

Die Kristallstruktur von U_2Cr_3Si , $U_4Mn_5Si_3$ und U_2Co_3Si

Von

J. B. Kusma und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 25. Juni 1964)

In den Dreistoffen: Uran— T (Ti, V, Cr, Mn, Co, Nb, W)—(Si, Al) werden Legierungen auf dem Schnitt $U(T, Si)_2$ bzw. $U(T, Al)_2$ aus den Komponenten hergestellt und röntgenographisch identifiziert*. Es bestehen die ternären Verbindungen U_2Cr_3Si , $U_4Mn_5Si_3$ und U_2Co_3Si , die sich als mit $MgZn_2$ isotyp erweisen.

Über die Phase U_2Fe_3Si mit $MgZn_2$ -Typ wurde vor kurzem berichtet¹. Eine analoge isotype Verbindung wurde in der Zwischenzeit auch im System U—Mo—Si bekannt². In der Folge sind weitere Dreistoffe mit Uran als großer Komponente einerseits und Übergangsmetallen ($T = Ti, V, Cr, Mn, Co, Nb, W$) sowie Silicium als kleiner Komponente andererseits im Bereich $U(T, Si)_2$ untersucht worden. In diesen Systemen sind die Verbindungen mit $MgZn_2$ -Typ möglich, weil das Radiusverhältnis $r_U/r_{(T, Si)}$ eindeutig größer als 1 ist. Außerdem wurden die Dreistoffe U—Cr—Al und U—Mo—Al mit in diese Untersuchung einbezogen. Dazu wurden in jeder der genannten Kombinationen Legierungen bei 10, 17, 25, 33 At% Si (oder Al) und 33 At% U, wie früher beschrieben¹, hergestellt.

Pulveraufnahmen der Legierungen in den Systemen: U—Cr—Si, U—Mn—Si und U—Co—Si lassen eindeutig das Vorhandensein eines $MgZn_2$ -Typs erkennen. Die Verbindungen wurden in fast homogenem Zustand bei folgender Zusammensetzung gefunden: U_2Cr_3Si , $U_4Mn_5Si_3$ und U_2Co_3Si . Die Auswertung der Röntgenogramme führt auf nachstehende Gitterparameter (in Å):

* $T =$ Übergangsmetall.

¹ J. B. Kusma und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 428 (1964).

² M. Sikirica und Z. Ban, Internat. Sympos. New Nuclear Materials Technology, Prague, July 1—5, 1963.

$$\begin{aligned} \text{U}_2\text{Cr}_3\text{Si}: & \quad a = 5,12_5; \quad c = 8,26_5; \quad c/a = 1,61_3 \\ \text{U}_4\text{Mn}_5\text{Si}_3: & \quad a = 5,16_8; \quad c = 7,90_8; \quad c/a = 1,53_0 \\ \text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}: & \quad a = 5,13_9; \quad c = 7,58_5; \quad c/a = 1,47_6. \end{aligned}$$

Um die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zum MgZn_2 -Typ zu bestätigen, sind die Intensitäten für die Punktlagen: U in 4f) ($z = 1/6$); Cr (Mn, Co) in 6h) ($x = 5/6$) und Si in 2a) berechnet worden. Im Falle

Tabelle 1. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von $\text{U}_2\text{Cr}_3\text{Si}$ $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(10 $\bar{1}$ 0)	67,0	66,6	10	16,8
(0002)	77,8	76,8	7	10,7
(10 $\bar{1}$ 1)	86,5	85,8	10	13,8
(10 $\bar{1}$ 2)	144,6	143,4	10	13,7
(11 $\bar{2}$ 0)	201,9	199,9	40	54,8
(10 $\bar{1}$ 3)	240,2	239,5	60	74,0
(20 $\bar{2}$ 0)	266,8	266,5	7	12,8
(11 $\bar{2}$ 2)	276,1	276,7	50	66,5
(20 $\bar{2}$ 1)	286,3	285,7	20	27,5
(0004)	—	307,3	—	1,9
(20 $\bar{2}$ 2)	—	343,3	—	0,9
(10 $\bar{1}$ 4)	—	373,9	—	1,3
(20 $\bar{2}$ 3)	439,1	439,4	30	18,6
(21 $\bar{3}$ 0)	466,9	466,4	5	7,4
(21 $\bar{3}$ 1)	484,3	485,7	15	9,4
(11 $\bar{2}$ 4)	—	507,2	—	0
(21 $\bar{3}$ 2)	—	543,2	—	5,1
(10 $\bar{1}$ 5)	547,1	546,8	35	29,0
(20 $\bar{2}$ 4)	—	573,8	—	0,1
(30 $\bar{3}$ 0)	598,8	599,8	35	30,1
(30 $\bar{3}$ 1)	—	619,0	—	0
(21 $\bar{3}$ 3)	639,5	639,4	100	100,0
(30 $\bar{3}$ 2)	675,9	676,5	40	54,0
(0006)	692,1	691,3	7	9,3
(20 $\bar{2}$ 5)	746,2	746,7	90	87,8
(10 $\bar{1}$ 6)	757,5	757,9	10	13,3
(30 $\bar{3}$ 3)	—	772,7	—	0
(21 $\bar{3}$ 4)	773,8	773,8	3	3,3
(22 $\bar{4}$ 0)	799,5	799,7	90	90,0
(31 $\bar{4}$ 0)	866,2	866,3	10	17,2
(22 $\bar{4}$ 2)	876,2	876,5	40	37,6
(31 $\bar{4}$ 1)	889,7	885,5	40	{ 18,3
(11 $\bar{2}$ 6)		891,2		{ 40,5
(30 $\bar{3}$ 4)	—	907,1	—	0
(31 $\bar{4}$ 2)	945,9	943,1	100	{ 69,5
(21 $\bar{3}$ 5)		946,7		{ 242,0
(20 $\bar{2}$ 6)	958,2	957,8	70	87,0

