

## Tetraedrisch dicht gepackte Strukturen von Legierungen der Übergangsmetalle\*

Von

**Clara Brink Shoemaker und David P. Shoemaker**

Aus dem Department of Chemistry, Oregon State University,  
Corvallis, OR 97331, USA

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

### *Tetrahedrally Close-Packed Transition-Metal Alloy Structures*

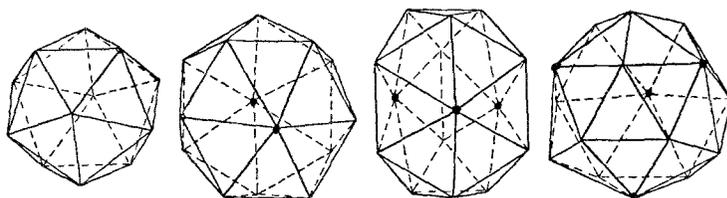
Die bekannten „dichtesten Packungen“ starrer, gleich großer Kugeln enthalten zwei Arten von dazwischenliegenden Hohlräumen: „oktaedrische“ und „tetraedrische“; diese Adjektive beziehen sich auf Polyeder, deren Eckpunkte die Mittelpunkte der die Hohlräume umgebenden Kugeln sind. Da die Volumina der oktaedrischen Hohlräume größer als jene der tetraedrischen sind, ist zu erwarten, daß eine Kugelpackung mit nur tetraedrischen Hohlräumen dichter ist als eine, die auch einige oktaedrische Hohlräume enthält, und daß ihre mittlere „Koordinationszahl“ (Zahl der nächsten Nachbarn für ein gegebenes Atom) größer ist, obwohl natürlich keine Packung gleich großer, starrer Kugeln dichter sein kann als die oben erwähnte „dichteste Packung“, bei der die Koordinationszahl (*KZ*) 12 ist. Es gelingt tatsächlich, Kugeln mit nur tetraedrischen Hohlräumen und einer mittleren Koordinationszahl von mehr als 12 anzuordnen, aber im allgemeinen sind sie dann nicht im Kontakt mit allen 12 (oder mehr) Nachbarn; die Abstände zwischen den Mittelpunkten müssen sich dann über einen Bereich von bis zu 4:3 ändern. Die Verhältnisse sind jenen bei der kubisch raumzentrierten Anordnung analog, bei der eine Kugel nur mit 8 ihrer 14 nächsten Nachbarn Kontakt hat und sich die beiden verschiedenen Abstände wie 1,15:1 verhalten. Wenn die Kugeln jedoch alle ihre Nachbarn berühren sollen, müssen sie deformiert sein.

---

\* Die Autoren sind glücklich über die Ehre, Professor *Hans Nowotny* an dieser Stelle zu danken und die wissenschaftliche Führung zu würdigen, mit der er durch Jahrzehnte unser Wissen und unser Verständnis der Strukturen von Metallen und Legierungen erweitert hat.

Wir beschreiben in der vorliegenden Abhandlung eine Familie von Kristallstrukturen von Legierungsphasen — in den meisten Fällen setzen sie sich aus Übergangsmetallen zusammen —, die nur tetraedrische Hohlräume (oder in einigen Fällen sehr wenige Hohlräume anderer Art) besitzen. In diesen „tetraedrisch dicht gepackten“ Strukturen hat jedes Tetraeder eine Kante gemeinsam mit vier oder fünf anderen Tetraedern, und jede Ecke gehört noch zu 11 oder 15 anderen Tetraedern. Daher hat jedes Koordinationspolyeder nur Dreiecksflächen,

Abb. 1. Triangulierte Koordinationspolyeder mit 5- und 6zähligen Ecken



Typ	CN 12*	CN 14	CN 15	CN 16
Anzahl der Ecken				
5zählig	12	12	12	12
6zählig	0	2	3	4
Anzahl der Flächen	20	24	26	28
Ideale Punktsymmetrie	$Y_h - \bar{5}3\frac{2}{m}$	$D_{6d} - \bar{1}2 \cdot 2 \cdot m$	$D_{3h} - \bar{6}m2$	$T_d - \bar{4}3m$
Ideale Subniveaumentartungen				
p	3	1,2	1,2	3
d	5	1,2,2	1,2,2	2,3

\* Reguläres oder annähernd reguläres Ikosaeder

und die Verbindungslinie eines Atoms mit einer Ecke ist von 5 oder 6 anderen in (oder fast in) einer Ebene liegenden Atomen umgeben; das bedeutet, daß eine Ecke entweder 5- oder 6zählig ist, und daß die gemeinsame Tetraederkante oder der „Ligand“ oder die „Bindung“ als 5- oder 6zählig bezeichnet wird oder nach *Frank* und *Kasper*<sup>1</sup> als „minor“ oder „major“. Die einzigen Koordinationspolyeder, die diese Kriterien ohne allzu große Verzerrung erfüllen, haben 12, 14, 15 oder 16 Ecken, wobei nie zwei 6zählige Ecken einander benachbart sind.

Einige der Eigenschaften dieser Polyeder sind in Abb. 1 dargestellt. Das KZ-12-Polyeder ist das bekannte Ikosaeder oder das pentagonale Antiprisma mit zwölf 5zähligen Ecken; das KZ-14-Polyeder ist ein

<sup>1</sup> a) *F. C. Frank* und *J. S. Kasper*, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958); b) *Acta Cryst.* **12**, 483 (1959).

hexagonales Antiprisma mit zwölf 5zähligen Ecken und zwei weiteren 6zähligen Ecken außerhalb der hexagonalen Flächen. Das KZ-15-Polyeder ist ein abgestumpftes trigonales Prisma mit zwölf 5zähligen Ecken und mit drei zusätzlichen 6zähligen Ecken außerhalb der Rechtecksflächen, die als Folge der Abstumpfung zu Sechsecken wurden. Das KZ-16-Polyeder ist ein abgestumpftes Tetraeder, das ebenfalls zwölf 5zählige Ecken besitzt und zusätzlich vier 6zählige Ecken außerhalb der Flächen, die als Folge der Abstumpfung zu Sechsecken wurden.

In Tab. 1 fassen wir die tetraedrisch dicht gepackten Phasen zusammen, soweit sie bis jetzt beschrieben wurden. Einige dieser Strukturen sind schon seit langem bekannt:  $MgCu_2^2$ ,  $MgZn_3^3$ ,  $MgNi_2^4$ ,  $\beta$ -W<sup>5</sup> und die  $\mu$ -Phase<sup>6</sup>. Die Struktur der Sigma-Phase wurde unabhängig voneinander von verschiedenen Forschergruppen Anfang der fünfziger Jahre<sup>7</sup> bestimmt. Viele Phasen, die unter der Bezeichnung „der Sigma-Phase verwandte Phasen“ bekannt sind, wurden von Beck<sup>8</sup> und seinen Mitarbeitern entdeckt; einige dieser Nicht-Übergangsmetalle, vor allem Si enthaltenden Phasen, wurden unabhängig davon von Kripyakevich, Hladyshevsky und Mitarbeitern<sup>9</sup> entdeckt. Professor Beck hat uns freundlicherweise Proben dieser Phasen zugesandt, von einigen haben wir die Struktur aufgeklärt, aber weitere bleiben noch zu bestimmen.

Diese Phasen haben viele Eigenschaften mit der  $\sigma$ -Phase gemein: sie sind hart und spröde, und ihre Bildung hat daher bedeutenden Einfluß auf die Eigenschaften, z. B. der austenitischen rostfreien Stähle. Sie haben eine geringe elektrische Leitfähigkeit und bestenfalls nur kleine magnetische Momente, sogar jene Legierungen, die Fe, Mn, Co oder Ni enthalten. Die röntgenographischen Pulverdiagramme sind äußerst komplex; es treten Bündel starker Linien und dazwischen breite Lücken auf. Gewöhnlich haben diese Phasen keine Gleichgewichtsschmelzpunkte und werden über Festkörperreaktionen gebildet, so daß sie, in üblicher Weise

<sup>2</sup> J. B. Friauf, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3107 (1927).

<sup>3</sup> J. B. Friauf, Physic. Rev. **29**, 34 (1927).

<sup>4</sup> a) F. Laves und K. Löhberg, Nachr. Gött. Akad. Wiss., math.-phys. Kl. IV, [N. F.] **1**, Nr. 6, p. 59 (1934); b) F. Laves und H. Witte, Metallwirtsch. **14**, 645 (1935).

<sup>5</sup> a) H. Hartmann, F. Ebert und O. Bretschneider, Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 116 (1931); b) G. Hägg und N. Schönberg, Acta Cryst. **7**, 351 (1954).

