

Untersuchungen in den Systemen Thorium—Wolfram— Kohlenstoff und Uran—Wolfram—Kohlenstoff

Von

Erwin Rudy, Elisabeth Rudy und F. Benesovsky

Aus der Metallwerk Plansee AG., Reutte, Tirol

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1962)

Die Dreistoffe Th—W—C und U—W—C werden an Hand gesinterter und lichtbogengeschmolzener Legierungen röntgenographisch und metallographisch untersucht; eine Phasenfeldaufteilung wird vorgenommen. Thorium löst rd. 6 At% C unter Gitteraufweitung (bis $a = 5,12 \text{ \AA}$). Der Bereich von ThC erstreckt sich bei 1500°C von 38 bis 50 At% C ($a = 5,30$ bis $5,34 \text{ \AA}$). Im System Th—W—C treten keine ternären Phasen auf; die Gleichgewichte werden durch die Verbindungen der Randsysteme bestimmt. Im System U—W—C wird die schon früher gefundene ternäre Phase UWC_2 und deren Struktur ($a = 5,633 \text{ \AA}$, $b = 3,255 \text{ \AA}$, $c = 10,98 \text{ \AA}$ bei der Nominalzusammensetzung) bestätigt. In der Verbindung UWC_2 wird kein merklicher Austausch von Uran gegen Thorium beobachtet; es treten schon bei kleinen Thoriumgehalten Mehrphasengleichgewichte auf. Die Löslichkeitsbereiche sind in beiden Systemen klein. Auf Grund der beobachteten Umsetzungen können unter Vernachlässigung der Beiträge des Metalls Grenzwerte für die freien Bildungsenthalpien von ThC_2 (-32 bis $-23,3 \text{ kCal/Mol}$), bzw. UWC_2 ($-37,7$ bis $-41,2 \text{ kCal/Mol}$) errechnet werden.

Thorium- und Urancarbid gewinnen in Hochtemperatur- und Brütereaktoren steigende Bedeutung. Im Hinblick auf die Verwendung hochschmelzender Metalle als Konstruktionswerkstoffe in derartigen Reaktoren bzw. als Legierungskomponenten in Brennelementen ist eine Kenntnis der in solchen Systemen auftretenden Umsetzungen von großem Interesse.

In Fortführung der Arbeiten¹ über die Dreistoffsysteme des Thoriums bzw. Urans mit Übergangsmetallen der 4a- bis 6a-Gruppe und Kohlenstoff wurden die Dreistoffe Thorium(Uran)—Wolfram—Kohlenstoff näher untersucht.

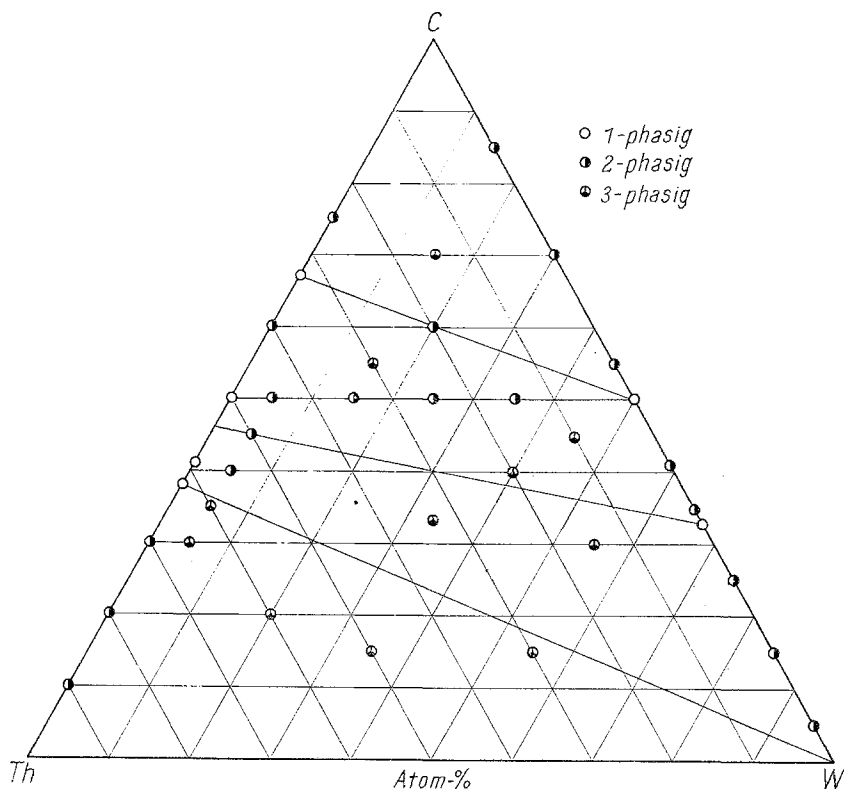


Abb. 1. Probenlage und qualitative röntgenographische Befunde im System Thorium—Wolfram—Kohlenstoff

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial dienten Thorimpulver (U. K. A. E. A. Winfrith, 0,026% O, 0,12% C, 0,047% Fe, 0,25% Si), Uranpulver (U. K. A. E. A. Winfrith, 0,15% O, 0,022% N, 0,02% C), Wolframpulver (Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, 99,97% W) und Ruß (Degussa, reinst). Eine röntgenographische Kontrolle ergab folgende Gitterparameter: für Thorium: $a = 5,085 \text{ \AA}$, Uran: $a = 2,858$, $b = 5,876$, $c = 4,947 \text{ \AA}$ und Wolfram: $a = 3,166 \text{ \AA}$.

