

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

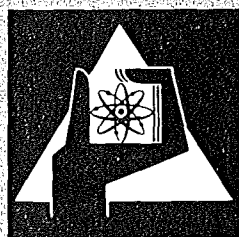
Dezember 1972

KFK 1726

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Ternäre Carbide und Nitride der Actiniden und Lanthaniden
mit anderen Übergangsmetallen**

H. Holleck



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1726

Institut für Material- und Festkörperforschung

Ternäre Carbide und Nitride der Actiniden und
Lanthaniden mit anderen Übergangsmetallen +)

H. Holleck

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

+)
Auszug eines Vortrages anlässlich des
Symposiums über Festkörperchemie,
Universität Wien, 11.-13.10.1971

10.11.1972

Ternäre Carbide und Nitride der Actiniden und Lanthaniden mit anderen Übergangsmetallen

Zusammenfassung

Das Auftreten ternärer Carbide und Nitride in Systemen der Actinide und Lanthanide mit den Übergangsmetallen wird beschrieben. Die Bildung einiger dieser Verbindungen ist in hochabgebrannten Carbid- und Nitrid-Brennstoffen zu erwarten. Zusammenhänge zwischen dem Auftreten, der Struktur und der Stellung der die Verbindungen bildenden Metalle im Periodensystem, lassen sich für die Uranverbindungen sowie für Perowskitcarbide der Actiniden und Lanthaniden mit Ruthenium und Rhodium angeben. Das Reaktionsverhalten der Carbide und Nitride der übrigen Actiniden und Lanthaniden mit den Übergangsmetallen ist bisher nur in Einzelfällen bekannt.

Ternary Carbides and Nitrides of the Actinides and Lanthanides with other Transition Metals

Abstract

The occurrence of ternary carbides and nitrides in systems between the actinide and lanthanide metals with the other transition metals is described. The formation of some of these compounds is to be expected to occur in highly burned carbide and nitride fuels. Connections between the occurrence and the structure of the compounds and the location of the metals in the periodic table can be given for the uranium compounds and for the perowskit-carbides of the actinides and lanthanides with ruthenium and rhodium. The reaction behavior of the other actinide or lanthanide carbides or nitrides resp., with the transition metals is known up to now only in some cases.

Ternäre Carbide und Nitride existieren als Mischphasen binärer Verbindungen und als Komplexphasen mit eigener Kristallstruktur. Mischphasen wie Komplexphasen sind bekannt mit zwei Nichtmetallkomponenten und einer Metallkomponente wie auch mit zwei Metallkomponenten und einer Nichtmetallkomponente. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich nur auf den letzteren Fall, wobei die Metalle den Übergangsmetallen angehören.

Die z.Zt. sicherlich aktuellsten ternären Carbide und Nitride der Actiniden sind die Mischphasen $(U,Pu)C$ und $(U,Pu)N$, die als Brennstoffe für Schnelle Brutreaktoren zur Diskussion stehen und die Verbindung $(U,Th)C_2$, die im sogenannten thermischen Konverter oder THTR (Thorium Hochtemperatur Reaktor) eingesetzt wird. Bei diesen beiden fortschrittlichen Reaktorkonzepten bringt der hohe Abbrand, der aus wirtschaftlichen Gründen angestrebt wird, beträchtliche chemische Veränderungen innerhalb des Brennstoffes mit sich. So ist nach 10% Abbrand fast jedes 6. Metallatom ein Spaltproduktatom. Bei der Einschätzung des Verhaltens eines Brennstoffes sind die Gleichgewichte in diesem komplexen System sowie die neu auftretenden Verbindungen und -damit gekoppelt- die Änderung der Nichtmetallaktivität im Brennstoff und die Wanderung der Spaltprodukte im Temperaturgradienten zu berücksichtigen. Daraus ergeben sich Folgerungen für die Spezifikation des Brennstoffes hinsichtlich Ausgangsstöchiometrie, Reinheit, zulässiger Temperaturbereich usw. Mit den genannten Gleichgewichten im Brennstoff, die heterogene Gasgleichgewichte einerseits und Gleichgewichte im festen Zustand andererseits darstellen, beschäftigen wir uns seit geraumer Zeit und über einige Ergebnisse, die das Auftreten ternärer Carbide und Nitride in den Systemen der Actiniden (Spaltstoff) und Lanthaniden (Spaltprodukt) mit den Übergangsmetallen (Spaltprodukt und Hüllmaterialkomponente) betreffen, soll im folgenden berichtet werden. Gleichzeitig soll ein Überblick über die bisher bekannten ternären Carbide und Nitride gegeben werden.

Am weitgehendsten untersucht sind z.Zt. die Uranverbindungen. Man kann bei den Carbiden vier Gruppen ternärer Phasen unterscheiden, die in Abb.1 wiedergegeben sind (vgl. auch Tab. 1 und 2).

Tabelle 1: Gitterparameter der ternären Urannitride

	Phase	Struktur	Gitterparameter		
Misch- phasen	(U,Y)N	k.f.z., NaCl-Typ	a = 4.889 - 4.879 Å		
	(U,La)N	" , "	a = 4.889 - 5.305 "		
	(U,Ce)N	" , "	a = 4.889 - 5.024 "		
	(U,Pr)N	" , "	a = 4,889 - 5.165 "		
	(U,Nd)N	" , "	a = 4.889 - 5.126 "		
	(U,Th)N	" , "	a = 4.889 - 5.158 "		
	(U,Pu)N	" , "	a = 4.889 - 4.906 "		
	(U,Zr)N	" , "	a = 4.889 - 4.576 "		
	(U,Hf)N	" , "	a = 4.889 - 4.524 "		
Komplex- phasen	UVN ₂	orthorh.	Å	Å	Å
	UNbN ₂	"	a=5.45 ₆ ,	b= 3.18 ₄ ,	c=10.67 ₁
	UTaN ₂	"	a=5.66 ₈ ,	b=3.26 ₆ ,	c=10.95 ₉
	U ₂ CrN _{2+x}	"	a=5.64 ₅ ,	b=3.24 ₉ ,	c=10.93 ₇
	U ₂ MnN ₃	"	a=3.74,	b=3.31,	c=12.37
			a=3.722,	b=3.327,	c=12.214 ⁺⁾

⁺⁾ R.Benz, W.H.Zachariasen, J.Nucl.Mat. 37 (1970) 109

Tabelle 2: Gitterparameter der ternären Urancarbid

	Phase	Struktur	Gitterparameter		
Misch- phasen	(U,Y)C	k.f.z., NaCl-Typ	a=4.961 - 5.102 Å		
	(U,Y)C ₂	tetr., CaC ₂ -Typ	a=3.526 - 3.664 "	c=6.000 - 6.169 "	
	(U,Th)C	k.f.z., NaCl-Typ	a=4.961 - 5.344 "		
	(U,Th)C ₂	"	a=5.488 - 5.808 "		
	(U,Pu)C	" NaCl-Typ	a=4.961 - 4.973 "		
	(U,Pu) ₂ C ₃	k.r.z.	a=8.089 - 8.126 "		
	(U,Pu)C ₂	k.f.z.	a=5.488 - 8.700 Å(1700°C)		
	(U,Zr)C	" , NaCl-Typ	a=4.961 - 4.696 "		
	(U,Hf)C	" "	a=4.961 - 4.632 "		
	(U,Nb)C	" "	a=4.961 - 4.470 "		
	(U,Ta)C	" "	a=4.961 - 4.456 "		
	Komplex- phasen	UVC ₂	orthorhomb.	Å	Å
UCrC ₂		"	a=5.523,	b=3.250,	c=10.71
UMoC ₂		"	a=5.42,	b= 3.22,	c=10.61
UWC ₂		"	a=5.625,	b=3.249,	c=10,980
UMnC ₂		"	a=5.629,	b=3.251,	c=10.974
UTcC ₂		"	a=5.04,	b=3.172,	c=10.74
UReC ₂		"	a=5.4,	b=3.22,	c=10.9
UFeC ₂		"	a=5.489,	b=3.223,	c=10.74
UFeC ₂		tetragonal	a=4.942,	c=7.381	
UCoC ₂		"	a=4.944,	c=7.316	
UNiC ₂		"	a=4.961,	c=7.346	
U ₂ RuC ₂		"	a=3.445,	c=12.563	
U ₂ OsC _{2+x}		"	a=3.46,	c=12.58	
U ₂ RhC ₂		"	a=3.464,	c=12.513	
U ₂ IrC ₂		"	a=3.476,	c=12.495	
U ₂ PtC ₂		"	a=3.529,	c=12.57	

