

## Neue Silizide vom $M_5Si_3$ -Typ mit $D 8_8$ -Struktur.

Von

H. Schachner, E. Cerwenka und H. Nowotny.

Aus der Versuchsanstalt der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol  
und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

In der Reihe isotypen Phasen mit  $D 8_8$ -Struktur wurden weitere Vertreter aufgefunden, und zwar  $V_5Si_3$  mit den Gitterkonstanten:  $a = 7,12_1 k X \cdot E$ ;  $c = 4,83_2 k X \cdot E$  und  $c/a = 0,678_6$  sowie  $Nb_5Si_3$  mit:  $a = 7,52_1 k X \cdot E$ ;  $c = 5,23_8 k X \cdot E$  und  $c/a = 0,696_4$ .

Die entsprechende Phase im System Mo—Si wurde bisher nur in rasch abgekühlten Schmelzproben, die etwa 2% Kohlenstoff enthielten, gefunden. Ihre Gitterkonstanten betragen:  $a = 7,27_1 k X \cdot E$ ;  $c = 4,99_2 k X \cdot E$  und  $c/a = 0,686_5$ .

Ferner wurde das Verhalten der Paare:  $Ti_5Si_3$ — $Zr_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_3$ — $Mo_5Si_3$  und  $Ti_5Si_3$ — $W_5Si_3$  geprüft. Für das erstgenannte System wird ein lückenloser Übergang wahrscheinlich gemacht, während bei den beiden anderen nur ein teilweiser Austausch der Titan- durch Molybdän- beziehungsweise Wolframatomte erfolgt.

Auf Grund kristallchemischer Überlegungen, die in vorangegangenen Arbeiten dargelegt wurden, war die Existenz weiterer Silizide der Übergangsmetalle mit  $D 8_8$ -Struktur zu erwarten<sup>1</sup>.

Die Phasen  $V_5Si_3$  und  $Nb_5Si_3$ .

In Anlehnung an die bereits beschriebene Arbeitstechnik<sup>2</sup> wurden nach dem Heißpreßverfahren die Verbindungen  $V_5Si_3$  und  $Nb_5Si_3$  hergestellt. Das verwendete sehr reine Vanadiummetall bzw. Niobium stammte von der Union Carbide and Carbon Corp. New York, bzw. von

<sup>1</sup> Vgl. H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. 84, 677 (1953).

<sup>2</sup> R. Kieffer und E. Cerwenka, Z. Metallkunde 43, 101 (1952). — Vgl. R. Kieffer und P. Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle. Wien: Springer-Verlag. 1953.

Tabelle 1a\*. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $V_5Si_3$  (Cr-Strahlung).

(hkl)	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	34,38	—	0,5	—
(0001)	56,00	—	0,0	—
(11 $\bar{2}$ 0)	103,1	—	0,8	—
(20 $\bar{2}$ 0)	137,5	138,5	13,0	ss
(11 $\bar{2}$ 1)	159,1	—	7,1	—
(0002)	224,0	224,8	11,0	s
(21 $\bar{3}$ 0)	240,7	241,0	32,0	m
(10 $\bar{1}$ 2)	258,4	258,4	19,0	s
(21 $\bar{3}$ 1)	296,7	296,6	76,0	sst
(30 $\bar{3}$ 0)	309,4	310,3	42,0	m
(11 $\bar{2}$ 2)	327,1	326,6	68,0	st
(20 $\bar{2}$ 2)	361,5	362,2	2,5	ss
(2240)	412,6	—	0,3	—
(3140)	446,9	447,7	1,5	ss
(21 $\bar{3}$ 2)	464,7	—	0,02	—
(2241)	468,6	468,6	2,5	ss
(3141)	502,9	503,5	6,2	s
(30 $\bar{3}$ 2)	533,4	—	0,09	—
(4040)	550,1	550,5	2,5	ss
(11 $\bar{2}$ 3)	607,1	—	0,8	—
(2242)	636,6	636,1	23,0	m.
(3250)	653,2	—	2,2	—
(3142)	670,9	—	6,5	—
(3251)	709,2	708,1	19,0	sm
(4150)	722,0	722,3	15,0	sm
(2133)	744,7	743,2	35,0	m
(4042)	774,1	773,1	29,0	sm
(4151)	778,0	—	0,7	—
(5050)	859,5	858,5	4,6	s, d
(3252)	877,2	875,1	6,3	s, d
(0004)	896,0	892,9	28,0	sm, d
(2243)	916,6	914,5	3,7	ss, d

\* Abkürzungen für die Tabellen 1, 3 und 4:

sss = äußerst schwach,  
 ss = sehr schwach,  
 s = schwach,  
 sm = schwach bis mittel,  
 m = mittel,

mst = mittel bis stark,  
 st = stark,  
 sst = sehr stark,  
 d = diffus.