Die gut gemischten Ansätze gemäß Abb. 1 und 2 wurden druckgesintert und die von der anhaftenden Graphithaut befreiten Proben in

¹ F. Benesovsky und E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie 9, 65 (1961).

einem Wolframrohr-Hochvakuumofen ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) geglüht. Tab. 1 gibt die gewählten Glühbedingungen wieder.

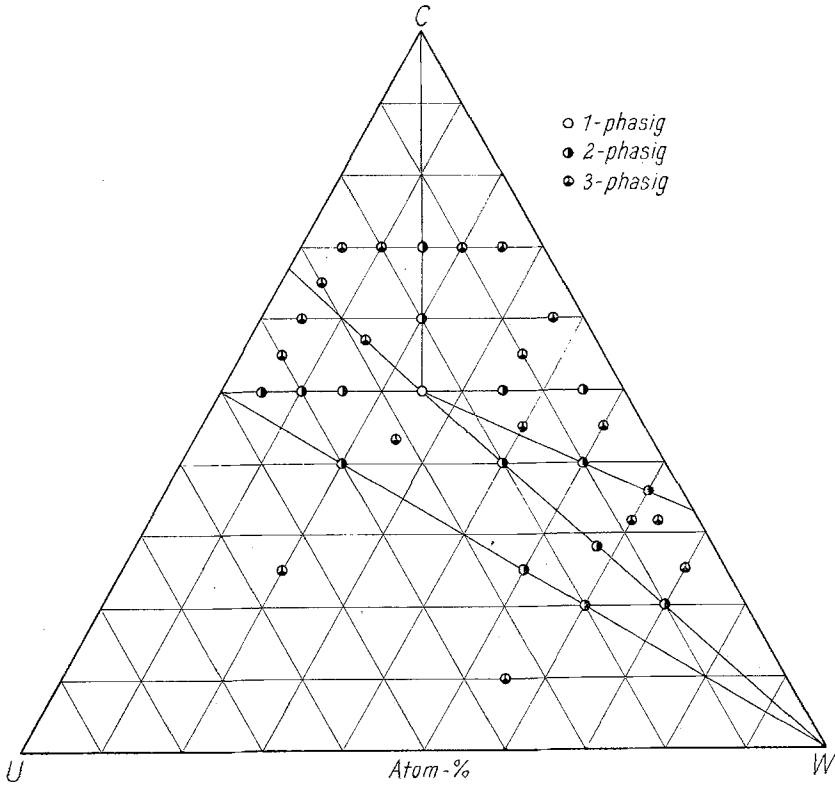


Abb. 2. Probenlage und qualitative röntgenographische Befunde im System Uran—Wolfram—Kohlenstoff

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen der Legierungen

Legierungen aus dem Gebiet	Glühdauer in Stdn.	Temp. °C
Th—C	4 1/2	1500
U—W—UC	6	1000
UC—W—C	4	1700
	+ 9	1500
Th—W—ThC	12	1500
ThC—W—C	20	1800
	+ 12	1500
UWC ₂ —, ThWC ₂ —C ..	20	1900

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit Cu-K_α-Strahlung. ThC bzw. ThC₂-hältige Proben mußten wegen ihrer Luftempfindlichkeit in *Mark*-Röhrchen aufgenommen werden.

Legierungen, die noch duktile Metallphasen, wie Uran und Thorium, enthielten, wurden nach dem Pulvern kurzzeitig bei der gewählten Gleichgewichtstemperatur gegläht; auf diese Weise wurden scharfe Röntgeninterferenzen erhalten.

Für Gefügeuntersuchungen wurde ein Teil der Legierungen unter Argon im Lichtbogen niedergeschmolzen; diese Proben wurden ebenfalls röntgenographisch überprüft.

Ergebnisse

System Thorium—Kohlenstoff

Das Randsystem Thorium—Kohlenstoff wurde mehrfach untersucht und ist bezüglich Zahl und Struktur der auftretenden intermediären Phasen weitgehend geklärt². Neben dem Monocarbide mit Kochsalztyp tritt noch ein monoklines Dicarbid auf, dessen Struktur dem CaC_2 -Typ verwandt ist. Unsicher ist jedoch der Aufbau des Systems bei hohen Temperaturen. Der früher angegebene Übergang³ zwischen Thorium-Metall und dem Monocarbide besteht nicht. In einer neueren Darstellung ist dieses Gebiet durch einen peritektischen Zerfall des α -Th-Mischkristalles in Monocarbide und eine C-arme Schmelze ersetzt^{4, 5}.

