

Die Kristallstruktur einiger Hafnium-haltiger Phasen

Von

H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität
und der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 31. Oktober 1960)

Im System Hafnium—Aluminium werden neben der *Laves*-Phase HfAl_2 die Kristallarten HfAl_3 , $\text{Hf}_{0,75}\text{Al}$ und Hf_4Al_3 nachgewiesen. Ein beobachtetes Hf_5Al_3 dürfte wieder eine metallloid-stabilisierte Phase sein. Ferner wird im Bereich um 60 At. % Hafnium eine weitere, metastabile Phase festgestellt. Bei Hf_3Al scheint eine Ordnungsphase vorzuliegen. Hafnium löst Aluminium. HfAl_3 kristallisiert sowohl im TiAl_3 - als auch im ZrAl_3 -Typ. Hf_4Al_3 ist isotyp mit Zr_4Al_3 . Hf_5Al_3 tritt als D 8₈-Typ auf.

Im System Hafnium—Zinn wird neben Hf_5Sn_3 noch HfSn_2 nachgewiesen. Außerdem läßt sich im Mittelbereich eine Phase beobachten, welche der analogen Hf-Al-Phase strukturell ähnlich ist. Die Struktur des HfSn_2 gehört zum CrSi_2 -Typ.

Das System Hafnium—Aluminium

Über die Herstellung der Proben wurde bereits früher berichtet¹.

Die Phasen HfAl_3 : In Legierungen mit 10, 20 und 25 At. % Hafnium treten zwei charakteristische Röntgenmuster auf, nämlich jene des DO_{22} - und DO_{23} -Typs. Das heißt, HfAl_3 bzw. eine Verbindung nahe dieser Zusammensetzung kristallisiert einerseits wie das homologe ZrAl_3 , andererseits wie das benachbarte TaAl_3 . Die beiden Phasen dürften eine geringfügig verschiedene Zusammensetzung haben derart, daß die zu ZrAl_3 isotype Kristallart aluminiumreicher ist. Eine bei 600° C geglühte Legierung mit 10 At. % Hf enthält neben Aluminium bzw. Al-Mk² den DO_{23} -Typ; eine Probe mit 20 At. % Hf zeigt röntgenographisch die Muster des DO_{22} -

¹ H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 736 (1960).

² Es wird keine meßbare Änderung des Gitterparameters von Aluminium beobachtet. Die Löslichkeit von Hafnium in Aluminium ist sicher sehr gering.

und DO₂₃-Typs. Nach Glühen bei 750° C (20 Stdn.) verschwindet die DO₂₂-Struktur. Andererseits ändert eine analoge Behandlung bei Legierungen mit 25 At.% Hf den Zustand nicht; die beiden Strukturen bleiben nebeneinander bestehen. Zum Beweise für die Existenz der beiden Kristallarten sei in Tab. 1 und 2 die Auswertung von Pulverdiagrammen mit DO₂₂- bzw. DO₂₃-Typ angeführt. Als Abmessungen für die Gitterparameter der Elementarzelle des DO₂₃-Typs ergeben sich: $a = 3,97_4$, $c = 17,1_2$ kX. E. und $c/a = 4,30_9$. Wie fast stets bei analogen Zr- und Hf-Phasen beobachtet, sind die Gitterkonstanten bzw. Elementarzellen für letztere kleiner³. Aus Tab. 2 geht die Auswertung der zweiten Form des HfAl₃ mit TiAl₃-Typ hervor. Daraus errechnet man die Gitterkonstanten: $a = 5,54_4$, $c = 8,87_0$ kX. E. und $c/a = 1,60_0$ bei flächenzentrierter Aufstellung; für die kleinere Zelle ist $a' = 3,92_0$ kX. E. Aus einer Legierung mit 25 At.% Hf konnte ein Einkristall isoliert werden, von welchem eine DK-Aufnahme um die [100]-Achse obigen Befund voll bestätigt ($a = 5,56$ kX. E.).

