

Die Kristallstruktur von $\text{Zr}(\text{Sn},\text{Sb})_2$

Kurze Mitteilung

Von

H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Februar 1965)

Wie früher gezeigt, hängt die Abfolge beim Disilicidtyp (Supertyp) weitgehend von der Stellung der Gruppennummer und damit von der Valenzelektronen-Konzentration (VEK) ab¹. So wird bei niedriger VEK bevorzugt der TiSi_2 -Typ gebildet, bei hoher der MoSi_2 -Typ, während man bei mittlerer VEK den TaSi_2 -Typ beobachtet. Bemerkenswerterweise setzt sich diese Regelmäßigkeit auch bei Distanniden fort, sofern das Übergangsmetall genügend groß ist, um die Bedingung $r_T/r_M \approx 1$ zu erfüllen* und den Aufbau eines einheitlichen, dicht gepackten Strukturelementes zu erlauben.

Die Phase ZrSn_2 kristallisiert im TiSi_2 -Typ². Es wurde deshalb der Austausch von Sn mit Sb untersucht; dazu wurden Zr—Sn—Sb-Legierungen auf dem Schnitt bei 33,3 At% Zr hergestellt und als Pulver röntgenographiert. ZrSn_2 mit TiSi_2 -Typ nimmt praktisch kein Zr-Antimonid auf. Es findet vielmehr bereits bei einem Austausch von $\text{Sb}/\text{Sn} = 0,03$ ein Strukturwechsel zum TaSi_2 -Typ statt, wie eine Auswertung des Pulverdiagramms in Tab. 1 beweist. Der quasikubische Typ mit der Dreierabfolge erstreckt sich bis etwa $\text{Zr}(\text{Sn}_{0,73}\text{Sb}_{0,27})_2$, wobei sich die Gitterparameter von: $a = 5,507$ auf $5,521$ und von: $c = 7,646$ auf $7,610$ Å ändern. Das Achsenverhältnis nimmt merklich von 1,388 auf 1,379 ab. Der schon bei geringem Zusatz an Sb entstehende Strukturwechsel kann als Quasi-Dimorphie von ZrSn_2 gedeutet werden. $\text{Zr}(\text{Sn}, \text{Sb})_2$ schließt sich

* T = Übergangsmetall, M = Metametall.

¹ H. Nowotny in: P. A. Beck, Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, J. Wiley & Sons, New York, London, 1963.

² H. Nowotny und H. Schachner, Mh. Chem. **84**, 169 (1953).

damit an $HfSn_2$ mit $TaSi_2$ -Typ an. Für Hafnium wurde in derartigen intermediären Phasen seinerzeit auch eine gegenüber Zirkonium etwas

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Zr(Sn_{0,97}Sb_{0,03})_2$ mit C-40-Typ und Intensitätsberechnung (CrK α -Strahlung);
 $x_{(Sn,Sb)} = 1/6$

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(10 $\bar{1}$ 0)	—	576	—	0
(10 $\bar{1}$ 1)	—	800	—	2
(10 $\bar{1}$ 2)	—	1473	—	1
(11 $\bar{2}$ 0)	1733	1729	s	15
(11 $\bar{2}$ 1)	1949	1953	mst	100
(0003)	2019	2018	ms	36
(20 $\bar{2}$ 0)	—	2305	—	0
(20 $\bar{2}$ 1)	—	2529	—	0
(10 $\bar{1}$ 3)	—	2594	—	0
(11 $\bar{2}$ 2)	2622	2626	mst ⁻	63
(20 $\bar{2}$ 2)	—	3202	—	0
(11 $\bar{2}$ 3)	3757	3747	s	9
(21 $\bar{3}$ 0)	—	4034	—	0
(10 $\bar{1}$ 4)	—	4163	—	0
(21 $\bar{3}$ 1)	—	4258	—	0
(20 $\bar{2}$ 3)	—	4323	—	0
(21 $\bar{3}$ 2)	—	4931	—	0
(30 $\bar{3}$ 0)	5192	5187	ss	3
(11 $\bar{2}$ 4)	5314	5316	m	24
(30 $\bar{3}$ 1)	5410	5411	m	24
(20 $\bar{2}$ 4)	—	5892	—	0
(21 $\bar{3}$ 3)	—	6052	—	0
(30 $\bar{3}$ 2)	6083	6084	m	23
(10 $\bar{1}$ 5)	—	6181	—	0
(2240)	6913	6916	m ⁺	26
(2241)	—	7140	—	0
(30 $\bar{3}$ 3)	7208	7205	s	6
(11 $\bar{2}$ 5)	7332	7334	m	25
(3140)	—	7492	—	0
(21 $\bar{3}$ 4)	—	7621	—	0
(3141)	—	7716	—	0
(2242)	—	7813	—	0
(20 $\bar{2}$ 5)	—	7910	—	0
(0006)	8072	8071	ms	11
(3142)	—	8389	—	0
(10 $\bar{1}$ 6)	—	8547	—	0
(30 $\bar{3}$ 4)	8774	8774	m ⁺	36
(2243)	8934	8934	st	87

höhere Valenz vorgeschlagen¹. Der weite homogene Bereich der Phase mit $TaSi_2$ -Typ steht mit vielen anderen Beispielen, bei welchen ein derartiger Wechsel der Abfolge auftritt, vollkommen in Einklang.