100
—	—	—	—	—	—	3 7 5	446,9	100	3 7 5	446,9	100

nur geprüft werden, ob das Ergebnis bereits bekannten Strukturregeln nicht widerspricht. Zunächst ist zu bemerken, dass die Entstehung der Strukturen offenbar nicht durch kinetische Vorgänge erklärt werden kann, da ein umfangreiches Material (SK) für ihre Entstehung als Gleichgewichtsstrukturen spricht.

Die Phase $Au_{77}Mg_{23}$ fügt sich mit ihrem mittleren Atomvolumen von $16.87 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$ gut in die Atomvolumenkurve des Systems Au–Mg ein (vgl. BS, Bild 4). Das Achsverhältnis der Unterstruktur ($c/a = 1.643 \pm 0.001$) passt ebenfalls gut zu der eigentümlichen Abhängigkeit des Achsverhältnisses von der Valenzelektronenkonzentration (vgl. BS, Bild 5), die für die Strukturen der benachbarten Au–Mg-Phasen und einiger Au–Cd–In-Phasen (Wegst & Schubert, 1958) gefunden wurde. Sowohl die Au–Mg-Phasen als auch die Au–Cd–In-Phasen kann man wegen ihrer Valenzelektronenkonzentration den messingartigen Phasen zuordnen. Ihren Strukturen ist gemeinsam, dass die Unterstrukturen mehr oder weniger komplizierte Stapelvarianten der dichtesten Kugelpackungen sind, und dass die Überstrukturen durch Verwerfungen in den dichtest gepackten Ebenen entstehen, wie sie bei Wegst

& Schubert (1958), bei SK und bei Sato & Toth (1965) (im folgenden mit ST bezeichnet) beschrieben wurden. Man kann daher alle Strukturvarianten dieser Art zu einer Strukturfamilie zusammenfassen, die man Verwerfungs-Stapelvarianten (dichtester Kugelpackungen) nennen könnte. – Bei den Verwerfungsstrukturen der Cu_3Au -Familie war besonders charakteristisch eine genähert lineare Abhängigkeit der Verwerfungsichte von der Valenzelektronenkonzentration (SK, S. 94). Diese Gesetzmässigkeit findet sich bei den Verwerfungsstapelvarianten als Treppenkurve wieder (vergleiche SK, S. 122). Eine andere Art der Abhängigkeit der Stapelfolge von der Valenzelektronenkonzentration fanden Sato, Toth & Honjo (1967) (unten mit STH bezeichnet) im System Au–Mn, das jedoch nicht zu den messingartigen Legierungssystemen im engeren Sinne gehört. Eine weitere Gesetzmässigkeit gilt für die Stapelung der Unterstrukturen, die in bekannter Weise *c*- oder *h*-artig erfolgen kann (SK, S. 122): Das aus diesen Buchstaben aufgebaute Stapelsymbol zeigt erfahrungsgemäss eine gleichmässige Verteilung der Symbole, insbesondere keine Iteration des in der Minderheit vorkommenden Symbols. Auf