III A	IVA	VA	VI A	VII A	VIII		
—	—	UVN ₂	U ₂ CrN _{2+x}	U ₂ MnN ₃	—	—	—
(U,Y)N	(U,Zr)N	UNbN ₂	—	—	—	—	—
(U,La)N	(U,Hf)N	UTa ₂ N ₃	—	—	—	—	—
(U,Ce)N							
(U,Pr)N							
(U,Nd)N							
(U,Th)N							
(U,Pu)N							

—	—	UVC ₂	UCrC ₂	UMnC ₂	UFeC ₂	UCoC ₂	UNiC ₂
(U,Y)C	(U,Zr)C	(U,Nb)C	UMoC ₂	UTeC ₂	U ₂ RuC ₂	U ₂ RhC ₂	—
(U,Y)C ₂	(U,Hf)C	(U,Ta)C	UWC ₂	UREC ₂	U ₂ OsC _{2+x}	U ₂ IrC ₂	U ₂ PtC ₂
—							
(U,Th)C							
(U,Th)C ₂							
(U,Pu)C							
(U,Pu) ₂ C ₃ *							
(U,Pu)C ₂							

 k.f.z.	 orthor.	 tetrag. + orthor.	 tetrag.
* k.r.z.			

Abb. 1: Ternäre Uran - Übergangsmetall - carbide und -nitride

1. Die Mischphasen mit Übergangsmetallen der 3., 4. und 5. Gruppe,
2. die orthorhombischen Komplexcarbide mit den Übergangsmetallen der 6. und 7. Gruppe sowie Vanadin,
3. die tetragonalen Komplexcarbide mit den Eisenmetallen,
4. die tetragonalen Carbide mit den Platinmetallen.

Bei den ternären uranhaltigen Nitriden beobachtet man isotype oder strukturell sehr verwandte Verbindungen mit Übergangsmetallen niedriger Gruppennummer. So treten z.B. orthorhombische Komplexnitride mit den VA-Metallen auf, die Isotyp den Carbiden mit den Metallen der VIA- und VIIA-Gruppen sind. Mit den Seltenen Erden, Y, La, Ce, Pr und Nd (IIIA-Metalle) und den IVA-Metallen Zr und Hf existieren vollkommene Mischkristallreihen bei den Nitriden. Bei den Carbiden sind die IVA-Metalle Zr und Hf sowie die VA-Metalle Nb und Ta mit UC vollkommen mischbar. Schliesslich sind die Komplexnitride mit Chrom und Mangan eng verwandt mit den Komplexcarbiden der Platinmetalle. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abb. 2a, b und c. In 2a ist die Elementarzelle der tetragonalen Komplexcarbide mit den Platinmetallen gezeigt. Diese Verbindungen existieren für Ruthenium, Rhodium, Iridium und Platin ohne nennenswerten Homogenitätsbereich. Die entsprechende Osmiumphase kann zusätzlich Kohlenstoff aufnehmen, was eine orthorhombische Verzerrung des Gitters bewirkt. Werden alle unregelmässigen Oktaederlücken aufgefüllt, in diesem Falle mit Stickstoff, so gelangt man zu der Elementarzelle des Uran-Chrom-Komplexnitrides (Abb. 2b). Eine statistische Verteilung der verschiedenen Metallatome führt dann zum kubisch-flächenzentrierten Mischkristall (2c), wobei jetzt die Diagonale der 001 Ebene zur neuen Gitterkonstanten wird.

Typische Schliffbilder, welche das Entstehen der Komplexnitride und Komplexcarbide charakterisieren, zeigen Abb. 3 bis 5. Die Phase UVN_2 bildet sich als Reaktionszone zwischen UN und VN unterhalb von $2000^\circ C$ bei 1 atm N_2 (Abb. 3). In ähnlicher Weise wurde das Komplexnitrid im System Uran-Chrom-Stickstoff durch Glühung von $UN + Cr_2N$ in Stickstoff (1 atm) bei $1300^\circ C$ gebildet. U_2CrN_{2+x} tritt als Reaktionszone zwischen

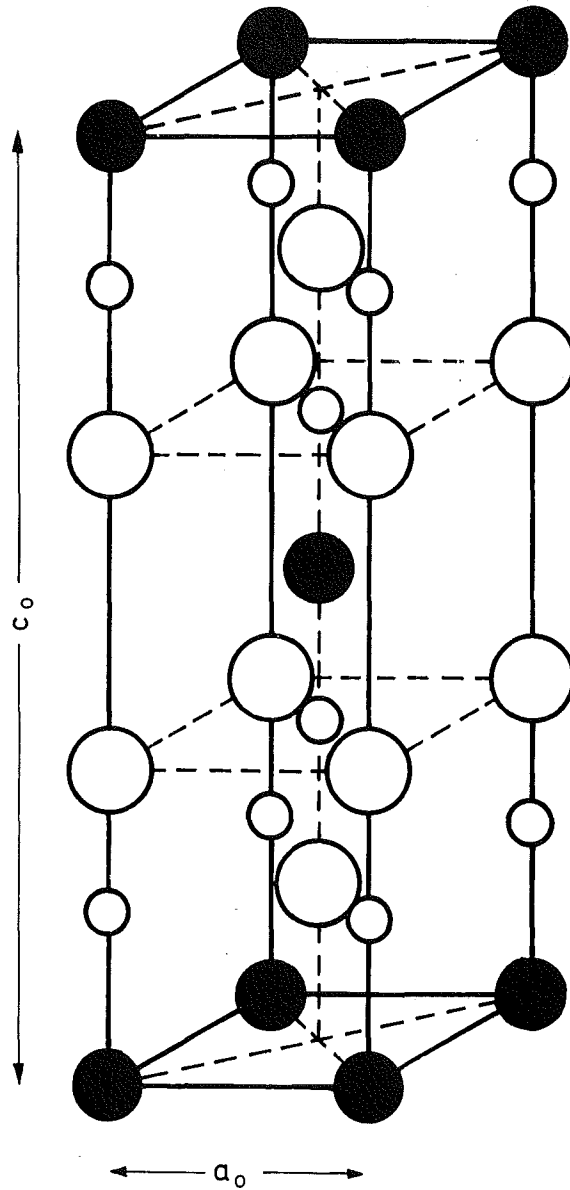
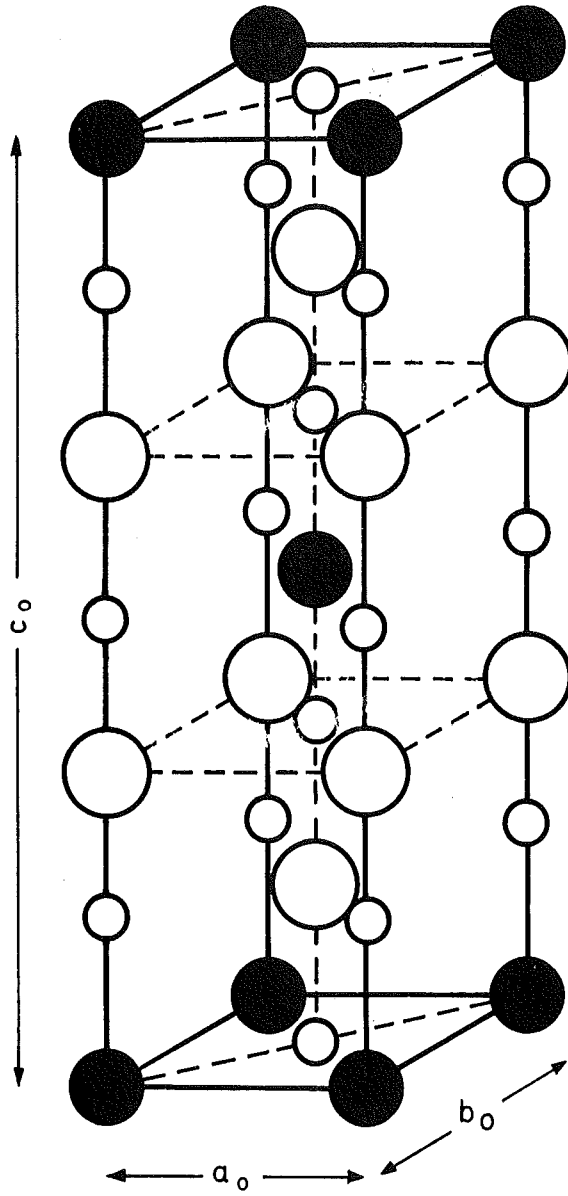
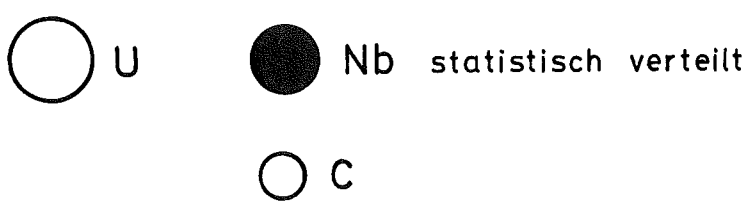
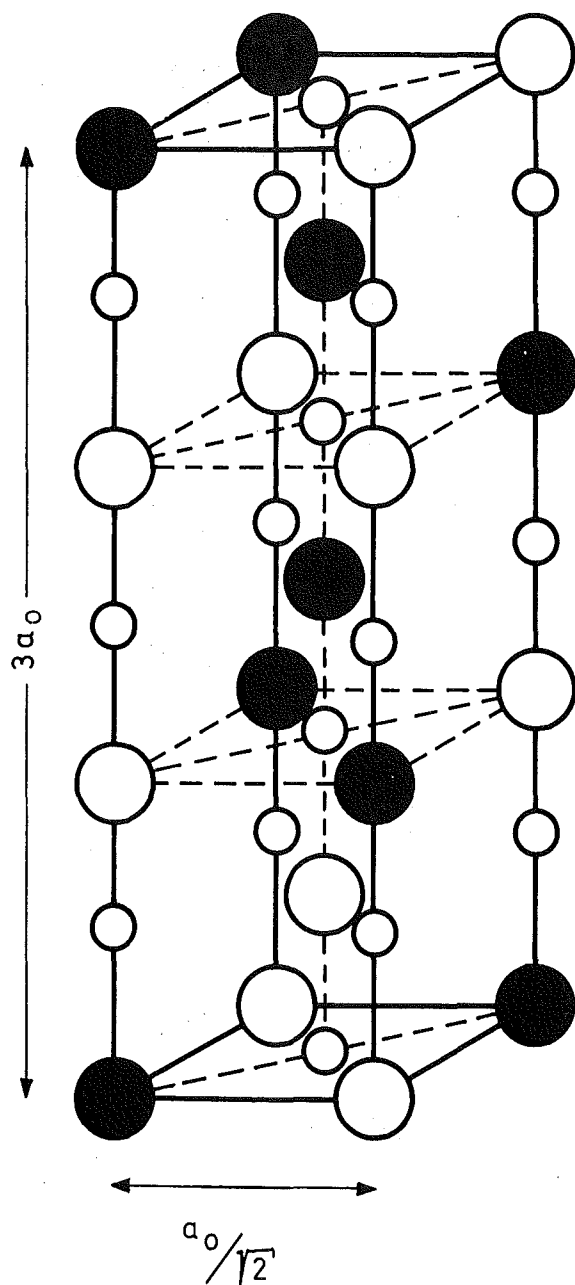


