

# Untersuchungen im Dreistoffsystem Thorium—Uran—Bor

Von

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

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien  
und Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

Mit Hilfe von heißgepreßten und unter Argon geblühten Proben wird der Dreistoff Thorium—Uran—Bor röntgenographisch untersucht und die Aufteilung der Phasenfelder bei 1500 bzw. 800° C ermittelt. Die bekannten Phasen der Randsysteme werden bestätigt. Es tritt keine ternäre Phase auf, doch bilden  $\text{ThB}_4$  und  $\text{UB}_4$  eine lückenlose Mischreihe. Alle übrigen Kristallarten besitzen nur sehr beschränktes Lösungsvermögen.

Im Rahmen der Arbeiten über hochschmelzende Mehrstoffsysteme von Übergangsmetallen mit Metalloiden haben wir den Dreistoff Thorium—Uran—Bor untersucht.

## Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Uranpulver, Thoriumpulver (U. K. A. E. A., Winfrith) und Bor (H. C. Starck, Goslar; 94% B, Rest  $\text{B}_2\text{O}_3$  und C). Die

Tabelle 1. Analyse des verwendeten Urans und Thoriums

Uran	0,14 %	Sauerstoff
Thorium	0,16 %	Kohlenstoff
	0,029%	Sauerstoff
	—	Stickstoff
	0,26 %	Silicium
	0,047%	Eisen

Analyse von Thorium und Uran ist in Tab. 1 angegeben. Die Gitterparameter:  $a = 5,085 \text{ \AA}$  für Thorium und  $a = 2,858$ ,  $b = 5,876$ ,  $c = 4,947 \text{ \AA}$  für Uran stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

Die Proben wurden, wie bereits früher beschrieben<sup>1</sup>, durch Drucksintern der Pulvermischungen hergestellt. Proben im Gebiet Th—UB<sub>2</sub>—B wurden 15 Stdn. bei 1500°, im Gebiet Th—UB<sub>2</sub>—U 2 Stdn. bei 800° C und Legierungen der Mischreihe (U, Th)B<sub>4</sub> 100 Stdn. bei 1500° C gegläht. Nach dieser Glühbehandlung wurden sämtliche Legierungen röntgenographiert (Pulveraufnahmen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung).

### Ergebnisse der Untersuchungen

#### Thorium—Bor

Im Zweistoff Th—B konnten die Phasen ThB<sub>4</sub><sup>2, 3</sup> und ThB<sub>6</sub><sup>4, 5</sup> bestätigt werden; die dabei ermittelten Gitterparameter (Tab. 2) stehen

Tabelle 2. Gitterparameter der Thoriumboride

Borid	Literaturwerte	Eigene Werte
ThB <sub>4</sub>	$a = 7,256 \text{ \AA}^2, 3$ $c = 4,113 \text{ \AA}$	$a = 7,258 \text{ \AA}$ $c = 4,113 \text{ \AA}$
ThB <sub>6</sub>	$4,113_2 \text{ \AA}^4$	$4,111 \text{ \AA}$

mit den Literaturwerten in Einklang. Für die von *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*<sup>6</sup> angegebene Existenz der Phasen ThB und ThX<sub>2</sub> [nach *L. Brewer* und Mitarbeiter<sup>3</sup> ein Th(O,B)<sub>2</sub>-Mischkristall] ließ sich kein Hinweis finden. Einige Legierungen enthielten etwas ThO<sub>2</sub>, doch ergab sich im Gitterparameter nur eine geringfügige Abweichung gegenüber reinem ThO<sub>2</sub>; ein erheblicher Austausch von Sauerstoff durch Bor bzw. dessen Einbau ist daher auszuschließen.

#### Uran—Bor

Über Untersuchungen in diesem System wurde kürzlich berichtet; dabei konnten die Phasen UB<sub>2</sub>, UB<sub>4</sub> und UB<sub>12</sub> bestätigt werden<sup>1</sup>.

#### Uran—Thorium

In diesem System existiert keine intermediäre Phase<sup>7</sup>. Im Zweistoff selbst wurden keine Proben hergestellt, doch zeigte sich, daß die Legierung im Gebiet: Th—U—UB<sub>2</sub> dreiphasig und aus Th + U + UB<sub>2</sub> bestehen. Damit wird auch der Befund im System Th—U bestätigt.

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

<sup>2</sup> *A. Zalkin* und *D. H. Templeton*, AECD 2762, 3080 (1950); J. Chem. Phys. **18**, 391 (1950); Acta Cryst. **6**, 269 (1953).

<sup>3</sup> *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951).

<sup>4</sup> *P. Blum* und *F. Bertaut*, Acta Cryst. **7**, 81 (1954).

<sup>5</sup> *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 209 (1950).

<sup>6</sup> *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).

