

# Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal—Silizium.

Von

H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien  
und der Versuchsanstalt der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol.

(Eingelangt am 27. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Bei der röntgenographischen Untersuchung des Systems  
Tantal—Silizium werden nachstehende intermediäre Kristall-  
arten gefunden:

$Ta_{4,5} \pm 0,5Si$  kristallisiert mit den Gitterkonstanten:  
 $a = 6,09_3$ ;  $c = 4,90, k X \cdot E$  und  $c/a = 0,806$  im  $D 0_{19}$ -Typ.

$Ta_2Si$  ist mit der C 16-Struktur isotyp.  $a = 6,14_5$ ;  
 $c = 5,02, k X \cdot E$  und  $c/a = 0,818$ .

$Ta_5Si_3$  hat  $D 8_8$ -Struktur mit den Gitterkonstanten:  
 $a = 7,45_9$ ;  $c = 5,21_5, k X \cdot E$  und  $c/a = 0,699$ . Diese Phase  
ist vermutlich dimorph. Die Hochtemperaturstruktur wurde  
noch nicht aufgeklärt.

Die Struktur von  $TaSi_2$  kann bestätigt werden. Tantal  
löst unter Gitteraufweitung weniger als 0,2% Si bei  $1800^\circ C$ .

Silizium vermag kein Tantal in fester Lösung aufzunehmen.

Die Tantalasilizide zeigen wie die Silizide des Molybdäns<sup>1</sup> und  
Wolframs<sup>2</sup> einige sehr bemerkenswerte physikalische und technische  
Eigenschaften. Ihre Schmelzpunkte liegen durchwegs über  $2000^\circ C$ ;  
damit geht eine verhältnismäßig hohe Härte einher. Besonders auf-  
fallend ist ferner die Beständigkeit gegenüber Zunderangriff bei hohen  
Temperaturen.

Eine Aufklärung des Systems Tantal—Silizium bezüglich Aufbau  
und Struktur war daher erwünscht. So haben *L. Brewer*, *A. W. Searcy*,  
*D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*<sup>3</sup> Untersuchungen an Tantal—Silizium-

<sup>1</sup> *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, *Z. Metallkunde* **43**, 101 (1952).

<sup>2</sup> *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *E. Gallistl*, *Z. Metallkunde* **43**, 284 (1952).

<sup>3</sup> *L. Brewer*, *A. W. Searcy*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **33**, 291 (1950).

Proben angestellt, die unter Argon im Hochfrequenzofen gesintert waren. Sie fanden dabei folgende intermediäre Phasen:  $TaSi_{0,2}$ ,  $TaSi_{0,4}$ ,  $TaSi_{0,6}$  sowie das bereits länger bekannte Disilizid  $TaSi_2$ , dessen Struktur von *H. J. Wallbaum*<sup>4</sup> ermittelt wurde. Zwischen diesen Silizidphasen wird jeweils das Bestehen von Eutektika vermutet.

#### Die Herstellung der Tantal—Silizium-Proben.

Als Ausgangsmaterial dienten reines Tantal (Fansteel Metallurgical Corp., Chicago) in Form von Blechen und Siliziumpulver mit etwa 99% Si (Rest Fe). Die Tantalbleche wurden bei 1000 bis 1050° C unter Wasserstoff (30 bis 45 Min.) gegläht, wobei sie versprödeten und sodann in der üblichen Weise leicht gepulvert werden konnten. Nach Siebung der Pulver auf eine Korngröße unter 0,06 mm wurden die Ansätze mit Trichloräthylen in Hartmetall-Kugelmöhlen gründlich vermahlen (3 bis 4 Stdn.) und bei 120° getrocknet. Die Mischungen wurden durch Drucksintern zur Reaktion gebracht und gleichzeitig zu kompakten Körpern verdichtet. Die Drucksinterung erfolgte in gleicher Weise, wie dies bei *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*<sup>1</sup> beschrieben ist. Die so erhaltenen Preßlinge erwiesen sich als weitgehend durchgereagert und wurden durch eine einheitliche 2stündige Temperung bei 1800° unter Wasserstoff sowie Niederschmelzen in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen in  $ThO_2$ -Tiegelchen mit anschließendem Tempern bei 2300° (für niedrigschmelzende Proben bei 1950°) homogenisiert. Die chemische Analyse der Proben ergab gegenüber der Einwaage keinerlei Abweichungen. Die Kohlenstoffaufnahme war wegen der kurzen Dauer des Drucksintervorganges gering und blieb fast in allen Fällen unter 0,1%.