(Fortsetzung der Tabelle 1 a.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
( $\overline{3360}$ )	928,3	928,6	3,4	ss, d
( $\overline{1014}$ )	930,4	—	0,6	—
( $\overline{4152}$ )	946,0	947,9	20,0	sm, d
( $\overline{3143}$ )	950,9		13,0	
( $\overline{4260}$ )	$\alpha_1$ 961,0	$\alpha_1$ 960,9	44,0	m
	$\alpha_2$ 964,3	$\alpha_2$ 963,6		
( $\overline{3361}$ )	$\alpha_1$ 982,5	$\alpha_1$ 982,5	57,0	st
	$\alpha_2$ 986,0	$\alpha_2$ 985,6		

der Fansteel Metallurgical Corp., North Chicago. Das Silizium amerikanischer Herkunft hatte eine Reinheit von 99,7%. Nach dem Heiß-pressen wurden die kompakten, metallischen Proben einer Temperung bei  $1500^\circ$  bzw.  $1700^\circ$  unterworfen. Pulveraufnahmen dieser so behandelten Legierungen ergeben, wie die Tabellen 1 a und b zeigen, Isotypie mit dem  $D 8_8$ -Gitter. Wegen der Anregung der Eigenstrahlung von Vanadin durch die Cu—K-Serie wurde auch mit Cr—K-Strahlung aufgenommen.

Die Gitterkonstanten gehen aus Tabelle 2 hervor. Auffallend ist die Tatsache, daß die Zelle von  $Nb_5Si_3$  etwas größer als diejenige von  $Ta_5Si_3$  ist<sup>3</sup>.

#### Die Phase $Mo_5Si_3$ .

Das System Mo—Si war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von R. Kieffer und E. Cerwenka<sup>2</sup>. Sie fanden in dem Konzentrationsgebiet um 40 At.-% Si eine Phase der Zusammensetzung  $Mo_3Si_2$ . Es war naheliegend, eine zum  $D 8_8$ -Gitter isotype Phase anzunehmen, doch ergab sich, daß das Röntgenogramm wohl ähnlich aber nicht völlig dieser Struktur entsprach. Dagegen fanden wir an einer geschmolzenen Probe mit etwa 40 At.-% Si das Diagramm der  $D 8_8$ -Struktur. Zur Herstellung dieser Probe wurde der Preßling im Tammannofen in einem Graphittiegel unter Wasserstoff niedergeschmolzen und anschließend durch Kippen des Ofens in eine Graphitkokille vergossen. Die Analyse dieser Legierung ergab jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Kohlenstoffgehalt von 2,5% C. Die Auswertung einer Pulveraufnahme dieser Probe liefert Tabelle 3, wobei die Berechnung der Intensitäten ohne Rücksicht auf den Einbau von C-Atomen erfolgte.

<sup>3</sup> H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 84, 1 (1953).

Tabelle 1b. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (Cr-Strahlung).

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	30,82	—	6,4	—
(0001)	47,66	—	0,0	—
(1120)	92,5	—	20,0	—
(2020)	123,3	123,8	92,0	s
(1121)	140,2	141,5	108,0	sm
(0002)	190,6	190,8	24,0	ss
(2130)	215,7	216,8	125,0	sm
(10 $\bar{1}$ 2)	221,4	221,9	105,0	sm
(2131)	263,4	263,0	271,0	st
(3030)	277,4	277,7	143,0	sm
(1122)	283,1	283,2	244,0	mst
(2022)	313,9	—	3,2	—
(2240)	369,8	—	4,7	—
(3140)	400,7	—	1,9	—
(2132)	406,3	—	0,02	—
(2241)	417,5	—	2,8	—
(3141)	448,4	—	7,0	—
(3032)	468,0	—	1,7	—
(4040)	493,1	493,0	15,0	s
(1123)	521,4	520,9	15,0	s
(2242)	560,4	559,2	89,0	m
(3250)	585,6	585,1	19,0	s
(3142)	591,3	592,0	45,0	s bis sm
(3251)	633,3	632,8	70,0	sm
(2133)	644,6	646,2	92,0	mst, d
(4150)	647,2		63,0	
(4042)	683,7	682,8	117,0	m
(4151)	694,9	—	0,5	—
(0004)	762,6	762,0	54,0	sm
(5050)	770,5	773,8	3,9	ss, d
(3252)	776,2		4,8	
(1014)	793,4	—	0,3	—
(2243)	798,7	797,4	2,5	ss, d
(3143)	829,6	831,4	7,3	s, d
(3360)	832,1		7,1	
(4152)	837,8	838,4	33,0	s, d
(1124)	855,1	—	3,8	—
(4260)	863,0	863,3	68,0	sm, d

