

Zur Kenntnis der Doppelkarbide in den Systemen: U—Cr—C, U—Mo—C und U—W—C

Von

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Metallwerk Plansee A. G. Reutte, Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. September 1958)

Für die isotypen Doppelkarbide UCrC_2 , UMoC_2 und UWC_2 wird auf Grund von Einkristall-Aufnahmen ein Strukturvorschlag hergeleitet. Das UCrC_2 -Gitter vermittelt bezüglich der auftretenden Metallschichten zwischen dem Bauprinzip bei Karbiden und jenem bei Disiliziden. Der Kohlenstoff zeigt Paarbildung. Gitterkonstanten und Parameter werden angegeben.

In den Karbidsystemen des Urans mit hochschmelzenden Metallen wurde beim Studium der Schnitte: $\text{UC—Cr}_3\text{C}_2$, $\text{UC—Mo}_2\text{C}$ und UC—WC jeweils eine ternäre Kristallart mit annähernd gleichem Debyeogramm aufgefunden¹. Während für die Mo- und W-haltige Kristallart Isotypie außer Zweifel stand, war eine Strukturgleichheit mit der Cr-haltigen Phase zwar wahrscheinlich, aber nicht völlig gesichert. In der Folge wurde an Proben gemäß einer Zusammensetzung UWC_2 ein homogenes Gefüge beobachtet² und schließlich gelang es mittels neuer Ansätze UCrC_2 -Einkristalle herzustellen.

Preßlinge einer Mischung von $\text{UC—Cr}_3\text{C}_2$ (molares Verhältnis 1:1) wurden unter Schutzgas in einem Schiffchen aus Sinterzirkonoxyd aufgeschmolzen (Wolfram-Kurzschlußofen). Nachdem der Preßling zu schmelzen begann (etwa 1800°C) und Blasen warf, wurde der Ofen auf tiefere Temperatur gebracht und sodann nach weiteren 10 Min. abgeschal-

¹ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube, Mh. Chem. **88**, 336 (1957). Wir benützen hier die Gelegenheit, um auf den Druckfehler bei der Wiedergabe der Formel aufmerksam zu machen. Es sollte heißen, S. 343: $\text{Mo}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{C}$ bzw. $\text{W}_{0,4-0,6}\text{U}_{0,6-0,4}\text{C}$.

² H. Nowotny, R. Kieffer und F. Benesovsky, Rev. Met. **55**, 453 (1958).

tet. Der Regulus wurde vom anhaftenden ZrO_2 befreit und die erstarrten Blasen vorsichtig aufgebrochen. In den Lunkern fanden sich gut ausgebildete Kriställchen in Form dünner Plättchen und Nadeln vor. Die Matrix selbst war entsprechend dem gewählten Einsatz heterogen und enthielt neben $UCrC_2$ noch Cr_3C_2 — von Spuren UO_2 abgesehen.

Die Struktur von $UCrC_2$

Eine DK-Aufnahme um die Nadelachse (Cu-K α - bzw. Cr-K α -Strahlung) lieferte bereits die wesentlichen Daten für Elementarzelle und Raumgruppe. Die Auswertung der Aufnahmen, einschließlich von Debyeogrammen, führte auf ein orthorhombisches Gitter mit nachstehenden Achsenlängen (Tab. 1):

Tabelle 1. Abmessungen der Elementarzellen von $UCrC_2$ bzw. Cr_3C_2 in $kX \cdot E$.

	$UCrC_2$	Cr_3C_2
	$a = 5,42_2$	5,52
(Nadelachse)	$b = 3,22_5$	2,82 ₁
	$c = 10,61_5$	11,46

Mit den Parametern¹:

$x_U = 0,083$	$y_U = \frac{1}{4}$	$z_U = 0,143$
$x_{Cr} = 0,350$	$y_{Cr} = \frac{1}{4}$	$z_{Cr} = 0,860$
$x_{C I} \sim 0,50$	$y_{C I} = \frac{1}{4}$	$z_{C I} = 0,04$
$x_{C II} = 0,72$	$y_{C II} = \frac{1}{4}$	$z_{C II} \sim 0,00$

wird der Äquator einer DK-Aufnahme um [010] hinsichtlich der Intensitäten gut wiedergegeben (Tab. 2). Sämtliche Rechnungen wurden ohne Absorptionsfaktor durchgeführt.

