

# Der Dreistoff: Uran—Bor—Kohlenstoff

Von

L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. April 1961)

Der Dreistoff: U—B—C wird mittels heißgepreßter Proben (etwa 60 Ansätze) röntgenographisch untersucht. Mit Ausnahme von  $U_2C_3$  wird in diesen Legierungen das Bestehen aller übrigen bereits bekannten Zweistoffverbindungen bestätigt. Im Dreistoffsystem tritt eine einzige ternäre Phase mit der ungefähren Formel UBC auf, die einen ausgedehnten homogenen Bereich besitzt. Diese Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$  und leitet sich in ihrem Aufbau vom CrB- bzw.  $ZrSi_2$ -Typ her. Die Lage der Uranatome wird genau bestimmt ( $y_U = 0,132$  in 4c), Positionen von Bor und Kohlenstoff werden vorgeschlagen. Die ternäre Phase steht im Gleichgewicht mit: UC,  $UC_2$ , Kohlenstoff,  $UB_2$  und  $UB_4$ .

Bisher lagen über dieses System keinerlei Angaben vor, wenn auch die Zweistoffe bereits ziemlich genau bekannt sind. In jüngster Zeit wurde uns jedoch ein Manuskript von K. J. Matterson, H. J. Jones und N. C. Moore<sup>1</sup> zugänglich, in dem das Bestehen einer ternären Phase UBC mit einer rhombischen Elementarzelle, jedoch ohne weitere Einzelheiten, mitgeteilt wird.

Heißgepreßte Legierungen, deren Zusammensetzung aus Abb. 1 ersichtlich ist, haben wir nach Glühung (einige Std.) bei 850 bzw. 1300° C röntgenographisch untersucht.

---

<sup>1</sup> K. J. Matterson, H. J. Jones und N. C. Moore, 4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, Juni 1961.

In dem Zweistoff: U—B konnten die Befunde aus der Literatur voll bestätigt werden. Es existieren  $UB_2$ <sup>2,3</sup>,  $UB_4$ <sup>3,4,5,6</sup> und  $UB_{12}$ <sup>3,5</sup>; die dabei ermittelten Gitterparameter stehen mit den bekannten Angaben in vollem

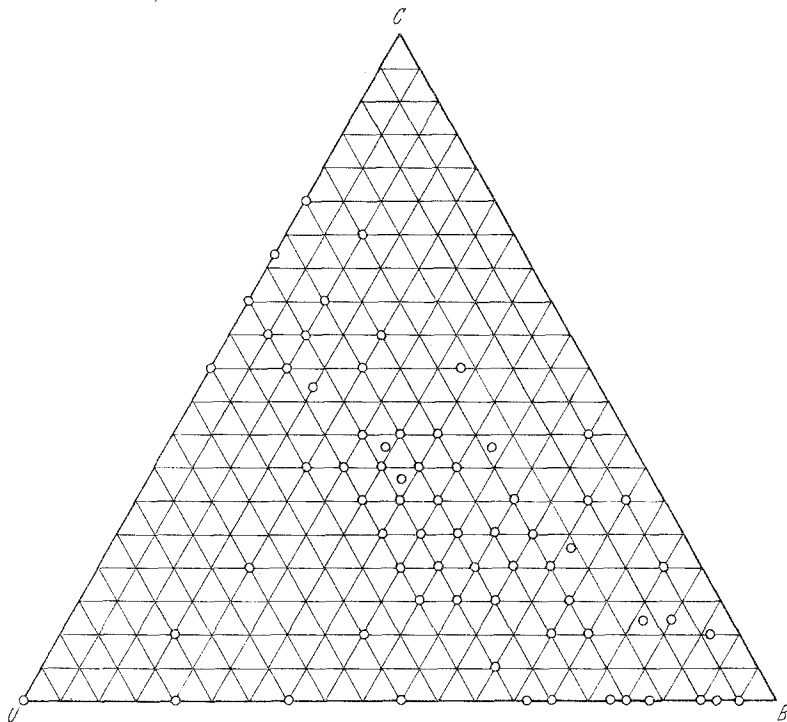


Abb. 1. Lage der hergestellten Proben

Einklang, Tab. 1. Hinsichtlich des Randsystems: U—C ist zu sagen, daß das Bestehen von  $UC$ <sup>7,8</sup> und  $UC_2$ <sup>7,8,9,10</sup> leicht nachweisbar ist. Dagegen

<sup>2</sup> A. H. Daane und N. C. Baenziger, U. S. Atomic Energy Comm., Publ. ISC **53** (1949).

