

Die Kristallstrukturen von ZrSi und ZrSi₂.

Von

H. Schachner, H. Nowotny und H. Kudielka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität, dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H. Reutte/Tirol.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Juli 1954.)

Im System Zr—Si wurde die noch unbekannte Struktur von ZrSi bestimmt. Diese Phase kristallisiert orthorhombisch mit folgenden Gitterkonstanten: $a = 6,69_8$, $b = 3,77_8$ und $c = 5,29_1$ kX · E; sie ist isotyp mit USi bzw. FeB.

Auf Grund von Einkristallaufnahmen wurde eine neue Parameterbestimmung für ZrSi₂ durchgeführt. Mit den Werten: $y_{Zr} = 0,104$, $y_{Si I} = 0,439$ und $y_{Si II} = 0,750$ können die Intensitäten der (0k0)-Interferenzen bis zum Reflex (0 36 0) einwandfrei wiedergegeben werden. Der von *Naray-Szabo* angegebene Aufbau, in welchem der Charakter eines Schichtengitters zum Ausdruck kommt, wird dadurch merklich modifiziert. Einen derartigen, mit unserem übereinstimmenden Strukturvorschlag haben in der Zwischenzeit auch *G. Brauer* und *H. Haag* gefunden.

Die Phase ZrSi. In Fortsetzung der im System Zr—Si durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen¹ wurde die Struktur von ZrSi ermittelt. Für dieses Monosilizid geben *C. E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*² eine hexagonale Zelle mit:

$$a = 12,772,$$

$$c = 7,050 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,823$$

¹ *H. Schachner*, *H. Nowotny* und *R. Machenschalk*, Mh. Chem. 84, 677 (1953).

² *C. E. Lundin*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Amer. Soc. Met. Preprint Nr. 41 (1952).

an. Es gelang uns jedoch, das Debyeogramm dieser Phase mit einer wesentlich kleineren orthorhombischen Zelle zu indizieren:

$$\begin{aligned} a &= 6,96_8, \\ b &= 3,77_8, \\ c &= 5,29_1 \text{ k X} \cdot E. \end{aligned}$$

Für 4 Formeleinheiten im Elementarkörper stimmt die Röntgendichte 5,65 g/ccm recht gut mit dem an Sinterproben gemessenen Wert überein. Größe der Gitterkonstanten, Formel der Verbindung sowie die Auslöschungsgesetze:

$$\begin{aligned} (hkl) &\text{ alle Ordnungen,} \\ (hk0) &\text{ nur mit } h = 2n, \\ (h0l) &\text{ alle Ordnungen und} \\ (0kl) &\text{ nur mit } k + l = 2n \end{aligned}$$

machten eine Isotopie mit den in der Raumgruppe D_{2h}^{16} kristallisierenden Verbindungen USi³ bzw. mit den Monoboriden FeB⁴ und MnB⁵ wahrscheinlich. Die Struktur ist dadurch charakterisiert, daß die Metallatome trigonale Prismen bilden, in deren Hohlräumen sich die Si- bzw. B-Atome zu Ketten aneinanderfügen.

Mit den Parametern: $x = 0,17_8$; $z = 0,125$ für die Zr-Atome in $4c$ sowie $x = 0,03_2$; $z = 0,61_1$ für die Si-Atome in $4c$ erhält man eine ausgezeichnete Übereinstimmung beim Intensitätsvergleich (Tabelle 1). In manchen Aufnahmen, die von Legierungen aus dem diese Phase enthaltenden Bereich gemacht wurden, tritt eine Verstärkung der (211)-Interferenz auf; dies kann jedoch durch Koinzidenz mit der stärksten ZrSi₂-Linie gedeutet werden. Eine Verschiebung der Rückwärtsinterferenzen bei wechselnder Konzentration wurde in keinem Falle beobachtet. Demnach ist der Homogenitätsbereich verschwindend klein.

Gegenüber dem x -Parameter von Fe im FeB wurde der entsprechende Wert beim ZrSi etwas verkleinert. Damit ergab sich eine Verbesserung in bezug auf die Intensitäten; dies ermöglicht zudem eine Anordnung derart, daß jedes Si-Atom von 6 Zr-Atomen im genau gleichen Abstand von 2,77 Å umgeben ist. Die Si-Atome bilden Zickzack-Ketten entlang der b -Achse mit einem Si—Si-Abstand von 2,27 Å; der Winkel beträgt 112,70. Jedes Zr-Atom hat 4 Zr-Nachbarn in einer Entfernung von 3,42 und je 2 Nachbarn mit 3,39, 3,73 und 3,79 Å.