<sup>6</sup> H. Arnfeldt und A. Westgren, Jernkontor. Ann. **119**, 185 (1935).

<sup>7</sup> a) D. P. Shoemaker und B. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5793 (1950); Acta Cryst. **7**, 857 (1954); b) J. S. Kasper, B. F. Decker und J. R. Belanger, J. Appl. Physics **22**, 361 (1951); c) G. J. Dickens, A. M. B. Douglas und W. H. Taylor, Acta Cryst. **9**, 297 (1956).

<sup>8</sup> B. N. Das und P. A. Beck, Trans. TMS-AIME **218**, 733 (1960).

<sup>9</sup> Ya. B. Kuzma, E. I. Hladyshevskii, und E. E. Cherkashin, Russ. J. Inorg. Chem. Akad. Nauk, SSSR **9**, 1028 (1964).

Tabelle 1. Kristallstrukturen von der  $\sigma$ -Phase ver-

Lit. Stelle	Phase	Beispiel	Raumgruppe
5	A 15	$\beta$ -W ( $W_3O$ ) $Cr_3Si$ (75,25)	$O_h^3$ —Pm3n
7	$\sigma$	$Cr_{46}Fe_{54}$	$D_{4h}^{14}$ —P4 <sub>2</sub> /mm
16	$Zr_4Al_3$	$Zr_{57}Al_{43}$	$C_{3h}^1$ —P $\bar{6}$
25	v oder N	$Mn_{82}Si_{18}$	$D_{2h}^{25}$ —Immm
26	P	$Mo_{42}Cr_{18}Ni_{40}$	$D_{2h}^{16}$ —Pbnm
28	$\delta$	$Mo_{50}Ni_{50}$	$D_2^4$ —P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
15	R	$Mo_{31}Cr_{18}Co_{51}$	$C_{3i}^2$ —R $\bar{3}$
6	$\mu$	$Mo_{46}Co_{54}$	$D_{3d}^5$ —R $\bar{3}m$
17	M	$Nb_{48}Ni_{39}Al_{13}$	$D_{2h}^{16}$ —Pnam
29	$Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$	$Mg_{40}(Al, Zn)_{60}$	$T_h^5$ —Im3
27	X oder Y	$Mn_{45}Co_{40}Si_{15}$	$D_{2h}^{12}$ —Pnmm
2	C 15	$MgCu_2$ (33,67)	$O_h^7$ —F'd3m
3	C 14	$MgZn_2$ (33,67)	$D_{6h}^4$ —P6 <sub>3</sub> /mmc
4	C 36	$MgNi_2$ (33,67)	$D_{6h}^4$ —P6 <sub>3</sub> /mmc
10	A 12	$\alpha$ -Mn $\chi$ - $Mo_{17}Cr_{21}Fe_{62}$	$T_d^3$ —I $\bar{4}3m$
11	D	$V_{26}Fe_{44}Si_{30}$	$D_4^4$ —P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
13	$\beta$ - $Mg_2Al_3$ NaCd	$Mg_{40}Al_{60}$	$O_h^7$ —F'd3m
14	$\varepsilon$ - $Mg_{23}Al_{30}$	$Mg_{43}Al_{57}$	$C_{3i}^2$ —R $\bar{3}$

\* 53 Atome pro primitiver rhomboedrischer Zelle.

\*\* 13 Atome pro primitiver rhomboedrischer Zelle.

hergestellt, polykristallin sind und aus sehr kleinen Kristalliten bestehen. Die geringe Größe der Einkristallfragmente bildete die Hauptschwierigkeit bei der kristallographischen Arbeit.

In den Strukturen oberhalb der strichlierten Linie in Tab. 1 kann man alle Zwischenräume als tetraedrisch in dem oben beschriebenen Sinn betrachten (wobei sich innerhalb einer Struktur die Längen der Tetraederkanten über einen Bereich von ungefähr 4 : 3 erstrecken). Unterhalb

wandten Phasen mit tetraedrischen Zwischenräumen

Gitterkonstanten		(Å)	Atome	% Plätze mit KZ					Vereinfachter	
$a_0$	$b_0$	$c_0$	pro Zelle	11	12	13	14	15	16	Code
5,036			8	25	75					$H(0; V)$
4,564										
8,800		4,544	30	33	53	13				$H(11; LR)$
5,433		5,390	7	43	28	28				$H(0; L, R)$ $P(0; V)$
16,992	28,634	4,656	186	40	43	11	6			
9,070	16,983	4,752	56	43	36	14	7			$PH(22; LR)$
9,108	9,108	8,852	56	43	36	14	7			
10,903		19,342	159*	51	23	11	15			
4,762		25,615	39**	54	15	15	15			$P(0; VL)$
9,303	16,266	4,933	52	54	15	15	15			$P(22; LR)$
14,16			162	61	7	7	25			
15,417	12,389	4,740	74	63	5	5	27			
7,080			24	67			33			$P(0; L)$
5,16		8,50	12	67			33			$P(0; LR)$
5,27		13,3	24	67			33			$P(0; L^2R^2)$
8,912			58	41	41		17			
8,920										
8,833		8,646	56	14	29	14	14		29	
28,24			1168	58					22	
30,56										
12,83		21,75	159*	11	45	4	25		15	

der strichlierten Linie sind einige Strukturen angeführt, die zwar eine große Anzahl von tetraedrischen Zwischenräumen, aber ebenso einige Zwischenräume, die Oktaedern nahekommen, haben; in diesen Strukturen kommen Koordinationszahlen von 11 und (oder) 13 vor. Unter diesen Strukturen sind:  $\alpha$ -Mn und  $\chi$ -Phasen<sup>10</sup>, die D-Phase<sup>11</sup> (wahr-

<sup>10</sup> a) A. J. Bradley und J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. A **115**, 456 (1927);  
b) J. S. Kasper, Acta Metallurg. **2**, 456 (1954).

<sup>11</sup> C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Abstract 6.43, 7th Internat. Congress, I. U. Cr., Moscow, USSR (1966).

scheinlich isomorph mit  $Mn_5Si_2$ <sup>12)</sup> und die sehr komplizierten, zumeist kubischen Phasen, die von *Samson*<sup>13)</sup> untersucht wurden. Die letztgenannten Phasen enthalten eine große Zahl von KZ-16-Polyedern (von *Samson* „*Friauf*-Polyeder“ genannt) und Ikosaedern, einige KZ-14- (hexagonale Antiprismen) und KZ-15-Polyeder (von *Samson* „ $\mu$ -Phasenpolyeder“ genannt), aber sie enthalten auch einige Atome mit 10 bis 16 Nachbarn in Anordnungen, die sich von den von uns beschriebenen unterscheiden.

Die Struktur der  $\epsilon$ - $Mg_{23}Al_{30}$ -Phase<sup>14)</sup> ist wegen ihrer Ähnlichkeit mit der R-Phase<sup>15)</sup> interessant. Die Unterschiede in den Atomlagen, die nie über 0,5 Å hinausgehen, sind derart, daß in der  $\epsilon$ -Phase Koordinationszahlen von 11 und 13 auftreten und einige Zwischenräume zu verzerrten Oktaedern wurden.

Eine ausgedehnte geometrische Untersuchung tetraedrisch dicht gepackter Strukturen führten *Frank* und *Kasper*<sup>1)</sup> durch. Auf Grund allgemeiner Bauprinzipien klassifizierten sie existierende Strukturen und leiteten hypothetische ab, von denen später auch einige gefunden wurden ( $Zr_4Al_3$ <sup>16)</sup>, M-Phase<sup>17)</sup>). Diese Arbeit stützte sich auf die Beobachtung, daß diese Strukturen größtenteils Schichtstrukturen sind, die pro Elementarzelle zwei Haupt- oder Primärschichten in Symmetrieebenen und zwei Zwischen- oder Sekundärschichten zwischen den Symmetrieebenen enthalten. Die Hauptschichten setzen sich aus Sechsecken und Dreiecken, Fünfecken und Dreiecken oder Kombinationen von Sechsecken, Fünfecken und Dreiecken zusammen. Die Sechsecke und Fünfecke einer Hauptschicht sind jenen in der nächsten Hauptschicht antisymmetrisch überlagert. Die Atome der Zwischenschichten bilden Netze, die sich mosaikartig aus Dreiecken und Vierecken zusammensetzen, und die Fünfecke und Sechsecke der Hauptschichten zentrieren.