<sup>3</sup> F. Bertaut und P. Blum, C. r. Lebdomad. Sé. Acad. Sci. [Paris] **229**, 666 (1949).

<sup>4</sup> A. Zalkin und D. H. Templeton, J. Chem. Phys. **18**, 391 (1950); Acta Cryst. **6**, 269 (1953).

<sup>5</sup> P. Blum und F. Bertaut, Acta Cryst. **7**, 81 (1954).

<sup>6</sup> L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951); U. S. Atomic Energy Comm. Publ. 2823 (1950).

<sup>7</sup> R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson und R. A. McDonald, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).

<sup>8</sup> L. M. Litz, A. B. Garrett und F. C. Croxton, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1718 (1948).

<sup>9</sup> M. D. Burdick, H. S. Parker, R. S. Roth und E. L. McGandy, J. Res. Nat. Bur. Standards **54**, 217 (1955).

<sup>10</sup> W. B. Wilson, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 77 (1960).

konnten wir in den — wie oben beschrieben — hergestellten Legierungen keine Anzeichen für die Bildung von  $U_2C_3$ <sup>11,12</sup> finden. Es ist jedoch geläufig, daß die entsprechende peritektische Reaktion nur schwer abläuft.

Tabelle 1. Gitterparameter von Uranboriden bzw. UC

Verbindung	Struktur	Literaturwerte der Gitterparameter	Eigene Werte in Å
UB <sub>2</sub>	Hexagonal C32	$a = 3,136 \text{ Å}^6$ $c = 3,988 \text{ Å}$	$a = 3,130$ $c = 3,989$
UB <sub>4</sub>	Tetragonal D1e	$a = 7,075 \text{ Å}^{4,6}$ $c = 3,979 \text{ Å}$	$a = 7,075$ $c = 3,980$
UB <sub>12</sub>	Kubisch D2f	$a = 7,473\text{—}7,468 \text{ Å}^{3,5}$	$a = 7,472$
UC	Kubisch B1	$a = 4,951 \text{ k. X.}^7$ $a = 4,965 \text{ Å}$	$a = 4,962$

Das Randsystem: Bor—Kohlenstoff wurde nicht neuerlich geprüft, doch gilt die Verbindung B<sub>4</sub>C gesichert.

#### Der Dreistoff: U—B—C

Proben auf der Konjugationslinie: UB<sub>2</sub>—UC bzw. solche, die noch reicher an Uran waren, ließen klar die Gleichgewichte: UB<sub>2</sub> + UC bzw. UB<sub>2</sub> + UC + U (Mk) erkennen; UB<sub>2</sub> und UC lösen sich ineinander nicht in röntgenographisch feststellbaren Mengen. Im Gebiete, das auf den pseudobinären Schnitt: UB<sub>2</sub>—UC folgt, tritt nunmehr als beherrschende Kristallart die ternäre Phase „UBC“ auf, was in Übereinstimmung mit den Angaben von *Matterson, Jones* und *Moore*<sup>1</sup> steht\*. Es zeigte sich jedoch, daß diese Kristallart in einem ziemlich weiten Homogenitätsbereich stabil ist und mit UC, UC<sub>2</sub>, Kohlenstoff, UB<sub>2</sub> sowie UB<sub>4</sub> im Gleichgewicht steht. Auch die übrige Aufteilung der Phasenfelder konnte auf Grund der Röntgenbefunde eindeutig ermittelt werden und geht aus Abb. 2 hervor. Es bestehen ferner die Zweiphasenfelder: UB<sub>4</sub> + Kohlenstoff, UB<sub>4</sub> + B<sub>4</sub>C sowie UB<sub>12</sub> + B<sub>4</sub>C, von den Zweiphasenfeldern abgesehen, die sich unmittelbar an die Randsysteme anschließen.