Abb. 2: Strukturbeziehungen bei ternären Uranverbindungen

2a: Elementarzelle von U_2RuC_2



2b: Elementarzelle von U_2CrN_3



2c: Ausschnitt aus dem Gitter des kubisch flächenzentrierten Carbidmischkristalls

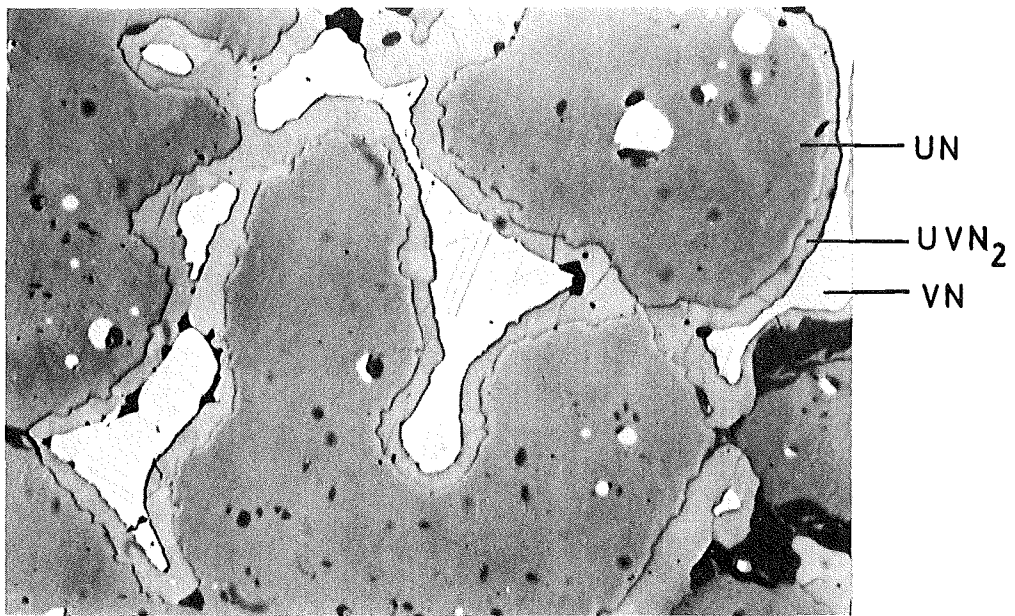
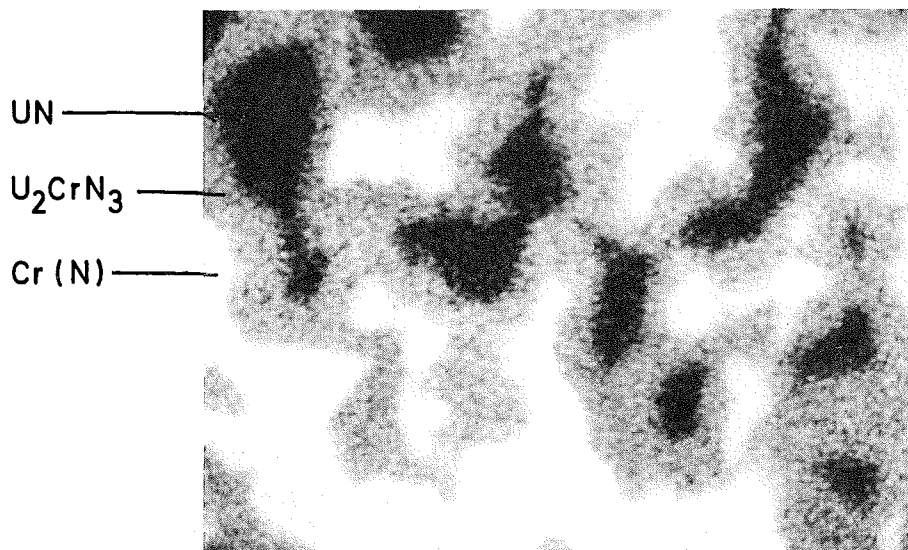


Abb. 3: Schliffbild einer 75 UN/25 VN (Mol %)-Probe mit UVN₂ als Reaktionszone
(geschmolzen + 18 Stdn. 1800°C, 300 Torr N₂ geglüht)



Cr - Strahlung

Abb. 4: Relativer Cr - Gehalt in einer UN - Cr Probe
(geschmolzen + 63 Stdn. 1300°C, 300 Torr N₂ geglüht)