¹ Die Kohlenstoff-Parameter können hier naturgemäß nicht genau bestimmt werden.

Die systematischen Auslöschungen: (hkl) und (hOl) in allen Ordnungen, (hkO) nur mit $h = 2n$ und (OkI) nur mit $k + l = 2n$ vorhanden, sind mit dem Raumsystem D_{2h}^{16} vereinbar. Auf Grund einer pyknometrisch ermittelten Dichte von 11,2 g/ccm (interpoliert 11,3 g/ccm) findet man für $Z = 3,99$, also vier Formelgewichte. Damit wird sogleich eine Verwandtschaft mit Cr_3C_2 ³ erkennbar, dessen orthorhombische Zelle ähnliche Abmessungen bei gleicher Raumgruppe besitzt (siehe Tab. 1). Tatsächlich erfolgt bei Ersatz von zwei Chromatomen durch ein Uranatom aus den Radien:

$$\left(\frac{R_U}{R_{Cr}}\right)^3 = \left(\frac{1,57}{1,28}\right)^3 \sim 2,$$

³ K. Hellström und A. Westgren, Svensk Kem. Tidskr. 45, 141 (1933).

gemäß $\text{Cr}(\text{Cr}_2)\text{C}_2$, sofort die Formel CrUC_2 bei gleicher Anzahl von Formelgewichten.

Die Zelle von UCrC_2 weist im übrigen eine pseudo-hexagonale Symmetrie auf: $a/b = 1,68 \sim \sqrt{3}$, welche bei den isotypen Phasen UMoC_2 und UWC_2 noch deutlicher zum Ausdruck kommt. Für die Parameterbestimmung — jeweils in den Lagen $4c$ — war die Tatsache maßgebend, daß die Positionen der schweren Uranatome weitgehend unbeeinflusst ermittelt werden können. Aus den zufälligen Auslöschungen der Interferenzen ($h05$) für ungerade h und ($30l$) für ungerade l ließen sich x_{U} und z_{U} sofort näherungsweise angeben. Die Lage der Chromatome wurde aus dem Vergleich mit der isotypen UWC_2 -Phase (siehe weiter unten) einerseits, näherungsweise aber auch aus der pseudo-hexagonalen Symmetrie erschlossen. Die Kohlenstoffatome waren damit zwischen zwei pseudo-hexagonalen, in Tetraederlücken folgenden Metallnetzen festgelegt. Das Cr_3C_2 -Gitter ist durch Kohlenstoff-Zickzack-Ketten charakterisiert; diese gehen beim Austausch von zwei Cr-Atomen durch ein U-Atom in C_2 -Paare über.

Tabelle 2. Äquator einer DK-Aufnahme von CrUC_2 , Drehachse $[010]$, Cu-K α -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet
(002)	—	21,0	s	0,4
(101)	25,0	25,4	m	4,2
(102)	41,1	41,1	ms	1,9
(103)	67,9	67,4	mst	7,0
(200)	80,7	80,5	s	1,2
(004)	85,5	84,1	st	6,5
(201)		85,8		8,4
(202)	—	101,5	—	0,1
(104)	104,9	104,2	ss	0,25
(203)	127,3	127,8	ms	1,8
(105)	—	151,5	—	0,2
(204)	165,4	164,6	ms	2,0
(301)	—	186,4	—	0,1
(006)	189,4	189,2	s	1,6
(302)	201,9	202,2	m	4,1
(106)	210,4	209,3	ss — s	0,3
(205)	211,8	211,9	mst	5,0
(303)	—	228,5	—	0,1
(304)	265,3	265,3	ss — s	0,65
(206)	—	269,7	sss	0,25
(107)	279,2	277,6	m — mst	1,9
(305)	—	312,6	—	—
(400)	322,4	322,1	ss — s	0,5
(401)	327,7	327,3	ms	1,0