³ W. Zachariasen, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) 2, 94 (1949).

⁴ T. Bjurström, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. A 11, Nr. 5 (1933).

⁵ R. Kiessling, Acta Chem. Scand. 4, 153 (1950).

Tabelle 1. Röntgenographische Auswertung einer Pulveraufnahme von ZrSi (Cu-K-Strahlung).

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(101)	33,4	—	0,7	—
(200)	48,8	49,1	4,0	ss
(011)	62,7	63,5	12,0	s
(201)	70,0	71,4	9,9	s
(111)	74,9	75,5	26,0	m bis mst
(002)	84,6	—	0,0	—
(210)	90,3	90,4	25,0	mst
(102)	96,6	97,6	25,0	m bis mst
(211)	111,5	112,5	16,0	m
(301)	131,0	130,8	13,0	sm
(202)	133,4	—	0,0	—
(112)	138,1	139,1	17,0	m
(020)	166,0	166,7	10,0	sm
(311)	172,5	172,0	1,8	s
(212)	174,9	—	0,0	—
(302)	194,4	—	0,0	—
(400)	195,2	—	0,0	—
(121)	199,4	—	0,1	—
(103)	202,6	—	0,2	—
(220)	214,8	—	0,8	—
(401)	216,4	216,1	5,1	sm
(013)	231,9	232,1	1,2	ss
(312) }	235,9 }	235,7	6,5 }	m
(221) }	236,0 }		2,9 }	
(410) }	236,7 }		3,5 }	
(203)	239,2	—	1,2	—
(113)	244,1	244,0	4,3	s
(022)	250,6	—	0,0	—
(411)	257,9	—	1,0	—
(122)	262,6	262,2	9,8	sm
(402)	279,8	—	0,0	—
(213)	280,7	280,8	4,5	s
(321)	297,0	296,6	6,7	sm
(222)	299,4	—	0,0	—
(303)	300,2	299,0	2,8	s
(412)	321,3	—	0,0	—
(501)	326,2	325,7	0,6	ss
(004) }	338,6 }	338,9	0,8 }	s
(313) }	341,7 }		0,4 }	
(104)	350,8	—	0,0	—
(322)	360,4	—	0,0	—
(420)	361,2	—	0,0	—
(511)	367,7	367,2	2,5	s
(123)	368,6	—	0,1	—
(421) }	382,4 }	382,4	3,8 }	sm, d
(403) }	385,6 }		2,1 }	
(204)	387,4		—	

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(502)	389,6	—	0,4	—
(114)	392,3	—	0,1	—
(031)	394,7	—	0,6	—
(223) }	405,2 }	406,3	1,0 }	s, d
(131) }	406,9 }		1,7 }	
(230)	422,3	423,5	1,9	ss
(413)	427,1	—	0,6	—
(214) }	428,9 }	429,5	3,7 }	sm, d
(512) }	431,1 }		4,4 }	
(600)	439,2	439,1	1,1	ss
(231)	443,5	444,3	1,7	ss
(422)	445,8	—	0,0	—
(304)	448,4	—	0,0	—
(601)	460,4	—	0,0	—
(323) }	466,2 }	468,6	2,8 }	s, d
(132) }	470,1 }		2,2 }	
(610)	480,7	480,8	1,0	ss
(314)	489,9	—	0,0	—
(521) }	492,2 }	494,8	0,7 }	ss
(503) }	495,4 }		0,4 }	
(611) }	501,9 }	504,4	1,3 }	s, d
(331) }	504,5 }		0,3 }	
(024) }	504,6 }		0,9 }	
(232)	506,9	—	0,0	—
(124)	516,8	—	0,0	—
(602)	523,8	—	0,0	—
(404)	533,8	—	0,0	—
(513)	536,9	536,6	1,2	ss
(105)	541,2	—	0,0	—
(423) }	551,6 }	552,3	2,8 }	s, d
(224) }	553,4 }		0,4 }	
(522) }	555,6 }		0,5 }	
(033)	563,9	—	0,3	—
(612)	565,3	—	0,0	—
(332) }	567,9 }	567,9	1,9 }	s, d
(430) }	568,7 }		1,0 }	
(015)	570,5	—	0,6	—
(414) }	575,3 }	575,7	2,0 }	s, d
(133) }	576,1 }		1,3 }	
(205)	577,8	—	0,5	—
(115)	582,7	581,7	1,2	ss
(431)	589,9	—	0,3	—
(620)	605,2	604,0	1,8	ss
(233)	612,7	612,5	1,6	ss
(324)	614,4	—	0,0	—
(701)	619,0	—	0,0	—
(215)	619,3	—	1,0	s
(621)	626,4	—	0,0	—

