

Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen

Von

H. Nowotny und F. Holub

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Durch Zusammenschmelzen der Komponenten in den Systemen: Li—Al—Si, Li—Al—Ge und Li—Ga—Si werden Phasen der ungefähren Zusammensetzung ABC mit C1-Struktur hergestellt. Zwischen LiAlSi und LiAl besteht ein weiter homogener Bereich. Dieser Mischkristall vermittelt zwischen dem C1- und dem NaTl-Typ; die NaTl-Struktur wird durch Li-Atomionen allmählich aufgefüllt. Die Gitterparameter für LiAlSi bzw. LiAlGe sind 5,93 bzw. 5,96₅ kX.E. Im Falle von „LiGaSi“ besteht ein vollständiger Übergang von LiGa nach LiGaSi_{0,8} mit einer zumindest teilweise statistischen Verteilung von Ga und Si. Das Bestehen der ternären Phase NaMgAs wird nachgewiesen; die Struktur ist C1-ähnlich, jedoch tetragonal. LiMgAs und AgMgAs gehen weitgehend ineinander über, ebenso löst sich NaMgAs in LiMgAs und AgMgAs merklich. LiMgBi und Mg₂Pb lösen einander etwas; zwischen LiMgSb und Mg₂Sn wird dagegen eine erhebliche Löslichkeit beobachtet. LiAlSi und Mg₂Si bzw. LiMgP und Mg₂Si lassen praktisch keine Mischkristallbildung erkennen. NiMgSb und NiMnSb gehen lückenlos ineinander über, wogegen sich CuMgSn und Mg₂Sn ineinander nicht lösen. Aus Untersuchungen der zugeordneten Paare: CuMgSb—CuAl₂ bzw. AlSb—Cu₂MgAl folgte ein teilweiser Austausch in CuMgSb durch Al.

Die Zahl ternärer, häufig valenzmäßig zusammengesetzter Verbindungen mit C1-Typ¹ ist, seitdem intermetallische Phasen dieser Art, wie etwa CuMgSb², aufgefunden wurden, erheblich gewachsen. In jüngster

¹ Beim ternären Flußspattyp, nach W. B. Pearson, Handbook, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1958, C1_b-Typ, handelt es sich um drei Punktlagen: 000, $\curvearrowright$; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \curvearrowright$ und $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \curvearrowright$.

² H. Nowotny und W. Sibert. Z. Metallkde. **33**, 391 (1941).

Zeit konnten insbesondere *R. Juza* und Mitarbeiter³ eine Reihe solcher Vertreter nachweisen, die hinsichtlich ihrer Natur zwischen salzartigen und metallischen Stoffen liegen. In diesem Zusammenhang zeigten *P. Junod*, *E. Mooser* und *H. Schade*⁴, daß die Flußspatphase LiMgSb halbleitende Eigenschaften besitzt; dagegen ist die Flußspatphase CuMgSb , in welcher die Plätze Cu—Sb gegenüber Li—Sb vertauscht sind, ein metallischer Leiter. In dieser Klasse von Verbindungen gehen der salzartige Anteil und auch die valenzchemischen Verhältnisse allmählich, meist unter Übergang zur mittleren K. Z. = 8, verloren. Diese kontinuierlich wechselnde Bindung dokumentiert sich teilweise auch in den Mischkristallreihen zwischen ternären Phasen dieser Art und binären Chalkogeniden vom C1-Typ.

Aus der Regelmäßigkeit, mit der sich diese Vertreter über die Komponenten des P. S. der Elemente verteilen, erkennt man, daß grundsätzlich immer ein Partner ein Metametal oder Metalloid ist. Selbst kompliziert zusammengesetzte Verbindungen, wie z. B. Li_5GeAs_3 , sind streng valenzmäßig aufgebaut und kristallisieren gemäß $(\text{Li}_{5/6}\text{Ge}_{1/6})_2\text{As}$ im C1-Typ; auch mit Metallen der 5 a- und 6 a-Gruppe gibt es C1-Strukturen. Nach *R. Juza* und *W. Uphoff*³ stabilisieren bereits 10 Mol% Li_2Se die Phase Li_9CrAs_5 , gemäß $(\text{Li, Cr})_2(\text{As, Se})$ im C1-Typ.

