Li_3Al_2 , eine neue Phase im System Li/Al **Li_3Al_2 , a New Phase in the System Li/Al**

KARL-FRIEDRICH TEBBE, HANS GEORG V. SCHNERING, BARBARA RÜTER
und GISELA RABENECK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **28b**, 600–605 [1973]; eingegangen am 2. Juli 1973)

Li_3Al_2 , intermetallic compound, crystal structure, Zintl-phase

Besides ' Li_2Al ' which was recently shown to be the phase Li_9Al_4 there exists the phase Li_3Al_2 characterized by preparation and X-ray diffraction methods. It crystallizes with a rhomboedric unit cell, $R\bar{3}m$, $a = 4.508 \text{ \AA}$, $c = 14.26 \text{ \AA}$ and $z = 3$ formula units (hexagonal setting). The structure can be looked at as a variant of the body centred cubic packing with Al-atom layers of puckered six membered rings. The structural relation of the phases LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 , Li is discussed.

Im Zustandsdiagramm Li/Al (Abb. 1) wird die Phase Li_2Al als peritektisch schmelzende Verbindung beschrieben, die noch nicht näher charakterisiert war¹. Uns schien interessant, ob diese Verbindung nach einem für intermetallische Phasen typischen Strukturprinzip aufgebaut ist, oder ob sich neben Li^+ Polyanionen aus Al^{2-} mit einem den Elementen der 5. Gruppe zukommenden Bauprinzip erkennen lassen.

Gleichzeitig wurde dieses Problem auch von D. A. HANSEN und J. F. SMITH aufgegriffen. Es gelang

Sonderdruckanforderungen an Dr. KARL-FRIEDRICH TEBBE, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9.

ihnen, die Phase Li_9Al_4 zu isolieren und strukturell aufzuklären² und zu zeigen, daß dies die früher als Li_2Al angesprochene Verbindung ist. Wir konnten unter vergleichbaren Bedingungen Li_3Al_2 erhalten, über dessen Darstellung und Struktur sowie über dessen Verwandtschaft mit LiAl und Li_9Al_4 im folgenden berichtet wird.

Systematische Untersuchungen im Li-reichen Teil des Systems Li/Al

Bei der geplanten Darstellung der nach den Ergebnissen der thermischen Analyse³ existierenden peritektischen Phase ' Li_2Al ' wurden Li und Al^4 im stöchiometrischen Verhältnis bei 590°C aufgeschmolzen, dann bei 500°C 150 h lang getempert.

Abb. 1. Zustandsdiagramm Lithium-Aluminium¹.

Anschließend wurde die Probe 220 h bei 390 °C und 90 h bei 260 °C gehalten, bevor auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

Das in seiner Zusammensetzung (Analyse) unver-

änderte Produkt war metallisch grau. Es ließ sich ein kristallines Bruchstück isolieren, das sich nach einer Kristallstrukturbestimmung als die bisher unbekannte Phase Li_3Al_2 erwies. Da Bruttoanalyse und auch Dichtemessung diesem Ergebnis widersprachen, wurde das System Li/Al auf der Li-reichen Seite systematisch untersucht. Es wurden zehn verschiedene Mischungen mit $50 \leq \text{Atom}\% \text{ Li} \leq 95$ geprüft, die den Bereich zwischen LiAl und Li gleichmäßig überdecken. Ansätze von ungefähr 2 g werden im Fe- oder Ni-Tiegel unter Ar-Schutzgas aufgeheizt und 3 h etwas unter der vom Zustandsdiagramm geforderten Erstarrungstemperatur getempert. Dann wird schnell abgekühlt und unter strömendem Schutzgas ausgebohrt. Zum Teil werden die Proben wieder über ihren Schmelzpunkt aufgeheizt und dann sehr langsam abgekühlt ($t = 10 \text{ h} \triangleq \Delta T = 100^\circ \text{C}$). Das Produkt wird erneut ausgebohrt und röntgenographisch untersucht. Die Proben mit den höchsten Li-Gehalten sind weich und zäh, so daß sich die Vorbereitung der Pulveraufnahmen schwierig gestaltet. Dazu werden in der Dry-Box kleine Späne von der Probe abgeschabt und mit einem Glasfaden in das Markröhrchen gepreßt. Zur analytischen Kontrolle wurden die Legierungen vorsichtig in verdünnter Salzsäure gelöst und das Al als Oxinat bestimmt. In

Abb. 2. Strichdiagramme nach Pulverdaten (Debye-Scherrer) für die im System Li-Al bekannten Verbindungen und für die in dieser Arbeit dargestellten Präparate.