Tabelle 2. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von U_4Mn_5Si $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet
(10 $\bar{1}$ 0)	65,3	65,5	7	9,1
(0002)		84,0		{ 6,1
(10 $\bar{1}$ 1)	86,5	86,5	10	{ 7,3
(10 $\bar{1}$ 2)	150,2	149,5	5	6,9
(11 $\bar{2}$ 0)	197,7	197,6	30	31,0
(10 $\bar{1}$ 3)	255,3	254,5	40	36,6
(20 $\bar{2}$ 0)	263,0	262,1	5	6,8
(11 $\bar{2}$ 2)		280,6		{ 35,0
(2021)	282,4	283,1	50	{ 14,7
(0004)	—	335,9	—	0,9
(20 $\bar{2}$ 2)	—	346,1	—	0,4
(10 $\bar{1}$ 4)	—	401,4	—	0,7
(20 $\bar{2}$ 3)	451,2	451,1	10	9,5
(21 $\bar{3}$ 0)	458,2	458,7	3	4,0
(21 $\bar{3}$ 1)	480,8	479,7	5	3,8
(11 $\bar{2}$ 4)	533,1	532,5	3	0
(21 $\bar{3}$ 2)	—	563,7	—	2,6
(30 $\bar{3}$ 0)		589,8		{ 15,8
(10 $\bar{1}$ 5)	590,3	590,4	30	{ 16,1
(20 $\bar{2}$ 4)	—	598,0	—	0,07
(30 $\bar{3}$ 1)	—	610,8	—	0
(21 $\bar{3}$ 3)	647,9	647,7	60	54,0
(30 $\bar{3}$ 2)	675,1	673,8	20	29,5
(0006)	756,0	755,9	5	5,9
(30 $\bar{3}$ 3)	—	778,8	—	0
(2240)		786,4		{ 100
(20 $\bar{2}$ 5)	786,8	787,0	100	{ 100
(21 $\bar{3}$ 4)	—	794,6	—	2,0
(10 $\bar{1}$ 6)	820,1	821,4	10	9,0
(3140)	853,6	851,9	7	8,6
(2242)		870,4		{ 19,1
(3141)	872,7	872,9	30	{ 9,1
(30 $\bar{3}$ 4)	—	925,7	—	0
(3142)	937,3	935,9	15	20,0
(11 $\bar{2}$ 6 α_1)	948,3	951,2		
(11 $\bar{2}$ 6 α_2)	950,2	954,1	40	34,2
(21 $\bar{3}$ 5 α_1)	980,7	982,1		
(21 $\bar{3}$ 5 α_2)	984,1	985,1	100	240,0

der Verbindung $U_4Mn_5Si_3$ wurde berücksichtigt, daß sich ein Teil der Si-Atome auch in der Punktlage 6 h) befindet. Wie aus den Tabellen 1—3 zu sehen ist, stimmen die beobachteten und berechneten Intensitäten gut überein.

