

Die Kristallstruktur von $Mn_{11}Si_{19}$ und deren Zusammenhang mit Disilicid-Typen

Von

O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Mineralogischen Institut der Universität und dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juli 1964)

Die Kristallstruktur von $Mn_{11}Si_{19}$ wird mit Hilfe von *Fourier*- und *Differenz-Fourier*-Synthesen bestimmt (Raumgruppe D_{2d}^8). Die Struktur ist gekennzeichnet durch eine einfache Unterzelle der Manganatome, die eine diamantoide Anordnung ähnlich wie die Ti-Atome im $TiSi_2$ -Typ bilden. Die Elementarzelle von $Mn_{11}Si_{19}$ besitzt gegenüber der Unterzelle die 11fache *c*-Achse.

The crystal structure of $Mn_{11}Si_{19}$ has been determined by means of *Fouriersynthesis* (space group D_{2d}^8). The structure type is characterized by a simple subcell for the manganese atoms, forming a diamond-like arrangement similar to that of the titanium atoms in $TiSi_2$. With respect to the *c*-axis the unit cell of $Mn_{11}Si_{19}$ corresponds to eleven (11) subcells.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Silicium-reichste Verbindung im Zweistoff Mangan—Silicium nicht genau einem Disilicid zukommt^{1, 2}, wie es von *Borén*³ ursprünglich angenommen wurde, sondern einer Phase $MnSi_{\sim 1,7}$ entspricht. Durch Gefügeuntersuchungen von Legierungen mit 60,0, 63,7 und 66,6 At% Si läßt sich dieser Befund bestätigen. Man erkennt in Abb. 1 *b* die weitgehende Homogenität der Probe mit 63,7 At% Si, die neben dieser Phase nur noch Spuren von freiem Silicium (zwischen Korngrenzen) enthält. Dagegen weist die

¹ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, *Mh. Chem.* **94**, 681 (1963).

² W. A. Korschunow und P. W. Geld, *Fisika Metallow i Metallowed.* **11**, 945 (1961).

³ B. Borén, *Arkiv Kemi, Mineralog., Geol.* **11 A**, Nr. 10 (1933).

Probe mit 66,6 At% Si („Disilicid“) bereits erhebliche Mengen an freiem Silicium auf, das in Form von Platten in Erscheinung tritt (schwarz auf Abb. 1 c). Nach der Mangan-reichen Seite zu (Probe mit 60 At% Si) besteht Gleichgewicht zwischen $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ und MnSi (B 20-Typ) (Abb. 1 a).

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen um $[100]$ und $[001]$ von Einkristallen der Phase $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$ führten zu einer tetragonalen Zelle¹ ($a = 5,5_2 \text{ \AA}$ und $c = 48,2 \text{ \AA}$) mit einer bemerkenswert großen c -Achse. Die beobachteten Auslöschungsgesetze $(0kl): k + l = 2n$ und $(hkl): h + k = 2n$ weisen auf die Raumgruppe D_{4h}^{19} , doch sind daneben die Raumgrup-

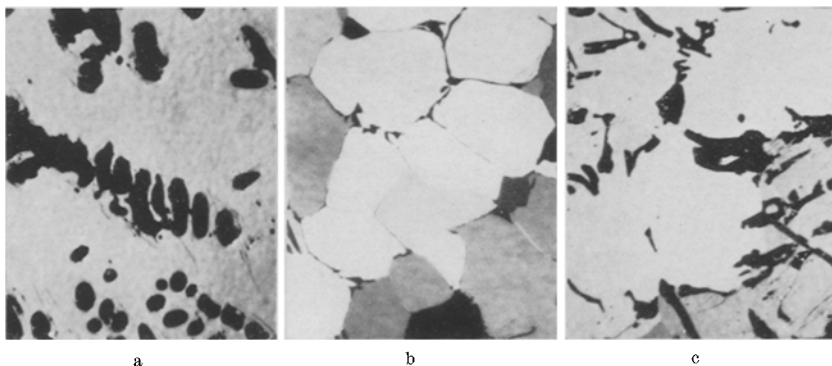


Abb. 1 a—c Gefüge von Mn—Si-Legierungen mit 60,0 (a): 63,7 (b) und 66,6 At% Si (c). Gekreuzte Nicols; etwa 300fach

pen C_{4v}^4 und D_{2d}^8 mit der Auslöschung $(0kl): k + l = 2n$ sowie D_{4h}^7 mit der Auslöschung $(hkl): h + k = 2n$ ebenfalls möglich.

