

## Über Verbindungen vom Anti-LaF<sub>3</sub>-Strukturtyp

Von M. MANSMANN\*

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

(Eingegangen am 25. August 1965)

### Abstract

In contradiction to former investigations Cu<sub>3</sub>P and Cu<sub>3</sub>As are anti-isostructural with LaF<sub>3</sub> (space group  $P\bar{3}c1$ , 6 formula units in the unit cell). Phosphorus (arsenic) is surrounded by 11 copper atoms, Cu(1) has 4, Cu(2) and Cu(3) 3 phosphorus (arsenic) atoms as neighbours. It is very likely that  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>Sb, Li<sub>3</sub>As, Li<sub>3</sub>P, Na<sub>3</sub>Bi, Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>3</sub>As, Na<sub>3</sub>P, K<sub>3</sub>Bi, K<sub>3</sub>Sb, K<sub>3</sub>As also belong to the Cu<sub>3</sub>P type of structure. These compounds have been described earlier in the so-called Na<sub>3</sub>As type of structure (space group  $P6_3/mmc$ ) containing only two formula units in the unit cell.

### Auszug

Aus der Analyse von Röntgendiffraktometerdaten, die von Cu<sub>3</sub>P- und Cu<sub>3</sub>As-Pulverpräparaten erhalten wurden, ergab sich eine andere Anordnung der Kupferatome, als bisher angenommen wurde. Cu<sub>3</sub>P und Cu<sub>3</sub>As kristallisieren in Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  mit 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle antiisotyp zu LaF<sub>3</sub>. Phosphor bzw. Arsen ist von 11 Kupferatomen umgeben, Cu(1) hat 4, Cu(2) und Cu(3) haben je 3 Phosphor- bzw. Arsenatome als Nachbarn. Für die Verbindungen  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>Sb, Li<sub>3</sub>As, Li<sub>3</sub>P, Na<sub>3</sub>Bi, Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>3</sub>As, Na<sub>3</sub>P, K<sub>3</sub>Bi, K<sub>3</sub>Sb, K<sub>3</sub>As konnte die Cu<sub>3</sub>P-Struktur ebenfalls höchst wahrscheinlich gemacht werden. Bisher wurden diese Verbindungen einem eigenen, dem sog. Na<sub>3</sub>As-Strukturtyp (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ) mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle zugeordnet.

### Die Struktur von Cu<sub>3</sub>P und Cu<sub>3</sub>As

Neuere Untersuchungen haben gezeigt<sup>1,2</sup>, daß Lanthantrifluorid mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  kristallisiert. Die Symmetrie ist wesentlich niedriger als die der früher für LaF<sub>3</sub> angenommenen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit

\* Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, 415 Krefeld-Uerdingen.

<sup>1</sup> M. MANSMANN, Zur Kristallstruktur von Lanthantrifluorid. Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) 98–101.

<sup>2</sup> M. MANSMANN, Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid. Z. Kristallogr. **122** (1966) 375–398.

zwei Formeleinheiten pro Zelle<sup>3</sup>. Die 6 Lanthan- und 18 Fluorionen verteilen sich auf die folgenden Punktlagen der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ :

- 6 La in (*f*):  $x, 0, \frac{1}{4}$ ; usw. mit  $x = 0,6587$ .  
 12 F(1) in (*g*):  $x, y, z$ ; usw. mit  $x = 0,3758$ ;  $y = 0,0623$ ,  
 $z = 0,0813$ .  
 4 F(2) in (*d*):  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ ; usw. mit  $z = 0,1825$ .  
 2 F(3) in (*a*):  $0, 0, \frac{1}{4}$ ; usw.