#### Strukturuntersuchung<sup>5</sup>.

Durch Pulveraufnahmen wurden in bekannter Weise die einzelnen nachstehend beschriebenen Phasen identifiziert. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden in allen Fällen die  $\alpha_1$ -Linien der Rückwärtsinterferenzen herangezogen.

*Die  $\alpha$ -Phase (Tantal-Mischkristall).* Tantal löst bei 1800° in geringem Maße Silizium. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden Proben mit 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 und 2,0 Gew.-% Si durch Drucksinterung hergestellt und nach einer zweistündigen Temperung bei 1800° in Wasser abgeschreckt. Die Homogenitätsgrenze liegt bei dieser Temperatur unter 0,2 Gew.-% (1,3 At.-%). Eine schwache Gitteraufweitung bei der Mischkristallbildung ist feststellbar: von 3,30 auf  $3,31_5 k X \cdot E$ .

*Die Phase  $Ta_{4,5 \pm 0,5}Si$ .* In den Proben mit 2,5; 3,0 und 3,7 Gew.-% Si tritt als erste intermediäre Kristallart  $Ta_{4,5}Si$  auf. Ein ausgedehnter Homogenitätsbereich besteht nicht, so daß unser Befund in bezug auf Zusammensetzung mit dem von *L. Brewer* und Mitarbeiter<sup>3</sup> weitgehend

<sup>4</sup> *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **33**, 378 (1941).

<sup>5</sup> Weitere Ergebnisse über das System Tantal—Silizium demnächst in Z. Metallkunde.

übereinstimmt. Diese Phase schmilzt vermutlich kongruent und besitzt ein zum A 3-Typ nahe verwandtes Gitter. In Anlehnung an die möglichen Überstrukturtypen wurde eine Zuordnung entsprechend dem  $D 0_{19}$ -Gitter bei Verdopplung einer Achse für eine Formel  $Ta_3(Ta_{0,28}Si_{0,72})$ , also mit teilweiser statistischer Verteilung ähnlich wie bei  $Mn_{3,7}Sn^6$  versucht. Die Indizierung gelingt auch tatsächlich mit einer hexagonalen Elementarzelle mit den Abmessungen:  $a = 2 a' = 6,09_3$ ;  $c = 4,90_9$   $k X \cdot E$ ;  $c/a' = 1,612$ . Einige im Diagramm verbleibende schwache Interferenzen dürften Verunreinigungen zuzuschreiben sein. Eine überschlägige Intensitätsrechnung zeigt, daß der  $Ni_3Ti$ -Typ gemäß einer zusätzlichen  $c$ -Achse Verdopplung ausscheidet. In Tabelle 1 sind die Intensitäten für eine Zusammensetzung  $Ta_5Si$  bei Annahme des Idealparameters ( $x = 0,833$ ) gerechnet. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist befriedigend, aber nicht vollkommen. Zur genauen Parameterfestlegung wurden die Reflexe  $(10\bar{1}2)$ ,  $(21\bar{3}0)$ ,  $(11\bar{2}2)$  und  $(2\bar{1}31)$  benützt. Es ergibt sich daraus:  $x = 0,826$ . Jedenfalls liegt kein verzerrter A 3-Typ im Sinne einer Symmetrierniedrigung vor, sondern eine hexagonale Überstruktur. Wie *K. Schubert*<sup>7</sup> kürzlich zeigte, existieren verschiedene Klassen solcher Abarten einfacher Strukturen, deren Stabilität mit der Bandvorstellung in engem Zusammenhang gebracht werden kann.