(Fortsetzung der Tabelle 1b.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(3361)	879,8	883,0	67,0	m, d
(2024)	885,9		32,0	
(4261)	910,7	908,6	14,0	ss, d
(5160)	955,4	953,9	92,0	sm, d
(5052)	$\alpha_1$ 959,6	$\alpha_1$ 959,6	188,0	mst
	$\alpha_2$ 962,7			
(2134)	$\alpha_1$ 976,7	$\alpha_1$ 976,6	240,0	mst
	$\alpha_2$ 979,9			

Auch eine weitere, analog hergestellte  $Mo_5Si_3$ -Schmelzprobe, die 1,8 % Kohlenstoff aufgenommen hatte, führte auf die  $D 8_g$ -Struktur. Überraschenderweise beobachtet man aber eine Änderung der Gitterkonstanten, welche für einen homogenen Einbau des Kohlenstoffs spricht<sup>4</sup>. Werden jedoch praktisch C-freie Drucksinterproben gemäß der Zusammensetzung  $Mo_5Si_3$  im Wolframrohr-Kurzschlußofen unter Kohlenstoffausschluß und bei Verwendung von mit  $P_2O_5$  getrocknetem Wasserstoff als Schutzgas in Molybdäntiegeln angeschmolzen und rasch abgekühlt, so zeigen derartige Proben im wesentlichen die noch unbekannte Struktur von  $Mo_3Si_2$ .

Die Schnitte  $Ti_5Si_3$ — $Zr_5Si_3$ , — $Mo_5Si_3$  bzw. — $W_5Si_3$ .

Da  $Ti_5Si_3$  und  $Zr_5Si_3$  isotyp, außerdem in den Gitterkonstanten nicht sehr verschieden sind, ist eine vollkommene Mischbarkeit wahrscheinlich. Es wurde lediglich eine Legierung mit 60 Mol-%  $Ti_5Si_3$  röntgenographiert.

Tabelle 2. Gitterkonstanten von  $M_5Si_3$ -Phasen.

Phase	a in $k X \cdot E$	c in $k X \cdot E$	c/a	$\rho_{\text{röntg.}}$	Bemerkung
$V_5Si_3$ .....	7,12 <sub>1</sub>	4,83 <sub>2</sub>	0,679	5,27	C-haltig
$Nb_5Si_3$ .....	7,52 <sub>1</sub>	5,23 <sub>3</sub>	0,696	7,05	
$Mo_5Si_3$ .....	7,27 <sub>1</sub>	4,99 <sub>2</sub>	0,687	8,14	
$(Ti_{0,6}Zr_{0,4})_5Si_3$ .....	7,70 <sub>0</sub>	5,30 <sub>5</sub>	0,689		bereits heterogen
$(Ti_{0,85}Mo_{0,15})_5Si_3$ .....	7,39 <sub>0</sub>	5,06 <sub>4</sub>	0,685		
$(Ti_{0,6}Mo_{0,4})_5Si_3$ .....	7,36 <sub>4</sub>	5,04 <sub>9</sub>	0,686		
$(Ti_{0,4}Mo_{0,6})_5Si_3$ .....	7,35 <sub>6</sub>	5,04 <sub>9</sub>	0,686		
$(Ti_{0,9}W_{0,1})_5Si_3$ .....	7,38 <sub>5</sub>	5,10 <sub>3</sub>	0,691		
$(Ti_{0,8}W_{0,2})_5Si_3$ .....	7,36 <sub>4</sub>	5,09 <sub>3</sub>	0,692		
$(Ti_{0,75}W_{0,25})_5Si_3$ .....	7,36 <sub>2</sub>	5,08 <sub>3</sub>	0,691		

<sup>4</sup> Über das System Mo—Si—C wird demnächst berichtet. Es sei vorweggenommen, daß die  $D 8_g$ -Struktur eine ternäre Phase in diesem Dreistoffsystem darstellt.