Es trat die Frage auf, ob die beobachtete Regelmäßigkeit, die mit der sogenannten *Zintl*-Grenze in Beziehung steht, auch bei Metametalen bzw. Metalloidpartnern erhalten bleibt, welche links von der 5b- bzw. 4b-Gruppe stehen, zumal metallische Flußspatphasen wie PtSn_2 , PtAl_2 usw. existieren, wenn auch bei PtAl_2 eine einfache valenzmäßige Deutung nicht mehr möglich ist. Diese C1-Phasen gehören bereits zu dem metallischen Zweig, der in Richtung auf Auffüllung zu den *Heusler*-Phasen führt, wie z. B. früher bei $\text{CoMnSn} \rightarrow \text{Co}_2\text{MnSn}$ beobachtet wurde⁵.

Daß insbesondere die Alkalimetalle leicht metallische Strukturen in salzartige zu transformieren vermögen, kann man ferner im Falle der CuAl_2 -Phase erkennen, die neben den Übergangszuständen bei der Ausscheidung auch eine metastabile tetragonal verzerrte C1-Phase (entspricht dem AuAl_2) bildet. In Gegenwart von Lithium wird als $\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li}$ eine echte (kubische) C1-Phase mit: $a = 5,83 \text{ \AA}$ aufgerichtet.

Die Phasen: LiAlSi , LiAlGe und LiGaSi

Das System: Li—Al—Si war von Interesse, weil bei Li—Mg—P (As) , $\text{Li—Si \{Ge\}—P \{As\}}$ einerseits C1-Phasen existieren, andererseits in:

³ Vgl. etwa *R. Juza* und *W. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 65 (1954); *R. Juza* und *W. Uphoff*, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 227 (1958).

⁴ *P. Junod*, *E. Mooser* und *H. Schade*, Helv. Phys. Acta **29**, 193 (1956).

⁵ *L. Castelliz*, Mh. Chem. **84**, 765 (1953).

Li—Mg—Al eine NaTl-Struktur als Li_2MgAl (metastabil) wahrscheinlich gemacht wurde⁶. Bei diesem Beispiel ist offensichtlich der Übergang zu dem nichtvalenzmäßigen, metallischen Zweig des NaTl-Gitters gegeben, wo auch der Charakter der sp^3 -Hybride des entsprechenden Tl-Teilgitters (Mg, Al) nicht mehr sehr ausgeprägt ist.

Im Randsystem: Al—Si existiert keine intermediäre Kristallart, dagegen treten im Paar: Li—Si nach Untersuchungen von *H. Böhm*⁷ die Phasen Li_4Si und Li_2Si auf. Die Strukturen sind jedoch noch nicht bestimmt. Das Randsystem: Li—Al ist nach *M. Hansen*⁸ durch die Existenz von LiAl mit NaTl-Typ und einem ausgedehnten homogenen Bereich, sowie durch Li_2Al mit unbekannter Struktur gekennzeichnet.

Ungefähr 30 Legierungen wurden jeweils in zugeschweißten Eisentiegeln unmittelbar aus den Komponenten erschmolzen ($900\text{—}1000^\circ\text{C}$, 2 Stdn.). Nach Aufschneiden der Tiegel ließ sich der Regulus leicht von der Tiegelwand entfernen. Ein Angriff des Eisens erfolgte praktisch nicht. Auf Grund von Analysen zeigte sich nur ein geringfügiger Fe-Gehalt. In demselben Ausmaße war der Si-Gehalt gegenüber dem Ansatz in Richtung nach kleineren Werten verschoben.

Das System wird eindeutig durch eine Phase beherrscht, welche ihren Schwerpunkt bei einer Zusammensetzung LiAlSi besitzt und deren Röntgenogramm jenem des Diamant- bzw. Zinkblendetyps weitgehend entspricht. Jedenfalls sind die Interferenzen mit Summe: $h + k + l = 4n + 2$ praktisch nicht vorhanden. Es ergibt sich demnach das gleiche Streumuster wie beim NaTl-Typ; doch hat sich gezeigt, daß bei obiger Herstellung der binären LiAl-Phase im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur kein NaTl-Typ auftrat, sondern jene zum B 2-Typ verwandte Struktur, wie sie *Pastorello*⁹ fand.