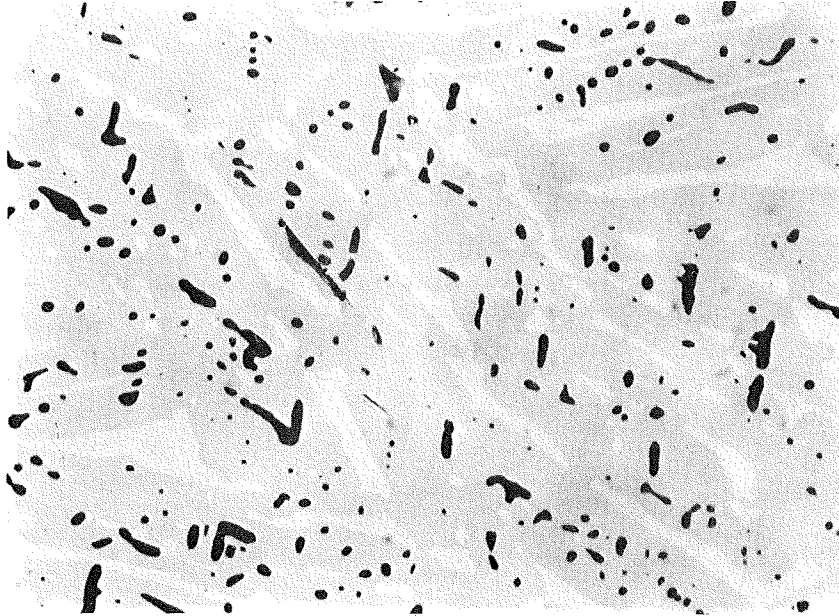
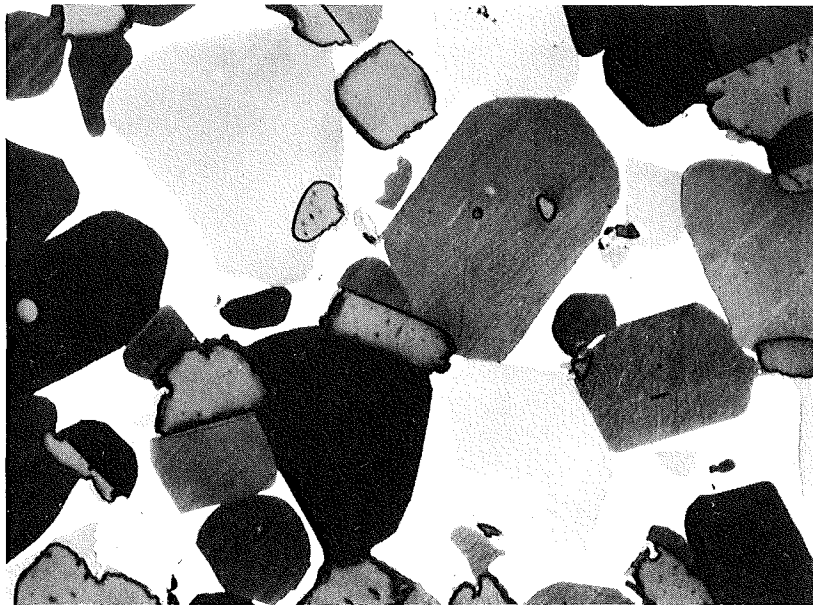


Abb. 5: a) Schliffbild einer Probe U/Ir/C 40/20/40 (At%)
geschmolzen + 65 Stdn. 1300°C

Befund: primär ausgeschieden UC (dunkel)
peritektisch gebildetes U_2IrC_2 (grau) und
Eutektikum



b) Schliffbild einer Probe U/Pt/C 40/20/40 (At%)
geschmolzen + 65 Stdn. 1500°C

Befund: primär ausgeschiedenes UC (grau)
peritektisch gebildetes U_2PtC_2 (dunkel bis hell)
und UPt_2

UN und Cr_2N auf (Abb.4). Die ternären Carbide von Uran mit den Platinmetallen bilden sich alle peritektisch, wie die Schliffbilder für U_2IrC_2 (Abb.5a) und U_2PtC_2 (Abb.5b) zeigen.

Die ternären Carbide der übrigen Actinide sind in Abb.6 zusammengestellt. Mischphasen mit nur geringem Austausch der Komponenten, d.h. binäre Verbindungen mit begrenzter Löslichkeit einer dritten Komponente, sind nicht mitberücksichtigt. Der obere Teil zeigt die Karbidmischphasen, der untere Teil die Komplexphasen. Ternäre Nitride der Actiniden mit Ausnahme von Uran sind bisher nur in sehr beschränkter Masse von Thorium bekannt (Th_2CrN_3 , Th_2MnN_3 ⁺, Mischphasen von ThN und Nitriden der Seltenen Erden). Mit den Thoriumverbindungen und mit Thoriumcarbid enthaltenden Systemen beschäftigen wir uns in letzter Zeit etwas eingehender. Man kann einen Zusammenhang zwischen dem Zustand der Spaltprodukte im Kern eines coated particle und dem Verhalten hinsichtlich des Entweichens aus dem Kern klar erkennen. Im System Th-Mo-C treten ternäre Carbide auf, die bisher allerdings noch nicht näher charakterisiert werden konnten. Abb.7 zeigt isotherme Schnitte in den Systemen Th-Mo-C, U-Mo-C und Pu-Mo-C. Die gestrichelten Linien tragen der Existenz ternärer Phasen im System Th-Mo-C Rechnung. Dagegen haben wir im System Th-Ru-C drei Komplexcarbide identifiziert. Abb.8 zeigt ein Schliffbild aus dem Dreiphasenfeld, wo diese drei Carbide koexistent sind und gleichzeitig die relativen Konzentrationen der drei Elemente in den Verbindungen. Phase I kristallisiert kubisch raumzentriert ($a = 10.78 \text{ \AA}$). Die kohlenstoffärmste Phase II ist ein Perowskitcarbid mit $a = 4.21 \text{ \AA}$ und Phase III mit dem gleichen Th/Ru-Verhältnis konnten wir strukturell bisher nicht näher beschreiben.

Abb.9 zeigt isotherme Schnitte in den Systemen der Actiniden Thorium, Uran und Plutonium mit Ruthenium und Kohlenstoff. Die Schnitte in den Systemen Th-Ru-C und U-Ru-C resultieren aus eigenen experimentellen Untersuchungen. Im System Pu-Ru-C ist nur das Dreiphasenfeld $\text{PuC} + \text{Pu}_2\text{C}_3 + \text{PuRu}_2$ ⁺⁺ experimentell bestätigt. Die Existenz der Verbindung PuRu_3C erscheint aus theoretischen Überlegungen wahrscheinlich. Das

+) R.Benz, H.W.Zachariasen, J.Nucl.Mat. 37 (1970) 109

++) H.R.Haines, P.E.Potter, AERE-R 6512 (1970)