Tabelle 3. Röntgenographische Auswertung und Intensitätsberechnung für eine Mo—Si—C-Schmelzprobe (C-haltiges „Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>“); CuK<sub>α</sub>-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	14,94	—	1,3	—
(0001)	23,77	—	0	—
(11 $\bar{2}$ 0)	44,82	45,5	4,8	ss
(20 $\bar{2}$ 0)	59,76	59,8	23,0	s bis m
(11 $\bar{2}$ 1)	68,59	68,7	27,0	m
(0002)	95,08	95,5	5,4	s
(21 $\bar{3}$ 0)	104,6	104,4	33,0	mst
(10 $\bar{1}$ 2)	110,0	110,9	25,0	m
(21 $\bar{3}$ 1)	128,3	127,9	64,0	sst
(30 $\bar{3}$ 0)	134,5	134,9	35,0	mst
(11 $\bar{2}$ 2)	139,9	140,9	58,0	st
(20 $\bar{2}$ 2)	154,8	—	0,7	—
(22 $\bar{4}$ 0)	179,3	—	0,1	—
(31 $\bar{4}$ 0)	194,2	—	0,4	—
(2132)	199,6	—	0,005	—
(22 $\bar{4}$ 1)	203,1	—	0,6	—
(3141)	218,0	—	1,5	—
(30 $\bar{3}$ 2)	229,6	—	0,4	—
(40 $\bar{4}$ 0)	239,0	239,5	3,2	ss
(11 $\bar{2}$ 3)	258,7	259,1	3,2	ss
(22 $\bar{4}$ 2)	274,4	274,6	17,0	m
(32 $\bar{5}$ 0)	283,9	284,7	3,5	ss
(3142)	289,3	289,5	8,1	s
(32 $\bar{3}$ 1)	307,7	307,9	11,0	s bis m
(2133)	318,5	319,2	14,0	s bis m
(41 $\bar{5}$ 0)	313,7	314,3	9,9	s bis m
(40 $\bar{4}$ 2)	334,1	333,9	16,0	m
(41 $\bar{5}$ 1)	337,5	—	0,08	—
(50 $\bar{5}$ 0)	373,5	—	0,4	—
(32 $\bar{5}$ 2)	379,0	—	0,4	—
(0004)	380,3	380,7	5,5	s
(2243)	393,2	—	0,2	—
(10 $\bar{1}$ 4)	395,2	—	0,02	—
(3360)	403,4	—	0,5	—
(3143)	408,1	408,8	0,5	ss
(41 $\bar{5}$ 2)	408,8		2,5	
(11 $\bar{2}$ 4)	425,1	—	0,3	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(4260)	418,3	417,5	4,4	s
(3361)	427,2	427,0	4,0	s
(2024)	440,1	440,0	1,9	ss
(4261)	442,1		0,6	
(5160)	463,1	463,4	3,2	ss
(5052)	468,6	468,6	5,9	s
(2134)	484,9	486,0	5,6	s bis m
(5161)	486,9		6,2	
(3253)	497,8	498,3	5,6	s bis m
(3362)	498,5		5,5	
(4262)	513,4	514,8	0,2	s
(3034)	514,8		8,1	
(4153)	527,6	—	0,03	—
(6060)	537,8	—	0,3	—
(4370)	552,7	—	0,02	—
(5162)	558,2	—	0,01	—
(2244)	559,6	—	0,4	—
(3144)	574,5	—	0,2	—
(4371)	576,5	—	0,2	—
(5270)	582,7	583,4	1,0	sss
(5271)	606,5	605,7	5,0	s
(3363)	617,3	619,3	2,9	s, d
(4044)	619,3		2,9	
(4263)	632,2	632,8	0,4	s
(6062)	632,9		5,1	
(1125)	639,1	644,5	1,0	s, d
(6170)	642,4		3,2	
(4372)	647,8	666,1	3,7	s, d
(3254)	664,2		2,6	
(6171)	666,2	677,6	1,9	s bis m
(5163)	677,0		5,2	
(5272)	677,8	695,4	8,2	s bis m, d
(4154)	694,0		9,1	
(2135)	698,9	717,6	6,4	s
(4480)	717,1		6,5	
(7070)	732,0	—	0,01	—
(5380)	732,0	—	0,2	—
(6172)	737,5	—	0,2	—
(4481)	740,9	—	0,1	—