Die *Friauf*—*Laves*-Phasen, die  $\mu$ -Phase und Variationen dieser Phasen wurden erhalten, indem man Überlegungen anstellte, auf welche Arten man hexagonale Schichten normal zu der dreizähligen Achse

<sup>12)</sup> a) *J. P. Sénateur* und *R. Fruchart*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **258**, 1524 (1964); b) *S. Setz*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **99**, 2004 (1968).

<sup>13)</sup> a) *Sten Samson*, Acta Cryst. **19**, 401 (1965); b) Nature (London) **195**, 259; c) in: Structural Chemistry and Molecular Biology, 687, San Francisco: Freeman. 1968.

<sup>14)</sup> *Sten Samson* und *E. K. Gordon*, Acta Cryst. **B 24**, 1004 (1968).

<sup>15)</sup> *Y. Komura*, *W. G. Sly* und *D. P. Shoemaker*, Acta Cryst. **13**, 575 (1960).

<sup>16)</sup> *C. G. Wilson*, *D. K. Thomas* und *F. J. Spooner*, Acta Cryst. **13**, 56 (1960).

<sup>17)</sup> *C. B. Shoemaker* und *D. P. Shoemaker*, Acta Cryst. **23**, 231 (1967).

Tabelle 2. Einige geschichtete, tetraedrisch dicht gepackte Strukturen, ihre Bezeichnungen und die *Schläfli*-Symbole ihrer sekundären Netze

Hauptschichten bestehend aus:	4 <sup>4</sup>	3 <sup>6</sup>	4.3.4.3 <sup>2</sup>	4 <sup>2</sup> .3 <sup>3</sup>	4.3.4.3 <sup>2</sup> und 4 <sup>2</sup> .3 <sup>3</sup>
Sechsecken	'β-W' H(0; V)	Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> H(0; L, R)	σ-Phase H(11; LR)	hypothetisch H(0; VL)	hypothetisch H(22; LR)
Fünfecken	Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> P(0; V)	<i>Fraaij-Laves</i> - <i>Komura</i> -Phase, z.B. MgZn <sub>3</sub> P(0; LR) MgCu <sub>2</sub> P(0; L)	hypothetisch P(11; LR)	μ-Phase P(0; VL)	M-Phase P(22; LR)
Sechsecken und Fünfecken	hypothetisch PH(0; V)	hypothetisch PH(0; L)	hypothetisch PH(11; LR) (wie δ)	hypothetisch PH(0; VL) (wie R)	P-Phase PH(22; LR)

anordnen kann. Wir haben an anderer Stelle<sup>18</sup> die Ähnlichkeit zwischen den letztgenannten Phasen und den anderen tetraedrisch dicht gepackten Phasen unterstrichen, die deutlich wird, wenn man sie im Falle kubischer Strukturen in der  $[\bar{1}10]$ -Richtung und im Falle hexagonaler Strukturen in der  $[110]$ -Richtung betrachtet. In diesen Richtungen

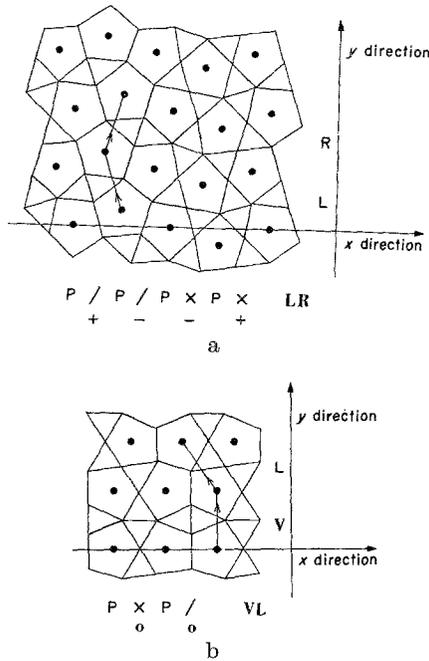


Abb. 2. (a) Strukturdiagramm und vollständiger Code der  $M$ -Phase (Nb—Ni—Al). (b) Strukturdiagramm und vollständiger Code der  $\mu$ -Phase

erscheinen sie als Vierschichtenstrukturen mit aus Fünf- und Dreiecken bestehenden Hauptschichten.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde ein Schema ausgearbeitet, tetraedrisch dicht gepackte Strukturen zu codieren und zu erzeugen<sup>19</sup>. Dieses Schema ist anwendbar auf Strukturen mit sekundären Netzen, die aus zwei Scharen paralleler Linien, im allgemeinen Zick—Zack-Linien, erzeugt werden können, wobei sich eine Schar in horizontaler Richtung und die andere Schar in vertikaler Richtung ausbreitet. Die Bedeutung der verwendeten Symbole ist in Abb. 2<sup>19</sup> angegeben. Im

<sup>18</sup> a) D. P. Shoemaker und C. B. Shoemaker, in: Structural Chemistry and Molecular Biology, 718, San Francisco: Freeman. b) in: Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, 107 (B. C. Giessen, ed.). New York: Plenum Press, 1969.

<sup>19</sup> W. B. Pearson und C. B. Shoemaker, Acta Cryst. B 25, 1178 (1969).

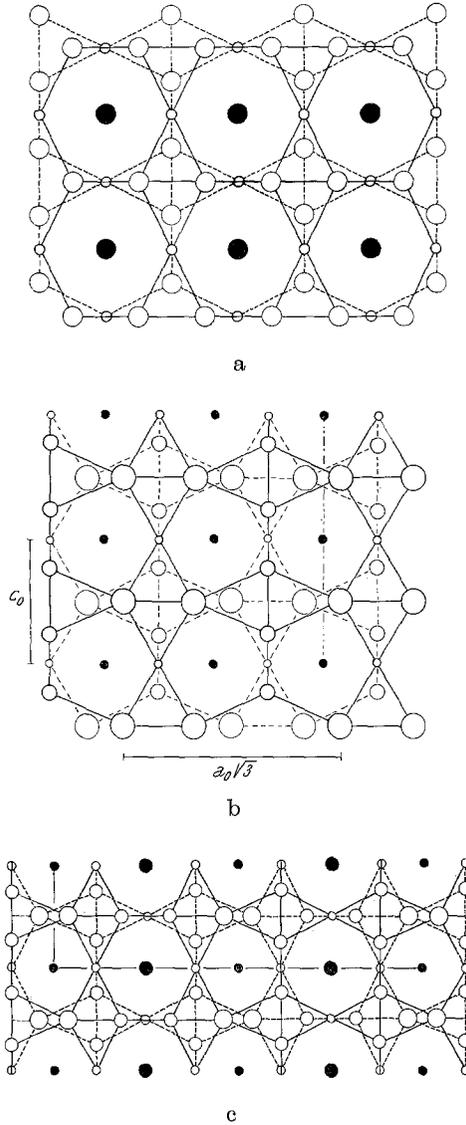
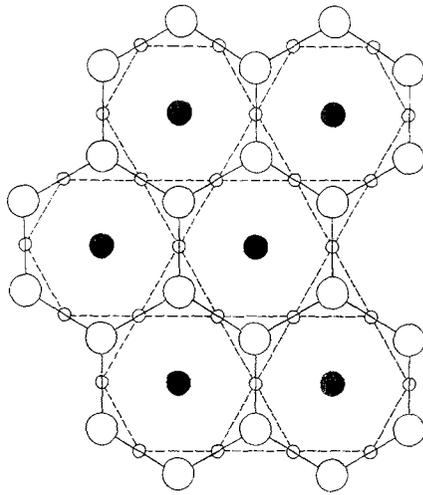
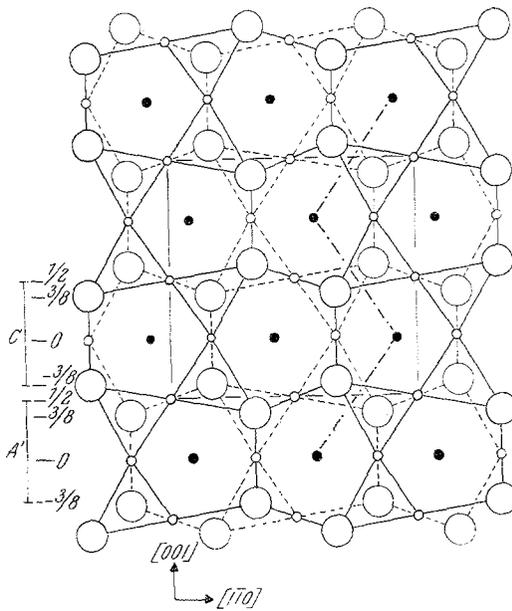