Eine Entscheidung zwischen diesen Raumgruppen läßt sich auf Grund der Tatsache herbeiführen, daß die Metallpositionen der Phasen $\text{MnSi}_{1,7}$, $\text{RuSi}_{1,5}$, $\text{OsSi}_{1,5}$ und $\text{RuGe}_{1,5}$ — wie schon früher erwähnt wurde¹ — die gleiche Unterzelle besitzen. Ein Vergleich der Überstrukturreflexe bei den isotypen Phasen $\text{RuSi}_{1,5}$ und $\text{OsSi}_{1,5}$ zeigt, daß diese Reflexe vom Streuvermögen der Metallatome unabhängig sind. Es genügt daher, die Metallpositionen in der Unterzelle festzulegen. Die Auslöschungsgesetze für die Unterzelle führen, da vier Metallatome unterzubringen sind, eindeutig zu den Punktlagen mit $0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$ (4 a) oder (4 b) in D_{4h}^{19} . Diese Anordnung der Metallatome, die, von einer leicht rhombischen Verzerrung abgesehen, vollkommen jener der Ti-Atome im TiSi_2 -Typ entspricht¹, ist in der Elementarzelle nur mit D_{2d}^8 vereinbar.

Mit der pyknometrisch ermittelten Dichte von $5,11 \text{ g/cm}^3$ für eine Legierung mit 63,7 At% Si errechnet man $43,4 \approx 44$ Formelgewichte „ $\text{MnSi}_{1,75}$ “, das heißt neben 44 Mn-Atomen sind noch 76 Si-Atome in der Elementarzelle unterzubringen. Berücksichtigt man die geringen An-

Tabelle 1. Punktlagen und Parameter der Mn-Atome in der Phase $Mn_{11}Si_{19}$

Atom	Punktlage	Parameter		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mn-1	2 a	0	0	0
Mn-2	4 h	0	0,5	$\frac{23}{44}$
Mn-3	4 e	0	0	$\frac{20}{44}$
Mn-4	4 h	0	0,5	$\frac{3}{44}$
Mn-5	4 e	0	0	$\frac{4}{44}$
Mn-6	4 h	0	0,5	$\frac{27}{44}$
Mn-7	4 e	0	0	$\frac{16}{44}$
Mn-8	4 h	0	0,5	$\frac{7}{44}$
Mn-9	4 e	0	0	$\frac{8}{44}$
Mn-10	4 h	0	0,5	$\frac{31}{44}$
Mn-11	4 e	0	0	$\frac{12}{44}$
Mn-12	2 d	0	0,5	$\frac{11}{44}$

Tabelle 2. Punktlagen und Parameter der Si-Atome in der Phase $Mn_{11}Si_{19}$

Atom	Punktlage	Parameter		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si-1	8 i	0,237	0,340	0,0132
Si-2	8 i	0,838	0,188	0,0423
Si-3	8 i	0,331	0,171	0,0673
Si-4	8 i	0,673	0,337	0,0909
Si-5	8 i	0,168	0,315	0,1173
Si-6	8 i	0,778	0,158	0,1442
Si-7	8 i	0,342	0,268	0,1710
Si-8	8 i	0,788	0,337	0,1978
Si-9	8 i	0,161	0,183	0,2262
Si-10	4 g	0,671	0,171	0,2500

teile an freiem Silicium, so ist mit einer etwas höheren Dichte zu rechnen. Außerdem ist die Zusammensetzung der Phase Mn-reicher als „ $MnSi_{1,75}$ “.

Beides führt dazu, daß Z etwas größer als 43,4 ist. Für die Zahl von 76 Si-Atomen spricht auch die Tatsache, daß von jenen $(00l)$ -Reflexen, die nicht von der Unterzelle herrühren, lediglich der Reflex $(00\ 38)$ stark in Erscheinung tritt. Die Idealzusammensetzung ergibt sich damit zu $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ oder $\text{MnSi}_{1,73}$. Da sich die Elementarzelle aus elf Unterzellen aufbauen läßt, die in der c -Richtung aufeinander liegen, waren somit die endgültigen Parameter der 44 Mn-Atome gegeben (Tab. 1).