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(603)	629,6	—	0,0	—
(305)	638,8	639,5	1,4	ss
(504)	643,6	—	0,0	—
(432)	653,3	—	0,0	—
(711)	660,5	661,1	0,8	ss, d
(523)	661,4		0,7	
(040)	664,0		1,4	
(613)	671,1	—	1,0	—
(333)	673,7	—	0,2	—
(315)	680,3	—	0,3	—
(702)	682,4	680,8	2,8	s
(622)	683,8	—	0,0	—
(514)	685,1	—	0,0	—
(141)	697,4	—	0,0	—
(531)	699,7	698,6	1,4	ss
(424)	699,8	—	0,0	—
(125)	707,2	—	0,0	—
(240)	712,8	—	0,2	—
(712)	723,9	—	0,0	—
(405)	724,2	723,9	1,0	ss
(134)	724,3	—	0,0	—
(241)	734,0	734,7	0,8	ss
(225)	743,8	743,9	1,0	ss
(042)	748,6	—	0,0	—
(433)	759,1	—	0,4	—
(142)	760,6	760,5	3,4	sm, d
(234)	760,9		3,0	
(006)	761,8		0,0	
(532)	763,1	—	3,5	—
(415)	765,7	—	0,2	—
(106)	774,0	775,2	1,7	s, d
(604)	777,8		1,9	
(800)	780,8		0,8	
(721)	785,0	—	0,0	—
(703)	788,2	—	0,0	—
(341)	795,0	795,3	3,0	s
(623)	795,6	—	0,0	—
(242)	797,4	—	0,0	—
(801)	802,0	—	0,0	—
(325)	804,8	805,1	3,5	s
(524)	809,6	—	0,0	—
(206)	810,6	—	0,0	—
(116)	815,5	818,7	2,0	s, d
(614)	819,3		1,9	
(334)	821,9	—	0,0	—
(810)	822,3	832,0	1,2	s, d
(713)	829,7		1,4	
(631)	633,9		1,5	

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(505)	834,0	—	0,3	—
(811)	843,5	—	1,7	—
(722)	{ α_1 846,4 α_2 850,6 }	{ 846,1 851,1 }	7,5	sm
(216)	852,1	—	0,0	—
(342)	858,4	—	0,0	—
(440)	859,2	—	0,0	—
(802)	865,4	—	0,0	—
(143)	866,6	—	0,1	—
(533)	868,9	868,0	1,6	ss
(306)	871,6	—	0,0	—
(515)	875,5	875,1	2,2	ss
(441)	{ α_1 878,2 α_2 882,6 }	{ 879,6 884,1 }	3,3	s
(425)	{ α_1 888,1 α_2 892,6 }	{ 888,1 893,4 }	3,0	s
(632)	897,3	—	0,0	—
(035) }	{ 902,5 903,2 }	{ 902,4	{ 1,0 1,2 }	{ ss, d
(243) }	{ 906,5	—	0,0	—
(812)	906,5	—	0,0	—
(434)	907,3	906,6	3,5	s
(316) }	{ 913,1 914,7 }	{ 913,5	{ 3,5 2,0 }	{ s, d
(135) }	{ 927,8	—	0,1	—
(026)	927,8	—	0,1	—
(704)	936,4	—	0,0	—
(126)	940,0	—	6,5	—
(624)	943,8	—	7,3	—
(442)	943,8	942,3	0,0	m, d
(820)	946,8	—	3,0	—
(235)	951,3	950,2	2,1	s
(723)	954,2	—	0,0	—
(406)	957,0	—	0,0	—
(343)	{ α_1 961,9 α_2 966,7 }	{ 962,0 966,8 }	5,9	sm
(821)	968,0	—	0,2	—
(605)	968,2	—	0,2	—

ss = sehr schwach,

s = schwach,

sm = schwach bis mittel,

m = mittel,

mst = mittelstark,

d = diffus.

Es zeigt sich somit, daß zwischen Boriden und Siliziden, wie das auch nach der Schräglinienbeziehung erwartet werden kann, die gelegentlich beobachtete strukturelle Verwandtschaft auch hier zum Ausdruck kommt. Auf diese Tatsache wurde bereits von *R. Kiessling*⁶ aufmerksam gemacht.

