

Der Dreistoff: Thorium—Bor—Kohlenstoff

Von

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

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1961)

Der Dreistoff: Th—B—C wird mittels gesinterter und geschmolzener Proben röntgenographisch untersucht; eine Aufteilung der Phasenfelder wird gegeben. Es treten mindestens vier ternäre Verbindungen auf: ThB_2C , ThBC , ThBC_2 und Th_2BC_2 . Ein Strukturvorschlag für ThB_2C , hexagonal mit C 32-ähnlichem Typ, wird gemacht. Th_2BC_2 ist an Luft unbeständig, während sich die übrigen ternären Phasen als verhältnismäßig stabil erweisen.

Wie in einer vorangegangenen Mitteilung¹ ausgeführt, existiert im Dreistoff: U—B—C eine ternäre Kristallart der Zusammensetzung UBC, für welche ein Strukturvorschlag gemacht wurde. Im Anschluß an dieses System wurden nach dem dort beschriebenen Verfahren etwa 100 Proben im Dreistoff: Th—B—C hergestellt, deren Lage aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die Glühtemperaturen lagen im Bereich: Th—ThC— ThB_4 zwischen 800 und 1000° C (Argon, 5 Stdn.), während im übrigen Gebiet 15 Stdn. bei rd. 1400° C getempert wurde.

Ähnlich wie bei U—B—C ergibt sich Übereinstimmung bezüglich der binären Kristallarten, d. h. Existenz und Struktur von ThC, ThC_2 , ThB_4 , ThB_6 und B_4C konnten bestätigt werden. Die Ausdehnung der homogenen Bereiche des Thorium-Mischkristalls, von ThC_{1-x} sowie von der Tieftemperaturform des Dicarbids wurden einer Arbeit von E. Rudy und F. Bene-

¹ L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, *Mh. Chem.* **92**, 794 (1961).

*sovsky*² entnommen. Die Frage des möglichen Überganges von ThC nach ThC₂ (Hochtemperaturform) wurde nicht näher geprüft.

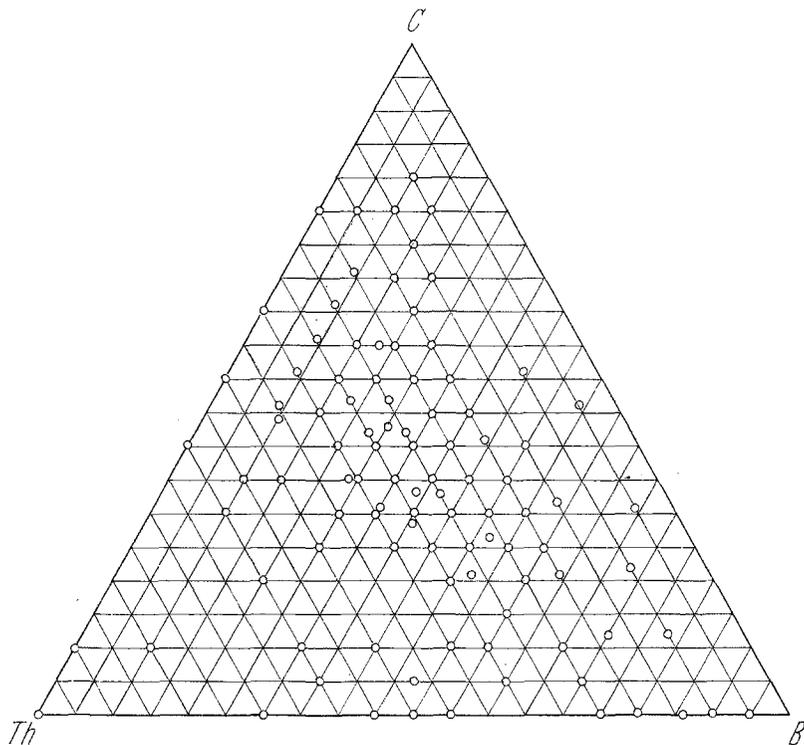


Abb. 1. Lage der untersuchten Proben im Dreistoff: Th—B—C

Der Dreistoff: Th—B—C

Abb. 2 vermittelt die Aufteilung der Phasenfelder in dem jeweils angegebenen Temperaturbereich. Es zeigt sich, daß die Th-Carbid- und -Boride einander praktisch nicht lösen. Dagegen beobachtet man eine ausgeprägte Neigung zur Verbindungsbildung, indem mindestens vier Kristallarten nachweisbar sind. Analog wie im Falle von U—B—C existiert hier eine ThBC-Phase, die einen relativ ausgedehnten homogenen Bereich besitzt und mit dem thoriumreichsten Carbide bzw. Borid im Gleichgewicht steht. Tatsächlich weist auch das Pulverdiagramm eine nahe Verwandtschaft mit jenem von UBC auf, ohne daß es allerdings bisher gelang, eine Isotypie nachzuweisen bzw. die Struktur zu bestimmen.