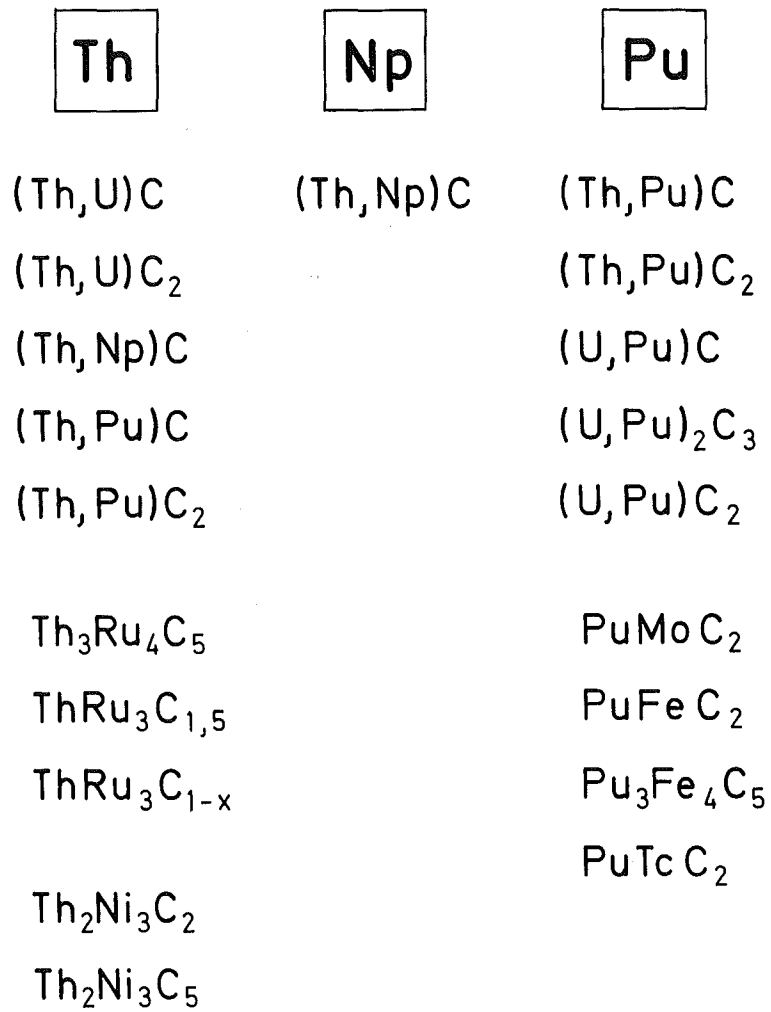


Abb.6: Ternäre Carbide der Actiniden Thorium, Neptunium und Plutonium

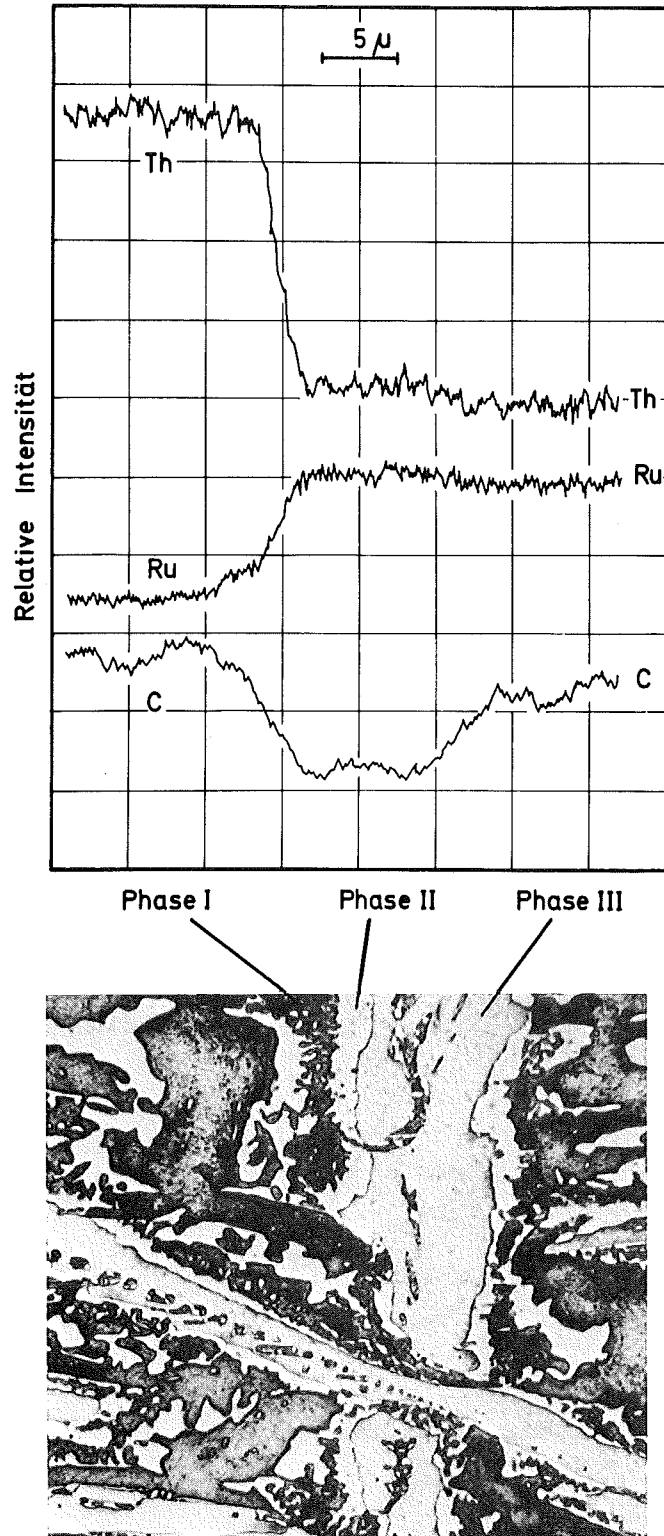


Abb. 8 : Konzentrationsprofil der Elemente Thorium, Ruthenium und Kohlenstoff in den drei Thorium - Ruthenium Komplexcarbiden

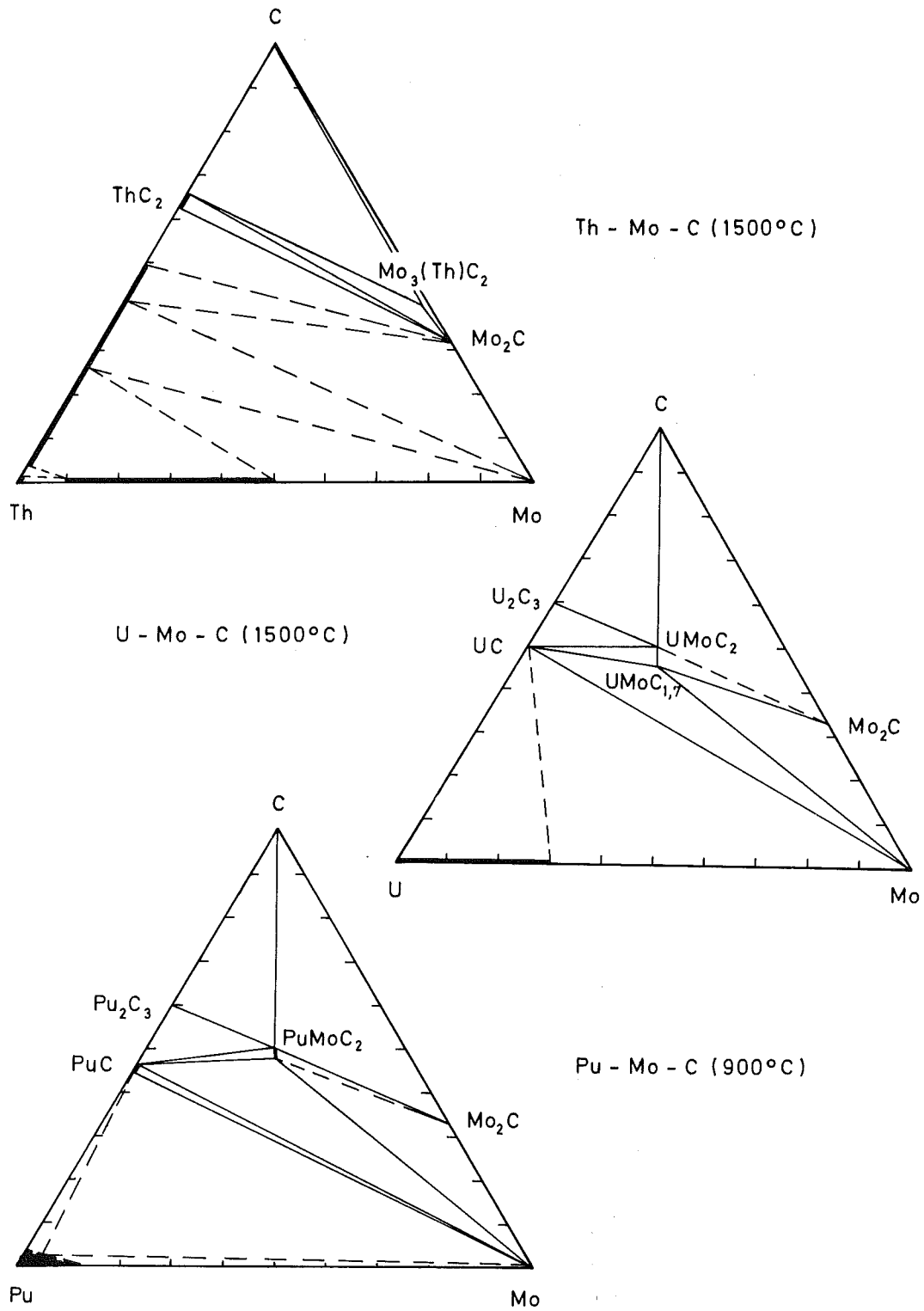


Abb. 7: Isotherme Schnitte in den Systemen Th - Mo - C ,
U - Mo - C und Pu - Mo - C