Nach STEENBERG<sup>4</sup> besitzen die Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Cu}_3\text{As}$  eine dem  $\text{LaF}_3$  außerordentlich ähnliche Kristallstruktur. Beide Verbindungen kristallisieren ebenfalls in der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$ , wobei folgende Positionen besetzt sind:

- 6 P bzw. As in (*f*) mit  $x = 0,62$  für  $\text{Cu}_3\text{P}$  bzw.  $0,66$  für  $\text{Cu}_3\text{As}$ .  
 12 Cu(1) in (*g*) mit  $x = 0,38$ ,  $y = 0,07$ ,  $z = 0,08$  für  $\text{Cu}_3\text{P}$  bzw.  $x = 0,39$   
 $y = 0,07$ ,  $z = 0,08$  für  $\text{Cu}_3\text{As}$ .  
 4 Cu(2) in (*d*) mit  $x = 0,17$  für  $\text{Cu}_3\text{P}$ , bzw.  $0,15$  für  $\text{Cu}_3\text{As}$ .  
 2 Cu(3) in (*b*):  $0, 0, 0$ ; usw.

Die für  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Cu}_3\text{As}$  angegebenen Parameter wurden auf den gleichen Koordinatenursprung wie  $\text{LaF}_3$  umgerechnet ( $x, y, z \rightarrow x, y, \frac{1}{2} + z$ ). Einziger Unterschied der Gitter von  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Cu}_3\text{As}$  von der  $\text{LaF}_3$ -Struktur ist die abweichende Besetzung der Cu(3) in Position (*b*). Dadurch wären diese Cu-Atome oktaedrisch von sechs Phosphor- bzw. Arsenatomen umgeben, während die entsprechenden Fluorionen in  $\text{LaF}_3$  in der Ebene der Lanthanionen liegen und nur drei Metallionen zu Nachbarn haben. Die Überprüfung der  $\text{Cu}_3\text{P}$ -Struktur auf strenge Antiisotypie zu  $\text{LaF}_3$  [Besetzung der Punktlage (*a*) statt (*b*)] lag daher nahe. Außerdem sprachen folgende Gründe dafür: Einmal waren die Intensitätsdaten der Pulveraufnahmen von STEENBERG recht ungenau, zum anderen erhielt HARALDSEN<sup>5</sup> für  $\text{Cu}_3\text{P}$  in seiner Arbeit über die Phosphide des Kupfers davon abweichende Intensitäten, die von HASSEL<sup>6</sup> bestätigt wurden.

<sup>3</sup> K. SCHLYTER, On the crystal structure of fluorides of the tysonite or  $\text{LaF}_3$  type. Arkiv Kemi **5** (1952) 73–82.

<sup>4</sup> B. STEENBERG, The crystal structure of  $\text{Cu}_3\text{As}$  and  $\text{Cu}_3\text{P}$ . Arkiv Kemi **12 A**, Nr. 26 (1938) 1–15.

<sup>5</sup> H. HARALDSEN, Über die Phosphide des Kupfers. Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 337–354.

<sup>6</sup> O. HASSEL, zitiert bei H. HARALDSEN<sup>5</sup>.

### Experimentelle Angaben

In stöchiometrischen Verhältnissen wurden Kupfer und roter Phosphor, bzw. metallisches Arsen in evakuierten Quarzampullen zum Schmelzen gebracht; anschließend wurden die Proben 20 Stunden bei 900°C (Cu<sub>3</sub>P) bzw. 700°C (Cu<sub>3</sub>As) getempert. Die Verbindungen hatten silberglänzendes, metallisches Aussehen und waren hart, aber spröde. Eine Filmaufnahme von Cu<sub>3</sub>P zeigte Übereinstimmung mit den Intensitätsangaben von HARALDSEN.

Die Röntgenuntersuchungen wurden mit einem Zählrohrdiffraktometer „Kristalloflex IV“ der Firma Siemens durchgeführt. Zur Gitterkonstantenbestimmung diente CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda_{\bar{x}} = 1,54178 \text{ \AA}$ ) mit Si ( $a = 5,4310 \text{ \AA}$ ) als innerem Standard für Cu<sub>3</sub>As und CsCl ( $a = 4,1229 \text{ \AA}$ ) für Cu<sub>3</sub>P. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu  $a = 6,992 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,170 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c:a = 1,025$  für Cu<sub>3</sub>P und zu  $a = 7,143 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,324 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c:a = 1,025$  im Fall von Cu<sub>3</sub>As.