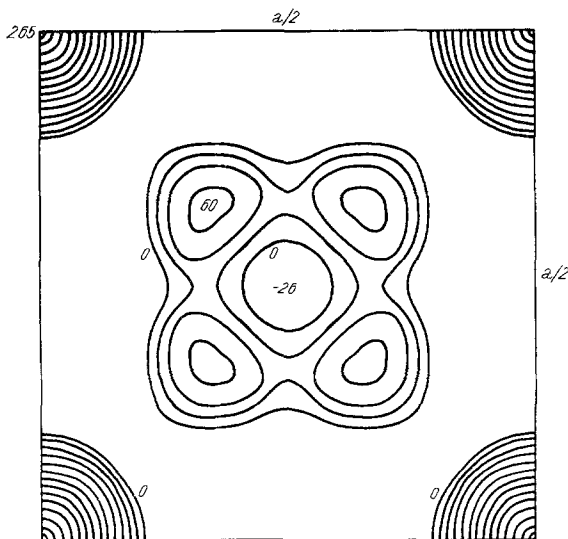


Abb. 2. Patterson-Projektion auf (xy)

Für die Ermittlung der Si-Positionen war in erster Linie die Reflexfolge $(00l)$ maßgebend, da hier — wie schon erwähnt — der Überstrukturreflex $(00\ 38)$ besonders stark ist. Da diese Interferenz, wie die Absolutierung der $F_{(0kl)}$ -Werte zeigte, fast die Summe aller Si-Atomformamplituden erreicht, müssen zwischen den einzelnen Si-Atomen in der c -Richtung Intervalle von $c/38$ bzw. einem Vielfachen davon bestehen; die Projektion der Si-Positionen auf die z -Achse ergibt demnach einen eindimensionalen Raster mit dem Abstand $c/38$. Aus Symmetriegründen muß dieser Raster entweder in $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ oder in $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ mit dem $c/44$ -Raster der Mn-Atome zur Deckung kommen. Die erste Möglichkeit führt zu einer Anhäufung von je vier Si-Atomen in $z = 0$ und $\frac{1}{2}$, während andere Rasterpunkte unbesetzt bleiben. Die zweite Möglichkeit gestattet dagegen eine gleichmäßige Aufteilung von je 2 Si-Atomen auf jeden der Rasterpunkte, wenn man in $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ die 4-zählige Punktlage 4 g) mit Si-Atomen besetzt. Die übrigen Si-Positionen müssen dann in der allgemeinen Punktlage 8 i) angenommen werden. Andere Punktlagen scheiden für die Si-Lagen aus sterischen Gründen aus.

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten und berechneten Struktur-
faktoren für $Mn_{11}Si_{19}$

(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $
(0 0 2)	—	1	(0 1 41)	—	3
(0 0 4)	—	3	(0 1 43)	—	18
(0 0 6)	34	30	(0 1 45)	—	2
(0 0 8)	—	4	(0 1 47)	—	5
(0 0 10)	—	12	(0 1 49)	155	116
(0 0 12)	—	27	(0 1 51)	—	—
(0 0 14)	—	4	(0 1 53)	—	10
(0 0 16)	—	22	(0 1 55)	210	257
(0 0 18)	—	2	(0 1 57)	—	7
(0 0 20)	—	8	(0 2 0)	374	381
(0 0 22)	—	16	(0 2 2)	—	5
(0 0 24)	—	3	(0 2 4)	—	1
(0 0 26)	—	30	(0 2 6)	30	21
(0 0 28)	—	31	(0 2 8)	—	4
(0 0 30)	—	12	(0 2 10)	—	20
(0 0 32)	93	103	(0 2 12)	—	15
(0 0 34)	—	5	(0 2 14)	—	4
(0 0 36)	—	3	(0 2 16)	82	88
(0 0 38)	429	476	(0 2 18)	—	7
(0 0 40)	—	13	(0 2 20)	—	9
(0 0 42)	—	24	(0 2 22)	80	68
(0 0 44)	633	572	(0 2 24)	—	1
(0 0 46)	—	4	(0 2 26)	—	13
(0 0 48)	—	15	(0 2 28)	—	21
(0 0 50)	66	63	(0 2 30)	—	8
(0 0 52)	—	12	(0 2 32)	56	76
(0 0 54)	—	43	(0 2 34)	—	5
(0 1 1)	—	8	(0 2 36)	—	5
(0 1 3)	—	6	(0 2 38)	261	285
(0 1 5)	32	35	(0 2 40)	—	8
(0 1 7)	—	3	(0 2 42)	—	13
(0 1 9)	—	3	(0 2 44)	413	429
(0 1 11)	403	387	(0 2 46)	—	3
(0 1 13)	—	4	(0 2 48)	—	19
(0 1 15)	—	8	(0 2 50)	53	33
(0 1 17)	—	12	(0 2 52)	—	6
(0 1 19)	—	7	(0 2 54)	30	54
(0 1 21)	—	35	(0 3 1)	—	9
(0 1 23)	—	8	(0 3 3)	—	9
(0 1 25)	—	5	(0 3 5)	89	85
(0 1 27)	200	173	(0 3 7)	—	8
(0 1 29)	—	7	(0 3 9)	—	5
(0 1 31)	—	8	(0 3 11)	808	829
(0 1 33)	388	356	(0 3 13)	—	6
(0 1 35)	—	6	(0 3 15)	—	13
(0 1 37)	—	13	(0 3 17)	—	8
(0 1 39)	49	29	(0 3 19)	—	12