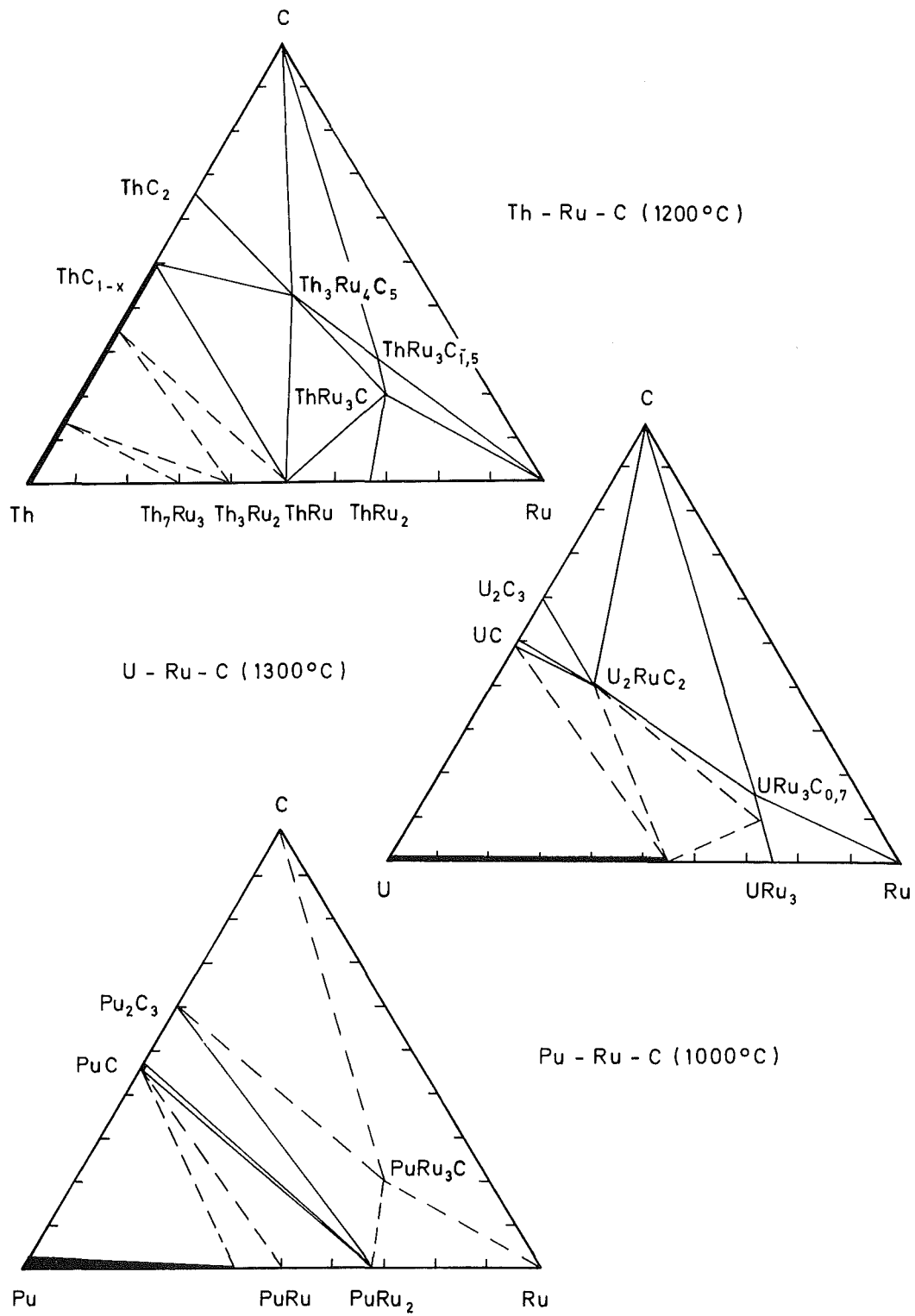


Abb.9: Isotherme Schnitte in den Systemen Th - Ru - C ,
U - Ru - C und Pu - Ru - C

Auftreten der kubisch flächenzentrierten Ordnungsphasen als binäre Verbindung (URu_3), die teilweise, wie hier bei Uran, Kohlenstoff löst ($URu_3C_{0.7}$) oder als ternäre Perowskitcarbide in den Systemen der Actiniden und Lanthaniden mit den Platinmetallen, wird im folgenden etwas näher beschrieben. Auch hier war der Anstoß das Auftreten dieser Verbindungen in hochabgebrannten Brennstoffen, wo sie mit der Mikrosonde oder als Rückstände nach der chemischen Aufbereitung des Brennstoffes identifiziert wurden. Mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmten wir die freien Bildungsenthalpien von Uranverbindungen.

Abb.10 zeigt die Werte für URu_3 , $URu_3C_{0.7}$, URh_3 und $URh_3C_{0.1}$, und zwar in der Weise mit den Brennstoffverbindungen aufgetragen, dass das Reaktionsverhalten der Platinmetalle mit den Oxiden, Nitriden und Carbiden von Uran direkt abzulesen ist. Ohne näher darauf einzugehen, sei auf die beträchtliche Stabilitätssteigerung der Verbindungen URu_3 durch Kohlenstoffeinbau in Lückenpositionen und auf die etwa gleiche Stabilität dieser kohlenstoffstabilisierten Phase und der binären Verbindung URh_3 hingewiesen. Eine Reihe solcher kohlenstoffstabilisierten Phasen der Actiniden, Lanthaniden und anderer Übergangsmetalle mit Ruthenium und Rhodium konnten wir auffinden. Diese Verbindungen sind in Abb.11 mit ihren Gitterparametern zusammengestellt.

Abb.12 zeigt die Struktur dieser Perowskitcarbide und Abb.13 die Gitterparameter der Perowskitcarbide der Lanthaniden mit Rhodium in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Die Cer Verbindung fällt mit dem kleinsten Gitterparameter, bedingt durch einen höheren Wertigkeitszustand der Ceratome aus dem Verlauf heraus.

Eine kritische Betrachtung des Auftretens dieser Perowskitcarbide sowie der binären Ordnungsphasen im Cu_3Au -Typ und ein Vergleich mit dem Verhalten von Kohlenstoff in anderen Übergangsmetall-Platinmetall-Phasen, lassen bestimmte Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Valenzelektronenkonzentration der beteiligten Metalle und hinsichtlich des Einflusses von Kohlenstoff erkennen. Die Metalle (Valenz 3), die kohlenstoffstabilisierte Phasen mit Rhodium bilden, kristallisieren isotyp,

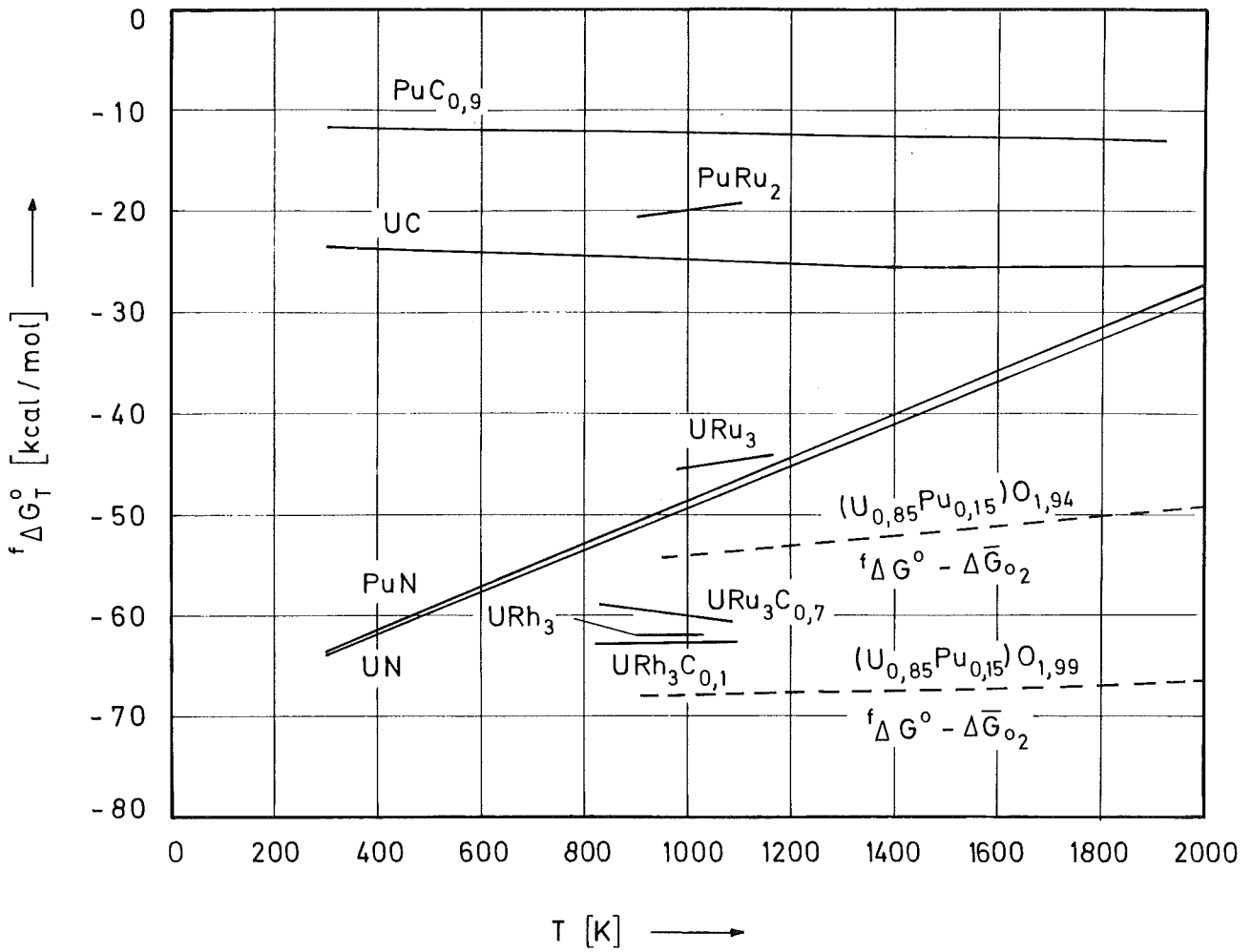


Abb.10: Freie Bildungsenthalpien von Uran- und Plutonium - Spaltproduktphasen und - Brennstoffverbindungen