(hkl)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet
(008) }	337,2	{ 336,3	ms — m	{ 0,8
(207) }		{ 338,3		{ —
(402)	—	343,1	—	0,1
(108)	357,2	356,4	s	0,2
(403) }	370,6	{ 369,4	ms	{ 0,25
(306) }		{ 370,4		{ 1,3
(404)	406,3	406,2	s —	0,9
(208)	418,3	416,8	ss	0,1
(307)	—	438,7	—	0,1
(109)	446,0	445,8	ss	0,1
(405)	454,7	453,5	s	1,1
(209) }	508,7	{ 506,2	m	{ 2,0
(501) }		{ 508,5		{ 0,7
(406) }		{ 511,3		{ 0,25
(308)	517,4	517,5	m	1,0
(502) }	526,2	{ 524,3	s —	{ 0,9
(0010) }		{ 525,5		{ 1,1
(1010) }	550,5	{ 545,6	s +	{ —
(503) }		{ 550,6		{ 1,0
(407)	579,9	579,6	ssss	—
(504)	588,5	587,4	sss	0,15
(2010)	607,4	606,0	ss	0,4
(309)	—	606,9	—	—
(505)	—	634,6	—	—
(1011) }	657,8	{ 656,0	m	{ 0,7
(408) }		{ 658,4		{ 0,3
(506)	693,8	692,5	ss —	0,6
(3010)	708,1	706,7	s +	0,3
(2011) }	725,4	{ 716,4	s	{ 0,4
(600) }		{ 724,7		{ 0,7
(601)	—	729,9	—	—
(602) }	750,0	{ 745,6	ms	{ 0,1
(409) }		{ 747,8		{ 1,1
(0012) }	762,0	{ 756,7	ms	{ 0,1
(507) }		{ 760,8		{ 1,7
(603)	—	772,0	—	—
(1012)	779,6	776,8	s	0,3
(604)	809,2	808,8	m	1,4
(3011)	—	817,1	—	—
(2012) }	839,7	{ 837,2	s +	{ 0,05
(508) }		{ 839,6		{ 0,8
(4010)	848,6	847,6	s +	1,0
(605)	—	856,1	—	—
(1013)	908,6	908,2	m	1,1
(606)	912,6	913,9	s —	1,3
(509)	928,6	929,0	s —	0,2
(3012)	937,3	937,9	st	4,3
(4011)	956,9	957,9	s	0,8
(2013)	968,0	968,2	st	5,0

Die Struktur kann, was die Metallatome betrifft, durch ein hexagonal dichtes Bauelement (U—Cr) dargestellt werden, das eine wechselnde Abfolge nach Dreier- und Zweierlücken aufweist. Die Kohlenstoffpaare