Wegen des geringen Streuvermögens von Li ist seine Position nicht ganz sicher. Von verschiedenen Anordnungen, darunter auch statistische Verteilung von je zwei Atomsorten, läßt sich die Intensitätsfolge am besten mit: Si(000, $\curvearrowright$), $\text{Li}^*(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \curvearrowright)$ und $\text{Al}(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \curvearrowright)$ wiedergeben (Tab. 1). Si und Al können auch statistisch verteilt sein.

Die ternäre Phase LiAlSi besitzt auf Grund des merklich variablen Gitterparameters einen ausgedehnten Homogenitätsbereich und unterscheidet sich bereits dadurch von den typisch valenzmäßigen Flußpat- bzw. flußpatartigen Phasen. Der Bereich erstreckt sich von LiAlSi

⁶ *J. B. Clark* und *L. Sturkey*, *J. Inst. Metals* **86**, 272 (1958).

* Die Li-Atome, d. h. Li^+ -Ionen, können auch über $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \curvearrowright)$ und $(\frac{1}{2}00, \curvearrowright)$ verteilt sein.

⁷ *H. Böhm*, *Z. Metallkde.* **50**, 44 (1959).

⁸ *M. Hansen*, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., New York, Toronto, London (1958).

⁹ *S. Pastorello*, *Gazz. Chim. Ital.* **61**, 47 (1931).

mit einem Wert von: $a_w = 5,93$ kX.E., nach der Li-reichen Seite bzw. in Richtung auf LiAl. Der Parameter dieser Phase in einer Legierung mit einem Ansatz: 50 At% Li, 25 At% Al, 25 At% Si nimmt durch Einbau von Li bis auf $a_w = 6,11$ kX.E., zu. Ähnlich hoch liegt der Wert für die Si-arme LiAlSi-Phase in einer Legierung mit 40 At% Li, 40 At% Al

Tabelle 1. Auswertung eines Pulverdiagramms von LiAlSi mit Cu-K α -Strahlung

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(111)	50,6	50,6	sst	98
(200)	—	67,5	—	0,7
(220)	134,9	134,9	sst	100
(311)	185,3	185,5	st	43
(222)	—	202,5	—	0,1
(400)	269,9	269,8	m	16
(331)	320,8	320,3	m	16
(420)	—	337,2	—	0,1
(422)	404,6	404,6	st	30
(511) (333)	454,7	455,2	m	13
(440)	539,3	539,5	m	11
(531)	590,3	590,1	m	14
(600) (442)	—	607,0	—	0
(620)	674,3	674,3	mst	18
(533)	725,4	725,0	s	7
(622)	—	741,9	—	0,1
(444)	809,2	809,2	s	7
(711) (551)	859,7	859,7	mst	17
(640)	—	876,6	—	0
(642)	944,3	944,2	sst	70

und 20 At% Si. Die Kristallart findet sich auch in einem Ansatz gemäß 43,5 At% Li, 43,5 At% Al und 13 At% Si; diese Legierung ist jedoch heterogen. Bemerkenswerterweise kann man aber obige Phase mit einem Gitterparameter von: $a_w = 6,37$ kX.E. auswerten. Dies stimmt ziemlich genau mit dem Literaturbefund für LiAl überein. Eine Phase entspricht einer offensichtlich ternären Kristallart, die in der Al-reichen Ecke auftritt, bisher aber nicht identifiziert wurde und eine weitere Phase dürfte ein Li-Silicid sein. Von den Li-Siliciden wurde im Bereich von rd. 20 bis 50 At% Si eine Phase auf Grund eines einheitlichen Diagramms als Li₂Si identifiziert.

Ob ein vollkommener Übergang von LiAlSi bis zu LiAl (NaTl-Typ) besteht, ist nicht sicher, wenn auch die Gitterparameter einen stetigen Gang zeigen (Tab. 2). Die Struktur von LiAl dürfte demnach durch die Gegenwart von Si und nicht von Fe beeinflusst werden.