#### Die Phase UBC

Mit der rhombischen Zelle<sup>1</sup> gelingt unschwer die Indizierung. Die von uns gemessenen Gitterparameter ergeben sich zu:

$$a = 3,591 \text{ Å} \quad b = 11,95 \text{ Å} \quad c = 3,372 \text{ Å}$$

<sup>11</sup> *W. Mallet, A. F. Gerds* und *D. A. Vaughan*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 197 (1952).

<sup>12</sup> *A. E. Austin* und *A. F. Gerds*, Battelle Mem. Inst. **1958**, 1272; Acta Cryst. **12**, 159 (1959).

\*  $a = 11,92$ ;  $b = 3,587$  und  $c = 3,379 \text{ Å}$ .

für eine C-reiche Legierung mit 25 At% B und 40 At% C, sowie

$$a = 3,591 \text{ \AA} \quad b = 11,96 \text{ \AA} \quad c = 3,34_6 \text{ \AA}$$

für eine C-arme Legierung (40 At% B, 25 At% C).

Ferner wurden noch die Gitterkonstanten an Proben mit der Zusammensetzung 30 At% B, 40 At% C und 35 At% B, 35 At% C ermittelt; dabei findet man die Werte von:  $a = 3,591$ ,  $b = 11,92$ ,  $c = 3,36_2$  bzw.

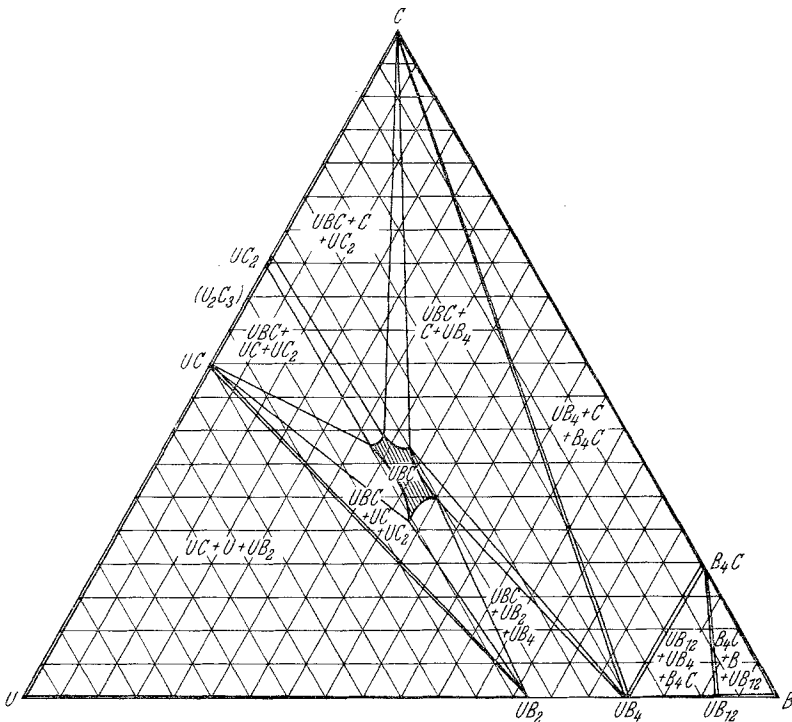


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder

3,59<sub>8</sub>, 11,97, 3,34<sub>6</sub> Å. In der Hauptsache erfolgte eine Änderung der Zelle in der *c*-Achse, allerdings derart, daß den höheren Bor-Gehalten ein kleineres Volum entspricht. Eine Deutung dieses Sachverhaltes ist durch Annahme einer „Uranmonoborid“-Struktur möglich, deren Lücken mehr oder weniger vollständig durch Kohlenstoff aufgefüllt werden.