Die Phase HfAl₂: Wie bereits berichtet¹, tritt diese Phase im C-14-Typ auf. Die Auswertung der Laves-Phase ist in Tab. 3 gegeben. Aus obigem Diagramm, das bis zu sehr hohen Glanzwinkeln scharfe Linien zeigt, findet man für $a = 5,22_3$, $c = 8,63_9$ kX. E. und $c/a = 1,65_4$. Diese Werte sind wegen der verwendeten CrK α -Strahlung zuverlässiger als die früher angegebenen (CuK α -Strahlung). Allerdings läßt sich ein sehr geringer homogener Bereich beobachten.

Im Mittelgebiet tritt eine sehr stabile Phase, etwa bei der Zusammensetzung Hf_{~0,75}Al, mit einem relativ einfachen Muster auf. Bei rund 60 At.% Hf findet man im Röntgenogramm Hinweise auf eine weitere Kristallart, die auf Grund der diffusen Linien der Pulveraufnahme als wenig stabil anzusprechen ist. Dagegen bringt eine Glühbehandlung bei 1000° C (24 Stdn.) eine neue Verbindung zum Vorschein, die erstens einfach gebaut und zweitens wesentlich besser kristallisiert ist. Die Pulveraufnahme einer Legierung mit 57,5 At.% Hf läßt sich sehr gut mit einer hexagonalen Zelle indizieren; sie weist bezüglich der drei stärksten Interferenzen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der D8₈-Struktur auf. Die Probe enthält sonst nur noch eine ganz geringe Menge an Hf_{~0,75}Al. Als Gitterparameter ergeben sich aus obiger Pulveraufnahme folgende Werte: $a = 5,32_0$, $c = 5,40_3$ kX. E. und $c/a = 1,01_6$ (Tab. 4).

Man sieht aus einem Vergleich mit der kürzlich von C. G. Wilson, D. K. Thomas und F. J. Spooner⁴ ermittelten homologen Phase Zr₄Al₃ sofort, daß es sich hier um Isotypie handelt. Es wurden deshalb in Tab. 4 die für Zr₄Al₃ beobachteten Intensitäten den von uns gefundenen gegen-

³ H. Nowotny, F. Benesovsky und O. Schob, Mh. Chem. **91**, 270 (1960).

⁴ C. G. Wilson, D. K. Thomas und F. J. Spooner, Acta cryst. **13**, 56 (1960).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfAl_3 mit ZrAl_3 -Typ und Intensitätsberechnung (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	Intensität ber. *	Intensität beob.
(004)	71,4	71,4	45,8	ms
(101)	87,3	87,4	40,0	ms
(103)	122,9	122,6	19,1	s
(112)	183,4	—	0,0	—
(105)	194,3	194,9	18,2	m
(114)	237,0	236,5	56,9	sst
(008)	285,4	285,5	9,6	ms
(107)	301,3	301,4	3,8	ss
(116)	326,2	—	0,0	—
(200)	331,2	331,4	15,8	mst
(201)	335,7	335,6	5,7	s
(202)	349,0	—	0,0	—
(204)	402,6	402,9	7,4	ms
(211)	418,5	419,2	7,5	ms
(109)	444,1	444,3	6,1	ms ⁻
(00,10)	446,0	—	0,0	—
(118)	451,0	—	5,8	—
(213)	454,1	453,8	5,2	m
(206)	491,8	—	0,0	—
(215)	525,5	525,3	8,8	ms ⁺
(11,10)	611,6	—	0,0	—
(208)	616,6	617,6	16,4	st
(10,11)	622,5	—	0,1	—
(217)	632,5	632,8	3,3	s
(00,12)	642,2	—	1,1	—
(220)	662,4	662,8	8,4	m
(222)	680,2	—	0,0	—
(224)	733,8	733,2	5,7	ms
(301)	749,7	750,0	3,2	s
(219)	775,3	775,2	12,0	m
(20,10)	777,2	—	0,0	—
(303)	785,3	785,4	2,7	ss
(11,12)	807,8	807,8	17,4	st
(226)	823,0	—	0,0	—
(310)	828,0	828,0	7,3	s
(312)	835,8	—	0,0	—
(10,13)	836,5	837,2	8,2	s ⁺
(305)	856,7	856,0	5,6	s ⁻
(314)	899,4	899,3	56,3	sst
(228)	947,8	947,5	38,6	st ⁺
(21,11)	953,7	—	7,3	—
(307)	963,7	—	5,1	—
(20,12)	973,4	973,6	16,0	s