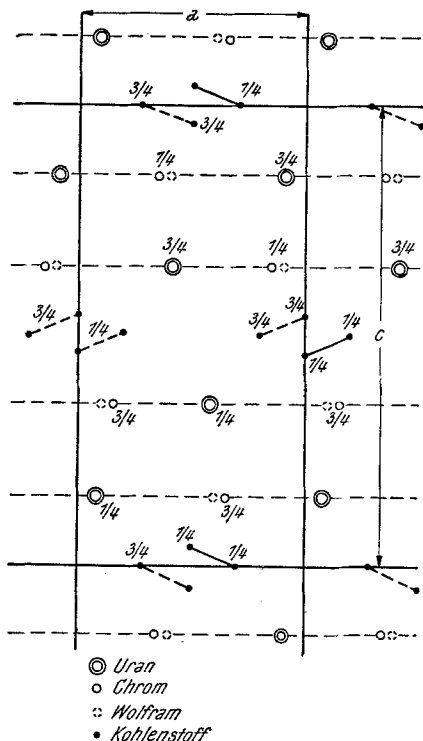


Abb. 1. Zelle von UCr_2 bzw. UWC_2 , Projektion in $[010]$

befinden sich jeweils — wie schon erwähnt — in der Dreierfolge (vgl. Abb. 1). Der Rhythmus kann als AB_ZCD_ZA symbolisiert werden, wobei AB_Z und CD_Z eine Zweierlücken-Besetzung bedeutet (wie bei Disilizid-Typen⁴), während B_ZC und D_ZA eine Dreierlücken-Besetzung (wie bei dichter Packung) darstellt. Da in diesem Paket die Kohlenstoffpaare liegen, entsteht auf diese Weise ein Strukturtyp, welcher zwischen den Karbiden und den Disiliziden der hochschmelzenden Metalle vermittelt. Durch die enge Verwandtschaft zum Cr_3C_2 mit C—C—Ketten erhält man überdies eine Verknüpfung zu den Monoboriden. Die Abstände sind: Cr—C = 2,09 (2) und 2,08; U—C = 2,46 sowie U—Cr = 2,84 Å. Für C—C folgt dann ein Abstand von 1,27 Å.

Auf einer *Weißenberg*-Aufnahme wird auch (002) mit dem entsprechenden Intensitätsverhältnis zu den übrigen (00*l*) gefunden. Wegen der

Nadelform und der starken Absorption sind einige Reflexe ungleich geschwächt. Die Flächen parallel zu (00*l*) sind länglich, jene parallel zu (*h*0*l*)

Tabelle 3. Pulveraufnahme von UCr_2 aus Probe (Cr_3C_2 20 Mol%, UC 80 Mol%) Cu-K α -Strahlung

(<i>hkl</i>)	Int. geschätzt	Int. berechnet	(<i>hkl</i>)	Int. geschätzt	Int. berechnet
(002)	—	0,6	(302)	ms	1,9
(101)	s	5,3	(115)	ss	0,15
(102)	s —	1,9	(106)	ms	{0,15
(011)	s	4,5	(205)		
(103)	s +	5,4	(214)	s +	3,4
(200)	ss	0,8	(303)	—	0,1

⁴ Vgl. etwa H. Nowotny, Radex-Rdsch. 41 (1953).

(hkl)	Int. geschätzt	Int. berechnet	(hkl)	Int. geschätzt	Int. berechnet
(111)	s, d	2,5	(020)	ss	1,5
(004)		0,4	(311)	s +	1,6
(201)		0,6	(022)		—
(112)	st +	12,4	(121)	s	0,6
(202)	—	—	(304)	ms	0,25
(104)	ss	0,15	(116)		1,85
(013)		0,7	(215)	s	0,75
(113)	ms	3,7	(206)		0,1
(203)	s —	1,0	(122)	s	0,3
(210)	s	1,9	(107)		0,7
(211)	s —	1,6	(313)	s +	2,25
(105)	—	0,1	(123)	s	1,0
(212)	s	0,15	(220)	ss	0,25
(114)		1,4	(017)	ms	—
(204)	0,5	(024)	1,25		
(213)	0,25	(221)	1,45		
(310)	—	—	(305)	—	
(006)	s +	0,75			
(015)		1,4			

d = diffus.

mehr punktförmig abgebildet. Die Übereinstimmung der ersten Schichtlinie war befriedigend, von der Wiedergabe einer Tabelle wird jedoch abgesehen. Die Pulveraufnahme, die frei von Habituseffekten ist, läßt sich durch die Parameter hinsichtlich der Intensitäten einwandfrei wiedergeben.

Die Phasen $UMoC_2$ und UWC_2

Pulveraufnahmen dieser Kristallarten lassen sich nunmehr vollständig indizieren, wenn man eine analoge Zelle zugrunde legt (Tab. 4).

Tabelle 4. Gitterkonstanten von $UMoC_2$ und UWC_2 in $kX \cdot E$.