Tabelle 2. Verlauf der Gitterparameter in LiAlSi-LiAl

Li	At %		a (in kX.E.)
	Al	Si	
33,3	33,3	33,3	5,93
37,0	37,0	26,0	6,03
40,0	40,0	20,0	6,12
43,5	43,5	13,0	6,37

LiAlGe

Es genügten hier wenige Ansätze in dem entsprechenden Verhältnis, um die ternäre C 1_b-Phase nachzuweisen. Die zwischen 800 und 950° C im Eisentiegel hergestellten, metallisch aussehenden Legierungen waren zwar noch schwach heterogen, enthielten aber als Hauptanteil die Flußspatphase. In einer Probe, deren Auswertung in Tab. 3 gegeben ist, war noch etwas Germanium vorhanden, das bei der Temperatur von 800° C nicht vollständig abreagierte. Bei höheren Temperaturen ver-

Tabelle 3. Auswertung eines Pulverdiagramms von LiAlGe mit Cu-K α -Strahlung*

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	51,4	49,9	sst	115
(200)	68,7	66,6	ms	16
(220)	136,7	133,1	sst	68
(311)	186,7	183,0	st—sst	52
(222)	201,9	199,7	s	4
(400)	268,4	266,2	m	11
(331)	317,6	316,2	mst	17
(420)	333,9	332,8	s	4
(422)	400,4	399,4	st	23
(333) (551)	449,5	449,3	mst	14
(440)	533,1	532,5	m	8
(531)	583,4	582,4	mst	17
(600) (442)	599,0	598,8	ss—s	3
(620)	666,1	665,6	mst	15
(533)	716,0	715,5	m	8
(622)	733,2	732,2	ss	3
(444)	799,5	798,7	ms	6
(551) (711)	848,6	848,6	st	20
(640)	864,5	865,3	ss	3
(642)	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 929,5 \\ \alpha_2 933,9 \end{array} \right.$	931,8	$\left\{ \begin{array}{l} \text{sst} \\ \text{m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37 \\ 18 \end{array} \right.$
(731) (553)	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 979,2 \\ \alpha_2 983,9 \end{array} \right.$	981,7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{sst} \\ \text{m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 57 \\ 29 \end{array} \right.$

* Die Linien von Ge wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

schwindet Germanium, doch wurde hier neben der Hauptmenge an C 1_b ein sehr kleiner Anteil einer niedrigsymmetrischen Kristallart beobachtet, die nicht näher identifiziert wurde. Die Gitterkonstante der C 1-Phase war in allen Fällen mit: $a_w = 5,96_5$ gleich groß. Man kann, analog wie bei LiAlSi mit einer Verteilung: Ge in 000, $\curvearrowright$, Al bzw. Li in $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\curvearrowright$ und $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\curvearrowright$ die Intensitäten sehr gut wiedergeben. Allerdings läßt sich auf Grund der Intensitätsverhältnisse nicht unterscheiden, ob Al und Li über obige Plätze geordnet oder statistisch verteilt sind. Ebenso könnte Lithium über $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\curvearrowright$ und $\frac{1}{2} 00$, $\curvearrowright$ statistisch verteilt sein. Alle übrigen Anordnungen können jedoch ausgeschlossen werden. Wenn auch die Zusammensetzung dieser Flußspatphase nicht genau bekannt ist, kann doch im wesentlichen eine formale valenzmäßige Deutung im Sinne $\text{Li}^{(+)}\text{Al}^{(3+)}\text{Ge}^{(4-)}$ gegeben werden bzw. eine Resonanz mit der Pseudo-Zinkblende $\text{Li}^+(\text{Al-Ge})^-$.

„LiGaSi“

Im System: Li—Ga—Si wurden etwa 20 Proben auf dem Schnitt LiGa—Si sowie im Gebiet der Zusammensetzung 1:1:1 untersucht. Die Herstellung geschah in gleicher Weise wie oben angegeben. Die von *E. Zintl* und *G. Brauer*¹⁰ beobachtete Phase LiGa konnte bestätigt werden, auch stimmt die Gitterkonstante mit: $a_w = 6,21$ kX.E. weitgehend mit dem Literaturwert überein. Das Muster LiGa (NaTl-Typ) bleibt praktisch im gesamten Bereich mit Ausnahme der Li-reichen Legierungen bestehen; es sinkt jedoch der Gitterparameter kontinuierlich bis auf $a_w = 6,12$ kX.E. Der allmähliche Austausch spricht bereits dafür, daß keine geordnete ABC-Phase gebildet wird. Da die 4 n + 2-Interferenzen im Gegensatz zu LiAlGe nicht oder praktisch nicht auftreten, ist eine weitgehende statistische Verteilung von Ga und Si über die Plätze z. B. 000, $\curvearrowright \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\curvearrowright$ anzunehmen. Die Li-Ionen (Atomionen) können wieder von den Plätzen: ($\frac{1}{2} 00$, $\curvearrowright$) oder ($\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\curvearrowright$) auswandern oder statistisch zur Hälfte auf diesen Positionen bleiben. In der Intensität macht sich dies nicht bemerkbar. Mit obiger Anordnung erhält man eine gute Wiedergabe der Intensitäten. Alle übrigen Fälle, mit Ordnung bzw. teilweiser statistischer Verteilung nach den möglichen Kombinationen, kommen nicht in Frage oder sind weniger befriedigend (z. B. Ga in 000, $\curvearrowright$ Si in $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\curvearrowright$ und Li in $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\curvearrowright$). Dagegen kann eine Verteilung mit teilweiser Ordnung: (0,8 Ga + 0,2 Si) in 000, $\curvearrowright$, (0,8 Si + 0,2 Ga) in $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\curvearrowright$, bzw. Li wie oben, in Betracht gezogen werden. Dabei käme hinsichtlich des homöopolar gebundenen Diamant- (bzw. Blenden-) Gerüsts die Ähnlichkeit mit dem isoelektronischen GaP (bzw. bei LiAlSi das entsprechende AlP) zum Ausdruck.