* Ohne Absorptionsfaktor

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfAl_3 mit TiAl_3 -Typ und Intensitätsberechnung ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(002)	66,5	66,1	25,4	s
(111)	101,7	101,7	59,8	m
(200)	170,2	169,5	14,7	s
(113)	234,7]		19,2]	
(202)	236,7]	235,8	56,8]	sst
(004)	265,9	266,8	10,8	s
(220)	340,4	340,5	16,3	ms
(222)	406,9	407,2	7,4	s
(204)	436,1	437,3	6,9	s
(311)	442,1	442,5	13,8	m
(115)	500,5	501,7	6,0	s
(313)	575,1	574,8	11,8	m
(006)	598,3	—	1,5	—
(224)	606,3	606,6	18,2	mst
(400)	680,8	680,8	9,0	ms
(402)	747,3	747,0	6,0	s
(206)	768,5	767,9	19,9	mst
(331)	782,5	782,5	6,8	ss
(315)	840,9	841,0	15,7	ms
(420)	851,0	851,4	7,8	s
(117)	899,5	899,3	11,1	s
(333)	915,5]		11,1]	
(422)	917,5]	916,5	63,6]	sst d
(226)	938,7]		14,4]	
(404)	946,7]	946,7	41,2]	st d

übergestellt, obgleich die Zr_4Al_3 -Interferenzen aus einer Aufnahme mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung stammen. Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von 9,39 g/ccm findet man auch, in Übereinstimmung mit diesem Ergebnis $Z = 0,95 \sim 1$, ein Formelgewicht Hf_4Al_3 in der Elementarzelle. Die bereits von obigen Autoren diskutierte Struktur weist eine Verwandtschaft mit der σ -Phase auf. Ferner haben auf die Ähnlichkeit zwischen D 8₈- und σ -Typ bereits *B. Åronsson* und *T. Lundström*⁵ hingewiesen. Von besonderem Interesse erscheint die Struktur von Zr_4Al_3 bzw. Hf_4Al_3 , weil diese aus der hexagonal dichten Packung hergeleitet werden kann, ähnlich wie der D 8₈-Typ aus der kubischen Raumzentrierung⁶.

Geht man von drei hexagonal dichtgepackten Zellen aus und führt eine neue a -Achse ein mit $a_{\text{hex}} \cdot \sqrt{3}$ bei unveränderter c -Achse,

⁵ *B. Åronsson* und *T. Lundström*, Acta Chem. Scand. **11**, 365 (1957).

⁶ *M. C. Farquhar*, *H. Lipson* und *A. R. Weill*, J. Iron and Steel Inst. **152**, 457 (1945).

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfAl_2 mit Intensitätsberechnung ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)*

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(10 $\bar{1}$ 0)	63,9	63,5	16,3	m
(0002)	70,1	69,6	10,3	s
(10 $\bar{1}$ 1)	81,4	81,6	11,6	ms
(10 $\bar{1}$ 2)	134,0	133,1	9,1	ms
(11 $\bar{2}$ 0)	191,7	190,8	27,5	st
(10 $\bar{1}$ 3)	221,6	221,0	33,9	st ⁺
(20 $\bar{2}$ 0)	255,6	255,3	5,3	s
(11 $\bar{2}$ 2)	261,8	261,5	25,9	st
(20 $\bar{2}$ 1)	273,1	273,0	8,7	m
(0004)	280,3	280,8	0,5	sss
(20 $\bar{2}$ 2)	325,7	326,5	0,6	sss
(10 $\bar{1}$ 4)	344,2	—	0,3	—
(20 $\bar{2}$ 3)	413,3	413,2	5,8	m
(21 $\bar{3}$ 0)	447,3	477,7	2,1	s
(21 $\bar{3}$ 1)	464,8	465,1	1,8	s
(11 $\bar{2}$ 4)	472,0	—	0,0	—
(10 $\bar{1}$ 5)	501,9	501,7	6,6	m
(21 $\bar{3}$ 2)	517,4	518,3	2,4	ms
(20 $\bar{2}$ 4)	535,9	—	0,0	—
(30 $\bar{3}$ 0)	575,1	575,7	6,2	m
(30 $\bar{3}$ 1)	592,6	—	0,0	—
(21 $\bar{3}$ 3)	605,0	605,7	18,9	st
(0006)	630,7	631,1	1,5	ss
(30 $\bar{3}$ 2)	645,2	645,3	9,3	mst
(20 $\bar{2}$ 5)	693,6	693,8	12,6	st
(10 $\bar{1}$ 6)	694,6		1,9	
(21 $\bar{3}$ 4)	727,6	727,8	0,3	sss
(30 $\bar{3}$ 3)	732,8	—	0,0	—
(22 $\bar{4}$ 0)	766,8	766,4	10,8	mst
(11 $\bar{2}$ 6)	822,4	820,1	4,5	m
(31 $\bar{4}$ 0)	830,7	829,3	2,3	s
(22 $\bar{4}$ 2)	836,9	836,6	4,9	ms
(31 $\bar{4}$ 1)	848,2	848,6	2,4	ms ⁻
(30 $\bar{3}$ 4)	855,4	—	0,0	—
(21 $\bar{3}$ 5)	885,3	885,9	20,8	sst
(20 $\bar{2}$ 6)	887,0		5,5	
(31 $\bar{4}$ 2)	900,8	900,9	4,2	m
(10 $\bar{1}$ 7)	922,4	921,8	3,7	s
(31 $\bar{4}$ 3)	988,4	987,6	87,4	sst