Die Intensitätsdaten wurden von feinst gepulverten und mehrfach gesiebten Präparaten durch Auswiegen der aus den Registrierdiagrammen ausgeschnittenen Reflexe erhalten. Die Intensitäten wurden wie üblich durch Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Um die Frage zu entscheiden, ob die Position (a) oder (b) in der Struktur von Cu<sub>3</sub>P besetzt ist, genügt es, die Intensitäten einiger ausgewählter Reflexe zu untersuchen. Nur solche Reflexe haben Aussagekraft, bei denen die Streubeiträge der beiden Kupferatome in der fraglichen Position verschieden sind. Die geometrischen Anteile der Streubeiträge dieser Atome lassen sich folgendermaßen schreiben:

$$F_{(a)} = \cos 2\pi l \cdot \frac{1}{4} + \cos 2\pi l \cdot \frac{3}{4}$$

$$F_{(b)} = 1 + \cos 2\pi l \cdot \frac{1}{2}.$$

Für  $l$  ungerade sind  $F_{(a)}$  und  $F_{(b)}$  Null. Für  $l$  gerade ergibt sich  $F_{(b)}$  immer zu  $+2$ , während für  $F_{(a)}$  unterschieden werden muß zwischen  $l = 2(\text{mod } 4)$  [nur durch 2 teilbar], für die  $F_{(a)} = -2$  wird, und  $l = 0(\text{mod } 4)$  [durch 4 teilbar], für die  $F_{(a)}$  den Wert  $+2$  annimmt.

Daraus folgt, daß zur Entscheidung nur Reflexe herangezogen werden können, deren dritter Index 2, 6, 10 usw. ist, da sich nur dann die Streubeiträge unterscheiden.

Die Reflexe  $112$ ,  $202 + 20\bar{2} + 210$ ,  $212 + 21\bar{2}$ ,  $302 + 30\bar{2} + 220$ ,  $222$ ,  $312 + 31\bar{2}$  wurden gemessen und ihre Intensitäten mit berechneten Intensitätswerten ( $I_c$ ) verschiedener Modelle verglichen.

Zur Berechnung wurden jeweils die Atomparameter der  $\text{LaF}_3$ -Struktur und die nur wenig davon abweichenden Steenbergschen Parameter herangezogen, einmal unter Verwendung von Position (a), zum anderen mit Position (b) für Cu(3). Als Temperaturfaktor wurde 0,5 gewählt, da dieser mittlere Erfahrungswert realistischere Ergebnisse erwarten ließ, als wenn überhaupt auf eine Temperaturkorrektur verzichtet worden wäre. In Tab. 1 sind die für  $\text{Cu}_3\text{P}$  beobachteten, korrigierten Intensitäten den berechneten Werten gegenübergestellt. Tab. 2 zeigt das gleiche für  $\text{Cu}_3\text{As}$ .

Tabellen 1 und 2  
Beobachtete, korrigierte Intensitäten  $I_o$  und aus verschiedenen Modellen berechnete Intensitäten  $I_c$