Ebenso ist die Umwandlung des monoklinen Dicarbids in einen Calciumfluoridtyp oberhalb 1800°C , die zweifelsfrei am UC_2 nachgewiesen wurde, noch nicht eindeutig gesichert^{7, 8}. Ebenso konnte ein vollkommener Übergang Monocarbide—Dicarbide bei Temperaturen oberhalb 2000° nach neueren Untersuchungen nicht nachgewiesen werden⁵. Wir haben in diesem System einige Legierungen bei 1500° und Ofenabkühlung hergestellt. Nach dem Verlauf der Gitterkonstanten von Proben aus dem Gebiet Th—ThC reicht der Löslichkeitsbereich auf der Thoriumseite bis etwa 6 At% C, wobei das Metallgitter durch Kohlenstoffeinbau von $5,085 \text{ \AA}$ auf $a = 5,12 \text{ \AA}$ an der Homogenitätsgrenze aufgeweitet wird.

Die Gefügebilder von kohlenstoffreichen Mischkristallen waren ziemlich uneinheitlich, zeigten aber bereits deutlich zwei Phasen. Nach Untersuchungen von *R. M. Mickelson* und *P. Peterson*⁹ sowie *M. D.*

² Vgl. die Literaturzusammenstellung bei *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst.

³ *H. A. Wilhelm*, *P. Chiotti*, *A. I. Snow* und *A. H. Daane*, *J. Chem. Soc. [London]* 1949, Suppl. 2, 318; *Trans. Amer. Soc. Met.* **42**, 1295 (1950).

⁴ *H. A. Saller* und *A. Rough*, *Battelle Mem. Instit. Rep.* 1000 (1955).

⁵ *A. Rough* und *W. Chubb*, *Battelle Mem. Instit. Rep.* 1441 (1960).

⁶ *N. Brett*, *D. Law* und *D. T. Livey*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 44 (1960).

⁷ *W. B. Wilson*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 77 (1960).

⁸ Nach *S. Langer* (General Atomic, San Diego, Pers. Mitt. Juli 1961) liegen auf Grund von Abkühlungskurven bei 1600° Hinweise für die Umwandlung vor.

⁹ *R. Mickelson* und *P. Peterson*, *Trans. Amer. Soc. Met.* **50**, 340 (1958).

Smith und *R. W. K. Honeycombe*¹⁰ ist die Löslichkeit und damit die Gitterkonstante stark temperaturabhängig. Da die übersättigte Lösung anscheinend sehr rasch zerfällt, ist schroffes Abschrecken erforderlich, was bei unserer Arbeitsweise nicht der Fall war. Der gefundene Wert für die Löslichkeit ist daher der Raumtemperatur bzw. einer genügend tiefen Einfriertemperatur zuzuordnen; er steht dann in ausgezeichneter Übereinstimmung mit früheren Angaben⁹.

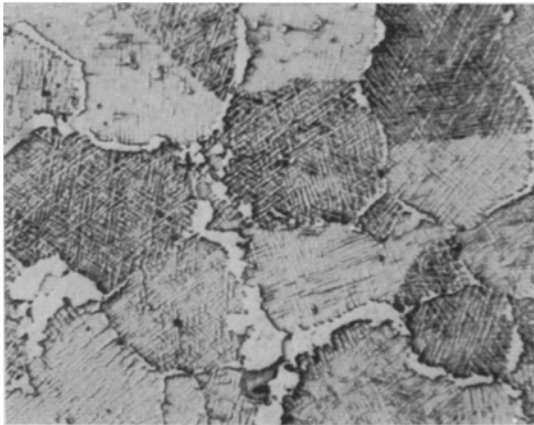


Abb. 3. Gefüge einer Th—C-Sinterlegierung mit 30 At% C, $\times 400$. ThC_{1-x} mit Ausscheidungen von Thorium innerhalb der Kristallite und Restthorium (hell) an den Korngrenzen

Im Gefüge einer Sinterlegierung mit 30 At% C (Abb. 3) sieht man an den Korngrenzen der Carbidekristalle, welche die Hauptmasse darstellen, noch freies Thorium. Innerhalb der Carbidekristalle sind orientierte Ausscheidungen zu erkennen. Abb. 4 und Abb. 5 zeigen Gefügebilder von Th—C-Sinterlegierungen mit 38 bzw. 40 At% C. In der Legierung mit 38 At% C sind noch an den Carbidekorngrenzen geringe Mengen Thorium zu erkennen, während die Legierung mit 40 At% C rein einphasig ist. Diese metallographischen Befunde stehen in gutem Einklang mit den röntgenographischen Resultaten, wonach der Bereich des Defektmischkristalls von 38 bis 50 At% C reicht. Die Gitterparameter dieses Carbides liegen zwischen $a = 5,30 \text{ \AA}$ und $5,34 \text{ \AA}$ für die stöchiometrische Zusammensetzung. Die beobachteten Ausscheidungsvorgänge deuten auf eine temperaturabhängige Löslichkeit hin. Ein vollständiger Übergang existiert sicher nicht, da die Legierungen selbst nach Abschrecken aus dem Lichtbogen stets zweiphasig waren und die Schärfe der Röntgeninterferenzen nur auf geringe Seigerung schließen läßt.

¹⁰ *M. D. Smith* und *R. W. K. Honeycombe*, *J. Nuclear Mat.* **1**, 345 (1959)

Auf der kohlenstoffreichen Seite konnte das Dicarbid bestätigt werden; es kann im Gegensatz zu Urandicarbonid leicht in reiner Form erhalten werden. Eine Stabilisierung einer Hochtemperaturform gelang auch durch Abschrecken aus der Lichtbogenschmelze nicht.