* Aus einer Legierung mit 33,3 At. % Hf; das Diagramm enthält nur wenige Fremmlinien.

dann entsteht naturgemäß das 3fache Volum mit $Z = 6$. Es werden nun 2 Hf- bzw. Zr-Atome durch 3 Al-Atome in der Weise ersetzt, daß erstens an Stelle der Hf-Position in $1/3$, $2/3$, $1/2$ zwei Hf-Atome mit $z = 1/4$ und $3/4$ zu liegen kommen und zweitens zur Kompensation dieses

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf_4Al_3 und Intensitätsvergleich mit Zr_4Al_3 ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beob.	Intensität beob.	Intensität Zr_4Al_3
(0001)	44,8	45,4	ss	m
(10\bar{1}0)	61,6	61,8	s	m
(10\bar{1}1)	106,4	106,0	s	m
(0002)	179,0	179,9	sss	sss
(11\bar{2}0)	184,8	185,3	st	sst
(11\bar{2}1)	229,6	229,1	st	sst
(10\bar{1}2)	240,6	241,0	st	sst
(20\bar{2}0)	246,4	245,5	s	mst
(20\bar{2}1)	291,2	291,1	m	mst
(11\bar{2}2)	363,8	—	—	—
(0003)	402,8	402,9	s	—
(20\bar{2}2)	425,4	426,1	mst	m
(21\bar{3}0)	431,2	430,7	sss	—
(10\bar{1}3)	464,4	464,3	s	sss
(21\bar{3}1)	476,0	475,6	s	ss
(30\bar{3}0)	554,4	554,0	mst	m
(11\bar{2}3)	587,6	586,8	ms	m
(30\bar{3}1)	599,2	598,8	m	m
(21\bar{3}2)	610,2	610,8	st	st
(20\bar{2}3)	649,2	649,5	ms	s
(0004)	716,0	716,0	m	ss
(30\bar{3}2)	733,4	—	—	—
(22\bar{4}0)	739,2	739,3	st	m
(10\bar{1}4)	777,6	783,9	ms d	sss
(22\bar{4}1)	784,0	—	—	—
(31\bar{4}0)	800,8	—	—	—
(21\bar{3}3)	834,0	834,6	m	sss
(31\bar{4}1)	844,8	844,8	ms	sss
(11\bar{2}4)	900,8	900,4	sst	m
(22\bar{4}2)	918,2	—	—	—
(30\bar{3}3)	957,2	957,5	mst d	ss
(20\bar{2}4)	962,4	—	—	—
(31\bar{4}2)	979,8	979,2	sst d	mst
(40\bar{4}0)	985,6	—	—	—