Tabelle 3. Elektronen-Beugungsdiagramme der Phase $Au_{77}Mg_{23}$

			(hk0)-Zone					(0kl)-Zone						
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$(F_{\text{ber}})^2$	I_{beob}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$(F_{\text{ber}})^2$	I_{beob}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$(F_{\text{ber}})^2$	I_{beob}
0	1	0	20	<i>ss</i>	3	5	0	390	<i>s</i>	0	1	0	20	<i>s</i>
0	2	0	43	<i>s</i>	3	6	0	290	<i>ss</i>	0	2	0	43	<i>s</i>
0	3	0	860	<i>s-m</i>	3	7	0	360	<i>s-m</i>	0	3	0	860	<i>s</i>
0	4	0	13000	<i>m</i>	3	8	0	290	<i>s-m</i>	0	4	0	13000	<i>s-m</i>
0	5	0	10000	<i>m</i>	3	9	0	160	<i>ss</i>	0	5	0	10000	<i>m-st</i>
0	6	0	470	<i>s</i>	3	10	0	140	<i>ss</i>	0	6	0	470	<i>s</i>
0	7	0	17	<i>sss</i>	3	11	0	5	<i>sss</i>	0	7	0	17	<i>ss</i>
0	8	0	6	<i>sss</i>	3	12	0	3800	<i>st</i>	0	8	0	6	<i>ss</i>
0	9	0	180000	<i>sst</i>	4	4	0	420	<i>s</i>	0	9	0	180000	<i>st</i>
0	10	0	4	<i>nbt</i>	4	5	0	5200	<i>s-m</i>	0	0	2	220	<i>ss</i>
1	1	0	120	<i>s-m</i>	4	6	0	260	<i>sss</i>	0	1	2	92	<i>sss</i>
1	2	0	1400	<i>m</i>	4	7	0	130	<i>sss</i>	0	2	2	1700	<i>s</i>
1	3	0	830	<i>s-m</i>	4	8	0	170	<i>sss</i>	0	3	2	730	<i>ss</i>
1	4	0	730	<i>s-m</i>	4	9	0	2400	<i>s-m</i>	0	4	2	43	<i>sss</i>
1	5	0	550	<i>s</i>	4	10	0	130	<i>ss</i>	0	5	2	36	<i>sss</i>
1	6	0	620	<i>s-m</i>	5	5	0	280	<i>sss</i>	0	6	2	400	<i>s</i>
1	7	0	40	<i>ss</i>	5	6	0	9	<i>nbt</i>	0	7	2	670	<i>s</i>
1	8	0	5	<i>sss</i>	5	7	0	7	<i>nbt</i>	0	8	2	28	<i>ss</i>
1	9	0	4	<i>sss</i>	5	8	0	160	<i>sss</i>	0	9	2	53	<i>s</i>
1	10	0	21	<i>ss</i>	5	9	0	2000	<i>s-m</i>	0	0	4	450000	<i>m-st</i>
1	11	0	210	<i>s</i>	5	10	0	100	<i>sss</i>	0	1	4	10	<i>s</i>
2	2	0	510	<i>s-m</i>	6	6	0	7300	<i>m-st</i>	0	2	4	22	<i>ss</i>
2	3	0	30	<i>ss</i>	6	7	0	6	<i>nbt</i>	0	3	4	440	<i>s</i>
2	4	0	24	<i>sss</i>	6	8	0	130	<i>sss</i>	0	4	4	6600	<i>s-m</i>
2	5	0	280	<i>ss</i>	6	9	0	99	<i>sss</i>	0	5	4	5700	<i>s-m</i>
2	6	0	540	<i>s-m</i>	6	10	0	130	<i>ss</i>	0	6	4	280	<i>s</i>
2	7	0	13	<i>ss</i>	7	7	0	77	<i>sss</i>	0	7	4	11	<i>sss</i>
2	8	0	28	<i>ss</i>	7	8	0	150	<i>ss</i>	0	8	4	4	<i>s</i>
2	9	0	8	<i>ss</i>	7	9	0	4	<i>sss</i>	0	9	4	130000	<i>st</i>
2	10	0	230	<i>s</i>	8	8	0	11	<i>sss</i>	0	0	6	1	<i>nbt</i>
2	11	0	77	<i>sss</i>	8	9	0	2	<i>sss</i>	0	1	6	27	<i>nbt</i>
3	3	0	27000	<i>sst</i>	9	9	0	48000	<i>sst</i>	0	2	6	540	<i>sss</i>
3	4	0	20	<i>ss</i>						0	3	6	240	<i>sss</i>
										0	4	6	16	<i>nbt</i>
										0	5	6	14	<i>nbt</i>
										0	6	6	180	<i>sss</i>
										0	7	6	320	<i>ss</i>
										0	0	8	120000	<i>m</i>
										0	1	8	3	<i>s</i>
										0	2	8	7	<i>ss</i>

die Abhängigkeit des *h*-Anteils von der Valenzelektronenkonzentration war früher (BS) hingewiesen worden.