$$R' = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$$

Tabelle 1. $\text{Cu}_3\text{P}$						Tabelle 2. $\text{Cu}_3\text{As}$						
hkl	$I_o$	LaF <sub>3</sub> -Parameter 2 Cu(3)		I <sub>c</sub> Parameter von Steenberg 2 Cu(3)		hkl	$I_o$	LaF <sub>3</sub> -Parameter 2 Cu(3)		I <sub>c</sub> Parameter von Steenberg 2 Cu(3)		
		in (a) R' = 0,07	in (b) R' = 0,86	in (a) R' = 0,26	in (b) R' = 0,97			in (a) R' = 0,26	in (b) R' = 0,63	in (a) R' = 0,26	in (b) R' = 0,75	
112	23,5		23,0	2,9	19,0	1,6		3,2		0,0	1,1	0,4
202		7,5	23,3		6,0	21,0		2,0	6,8		2,5	7,6
20 $\bar{2}$	21,1	13,1	21,6	2,2	20,8	28,7	6,5	4,4	6,4	7,6	8,0	8,9
210		1,2		1,2	1,9	1,9	202		0,8		5,5	1,3
212		6,6	13,8	0,0	8,8	18,3	212	2,1	4,3	0,0	4,7	0,4
21 $\bar{2}$	13,8	7,2	29,8	29,8	9,5	34,2	21 $\bar{2}$	2,2	9,2	9,2	3,3	11,7
302		2,5	0,1		2,0	0,2	302	3,9	0,9		3,3	0,6
30 $\bar{2}$	4,5	1,1	3,6	0,7	0,5	3,0	30 $\bar{2}$	2,9	7,0	0,4	2,4	5,9
220		0,0	0,0		0,5	0,5	220	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
222	9,4		11,3	0,8		10,5	222	0	1,3	0,0		0,4
312		1,3		1,4	0,6	2,4	312	0,3	0,6	0,6	0,5	0,4
31 $\bar{2}$	0	0,0	1,3	7,8	0,0	6,7	31 $\bar{2}$	0,0	2,3	2,9	0,2	0,7

Beim Vergleich der Tabellen ergibt sich zweifelsfrei, daß die von STEENBERG gewählte Position (b) von den beiden Cu(3) im Gitter von  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Cu}_3\text{As}$  nicht eingenommen wird, sondern wie in  $\text{LaF}_3$  die Position (a) besetzt ist. Damit ist aber bewiesen, daß  $\text{Cu}_3\text{P}$  und  $\text{Cu}_3\text{As}$  in der Anti- $\text{LaF}_3$ -Struktur kristallisieren. Dieses Beispiel zeigt einmal mehr, daß stabile Ionenstrukturen durchaus auch als Strukturen von typisch intermetallischen Verbindungen auftreten können:  $\text{LaF}_3$  hat vorwiegend Ionencharakter, während die beiden Kupferverbindungen völlig metallische Eigenschaften aufweisen.

Durch die Besetzung der Position (a) verändern sich die Koordinationsverhältnisse in der Struktur. Nach STEENBERG war jedes Phosphor-(Arsen-)Atom von 12 Kupferatomen umgeben, die Cu(1) hatten vier, die Cu(2) drei, die Cu(3) sechs Phosphor- bzw. Arsennach-

barn. Tatsächlich ist die Koordinationszahl von Phosphor (Arsen) 11; Cu(1) hat 4 und Cu(2) und Cu(3) haben 3 Phosphor- bzw. Arsenatome als Nachbarn und sind damit viel gleichförmiger in ihrem Koordinationsverhalten als in dem Strukturvorschlag von STEENBERG.

Bei seinen tensimetrischen Analysen der Kupferphosphide stellte HARALDSEN<sup>5</sup> eine endliche Phasenbreite für Cu<sub>3</sub>P fest, das bis herab zur Zusammensetzung Cu<sub>2,64</sub>P die trigonale Struktur besitzt. HEYDING und DESPAULT<sup>7</sup> fanden für Cu<sub>3</sub>As einen Stabilitätsbereich bis herab zur Zusammensetzung Cu<sub>2,7</sub>As. Damit in ausgezeichneter Übereinstimmung steht die Beobachtung, daß die LaF<sub>3</sub>-Struktur durch Einbau von Anionenleerstellen auch in den Fällen stabilisiert werden kann, wo sonst eine andere Struktur auftreten würde<sup>2</sup>.