*Die Phase  $Ta_2Si$ .* Die auf die dichte Packung folgende Phase wurde aus den Proben mit 4,9; 5,8; 6,5 und 7,2 Gew.-% Si eindeutig als  $Ta_2Si$  ermittelt. Sie dürfte ebenfalls einen sehr kleinen Homogenitätsbereich haben. Bei dieser Zusammensetzung fanden *L. Brewer* und Mitarbeiter<sup>3</sup> zwar kein Silizid, doch kann man annehmen, daß deren Phase  $TaSi_{0,4}$  mit unserem  $Ta_2Si$  identisch ist. Da sich die Kristallstruktur vollständig aufklären ließ, verdient aus kristalchemischen Gründen unsere Formel den Vorzug. Wie durch die Auswertung in der Tabelle 2 gezeigt, ist  $Ta_2Si$  mit der C 16-Struktur isotyp. Die Indizierung der Pulveraufnahme einer homogenen Legierung ergab eine tetragonale Zelle<sup>8</sup> mit:

$$a = 6,14_5,$$

$$c = 5,02_9 \text{ } k X \cdot E \text{ und } c/a = 0,81_8$$

sowie die Auslöschungen:  $(hkl)$  nur mit  $h + k + l = 2n$ ,  $(hk0)$  nur mit  $h + k = 2n$ ,  $(hhl)$  nur mit  $l = 2n$  und  $(0kl)$  nur mit  $k = 2n$  und  $l = 2n$ . Daraus folgt das charakteristische Raumsystem  $D_{4h}^{18}$  und mit der experimentell an Sinterproben bestimmten Dichte von

<sup>6</sup> *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **38**, 17 (1946).

<sup>7</sup> *K. Schubert*, Z. Metallkunde **43**, 262 (1952).

<sup>8</sup> Diese Abmessungen ergeben wie bei  $MnSn_2$  eine pseudo-hexagonale Symmetrie:  $a\sqrt{2} = c\sqrt{3}$ . Für einen Parameter  $x = 1/6$  wird dann im C 16-Typ die charakteristische Paarbildung zugunsten einer hexagonalen Wabenbildung aufgehoben.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantal-silizidphase  $Ta_{4,5 \pm 0,5}Si$ ; Cu-K $\alpha$ -Strahlung (für  $Ta_5Si$  und  $x = 0,833$ ).

$(h k i l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(1010)	21,28	—	7,5	—
(0001)	24,58	—	0	—
(1011)	45,86	45,7	19,0	schwach
(1120)	63,83	64,4	10,0	sehr schwach
(2020)	85,09	86,0	51,0	mittel
(1121)	88,41	—	0	—
(0002)	98,32	99,1	56,0	mittel
(2021)	109,7	110,3	215,0	sehr stark
(1012)	119,6	—	1,7	—
(2130)	148,9	150,2	1,3	sehr schwach
(1122)	162,2	160,3	4,3	sehr schwach
(2131)	173,5	173,5	5,9	äußerst schwach
(2022)	183,5	184,0	35,0	mittel
(3030)	191,9	—	1,7	—
(3031)	216,4	—	0	—
(0003)	221,3	—	0	—
(1013)	242,5	245,5	1,6	sehr schwach
(2132)	247,3		3,2	
(2240)	255,3	256,1	39,0	mittel
(3140)	276,6	—	0,5	—
(2241)	279,9	—	0	—
(1123)	285,1	—	0	—
(3032)	290,2	290,3	1,6	äußerst schwach
(3141)	301,4	301,4	2,3	äußerst schwach
(2023)	306,4	306,2	44,0	mittel
(4040)	340,4	339,7	6,2	sehr schwach
(2242)	353,7	353,8	47,0	mittel
(4041)	365,0	365,5	33,0	mittel
(2133)	370,2	—	1,8	—
(3142)	374,9	—	0,6	—
(0004)	393,3	394,3	6,6	sehr schwach
(3250)	404,3	411,5	0,3	äußerst schwach
(3033)	413,1		0	
(1014)	414,5		0,2	
(3251)	428,8	428,7	1,4	äußerst schwach
(4042)	438,8	437,3	6,5	sehr schwach bis schwach
(4150)	446,8	449,5	0,9	sehr schwach, diffus
(1124)	457,1		0,9	