Abb. 3. Drei Strukturen mit sekundären Netzen mit Auslegungen vom Typ 4<sup>4</sup>. (a) Projektion von „β-W“ oder Cr<sub>3</sub>Si entlang einer kubischen Achse: *H* (0; *V*). (b) Struktur von Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>, Projektion normal auf [110]: *P* (0; *V*). (c) Hypothetische Struktur *PH* (0; *V*). In diesen und den folgenden Abbildungen stellen die nichtausgefüllten Kreise ○ Atome in ebenen „Hauptschichten“ im Abstand einer halben Zellperiode dar. Die ausgefüllten Kreise ● stellen Atome in „sekundären Schichten“ auf halbem Abstand zwischen den Hauptschichten dar. Die Größe der Kreise nimmt mit der Koordinationszahl zu



a



b

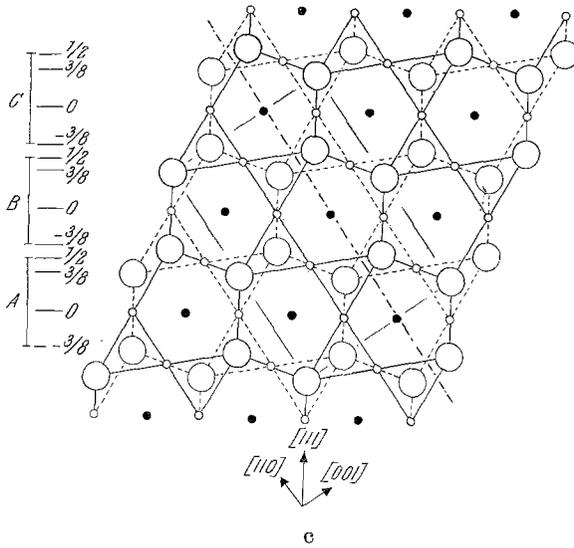
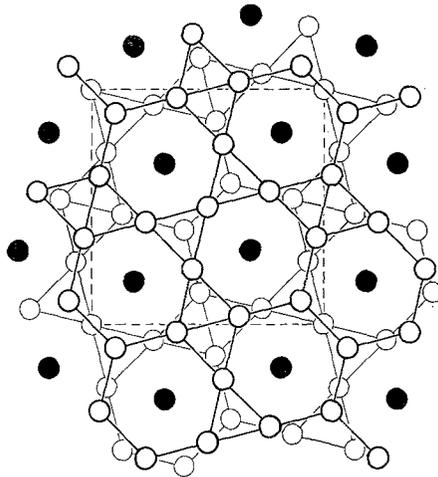


Abb. 4. Drei Strukturen mit sekundären Netzen vom Typ 3<sup>6</sup>. (a) Projektion von  $Zr_4Al_3$  entlang der hexagonalen Achse:  $H$  (0;  $L, R$ ). (b) Struktur von  $MgZn_2$ , Projektion normal auf  $[110]$ :  $P$  (0;  $LR$ ). (c) Struktur von  $MgCu_2$ , Projektion normal auf  $[1\bar{1}0]$ :  $P$  (0;  $L$ ).  $A, A', B, C$  bezeichnen Anordnungen von Schichten nach *Komura*



$\sigma$ -FeCr

Abb. 5a

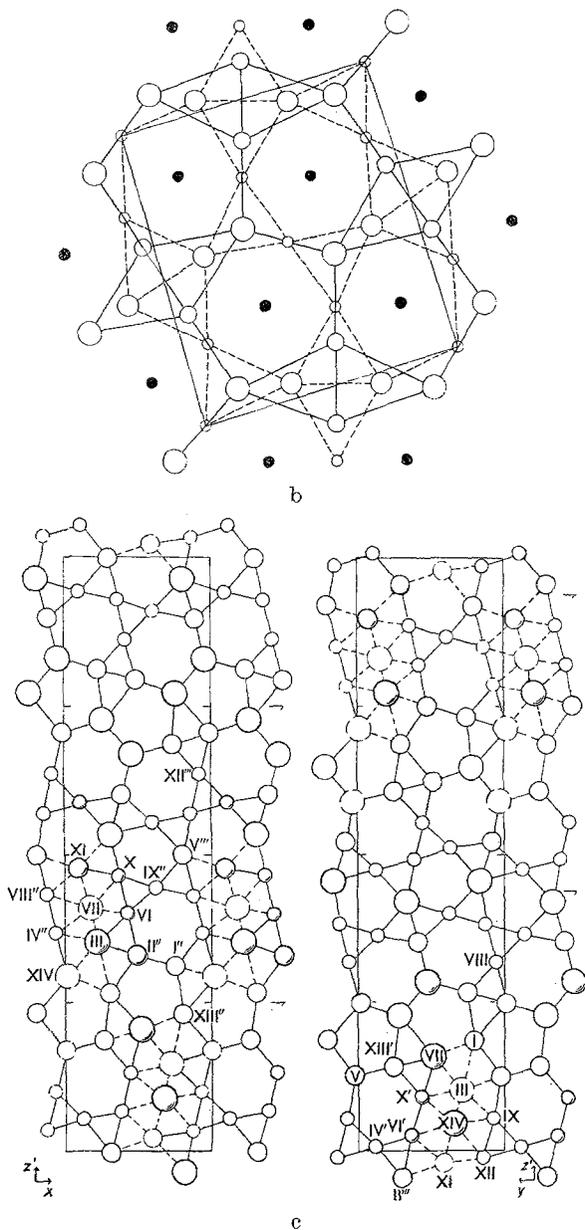


Abb. 5. (a) Struktur der  $\sigma$ -Phase:  $H$  (11;  $LR$ ). Sekundäres Netz vom Typ 4,3,4,3<sup>2</sup>. (b) Hypothetische Struktur mit einem Netz vom Typ 4,3,4,3<sup>2</sup>:  $P$  (11;  $LR$ ). (c) Struktur der  $\delta$ -Phase,  $MoNi$ , mit zwei Hauptschichten parallel zu der  $[04\bar{1}]$ - und zu der  $[40\bar{1}]$ -Ebene. Die Schichten sind nicht streng planar. Liganden zu Atomen, die zwischen Haupt- und sekundären Schichten liegen, sind mit strichlierten Linien gekennzeichnet. Die sekundären Atome sind nicht eingezeichnet, sie bilden ein Netz vom Typ 4,3,4,3<sup>2</sup> in den beinahe ebenen Bereichen