An nicht geglihten U—Cr—Si-Legierungen zeigt sich, daß die Phase U_2Cr_3Si mit veränderten Gitterparametern auftritt (Tab. 4). Es ist offen-

Tabelle 3. Auswertung einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme von U_2Cr_3Si CrK α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt	Intensität berechnet	
(10 $\bar{1}$ 0)	66,9	66,3	5	11,3	
(10 $\bar{1}$ 1)	90,4	89,1	7	9,2	
(0002)		91,3			6,4
(10 $\bar{1}$ 2)	158,3	157,6	5	9,6	
(11 $\bar{2}$ 0)	200,5	198,8	40	43,5	
(20 $\bar{2}$ 0)	266,8	265,1	5	9,9	
(10 $\bar{1}$ 3)	273,0	271,7	60	51,0	
(20 $\bar{2}$ 1)	290,3	287,9	60	24,0	
(11 $\bar{2}$ 2)		290,1			52,0
(20 $\bar{2}$ 2)	—	356,4	—	0,3	
(0004)	—	365,1	—	1,6	
(10 $\bar{1}$ 4)	—	431,4	—	1,3	
(21 $\bar{3}$ 0)	465,1	463,9	3	4,7	
(20 $\bar{2}$ 3)	471,2	470,5	5	12,6	
(21 $\bar{3}$ 1)	486,9	486,7	10	4,8	
(21 $\bar{3}$ 2)	555,7	555,2	5	3,1	
(11 $\bar{2}$ 4)	—	563,9	—	0	
(30 $\bar{3}$ 0)	597,1	596,5	20	23,0	
(30 $\bar{3}$ 1)	—	619,3	—	0	
(20 $\bar{2}$ 4)	—	630,2	—	0,14	
(10 $\bar{1}$ 5)	637,8	636,7	15	24,4	
(21 $\bar{3}$ 3)	670,2	669,3	80	82,5	
(30 $\bar{3}$ 2)	688,1	687,8	20	12,7	
(22 $\bar{4}$ 0)	795,3	795,4	100	74,6	
(30 $\bar{3}$ 3)	—	801,9	—	0	
(0006)	821,4	821,4	10	11,3	
(21 $\bar{3}$ 4)	829,3	829,0	3	4,3	
(20 $\bar{2}$ 5)	835,9	835,5	100	100	
(31 $\bar{4}$ 0)	860,9	861,6	10	11,2	
(31 $\bar{4}$ 1)	885,3	884,4	50	12,4	
(22 $\bar{4}$ 2)		886,7			26,5 diffus
(10 $\bar{1}$ 6)		887,7			18,5
(31 $\bar{4}$ 2)	951,7	952,9	30	34,9	
(30 $\bar{3}$ 4)	—	961,6	—	0	

sichtlich, daß sich das Homogenitätsgebiet von U_2Cr_3Si nach Glühung bei $800^\circ C$ merklich verkleinert. Der Ersatz der Cr-Atome durch Si-Atome ruft nur eine geringe Aufweitung des Volumens hervor. Obwohl $U_4Mn_5Si_3$ und U_2Cr_3Si ein sehr kleines c/a -Verhältnis haben — U_2Cr_3Si weist bis jetzt den kleinsten c/a -Wert unter den bekannten Verbindungen des $MgZn_2$ -Typs auf — ist die Koordination nicht verändert. Man ersieht dies aus Tab. 5, in welcher auch die Atomabstände der Verbindung U_2Fe_3Si zum Vergleich angeführt sind. Die Atomabstände U—U werden beim Übergang von Chrom zu Kobalt kleiner, das heißt, der effektive

Radius von Uran ist in U_2Co_3Si mit $1,42 \text{ \AA}$ erheblich kleiner als der Metallradius von $1,54 \text{ \AA}^3$. Vergleichsweise entsprechen die U—U-Abstände in den kubischen *Laves*phasen UMn_2 und UCo_2 mit $3,10$ und $3,03 \text{ \AA}$ weitgehend dem Wert für $2 r_U$. Die Abstände U—Si ändern sich fast nicht, und das spricht für die Vermutung, daß die Punktlage 2a) durch Si besetzt wird. Die Verkürzung der Abstände T —Si weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und Silicium hin,

Tabelle 4. Die Änderung der Gitterparameter von U_2Cr_3Si

Zusammensetzung	a in \AA	c in \AA	c/a	V in \AA^3
U_2Cr_3Si	5,13 ₀	8,26 ₁	1,61 ₀	564,8
$U_4Cr_5Si_3$	5,14 ₈	8,20 ₈	1,59 ₄	565,2
$UCrSi$	5,19 ₁	8,09 ₅	1,55 ₆	566,7

Tabelle 5. Die Abstände zwischen den Atomen für die Struktur des $MgZn_2$ -Typs in Systemen $UTSi$ ($T = Cr, Mn, Fe, Co$) in \AA