ThB₂C: Eine weitere ziemlich stabile Kristallart liegt bei der ungefähren Zusammensetzung ThB₂C, welche Phase sich mit ThBC, einer

² Unveröffentlicht.

weiteren, kohlenstoffreicheren Kristallart ThBC_2 , sowie mit Kohlenstoff und ThB_4 im Gleichgewicht befindet.

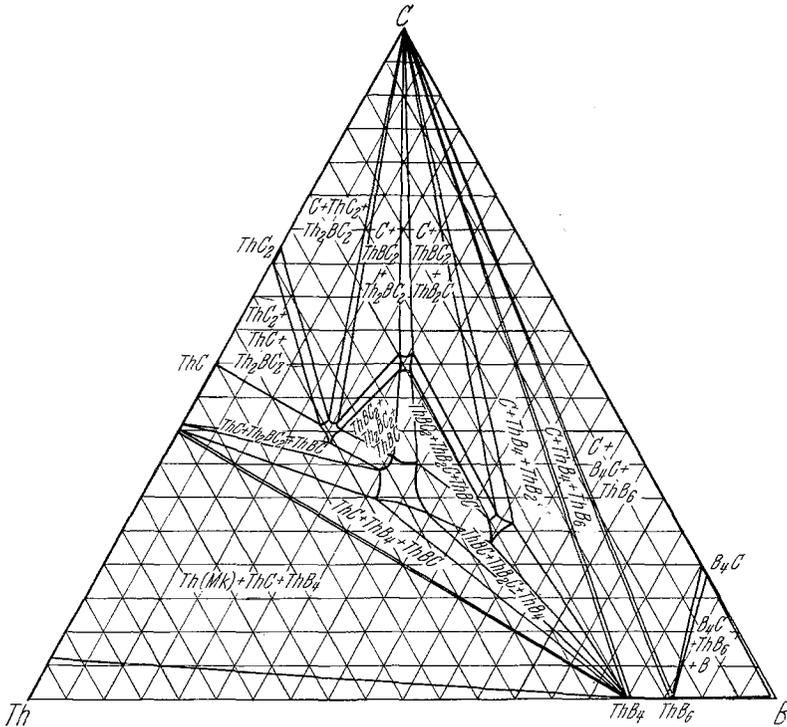


Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Th—B—C

Das Debyeogramm von ThB_2C läßt sich unschwer mit einer hexagonalen Zelle indizieren, wobei sich folgende Abmessungen ergeben:

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,868 \text{ \AA} \\ c = 3,810 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ für die C-reiche Grenze}$$

und

$$\left. \begin{array}{l} a = 3,860 \text{ \AA} \\ c = 3,793 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ für die C-arme Grenze.}$$

Aus den Intensitäten folgt in Übereinstimmung mit $Z = 1$ Formelgewicht sofort, daß diese Struktur C_{32} -ähnlich sein muß; insbesondere kommt für die Thoriumatome nur die Punktlage (000) in Frage. Damit erhält man bereits, nachdem das Streuvermögen von Bor und Kohlenstoff neben Thorium nicht ins Gewicht fällt, eine vollkommene Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Tab. 1). Es sei nicht verschwiegen, daß in derartigen Diagrammen in wechselnden Mengen einige Interferenzen auftreten, die nicht in dieses System eingeordnet werden können. Doch zeigt sich, daß die Ausbildung dieser zusätzlichen Linien grundsätzlich von anderer Art ist, als beim Hauptmuster.

Während die Bor-ärmste ternäre Phase (s. w. u.) ähnlich wie ThC bzw. ThC₂ äußerst luftempfindlich ist und sofort zur Bildung von ThO₂ führt, erweist sich ThB₂C genügend beständig, so daß diese noch unge-