⁶ *R. Kiessling*, in *F. Benesovsky*, Pulvermetallurgie I. Plansee-Seminar „De re metallica“, Reutte/Tirol, 1953.

Die Phase $ZrSi_2$. Aus bereits dargelegten Gründen⁷ wurde versucht, die Struktur des Disilizids neu zu bestimmen, zu welchem Zwecke Einkristalle nach einer von O. Hönigschmid⁸ angegebenen Methode hergestellt wurden. Wir erhielten dabei quaderförmige Kriställchen von der ungefähren Größe $0,8 \times 0,2 \times 0,05$ mm. Sie zeigten unverkennbar eine Spaltbarkeit parallel zur größten Quaderfläche.

Von diesen Kristallen wurden DK- und Weissenberg-Aufnahmen (Äquator, 1. und 2. Schichtlinie) um sämtliche Achsenrichtungen mit Cu—K-Strahlung hergestellt, für Fourier- und Patterson-Synthesen außerdem Geniometeraufnahmen des Äquators um [100] mit Mo—K α -Strahlung zur Bestimmung von Reflexen höherer Ordnung. In guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur⁹ finden wir nachstehende Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 3,71, \\ b &= 14,73 \text{ und} \\ c &= 3,66 k X \cdot E. \end{aligned}$$

Im Einklang mit den bekannten Daten stehen auch die Auslöschungsgesetze. Eine systematische Durchmusterung aller möglichen Raumsysteme führt auf die bereits von Naray-Szabo angenommene Raumgruppe D_{2h}^{17} mit den 1-parametrischen Punktlagen $4c$ für 4 Zr-, 4 Si_I- und 4 Si_{II}-Atome¹⁰. An dem Strukturvorschlag dieses Autors ist demnach lediglich die Wahl der Parameter nicht ganz zufriedenstellend. Es ist aber zu bemerken, daß gerade im vorliegenden Falle wegen der langen b -Achse eine geringe Parameteränderung wesentliche Atomverschiebungen und damit ein anderes Bauprinzip mit sich bringen kann. Inzwischen haben auch G. Brauer und H. Haag¹¹ eine neue Parameterbestimmung durchgeführt, die eine Deutung der Struktur als Übergang von ThSi₂ zum TiSi₂ ermöglicht. Man erhält somit den erwarteten Anschluß an die bekannten Disilizidstrukturen. Wir strebten jedoch noch eine weitere Schärfung der y -Werte an, nachdem die Interferenzen über (0 18 0) hinaus noch immer erhebliche Abweichungen zeigen.

⁷ G. Brauer und A. Mitius, Z. anorg. Chem. **249**, 325 (1942), wiesen bereits bei der Strukturermittlung von ThSi₂ auf die Notwendigkeit hin, die Kristallstruktur von ZrSi₂ neu zu bestimmen, da der von Naray-Szabo vorgeschlagene Bauplan höchst unwahrscheinlich sei. Vgl. auch H. Nowotny, R. Machenschalk, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **85**, 241 (1954).

⁸ O. Hönigschmid, Mh. Chem. **27**, 1069 (1906).

⁹ H. Seyfarth, Z. Kristallogr., Abt. A **67**, 295 (1928).

¹⁰ St. Naray-Szabo, Z. Kristallogr., Abt. A **97**, 223 (1937).

¹¹ G. Brauer und H. Haag, unveröffentlicht. Für die Einsicht in das Manuskript sind wir Herrn Prof. Dr. G. Brauer zu großem Dank verpflichtet.

Es wurde zunächst eine eindimensionale *Patterson*-Synthese mit geschätzten $|F|^2$ -Werten ausgeführt, die erkennen ließ, daß die Parameter von *Brauer* und *Haag* möglich, dagegen jene von *Naray-Szabo* damit unvereinbar sind (Abb. 1), das heißt die Parameter liegen in der Nähe der von *Brauer* und *Haag* gefundenen:

$$\left. \begin{aligned} y_{Zr} &= 0,109 \\ y_{SiI} &= 0,449 \\ y_{SiII} &= 0,750 \end{aligned} \right\} \text{I.}$$

Eine neuerliche Parametervariation sowie eine *Fourier*-Synthese (Abb. 2) in der *b*-Richtung ergaben nun-