Nr.	At% Li	Einwaage	Versuchsführung	Deutung des Debyeogramms
1	50,1	0,517 g Li 2,004 g Al	20 h bis 600 °C 4 h bei 600 °C 10 h bis 500 °C	LiAl
2	55,1	0,598 g Li 1,895 g Al	3,5 h bei 600 °C	LiAl und wenige schwache Fremdlinien
3	55,2	0,552 g Li 1,746 g Al	15 h 600 °C 9 h 500 °C 15 h 400 °C	ähnlich Li_9Al_4 Linienverschiebungen Linienaufspaltung
4	60,0	0,676 g Li 1,752 g Al	10 h 600 °C	Li_3Al_2
5	60,2	0,869 g Li 2,235 g Al	15 h 600 °C 9 h 500 °C 15 h 400 °C	Li_3Al_2 und Li_9Al_4
6	65,2	0,852 g Li 1,771 g Al	3 h 500 °C	ähnlich Li_3Al_2 , Li_9Al_4 andere Lage der Linien
7	65,2	1,189 g Li 2,470 g Al	15 h 550 °C 9 h 400 °C 15 h 360 °C	ähnlich Li_9Al_4 , aber neues Diagramm
8	70,0	0,606 g Li 1,010 g Al	4 h 450 °C	Li_9Al_4
9	70,0	0,968 g Li 1,613 g Al	15 h 450 °C 9 h 350 °C	ähnlich Li_3Al_2 , anderes Intensitätsprofil
10	75,0	1,033 g Li 1,342 g Al	3 h 500 °C	Li_9Al_4 schwache Fremdlinien
11	75,0	1,040 g Li 1,350 g Al	15 h 500 °C 9 h 400 °C 2 h 600 °C	Li_9Al_4 und Li
12	80,2	0,828 g Li 0,795 g Al	0,5 h 670 °C 2 h 480 °C	ähnlich Li_9Al_4 , Linienverschiebungen, Fremdlinien
13	90,1	1,095 g Li 0,470 g Al	12 h 350 °C abgekühlt 2 h 700 °C	Li_9Al_4 und Li

keinem Fall war eine merkliche Abweichung von der vorgegebenen Stöchiometrie zu finden.

Die röntgenographischen Untersuchungen mit Pulveraufnahmen zeigen (Abb. 2), daß in der Nähe der Zusammensetzung ' Li_3Al ' die Verbindungen Li_3Al_2 und Li_9Al_4 fast immer nebeneinander entstehen. Die Erkennung der einzelnen Verbindungen ist wegen der Ähnlichkeit der Röntgendiagramme schwierig, wie auch die berechneten Röntgendiagramme zeigen (Abb. 2). Ob sich noch weitere Phasen mit ähnlichem Bauprinzip in den Diagrammen verbergen, kann auf Grund der durchgeführten Messungen nicht eindeutig entschieden werden. Es gibt dafür allerdings Anzeichen wegen einiger nach Lage und Intensität veränderter Reflexe. Für eine Phasenbreite der bisher aufgeklärten Verbindungen Li_3Al_2 und Li_9Al_4 gibt es keinen Anhaltspunkt. Hier sollten neue sorgfältige thermische Analysen und Pulveraufnahmen nach der Guinier-Methode weiterführen. Im allgemeinen ist festzustellen, daß die Phasen LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 entsprechend der Einwaage der Ausgangskomponenten herstellbar sind (Abb. 2). Im einzelnen entsteht beim schnellen Aufheizen und Abkühlen z.T. unter Auftrennung in mehrere Schichten bevorzugt das Li_9Al_4 , während beim langsamen Tempern auch bei höherem Li-Gehalt Li_3Al_2 zurückbleibt, wahrscheinlich durch Verdampfen des Li-Überschusses. Eine analytische Kontrolle wurde hier nicht durchgeführt. Einige Röntgendiagramme sind den Diagrammen des Li_3Al_2 oder Li_9Al_4 sehr ähnlich, lassen sich aber nicht durch ein Gemisch der Phasen Al , LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 , Li erklären. Hier kann man weitere Phasen mit analogem Bauprinzip vermuten, die keine Gleichgewichtsphasen im System Li/Al zu sein brauchen.