Die Überstruktur der vorliegenden Phase Au₇₇Mg₂₃ gehorcht allerdings nicht dem einfachen Verwerfungsmechanismus mit unendlichen Verwerfungsebenen; die Verwerfungsflächen bilden hier Sechsecke, und diese Anordnung ist sehr ähnlich der, wie sie in der Struktur von Cu₁₀Sb₃(*h*) (Günzel & Schubert, 1958) gefunden worden war. Die Cu₁₀Sb₃(*h*)-Abart des Ni₃Sn-Typs besteht aus zwei dichtest-gepackten Schichten, die man in sechseckige Bereiche unterteilen kann, innerhalb derer die Ni₃Sn-Struktur vollständig erhalten bleibt. Auch an den Bereichsgrenzen wird nur die Koordination der zweitnächsten Nachbarn geändert, d.h. es entstehen zweitnächste Nachbarn der Art Sb-Sb. Ganz entsprechend ist es bei der Überstruktur von Au₇₇Mg₂₃. In Fig. 2 sind die Bereiche, in denen die Ni₃Sn-artige Schicht nicht gestört ist, eingezeichnet. Im Gegensatz zu den Stapelvarianten der einfachen Verwerfungen, wie sie z.B. in Au-Cd-In-Phasen (Wegst & Schubert, 1958), Au-Mg-Phasen (BS), Au-Mn-Phasen (STH) und anderen auftreten, kann man diese Schichten nicht durch einfaches Verschieben der Domänen in ungestörte Ni₃Sn-Schichten überführen. Dennoch kann man auch hier von einer Verwerfung sprechen, da zwar durch die Verwerfungsflächen, die in diesem Fall durch die nicht ebenen Bereichsgrenzen dargestellt werden, die Koordination der nächsten Nachbarn nicht geändert wird, jedoch die der zweitnächsten. Damit ist eine wesentliche Eigenschaft der Verwerfungsüberstrukturen auch in der hier besprochenen Struktur erfüllt. Die obige Verwerfungsart kann nicht als normale oder unnormale Verwerfung (SK S. 97) bzw. als Verwerfung 1. oder 2. Art (ST S. 303) bezeichnet werden, sondern stellt einen weiteren eigenen Verwerfungstyp dar. Die hier aufgeklärte Struktur zeigt ebenso wie die anderen Mitglieder dieser Strukturfamilie, dass die Ver-

werfungerscheinungen bindungsmässig verursacht sind, und dass die Reichweite der Bindungskräfte 20Å sicher übersteigt. Deutungsmöglichkeiten für diese Erscheinung findet man bei SK, ST und STH.

Herrn P. K. Panday möchten wir für die Präparation der Legierungen danken, den Herren L. Cicotte und R. E. Benoit für ihre Hilfe bei der Herstellung der Proben und bei den Elektronen-Beugungsdiagrammen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte dankenswerterweise diese Arbeit.

Literatur

- BURKHARDT, K. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallk.* **56**, 864.
 GÜNZEL, E. & SCHUBERT, K. (1958). *Z. Metallk.* **49**, 124.
 HANSEN, M. & ANDERKO, K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.
International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KIEFER, B. (1955). Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart.
 SATO, H. & TOTH, R. S. (1965). *Long Period Superlattices in Alloys*. In Massalski, T. B. (Ed.) (1965). *Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions*. New York, London, Paris: Gordon and Breach Science Publishers.
 SATO, H., TOTH, R. S. & HONJO, G. (1967). *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 137.
 SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag.
Strukturbericht (1937). Vol. 5, S. 7. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
 TOTH, R. S. & SATO, H. (1966). *Appl. Phys. Lett.* **9**, 101.
 URASOW, G. G. (1909). *Z. anorg. Chem.* **64**, 375.
 URASOW, G. G. & VOGEL, R. (1910). *Z. anorg. Chem.* **67**, 442.
 VOGEL, R. (1909). *Z. anorg. Chem.* **63**, 169.
 WEGST, J. & SCHUBERT, K. (1958). *Z. Metallk.* **49**, 533.

Acta Cryst. (1968). B**24**, 142

An Investigation of the Crystal Structure of Antiferromagnetic Chromium

By F. H. COMBLEY

Department of Physics, Sheffield University, England

(Received 28 February 1967)

A search has been made for evidence of the splitting of X-ray reflexions from polycrystalline antiferromagnetic chromium that would be expected if a single domain possessed tetragonal symmetry. An examination of integral line widths and Nelson-Riley plots for specimen temperatures above and below the Néel point has been found to yield no such evidence. A simple theoretical estimate of the sensitivities of these methods has been made and the upper limit of Δ set at 10^{-5} , where $a=c(1+\Delta)$ for the distorted structure.

Neutron-diffraction studies have shown that antiferromagnetic chromium has a periodicity of approximately 28 unit cells in its magnetic structure (see e.g. Bacon, 1961; Shirane & Takei, 1962). Overhauser (1962) has cited this and other evidence in proposing that the structure arises from static spin-density waves directed

along any one of the cube axes. Between the Néel temperature (39°C) and about 120°K the spins are perpendicular to the wave vector, and below 120°K they are parallel to this direction.

Above the Néel temperature Wilkinson, Wollan, Koehler & Cable (1962) were unable to observe para-