

## Uran-haltige Komplexboride\*

Von

P. Rogl und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich,  
und dem  
Oregon Graduate Center for Study and Research, Beaverton, Oregon, USA

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Oktober 1974)

### *Complex Borides with Uranium*

Ternary complex borides of formula  $MM'B_4$ \*\* have been prepared within the systems  $U\text{—}\{V, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co\}\text{—}B$ . The phases  $U(Mo, W, Re)B_4$  are isotypic with  $ThMoB_4$ -type structure;  $U(V, Cr, Mn, Fe, Co)B_4$  crystallize with  $YCrB_4$ -type structure.

In einer vorangegangenen Arbeit wurde über die Struktur der isotypen Phasen  $Th\{V, Mo, W, Re\}B_4$  berichtet<sup>1</sup>. Analoge Untersuchungen wurden nunmehr auf die entsprechenden Uran-haltigen Boridsysteme ausgedehnt, wobei einerseits bei den Kombinationen  $U\text{—}\{Mo, W, Re\}\text{—}B$  weitere isotype Vertreter des  $ThMoB_4$ -Typs (bzw.  $ThWB_4$ -Typ) aufgefunden wurden; andererseits konnte in den Systemen:  $U\text{—}\{V, Cr, Mn, Fe, Co\}\text{—}B$  ein ternäres Borid vom  $YCrB_4$ -Typ<sup>2</sup> beobachtet werden. Keine der beiden Strukturtypen ( $ThMoB_4$  und  $YCrB_4$ ) tritt in den Kombinationen  $U\text{—}\{Nb, Ta\}\text{—}B$  unter den gewählten Herstellungsbedingungen (siehe weiter unten) auf. Wie früher bereits von *Holleck*<sup>3, 4</sup> festgestellt wurde, bestehen auch in den Systemen  $U\text{—}\{Zr, Hf\}\text{—}B$  keine derartigen ternären Boride. Nicht näher untersucht sind bisher die entsprechenden Uran-haltigen Kombinationen mit Edelmetallen bzw. Technetium.

### Probenherstellung

Mischungen der reinen Ausgangsstoffe\*\*\* wurden im Gesamtgewicht von etwa 0,5 g in Edelmatrixen kalt verpreßt und anschließend

\* Herrn Prof. Dr. *Otto Hromatka* zum 70. Geburtstag gewidmet.

\*\*  $M, M'$ : Übergangsmetalle, transition metals.

\*\*\* Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe: U: Drehspäne, Oberfläche in  $HNO_3$  gereinigt. Nukem, reinst. Ti: Pulver, Koch Light

im Lichtbogen unter Zr-gegetertem Argon geschmolzen. Die so erhaltenen Reguli wurden zum Teil zwecks besserer Homogenisierung nochmals umgeschmolzen. Kalt verpreßte Proben wurden auch im Vak. ( $10^{-6}$  Torr) auf einer Mo- bzw. W-Unterlage gesintert (1 Stde.,  $1700^{\circ}\text{C}$ ). Diese sowie die geschmolzenen Proben wurden im Vak., wie beschrieben, einer Homogenisierungsglühung unterzogen (1 Stde.,  $1700^{\circ}\text{C}$ ).

Auf diese Weise ließen sich gut kristallisierte Proben herstellen.

Tabelle 1. *Gitterparameter und Volumen der Komplexboride mit ThMoB<sub>4</sub>-Struktur*

Phase	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
UMoB <sub>4</sub>	7,30 <sub>0</sub>	9,41 <sub>5</sub>	3,64 <sub>8</sub>	0,50	250,3
UWB <sub>4</sub>	7,37 <sub>9</sub>	9,43 <sub>5</sub>	3,62 <sub>7</sub>	0,49	252,5
	7,37 <sub>6</sub>	9,44 <sub>5</sub>	3,61 <sub>8</sub>	0,49	252,1
UReB <sub>4</sub>	7,31 <sub>8</sub>	9,37 <sub>1</sub>	3,59 <sub>7</sub>	0,49	246,7
	7,31 <sub>1</sub>	9,35 <sub>6</sub>	3,58 <sub>7</sub>	0,49	245,4

Tabelle 2. *Gitterparameter und Volumen der Komplexboride mit YCrB<sub>4</sub>-Struktur*