Mit einer interpolierten Dichte ( $UC_2 + UB_2$ ) errechnet man  $3,95 \approx 4$  Formelgewichte UBC in der Elementarzelle. Eine Durchmusterung der Reflexe führt zu folgenden Auslöschungen: (*hkl*) nur mit  $h + k = 2$ , (*h0l*) nur mit  $l = 2n$  vorhanden, wodurch man zum charakteristischen Raumsystem:  $D_{2h}^{17}$  gelangt. Bereits das Muster des Pulverdiagramms,

ferner das Verhältnis der Gitterkonstanten, wie schließlich auch die Raumgruppe mit einem Formelgewicht von 4, weisen auf die große Ähnlichkeit der Atom-Anordnung von UBC mit jener der Monoboride

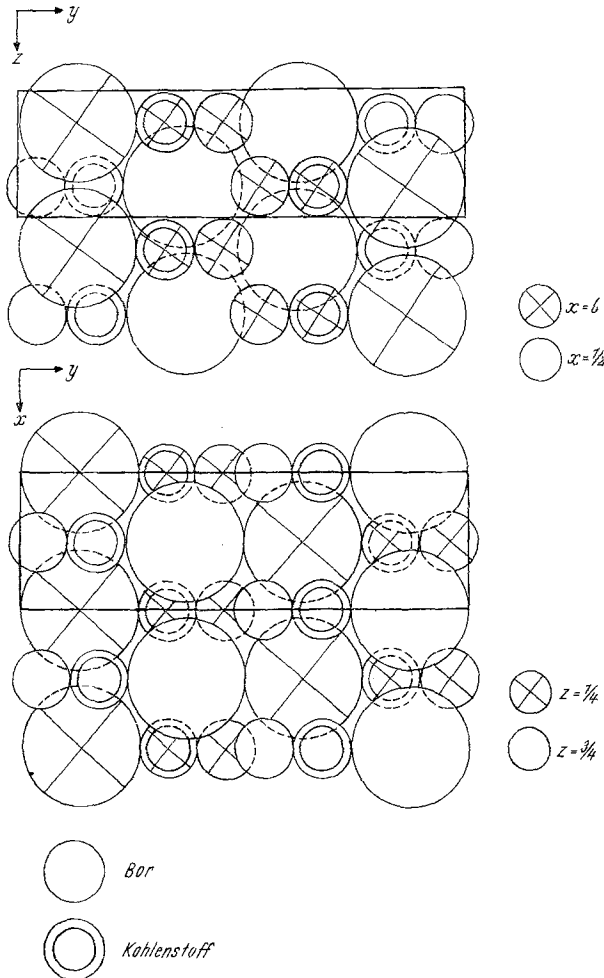


Abb. 3. Struktur der Phase UBC

vom CrB-Typ und noch mehr beim  $ZrSi_2$ -Typ hin. Tatsächlich ist es möglich, mit den gleichen Punktlagen, nämlich  $4c) 0y\frac{1}{4}; 0\bar{y}\frac{3}{4}; \frac{1}{2}\frac{1}{2} + y\frac{1}{4}; \frac{1}{2}\frac{1}{2} - y\frac{3}{4}$ , einen Strukturvorschlag zu entwickeln. Da die Intensitäten praktisch von den schweren Uranatomen allein abhängen, läßt sich allerdings nur deren Parameter ermitteln. Im Falle des