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	F_0	F_c	(hkl)	F_0	F_c
(0 3 21)	61	74	(0 5 3)	—	7
(0 3 23)	—	16	(0 5 5)	148	108
(0 3 25)	—	6	(0 5 7)	—	19
(0 3 27)	205	287	(0 5 9)	—	2
(0 3 29)	—	13	(0 5 11)	246	192
(0 3 31)	—	9	(0 5 13)	—	2
(0 3 33)	420	467	(0 5 15)	—	18
(0 3 35)	—	11	(0 5 17)	65	32
(0 3 37)	—	36	(0 5 19)	—	8
(0 3 39)	48	46	(0 5 21)	35	64
(0 3 41)	—	6	(0 5 23)	—	19
(0 3 43)	—	33	(0 5 25)	—	3
(0 3 45)	—	11	(0 5 27)	126	98
(0 3 47)	—	8	(0 5 29)	—	7
(0 3 49)	161	206	(0 5 31)	—	7
(0 3 51)	—	2	(0 5 33)	168	188
(0 3 53)	—	16	(0 5 35)	—	9
(0 3 55)	158	293	(0 5 37)	—	47
(0 4 0)	458	471	(0 5 39)	20	9
(0 4 2)	—	12	(0 5 41)	—	2
(0 4 4)	—	2	(0 5 43)	36	53
(0 4 6)	60	88	(0 6 0)	742	651
(0 4 8)	—	11	(0 6 2)	—	12
(0 4 10)	46	51	(0 6 4)	—	5
(0 4 12)	—	19	(0 6 6)	119	102
(0 4 14)	—	7	(0 6 8)	—	12
(0 4 16)	166	176	(0 6 10)	42	56
(0 4 18)	—	13	(0 6 12)	—	14
(0 4 20)	—	13	(0 6 14)	—	11
(0 4 22)	126	146	(0 6 16)	126	117
(0 4 24)	—	9	(0 6 18)	—	6
(0 4 26)	—	22	(0 6 20)	—	4
(0 4 28)	—	30	(0 6 22)	122	104
(0 4 30)	—	8	(0 6 24)	—	12
(0 4 32)	40	44	(0 6 26)	—	40
(0 4 34)	—	7	(0 6 28)	32	41
(0 4 36)	—	14	(0 6 30)	—	10
(0 4 38)	134	62	(0 6 32)	—	29
(0 4 40)	—	6	(0 7 1)	25	44
(0 4 42)	—	8	(0 7 3)	—	4
(0 4 44)	246	322	(0 7 5)	70	67
(0 4 46)	—	9	(0 7 7)	—	22
(0 4 48)	—	44	(0 7 9)	—	7
(0 4 50)	54	21	(0 7 11)	195	179
(0 5 1)	—	32			

$R_{(hkl)}$ ist für die beobachteten Reflexe 0,137. Bei Einbeziehung der nicht beobachteten Reflexe kommt man auf $R = 0,198$ (für die nicht beobachteten Reflexe wurden nach *Buerger* $2/3$ des kleinsten beobachteten F -Wertes eingesetzt).