Ru	Å	Rh	Å
CeRu ₃ C _{1-x}	4,137	YRh ₃ C _{1-x}	4,131
ThRu ₃ C _{1-x}	4,210	LaRh ₃ C _{1-x}	4,222
URu ₃ C _{1-x}	4,051	CeRh ₃ C _{1-x}	4,117
ZrRu ₃ C _{1-x}	4,040	PrRh ₃ C _{1-x}	4,188
HfRu ₃ C _{1-x}	4,016	NdRh ₃ C _{1-x}	4,171
VRu ₃ C _{1-x}	3,890	SmRh ₃ C _{1-x}	4,163
NbRu ₃ C _{1-x}	3,900	EuRh ₃ C _{1-x}	4,140
TaRu ₃ C _{1-x}	3,928	GdRh ₃ C _{1-x}	4,135
		TbRh ₃ C _{1-x}	4,128
		DyRh ₃ C _{1-x}	4,127
		HoRh ₃ C _{1-x}	4,111
		ErRh ₃ C _{1-x}	4,105
		TmRh ₃ C _{1-x}	4,098
		YbRh ₃ C _{1-x}	4,095
		LuRh ₃ C _{1-x}	4,085

Abb.11: Perowskitcarbide der Übergangsmetalle mit Ruthenium und Rhodium

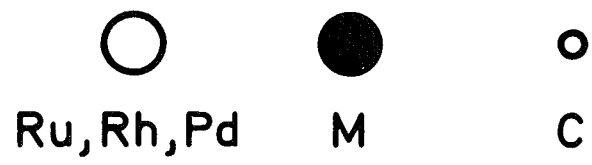
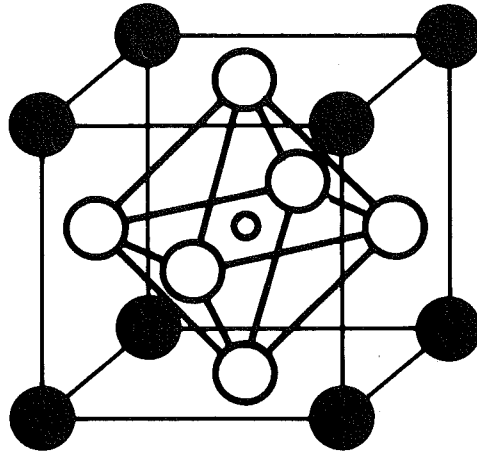


Abb. 12: Struktur eines Perowskitcarbides $M(\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd})_3\text{C}$

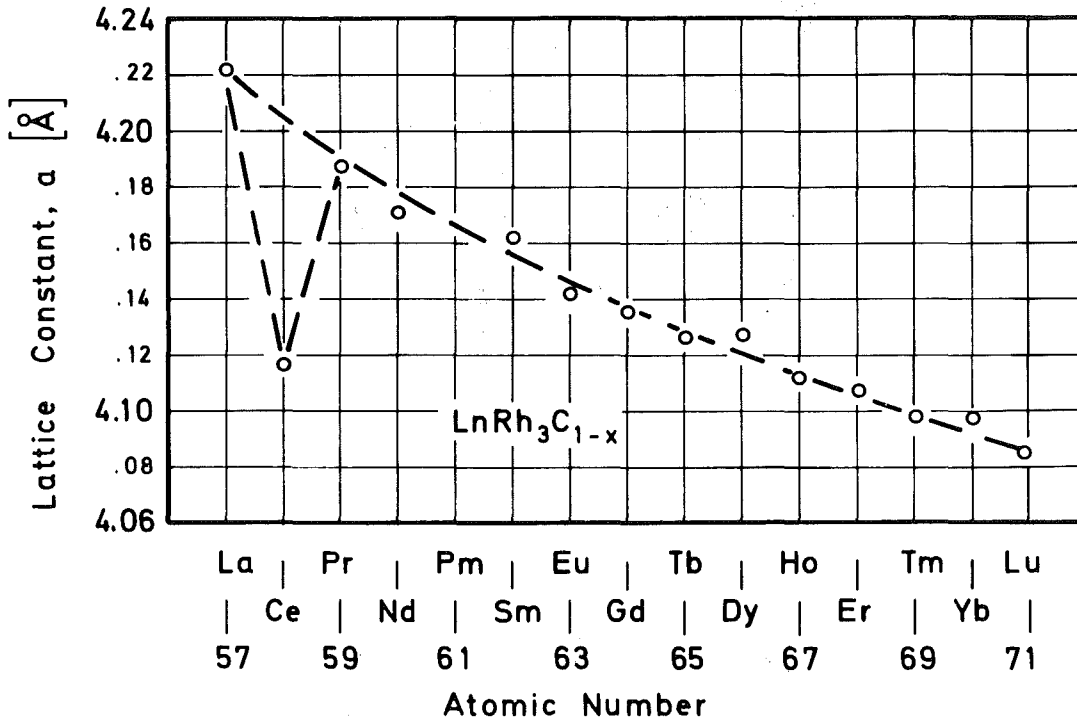


Abb.13: Gitterparameter der Perowskitcarbide der Lanthaniden mit Rhodium in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Jedoch kohlenstofffrei mit Palladium. Die Metalle (Valenzen 4 u.5), welche kohlenstoffstabilisierte Phasen mit Ruthenium bilden ,

kristallisieren in derselben Anordnung der Metallatome mit Rhodium, jedoch ohne Kohlenstoff in Lückenpositionen. Metalle, welche im Festkörper in verschiedenen Wertigkeitsstufen beobachtet werden (Ce,U,Pu) zeigen Homogenitätsbereiche hinsichtlich des Metall/Metall-Verhältnisses sowie des Kohlenstoffgehaltes. Dies wird durch folgende Beispiele verdeutlicht: Mit Palladium bilden dreiwertige Metalle Verbindungen im Cu_3Au -Typ gemäss MPd_3 , vierwertige gemäss MPd_4 (im Falle des Urans als $\text{M}_{0.75}\text{Pd}_3$ identifiziert). Cer und Plutonium, im Festkörper drei- und vierwertig, weisen Homogenitätsbereiche zwischen den oben genannten Grenzen in ihren Verbindungen mit Palladium auf. Für Cer (drei- und vierwertig) sowie Uran (vier- und sechswertig) wurden hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes Homogenitätsbereiche zwischen CeRh_3 und $\text{CeRh}_3\text{C}_{0.9}$ bzw. URu_3 und $\text{URu}_3\text{C}_{0.7}$ von uns nachgewiesen. Abb.14 zeigt die Gitterparameterveränderung innerhalb dieser Bereiche. Ein Ruthenium-Oktaeder mit eingelagertem Kohlenstoff verhält sich hier kristallchemisch ähnlich wie ein leeres Rhodium-Oktaeder und ein Rhodium-Oktaeder mit eingelagertem Kohlenstoff ähnlich wie ein leeres Palladium-Oktaeder.