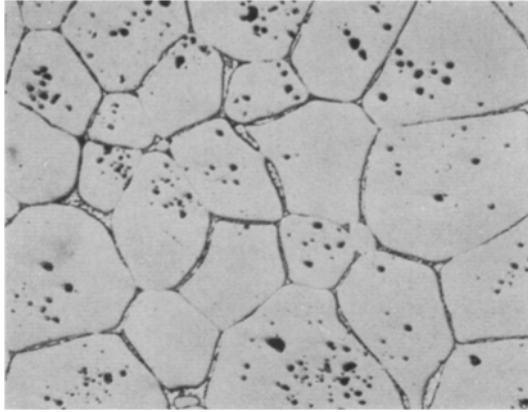


Abb. 4. Gefüge einer Th—C-Sinterlegierung mit 38 At% C, $\times 300$. ThC_{1-x} mit etwas Thorium an den Korngrenzen

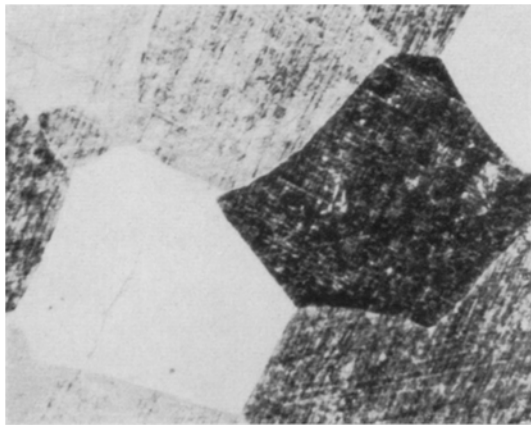


Abb. 5. Gefüge einer Th—C-Sinterlegierung mit 40 At% C, $\times 400$. Polarisiertes Licht. Reines ThC_{1-x}

System Wolfram—Kohlenstoff

Das System Wolfram—Kohlenstoff ist wegen seiner hohen technischen Bedeutung schon frühzeitig eingehend untersucht worden und *W. P. Sykes*¹¹ hat ein noch heute in den Hauptzügen geltendes Zustandsschau-

¹¹ *W. P. Sykes*, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **18**, 968 (1930).

bild aufgestellt. Es existieren das unter Zersetzung schmelzende Monocarbide sowie das kongruent schmelzende W_2C , welches einen kleinen Homogenitätsbereich besitzt. Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der von uns erhaltenen Gitterparameter im Vergleich zu Literaturwerten.

Tabelle 2. Struktur und Gitterparameter von Wolframcarbiden

Carbid	Gitterparameter Å	
	Literaturwerte	Eigene Werte
W_2C	$a = 2,996$ $c = 4,694-4,729^{12}$	$a = 2,993-2,995$ $c = 4,727-4,729$
WC	$a = 2,9065$ $c = 2,8367^{13}$	$a = 2,906$ $c = 2,837$

Eine Löslichkeit von Kohlenstoff in Wolfram war nicht festzustellen, was mit Literaturangaben übereinstimmt. Es sei noch vermerkt, daß eine Reindarstellung von W_2C am besten durch Schmelzen im Lichtbogen gelingt; gesintertes Material enthält immer noch etwas WC und W, welche erst nach langen Glühzeiten allmählich zu W_2C reagieren.

System Thorium—Wolfram

Das System Thorium—Wolfram ist einfach eutektisch mit geringer (< 1%) Löslichkeit von Wolfram in Thorium⁴. Dieser Befund konnte bestätigt werden.

System Thorium—Wolfram—Kohlenstoff

An Hand der röntgenographischen Auswertung von 18 Legierungen (vgl. Abb. 1) wurde eine Phasenfelder-Aufteilung gemäß Abb. 6 vorgenommen.

Das Thoriummonocarbide bildet Gleichgewichte mit W, W_2C und WC; die letztgenannte Phase steht noch im Gleichgewicht mit der Dicarbidephase. Während in den Wolframcarbiden keine Löslichkeiten nachgewiesen werden konnten — die Gitterparameter von thoriumhaltigen Legierungen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der Randphasen überein —, war eine kleine Löslichkeit im ThC zu beobachten, wie aus der Parameteränderung in Tab. 3 zu entnehmen ist.

Legierungen aus Th—ThC—W waren auch nach dem Abschrecken aus der Schmelze dreiphasig, so daß auch aus diesen Befunden auf die Existenz einer Mischungslücke im Th—C-System geschlossen werden kann.

¹² H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Z. Metallkunde 45, 97 (1954).

¹³ H. Krainer, Arch. Eisenhüttenwes. 21, 119 (1950).