Warum die Strukturbestimmung von STEENBERG an Cu<sub>3</sub>P so viel richtiger als die früheren Bestimmungen an LaF<sub>3</sub> war, erklärt sich aus den unterschiedlichen Verhältnissen der Streuvermögen La:F und Cu:P (Ordnungszahl von La: 57, F: 9, Cu: 29, P: 15). Nur eine genaue Untersuchung gestattet die Bestimmung der Fluorlagen in LaF<sub>3</sub>, während im Beugungsbild von Cu<sub>3</sub>P die Kupferatome dominieren.

### Der Na<sub>3</sub>As-Strukturtyp

In diesem Zusammenhang sind einige Bemerkungen zum sog. Na<sub>3</sub>As-Typ angebracht. In diesem von BRAUER und ZINTL<sup>8</sup> 1937 untersuchten Strukturtyp kristallisieren die Verbindungen  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>Sb, Li<sub>3</sub>As, Li<sub>3</sub>P, Na<sub>3</sub>Bi, Na<sub>3</sub>Sb, Na<sub>3</sub>As, Na<sub>3</sub>P, K<sub>3</sub>Bi, K<sub>3</sub>Sb, K<sub>3</sub>As. Die Struktur wurde beschrieben als Antityp von LaF<sub>3</sub>, dem damals noch die falsche Raumgruppensymmetrie  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle zugrunde lag. Danach bilden im Na<sub>3</sub>As die Arsenatome eine hexagonale Kugelpackung, in deren Tetraederlücken zwei Natriumatome sitzen, während das dritte in die hexagonalen Ebenen des Arsens eingelagert ist. BRAUER und ZINTL nehmen für diese Verbindungen Ionenbindung M<sub>3</sub><sup>+</sup>X<sup>3-</sup> (M = Li, Na, K; X = P, As, Sb, Bi) an und berechnen unter Benützung der Goldschmidtschen Radien für die Alkaliionen die Radien der Anionen X<sup>3-</sup>. Daraus leiteten sie Radienquotienten von Kation zu Anion von 0,38 bis 0,59 für den Stabilitätsbereich der Na<sub>3</sub>As-Struktur ab.

<sup>7</sup> R. D. HEYDING and G. J. G. DESPAULT, The copper/arsenic system and the copper arsenide minerals. *Canad. J. Chem.* **38** (1960) 2477–2481.

<sup>8</sup> G. BRAUER und E. ZINTL, Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums. *Z. physik. Chem.* [Abt. B] **37** (1937) 323–352.

Die Annahme von Ionenbindung in diesen Verbindungen ist jedoch nicht gerechtfertigt. Die Autoren beschreiben die Substanzen, wenn sie bei der Darstellung als kompakte Reguli und nicht als feinteilige Pulver anfielen, als metallglänzende, spröde Verbindungen, was die Annahme von Metallbindung mit geringem heteropolarem Anteil in diesen Phasen viel wahrscheinlicher macht. Für diese Interpretation sprechen auch die kleinen Elektronegativitätsdifferenzen der in diesen Verbindungen vorhandenen Atome, die zwischen 1,2 für  $K_3As$  und  $Na_3P$  und 0,9 für  $Li_3Bi$  in Einheiten der Paulingschen Elektronegativitätsskala<sup>9</sup> liegen und etwa 10 bis 30% Ionencharakter entsprechen.

Zur Strukturbestimmung verwendeten BRAUER und ZINTL die Reflexintensitäten auf Pulverdiagrammen von  $Na_3As$ . Aber auch bei  $Na_3As$  besitzt Natrium (Ordnungszahl = 11) gegenüber Arsen (Ordnungszahl = 33) ein zu schwaches Streuvermögen, um aus Pulverdaten zuverlässige Angaben über eventuelle Abweichungen von der hohen Symmetrie zu ermitteln. Von den isotypen Verbindungen eignet sich für die Suche nach Reflexen einer tiefersymmetrischen Raumgruppe am besten  $Na_3P$  (Na: Ordnungszahl = 11, P: Ordnungszahl = 15). In der Tat beobachteten BRAUER und ZINTL beim  $Na_3P$  nicht indizierbare „Fremdlinien“, die auch durch erhöhte experimentelle Sorgfalt nicht verschwanden. In Tab. 3 ist jedoch bewiesen, daß sie mit der vergrößerten Gitterkonstanten  $a\sqrt{3}$  zu indizieren sind. Die Indizes beziehen sich nunmehr auf die Elementarzelle mit sechs Formeleinheiten. Danach ist nahegelegt, daß auch die Verbindungen vom  $Na_3As$ -Typ zum Anti- $LaF_3$ -( $Cu_3P$ -)Typ gehören.