Fortsetzung der Tabelle 1.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(4151)	471,3	—	0	—
(2243)	476,6	—	0	—
(2024)	478,4	479,1	7,7	schwach
(3143)	497,3	498,3	1,2	äußerst schwach
(3252)	502,6	—	0,4	—
(5050)	531,9	—	0,1	—
(2134)	542,2	—	0,4	—
(4132)	545,1	550,5	1,4	sehr schwach
(5051)	556,4		0,5	
(4043)	561,7	562,7	19,0	schwach bis mittel
(3360)	574,4	583,4	0,3	sehr schwach
(3034)	585,1		0,6	
(4260)	595,7	595,4	6,0	schwach
(3361)	599,0	—	0	—
(0005)	614,5	—	0	—
(4261)	620,2	619,3	35,0	mittel
(3253)	625,5	632,8	0,9	äußerst schwach
(5052)	630,2		0,2	
(1015)	636,8		0,5	
(2244)	648,6	647,9	23,0	mittel
(5160)	659,2	—	0,2	—
(4153)	668,0	—	0	—
(3144)	669,5	672,6	0,3	äußerst schwach
(3362)	672,8		0,7	
(1125)	678,4	—	0	—
(5161)	684,1	684,0	1,0	äußerst schwach
(4262)	694,0	693,8	12,0	schwach
(2025)	699,6	701,8	18,0	schwach bis mittel
(4044)	733,7	734,7	6,2	sehr schwach
(5053)	753,1	753,0	0,5	äußerst schwach
(5162)	757,9		0,4	
(2135)	763,4	765,0	1,1	schwach
(6060)	765,9		13,0	
(4370)	787,2	786,8	1,6	äußerst schwach
(6061)	790,6	—	0	—
(3363)	795,8	—	0	—

Fortsetzung der Tabelle 1.

$(h\ k\ i\ l)$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(3254)	797,5	800,9	0,4	äußerst schwach
(3035)	806,4		0	
(4371)	811,7		1,3	
(4263)	$\alpha_1$ 814,8 $\alpha_2$ 819,0	814,0 818,7	45,0	mittel
(5270)	829,8	—	0,8	—
(4154)	840,0	839,7	1,7	äußerst schwach
(5271)	854,3	—	0	—
(6062)	$\alpha_1$ 862,0 $\alpha_2$ 866,5	862,1 866,9	32,0	schwach bis mittel
(2245)	869,8	—	0	—
(5163)	880,8	886,4	1,6	schwach diffus
(0006)	884,9		6,3	
(4372)	885,5		0,5	
(3145)	891,1		1,7	
(1016)	906,1	—	0,3	—
(6170)	915,2	917,4	0,3	sehr schwach, diffus
(5054)	925,1		0,4	
(5272)	928,1	928,6	2,9	sehr schwach
(6171)	939,4	939,8	2,4	sehr schwach
(1126)	948,7	950,2	1,8	sehr schwach
(4045)	$\alpha_1$ 952,5 $\alpha_2$ 957,3	952,4 958,9	49,0	mittel
(3364)	967,6	965,5	2,1	schwach
(2026)	970,0	971,5	18,0	schwach bis mittel
(6063)	987,1	—	0	—
(4264)	$\alpha_1$ 986,4	986,4	61,0	mittel

12,4 g/cm findet man unter Berücksichtigung eines Porenanteils von 5 bis 10% ziemlich genau  $Z = 4^9$ . Mit 4 Si-Atomen in 4a) und 8 Ta-Atomen in 8h) ist die Isotypie mit C 16 offenbar. Wie Tabelle 2 erkennen läßt, besteht für den Parameter:  $x = 1/6$  vorzügliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Als kürzeste Abstände berechnet man: Ta — Ta = 2,90 für die 3 nächsten Nachbarn (wegen  $x = 1/6$ ), Si — Si = 2,51 und Ta — Si = 2,68 Å. Nach diesem Befund ist auf kräftige Ta—Si- und Ta—Ta-Bindungen zu schließen.

<sup>9</sup> Die Dichte  $\rho$  röntg. liegt wesentlich unter der interpolierten, was auf eine mäßige Stabilität von  $Ta_2Si$  deutet. Dieses Silizid scheint auch inkongruent zu schmelzen.