¹⁰ *E. Zintl* und *G. Brauer*, Z. phys. Chem. B **20**, 245 (1933).

Abb. 1 zeigt den Verlauf des Gitterparameters von LiGaSi_x mit steigender Menge an Si. Die Probe mit $\text{LiGaSi}_{0,8}$ war völlig homogen, dagegen enthielten Legierungen gemäß 33,3 und 37,5 At% Si bereits geringe Anteile einer zweiten Kristallart. Nach diesem Befund nimmt LiGa kontinuierlich Silicium unter Austausch der Ga-Positionen auf bis zur Bildung von etwa LiGaSi . Dem entsprechend werden die Intensitäten der ungeraden Reflexe vergleichsweise mit den geraden ($4n$) etwas schwächer.

Die in der Nachbarschaft von LiGaSi befindliche zweite Kristallart weist ein verhältnismäßig einfaches Pulverdiagramm auf und ist bevorzugt zu beobachten. Es handelt sich offensichtlich um eine ternäre Phase. Die Verhältnisse auf der Li-reichen Seite erweisen sich als kompliziert.

In Legierungen mit 42,8 At% Li, 28,6 At% Ga, 28,6 At% Si sowie 50 At% Li, 25 At% Ga, 25 At% Si ist Li_2Si nicht vorhanden, aber eine strukturell verwandte Phase.

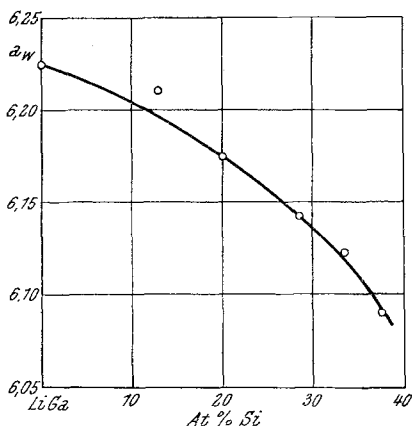


Abb. 1. Gitterkonstante der Mischreihe: LiGa—LiGaSi

Die Reihen: LiMgAs — NaMgAs , LiMgAs — AgMgAs ,
 NaMgAs — AgMgAs

Da bei LiMgAs und AgMgAs die normale Besetzung erfolgt und ferner von NaMgAs bekannt ist, daß es eine C1-Typ-ähnliche Struktur besitzt, wurden einige Proben in den pseudobinären Systemen untersucht.

LiMgAs—AgMgAs. Legierungen mit 25, 50 und 75 Mol% AgMgAs waren fast homogen und zeigten röntgenographisch den C1-Typ. Der Gitterparameter* ändert sich naturgemäß wenig, doch treten die Interferenzen: $h + k + l = 4n + 2$ mit steigendem Ag-Gehalt merklich zurück, am stärksten bei $\text{Li}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{MgAs}$. Deutlich ist auch der allmähliche, vergleichsweise Intensitätswechsel für die ungeraden Interferenzen und jenen: $h + k + l = 4n$. Dies kann am einfachsten durch Austausch von Li- durch Ag-Atomionen erklärt werden. Es bildet sich demnach eine Mischkristallreihe (Li, Ag) MgAs .