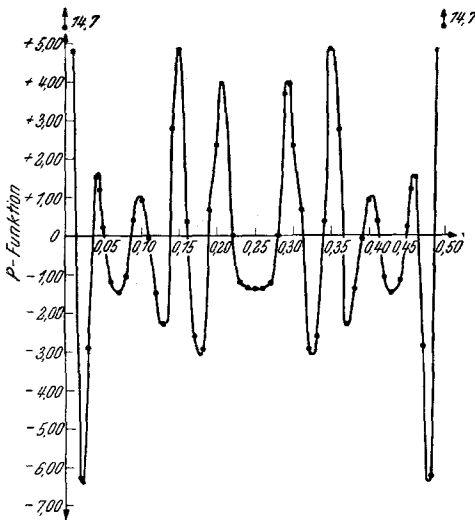


Abb. 1. Eindimensionale *Patterson*-Synthese: *b*-Achse von ZrSi₂.

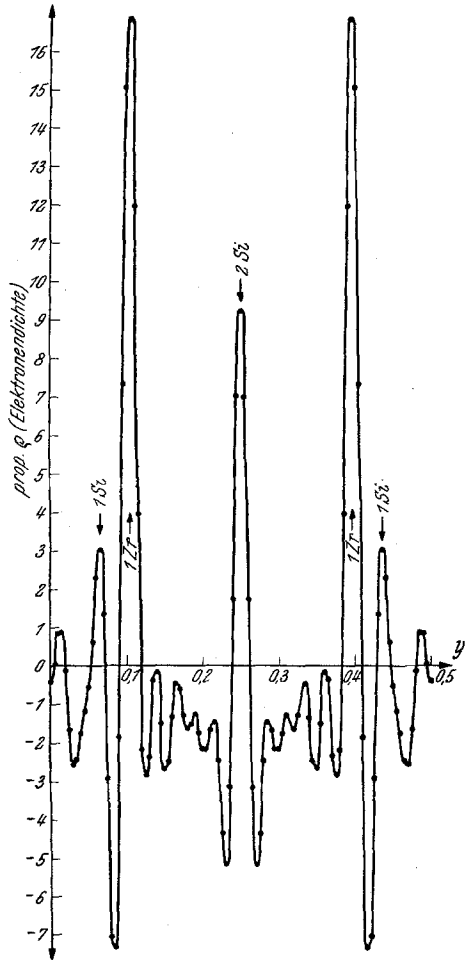


Abb. 2. Eindimensionale *Fourier*-Synthese: *b*-Achse von ZrSi₂.

mehr folgende davon nicht sehr verschiedene Werte:

$$\left. \begin{aligned} y_{Zr} &= 0,104 \pm 0,0005 \\ y_{SiI} &= 0,439 \pm 0,001 \\ y_{SiII} &= 0,750 \pm 0,001 \end{aligned} \right\} \text{II.}$$

Zum Beweis sei der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten

Intensitäten an den (0*k*0)-Reflexen bis zur 36. Ordnung wiedergegeben (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten für (0*k*0)-Reflexe.

Index	(020)	(040)	(060)	(080)	(0100)	(0120)	(0140)	(0160)	(0180)
Int. gesch. ...	30	45	60	42	18	3	50	1,5	15
Int. ber. II ...	34	144	392	36	16	5	50	0,2	9
Int. ber. I ...	15	85	158	52	2	3	50	3	12

Index	(0200)	(0220)	(0240)	(0260)	(0280)	(0300)	(0320)	(0340)	(0360)
Int. gesch. ...	36	9	12	12	12	3	0	9	0
Int. ber. II ...	24	5	9	5,5	6	2	0	4,5	0,3
Int. ber. I ...	9,5	5,5	1	0	3,5	1	2,5	1	—

Int. ber. II bedeutet Berechnung mit neuen Parametern.

In Einklang mit diesen Parametern stehen auch die Intensitätsberechnungen an einigen weiteren *Weissenberg*-Aufnahmen. Infolge der kleinen