Wolfram und W_2C bilden jeweils ein quasibinäres Gleichgewicht mit ThC, wie die Gefügebilder in Abb. 7 und 8 deutlich zeigen. Die eutektische Zusammensetzung liegt nach den Gefügebefunden zwi-

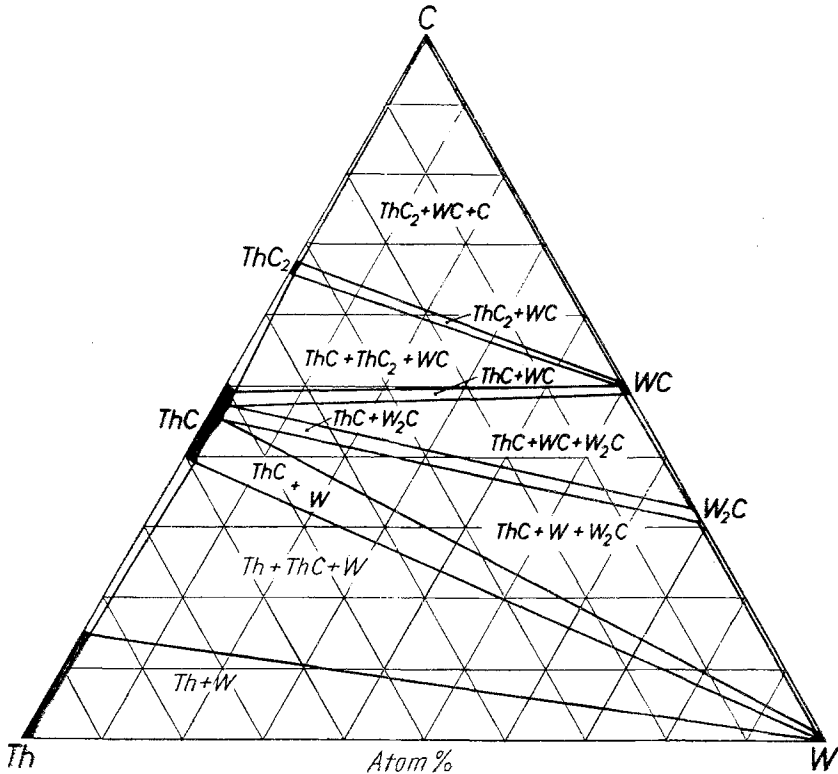


Abb. 6. Phasenfeldaufteilung im System Thorium—Wolfram—Kohlenstoff. Schnitt bei 1500°

Tabelle 3.
Gitterparameter von wolframhaltigen Thoriumcarbiden

Legierung			Vorhandene Phasen	Parameter von ThC Å
Th	W At. %	C		
60	20	20	W + Th + ThC	5,274
50	35	15	W + Th + ThC	5,273
50	35	15	ThC + geringe Mengen an W und Th	5,280
15	55	30	W + ThC + W_2C	5,310
25	25	50	ThC + WC	5,33

schen 20 und 25 At% W im Falle ThC—W und bei rund 30 Mol% W_2C beim Gleichgewicht ThC— W_2C .

Eine zum UWC_2 analoge ternäre Phase tritt im Thoriumsystem nicht auf.

Folgende Umsetzungen können zur Eingrenzung der Bildungsenergien von ThC_2 bei 1500°C herangezogen werden.

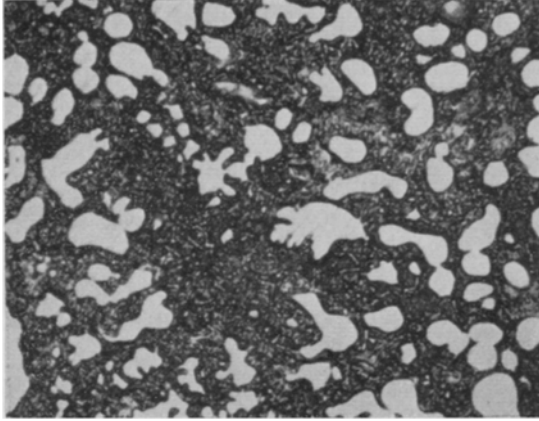
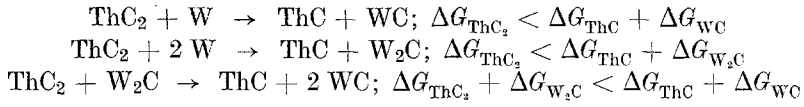


Abb. 7. Gefüge einer Th—W—C-Schmelzlegierung 33/33/34, $\times 600$, W (hell) im Eutektikum W—ThC

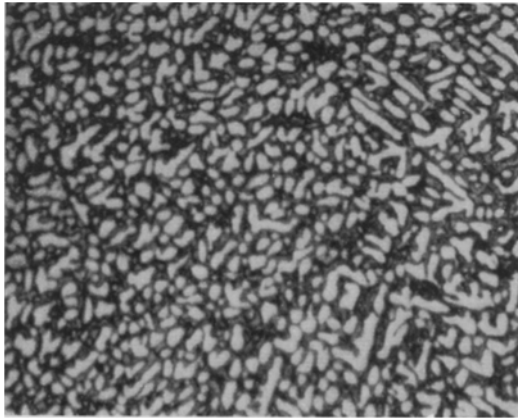


Abb. 8. Gefüge einer Th—W—C-Schmelzlegierung 20/40/40, $\times 800$, W_2C (hell) im Eutektikum W_2C —ThC

Von den Bildungsenergien der Wolframcarbide ist nur die des Monocarbids bekannt: $\Delta G_{\text{WC}} = -9100 + 0,4 T \text{ cal/Mol}^{14}$.