Tabelle 1. Auswertung eines Pulverdiagramms von ThB₂C;
Cu—K α -Strahlung

(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(001)	40,8	40,7	62	4
(100)	52,8	52,7	132	10
(101)	93,6	94,0	124	10
(110)	158,3	158,6	58	4
(002)	163,4	164,0	9,4	1—2
(111)	199,1	199,4	41	4—5
(200)	211,1	211,1	19	2
(102)	216,2	216,7	36	3—4
(201)	251,9	252,5	28	3
(112)	321,7	322,4	19	2
(003)	367,6	369,0	2,5	1—2
(210)	369,4		7,4	
(202)	374,5	375,2	15	2
(211)	410,2	411,0	25	4
(103)	420,4	420,3	12	2
(300)	474,9	474,9	5,2	1
(301)	515,7	516,4	9,5	1—2
(113)	525,9	525,7	9,5	1
(212)	532,8	533,1	18	2—3
(203)	578,7	578,4	8,7	1
(220)	633,2	634,0	4,2	0—1
(302)	638,3	638,8	8,4	1
(004)	653,4	—	1,4	0
(221)	684,0	685,2	8,7	2
(310)	686,0		8,7	
(104)	706,2	706,9	8,6	0—1
(311)	726,8	727,5	18	3
(213)	737,0	737,5	18	2
(222)	796,6	797,1	10	1
(114)	811,7	811,5	10	1
(303)	842,5	843,4	11	2
(400)	844,3		5,7	
(312)	849,4	850,1	23	3—4
(204)	864,5	864,7	12	1
(401)	885,1	885,9	14	2

klärte Phase sicherlich nicht ein Nebenprodukt darstellt. Die einfachste Besetzung von Bor- und Kohlenstoffatomen in der hexagonalen Zelle von ThB₂C wäre beispielsweise eine statistische Verteilung über die Plätze: $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Daraus würden einheitliche Abstände: Th—B bzw. Th—C mit 2,70 Å sowie B—B(C) = 1,95 Å resultieren. Den-

noch scheint eine statistische Verteilung wenig wahrscheinlich zu sein. Eine geordnete Besetzung der Punktlagen wäre unter Annahme einer Überstruktur (3fache *c*-Achse) möglich, wenn das in Abb. 3 gezeigte Muster (*Kagomé*) jeweils um 60° verdreht mit einer Metallschicht abwechselt. Dabei könnte die Kohlenstoffposition näher an zwei Metallatome heranrücken.

Ein anderer Strukturvorschlag wird durch die Phase ThAl_2 nahegelegt, welche im C 32-Typ kristallisiert und recht ähnliche Abmessungen zeigt wie ThB_2C . In diesem Falle müßte das hexagonale Bornetz in gebuckelter Form auftreten, so daß jeweils eine Einlagerung der Kohlen-

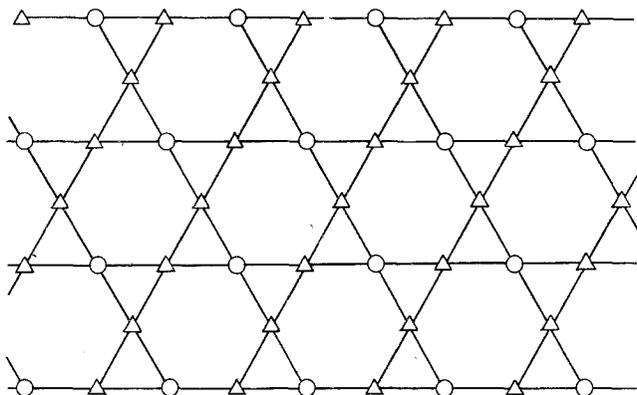


Abb. 3. Bor-Kohlenstoff-Kagomé als mögliches Bauelement in ThB_2C

stoffatome zwischen dem Bornetz und der Metallschicht erfolgen kann. Ähnlich wie bei UBC ist auch der Einlagerungscharakter sichtbar, wobei die kohlenstoffreiche Homogenitätsgrenze den größeren Gitterparametern entspricht.

ThBC₂ und Th₂BC₂. Die erstgenannte Verbindung besitzt eine ziemlich komplizierte Struktur, die sich bisher der Aufklärung entzog. Außerdem tritt röntgenographisch in diesem Gebiet bei Sinterproben noch ein weiteres Linienmuster in Erscheinung, was entweder auf das Bestehen einer zweiten Modifikation oder einer eventuellen sauerstoffstabilisierten Phase hinweist.

Während ThBC_2 gegen Luft genügend beständig ist, zerfällt Th_2BC_2 ähnlich wie ThC_2 rasch. Tatsächlich dürfte auch der Aufbau von Th_2BC_2 mit jenem von ThC_2 eng verwandt sein.

Wir benützen die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der Arbeit über das System Wolfram-Silicium-Germanium hinzuweisen. Die Konzentrationsangaben in Abb. 2 auf Seite 368 sind mit 2 zu multiplizieren: z. B. 4 statt 2 Atom% Germanium.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract No. AD-91-591-EUC 1487, unterstützt.