Darstellung und Eigenschaften von Li_3Al_2

In Übereinstimmung mit den im vorhergehenden Abschnitt aufgeführten Ergebnissen läßt sich die Phase Li_3Al_2 durch langsames Abkühlen eines stöchiometrischen Ansatzes gewinnen. Zur Darstellung werden z. B. 0,676 g Li und 1,752 g Al in einem Eisentiegel⁵ unter Argon schnell auf 600 °C erhitzt, bis alles aufgeschmolzen ist. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgt stufenweise wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

Die feste Phase ist metallisch grau, sehr hart und spröde. Sie reagiert mit Wasser unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Mit Methanol ist die Reaktion weniger heftig. Die analytische Bestimmung des Al entspricht der Einwaage und folglich der angenommenen Formel (gemessen 72,4%, stöchiometrisch berechnet 72,2%). Die pyknometrische Dichte beträgt in Übereinstimmung mit der röntgenographischen 1,48 g cm^{-3} . Die Pulveraufnahme (Debyeogramm) läßt sich ohne Fremdlinien hexagonal-rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten $a = 4,508 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 14,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$ indizieren (Abb. 2). Die Re-

flexintensitäten sind mit der Kristallstruktur erklärbar.

Strukturbestimmung an Li_3Al_2

Li_3Al_2 kristallisiert trigonal-rhomboedrisch. Die Gitterkonstanten wurden aus Debyeogrammen bestimmt (Straumanis-Anordnung, Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate über $\sin^2\theta$). Zur Sammlung der Strukturfaktoren wurde ein Bruchstück von ungefähr 0,1 mm Durchmesser verwendet. Die Daten entstammen integrierten Präzessionsaufnahmen (Reflexe $h0l$ in hexagonaler Aufstellung; abgestufte Belichtungszeiten; MoK α -Strahlung). Die Korrektur und weitere rechnerische Auswertung erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, mit eigenen Programmen⁶ auf der Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig.

Die Struktur wurde aus der Pattersonsynthese gelöst, wobei schon die Verteilung der Intensitäten I_0 die prinzipielle Atomanordnung erkennen läßt. Die Rechnungen zeigten sehr bald, daß in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ nur 3 Positionen besetzt sind und zwar 3(a) und 6(c) mit $z \approx 0,4$ von leicht streuenden sowie 6(c) mit $z \approx 0,8$ von stark streuenden Atomen. Da hiermit die Zusammensetzung Li_3Al_2 festgelegt war, diese aber mit dem stöchiometrischen Ansatz wie auch dem Zustandsdiagramm nicht verträglich schien, wurde bei der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung der Strukturfaktoren eine eingehende Untersuchung der Besetzungsdichten durchgeführt, zumal die isotropen Temperaturfaktoren von Li(1) und Li(2) (Tab. I) stark unterschiedlich berechnet werden. Ferner wurden gemischte Atomformfaktoren $f = x \cdot f_{\text{Al}} + (1-x) \cdot f_{\text{Li}}$ definiert und die Größen x als zusätzliche Parameter mit ORXFLS3⁸ verfeinert. Hierbei zeigte sich trotz der relativ geringen Reflexzahl und der Korrelation zwischen Temperaturfaktor und Besetzungsdichte: 1. Die Atompositionen sind praktisch unabhängig von der Variation der Besetzung und eindeutig Li bzw. Al zuzuordnen; 2. die beste Übereinstimmung liegt auch bei partieller Fehlbesetzung in der Nähe der Zusammensetzung Li_3Al_2 und nicht bei Li_2Al . Diese Aussage wird zusätzlich durch die abschließende Elektronen-

Tab. I. Atomparameter (Standardabweichungen).