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von UBC; Cu-K $\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet *	Intensität beobachtet
020	16,5	16,2	14,0	2
110	50,2	49,9	46,0	6
040	66,2	66,3	35,0	5
021	69,6	69,7	66,0	10
130	83,3	83,3	33,0	5
111	103,2	102,8	44,0	8
041	119,2	119,3	1,1	1—0
131	136,2	136,5	20,0	4
060	149,3		0,8	
150	149,6	149,5	6,5	1—2
200	189,0	184,4	8,4	1—2
220	201,1		1,1	
061	202,0	202,5	13,0	6
151	202,5		20,0	
002	212,0	211,9	6,5	1
022	237,8	—	0,1	—
170	249,1		8,0	
240	250,2	249,8	9,8	4
221	253,4	254,3	19,0	4
112	262,2	261,8	8,5	1
080	265,1	265,3	5,2	1—0
042	278,2	278,3	8,3	1—2
132	295,3	295,2	9,8	2
171	302,1		3,2	
241	303,2	302,2	0,5	1
081	317,9	317,9	0,8	1—0
260	333,0	333,4	0,4	1—0
062	361,2		0,4	
152	361,5	361,7	3,1	1
190	381,2	—	0,7	—
261	386,2	386,8	9,1	2
202	396,0	395,3	4,6	1
222	412,5		1,0	
0100	414,4	414,9	3,9	1
310	418,3	420,0	1,9	1—0
191	434,7	435,1	8,6	2
280	449,1		3,5	
330	451,4	450,9	2,5	1—2
172	461,7		6,2	
242	462,1	461,8	7,5	2—3
0101	467,5		3,0	
311	471,5	471,9	4,1	1
082	477,1	477,3	3,2	1—0
023	493,4	493,2	3,5	1
281	502,1		0,8	
331	504,4	504,0	2,5	1

\* B und C sind nicht berücksichtigt.

<i>(hkl)</i>	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet*	Intensität beobachtet
350	517,6	—	0,9	—
113	527,2	526,7	3,6	1
043	543,2	—	0,1	—
262	545,8	—	0,4	—
1110	547,6	547,1	2,8	1
133	560,3	560,3	2,2	1—0
351	570,7	571,0	4,4	2
192	593,7	—	0,8	—
0120	596,6	—	1,0	—
2100	599,2	599,1	0,5	1
1111	600,4	—	0,9	—
370	617,2	617,9	2,3	1—0
063	626,2	—	2,8	—
0102	626,4	—	0,6	—
312	630,3	629,0 ss	2,8	3—4
153	636,5	—	4,4	—
0121	649,6	—	0,8	—
2101	651,4	650,3	5,0	2
282	661,1	—	5,3	—
332	663,4	662,1	3,0	2—3
371	670,2	—	1,2	—
223	677,5	676,2	5,8	2
173	726,1	—	1,3	—
243	727,2	728,0	0,2	1—0
352	729,6	—	1,8	—
400	736,3	—	1,6	—
083	742,1	—	0,4	—
1130	746,2	—	0,2	—
390	749,8	—	0,4	—
420	752,7	—	0,0	—
1112	759,6	758,3	6,0	2
2120	780,6	779,6	2,5	1—0
1131	799,2	799,2	6,6	2
440	802,4	—	3,5	—
391	802,8	801,9	6,2	3—4
421	805,8	—	7,1	—
0122	808,6	—	2,7	—
263	810,2	—	6,7	—
2102	810,4	809,5	1,3	3—4
0140	812,1	—	0,6	—
372	829,2	828,3	6,1	2
2121	833,6	833,2	2,0	1
004	848,0	847,3	2,0	1—0
193	858,7	857,8	7,1	3
024	864,5	—	0,0	—
0141	865,1	865,7	2,8	1—0
441	875,3	—	0,3	—
460	885,4	—	0,3	—

( <i>hkl</i> )	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \varphi \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet *	Intensität beobachtet
0103	891,4	894,4	4,0	3—4
313	895,2		5,4	
114	898,2		4,6	
044	914,2	914,9	5,3	3—4
3110	915,5		5,0	
283	926,1		1,4	
333	928,4	926,4—933,9	4,5	4 sss
134	931,3		7,5	
461	938,6	938,2	12,2	3
402	948,2	947,6	7,3	2
1132	958,2	—	0,7	—
392	961,8	—	2,5	—
422	964,6	—	0,1	—
3111	968,5	972,5	1,8	3
1150	978,3		12,3	

Monoborids (CrB) ist der Metallparameter<sup>13</sup>:  $y = 0,146$ , bei  $ZrSi_2$ <sup>14</sup> dagegen 0,106. Es war deshalb ein dazwischen liegender Wert für UBC von vornherein wahrscheinlich. Mit  $y_u = 0,132$  ergibt sich eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Interferenzen, wie Tab. 2 klar erkennen läßt.