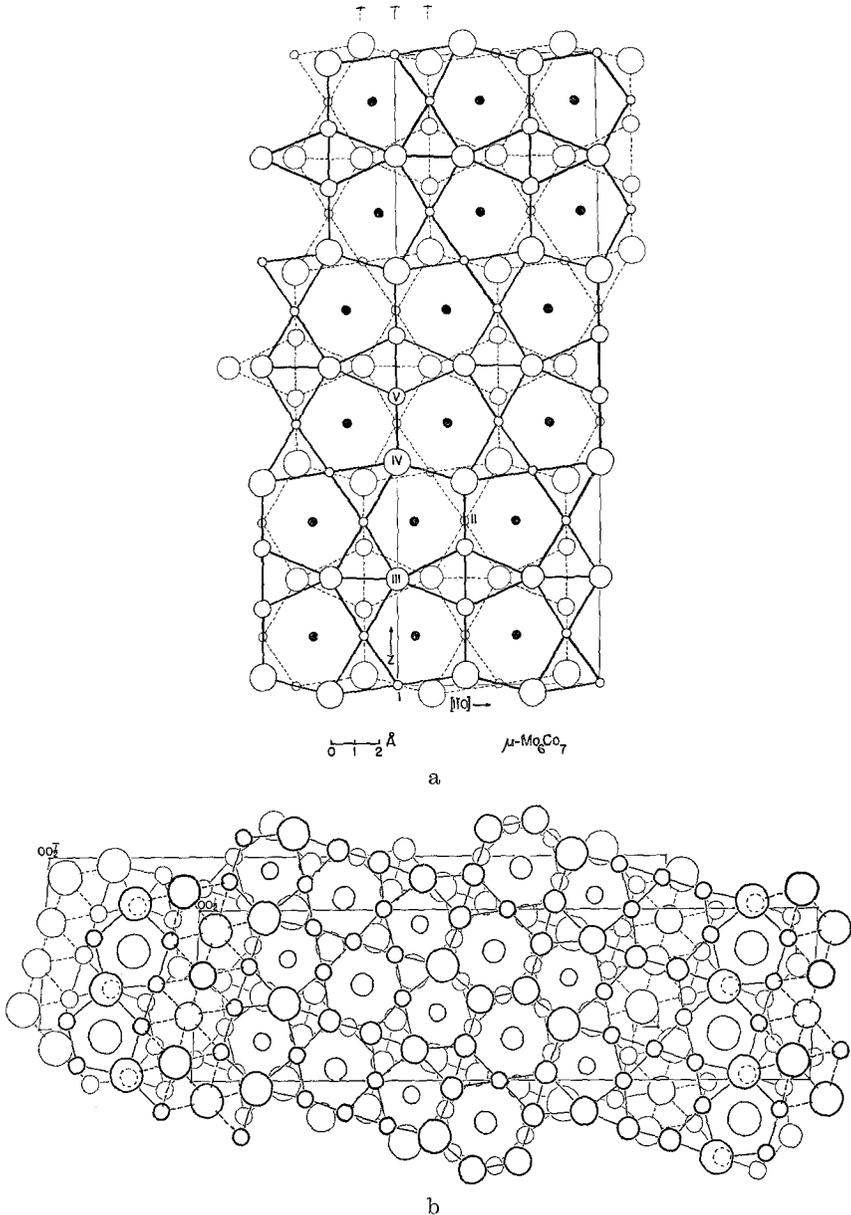
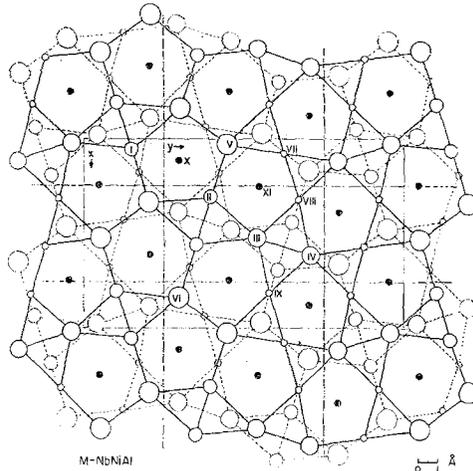
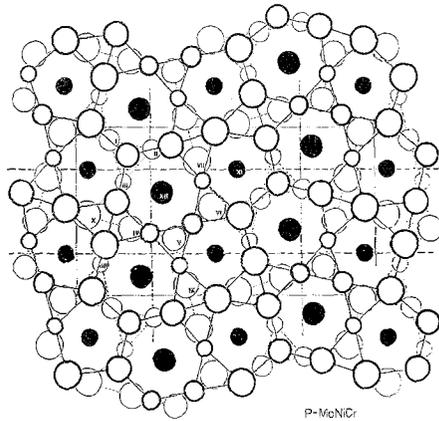


Abb. 6. (a) Struktur der  $\mu$ -Phase,  $\text{Mo}_6\text{Co}_7$ , Projektion normal auf  $[110]$ :  $P(0; VL)$ . Sekundäres Netz vom Typ  $4^2,3^3$ . (b) Struktur der  $R$ -Phase,  $\text{Mo-Co-Cr}$ , mit zwei Hauptschichten (die durch ausgezogene Linien verbundenen Atome) parallel zu  $[\bar{1}\bar{3}5]_{\text{hex}}$ . Die Schichten sind nicht streng planar. Atome, zu denen keine Linien gezogen sind, liegen in den sekundären Schichten und bilden in einem begrenzten Bereich ein Netz vom Typ  $4^2,3^3$ .

vereinfachten Code gibt man an, ob sich die Reihe der sich in horizontaler Richtung erstreckenden Polygone aus Fünfecken (*P*), Sechsecken (*H*)



a



b

Abb. 7. Strukturen mit sekundären Netzen mit Auslegungen vom Typ  $4,3,4,3^2$  und vom Typ  $4^2,3^3$ . (a) Struktur der *M*-Phase (Nb—Ni—Al), Projektion entlang der *z*-Achse, *P* (22; *LR*). (b) Struktur der *P*-Phase (Mo—Ni—Cr), Projektion entlang der *z*-Achse, *PH* (22; *LR*)

oder einer bestimmten Folge dieser zusammensetzt. Die Zahlen (1, 2, etc.) geben die Anzahl von Schritten an, in denen man sich in der Linie der sekundären Reihe nach oben oder nach unten, bezogen auf die Horizontale, bewegt; 0 bedeutet Bewegung parallel zur Horizontalen. Mit den

Buchstaben ( $L$ ,  $R$ ,  $V$ ) bezeichnet man, in welcher Weise sich die Linie der horizontalen Reihe in vertikaler Richtung wiederholt;  $L$  bedeutet eine Verschiebung nach links, bezogen auf die Vertikale,  $R$  eine Verschiebung nach rechts,  $V$  keine Verschiebung. In der letzten Spalte von Tab. 1 haben wir, wo es möglich war, diesen vereinfachten Code angegeben. Wir möchten betonen, daß man mit Hilfe dieses Codes die Projektion einer Struktur zeichnen und daraus die Koordinationszahl und näherungsweise die Koordinaten aller Atome bestimmen kann.

Das Code-Schema ermöglicht es, auf einfache Art viele mögliche Strukturen zu erzeugen. In Tab. 2 haben wir einige der einfachsten Strukturen zusammengefaßt, einige davon sind in den Abb. 3—7 dargestellt. Die Struktur von  $Zr_4Al_3$  scheint zweimal auf, weil sie in Richtung der [110]-Achse eine vierschichtige Fünfeckstruktur und in Richtung der [001]-Achse eine vierschichtige Sechseckstruktur ist.

Einen interessanten Unterschied zwischen Sechseck- und Fünfeckstrukturen erkennt man, wenn man Strukturen mit sekundären Netzen vom Typ  $3^6$  betrachtet. Es gibt nur eine Struktur mit Sechseckhauptschichten und einem solchen Netz. Die von den sekundären Atomen gebildeten Dreiecke sind gleichseitig, und daher ergeben  $L$  und  $R$  dieselbe Struktur. Im Falle von Fünfecken haben die Dreiecke zwei kurze und eine lange Seite, und da eine kurze Seite parallel zur Horizontalen<sup>19</sup> angeordnet ist, führen  $L$  und  $R$  zu verschiedenen Verknüpfungen der Fünfecke und daher zu verschiedenen Strukturen. Aus diesem Grund existieren drei *Friauf—Laves*-Phasen, und noch kompliziertere Variationen wurden von *Komura* in den Systemen  $Mg—Zn—Cu$  und  $Mg—Zn—Ag$ <sup>20</sup> identifiziert.

*Komura* beschrieb diese Strukturen<sup>21</sup>, indem er Folgen von vier Schichten (drei Dreiecksnetze und ein *Kagomé*-Netz) auf verschiedene Art zusammensetzte, ähnlich wie auch *Frank* und *Kasper*<sup>1</sup> vorgingen. Diese Folgen von vier Schichten werden mit  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  bezeichnet; die Folgen mit Apostroph unterscheiden sich von jenen ohne Apostroph nur in der Lage der vierten Schicht. In den Abb. 4 b und 4 c identifizierten wir die Schichten in den verschiedenen Anordnungen in unseren Projektionen. Ob eine Schichtfolge  $A$  (oder  $A'$ ),  $B$  (oder  $B'$ ),  $C$  (oder  $C'$ ) ist, hängt von der Lage der sekundären Atome in Schicht 0 nach *Komuras* Bezeichnung (dem *Kagomé*-Netz) ab. Auf eine Schichtfolge  $A$  kann eine Folge  $B$  oder  $B'$ , auf eine Folge  $B$  kann  $C$  oder  $C'$  usw., folgen, wie es in Abb. 8 gezeigt wird. In Analogie zur dichten Kugelpackung kann man die Schichtfolgen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  als Anordnungen in positiver Richtung und die Schichtfolgen  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  als Anordnungen in

<sup>20</sup> *Y. Komura, M. Mitarai, I. Nakatani, H. Iba und T. Shimuzu, Acta Cryst. B 26, 666 (1970).*

<sup>21</sup> *Y. Komura, Acta Cryst. 15, 770 (1962).*

negativer Richtung bezeichnen. In unserer Bezeichnungsweise bedeutet *L* positive und *R* negative Anordnung der Schichten. Daher erhält man unsere Symbole für diese Phasen aus *Komuras* Symbolen, indem man

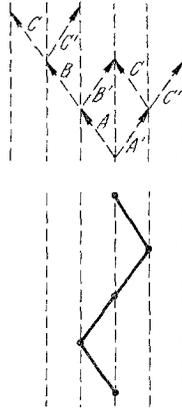


Abb. 8. Positionen von sekundären Atomen in  $MgNi_2$  (ausgefüllte Kreise).  $P(0; LR^2L)$ . Schichtfolge  $AB'A'C$