zusätzlichen Volums an Stelle der 3 Zr-Atome in der Schicht mit $z = 1/2$ nunmehr 3 Al-Atome treten. Allerdings ist dann deren Position in dieser Al-Schicht um 30° gegen die ursprüngliche gedreht. Demnach wäre die Volumbedingung für diese neue dichte Packung $V_{\text{Hf}}/V_{\text{Al}} = 3/2$. Diese Bedingung ist tatsächlich bei Zr_4Al_3 und Hf_4Al_3 ausgezeichnet erfüllt (z. B. $r_{\text{Hf}} = 1,14 r_{\text{Al}}$). In diesem Zusammenhang verdient die Tatsache Beachtung, wonach im Zr_4Al_3 -Typ bereits entlang der c-Achse Metallketten Zr—Zr auftreten. Die entsprechenden Abstände Hf—Hf z. B. sind mit $2,7 \text{ \AA}$ außerordentlich klein. Analoges ist von den D8₈- bzw. auf-

gefüllten NiAs-Phasen bekannt. Die enge Beziehung zwischen der Struktur der Hf_4Al_3 - und σ -Phase wird noch deutlicher durch die Existenz einer solchen σ -Phase im System Tantal—Aluminium⁷.

Bemerkenswert ist noch, daß Hf_4Al_3 ein Achsenverhältnis $c/a > 1$, Zr_4Al_3 ein $c/a < 1$ besitzt. Das Volum ist im ersten Falle — wie allgemein bei Hf- und Zr-Phasen — wieder kleiner.

Gegen die Hf-reiche Seite tritt in verschieden starkem Maße der D8_8 -Typ auf, der zweifellos auch hier eine durch geringe Mengen an Metalloid stabilisierte, ternäre Phase darstellt. Die Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung mit 62,5 At. % Hf geht aus Tab. 5 hervor, wobei die z. T. koinzidierenden Linien von der oben genannten, im allgemeinen schlecht kristallisierten Phase bei rund 60 At. % Hf nicht berücksichtigt wurden. Die Gitterparameter betragen: $a = 8,03_6$, $c = 5,67_9$ kX.E. und $c/a = 0,70_7$. Gegenüber der entsprechenden $\text{Zr}_5\text{Al}_3(\text{X})$ -Phase (D8_8), die nach B. Aronsson⁸ ebenfalls metalloidstabilisiert ist, weist $\text{Hf}_5\text{Al}_3(\text{X})$ ein kleineres Volum auf. Das bedeutet, daß im Falle von Hafnium die Stabilisatormenge gering sein muß. Eine T 1-Struktur konnte bisher nicht beobachtet werden.

In noch Hf-reicheren Legierungen läßt sich röntgenographisch nur noch das A 3-Gitter bzw. eine Überstruktur von A 3 bei ungefähr 75 At. % Hf nachweisen. Hafnium löst merkliche Mengen von Aluminium unter Verkleinerung der Zelle.

Das System Hafnium—Zinn

Die Phase HfSn_2 : Als zinnreichste intermediäre Phase konnte HfSn_2 festgestellt werden. Legierungen mit 30 At. % Hf, gegläht bei 650°C (20 Stdn.), enthalten neben praktisch reinem Zinn eine Kristallart HfSn_2 , welche eindeutig mit CrSi_2 (C 40) isotyp ist. Aus der in Tab. 6 ausgewerteten Pulveraufnahme berechnen sich die Gitterkonstanten: $a = 5,47_6$, $c = 7,61_0$ kX. E. und $c/a = 1,39_0$. Die Intensitätsfolge entspricht vollkommen jener von VSi_2 , wo ein ähnliches Verhältnis im Streuvermögen besteht.

Dieser Befund ordnet sich in die allgemeine Regelmäßigkeit ein, welche bei den Disiliciden beobachtet wurde⁹. Insbesondere zeigt sich hier die Verwandtschaft von Hafnium mit dem benachbarten Tantal im Sinne einer Erhöhung der Elektronenkonzentration (> 4), indem ZrSn_2 zum

⁷ H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92** (1961), im Druck.

⁸ B. Aronsson, Borides and Silicides of the Transition Metals, im Druck. Danach ist Zr_5Al_3 mit W_5Si_3 (T 1) isotyp. Ark. f. Kemi **16**, Nr. 36, 379 (1960).

⁹ H. Nowotny, F. Holub und A. Wittmann, Proceedings NPL Symposium Nr. 9, Physical Chemistry of Metals and Alloys, Teddington 1958.