<sup>7</sup> *G. G. Bentle*, Proceed. Genf 1958, Vol. 6, S. 156.

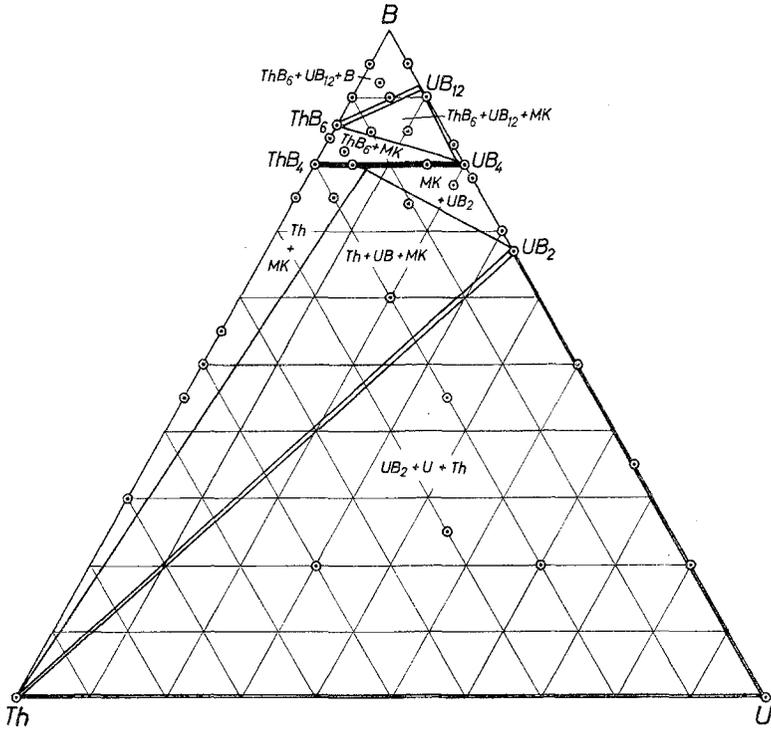


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Thorium—Uran—Bor (Th—UB<sub>2</sub>—B; Schnitt bei 1500°, Th—UB<sub>2</sub>—U; Schnitt bei 800°)

Thorium—Uran—Bor

Die Aufteilung der Phasenfelder des Systems für 1500 bzw. 800° C ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die isotypen Tetraboride bilden eine lückenlose Mischreihe (Abb. 2). Der Verlauf der Gitterparameter weist auf eine schwache Gitterdilatation hin, doch sind geringfügige Konzentrationsverschiebungen durch die langen Glühzeiten nicht ausgeschlossen.

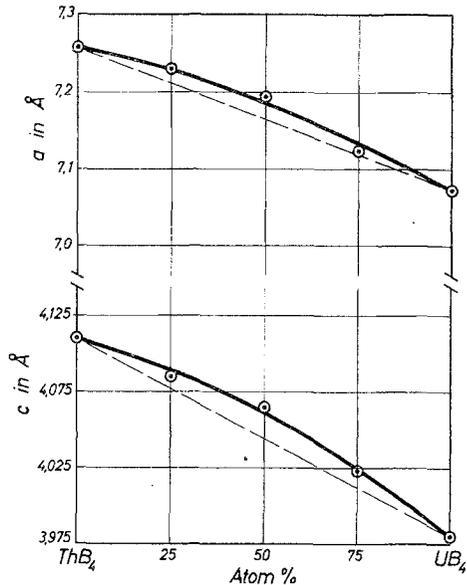


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten im System ThB<sub>4</sub>—UB<sub>4</sub>.

sen. Auf der metallreichen Seite existieren ferner die Zweiphasengleichgewichte Th—UB<sub>2</sub>, UB<sub>2</sub>—(Th, U)B<sub>4</sub> und Th—(Th, U)B<sub>4</sub>. Die Phasen Th und UB<sub>2</sub> stehen mit dem Mischkristall (Th, U)B<sub>4</sub> gemäß Verhältnis Th/U = 1,63 im Gleichgewicht. Der verhältnismäßig breite Zweiphasenbereich Th—(Th, U)B<sub>4</sub> weist auf eine geringe Stabilität von UB<sub>2</sub> hin. Auf der Bor-reichen Seite existieren noch die Gleichgewichte ThB<sub>6</sub>—(Th, U)B<sub>4</sub>, ThB<sub>6</sub>—UB<sub>12</sub> und UB<sub>12</sub>—(U, Th)B<sub>4</sub>. Die Phasen ThB<sub>6</sub> und UB<sub>12</sub> sind erwartungsgemäß mit der Uran-reichen Seite des Tetraboridmischkristalles im Gleichgewicht; das Th/U-Verhältnis beträgt 0,06. ThB<sub>6</sub> und UB<sub>12</sub> zeigen praktisch keine gegenseitige Löslichkeit.