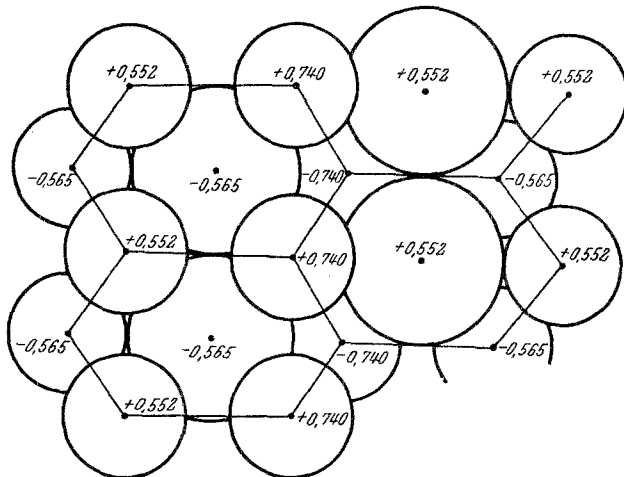


Abb. 3. Bauelement parallel zu (130). Mittelebene der benachbarten Schichten in $\pm 2,955 \pm (0,003) k X \cdot E$ (Zahlen in $k X \cdot E$).

Kriställchen, die wir verwendeten, waren Habituseffekte gering. Die vollständige Berechnung der Pulveraufnahme von $ZrSi_2$ geht aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung der Zirkoniumsilicidphase ZrSi₂ (Cu—K-Strahlung).

(h k l)	10 ³ · sin ² Θ _{ber.}	10 ³ · sin ² Θ _{beob.}	J _{ber.}	J _{gesch.}
(0 2 0)	10,9	10,9	238	ss
(0 4 0)	43,7	43,9	425	s
(1 1 0)	45,7	46,1	765	ms
(0 2 1)	55,1	55,3	1286	st
(1 3 0)	67,6	67,9	440	ms
(0 4 1)	87,9	—	57	—
(1 1 1)	89,9	91,4	403	st, K
(0 6 0)	98,2	97,6	770	m
(1 5 0)	111,2	111,4	648	ssst
(1 3 1)	111,8		3900	
(0 6 1)	142,4	142,8	456	m
(1 5 1)	155,4	156,5	105	sss
(2 0 0)	172,1	174,6	560	m
(0 8 0)	174,7		50	
(1 7 0)	176,7	178,6	8,1	m
(0 0 2)	178,6		532	
(2 2 0)	183,0	—	11,5	—
(0 2 2)	187,7	—	11,1	—
(2 4 0)	215,8	—	85	—
(0 8 1)	218,9	222,6	232	st, d
(0 4 2)	220,5		83	
(1 7 1)	220,9		165	
(1 1 2)	222,5	—	107	—
(2 2 1)	227,2	230,6	298	ms
(1 3 2)	244,4	247,0	123	s
(2 4 1)	260,0	260,7	24	sss
(1 9 0)	264,1	265,3	307	m
(2 6 0)	270,3	274,6	304	mst, d
(0 10 0)	272,9		16	
(0 6 2)	275,0		294	
(1 5 2)	288,0	290,3	279	m
(1 9 1)	308,3	309,5	210	s
(2 6 1)	314,5	315,9	271	m
(0 10 1)	317,1		28	
(2 8 0)	346,8	350,5	31	mst
(2 0 2)	348,9		345	
(0 8 2)	351,5		78	
(1 7 2)	353,5	—	5,6	—
(2 2 2)	359,8	—	7,2	—
(1 11 0)	373,2	375,7	67	ms
(3 1 0)	389,9	—	23	—
(2 8 1)	391,0	392,6	169	m
(2 4 2)	392,6		57	
(0 12 0)	393,0		4,6	
(0 2 3)	408,7	409,7	53	ss
(3 3 0)	411,8		26	
(1 11 1)	417,4	418,3	130	ms