* Die Gitterkonstante von LiMgAs bzw. AgMgAs war mit 6,18 und 6,20 kX.E. etwas niedriger als in der Literatur angegeben, bzw. früher gefunden wurde. Die Werte für die Mischkristalle lagen jeweils dazwischen, zeigten aber mehr die Tendenz nach einer Kontraktion.

NaMgAs. Das Röntgenogramm dieser Phase läßt sich mit einer tetragonalen Zelle indizieren und hinsichtlich der Intensitäten in erster Näherung mit einer C 1-ähnlichen Anordnung (besser als mit einem

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von *NaMgAs* mit Cu-K α -Strahlung

Index <i>hkl</i> pseudokubisch	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	Intensität geschätzt
(001)	12,0	12,0	s
(100)	31,0	—	—
(101)	43,0	43,2	sst
(002)	62,0	61,8	mst
(111)	74,0	—	—
(102)	79,0	78,8	m
(003)	108,0	109,2	sst
(112)	110,0		
(200)	124,0	123,8	mst
(201)	136,0	—	—
(103)	139,0	139,1	mst
(210)	155,0	—	—
(211)	167,0	166,7	mst
(113)	170,0	—	—
(202)	172,0	—	—
(004)	192,0	192,2	s
(212)	203,0	203,3	m
(104)	223,0	221,9	s
(203)	232,0	—	—
(220)	248,0	248,5	mst
(114)	254,0	—	—
(221)	260,0	—	—
(213)	263,0	262,2	mst
(300)	279,0	—	—
(301)	291,0	290,3	s
(222)	296,0	296,6	s
(005)	300,0	—	—
(310)	310,0	309,5	s
(204)	316,0	315,9	s
(311)	322,0	—	—
(302)	327,0	329,0	s
(105)	331,0		
(214)	347,0	347,2	s
(223)	356,0	357,2	st
(312)	358,0		
(115)	362,0	—	—
(303)	387,0	385,8	s
(320)	403,0	—	—
(321)	415,0	414,9	m
(313)	418,0	418,3	s
(205)	424,0	—	—
(006)	432,0	432,1	ss

C 38-Typ) deuten. Eine vollständige Strukturbestimmung steht jedoch noch aus. Als Gitterparameter für die gegenüber der pseudokubischen um 45° gedrehte Zelle ergibt sich: $a = 4,41$ und $c = 7,04$ kX.E.

LiMgAs—NaMgAs. Mischungen gemäß Ansätzen mit 25 und 50 Mol% NaMgAs ergaben nur reinen C 1-Typ. Die $4n + 2$ -Linien gehen etwas zurück, was für den Austausch von Li durch Na spricht. Allerdings nimmt der Gitterparameter mit zunehmendem Na-Gehalt ab, obwohl man nach dem entsprechenden Zellvolum von NaMgAs bei einem gewöhnlichen Austausch eine Zunahme erwarten würde. Dies kann mit einer etwas wechselnden Menge an Alkali (Li + Na) zusammenhängen. Die Probe mit 75 Mol% NaMgAs erwies sich bereits als heterogen: (Li, Na)MgAs(C 1) + NaMgAs.

AgMgAs—NaMgAs. Ein teilweiser Austausch besteht insofern, als der C 1-Typ Na aufnimmt, unter Bildung von (Ag, Na)MgAs. Die Gitterkonstante des Mischkristalls in einer ziemlich homogenen Probe mit 25 Mol% NaMgAs ist mit: $a = 6,18$ kX.E. etwas kleiner als für reines AgMgAs. Die meisten der NaMgAs-reichen Proben waren jedoch nicht mehr einheitlich.

LiMgBi—Mg₂Pb. Proben mit 25, 50 und 75 Mol% Mg₂Pb wurden wie oben im zugeschweißten Eisentiegel aus den metallischen Komponenten erschmolzen. Die Legierungen mit 75 und 50 Mol% Mg₂Pb waren schwach bzw. stark heterogen. Sie bestehen aus (Li, Mg_x)Mg_{1+x}(Bi, Pb_x)- bzw. (Mg, Li_x)Mg_{1+x}(Pb, Bi_x)-Mischkristallen. Im Röntgenogramm der Probe mit 25 Mol% Mg₂Pb tritt dagegen nur ein einziger Mischkristall auf, dessen Gitterkonstante (6,74 kX.E.) sich jedoch praktisch nicht von jener für reines LiMgBi (6,73 kX.E.) unterscheidet. Die Gitterkonstante des Mg₂Pb-reichen Mischkristalls verkleinert sich bei Einbau von LiMgBi von 6,80₁ kX.E. auf $a = 6,79_3$ kX.E. In den Intensitäten macht sich der Austausch von Mg und Li kaum bemerkbar*.