Atom	Lage	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
Li(1)	(3a)	0	0	0	1,39(61)
Li(2)	(6c)	0	0	0,4015(10)	0,36(31)
Al	(6c)	0	0	0,8036(3)	1,66(6)

Anisotrope Temperaturfaktoren für Al: $\beta_{11} = 0,0234$ (19); $\beta_{33} = 0,0024$ (2). (Die Temperaturfaktoren sind über $T = \exp(-B \cdot \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2})$ und wegen der Daten ($h0l$) und der Punktlagen 3a und 6c in $R\bar{3}m$ über $T = \exp(-(\beta_{11} \cdot h^2 + \beta_{33} \cdot l^2))$ definiert.)

dichte und Differenzelektronendichte gestützt. In der F-Synthese liegen die Atome an den richtigen Plätzen und in richtiger Abstufung, es gibt keine ausgedehnten negativen Bereiche oder zusätzliche Peaks. Die Schwankungen der ΔF -Synthese sind $\Delta \rho \approx 0,2 \cdot \rho(\text{Li})$. Die Verfeinerung erfolgte durch Minimalisierung der Funktion $\sum w \cdot (F_o - |F_c|)^2$ mit dem Gewicht $w = 1$ für alle Reflexe. Bei allen Rechnungen werden die Atomformfaktoren der Elemente benutzt⁷.

Ergebnis

Li₃Al₂ kristallisiert trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den (hexagonalen) Gitterkonstanten $a = 4,508(3)$ Å und $c = 14,259(12)$ Å und den in Tab. I angegebenen Parametern. Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren findet sich in Tab. II. Der R -Wert (definiert als $R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|}$) beträgt mit anisotropen Temperaturfaktoren für Al und den Besetzungszahlen entsprechend der Formel Li₃Al₂ $R = 0,065$ ($|F_o| \neq 0$) bzw. $R' = 0,084$ (46 bzw. 55 Reflexe).

Tab. II. Strukturfaktoren ($\times 100$).

h	k	l	$ F_o $	F_c	h	k	l	$ F_c $	F_o
5	0	1	0	99	0	0	12	409	-394
5	0	4	0	44	0	0	15	832	865
5	0	7	218	-208	0	0	18	375	-347
4	0	2	398	-469	-1	0	1	581	550
4	0	5	877	937	-1	0	4	256	289
4	0	8	428	-439	-1	0	7	803	-758
4	0	11	148	173	-1	0	10	1419	1445
3	0	0	1545	1502	-1	0	13	673	-629
3	0	3	739	-750	-1	0	16	272	251
3	0	6	304	320	-2	0	2	990	-935
3	0	9	0	16	-2	0	5	1956	1762
3	0	12	277	-242	-2	0	8	892	-827
3	0	15	540	566	-2	0	11	349	351
2	0	1	416	398	-2	0	14	0	-60
2	0	4	177	216	-3	0	3	846	-750
2	0	7	610	-625	-3	0	6	304	320
2	0	10	1104	1230	-3	0	9	0	16
2	0	13	444	-538	-3	0	12	226	-242
2	0	16	213	211	-3	0	15	591	566
1	0	2	1271	-1241	-4	0	1	195	176
1	0	5	2397	2155	-4	0	4	0	88
1	0	8	888	-988	-4	0	7	326	-326
1	0	11	430	422	-4	0	10	687	684
1	0	14	0	-64	-4	0	13	411	-299
1	0	17	0	-132	-5	0	2	305	-297
0	0	3	1480	-1515	-5	0	5	639	615
0	0	6	591	604	-5	0	8	292	-284
0	0	9	0	57					

Diskussion

Trägt man die aus der Elementarzelle errechneten und auf ein Atom bezogenen Volumina der im Sy-

stem Li/Al bekannten Phasen gegen die Zusammensetzung auf, wie dies für die meisten Systeme aus Alkalimetallen und Metallen der 3. Hauptgruppe von THÜMMEL und KLEMM⁸ diskutiert worden ist, so beobachtet man, daß die Werte für die drei Verbindungen nahezu auf einer Geraden liegen (Abb. 3). Die Volumina entsprechen dabei mehr den für intermetallische Phasen geltenden Volumeninkrementen nach BILTZ⁹ (strichpunktierte Linie) als den Mittelwerten der Atomvolumina (gestrichelte Linie), wenn auch ihre Abhängigkeit vom Verhältnis Li/Al die Abhängigkeit der Atomvolumina nachbildet (Abb. 3).