Phase	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
UVB <sub>4</sub>	5,93 <sub>1</sub>	11,48 <sub>3</sub>	3,54 <sub>9</sub>	0,59 <sub>8</sub>	241,7
UCrB <sub>4</sub>	5,89 <sub>6</sub>	11,41 <sub>5</sub>	3,50 <sub>7</sub>	0,59 <sub>5</sub>	236,0
UMnB <sub>4</sub>	5,88 <sub>0</sub>	11,37 <sub>0</sub>	3,46 <sub>8</sub>	0,59 <sub>0</sub>	231,9
UF <sub>6</sub> B <sub>4</sub>	5,87 <sub>9</sub>	11,39 <sub>2</sub>	3,43 <sub>6</sub>	0,58 <sub>4</sub>	230,1
UCoB <sub>4</sub>	5,88 <sub>6</sub>	11,40 <sub>9</sub>	3,42 <sub>7</sub>	0,58 <sub>2</sub>	230,0

#### *Die Phasen UMoB<sub>4</sub>, UWB<sub>4</sub> und UReB<sub>4</sub>*

Die Pulveraufnahmen dieser ternären Verbindungen lassen sich eindeutig mit einer orthorhombischen Elementarzelle indizieren. So-

Lbs. Ltd., Colnbrook, England, 99,9% Ti. V: stückig, Koch Light Lbs. Ltd., 99,8% V. Nb: Drehspäne, Wah Chang Corp., Albany, Ore., 99,9% Nb. Ta: Pulver, Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol (Österreich), reinst. Cr: Elektrolytchrom in Pulverform, Schmelztechnik, München, 99,5% Cr. Mo: Metallwerk Plansee, 99,9% Mo. W: Metallwerk Plansee, 99,9% W. Mn: Elektrolytmangan stückig, Oberfläche in verd. HNO<sub>3</sub> gereinigt, Fluka, Buchs, Schweiz, puriss. Re: Pulver, Ögussa, Wien, reinst. B: kristallisiert, Koch Light Lbs. Ltd., 99% B.

Tabelle 3. *Auswertung einer Pulveraufnahme von UVB<sub>4</sub>; CrK $\alpha$ -Strahlung*