Nachdem die relativ großen Metallatome fixiert sind, stehen für die Unterbringung der Bor- bzw. Kohlenstoffatome nicht allzu viele Möglichkeiten offen. Im Zusammenhang mit dem Monoboridtyp kann angenommen werden, daß eine B—B-Zickzack-Kettenbildung zumindest angedeutet sein wird. Daraus läßt sich der in Abb. 3 gezeigte Strukturvorschlag erstellen:  $y_B = 0,465$  (gegenüber 0,440 bei CrB) und  $y_C = 0,328$ . Die Kohlenstoffe bilden dabei zusammen mit einem Bor ein Metalloidpaar, ähnlich wie die  $C_2$ -Paare in  $UC_2$  oder  $ThC_2$  usw. bekannt sind. In diesem Sinne ist die Bor—Bor-Wechselwirkung gemäß einem Abstand von 1,95 Å bereits als schwach anzusehen. Obige Anordnung steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt (homogener Bereich) infolge Auffüllung der Kohlenstoffplätze in 4 *c*) die *c*-Achse vergrößert wird. Eine Anordnung gemäß Doppelketten, wobei derselbe Abstand in der *c*-Achse bestehen würde, ist weniger wahrscheinlich.

Bor ist, wie bei den Boriden, wieder von einem trigonalen Metallprisma umgeben<sup>4</sup>. Der Kohlenstoff ist oktaedrisch umgeben, wobei jedoch neben 5 Metallatomen als sechster Ligand ein Bor-Atom auftritt. Die Nachbarschaft von Uran bezüglich Bor und Kohlenstoff entspricht einer K. Z. = 9. Die beiden Metallatome im Abstand von 3,58 Å weisen auf

<sup>13</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **3**, 595 (1949).

<sup>14</sup> H. Schachner, H. Nowotny und H. Kudielka, Mh. Chem. **85**, 1140 (1954).



eine schwache Bindung der Metallatome untereinander hin, woraus eine K. Z. von 11 für Uran resultieren würde. In Tab. 3 sind sämtliche Abstände angeführt.

Es wäre von Interesse, die Lage der Metalloidatome durch Neutronenbeugung zu prüfen, zumal hier die erste Bor-Kohlenstoff-Metall-Struktur vorliegt. Die Verknüpfung von Bor und Kohlenstoff ist bereits aus der Struktur von  $B_4C$  genau bekannt.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in UBC

U—U	3,58; 3,74
U—C	2,35; 2,40
U—B	2,57; 2,75
B—C	1,65
B—B	1,92

Im Dreistoff: Th—B—C bestehen nach den bisher vorliegenden Befunden mindestens 4 ternäre Kristallarten, wovon eine ebenfalls nahe der Zusammensetzung ThBC liegt. Ihre Struktur scheint zu den für UBC geltenden Bauprinzipien in engem Verhältnis zu stehen\*. Über diese Untersuchungen, insbesondere über strukturechemische Ergebnisse, soll in der Folge berichtet werden.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487, zustande.

\* Einer weiteren ternären Phase kommt die Formel  $ThB_2C$  zu. Sie kristallisiert hexagonal mit den Gitterkonstanten:  $a = 3,872$  und  $c = 3,812$  Å. Es ergibt sich ein (1) Formelgewicht in der Elementarzelle; die Thorium-Atome liegen in der Punktlage: 000. Die Struktur dürfte sich vom C 32-Typ herleiten.

## Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 2. Mitt.

Kurze Mitteilung

Von

Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 10. Mai 1961)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit haben wir beiläufig mitgeteilt, daß sich die Verbindungen I-III in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser wie einprotonige Säuren titrie-