Volumenmäßig sind also alle Verbindungen gleich günstig. Das läßt sich auf Grund der strukturellen Zusammenhänge verstehen. Die interatomaren Abstände (Tab. III, errechnet mit ORFFE3⁶) zeigen, daß jedes Atom acht nähere und sechs weitere Nachbarn besitzt. Die näheren Abstände liegen im Bereich von 2,73 Å bis 2,81 Å; nur einmal tritt $d(\text{Li-Al}) = 2,924$ Å auf. Die weiteren Abstände betragen 3,18 Å bis 3,26 Å. Diese Werte entsprechen den für LiAl gefundenen Abständen von 2,76 Å (8 x) und 3,19 Å (6 x). Sehr deutlich ist zu erkennen, daß die Abstände $d(\text{Li-Li})$ größer sind als die Abstände $d(\text{Al-Al})$, was den metallischen Radien $r(\text{Li}) = 1,55$ Å und $r(\text{Al}) = 1,43$ Å der beiden Elemente entspricht. Die mittleren, nach der Häufigkeit bewerteten Abstände betragen $d(\text{Li-Li}) =$

Abb. 3. Mittlere Atomvolumina Li-Al; ——— Verbindungslinie der Meßpunkte; ----- additive Atomvolumina; - · - - additive Rauminkremente⁹; xxxxxx berechnete mittlere Atomvolumina aus $d_{R\bar{3}0}$.

Tab. III: Interatomare Abstände [$\text{\AA}$], (Standardabweichungen).

Atom 1	Atom 2	Abstand	Häufigkeit	Atom 1	Atom 2	Abstand	Häufigkeit
Li(1)	Li(2)	2,778(5)	6	Al	Li(1)	2,801(5)	1
	Al	2,801(5)	2		Li(2)	2,781(6)	3
	Al	3,253(3)	6		Li(2)	2,924(13)	1
Li(2)	Li(1)	2,778(5)	3		Al	2,738(3)	3
	Li(2)	2,809(29)	1		Li(1)	3,253(3)	3
	Al	2,781(6)	3		Li(2)	3,181(8)	3
	Al	2,924(13)	1				
	Li(2)	3,249(18)	3				
	Al	3,181(8)	3				

2,786 $\text{\AA}$ und $d(\text{Al-Al}) = 2,738 \text{ \AA}$. Dagegen liegt der mittlere Abstand $d(\text{Li-Al}) = 2,814 \text{ \AA}$ nicht zwischen beiden Werten, auch nicht, wenn die nächst weitere Umgebung nach Reduktion um $\sqrt{3}/2$ an die nähere angepaßt ist.

Das Verhältnis der mittleren Abstände eines Atoms zu seiner näheren und weiteren Umgebung beträgt $0,865 \approx \sqrt{3}/2$.

Demgemäß ist die Struktur als Variante der kubisch-innenzentrierten Anordnung aufzufassen.

Abb. 4. Koordinationswürfel in Li_3Al_2 längs $[001]$.

Wegen der stöchiometrischen Zusammensetzung kann der einzelne Koordinationswürfel nicht mit der Elementarzelle identisch sein. Erst nach fünf-facher Packung dieser Pseudozelle kommt es zur Wiederholung des Elementarbereichs (Abb. 4).

Dadurch erklärt sich auch die in der Drehkristallaufnahme nach c angedeutete Pseudozelle von $1/5$ der Elementarzelle.

Die Kristallstruktur des Li_3Al_2 ist weiterhin gekennzeichnet durch parallele Schichten von Al-Atomen, die aus zweidimensional unendlich verknüpften, gewellten Sechsringen aufgebaut sind (Abb. 5). Der Zwischenraum zwischen je zwei Schichten wird durch Li-Atome aufgefüllt. Das bei LiAl dreidimensionale Netzwerk aus Al-Atomen (Al- als Si-Analogon) wird auf dem Wege zum Li infolge der größeren Verdünnung des Al oder des größeren Angebots an Elektronen durch das Li zunächst im Li_3Al_2 zu zweidimensionalen Al-Einheiten und schließlich beim Li_9Al_4 zu eindimensionalen, zick-zack-förmigen Al-Ketten abgebaut², wobei das innenzentrierte Grundmuster des LiAl oder Li erhalten bleibt.