	$UMoC_2$	UWC_2
$a =$	5,61 ₂	5,62
$b =$	3,22 ₅	3,24 ₅
$c =$	10,9 ₅	10,9 ₅
$a/b =$	1,72	1,73

Wie daraus ersichtlich, liegt das Verhältnis a/b bei der W-haltigen Phase fast genau bei $\sqrt{3}$. Mit einer pyknometrisch bestimmten Dichte von 14,6 g/ccm⁵ errechnet sich für $Z = 3,94 \approx 4$ Formelgewichte.

⁵ Die Interpolation liefert 14,7 g/ccm.

Der homogene Bereich bei UWC_2 kann mit teilweisem Austausch von Uran durch Wolfram erklärt werden, obwohl auch die Besetzung von C-Atomen an Stelle von C_2 -Paaren, entsprechend $UMeC_{2-x}$ möglich ist. C_2 -Paare treten im übrigen bei UC_2 und anderen Karbiden vom MeC_2 -Typ auf.

Eine sehr gute Übereinstimmung in den Intensitäten wird hier erreicht für: $x_W = 0,40$, während alle übrigen Parameter dieselben sind wie bei $UCrC_2$. Eine Pulveraufnahme (Tab. 5) beweist dies. Als kürzeste Abstände ergeben sich damit: $W-C = 2,04$; $U-C = 2,48$; $U-W = 2,87$ und $C-C = 1,31$ Å. Die Werte sind aber, vom Abstand $U-W$ abgesehen, nur eine Näherung. Auf die Ausbildung von Zickzack-Ketten $U-Me$ in Richtung der b -Achse sei aufmerksam gemacht.

Tabelle 5. Auswertung von Pulveraufnahmen an $UMoC_2$ und UWC_2 mit Intensitätsberechnung ($Cr-K\alpha$ -Strahlung)

Index rhombisch	$UMoC_2$			UWC_2			
	Index hexag.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet
(002)	(0002)	—	43,6	—	43,6	—	0,75
(101)	—	—	52,4	—	52,3	—	—
(102)	—	—	85,1	—	85,0	—	—
(011)	—	—	136,5	—	135,1	—	0,2
(103)	—	—	139,6	—	139,5	—	0,35
(200)	(10 $\bar{1}$ 0)	—	166,0	165,4	165,6	ss	1,3
(004)	(0004)	—	174,4	175,9	174,4	—	1,3
(201)	(10 $\bar{1}$ 1)	176,5	176,9	—	176,5	m	1,6
(111)	—	—	178,0	—	176,5	—	3,0
(202)	(10 $\bar{1}$ 2)	210,4	209,6	208,9	209,2	m +	0,1
(112)	—	—	210,7	—	—	—	8,2
(104)	—	—	215,9	—	215,8	—	—
(013)	—	—	223,7	—	222,3	—	—
(203)	(10 $\bar{1}$ 3)	265,3	264,1	263,7	263,7	s	1,6
(113)	—	—	265,2	—	—	—	4,8
(210)	—	—	291,6	—	289,9	—	—
(211)	—	—	302,5	—	300,7	—	0,2
(105)	—	—	314,0	—	313,9	—	—
(212)	—	—	302,5	—	333,4	—	—
(204)	(10 $\bar{1}$ 4)	342,2	340,4	340,5	340,0	ss	1,1
(114)	—	—	341,5	—	—	—	2,0
(301)	—	—	384,3	—	383,4	—	—
(213)	—	—	389,7	—	387,9	—	—
(006)	(0006)	394,3	392,4	394,3	392,4	ss	1,3
(015)	—	—	398,1	—	396,7	—	—
(302)	—	—	417,0	—	416,1	—	0,15
(106)	—	—	433,9	—	433,8	—	—
(205)	(10 $\bar{1}$ 5)	439,1	438,5	439,1	438,1	s	4,2
(115)	—	—	439,6	—	—	—	0,3