	U_2Cr_3Si	$U_4Mn_5Si_3^*$	U_2Fe_3Si	U_2Co_3Si
U—1 U	3,10	2,97	2,89	2,84
—3 U	3,13	3,14	3,12	3,11
—3 Si	3,01	3,02	3,01	3,00
—3 T	3,00	2,97	2,95	2,93
—6 T	2,96	2,89	2,83	2,80
Si—6 U	3,01	3,02	3,01	3,00
—6 T	2,54	2,48	2,44	2,41
T —2 U	3,00	2,97	2,95	2,93
—4 U	2,96	2,89	2,83	2,80
—2 Si	2,54	2,48	2,44	2,41
—4 T	2,56	2,58	2,57	2,57

* Ein Teil der Si-Atome befindet sich auch in der Punktlage 6h.

was wiederum den teilweise kovalenten Charakter der Bindung zwischen diesen zum Ausdruck bringt.

In den Systemen U— T —Si ($T = Ti, V, Nb, W$), U—Cr—Al und U—Mo—Al konnten dagegen keine Verbindungen des $MgZn_2$ -Typs gefunden werden. Die Dreistoffe U— T —Si ($T = Cr, Mn, Fe, Co$) sind jenen von U— T —Al ($T = Mn, Fe, Co$) ähnlich, in welchen Verbindungen des $MgZn_2$ -Typs bereits bekannt waren^{4, 5}. Die Fähigkeit von Silicium, den $MgZn_2$ -Typ zu stabilisieren, ist ausgeprägter als jene von Aluminium.

³ Siehe *F. Laves*, in: Theory of Alloys, Amer. Soc. Met., Cleveland [Ohio] 1956.

⁴ *S. Steeb, G. Petzow und R. Tank*, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **17**, 90 (1964).

⁵ *G. Petzow und S. Steeb*, Vortrag, Stuttgart, 9/10. Dez. 1963.

Diese Gesetzmäßigkeit kann man auch in anderen Systemen zweier Übergangsmetalle mit Silicium bzw. Aluminium beobachten.

Für das effektive Radienverhältnis von Übergangsmetall und Silicium findet man unter Annahme obiger Formeln aus dem Vergleich des Volumens von UMn_2 (C 15-Typ) mit $U_4Mn_5Si_3$ (C 14) praktisch den gleichen Wert. Dagegen weisen die Volumina von UCo_2 (C 15) und U_2Co_3Si (C 14) eindeutig darauf hin, daß Silicium etwas größer als Kobalt ist*. Auffallend ist jedoch das Volum der Phase U_2Cr_3Si , das größer als jenes von $U_4Mn_5Si_3$ ist. Ein derartiges Verhalten ist zum Beispiel bei $HfCr_2$ und $HfMn_2$, die beide im C 14-Typ kristallisieren, bekannt⁶. Es kann sein, daß gelegentlich eine Abweichung in der Idealzusammensetzung auftritt. So hat *Waterstrat*⁷ bei $TiMn_2$ einen ausgedehnten Bereich des $MgZn_2$ -Typs bis $TiMn_{1,3}$ beobachtet. Eine teilweise Besetzung der Zn-Lagen durch das große Atom würde dann die Aufweitung erklären.

Der Übergang vom $MgCu_2$ -Typ zum $MgZn_2$ -Typ wurde durch *Laves* und *Witte*⁸ ausführlich studiert. Im allgemeinen erhöht die Elektronenkonzentration die Tendenz in der Reihenfolge: $MgCu_2$ — $MgNi_2$ — $MgZn_2$. In diesem Sinne wäre Silicium, wie dies häufig bei elektronischen Phasen der Fall ist, ein geeigneter Elektronendonator. Es fällt in diesem Zusammenhang auf, daß die meisten Si-stabilisierten *Laves*-Phasen zum C 14-Typ gehören.

Im Falle von $NbCr_2$ (C 15) und $Nb(Cr, Si)_2$ (C 14) ist das Volum der hexagonalen *Laves*-Phase nicht viel kleiner (167×2 gegen 343 \AA^3), was bedeutet, daß hier der effektive Si-Radius nur wenig verschieden von jenem des Chroms ist.

* Volumen (in Å^3) von UMn_2 (367); $U_4Mn_5Si_3$ (183×2); UCo_2 (333); U_2Co_3Si (173×2); U_2Cr_3Si ($187,5 \times 2$).

⁶ Siehe *M. V. Nevitt*, in: *P. A. Beck*, *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, J. Wiley and Sons, 1963.

⁷ *R. M. Waterstrat*, Preprint, University of Illinois, Urbana, 1961.

⁸ *F. Laves* und *H. Witte*, *Metallwirtsch.* **15**, 840 (1936).