Abb. 5. Stereopaar der Struktur (gezeichnet mit ORTEP II⁶); große Kreise: Al; kleine Kreise: Li; starke Linien: Al-Al-Kontakte; schwache Linien: Abgrenzung der hexagonalen Elementarzellen.

Der Vergleich der Koordinationspolyeder (Abb. 6) in den Strukturen von LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 und Li zeigt, daß die im LiAl auftretenden Koordinationswürfel b und f z.T. erhalten bleiben, z.T. aber durch Li-reichere Varianten ersetzt werden. Im Li_3Al_2 ist das Atom $\text{Li}(2)$ in erster Koordinationssphäre wie das Li-Atom im LiAl umgeben, während $\text{Li}(1)$ außer weiteren 6 $\text{Li}(2)$ Atomen zwei gegenüberliegende Al-Nachbarn besitzt. Das Al-Atom besitzt neben dem Li-Tetraeder drei pyramidische Al-Nachbarn nach Art des LiAl , wobei aber der vierte, den Tetraeder vervollständigende Al-Nachbar durch $\text{Li}(2)$ ersetzt ist. Dieses Strukturelement hat die oben diskutierte gewellte zweidimensional-unendliche Al-Schicht zur Folge. Beim Li_9Al_4 treten

weitere Koordinationswürfel auf, die durch zwei *cis*-verknüpfte Al-Atome zu beschreiben sind (e und i in Abb. 6) und die die gewellten eindimensional-unendlichen Al-Ketten bedingen. Ferner gibt es zwei Typen d und h, die eine Störung des Bauprinzips aus innenzentrierten Würfeln bedeuten derart, daß Atome der zweiten Koordinationssphäre nahe an das zentrale Atom rücken. Im ganzen ist aber auch hier trotz der durch Raumgruppe und Besetzung bedingten größeren Freiheiten der Struktur das grundsätzliche Bauprinzip gut erfüllt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre großzügige Unterstützung.

Abb. 6. Koordinationspolyeder in LiAl , Li_3Al_2 , Li_9Al_4 , Li ; große Kreise: Al; kleine Kreise: Li.

Zusatz bei der Korrektur:

Die hier charakterisierte Verbindung Li_3Al_2 ist in der kürzlich erschienenen Übersicht von H. SCHÄFER¹⁰ irrtümlich als Li_2Al_3 genannt. Im gleichen Zusammen-

hang ist ein „ Li_3Al “ erwähnt, welches richtig LiAl_3 heißt¹¹ und nicht zu dem von uns untersuchten Li-reichen Teil des Systems Li/Al gehört.

¹ M. HANSEN, K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys p. 104, McGraw-Hill Book Company, New York 1958.

² D. A. HANSEN u. J. F. SMITH, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 24**, 913 [1968].

³ G. GRUBE, L. MOHR u. W. BREUNING, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **41**, 880 [1935].

⁴ Die Metalle stammen von der Pure Elements Division, Koch Light Laboratories Limited, Colnbrook, Bucks., England.

⁵ Als Tiegelmateriale wurde kohlenstoffarmes Eisen verwendet. Auch die Li-reichen Legierungen nehmen dabei weniger als 0,5% Fe auf.

⁶ P. BLECKMANN, K. G. HÄUSLER, R. MATTES, B. NEUKÄTER, H. G. v. SCHNERING u. K.-F. TEBBE, Rechenprogramme für die IBM 360/50 der Universität Münster, unveröffentlicht; W. BUSING,

ORXFLS3, Kristallographisches Strukturfaktor-LSQ-Programm [1971]; W. BUSING, ORFFE3, Kristallographisches Funktions- und Fehler-Programm [1971]; C. K. JOHNSON, ORTEPII, Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen [1971]. Wir danken den Autoren für die großzügige Überlassung der Programmtexte.

⁷ H. P. HANSON, F. HERMAN, J. D. LEA u. S. SKILLMAN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 [1964].

⁸ R. THÜMMEL u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **376**, 44 [1970].

⁹ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 241, Leipzig 1934.

¹⁰ H. SCHÄFER, B. EISENMANN u. W. MÜLLER, Angew. Chem. **85**, 742 [1973].

¹¹ T. YOSHIYAMA, K. HASEBE u. M. MANNAMI, J. phys. Soc. [Japan] **25**, 908 [1968].