¹⁴ O. Kubaschewski und E. L. Evans, Metallurg. Thermochem., London 1958, S. 343.

Unter Benützung eines Wertes von $\Delta G_{\text{ThC}}^{1400^\circ\text{C}} = -23\,400 \text{ cal/Mol}$ ¹⁵ für das Thoriummonocarbide erhält man aus der ersten Gleichung:

$$-32\,000 \leq \Delta G_{\text{ThC}_2}^{1500^\circ\text{C}} \leq -23\,300 \text{ cal/Mol.}$$

Auch der Wert von $-32\,000 \text{ cal}$ für die untere Grenze ist weit positiver als der in der Literatur angegebene Wert von $\Delta G_{\text{ThC}_2} = -45\,000 + 2,6 T$ ¹⁴. Der kürzlich von *S. Langer* angegebene Wert¹⁵ dürfte den Verhältnissen besser entsprechen.

System Uran—Wolfram—Kohlenstoff

Das Randsystem Uran—Kohlenstoff ist gut bekannt². Es existieren UC (B 1-Typ), das kubisch raumzentrierte U_2C_3 (D 5_c-Typ) sowie UC_2 in einer tetragonalen Tieftemperaturform (CaC_2 -Typ) und der oberhalb 1800° beständigen Hochtemperaturform (CaF_2 -Typ)^{7, 16}. Der seinerzeit angegebene Übergang UC— UC_2 bei hohen Temperaturen dürfte nicht bestehen^{5, 7, 17}. In Tab. 4 sind die von uns erhaltenen Gitterparameter den Literaturdaten gegenübergestellt.

Tabelle 4. Struktur und Gitterparameter von Urancarbiden

Carbid	Gitterparameter Å	
	Literaturwerte	Eigene Werte
UC	$a = 4,961\text{—}4,965$ ^{18, 19}	$a = 4,962$
U_2C_3	$a = 8,088$ ^{20—22}	
UC_2	$a = 3,524\text{—}3,55$ ^{18, 19} $c = 6,00$ bzw. $a = 5,40\text{—}5,47$ ⁷	$a = 3,519\text{—}3,527$ $c = 5,971\text{—}5,980$

¹⁵ Daten der Bildungsenergien der Thoriumcarbide wurden uns freundlicherweise von *S. Langer* zur Verfügung gestellt:

$$\Delta G_{\text{ThC}} = -30\,000 + 3,7 T \text{ cal/Mol,}$$

$$\Delta G_{\text{ThC}_2} = -33\,000 + 0,4 T \text{ cal/Mol.}$$

¹⁸ *M. A. Bredig*, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 493 (1960).

¹⁷ *W. Chubb* und *W. M. Phillips*, Trans. Amer. Soc. Met. **53**, 465 (1961).

¹⁸ *R. E. Rundle*, *N. C. Baenziger*, *A. S. Wilson* und *R. A. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 99 (1948).

¹⁹ *L. M. Litz*, *A. B. Garrett* und *F. C. Croxton*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1718 (1948).

²⁰ *W. Mallet*, *A. F. Gerds* und *D. A. Vaughan*, J. Electrochem. Soc. **98**, 505 (1951); **99**, 197 (1952).

²¹ *M. D. Burdick*, *H. S. Parker*, *R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Standard **54**, 217 (1955).

²² *A. E. Austin* und *A. F. Gerds*, 1272 (1958), Acta Cryst. **12**, 159 (1959).

Im Randsystem Uran—Wolfram wurden im festen Zustand nur sehr kleine Löslichkeiten beobachtet (auf beiden Seiten weniger als 1 At%^{23,24}).

Im Dreistoff Uran—Wolfram—Kohlenstoff wurde von *H. Nowotny* und Mitarbeitern²⁵ auf dem Schnitt UC—WC eine ternäre Verbindung UWC_2 festgestellt und deren Struktur ermittelt (orthorhombisch, D_{2h}^{16}).