LiAlSi—Mg₂Si. Auf Grund der Röntgenbefunde von Proben mit 30, 50 und 70 Mol% Mg₂Si besteht keine ausgeprägte Mischkristallbildung. Bei 30 Mol% Mg₂Si findet man einen LiAlSi-Mischkristall mit einer Gitterkonstante von: $a_w = 5,92$ kX.E., die innerhalb des Bereiches für LiAlSi, und zwar nach der Li-armen Seite zu liegt. Ein einfacher Austausch mit Mg sollte eindeutig zu einem größeren Parameter führen. Mg₂Si bleibt unverändert.

LiMgSb—Mg₂Sn. In Quarz-Tiegeln hergestellte Produkte gemäß einem Ansatz LiMgSb enthielten in der Hauptsache diese ternäre Phase, daneben aber noch eine schwächer streuende, nicht identifizierbare Kristallart. Zweifellos tritt eine teilweise Reaktion mit dem SiO₂ ein,

* Auch bei Ansätzen von LiMgP und Mg₂Si war kein Hinweis auf merkliche gegenseitige Löslichkeit festzustellen.

was sich offensichtlich auch in der kleineren Gitterkonstante: $a_w = 6,58 \text{ kX.E.}$ bemerkbar macht. Wird LiMgSb dagegen im Eisentiegel (1000°C , $1\frac{1}{2}$ Std.) erschmolzen, so liefert der Ansatz eine völlig homogene Masse; die Gitterkonstante stimmt hier mit $6,60_6 \text{ kX.E.}$ sehr gut mit dem Literaturwert überein. Die Proben mit 20 und 25 Mol% Mg_2Sn sind röntgenographisch einphasig, allerdings war die Legierung mit 20 Mol% Mg_2Sn wieder im Quarztiegel erschmolzen. Die Gitterkonstante ist demnach wieder etwas kleiner, infolge Substitution durch Si oder durch Unterbesetzung der Li-Plätze. Die Legierung mit 25 Mol% Mg_2Sn (30 Std. bei 400°C rekristallisiert) liegt mit einer Gitterkonstante von $6,64 \text{ kX.E.}$ genau auf der Verbindungslinie zwischen den Werten von LiMgSb und Mg_2Sn . Im Mittelgebiet traten bei mehrfachen Ansätzen mit 40, 50, 60 und 75 Mol% Mg_2Sn , stets 2 C1-Phasen auf, entsprechend einem LiMgSb -reichen und einem Mg_2Sn -reichen Mischkristall, obwohl die Legierungen immer aus den metallischen Elementen zusammengeschmolzen wurden. Die kleinste Gitterkonstante auf der Mg_2Sn -Seite lag bei $6,70_8 \text{ kX.E.}$ für den Hauptanteil bei 60 Mol% Mg_2Sn . Bei wiederholten Ansätzen wechselten sowohl die Mengen der beiden C1-Phasen, wie auch deren Gitterkonstanten, was vermutlich auf eine Seigerung zurückzuführen ist. In jedem Falle besteht eine merkliche Löslichkeit für beide Komponenten ineinander und ein lückenloser Übergang ist möglich.

NiMgSb—NiMnSb. Beide Phasen gehören zum ternären Flußspat-typ^{11, 12} der Abart CuMgSb . Bei NiMnSb ist von *L. Castelliz*¹¹ der lückenlose Übergang zur *Heusler*-Phase Ni_2MnSb gefunden worden. Für NiMgSb ist dies zwar nicht bewiesen, aber aus der Zuordnung der ternären Phase nach *P. Rahlfs*¹³ wahrscheinlich. Die Herstellung der Proben erfolgte in diesem Fall wieder durch Schmelzen der Komponenten (die Mn-reichen in Form von Preßlingen) in zugeschweißten Eisentiegeln. Es sei ausdrücklich vermerkt, daß sich der Regulus einwandfrei vom Tiegel ablöste und keinerlei Eisenaufnahme stattfand. Die Ansätze waren entsprechend NiMgSb , NiMnSb sowie Mischungen mit 15, 30, 35, 50, 60, 70 und 85 Mol% NiMnSb .