Tabelle 3. Bezeichnungen für Anordnungsvarianten nach *Komura*

Anzahl der Schichten	Strukturtyp	Schichtfolge nach <i>Komura</i>	<i>LR</i> -Schichtfolge	Symbole für dichte Packungen
2	$MgZn_2$	$AB'$	$LR$	11
8		$AB'AB'A'CA'C$	$LRLR^2LRL$	211211
9		$AB'ABC'BCA'C$	$LRL^2RL^2RL$	212121
10		$ABC'BCA'C'BC'B'$	$L^2RL^2R^2LR^2$	212212
4	$MgNi_2$	$AB'A'C$	$LR^2L$	22
3	$MgCu_2$	$ABC$	$L^3$	(3)

*A*, *B* und *C* durch *L*, und *A'*, *B'* und *C'* durch *R* ersetzt. In Tab. 3 sind die Phasen, die *Komura* z. B. im  $Mg-Zn-Cu$ -System<sup>20</sup> identifizierte, in einer Reihenfolge angegeben, in der sie bei abnehmendem *e/a* auftreten. In der letzten Spalte steht das Symbol für dichte Packungen<sup>22</sup>, das die Anzahl der aufeinanderfolgenden Schritte in derselben Richtung angibt. Es ist interessant festzustellen, daß bei allen beobachteten Phasen „Zweier-“ und „Einserschritte“ auftreten, wobei die

<sup>22</sup> *A. L. Patterson* und *J. S. Kasper*, *International Tables for X-ray Crystallography* **2**, 342 (1959).

Anzahl der „Einschritte“ in der Reihe von  $\text{MgZn}_2$  zu  $\text{MgCu}_2$  abnimmt. Man kann nun wieder die Projektionen der Strukturen auf die [110]-Ebene (hexagonal) aus den *LR*-Folgen zeichnen. In Abb. 8 sind die Lagen der Atome in den sekundären Schichten für  $\text{MgNi}_2$  angegeben. Diese Abbildung zeigt auch, wie man aus der *LR*-Folge Komuras Anordnungen erhalten kann.

Einige der in Tab. 1 angegebenen, tetraedrisch dicht gepackten Strukturen lassen sich mit unserem einfachen Code nicht beschreiben. Einige dieser Strukturen, die  $\nu$ -Phase<sup>23a</sup> (auch N-Phase<sup>23b</sup> genannt) und die X-Phase<sup>24</sup> (auch Y-Phase<sup>23b</sup> genannt) sind vierschichtige Strukturen im obigen Sinn, aber ihre sekundären Netze kann man nicht aus zwei Folgen paralleler (Zick—Zack-)Linien aufbauen. Eine Hauptschicht und eine sekundäre Schicht der  $\nu$ -Phase sind in Abb. 9a<sup>25</sup> dargestellt. Diese Struktur ist der P-Phase<sup>26</sup> sehr ähnlich, und zu einem Teil kann sie erzeugt werden, indem man lokale Pseudospiegelebenen in der P-Phase durch echte Spiegelebenen ersetzt, wie es in Abb. 9b gezeigt wird. Eine Haupt- und eine Sekundärschicht der X-Phase sind in Abb. 10<sup>27</sup> dargestellt. Das sekundäre Netz besteht aus Dreiecken und Vierecken, aber die Winkel weichen stärker von den idealen Werten ab als in den vorher beschriebenen Strukturen. Es kommen drei Arten von sekundären Atomen vor: Atom 1 ist vom Typ 3<sup>6</sup>, Atom 2 ist vom Typ 4,3<sup>4</sup> und Atom 3 vom Typ 4,3<sup>5</sup>. Ersetzte man das von den Atomen 2 und 3 gebildete Viereck durch zwei Dreiecke mit Winkeln von nahezu 60°, indem man die Atome 2 näher zusammen in Richtung des Symmetriezentrums rückte und die Atome 3 weiter davon entfernte, wären alle sekundären Atome vom Typ 3<sup>6</sup> und die Struktur entspräche der einer der drei *Friauf—Laves*-Phasen.

Weitere Strukturen in Tab. 1, die nicht in das Schema passen, sind die R-Phase<sup>15</sup>, die  $\delta$ -Phase<sup>28</sup> und die  $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ -Phase<sup>29</sup>. Diese Strukturen haben keine ebenen Netze, und man kann sie nicht als vierschichtige Strukturen beschreiben, obwohl alle ihre Zwischenräume tetraedrisch sind. Im Falle der  $\delta$ -Phase und der R-Phase gibt es Bereiche,

<sup>23</sup> a) K. P. Gupta, Trans. TMS-AIME **230**, 253 (1964); b) Y. B. Kuzma und E. I. Hladjhevsky, Russian J. Inorg. Chem. Akad. Nauk SSSR **9**, 373 (1964).

<sup>24</sup> D. I. Bardos, R. K. Malik, F. X. Spiegel und P. A. Beck, Trans. TMS-AIME **236**, 40 (1966).

<sup>25</sup> C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Acta Cryst. **B 27**, 227 (1971).

<sup>26</sup> D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker und F. C. Wilson, Acta Cryst. **10**, 1 (1957).

<sup>27</sup> P. C. Manor, Doctoral Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1971.

<sup>28</sup> C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Acta Cryst. **16**, 997 (1963).

<sup>29</sup> G. Bergman, J. L. T. Waugh und L. Pauling, Acta Cryst. **10**, 254 (1957).

in denen nahezu ebene Netze in der bekannten Weise aufgeschichtet sind, aber diese Art der Aufeinanderfolge wiederholt sich nicht über die gesamte Struktur. Die beinahe ebenen Bereiche sind in den Abb. 5c und

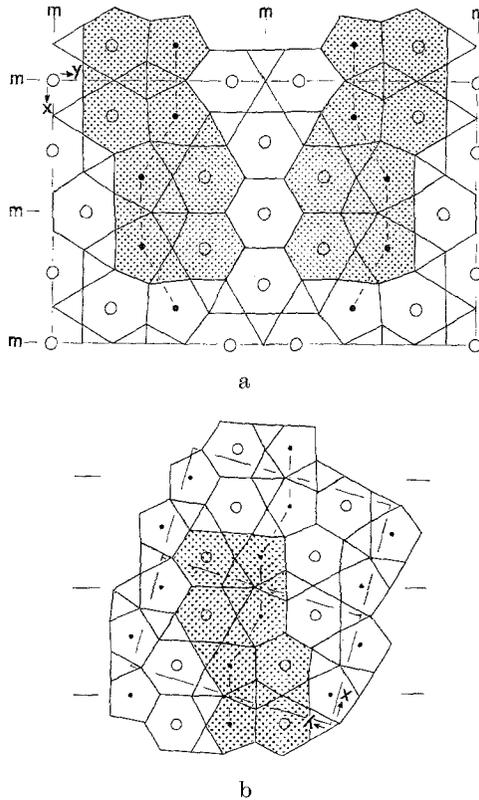


Abb. 9. Vergleich der Strukturen der  $\nu$ -Phase (Mn—Si) und der  $P$ -Phase. Bereiche mit ähnlichen Anordnungen werden durch schattierte Flächen gekennzeichnet. Kreise bedeuten Atome zwischen den Spiegelebenen; ausgefüllte Kreise  $\bullet$ : KZ 12; nicht ausgefüllte Kreise  $\circ$ : KZ 14. (a) In der Spiegelebene bei  $z = 0$  liegende Schicht in der  $\nu$ -Phase. (b) In der Spiegelebene bei  $z = \frac{1}{4}$  liegende Schicht in der  $P$ -Phase. Die horizontalen Linien bezeichnen die Lagen der vertikalen Pseudospicelebenslagen. Zwei Elementarzellen der  $P$ -Phase wurden schwach mit strichlierten Linien ausgezogen

6b dargestellt. Wären die Schichten eben und in der üblichen Weise aufgeschichtet, würden sich Strukturen, wie sie in Tab. 2 angegeben sind, ergeben, im Falle der R-Phase ein niedrigerer Prozentsatz an Gitterplätzen mit einer Koordination von 12 und 16 als man ihn in der tatsächlichen Struktur findet, Offensichtlich gibt es für die Anordnung und die gegenseitige Durchdringung der Koordinationspolyeder viele Möglichkeiten,

die nicht immer einfachen geometrischen Überlegungen folgen, ohne daß jedoch allzu große Verzerrungen der einzelnen Polyeder auftreten.