Index rhom. bisch	UMoC ₂			UWC ₂			
	Index hexag.	sin ² δ · 10 ³ gef.	sin ² δ · 10 ³ ber.	sin ² δ · 10 ³ gef.	sin ² δ · 10 ³ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet
(214)		465,1	466,0	—	462,2	—	—
(303)		—	470,5	—	470,6	—	—
(020)	(11 $\bar{2}$ 0)	503,5	502,4	496,5	496,8	s	2,5
(311)	(1121)	510,5	509,9	508,7	507,7	m	3,9
(022)	(11 $\bar{2}$ 2)	—	546,0	—	540,4	—	0,15
(312)			542,6				0,2
(304)	(121)	554,0	554,8	548,8	546,9	ss	—
(121)			554,8				549,1
(206)	(10 $\bar{1}$ 6)	559,2	558,4	557,5	558,0	m	0,2
(116)			559,5				5,0
(215)		—	564,1	—	552,3	—	—
(107)		576,5	575,6	574,8	575,5	ss	0,1
(122)		—	587,5	—	581,8	—	—
(313)	(11 $\bar{2}$ 3)	597,1	596,1	595,4	594,9	m	7,3
(123)		641,2	642,0	636,8	636,3	ss	0,2
(305)		—	645,9	—	645,0	—	—
(017)		—	659,7	—	658,3	—	—
(400)	(20 $\bar{2}$ 0)	—	664,0	662,8	662,4	ss	1,0
(220)			668,4				0,7
(314)	(11 $\bar{2}$ 4)	675,9	673,4	672,6	671,2	—	—
(024)			676,8				3,7
(401)	(20 $\bar{2}$ 1)	679,9	674,9	673,3	673,3	sst	2,0
(221)			679,3				4,5
(216)		—	684,0	682,4	682,2	s	0,2 K
(008)	(0008)	698,6	697,6	—	—	—	—
(207)	(10 $\bar{1}$ 7)	701,9	701,3	697,8	697,6	s +	—
(117)			701,2				3,1
(402)	(20 $\bar{2}$ 2)	—	707,6	—	706,0	—	0,15
(222)			712,0				0,1
(124)		719,2	718,4	—	712,6	—	0,3
(108)		739,3	739,1	739,3	739,0	sss	—
(403)	(20 $\bar{2}$ 3)	763,5	762,1	760,5	760,5	st	0,65
(223)			766,5				1,6
(306)		—	765,8	769,4	764,9	st	0,1 K
(315)	(11 $\bar{2}$ 5)	772,3	771,5	—	769,3	—	0,7
(410)		—	789,6	—	786,6	—	—
(411)		—	800,5	—	797,5	—	—
(125)		817,4	816,4	810,6	810,7	sss	0,05
(217)		—	825,7	—	823,9	—	—
(412)		—	833,2	—	870,0	—	—
(404)		838,4	838,4	—	—	—	—
(224)	(20 $\bar{2}$ 4)	842,3	842,8	837,2	836,8	st	3,1
(208)	(10 $\bar{1}$ 8)	863,3	863,6	862,1	863,2	ss	0,55
(118)			864,7				0,8
(321)		—	886,7	—	880,2	—	—
(413)		—	887,7	—	884,7	—	—

K = Koinzidenz.

UMoC ₂				UWC ₂			
Index rhombisch	Index hexag.	sin ² θ · 10 ³ gef.	sin ² θ · 10 ³ ber.	sin ² θ · 10 ³ gef.	sin ² θ · 10 ³ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet
(026) {	(11 $\bar{2}$ 6)	—	894,8	—	889,2	—	0,2
(316) }		—	891,4	—	889,2	—	—
(307)		—	907,5	—	906,6	—	0,1
(322) {	(20 $\bar{2}$ 5)	919,3	919,4	—	913,0	—	0,1
(109) }			924,4	924,3	924,3	s +	0,7
(126)		—	936,3	—	930,6	—	—
(405) {		936,5	936,5	934,9	934,9	sst	} 7,0
(225) }	940,9		—	—	—	} 21,0	
(414)	—		964,0	—	961,0		—
(323)	—	—	972,9	—	967,4	—	—