Die Auswertung dieser Reihe läßt einen lückenlosen Übergang erkennen, sowohl am Gang der Gitterkonstanten (Abb. 2) wie am Intensitätswechsel der Interferenzen: $(h \ k \ l) =$ ungerade einerseits und $h + k + l = 4n + 2$ andererseits. Während bei NiMnSb benachbarte Linien, z. B. (111) und (200), fast gleiche Intensität aufweisen, ist bei NiMgSb die (111)-Interferenz viel kräftiger als (200). Dem-

¹¹ *L. Castelliz*, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).

¹² *H. Nowotny* und *B. Glatzl*, Mh. Chem. **83**, 237 (1952).

¹³ *P. Rahlfs*, Metallwirtschaft **16**, 640 (1958).

nach tauschen hier einfach die Mg- mit den Mn-Bausteinen aus. Die Gitterkonstante von NiMnSb: $a_w = 5,90_3$ kX.E. stimmt mit früheren Angaben vollkommen überein. Das gilt auch für NiMgSb, wo $a_w = 6,03_3$ kX.E. gefunden wurde.

CuMgSn—Mg₂Sn. Während Mg₂Sn zum Normaltyp gehört, ist die von *E. I. Gladyshevskii* und *P. I. Kripjakevich*¹⁴ aufgefundene C 1-Phase vom CuMgSb-Typ. In den auf analoge Weise wie oben hergestellten Proben (25, 50 und 75 Mol%) treten nur die Ausgangsphasen auf, wobei keinerlei Änderung der Gitterparameter festzustellen ist. Der Grund hierfür liegt in der verschiedenen Anordnung. Allerdings ist auch der Radienunterschied (Cu-Mg) beträchtlich; er liegt wesentlich höher als die 15%-Grenze. Für CuMgSn fanden wir: $a_w = 6,21_5$ kX.E., womit die Angaben der obengenannten Autoren bestätigt werden.

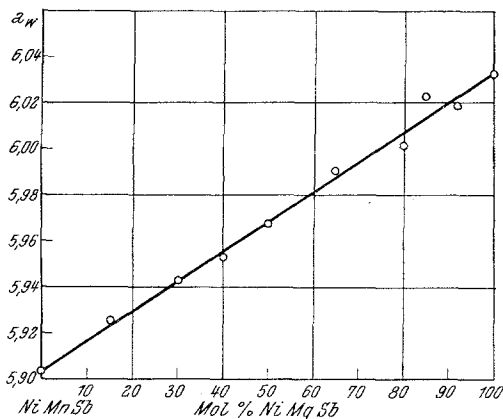


Abb. 2. Gitterkonstante der Mischreihe: NiMnSb—NiMgSb

CuMgSb—CuAl₂ und AlSb—CuMgAl. In diesem System (Cu—Mg—Al—Sb) ist das Zusammentreffen der Typen: Blende, Flußpat, CuAl₂ als Polyflußpatgitter und Laves-Phase von Interesse. Legierungen der Ausgangsverbindungen und solche mit Ansätzen gemäß dieser Schnitte: 30, 50 und 70 Mol% CuAl₂, ferner mit 30 und 50 Mol% [Cu(2)MgAl] wurden erschmolzen. AlSb, CuAl₂, Cu₆Mg₂Al₅ und CuMgSb sowie eine weitere Cu-Al-Mg-Phase wurden identifiziert. Es tritt offenbar eine Mischungslücke in der Schmelze auf. Der metallische Teil enthält die Cu₆Mg₂Al₅-Phase, der dunkle die C 1-Phase. Die Laves-Phase tritt je nach dem Cu-Gehalt mit wechselnden Gitterkonstanten auf, in Übereinstimmung mit dem Befund von *F. Laves* und *K. Löhberg*¹⁵. Als stabile Phasen erweisen sich der C 1-Typ sowie eine Al-reiche Phase mit einer Struktur, die sich vom B 2- bzw. Heusler-Typ herleitet. In der C 1-Phase CuMgSb erfolgt dabei ein teilweiser Austausch durch Al unter Abnahme des Parameters.

¹⁴ *E. I. Gladyshevskii* und *P. I. Kripjakevich*, Doklady Akad. Nauk USSR **102**, 743 (1955).

¹⁵ *F. Laves* und *K. Löhberg*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. N. F. **1**, 36 (1936).