Wir erwähnten bereits, daß die Längen der Abstände zu den nächsten Nachbarn, d. h. die Tetraederkanten, etwas variabel sind. Betrachtet man jedoch die Abstände als Summe von Atomradien, so erzielt man erstaunlich gute Übereinstimmung mit den Meßwerten bei Verwendung

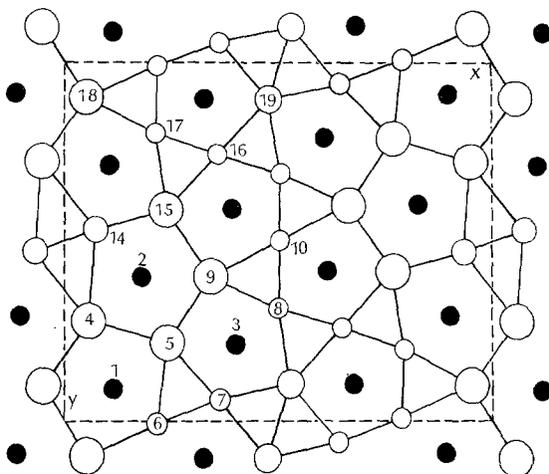


Abb. 10. Struktur der X-Phase (Mn—Co—Si). Dargestellt sind eine Hauptschicht und eine sekundäre Schicht

Die Abbildungen sind größtenteils mit freundlicher Genehmigung den Acta Crystallographica entnommen.

von höchstens zwei verschiedenen Radien pro Atom, einem „5zähligen Bindungsradius“ (minor-bond radius) für Bindungen zu 5zähligen Ecken und einem kleineren „6zähligen Bindungsradius“ (major-bond radius) für Bindungen zu 6zähligen Ecken; der letztere ist natürlich für KZ-12-Atome ohne Bedeutung<sup>30</sup>. Zur besten Übereinstimmung kommt es natürlich dann, wenn man für jedes Atom in der Struktur seinen eigenen individuellen Radius oder ein Paar von Radien zuläßt, und die Werte so anpaßt (z. B. mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate), daß die insgesamt beste Angleichung an die beobachteten Abstände erreicht wird. Das wurde zuerst bei der P-Phase<sup>26</sup> (Mo—Ni—Cr) versucht, wo wir bei 12 Atomarten und 58 verschiedenen Abständen, die sich über einen Bereich von 2,367 bis 3,150 Å erstrecken (das bedeutet eine Streuung von 0,783 Å), unter Verwendung von 19 verschiedenen Radien im Durchschnitt einen Unterschied von nur 0,036 Å

<sup>30</sup> C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Trans. TMS-AIME **230**, 486 (1964).

zwischen beobachteten und berechneten Entfernungen erhielten — der größte Unterschied betrug nur 0,121 Å. Die Übereinstimmung ist für einige andere Strukturen zwar etwas weniger gut, aber dennoch eindrucksvoll. Bei der P-Phase (wie auch bei den anderen Phasen) stimmen die Werte der Radien für verschiedene Atome mit einer gegebenen Koordination nahezu überein (mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,014 Å im Falle der P-Phase). Die Werte der Radien für einen bestimmten Koordinationstyp, die man in verschiedenen Strukturen erhält, scheinen in gewissem Maße von der Identität der sie aufbauenden Atome abhängig zu sein. Das führte uns zur Entwicklung der folgenden Gruppe von Formeln, mit denen man Atomradien und damit auch interatomare Abstände für jedes Mitglied dieser tetraedrisch dicht gepackten Strukturen voraussagen kann<sup>30</sup>:

$$r_{12} = 0,127 + 0,810 (\bar{R})$$

(in Å)

$r_{14} = 1,21 r_{12}$	$r_{14}^* = 0,99 r_{12}$
$r_{15} = 1,28 r_{12}$	$r_{15}^* = 1,11 r_{12}$
$r_{16} = 1,34 r_{12}$	$r_{16}^* = 1,22 r_{12}$

In diesen Ausdrücken ist  $\bar{R}$  ein mit statistischem Gewicht versehener KZ-12-Radius für eine bestimmte Substanz, der mit wenigen Ausnahmen aus den von *Pauling*<sup>31</sup> angegebenen Werten berechnet ist. Die Sternchen kennzeichnen „6zählige Bindungsradien“ (major-bond radii), das heißt Liganden zu 6zähligen Ecken.

Die Werte der in den obigen Ausdrücken verwendeten Radienverhältnisse, die beschreiben, in welchem Maße Atome mit KZ größer als 12 von der Kugelform abweichen, leiteten wir von der „ $\beta$ -W“ und den *Friauf*—*Laves*-Phasen ab, aber sie scheinen ebenso gut für komplexere Phasen anwendbar zu sein, was darauf hinweist, daß dieselben Bauprinzipien allgemein gelten. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Abständen, die man mit diesen Formeln erhält, liegt im Durchschnitt bei 0,05 oder 0,06 Å. Wir verwendeten diese Beziehungen, um eine vorläufige Verfeinerung der Versuchsstrukturen der M-Phase und der  $\nu$ -Phase zu erzielen, ohne auf die gemessenen Intensitätswerte zurückzugreifen, und beschleunigten so die folgende Verbesserung der beobachteten und berechneten Strukturparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Obwohl die Prototypen der *Friauf*—*Laves*-Phasen das Nichtübergangselement Mg enthalten, kennt man eine große Anzahl von Legie-

<sup>31</sup> *L. Pauling*, in: Theory of Alloy Phases, Amer. Soc. of Metals Symposium, Cleveland, 220 (1956).

rungen, die nur Übergangselemente enthalten, mit diesen Strukturtypen. Meist haben diese Strukturtypen und ebenso die „ $\beta$ -W“ und  $\mu$ -Phasentypen enge Bereiche der Zusammensetzung und entsprechen nahezu der stöchiometrischen Zusammensetzung. In diesen Strukturen besetzen die *A*-Elemente (die im *PSE* links von der Mn-Gruppe stehen) die Plätze mit höherer Koordination (*KZ*-16 bei *Friauf-Laves*-Phasen; *KZ*-14 bei „ $\beta$ -W“; *KZ*-14, *KZ*-15 und *KZ*-16 bei der  $\mu$ -Phase), und die *B*-Elemente (rechts von Mn stehend) nehmen die *KZ*-12-Plätze ein. Die Elemente in der Mn-Gruppe verhalten sich je nach der Art ihres Partners als *A*- oder *B*-Elemente.

Einige der komplexeren Phasen von Übergangselementen haben weite Zusammensetzungsbereiche. Wenn ein hinreichender Unterschied im Streuvermögen der Komponenten bestand [wie z. B. bei der (MoNi)- $\delta$ -Phase<sup>32</sup> und der (Mo<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>)- $\sigma$ -Phase<sup>32</sup>], wurde der Ordnungsgrad der Atome mit Hilfe von Röntgenstrahlen bestimmt. Untersuchungen mit Neutronenbeugung wurden z. B. bei den (VNi)  $\sigma$ -Phasen<sup>33</sup> durchgeführt, und Röntgen- und Neutronenbeugung bei den ternären P- und R-Phasen<sup>34</sup>. Diese Untersuchungen zeigten, daß die *A*-Elemente bevorzugt die *KZ*-16- und *KZ*-15-Plätze besetzen, die *B*-Elemente die *KZ*-12-Plätze, und Mischungen der beiden die *KZ*-14-Plätze. Ebenso wie bei den einfacheren Phasen besetzen Mn und Re *A*- oder *B*-Positionen, je nachdem mit welchem Element sie legiert sind. Al und Si verhalten sich wie *B*-Elemente, wie z. B. in  $\sigma$ -Nb<sub>2</sub>Al<sup>35</sup>, in der M-Phase (Nb—Ni—Al)<sup>17</sup>, in Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub><sup>16</sup>, in der  $\nu$ -Phase (Mn<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>)<sup>25</sup> und der X-Phase (Mn<sub>45</sub>Co<sub>40</sub>Si<sub>15</sub>)<sup>27</sup>. In diesen Strukturen tritt Al mit seinem normalen *KZ*-12-Radius auf, Si hingegen zeigt einen *KZ*-12-Radius von nur 1,20 Å.