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $	(hkl)	$ F_0 $	$ F_c $
(1 1 0)	—	9	(4 4 0)	360	383
(2 0 0)	374	381	(5 1 0)	—	5
(2 1 0)	—	9	(5 2 0)	—	2
(2 2 0)	850	914	(5 3 0)	—	4
(3 1 0)	—	14	(5 4 0)	—	1
(3 2 0)	—	7	(5 5 0)	—	8
(3 3 0)	—	20	(6 0 0)	742	650
(4 0 0)	458	471	(6 1 0)	—	4
(4 1 0)	—	9	(6 2 0)	260	248
(4 2 0)	626	617	(6 3 0)	—	1
(4 3 0)	—	5	(7 1 0)	—	—

$R_{(hko)}$ für die beobachteten Reflexe 0,06, für alle Reflexe 0,079.

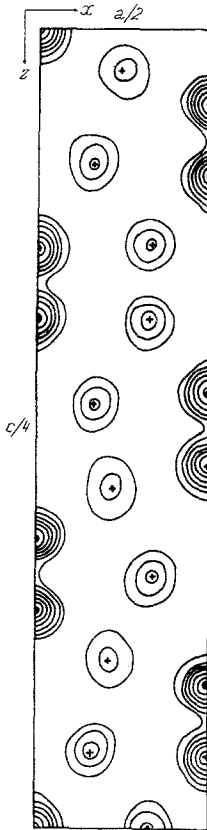


Abb. 3 a

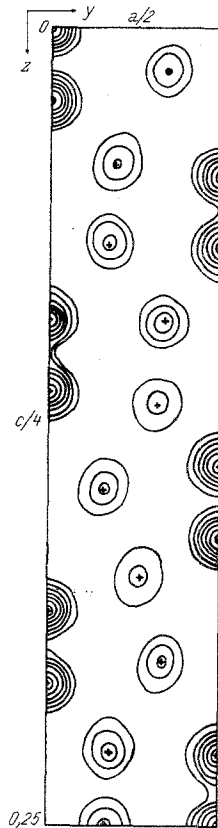
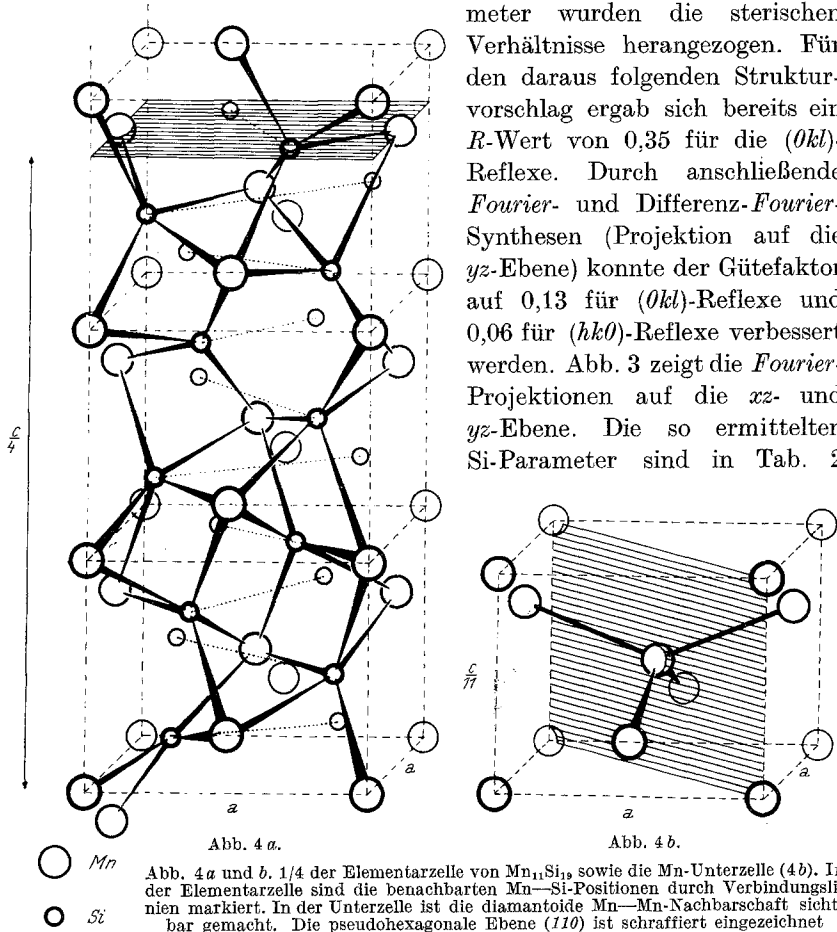


Abb. 3 b

Abb. 3. Fourier-Projektionen auf (yz) und (xz) für $c/4$ und $a/2$. Die Elektronendichtelinien wurden in Abständen von 10 Elektr./ \AA^2 gezeichnet. (Ohne Nulllinie).