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	$J_{\text{ber.}}$	$J_{\text{gesch.}}$
(3 1 1)	434,1	—	30	—
(0 12 1)	437,2	439,1	156	mst
(1 9 2)	440,9		270	
(0 4 3)	441,5	—	21	—
(1 1 3)	443,5	—	28	—
(2 10 0)	445,0	—	14	—
(2 6 2)	447,1	449,5	265	m
(0 10 2)	449,7		14	
(3 5 0)	455,4	458,2	66	st
(3 3 1)	456,9		398	
(1 3 3)	465,4	466,9	382	st
(2 10 1)	489,2	—	33	—
(0 6 3)	496,0	498,3	68	ss
(3 5 1)	499,6		16	
(1 13 0)	504,2	—	35	—
(1 5 3)	509,0	—	15	—
(3 7 0)	520,9	—	1,5	—
(2 8 2)	523,6	526,2	89	ss
(0 14 0)	534,9	534,9	42	ss
(1 13 1)	548,4	—	4,8	—
(1 11 2)	550,0	550,5	81	ss
(2 12 0)	565,1	—	5,8	—
(3 7 1)	565,1	—	42	—
(3 1 2)	566,7	—	35	—
(0 12 2)	569,8	—	5,6	—
(0 8 3)	572,5	573,0	54	s
(1 7 3)	574,5		39	
(0 14 1)	579,1	581,7	18	s
(2 2 3)	580,8		76	
(3 3 2)	588,6	—	37	—
(3 9 0)	608,3	610,8	26	mst
(2 12 0)	609,3		143	
(2 4 3)	613,6	—	32	—
(2 10 2)	621,8	—	24	—
(3 5 2)	632,2	634,5	104	s
(3 9 1)	652,5	654,5—672,6	81	ms, d
(1 15 0)	657,0		94	
(1 9 3)	661,9		82	
(2 6 3)	668,1		115	
(0 10 3)	670,7	—	13	—
(1 13 2)	681,0	682,4	61	ss
(4 0 0)	688,4	688,9	85	ss
(3 7 2)	697,7	—	2,3	—
(0 16 0)	698,5	—	1	—
(4 2 0)	699,3	—	2,4	—
(1 15 1)	701,6	—	6,8	—
(2 14 0)	707,0	708,1	78	ms
(0 0 4)	707,3		86	
(0 14 2)	711,7		81	

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	$J_{\text{ber.}}$	$J_{\text{gesch.}}$
(0 2 4)	718,2	717,6	8,4	ss
(3 11 0)	718,4		40	
(4 4 0)	732,1	—	22	—
(0 16 1)	742,4	742,4—759,0	47	m, d
(4 2 1)	743,5		83	
(2 8 3)	744,6		114	
(0 4 4)	751,0		22	
(2 14 1)	751,2		36	
(1 1 4)	753,0		38	
(3 11 1)	761,6		98	
(1 11 3)	771,5	767,9—773,8	98	ms, d
(1 3 4)	775,3		38	
(4 4 1)	776,7	—	6,5	—
(3 9 2)	785,5	786,8—793,3	62	m, d
(4 6 0)	787,0		110	
(3 1 3)	788,1		28	
(0 12 3)	791,2		129	
(0 6 4)	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 803,9 \\ \alpha_2 807,9 \end{array} \right\}$		805,1	
(3 3 3)	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 808,0 \\ \alpha_2 812,0 \end{array} \right\}$	811,9	$\left\{ \begin{array}{l} 232 \\ 116 \end{array} \right\}$	m
(1 5 4)	$\left\{ \begin{array}{l} 816,9 \\ 820,9 \end{array} \right\}$	817,4	$\left\{ \begin{array}{l} 86 \\ 43 \end{array} \right\}$	ms
(4 6 1)	$\left\{ \begin{array}{l} 829,1 \\ 833,2 \end{array} \right\}$	836,5	$\left\{ \begin{array}{l} 96 \\ 48 \end{array} \right\}$	m
(1 17 0)	$\left\{ \begin{array}{l} 830,0 \\ 834,1 \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1,6 \\ 0,8 \end{array} \right\}$	
(1 15 2)	$\left\{ \begin{array}{l} 832,1 \\ 836,3 \end{array} \right\}$		158	
(2 10 3)	$\left\{ \begin{array}{l} 841,1 \\ 845,3 \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 22 \\ 11 \end{array} \right\}$	
(3 13 0)	$\left\{ \begin{array}{l} 846,7 \\ 850,9 \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 26 \\ 13 \end{array} \right\}$	—
(3 5 3)	$\left\{ \begin{array}{l} 851,5 \\ 855,5 \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 6 \end{array} \right\}$	—
(4 8 0)	$\left\{ \begin{array}{l} 861,4 \\ 865,7 \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \\ 7 \end{array} \right\}$	—
(4 0 2)	$\left\{ \begin{array}{l} 863,7 \\ 867,8 \end{array} \right\}$	869,2	$\left\{ \begin{array}{l} 154 \\ 77 \end{array} \right\}$	s
(2 16 0)	$\left\{ \begin{array}{l} 868,9 \\ 873,2 \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array} \right\}$	—
(0 16 2)	$\left\{ \begin{array}{l} 873,6 \\ 877,9 \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2 \\ 0,1 \end{array} \right\}$	—
(1 17 1)	$\left\{ \begin{array}{l} 874,2 \\ 878,5 \end{array} \right\}$	875,1	$\left\{ \begin{array}{l} 210 \\ 105 \end{array} \right\}$	ms
(4 2 2)	$\left\{ \begin{array}{l} 874,4 \\ 878,7 \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{l} 4,8 \\ 2,4 \end{array} \right\}$	