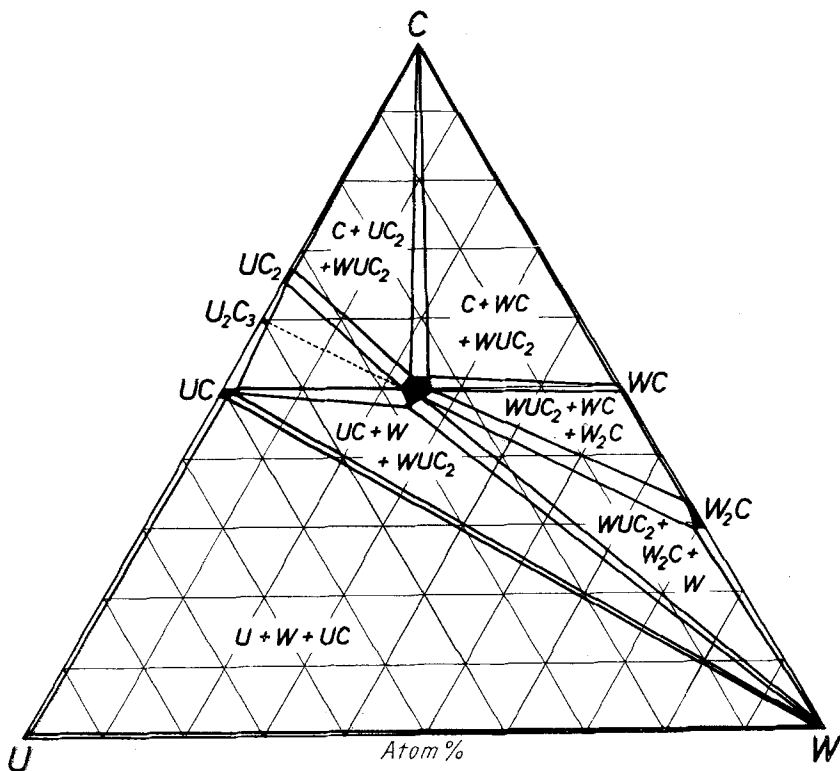


Abb. 9. Phasenaufteilung im System Uran—Wolfram—Kohlenstoff
Bereich UC—W—C: Schnitt bei 1500°
Bereich U—W—UC: Schnitt bei 1000°

Wir haben den gesamten Dreistoff an Hand von 32 Legierungen untersucht und auf Grund röntgenographischer Befunde eine Phasenaufteilung bei 1500° bzw. auf der Uran-reichen Seite bei 1000° vorgenommen (Abb. 9). Die Phase UWC_2 konnte bestätigt werden; als Gitterparameter fanden wir bei der stöchiometrischen Zusammensetzung:

²³ *H. C. Schramm, P. Gordon und A. R. Kaufmann*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Energ. **188**, 195 (1950).

²⁴ *D. Summer-Smith*, J. Inst. Met. **83**, 383 (1954).

²⁵ *H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube*, Mh. Chem. **89**, 692 (1958).

$a = 5,634$, $b = 3,255$ und $c = 10,98 \text{ \AA}$. Die Phase weist einen kleinen homogenen Bereich auf und schmilzt unzersetzt; sie bildet mit allen Randphasen, Uran ausgenommen, Zweiphasengleichgewichte, und es kommt ihr aus diesem Grunde beträchtliche Stabilität zu.

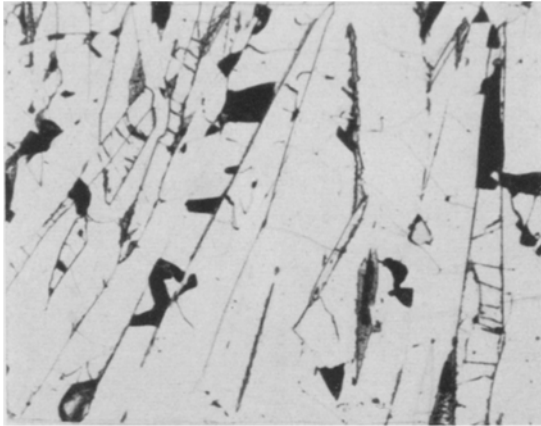


Abb. 10. Gefüge einer U—W—C-Schmelzlegierung 25/25/50, $\times 400$, Reines UW_2

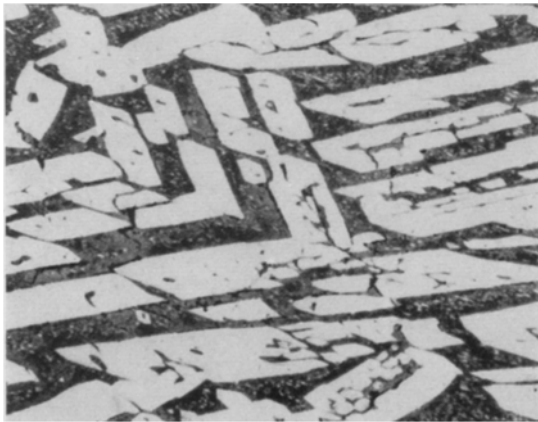


Abb. 11. Gefüge einer U—W—C-Schmelzlegierung 28/15/57, $\times 400$, Helle UW_2 -Kristalle im UC_3 — UW_2 -Eutektikum

Ein röntgenographisch feststellbarer Homogenitätsbereich wurde nur bei UC gefunden: Im Mittel wird in wolframhaltigen Legierungen (1500°) ein Parameter von $4,946 \text{ \AA}$, in Schmelzlegierungen bis $4,92 \text{ \AA}$ gefunden. U_2C_3 ist in ternären Legierungen nicht nachweisbar. Das einzig mögliche Gleichgewicht ist im Diagramm gestrichelt eingezeichnet.