Zur Bestimmung der x - und y -Parameter wurde eine *Patterson*-Projektion auf die xy -Ebene gerechnet*. Das Ergebnis in Abb. 2 zeigt, daß die Si-Atome in der Projektion zwischen den Mn-Atomen um die Punkte $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ und $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ringförmig angeordnet sind. Zur Festlegung der x - und y -Parameter wurden die sterischen Verhältnisse herangezogen. Für den daraus folgenden Strukturvorschlag ergab sich bereits ein R -Wert von 0,35 für die $(0kl)$ -Reflexe. Durch anschließende *Fourier*- und *Differenz-Fourier*-Synthesen (Projektion auf die yz -Ebene) konnte der Gütefaktor auf 0,13 für $(0kl)$ -Reflexe und 0,06 für (hkl) -Reflexe verbessert werden. Abb. 3 zeigt die *Fourier*-Projektionen auf die xz - und yz -Ebene. Die so ermittelten Si-Parameter sind in Tab. 2



zusammengefaßt. Die Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten $(0kl)$ - und (hkl) -Reflexe geht aus Tab. 3 hervor. Für die

* *Patterson*- und *Fourier*-Summationen sowie die Berechnung der F -Werte und der interatomaren Abstände erfolgte auf einer IBM-650 mit Programmen von R. Shiono, Pittsburgh.

Die F^2 -Werte wurden aus *Weissenberg*-Aufnahmen („multiple film“-Technik, $CuK\alpha$ -Strahlung) durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala ermittelt.

Berechnung der F -Werte wurden isotrope Temperaturfaktoren, $B = 0,3$ für Mangan und $B = 0,5$ für Silicium, angenommen. Abb. 4 *a* zeigt ein Viertel der Elementarzelle, wobei die Abstände $Mn-Si < 3,0 \text{ \AA}$ durch Verbindungslinien hervorgehoben wurden, Abb. 4 *b* zeigt die Mn-Untereinheit. Neben der diamantoiden Anordnung der Mn-Atome ist die für den $TiSi_2$ -Typ charakteristische pseudo-hexagonale Ebene eingezeichnet. Das Bauelement, welches bei $TiSi_2$ eine Schicht parallel zur c -Fläche bildet⁴, entspricht bei $Mn_{11}Si_{19}$ einer Schicht parallel zur (110) -Ebene. Die pseudo-hexagonale Symmetrie ist hier allerdings nicht mehr so ausgeprägt wie in den bezüglich der Metallanordnung analog aufgebauten Verbindungen $RuSi_{1,5}$, $OsSi_{1,5}$ und $RuGe_{1,5}$. Gegenüber der $TiSi_2$ -Struktur wandern die Si-Atome systematisch aus dem hexagonalen Schichtelement heraus, abgesehen von der Lückenbildung infolge der Zusammen-

Tabelle 4. Abstände in $Mn_{11}Si_{19}$ (Si—Si-Abstände unter $2,90 \text{ \AA}$)

	Abstand in \AA	Anzahl der Abstände pro Mn-Atom		Abstand in \AA	Anzahl der Abstände pro Mn-Atom
Mn-1—Si-1	2,37	4	Mn-7—Si-4	2,55	2
—Si-2	2,46	4	—Si-5	2,29	2
Mn-2—Si-1	2,34	2	—Si-6	2,46	2
—Si-1'	2,42	2	—Si-7	2,27	2
—Si-2	2,33	2	Mn-8—Si-5	2,44	2
—Si-3	2,53	2	—Si-6	2,36	2
Mn-3—Si-1	2,30	2	—Si-7	2,35	2
—Si-2	2,54	2	—Si-8	2,38	2
—Si-3	2,30	2	Mn-9—Si-6	2,36	2
—Si-4	2,55	2	—Si-7	2,46	2
Mn-4—Si-2	2,31	2	—Si-8	2,33	2
—Si-3	2,58	2	—Si-9	2,53	2
—Si-4	2,29	2	Mn-10—Si-7	2,36	2
—Si-5	2,74	2	—Si-8	2,47	2
Mn-5—Si-2	2,71	2	—Si-9	2,37	2
—Si-3	2,35	2	—Si-10	2,57	2
—Si-4	2,59	2	Mn-11—Si-8	2,31	2
—Si-5	2,35	2	—Si-9	2,61	2
—Si-6	2,98	2	—Si-9'	2,56	2
Mn-6—Si-3	2,60	2	—Si-10	2,32	2
—Si-4	2,36	2	Mn-12—Si-8	2,92	4
—Si-5	2,53	2	—Si-9	2,27	4
—Si-6	2,30	2	—Si-10	2,57	2