Tabelle 5. Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf_5Al_3 (stabilisiert); $x_{\text{Hf}} = 0,24$ und $x_{\text{Al}} = 0,615$ (CrK α -Strahlung)

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 0)	81,0	81,1	18,1	ss
(20 $\bar{2}$ 0)	108,0	107,7	47,0	s ⁻
(11 $\bar{2}$ 1)	121,6	122,1	66,0	s
(0002)	162,2	162,2	6,2	sss
(21 $\bar{3}$ 0)	189,0	189,4	62,0	st ⁺
(10 $\bar{1}$ 2)	189,2		57,4	
(21 $\bar{3}$ 1)	229,6	229,9	111,1	sst
(30 $\bar{3}$ 0)	243,0	243,3	41,2	st ⁺
(11 $\bar{2}$ 2)	243,2		89,2	
(20 $\bar{2}$ 2)	270,7	270,2	0,3	sss
(22 $\bar{4}$ 0)	324,0	—	2,2	—
(31 $\bar{4}$ 0)	351,0	—	0,5	—
(21 $\bar{3}$ 2)	351,2		0,5	
(22 $\bar{4}$ 1)	364,7	364,7	0,3	sss
(31 $\bar{4}$ 1)	391,6	391,8	2,0	s
(30 $\bar{3}$ 2)	405,2	405,5	4,4	ss
(40 $\bar{4}$ 0)	432,0	431,3	5,9	sss
(11 $\bar{2}$ 3)	446,0	446,0	9,0	s d
(22 $\bar{4}$ 2)	486,9	486,9	37,6	m
(32 $\bar{5}$ 0)	513,0	513,1	7,9	s ⁺
(31 $\bar{4}$ 2)	513,2		16,7	
(32 $\bar{5}$ 1)	553,6	554,0	19,9	st
(21 $\bar{3}$ 3)	554,0		30,4	
(41 $\bar{5}$ 0)	567,0	566,1	30,1	ms
(40 $\bar{4}$ 2)	594,2	593,7	41,8	mst
(41 $\bar{5}$ 1)	607,6	607,4	0,7	ss
(0004)	648,8	649,5	15,0	s ⁺
(50 $\bar{5}$ 0)	675,0	675,8	1,7	ss
(32 $\bar{5}$ 2)	675,2		0,8	
(10 $\bar{1}$ 4)	675,8		0,0	
(22 $\bar{4}$ 3)	688,9	689,0	0,2	sss
(31 $\bar{4}$ 3)	716,0	716,0	1,5	sss
(33 $\bar{6}$ 0)	729,0	729,3	7,5	ss
(41 $\bar{5}$ 2)	729,2		3,9	
(11 $\bar{2}$ 4)	729,8		2,8	
(42 $\bar{6}$ 0)	756,0	756,0	14,1	ms
(20 $\bar{2}$ 4)	756,8		10,8	
(33 $\bar{6}$ 1)	769,6	769,4	18,9	ms
(42 $\bar{6}$ 1)	796,6	—	0,3	—
(51 $\bar{6}$ 0)	837,0	837,8	9,8	sst
(50 $\bar{5}$ 2)	837,2		24,9	
(21 $\bar{3}$ 4)	837,8		35,2	
(51 $\bar{6}$ 1)	877,6	878,0	25,9	st
(32 $\bar{5}$ 3)	878,0	891,3	30,9	
(33 $\bar{6}$ 2)	891,2		16,7	st
(30 $\bar{3}$ 4)	891,8		40,6	
(42 $\bar{6}$ 2)	918,2	917,9	0,7	mst K
(41 $\bar{5}$ 3)	932,0	—	1,3	—
(22 $\bar{4}$ 4)	972,8	—	8,3	—

Tabelle 6. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfSn_2 und Intensitätsberechnung (CrK α -Strahlung)