Tabelle 3. Indizierung von drei „Fremdlinien“ in der Pulveraufnahme von  $Na_3P$   
Die Indizes beziehen sich auf eine Elementarzelle mit sechs Formeleinheiten

$hkl$	$\sin^2 \theta$ , gefunden	$\sin^2 \theta$ , berechnet
210	0,0723	0,0729
211	0,0815	0,0818
311	0,1456	0,1453

In Tab. 4 sind die bekanntgewordenen Vertreter mit Anti- $LaF_3$ -( $Cu_3P$ -)Struktur mit den richtigen Gitterkonstanten zusammengestellt. Um von den Indizes der kleinen Elementarzelle ( $hkl$ ) zur richtigen Indizierung ( $HKL$ ) zu kommen, gelten die Beziehungen:  $H = h-k$ ;  $K = h+2k$  und  $L = l$ .

<sup>9</sup> L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1960).

Tabelle 4. Verbindungen mit Anti-LaF<sub>3</sub>-(Cu<sub>3</sub>P-)Struktur

Verbindung	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i> : <i>a</i>	Herkunft der Werte
Cu <sub>3</sub> P	6,992 ± 0,005 Å	7,170 ± 0,005 Å	1,025	} eigene Bestimmung
Cu <sub>3</sub> As	7,143 ± 0,003	7,324 ± 0,003	1,025	
α-Li <sub>3</sub> Sb	8,142	8,309	1,021	} BRAUER und ZINTL <sup>8</sup>
Li <sub>3</sub> As	7,600	7,810	1,028	
Li <sub>3</sub> P	7,385	7,579	1,026	
Na <sub>3</sub> Bi	9,436	9,655	1,023	
Na <sub>3</sub> Sb	9,275	9,496	1,024	
Na <sub>3</sub> As	8,813	8,982	1,019	
Na <sub>3</sub> P	8,626	8,797	1,020	
K <sub>3</sub> Bi	10,701	10,933	1,022	
K <sub>3</sub> Sb	10,436	10,693	1,025	
K <sub>3</sub> As	10,015	10,222	1,021	
Mg <sub>3</sub> Hg	8,432	8,656	1,027	BRAUER, NOWOTNY und RUDOLPH <sup>10</sup>
Mg <sub>3</sub> Au	8,04	8,46	1,052	SCHUBERT und ANDERKO <sup>11</sup>
Mg <sub>3</sub> Pd	7,990	8,410	1,053	FERRO <sup>12</sup>
Mg <sub>3</sub> Pt	7,928	8,322	1,050	FERRO und RAMBALDI <sup>13</sup>
Mg <sub>3</sub> Ir	7,879	8,229	1,044	FERRO, RAMBALDI und CAPELLI <sup>14</sup>

Verbindungen mit Mg<sub>3</sub>Hg-Struktur

In Tab. 4 ist noch eine Reihe von intermetallischen Verbindungen aus einem Edelmetall und Magnesium aufgenommen. Als erste derartige Verbindung wurde Mg<sub>3</sub>Hg von BRAUER, NOWOTNY und RUDOLPH<sup>10</sup> untersucht und als Vertreter des Na<sub>3</sub>As-Typs erkannt. Bei allen diesen Verbindungen gilt das über Na<sub>3</sub>As gesagte in noch stärkerem Maß. Die hexagonal dicht gepackten Edelmetallatome (Ordnungszahl von Pd = 46, von Ir — Hg = 77 bis 80) bestimmen das Be-

<sup>10</sup> G. BRAUER, H. NOWOTNY und R. RUDOLPH, Röntgenuntersuchungen im System Magnesium-Quecksilber. *Z. Metallk.* **38** (1947) 81—84.