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkil)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{beob.}}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(5054)	753,8	—	0,4	—
(5381)	755,8	—	0,001	—
(4373)	766,6	—	0,2	—
(2245)	773,6	—	0,1	—
(6280)	776,9	776,7	2,4	ss
(3364)	783,7	—	0,8	—
(3145)	788,5	—	0,4	—
(5273)	796,6	798,1	5,7	s bis m, d
(4264)	798,6		7,3	
(6281)	800,7	—	0,07	—
(4482)	812,2	—	0,1	—
(7072)	827,1	828,0	3,5	s bis m
(5382)	827,1		9,6	
(5164)	843,4	843,5	6,4	s
(7180)	851,6	852,3	6,7	s
(0006)	855,7	—	0,4	—
(6173)	856,3	856,7	2,7	ss
(1016)	870,6	870,4	2,8	ss
(6282)	872,0		0,02	
(7181)	875,4	877,4	0,1	s
(3255)	878,2		7,1	
(1126)	900,5	899,3	10,6	s
(4155)	908,0	—	0,05	—
(5490)	911,3	—	0,07	—
(2026)	915,5	—	0,1	—
(6064)	918,1	—	1,0	—
(4483)	931,0	—	0,2	—
(4374)	933,0	—	0,05	—
(5491)	935,1	—	0,06	—
(6390)	941,2	946,5	0,6	s, d
(5383)	945,9		0,002	
(7182)	946,7		2,7	
(8080)	956,1	955,7	5,0	s
(2136)	960,3	—	0,002	—
(5274)	963,0	965,0	4,8	m, d
(6391)	965,0		19,0	

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mischkristallen der Zusammensetzung  $(\text{Ti}_{0,8}\text{W}_{0,2})_5\text{Si}_3$  (Cr-Strahlung).

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	Intensität berechnet für geordneten Austausch	Intensität berechnet für statist. Austausch	Intensität geschätzt
(10 $\bar{1}$ 0)	32,15	32,0	15,0	0,6	s
(0001)	50,39	—	0,0	0,0	—
(1120)	96,4	96,0	12,0	0,7	sm
(2020)	128,6	128,4	5,8	4,6	s
(11 $\bar{2}$ 1)	146,8	—	0,6	4,6	—
(0002)	201,6	—	0,0003	1,7	—
(2130)	225,0	224,1	9,3	7,9	m
(10 $\bar{1}$ 2)	233,7	233,6	6,9	5,6	sm
(21 $\bar{3}$ 1)	275,4	274,6	8,1	17,0	m
(3030)	289,3	289,5	13,0	9,0	m
(11 $\bar{2}$ 2)	298,0	299,0	22,0	15,0	st
(2022)	330,2	330,6	2,3	0,3	s
(2240)	385,8	385,8	2,1	0,2	s
(3140)	417,9	420,1	1,5	0,2	s, d
(2132)	426,6		1,1	0,002	
(2241)	436,2	—	0,3	0,3	—
(3141)	468,3	—	0,7	0,7	—
(3032)	490,9	489,5	1,9	0,03	s
(4040)	514,4	—	0,002	0,8	—
(1123)	549,9	—	0,06	0,7	—
(2242)	587,4	586,8	8,4	5,5	m
(3250)	610,8	617,6	1,2	1,0	s, d
(3142)	619,5		3,0	2,3	
(3251)	661,2	659,5	1,7	4,4	s
(4150)	675,2	675,9	6,4	3,8	m, d
(2133)	678,5		3,0	6,5	
(4042)	716,0	716,0	5,1	7,3	sm
(4151)	725,6	—	0,07	0,07	—
(5050)	803,7	—	0,009	0,4	—
(0004)	806,2	809,2	4,0	4,0	sm, d
(3252)	812,4		3,3	0,5	
(1014)	838,3	839,0	1,0	0,03	ss, d
(2243)	839,3		0,3	0,3	
(3360)	868,0	871,6	2,8	0,5	m, d
(3143)	871,4		0,8	0,8	
(4152)	876,8	—	13,0	2,6	—
(4260)	900,2	902,4	6,2	5,3	m, d
(1124)	902,6		3,6	0,2	
(3361)	918,4	918,4	2,1	5,2	s, d
(2024)	934,8	935,1	2,9	2,2	s, d

Die Probe liegt bezüglich der Gitterkonstanten eindeutig zwischen den beiden Reinsiliziden (Tabelle 2).