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalasilizidphase  $Ta_2Si$ , Cu-K $\alpha$ -Strahlung.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(110)	31,38	32,0	19	schwach
(200)	62,78	63,5	47	schwach bis mittel
(002)	93,68	94,5	69	schwach bis mittel
(211)	102,0	102,5	315	sehr stark
(112)	125,1	124,9	23	schwach bis mittel
(220)	125,5		12	
(022)	156,4	157,7	52	mittel
(310)	156,9		52	
(222)	219,2	—	2,8	—
(321)	227,5	—	0	—
(312)	250,6	251,0	26	schwach bis mittel
(400)	251,1		6,6	
(330)	282,4	283,2	26	schwach
(213)	289,3	289,6	68	stark
(411)	290,2		68	
(420)	313,8	314,3	5,6	sehr schwach
(042)	344,7	343,8	15	schwach
(004)	374,8	376,5	11	mittel
(332)	376,1		45	
(114)	406,2	—	0,95	—
(422)	407,5		1,9	
(510)	408,0		0,95	
(323)	414,8	—	0	—
(431)	417,8	—	0	—
(024)	437,5	437,3	5,2	sehr schwach
(413)	477,5	478,2	31	mittel
(521)	478,5		31	
(224)	500,3	501,7	2,7	sehr schwach
(512)	501,6		5,3	
(440)	502,1		1,3	
(314)	531,7	532,3	16	schwach
(530)	533,5		8	
(600)	564,4	564,4	13	schwach
(442)	595,7	—	0,64	—
(433)	603,0	—	0	—
(611)	604,0	—	0	—
(044)	625,8	626,8	3,8	schwach
(532)	627,1		7,5	
(620)	627,6		3,8	
(334)	657,2	657,8	18	schwach
(062)	658,6		18	
(215)	663,0	666,1	24	mittel
(523)	665,8		24	
(541)	666,7		24	
(424)	688,6	688,9	5,5	sehr schwach
(622)	721,3	720,8	14	schwach
(631)	729,6	—	0	—

Fortsetzung der Tabelle 2.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt	
(514)	782,7	---	1,6	---	
(550)	784,5		0,41		
(710)	784,5		0,82		
(325)	789,5		0		
(613)	791,4	---	0	---	
(640)	815,9	816,0	5,2	sehr schwach	
(006)	$\alpha_1$ 841,0	839,7	6,6	sehr schwach	
	$\alpha_2$ 845,3	848,6	35	schwach	
(415)	$\alpha_1$ 850,1				
	$\alpha_2$ 854,4				
(543)	$\alpha_1$ 851,9	852,7	35	mittel	
	$\alpha_2$ 856,2				diffus
(721)	$\alpha_1$ 852,9	857,2	35		
	$\alpha_2$ 856,2				
(116)	874,5	876,2	3,8	sehr schwach	
(444)	876,8		3,8		
(552)	880,4		3,8		
(712)	880,4		7,7		
(026)	$\alpha_1$ 903,6		904,0		14
	$\alpha_2$ 908,2	907,6	27	schwach bis mittel	
(534)	$\alpha_1$ 905,9				diffus
	$\alpha_2$ 910,6				
(642)	$\alpha_1$ 907,2	911,6	27		
	$\alpha_2$ 911,9				
(730)	$\alpha_1$ 907,7		14		
	$\alpha_2$ 912,3				
(633)	$\alpha_1$ 916,7	---	0	---	
(064)	$\alpha_1$ 937,2	936,1	57	schwach bis mittel	
	$\alpha_2$ 942,1				940,7

Sehr bemerkenswert ist die Isotypie von  $Ta_2Si$  mit dem analogen Borid  $Ta_2B$  sowie mit  $Mo_2B$ , aber auch mit  $Mn_2B$ ,  $Fe_2B$ ,  $Co_2B$  und  $Ni_2B$ . Eine derartige strukturelle Verwandtschaft zwischen Boriden und Siliziden dokumentiert sich gelegentlich (Schräglinienbeziehung). Eine Untersuchung des Schnittes:  $Ta_2Si$ — $Ta_2B$  sollte daher von kristallemchemischem und technischem Interesse sein.

*Die Phase  $Ta_5Si_3$ .* Bei den auf  $Ta_2Si$  folgenden Konzentrationen 7,9 und 8,5 Gew.-% Si wird als einheitliche Kristallart ein Silizid der Formel  $Ta_5Si_3$  identifiziert, was wieder mit *Brewers* Beobachtungen in Einklang steht. Das Röntgenogramm dieser Phase läßt sich hexagonal mit:

$$a = 7,45_9,$$

$$c = 5,21_5 \text{ k X} \cdot E \text{ und } c/a = 0,699$$



indizieren. Die Auslöschungen sind mit der Raumgruppe  $D_{6h}^3$  verträglich und als Formelgewichte berechnet man aus der Dichte  $Z = 2$ . Daraus folgt eine Röntgendichte von 13,06 g/cm. Sowohl die Formel wie auch die Existenz eines Silizids  $Mn_5Si_3$  machen eine Isotypie mit der  $D_{8h}$ -Struktur wahrscheinlich. Wie kürzlich *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*<sup>10</sup> nachwiesen, kristallisieren die chemisch nahestehenden Phasen:  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Ge_3$ ,  $Ti_5Sn_3$  ebenfalls in dieser Struktur.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung der Tantalasilizidphase  $Ta_5Si_3$ ; Cu—K-Strahlung<sup>11</sup>.

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	14,19	—	1,7	—
(11 $\bar{2}$ 0)	42,59	43,9	26,0	schwach bis mittel
(20 $\bar{2}$ 0)	56,78	57,7	89,0	mittel
(11 $\bar{2}$ 1)	64,38	65,3	127,0	mittelstark
(0002)	87,16	87,9	12,0	schwach
(21 $\bar{3}$ 0)	99,4	99,6	113,0	mittelstark
(10 $\bar{1}$ 2)	101,4	102,2	102,0	mittelstark
(21 $\bar{3}$ 1)	121,3	121,5	202,0	stark
(30 $\bar{3}$ 0)	127,8	128,4	99,0	mittel
(11 $\bar{2}$ 2)	129,8	130,8	186,0	stark
(20 $\bar{2}$ 2)	144,0	—	0,8	—
(2240)	170,4	170,7	5,4	sehr schwach
(3140)	184,6	—	0,4	—
(21 $\bar{3}$ 2)	186,5	—	0,01	—
(2241)	192,2	—	0,7	—
(3141)	206,4	—	1,7	—
(30 $\bar{3}$ 2)	214,9	213,2	4,2	sehr schwach
(4040)	227,2	227,7	14,0	schwach
(11 $\bar{2}$ 3)	238,8	240,2	55,0	schwach bis mittel
(2242)	257,5	256,9	110,0	mittelstark
(32 $\bar{5}$ 0)	269,8	269,9	19,0	mittel, diffus
(3142)	271,7		40,0	
(32 $\bar{3}$ 1)	291,6	291,9	44,0	schwach bis mittel
(21 $\bar{3}$ 3)	295,5	298,2	51,0	mittelstark
(41 $\bar{5}$ 0)	298,2		44,0	
(4042)	314,3	313,5	70,0	mittel

<sup>10</sup> *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*, *Metals* **3**, 772 (1951).

<sup>11</sup> Die  $\beta$ -Linien sowie einige sehr schwache Fremmlinien wurden fortgelassen.

Fortsetzung der Tabelle 3.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^3 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(4151)	320,0	—	0,1	—
(0004)	348,7	347,2	20,0	schwach
(5050)	354,9	—	0,4	—
(3252)	356,9	—	1,3	—
(1014)	362,9	—	0,03	—
(2243)	366,5	—	0,2	—
(3143)	380,7	—	0,6	—
(3360)	383,6	384,1	2,1	sehr schwach, diffus
(4152)	385,3		8,9	
(1124)	391,3	—	2,2	—
(4260)	397,5	396,9	15,0	schwach
(3361)	405,4	404,6	15,0	schwach bis mittel
(2024)	405,5		19,8	
(4261)	419,3	—	0,7	—
(5160)	440,1	440,8	12,0	schwach bis mittel
(5052)	442,1		17,0	
(2134)	448,0	449,5	24,0	schwach bis mittel
(5161)	461,9	463,4	22,0	schwach bis mittel, diffus
(3253)	465,9		22,0	
(3362)	470,7	470,3	22,0	schwach bis mittel
(3034)	476,4	477,3	28,0	schwach bis mittel
(4262)	484,6	—	0,2	—
(4153)	494,3	—	0,04	—
(6060)	511,1	—	1,2	—
(2244)	519,0	—	2,0	—
(4370)	525,3	—	0,02	—
(5162)	527,2	—	0,06	—
(3144)	533,2	—	0,2	—
(4371)	547,1	—	0,2	—
(5270)	553,7	554,0	2,8	sehr schwach
(5271)	575,5	578,2	17,0	schwach bis mittel, diffus
(4044)	575,8		7,2	
(3363)	579,7		9,4	
(1125)	587,4	586,8	5,5	sehr schwach
(4263)	593,6	—	0,5	—
(6062)	598,2	598,8	18,0	schwach bis mittel
(6170)	610,4	610,8	9,8	schwach bis mittel
(4372)	612,4		15,0	
(3254)	618,4	617,6	12,0	schwach