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(h k l)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	$J_{\text{ber.}}$	$J_{\text{gesch.}}$
(2 0 4)	877,6	880,8	126	s
(0 8 4)	882,0		63	
(2 14 2)	880,2		16	
	884,6		8	
(0 18 0)	882,0	884,1	152	ms
(1 7 4)	886,4		76	
	882,2		14	
	886,6		7	
(2 2 4)	888,5	—	2,2	—
(3 13 1)	893,0	—	1,1	—
(3 11 2)	890,8	—	4	—
	895,3	—	80	s bis ss
(1 13 3)	892,4	891,8	40	
	896,9		8	—
(4 8 1)	900,2	—	4	—
(4 4 2)	904,7	—	120	ms
(2 16 1)	905,5	912,6	60	
	910,0		48	
	907,1		24	
	911,6		104	
(3 7 3)	913,0	920,3	52	s
(2 4 4)	916,9		54	
	921,4		27	
(0 18 1)	921,3	923,1	54	s
	925,9		27	
(0 14 3)	926,3	—	58	—
(4 10 0)	931,0	—	29	—
	935,3	—	22	—
(2 12 3)	940,0	—	11	—
	959,4	—	26	—
(4 6 2)	964,1	—	13	—
(1 9 4)	961,0	971,0	396	m
(2 6 4)	965,7		198	
	961,5		338	
	966,2		169	
(0 10 4)	969,5	978,7	380	mst
	974,2		190	
	975,7		426	
	980,5	—	212	—
	978,3	—	34	—
	983,1	—	17	—

Verschiedene *Debye*-Aufnahmen von ZrSi_2 deuten auf geringfügige Änderungen in der Elementarzelle hin. Vor allem scheint das Verhältnis

von $a : c$ (pseudo-tetragonale Symmetrie) etwas beeinflußt zu sein. Erkennbar ist dies an den Linien (0 12 1), (1 9 2) und (3 3 6), (1 3 3). Unter den untersuchten Proben befanden sich allerdings auch gesinterte Legierungen, die möglicherweise etwas Kohlenstoff aufgenommen hatten.

Gegenüber der Struktur von *Naray-Szabo* verschiebt sich im wesentlichen eine Si-Lage. Damit tritt allerdings auch der typische Schichtengitter-Charakter zurück. Trotzdem verbleibt noch immer die Möglichkeit einer guten Spaltbarkeit parallel zu (010). Als Abstände ergeben sich für $Zr-Si = 2,68, 2,83, 2,84$ bzw. $3,08 \text{ \AA}$, für $Si-Si = 2,57$ bzw. $2,80 \text{ \AA}$. Ein ebenes Bauelement, wie dies bei den anderen Disiliziden vom $MoSi_2$ -, $CrSi_2$ - und $TiSi_2$ -Typ der Fall ist, liegt offensichtlich nicht vor. Wohl kann man in der (131)-Ebene eine sehr starke Packung feststellen, jedoch ist dieses nicht ganz ebene Bauelement in bezug auf die Anordnung der Bausteine in der Schicht sehr unregelmäßig. Dagegen läßt sich ein gewelltes Bauelement parallel zur (130)-Ebene herausgreifen, in dem wie bei den genannten Disiliziden eine wabenförmige Umgebung (Abb. 3) des Zr-Atoms durch 6 Si-Atome besteht. Die Aufeinanderfolge der einzelnen Schichten vollzieht sich aber nicht genau auf 2er Lücken, was wegen der Wellung verständlich ist. Bei diesem Strukturelement tritt übrigens auch die Si—Si-Kettenbildung ähnlich wie bei den Monoboriden zu Tage. Tatsächlich liegen derartige Ketten parallel zur (010)-Ebene. Bei Austausch des großen Zr-Atoms, z. B. durch das kleinere Titan, wird der Si-Ring weniger gedehnt werden, insbesondere der Abstand Si—Si mit $3,3 \text{ \AA}$ wird sich dann verringern. Mit dieser Auffassung wäre es möglich, die beträchtliche Mischbarkeit von $ZrSi_2$ und $TiSi_2$ zu erklären.

Den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky*, Metallwerk Plansee G. m. b. H. Reutte/Tirol sagen wir für stete Hilfe unseren besten Dank.