Interessanter ist jedoch der Fall der beiden anderen pseudobinären Systeme. Wie oben angeführt, wird die analoge  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase nur bei Anwesenheit von Kohlenstoff stabilisiert bzw. existiert sie eventuell nur als Hochtemperaturmodifikation, während eine „ $\text{W}_5\text{Si}_3$ “-Phase bisher in keinem Fall erhalten werden konnte.

Die zum Teil in Tabelle 2 angeführten Mischungen gelangten nach Heißpressen und Temperung bei  $2000^\circ$  (2 Stdn.) im Wolframrohr-Ofen unter mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem Wasserstoff zur röntgenographischen Untersuchung. Was die Reihe  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ — $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  betrifft, so zeigt sich, daß Titan in  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  bis zu einer Konzentration von 50 Mol-% durch Molybdän ersetzt werden kann. Für die kohlenstoffhaltige Phase „ $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ “ ist eine noch größere, vielleicht sogar vollkommene Mischbarkeit zu erwarten. Einer besonderen Erwähnung bedarf die Tatsache des geordneten Einbaus von Mo in das  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Gitter, derart, daß bis zur Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{Mo}_2\text{Si}_3$  nur die 4 d)-Plätze der Raumgruppe  $D_{6h}^4$  ausgetauscht werden, wogegen bis zu dieser Konzentration die Titanatome auf den 6 g)-Lagen unverändert bleiben. Genau dasselbe trifft auch bei  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ —„ $\text{W}_5\text{Si}_3$ “ zu, was durch eine Intensitätsberechnung (Tabelle 4) bewiesen wird. Wegen des großen Unterschiedes im Streuvermögen zwischen Titan und Wolfram sind die Intensitätsänderungen gegenüber einer statistischen Verteilung besonders deutlich. Klar läßt sich dieser partielle Austausch z. B. an den Interferenzen  $(11\bar{2}0)$  und  $(20\bar{2}0)$  bzw.  $(21\bar{3}1)$  und  $(11\bar{2}2)$  erkennen. Bei einem statistischen Austausch müßten entgegen den Beobachtungen die Linien  $(20\bar{2}0)$  bzw.  $(21\bar{3}1)$  stärker als  $(11\bar{2}0)$  bzw.  $(11\bar{2}2)$  sein.

Bei der Reihe  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ — $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  erfolgt über die Ordnungszusammensetzung hinaus bis zum Gehalt von 50 Mol-%  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  noch ein weiterer Austausch von Titan durch Molybdän auf der 6 g)-Lage; hingegen bricht beim Paar  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ —„ $\text{W}_5\text{Si}_3$ “ die Mischbarkeit bereits vor Erreichen der Ordnungsphase bei 25 Mol-% „ $\text{W}_5\text{Si}_3$ “ ab. Es folgt darauf ein heterogenes Gebiet  $(\text{Ti}, \text{W})_5\text{Si}_3 + (\text{W}, \text{Ti})_3\text{Si}_2$ . In Legierungen mit 75, 45, 40 und 35 Mol-%  $\text{W}_5\text{Si}_3$  konnte nämlich beobachtet werden, daß die stabile  $\text{W}_3\text{Si}_2$ -Phase<sup>5</sup> ihrerseits merkliche Mengen von Wolfram durch Titan ersetzen kann. Die Grenze dieses Mischkristallbereiches liegt bei über 50 Mol-%  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Hingegen dürfte die Ersetzbarkeit von Molybdän durch Titan in der  $\text{Mo}_3\text{Si}_2$ -Phase gering sein.

Zu besonderem Dank sind wir den Herren Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky von der Metallwerk-Plansee-G. m. b. H. in Reutte/Tirol für die Bereitstellung der Mittel und für wertvolle Aussprachen verpflichtet. Herrn Dipl. Ing. R. Machenschalk danken wir für die freundliche Hilfe bei der Herstellung einiger Proben.

<sup>5</sup> R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Gallistl, Z. Metallkunde 43, 284 (1952).