Nimmt man an, daß *A*-Elemente nur die *KZ*-15- und *KZ*-16-Plätze, *B*-Elemente die *KZ*-12-Plätze, und einige Mischungen von *A* und *B* die *KZ*-14- (oder *KZ*-13-)Plätze besetzen, so lassen sich mögliche Grenzen der Zusammensetzung für diese Phasen<sup>18b</sup> voraussagen. Auf Grund dieser Annahme sind weite Zusammensetzungsbereiche möglich; die Zusammensetzung, die man tatsächlich findet, nimmt gewöhnlich einen engen Bereich innerhalb dieser weiten Grenzen ein. Die prozentuellen Anteile an Plätzen mit den verschiedenen Koordinationen sind offensichtlich nicht von entscheidender Bedeutung bei der Wahl einer bestimmten Struktur. In einigen Fällen sind diese Zahlen für verschiedene Strukturtypen gleich: P und  $\delta$ , M und  $\mu$ .

<sup>32</sup> J. B. Forsyth und L. M. d'Alte da Veiga, Acta Cryst. **16**, 509 (1963).

<sup>33</sup> J. S. Kasper und R. M. Waterstrat, Acta Cryst. **9**, 289 (1956).

<sup>34</sup> D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker und J. Mellor, Acta Cryst. **18**, 37 (1965).

<sup>35</sup> P. J. Brown und J. B. Forsyth, Acta Cryst. **14**, 362 (1961).

Auf die Bedeutung elektronischer Faktoren bei der Bildung der *Friauf—Laves*-Phasen und der komplexeren Phasen wurde bereits häufig hingewiesen. Wir haben oben das Auftreten verschiedener Anordnungsvarianten der *Friauf—Laves*-Phasen als Funktion von  $e/a$  zitiert. Auch das Auftreten von Stabilitätsbereichen bei binären  $\sigma$ -Phasen in verschiedenen Übergangsmetallsystemen zeigt die Bedeutung der Elektronenkonzentration<sup>36</sup>. Die Reihenfolge des Auftretens der Strukturtypen  $\sigma$ , P, R,  $\mu$  und  $\chi$  in einem gegebenen System wurde mit der Zunahme der Elektronenkonzentration<sup>8</sup> in Zusammenhang gebracht. Wir möchten darauf hinweisen, daß wir dieselbe Reihenfolge in Tab. 1 erhielten, wo wir die Phasen nach zunehmender Anzahl (in Prozent) von KZ-12- (und KZ-16-)Plätzen ordneten. Alle Versuche, einen bestimmten  $e/a$ -Wert einer bestimmten Phase zuzuschreiben, scheiterten; in einigen Fällen an den weiten Zusammensetzungsbereichen, und an der Schwierigkeit, sowohl Übergangs- als auch Nichtübergangselemente zu berücksichtigen.

Viele binäre  $\sigma$ -Phasen lassen sich durch Zusatz von Si<sup>37</sup> stabilisieren, und viele neue Phasen wurden in Übergangsmetallphasen durch Zusatz von Si entdeckt. Bei den jüngst bestimmten Strukturen der  $\nu$ -Phase<sup>25</sup> und der X-Phase<sup>27</sup> stellten wir fest, daß einige der KZ-12-Plätze fast vollständig von Si besetzt sind, und daß sich beinahe kein Si in der ersten Koordinationsschale um diese Positionen befindet.

Wir haben betont<sup>38</sup>, daß die Vorliebe von Atomen mit aufgefüllter oder fast aufgefüllter  $d$ -Schale für Plätze mit ikosaedrischer Koordination auf die Tatsache zurückgeführt werden kann, daß die Entartung der  $d$ -Niveaus durch die Störungen, die in Zusammenhang mit der Symmetriepunktgruppe des Ikosaeders,  $Y_h-\bar{5}3_m^2$  (Abb. 1), zu erwarten sind, nicht aufgehoben wird. Die Übereinstimmung der Umgebungen von KZ-12-Atomen in diesen Strukturen mit dieser Symmetriegruppe trifft bei der ersten Koordinationsschale nur ungefähr zu, und erstreckt sich nicht über weitere Koordinationsschalen; die tatsächlichen Abweichungen für die erste Schale sind jedoch klein genug, um nur geringe Abweichungen im Atomradius vom Durchschnittswert (0,03 Å) zu verursachen, und man kann daher vernünftigerweise annehmen, daß sich die Elektronenstruktur solcher Atome nicht sehr von jener unterscheidet, die bei exakter Symmetrie vorläge. Daher scheint es schwierig

<sup>36</sup> M. V. Nevitt, in: *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, 107 (P. A. Beck, ed.). New York: Interscience, 1963.

<sup>37</sup> K. P. Gupta, N. S. Rajan und P. A. Beck, *Trans. TMS-AIME* **218**, 617 (1960).

<sup>38</sup> D. P. Shoemaker und C. B. Shoemaker, *Abstract 4,4*, 5th Internat. Congress and Symposia, I. U. Cr., Cambridge, England (1960).

zu sein, für ikosaedrische *KZ-12*-Atome irgendein formales Bindungsschema, das gerichtete Bindungen von hohem *d*-Charakter beinhaltet, zu formulieren. Andererseits entsprechen die Richtungen der Hauptliganden in den höheren Koordinationen — linear digonal bei *KZ 14*, planar trigonal bei *KZ 15*, und tetraedrisch bei *KZ 16* — einer *sp*- oder *dp*-, einer *sp*<sup>2</sup>- oder *dp*<sup>2</sup>- oder *d*<sup>3</sup>-, und einer *sp*<sup>3</sup>- oder *d*<sup>3s</sup>-Hybridisierung. Die Stabilität dieser Phasen läßt darauf schließen, daß die Wahl von Hybriden im Falle der Übergangselemente zur Verwendung von *d*-Orbitalen führt, aber für detaillierte Annahmen scheinen hier die Voraussetzungen zu fehlen.

Erwähnenswert ist weiter, daß, wie bereits berichtet, in diesen Legierungen Aluminium und Silicium häufig auf *KZ-12*-ikosaedrischen Plätzen auftreten. Solche Plätze scheinen daher bevorzugt von Atomen mit aufgefüllter oder fast aufgefüllter, oder auch leerer oder fast leerer, *d*-Schale eingenommen zu werden. Eine vollständige Auffüllung der *d*-Schalen würde formal negative Ladungen für *B*-Atome links von Ni im Periodensystem mit sich bringen; solche Ladungen könnten tatsächlich vorhanden sein, sie müssen jedoch klein sein, weil sonst *KZ-12*-Atome ein großes Bestreben zeigen müßten, einander nicht benachbart zu sein (das bedeutet beim Ikosaeder Nichtdurchdringung). Wir haben schon erwähnt, daß andererseits in der  $\nu$ -Phase ( $Mn_{82}Si_{18}$ ) Si-Atome in *KZ-12*-Positionen zwar einander, nicht aber Mn in *KZ-12* als nächste Nachbarn meiden. Daher wäre es möglich, daß Si-Atome in *KZ-12* beträchtliche positive Ladungen haben, worauf auch ihre geringe Größe schließen läßt.

Die Zusammensetzungen ternärer Phasen, die vielfach hier beschriebene Strukturen haben, lassen Auswirkungen von Atomgröße und Elektronenstruktur erkennen. In der R-Phase Mo—Co—Cr sind zum Beispiel *KZ-12*-Plätze vorwiegend mit den *B*-Atomen Co belegt. Bei den nicht-ikosaedrischen Plätzen nimmt die Größe mit der Koordination zu, und der Größenbereich von *KZ-14* bis *KZ-16* wird am besten von Atomen aus zwei verschiedenen Perioden des Periodensystems erfüllt, in diesem Fall von Cr, das in derselben Periode wie Co steht, und von Mo, das eine Periode tiefer steht.

Abgesehen von den eher groben, hier dargelegten Verallgemeinerungen scheint es ziemlich schwierig zu sein, ins Detail gehende Erklärungen für die Zusammensetzungen dieser Phasen, für ihre Vorliebe für gewisse Strukturen und die physikalischen Eigenschaften der Phasen selbst zu finden, und es ist wahrscheinlich verfrüht, solche Versuche anzustellen. Um zu einem tieferen Verständnis zu gelangen, wird man weitere experimentelle Untersuchungen abwarten müssen, wie z. B. Messungen des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme, die Informationen über die Zustandsdichte an der *Fermi*-fläche liefern, und Beugungsexperimente mit polarisierten Neutronenstrahlen bei tiefen Tempera-

turen und andere magnetische Untersuchungen von *B*-Atomen in *KZ*-12-Positionen und Positionen mit höherer Koordination, auf welche sie durch stöchiometrische Faktoren gedrängt werden können.

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen wurden am Massachusetts Institute of Technology mit Unterstützung des Army Research Office (Durham) durchgeführt; die Untersuchungen über die Sigma-Phase mit Unterstützung des Office of Naval Research am California Institute of Technology.