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(10 $\bar{1}$ 0)	58,2	—	0,4	—
(10 $\bar{1}$ 1)	80,8	—	2,2	—
(10 $\bar{1}$ 2)	148,5	—	1,1	—
(11 $\bar{2}$ 0)	174,5	175,9	5,3	s
(11 $\bar{2}$ 1)	197,1	197,7	35,8	st
(0003)	203,2	203,3	13,2	ms
(20 $\bar{2}$ 0)	233,6	233,6	0,6	ss
(20 $\bar{2}$ 1)	255,2	—	0,0	—
(10 $\bar{1}$ 3)	261,4	—	0,1	—
(11 $\bar{2}$ 2)	264,8	265,3	21,6	mst
(20 $\bar{2}$ 2)	322,9	332,3	0,0	ss
(11 $\bar{2}$ 3)	377,7	377,3	2,9	s
(21 $\bar{3}$ 0)	407,1	408,0	0,0	sss
(10 $\bar{1}$ 4)	419,5	—	0,2	—
(21 $\bar{3}$ 1)	429,7	430,4	0,4	ss
(20 $\bar{2}$ 3)	435,8	435,6	0,5	ss
(21 $\bar{3}$ 2)	497,4	—	0,4	—
(30 $\bar{3}$ 0)	523,4	523,6	1,1	s
(11 $\bar{2}$ 4)	535,8	535,8	6,8	m
(30 $\bar{3}$ 1)	546,0	546,2	8,0	mst
(20 $\bar{2}$ 4)	593,9	—	0,0	—
(21 $\bar{3}$ 3)	610,3	—	0,1	—
(30 $\bar{3}$ 2)	613,7	613,4	7,9	mst
(10 $\bar{1}$ 5)	622,7	622,7	0,2	sss
(22 $\bar{4}$ 0)	697,8	697,8	9,0	st
(22 $\bar{4}$ 1)	720,4	—	0,0	—
(30 $\bar{3}$ 3)	726,6	726,2	2,0	ss
(11 $\bar{2}$ 5)	739,0	738,6	6,8	mst
(31 $\bar{4}$ 0)	756,0	754,5	0,0	ss
(21 $\bar{3}$ 4)	768,4	767,9	0,4	sss
(31 $\bar{4}$ 1)	778,6	781,0	0,4	ss
(22 $\bar{4}$ 2)	788,1	—	0,0	—
(20 $\bar{2}$ 5)	797,1	—	0,0	—
(0006)	812,9	813,3	3,5	mst
(31 $\bar{4}$ 2)	846,3	—	0,5	—
(10 $\bar{1}$ 6)	871,1	—	0,0	—
(30 $\bar{3}$ 4)	884,7	884,1	12,2	st
(22 $\bar{4}$ 3)	901,0	901,4	30,8	sst

Disilicidtyp mit der Schichtfolge *abad* (C 54) gehört, während sich HfSn_2 bereits dem Muster *abc*, charakteristisch für die Metalle der 5a-Gruppe, anschließt¹⁰. In Legierungen mit 33,3 At. % Hf lag allerdings neben HfSn_2

¹⁰ In ähnlicher Weise ist bei Chrom die Elektronenkonzentration erniedrigt, weshalb dort nicht der C 11-Typ (Schichtfolge *ab*), sondern ebenfalls der C 40-Typ aufrechterhalten wird.

noch Zinn vor, dagegen waren Proben mit 40 At. % Hf homogen. Damit ist nicht gesagt, daß die wahre Zusammensetzung wesentlich von HfSn_2 abweicht.

Im Mittelgebiet (50—60 At. % Hf) existiert mindestens eine weitere Phase, welche indessen keinen stabilen Charakter aufweist, aber ähnlich der analogen Hf—Al-Phase ist.

Die Phase Hf_5Sn_3 : Wieder wird oberhalb 60 At. % Hf eine D_{8g} -Phase gefunden, die sich offenbar ohne wesentliche Mengen an Stabilisator bildet und genetisch mit der oben genannten Kristallart zusammenhängt. Es war erst nach mehreren Ansätzen möglich, die D_{8g} -Phase in gut kristallisiertem Zustande zu erhalten. Die Auswertung des Diagramms einer Probe mit 62,5 At. % Hf folgt aus Tab. 7. Die Gitterkonstanten