Fortsetzung der Tabelle 3.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(6171)	632,2	634,5	10,0	schwach bis mittel, diffus
(5163)	636,2		17,0	
(5272)	640,8	639,5	32,0	schwach bis mittel
(2135)	644,2	647,9	19,0	mittel
(4154)	646,8		36,0	
(4480)	681,4	680,8	23,0	schwach bis mittel
(7070)	695,6	—	0,1	—
(5380)			0,2	
(6172)	697,6	—	0,2	—
(4481)	703,0	—	0,1	—
(5054)	703,6	—	0,4	—
(2245)	715,2	—	0,1	—
(5381)	717,4	—	0,001	—
(4373)	721,4	—	0,2	—
(3145)	729,4	—	0,3	—
(3364)	732,2	—	2,5	—
(6280)	738,2	737,8	8,3	sehr schwach
(4264)	746,1	747,0	20,0	schwach bis mittel, diffus
(5273)	749,8		20,0	
(6281)	760,0	—	0,1	—
(4482)	768,6	—	1,6	—
(7072)	782,8	783,2	13,0	mittel, diffus
(5382)	782,8		26,0	
(0006)	784,5		0,9	
(5164)	788,7		21,0	
(1016)	798,7	796,7	9,7	sehr schwach
(6173)	806,5	807,8	14,0	schwach bis mittel, diffus
(7160)	809,1		27,0	
(3255)	814,5	816,0	22,0	schwach
(6282)	825,3	—	0,02	—
(1126)	827,1	829,3	29,0	schwach bis mittel
(7181)	830,9	—	0,1	—
(2026)	841,3	—	0,1	—
(4155)	842,9	—	0,04	—
(6064)	859,7	—	3,0	—
(5490)	865,9	—	0,06	—
(4374)	873,9	—	0,04	—
(4483)	877,6	—	0,2	—
(2176)	883,8	—	0,001	—

Fortsetzung der Tabelle 3.

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(5491)	887,7	—	0,05	—
(5383)	891,8	—	0,003	—
(6390)	894,3	894,0	3,9	sehr schwach
(7182)	896,2		6,6	
(5274)	902,3	907,6	11,0	schwach bis mittel, diffus
(8080)	908,5		11,0	
(3036)	912,2	924,0	2,5	mittel, diffus
(6391)	916,1		43,0	
(3365)	928,4		23,0	
(6283)	934,3	—	0,2	—
(4265)	942,3	—	0,9	—
(7290)	951,1	950,9	25,0	mittelstark, diffus
(5492)	953,0		39,0	
(2246)	954,8		54,0	

Die Intensitätsberechnung in der Tabelle 3 liefert für die Parameter:  $x = 0,25$  und  $y = 0,61$  gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung. Die Phase  $Ta_5Si_3$  scheint dimorph zu sein mit einem Umwandlungspunkt zwischen 1600 und 1800°. Diese Strukturänderung läßt sich röntgenographisch zwar zweifelsfrei nachweisen, doch ist eine Reaktion mit einer geringfügigen Konzentrationsverschiebung nicht ausgeschlossen.

In diesem Konzentrationsbereich befindet sich aber in jedem Fall ein Schmelzpunktmaximum.

*Die  $TaSi_2$ -Phase.* Diese folgt unmittelbar auf die eben besprochene Kristallart in den Proben mit 9,4; 13,4; 16,0; 18,8; 21,0 und 23,7 Gew.-% Si; sie schmilzt sicher kongruent und ist äußerst stabil. Die strukturellen Daten von *H. J. Wallbaum*<sup>4</sup> werden vollauf bestätigt, weshalb Angaben überflüssig erscheinen.

*Die Silizium-Phase.* In den Legierungen mit 24,5; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 und 80,0 Gew.-% Si tritt Silizium neben dem Disilizid auf. Wie aus dem entsprechenden Verhalten von Molybdän und Wolfram zu erwarten, löst Silizium praktisch kein Tantal.