<i>(hkl)</i>	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(020)	—	39,8	—	8
(110)	47,0	47,3	s <sup>-</sup>	27
(120)	77,5	77,1	m <sup>+</sup>	69
(001)	104,4	104,2	st	100
(130)	127,6	126,9	m <sup>-</sup>	53
(021)	143,9	144,0	sss	5
(200)	—	149,2	—	0
(111)	151,8	151,4	ss <sup>+</sup>	18
(210)	160,0	{ 159,2	sst	{ 78
(040)		{ 159,2		{ 40
(121)	181,8	181,3	m <sup>-</sup>	54
(220)	—	189,0	—	0
(140)	197,4	196,5	ss <sup>+</sup>	21
(131)	231,9	231,0	m <sup>-</sup>	54
(230)	239,5	238,8	ss	13
(201)	—	253,4	—	0
(211)	264,3	{ 263,3	sst	{ 86
(041)		{ 263,4		{ 43
(150)	—	286,1	—	1
(221)	—	293,2	—	0
(141)	301,7	300,7	s	27
(240)	—	308,4	—	1
(231)	343,7	{ 342,9	ss <sub>d</sub>	{ 20
(310)		{ 345,6		{ 4
(060)	358,8	358,2	sss	6
(320)	375,8	375,5	sss	8
(151)	—	390,2	—	1
(160)	398,6	{ 395,5	s <sup>-</sup> <sub>d</sub>	{ 5
(250)		{ 398,0		{ 23
(241)	—	412,6	—	0
(002)	417,4	416,7	ss <sup>+</sup>	22
(330)	426,1	425,2	ss	14
(311)	—	449,8	—	3
(022)	—	456,5	—	1
(061)	462,5	{ 462,4	ss	{ 7
(112)		{ 463,9		{ 3
(321)	480,1	479,7	ss <sup>-</sup>	9
(122)	494,0	{ 493,8	ss <sub>d</sub>	{ 12
(340)		{ 494,9		{ 5
(161)	501,9	{ 499,7	s <sup>+</sup>	{ 7
(251)		{ 502,1		{ 29
(260)	—	507,4	—	0
(170)	525,2	524,9	ss <sup>-</sup> <sub>d</sub>	12
(331)	529,9	529,4	ss	19
(132)	543,1	543,5	ss <sup>-</sup>	15
(202)	—	565,9	—	0
(212)	576,0	{ 575,8	s <sup>+</sup>	{ 29
(042)		{ 575,9		{ 15
(350)	—	584,5	—	1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$I_{\text{gem.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(400)	598,3	596,8	ss <sub>a</sub>	{ 13
(341)		{ 599,1		{ 8
(222)		605,7		0
(410)	—	606,7	—	0
(261)	—	611,6	—	0
(142)	613,7	613,2	ss <sup>-</sup>	10
(171)	628,9	629,0	ss <sup>+</sup>	21
(420)	—	636,6	—	0
(270)	—	636,8	—	0
(080)	—	636,8	—	0
(232)	655,7	655,4	sss	8
(180)	674,8	674,1	ss <sup>-</sup>	12
(430)	—	686,3	—	1
(351)	—	688,6	—	0
(360)	—	693,9	—	2
(401)	700,7	701,0	s	27
(152)	—	702,7	—	0
(411)	—	710,9	—	0
(242)	—	725,1	—	0
(421)	740,5	740,8	sss <sup>+</sup>	{ 3
(271)		{ 740,9		{ 3
(081)		{ 741,0		{ 2
(440)	755,7	756,0	ss <sup>-</sup>	16
(312)	762,5	762,3	sss	5
(062)	775,2	774,9	sss <sup>+</sup>	9
(181)	778,2	778,3	s	29
(280)	—	786,0	—	0
(431)	—	790,5	—	0
(322)	792,6	792,2	ss	14
(361)	798,7	798,1	sss	8
(162)	815,5	812,2	m <sup>-</sup>	{ 9
(252)		{ 814,6		{ 42
(370)		823,3		17
(332)	841,8	841,9	s	{ 28
(190)		{ 843,3		{ 4
(450)	—	845,5	—	0
(441)	860,7	860,2	m <sup>-</sup>	47
(281)	—	890,2	—	0
(342)	911,6	911,6	ss <sup>+</sup>	17
(262)	—	924,1	—	0
(371)	926,9	927,4	m	55
(003)	938,0	937,5	s <sup>-</sup>	24
(172)	941,3	941,6	m	52
(510)	—	942,4	—	3
(191)	947,2	947,5	ss <sup>+</sup>	18
(451)	—	949,7	—	1
(460)	955,0	955,0	s	{ 17
(290)		{ 955,2		{ 18
(520)	972,4	972,3	m	{ 24
(380)		{ 972,5		{ 35

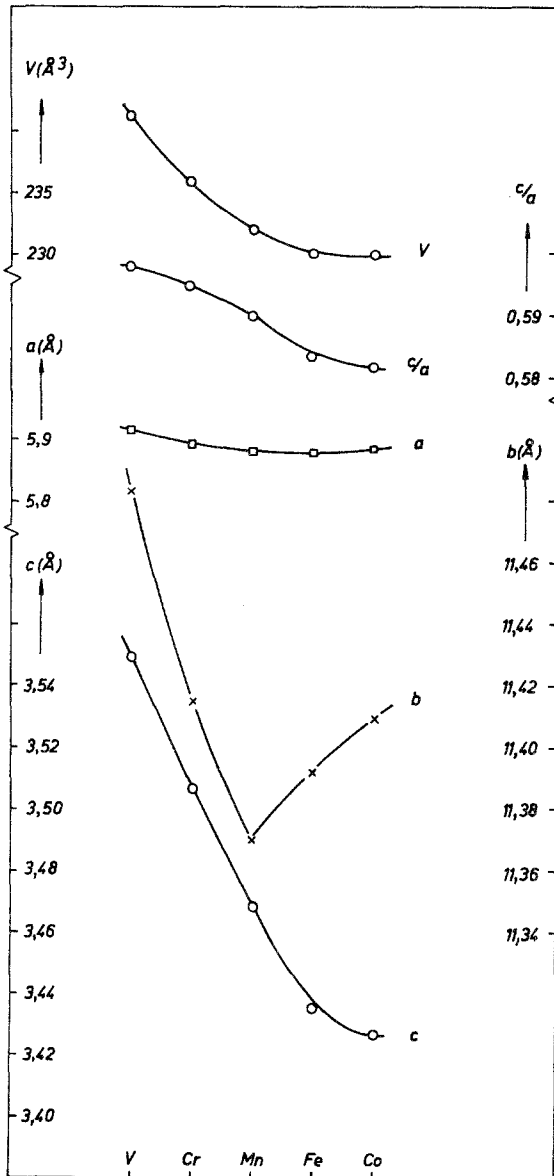


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter und des Volumens der neuen Komplexboride mit  $\text{YCrB}_4$ -Typ