⁴ *F. Laves und H. J. Wallbaum, Z. Kristallogr. A 101, 78 (1939).*

Tabelle 4 (Fortsetzung)

nächste Nachbarn	Abstand, in Å	nächste Nachbarn	Abstand, in Å
Si-1—Si-1'	2,72	Si-6—Si-4	2,81
—Si-1''	2,72	—Si-5'	2,66
—Si-2'	2,74	—Si-7	2,80
—Si-2''	2,86	—Si-7'	2,77
—Si-3	2,82	—Si-8	2,77
Si-2—Si-1	2,74	Si-7—Si-5	2,77
—Si-1'	2,86	—Si-6	2,80
—Si-2'	2,74	—Si-6'	2,77
—Si-3'	2,50	—Si-8	2,81
—Si-4	2,64	—Si-8'	2,63
Si-3—Si-1	2,82	—Si-9	2,88
—Si-2'	2,50	Si-8—Si-6	2,77
—Si-3'	2,65	—Si-7	2,81
—Si-4	2,39	—Si-7'	2,63
—Si-5	2,69	—Si-9	2,61
Si-4—Si-2	2,64	—Si-10	2,75
—Si-3	2,39	Si-9—Si-7	2,88
—Si-4'	2,62	—Si-8'	2,61
—Si-5'	2,47	—Si-9'	2,69
—Si-6	2,81	—Si-9''	2,60
Si-5—Si-3	2,69	—Si-10'	2,45
—Si-4'	2,47	Si-10—Si-8	2,75
—Si-5'	2,76	—Si-8'	2,75
—Si-6	2,66	—Si-9'	2,45
—Si-7	2,77	—Si-9''	2,45
		—Si-10'	2,67

setzung MnSi_{2-x} . Interessant ist der kurze Abstand Si-3—Si-4 mit 2,39 Å, welcher auf eine Vorbereitung zur Si-Paarbildung, wie sie bei FeSi_2 vorliegt⁵, hinweist. Bei der letztgenannten Phase beträgt der Si—Si-Abstand 2,36 Å.

Die Struktur der isotypen Phasen $\text{RuSi}_{1,5}$, $\text{RuGe}_{1,5}$ und $\text{OsSi}_{1,5}$ ist nach Betrachtung der jeweiligen Elementarzelle offensichtlich komplexer als jene von TiSi_2 , aber einfacher als der $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Typ. Eine weitere einfache Variante ergibt sich nach Austausch von Silicium durch Aluminium ($\text{Si}/\text{Al} \approx 4$), wobei sich eine Phase $\text{Ru}(\text{Si}, \text{Al})_{2-x}$ mit einem ausgedehnten homogenen Bereich bildet. Einkristallaufnahmen lassen sich in erster Näherung wieder mit einer Unterzelle allein indizieren. Die Überstrukturreflexe, wie sie bei $\text{RuSi}_{1,5}$ auftreten, fehlen hier vollständig; zumindest sind keinerlei Anzeichen vorhanden, die eine Ver-

⁵ B. Aronsson, Acta Chem. Scand. 14, 1414 (1960).

dopplung der a -Achse verlangen. Für die entsprechende Zelle (Unterzelle) liegen die Gitterkonstanten zwischen: $a = 5,63_3$; $c = 4,45_3$ und $a = 5,73_5$; $c = 4,57_9$ Å. Dabei kommen die höheren Werte der Al-reichen Seite zu.

Wir danken Prof. Dr. *R. Shiono*, Pittsburgh, für die Überlassung von kristallographischen Rechenprogrammen für die IBM-650. Die Durchführung der Rechenarbeiten ermöglichte uns das mathematische Labor der T. H. Wien, Vorstand Prof. Dr. *Inzinger*, dem wir dafür herzlich danken.