Die röntgenographischen Befunde werden durch die Gefügebildungen in Abb. 10—14 vollkommen bestätigt. Abb. 10 zeigt das einphasige

Gefüge der hochschmelzenden, spröden Verbindung UWC_2 . Eine Legierung U—W—C 28/15/57 (Abb. 11) zeigt die gut ausgebildeten Kristalle von UWC_2 im UC_2 — UWC_2 -Eutektikum. Abb. 12 zeigt im wesentlichen das eutektische Gefüge: UWC_2 —WC. während in Abb. 13 die ternäre

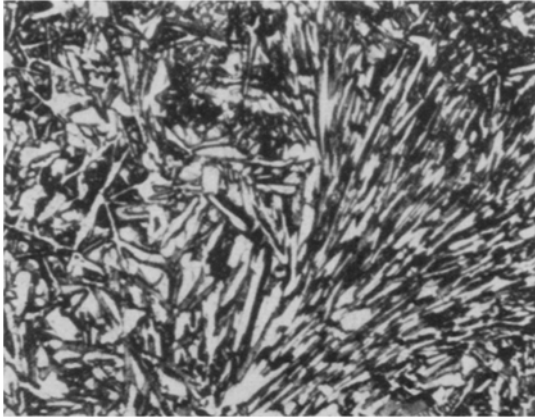


Abb. 12. Gefüge einer U—W—C-Schmelzlegierung 15/35/50, $\times 400$, Eutektikum UWC_2 —WC

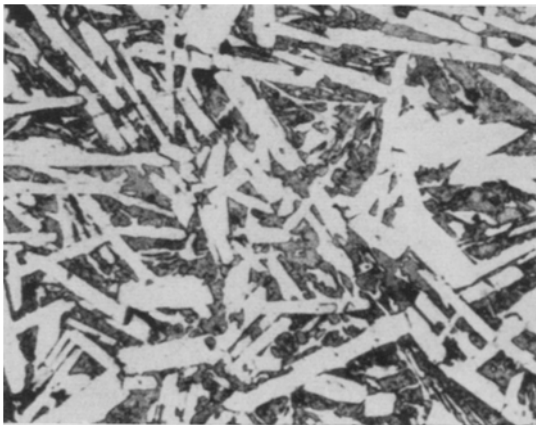
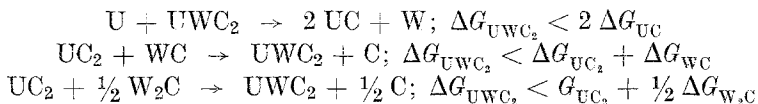


Abb. 13. Gefüge einer U—W—C-Schmelzlegierung 20/41/39, $\times 200$. UWC_2 (hell) im UWC_2 —W-Eutektikum

Phase mit dem entsprechenden Eutektikum mit Wolfram im Gleichgewicht steht. Interessant ist auch das Gefüge der sehr feinkörnigen, dreiphasigen Sinterlegierung 35/55/10 (Abb. 14).

Auf Grund der Gleichgewichte können wiederum Grenzwerte für die Bildungsenergie der ternären Phase UWC_2 angegeben werden. Die dafür wichtigen Umsetzungen sind:



Mit den Werten für UC und UC₂²⁶, sowie dem bereits früher benutzten Wert für WC¹⁴ erhält man:

$$-41\,200 \leq \Delta G_{\text{UWC}_2} \leq -37\,700 \text{ cal/Mol}$$

Nimmt man also im Mittel 13 kCal als integrale Bildungsenergie pro gAtom an, so stellt das Doppelcarbide mit Abstand die stabilste Phase im ganzen System dar; in bezug auf die Bildungsenergie kommt sie nahe an die Carbide der 5a-Gruppe heran.

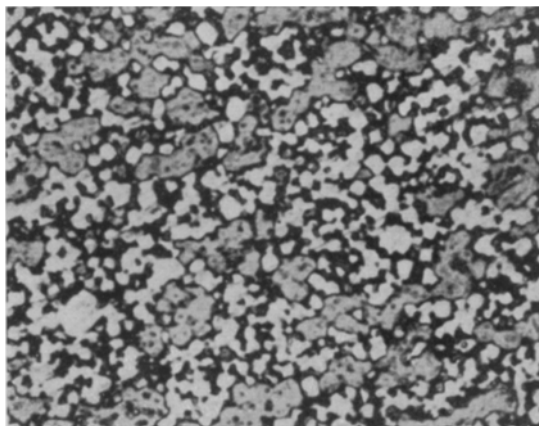


Abb. 14. Gefüge einer dreiphasigen U—W—C-Sinterlegierung 35/55/10, $\times 800$.
W (hell), UC (grau), U (dunkel)

Schnitt UWC₂—, ThWC₂“

Bei diesen Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit eine Substitution des Urans durch Thorium in dieser Verbindung, mit Erhaltung der spezifischen Eigenschaft der Kohlenstoffstabilität, möglich ist.

Legierungsansätze in Abständen von 10 Mol% auf dem Schnitt UWC₂—, ThWC₂“, sowie solche, die einen auf diesen Schnitt bezogenen freien Kohlenstoffgehalt von 10 At% aufwiesen, wurden 20 Stdn. bei 1900° geglüht. Nach den Röntgenbefunden sind keinerlei Anzeichen für das Bestehen eines solchen Austausches vorhanden und es treten schon bei geringen Thoriumgehalten Mehrphasengleichgewichte auf.

Herrn Prof. H. Nowotny danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

²⁶ Die Daten für die Urancarbid wurden uns ebenfalls von S. Langer zur Verfügung gestellt:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{UC}} &= -21\,000 + 1,5 T \text{ cal/Mol}, \\
 \Delta G_{\text{UC}_2} &= -29\,000 + 1,4 T \text{ cal/Mol}.
 \end{aligned}$$