wohl aus den ähnlichen Gitterparametern (siehe Tab. 1) wie auf Grund der Intensitätsabfolge der analogen Th-Verbindungen folgt Isotypie mit der  $\text{ThMoB}_4$ -Struktur. Die berechneten Intensitäten bei Verwendung der gleichen Atomparameter wie für  $\text{ThMoB}_4$  bzw.  $\text{ThWB}_4$ <sup>1</sup> stimmen mit der Beobachtung vollkommen überein, so daß auf die Wiedergabe dieses Zahlenmaterials verzichtet werden kann. Von Interesse ist die Tatsache, daß das  $b/a$ -Verhältnis gegenüber den Th-haltigen Boriden von  $\sqrt{5/3}$  abzuweichen beginnt. Daher liegen weniger Koinzidenzen vor.

#### *Die Phasen UVB<sub>4</sub>, UCrB<sub>4</sub>, UMnB<sub>4</sub>, UFeB<sub>4</sub> und UCoB<sub>4</sub>*

Die Identifizierung dieser Verbindungen erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Pulveraufnahmen, die für die oben genannten Phasen praktisch identisch sind. Die Indizierung der Pulverdiagramme gelingt wieder mit einer orthorhombischen Elementarzelle (siehe Tab. 2), die zusammen mit der beobachteten Intensitätsabfolge auf den YCrB<sub>4</sub>-Typ führt, der auch strukturellchemisch naheliegend ist. Zum Beweis für die Isotypie ist die Auswertung einer Pulveraufnahme von einer völlig homogenen UVB<sub>4</sub>-Probe in Tab. 3 angegeben.

#### Diskussion

Die beiden Strukturtypen:  $\text{ThMoB}_4$  und  $\text{YCrB}_4$  wurden im Zusammenhang mit den Diboriden ( $M\text{B}_2$ ,  $M'_{0,5}M_{0,5}\text{B}_2$ ,  $M'_{0,33}M_{0,67}\text{B}_2$ ,  $M$ -Borocarbide, etc.) bereits ausführlich besprochen<sup>5</sup>. Mit den hier aufgefundenen Komplexboriden zeichnet sich eine Regelmäßigkeit insofern ab, als das Radienverhältnis zwischen den beiden Metallatomen die Natur des jeweiligen Gittertyps beeinflußt. Offensichtlich bevorzugt ein kleines Verhältnis  $R_{\text{Th,U}}/R_M$  den  $\text{ThMoB}_4$ -Typ, ein größeres dagegen den  $\text{YCrB}_4$ -Typ.

Bemerkenswert ist auch der Gang der Gitterparameter der neuen Komplexboride mit  $\text{YCrB}_4$ -Typ (Abb. 1). Die Kontraktion des  $a$ - und insbesondere  $b$ -Parameters im Falle der Verbindung  $\text{UMnB}_4$  ist besonders ausgeprägt, während der  $c$ -Parameter einen monotonen Verlauf aufweist. Dies zeigt deutlich den Schichtcharakter dieser Boride, sowie eine merkliche Wechselwirkung Uran—Mangan innerhalb der Metallschichten.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die untersuchten Komplexboride keinen ausgeprägten Homogenitätsbereich, z. B. Metall—Metall-Substitution, aufweisen.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *P. Rogl und H. Nowotny*, Mh. Chem. **105**, 1082 (1974).
- <sup>2</sup> *Yu. B. Kuz'ma*, Sov. Phys. Cryst. **15** (2), 312 (1970).
- <sup>3</sup> *H. Holleck, F. Benesovsky, E. Laube und H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 1075 (1962).
- <sup>4</sup> *H. Holleck*, J. Nucl. Mat. **21**, 14 (1967).
- <sup>5</sup> *H. Nowotny und P. Rogl*, Ternary Metal Borides, in: *V. I. Matkovich*, Hrsg., Boron and Refractory Borides. Springer-Verlag, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Nowotny*  
*Institut für Physikalische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 42*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*