Ähnliche Schlussfolgerungen kann man übrigens aus unseren Untersuchungen in den Systemen von Molybdän mit den Platinmetallen und Kohlenstoff ziehen. Es ist bekannt, dass in den metallischen Systemen der Übergangsmetalle von Molybdän bis Palladium bzw. von Wolfram bis Platin kubisch raumzentrierte, hexagonal dicht gepackte und kubisch flächenzentrierte Metallstrukturen im Bereiche bestimmter Valenzelektronenkonzentrationen auftreten. Dieselbe Strukturfolge beobachtet man z.B. bei der Einlagerung von Kohlenstoff in Molybdän [Mo (k.r.z.) \rightarrow Mo_2C (hex.) \rightarrow MoC_{1-x} (k.f.z.)]. In den ternären Systemen treten ternäre Carbide auf, deren Kohlenstoffgehalt mit steigender Gruppennummer des Platinmetalles abnimmt. Unter bestimmten Voraussetzungen der Elektronenabzählung verlaufen diese Existenzbereiche entlang konstanter Werte der Valenzelektronenkonzentration. Diese Rolle des Kohlenstoffs, der durch seinen variierenden Gehalt dazu beiträgt, das für eine bestimmte Struktur charakteristische Elektro-

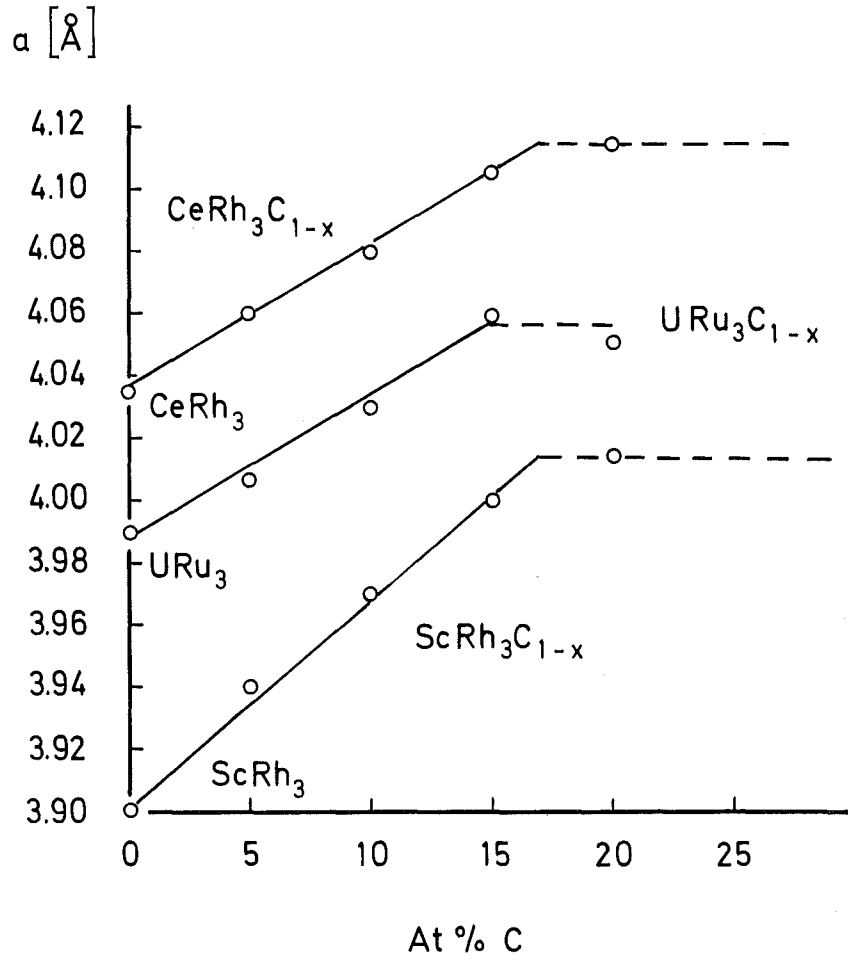


Abb.14: Gitterparameter der Phasen $\text{ScRh}_3\text{C}_{1-x}$, $\text{CeRh}_3\text{C}_{1-x}$ und $\text{URu}_3\text{C}_{1-x}$ in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

nenverhältnis einzustellen, wird deutlich demonstriert durch die vollkommene Mischbarkeit des hexagonalen Mo_2C mit dem hexagonalen Rhenium sowie durch den homogenen Übergang bei sehr hohen Temperaturen zwischen dem kubischen MoC_{1-x} und der kubischen Metallphase MoPt.

Eine Interpretation, wonach Kohlenstoffeinlagerung bei den Übergangsmetallen der rechten Hälfte einer Periode, also von Molybdän bis Palladium und Wolfram bis Platin zu einer Erhöhung der effektiven Valenzelektronenkonzentration pro Metallatom führt, erscheint hier plausibel.

Es sind bisher zu wenig experimentelle Daten bekannt, um weitere Zusammenhänge herauszufinden bzw. bestehende zu verallgemeinern. Bei den Actiniden sind nur die ternären Carbide- und Nitrid-Systeme des Urans hinreichend untersucht. Die wenigen experimentellen Befunde, welche für Plutonium- und Thorium-Systeme vorliegen, lassen darauf schließen, dass das Mischungsverhalten der Carbide und Nitride mit den entsprechenden Verbindungen der anderen Übergangsmetalle weniger ausgeprägt ist. So existieren z.B. keine vollkommenen Mischreihen mit den Carbiden der 4. und 5. Gruppe (ZrC , HfC , NbC , TaC) und diese sind für die entsprechenden Nitride kaum zu erwarten. Vollkommene Mischkristallreihen sind jedoch für die Nitride ThN und PuN mit den Nitriden der Seltenen Erden wahrscheinlich.

Bei den Lanthaniden sind selbst die binären Carbide- und Nitrid-Systeme noch nicht in Einzelheiten bekannt. Ausser den beschriebenen Perowskitcarbiden mit den Platinmetallen und den Mischnitriden mit Uran liegen noch keinerlei Angaben über ternäre Carbide oder Nitride vor. Im Hinblick auf das Interesse, welches dem Reaktionsverhalten der Lanthaniden auch in der Kerntechnik zukommt, werden in den nächsten Jahren sicherlich weitere Ergebnisse zur Verfügung stehen.

Literatur

Carbide

H.Holleck, H.Kleykamp,
Thermodynamics of multicomponent Systems containing UC and PuC
(a review), J.Nucl.Mat. 32 (1969) 1

H.Holleck,
Ternäre Carbide in den Systemen U-M-C (M=Platinmetall)
J.Nucl.Mat. 28 (1968) 339

H.Holleck, H.Kleykamp,
Zur Konstitution und Thermodynamik im System U-Ru-C
J.Nucl.Mat. 35 (1970) 158

H.Holleck, H.Kleykamp, F.Thümmler
Hochtemperaturgleichgewichte in keramischen Uran-Plutonium-
und Thorium-Brennstoffen, Reaktortagung, Bonn 1971, Tagungs-
bericht des Deutschen Atomforums, S. 582

H.Holleck,
Ternäre Thorium-Ruthenium Carbide
J.Nucl.Mat. 39 (1971) 226

H.Holleck,
The Effect of Carbon on the Occurrence of Cu_3Au -Typ Phases in
Actinide- and Lanthanide-Platinum Metal Systems
J.Nucl.Mat. 42 (1972) 278

H.Holleck, H.Kleykamp,
Phasengleichgewichte und thermodynamische Untersuchungen im
System U-Rh-C
J.Nucl.Mat., im Druck

H.Holleck, H.Kleykamp in Gmelin Inst. (Hrsg.) Gmelins Handbuch
der anorganischen Chemie, Bd.4, Transurane, Teil C Verbin-
dungen, Carbide, Verlag Chemie, Weinheim, 1972

Nitride

H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmeler,
Zur Mischkristallbildung in den quasibinären Systemen von UN
und den Mononitriden der IVA-Gruppe TiN, ZrN und HfN
Mh.Chem. 99 (1968) 985

H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmeler,
Zur Mischkristallbildung von UN mit den Nitriden der Seltenen
Erden CeN und NdN
J.Nucl.Mat. 28 (1968) 105

H.Holleck, E.Smailos, F.Thümmeler,
Zur Mischphasenbildung der Mononitride in den Systemen
U-(Y,La,Pr)-N
J.Nucl.Mat. 32 (1969) 281

H.Holleck,
Ternary Uranium-Transition Metal-Nitrides
KFK - 1011 (1969)

H.Holleck, H.Kleykamp in Gmelin Inst. (Hrsg.) Gmelins Handbuch
der anorganischen Chemie, Bd.4 Transurane, Teil C Verbindungen,
Nitride, Verlag Chemie, Weinheim, 1972