Tabelle 7. Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf_5Sn_3 (D_{8g}) und Intensitätsberechnung; $x_{\text{Hf}} = 0,24$ und $x_{\text{Sn}} = 0,615$ (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(11 $\bar{2}$ 0)	74,9	—	0,9	—
(20 $\bar{2}$ 0)	99,8	99,6	18,5	sss
(11 $\bar{2}$ 1)	114,8	—	4,3	—
(0002)	159,6	160,3	26,8	s d
(21 $\bar{3}$ 0)	174,6	174,6	75,8	ms
(10 $\bar{1}$ 2)	184,6	185,3	46,2	s
(21 $\bar{3}$ 1)	214,6	214,6	187,0	st
(30 $\bar{3}$ 0)	224,6	224,8	88,2	m
(11 $\bar{2}$ 2)	234,5	235,6	139,7	mst
(20 $\bar{2}$ 2)	259,4	—	6,6	—
(22 $\bar{4}$ 0)	299,4	—	0,9	—
(21 $\bar{3}$ 2)	324,2	324,1	0,3	sss
(31 $\bar{4}$ 0)	324,4		4,8	
(22 $\bar{4}$ 1)	339,3	339,5	7,3	ss
(31 $\bar{4}$ 1)	364,3	364,7	18,1	s
(30 $\bar{3}$ 2)	384,2	—	0,0	—
(40 $\bar{4}$ 0)	399,2	—	3,5	—
(11 $\bar{2}$ 3)	434,0	—	0,7	—
(22 $\bar{4}$ 2)	459,0	459,9	38,4	m
(32 $\bar{5}$ 0)	474,1	—	2,1	—
(31 $\bar{4}$ 2)	484,0	484,3	7,2	ss
(32 $\bar{5}$ 1)	514,0	514,0	23,8	s
(41 $\bar{5}$ 0)	524,0	524,4	23,4	s
(21 $\bar{3}$ 3)	533,8	534,0	48,3	m
(40 $\bar{4}$ 2)	558,8	559,2	33,0	ms
(41 $\bar{5}$ 1)	563,9		3,5	
(50 $\bar{5}$ 0)	623,8	624,3	9,1	sss
(32 $\bar{5}$ 2)	633,7	633,7	8,1	sss
(0004)	638,4	638,7	24,6	ms

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \Phi$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
(22 $\bar{4}$ 3)	658,5	657,8	4,0	ss
(10 $\bar{1}$ 4)	663,4	—	0,1	—
(3360)	673,7	—	9,8	—
(31 $\bar{4}$ 3)	683,5	683,3	11,3	ms
(41 $\bar{5}$ 2)	683,6		8,8	
(4260)	698,6	697,8	23,1	ms
(11 $\bar{2}$ 4)	713,3	713,7	0,2	ms
(33 $\bar{6}$ 1)	713,6		24,3	
(20 $\bar{2}$ 4)	738,2	738,6	4,1	s d
(42 $\bar{6}$ 1)	738,5		4,7	
(51 $\bar{6}$ 1)	773,5	771,6	9,9	ss
(50 $\bar{5}$ 2)	783,4	783,2	54,8	st
(21 $\bar{3}$ 4)	813,1	812,6	34,5	st
(51 $\bar{6}$ 1)	813,4		30,8	
(32 $\bar{5}$ 3)	833,2	833,3	29,8	st
(33 $\bar{6}$ 2)	833,3		8,7	
(42 $\bar{6}$ 2)	858,2	863,3	5,2	st ⁺ d
(30 $\bar{3}$ 4)	863,0		70,2	
(41 $\bar{5}$ 3)	883,0	—	5,3	—
(22 $\bar{4}$ 4)	937,8	—	2,0	—
(31 $\bar{4}$ 4)	962,8	—	1,5	—

variieren infolge des bestehenden homogenen Bereiches. Aus obiger Aufnahme ergeben sich folgende Werte: $a = 8,35_9$, $c = 5,72_5$ kX.E. und $c/a = 0,68_5$. Auch hier ist das Volum der entsprechenden Zr_5Sn_3 -Phase ($D8_s$) wieder größer als jenes von Hf_5Sn_3 , was darauf hinweist, daß bei den zinnhaltigen $D8_s$ -Typen kein Stabilisator erforderlich ist.

Legierungen aus Ansätzen mit 80 At.% Hf zeigen Hf_5Sn_3 ($D8_s$) und α -Hf-Mischkristall. Schließlich löst Hafnium in beträchtlichem Maße Zinn, was aus der merklichen Änderung der Gitterparameter von α -Hf hervorgeht.

Diese Arbeit kam unter teilweiser Unterstützung des US-Governments Contract Nr. 91—591—EUC—1487 zustande.