<sup>11</sup> K. SCHUBERT und K. ANDERKO, Kristallstruktur von NiMg<sub>2</sub>, CuMg<sub>2</sub> und AuMg<sub>3</sub>. *Z. Metallk.* **42** (1951) 321—325.

<sup>12</sup> R. FERRO, Alloys of noble metals with the more electropositive elements. II. Micrographic and roentgenographic examination of the magnesium-palladium alloys. *J. Less-Common Metals* **1** (1959) 424—438.

<sup>13</sup> R. FERRO and G. RAMBALDI, Alloys of noble metals with the more electropositive elements. III. Micrographic and x-ray examination of some magnesium-platinum alloys. *J. Less-Common Metals* **2** (1960) 383—391.

<sup>14</sup> R. FERRO, G. RAMBALDI and R. CAPELLI, Micrographic and x-ray examination of some Mg—Ir alloys. *J. Less-Common Metals* **4** (1962) 16—23.

gungsbild, und die zur Strukturuntersuchung angewandten Methoden waren nicht geeignet, feinere Details der Magnesiumanordnung (Ordnungszahl von Mg = 12) zu entdecken. Es ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß die bisherige röntgenographische Untersuchung dieser Edelmetallverbindungen ihrer Deutung als Vertreter des Anti-LaF<sub>3</sub>-Typs mit sechs Formeleinheiten in einer trigonalen Zelle nicht entgegenstehen. Es scheint tatsächlich weit wahrscheinlicher, daß sie in dem offensichtlich weit verbreiteten LaF<sub>3</sub>-Gitter kristallisieren, als daß sie einen eigenen Gittertyp mit der hochsymmetrischen Besetzung der kleinen Elementarzelle, die sich bisher nirgendwo nachweisen ließ, aufweisen.

Zur Vereinheitlichung der Beschreibung wird vorgeschlagen, den Anti-LaF<sub>3</sub>-Typ als Cu<sub>3</sub>P-Typ zu bezeichnen, da an dieser Verbindung STEENBERG seine Strukturbestimmung durchführte, die bis auf die Lage der Cu(3) das richtige Ergebnis lieferte. Auch die Edelmetallverbindungen mit Magnesium sollten als Vertreter des Anti-LaF<sub>3</sub>-(Cu<sub>3</sub>P-)Typs beschrieben werden, da die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Magnesium und Edelmetall ebenso groß sind wie zwischen den Alkalimetallen und den Elementen der fünften Hauptgruppe.

Auf eine Analogie zum breiten Auftreten der LaF<sub>3</sub>-Struktur von Ionenverbindungen bis zu intermetallischen Verbindungen soll noch hingewiesen werden: Auch die YF<sub>3</sub>-Struktur<sup>15</sup> tritt sowohl bei Ionenkristallen wie auch bei typisch intermetallischen Phasen auf. ZALKIN und TEMPLETON<sup>15</sup> wiesen auf die enge Beziehung dieser Struktur zu der von Zementit, Fe<sub>3</sub>C, hin. LAVES<sup>16</sup> erkannte die Übereinstimmung der Fe<sub>3</sub>C-Struktur mit dem Al<sub>3</sub>Ni-Typ.

Herrn Prof. Dr. H. JAGODZINSKI danke ich sehr herzlich für die Überlassung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit und für die anregenden Diskussionen.

---

<sup>15</sup> A. ZALKIN and D. H. TEMPLETON, The crystal structures of YF<sub>3</sub> and related compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* **75** (1953) 2453–2458.

<sup>16</sup> F. LAVES in C. J. SMITHELLS: *Metals Reference Book*, Vol. I (1955).