

EUR 4697 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**HERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG
UND HYDROLYSE VON SAMARIUMCARBIDEN**

von

K. HACKSTEIN (NUKEM)

H. NICKEL (KFA)

P. VENET (KEG)

1971



Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von
NUKEM, Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau — Deutschland
und
KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich — Deutschland

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen:

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 7,30	FF 11,—	FB 100,—	Lit. 1.250	Fl. 7,25
------------------------	---------	----------	------------	----------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Van Muysewinkel, Brüssel
Luxemburg, September 1971

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4697 d

HERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND HYDROLYSE VON SAMARIUMCARBIDEN von K. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) und P. VENET (KEG)

Kommission der Europäischen Gemeinschaften

Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von NUKEM — Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau (Deutschland)

und

KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Deutschland)

Luxemburg, September 1971 — 78 Seiten — 20 Abbildungen — BF 100,—

Die carbothermische Reduktion von Samariumoxid in inerter Atmosphäre führt zu Carbiden mit undefinierter Zusammensetzung. Während der Reaktion steht die Bildung von Samariummetall bzw. -carbid in Konkurrenz zur Verdampfung bzw. Zersetzung des Carbids. Carbide, die durch Carburierung von Samariummetall in einer geschlossenen Tantalbombe hergestellt wurden, weisen eine definierte Zusammensetzung auf.

EUR 4697 d

PRODUCTION, CHARACTERISTICS AND HYDROLYSIS OF SAMARIUMCARBIDES by K. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) und P. VENET (CEC)

Commission of the European Communities

Research effected in the Laboratories of

NUKEM — Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau (Germany)

and

KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)

Luxembourg, September 1971 — 78 pages — 20 Figures — B.Fr. 100.—

The carbothermic reduction of samarium oxide in an inert atmosphere produces carbides of undefined composition. During the reaction the formation of samarium metal and samarium carbide has to compete with, respectively, vaporization or decomposition of the carbide. Carbides produced in a closed tantalum bomb display a defined composition.

EUR 4697 d

PRODUCTION, CHARACTERISTICS AND HYDROLYSIS OF SAMARIUMCARBIDES by K. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) und P. VENET (CEC)

Commission of the European Communities

Research effected in the Laboratories of

NUKEM — Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau (Germany)

and

KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)

Luxembourg, September 1971 — 78 pages — 20 Figures — B.Fr. 100.—

The carbothermic reduction of samarium oxide in an inert atmosphere produces carbides of undefined composition. During the reaction the formation of samarium metal and samarium carbide has to compete with, respectively, vaporization or decomposition of the carbide. Carbides produced in a closed tantalum bomb display a defined composition.

EUR 4697 d

PRODUCTION, CHARACTERISTICS AND HYDROLYSIS OF SAMARIUMCARBIDES by K. HACKSTEIN (NUKEM), H. NICKEL (KFA) und P. VENET (CEC)

Commission of the European Communities

Research effected in the Laboratories of

NUKEM — Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau (Germany)

and

KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich (Germany)

Luxembourg, September 1971 — 78 pages — 20 Figures — B.Fr. 100.—

The carbothermic reduction of samarium oxide in an inert atmosphere produces carbides of undefined composition. During the reaction the formation of samarium metal and samarium carbide has to compete with, respectively, vaporization or decomposition of the carbide. Carbides produced in a closed tantalum bomb display a defined composition.

Mit Hilfe von chemischen, röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurden drei Carbiditypen festgestellt:

- Sm_3C ist kubisch flächenzentriert, vom Fe_4N -Typ. Der Kristallparameter wächst mit dem Kohlenstoffgehalt (von $a = 5,030 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{0,27} + 0,03 \text{ C}$ auf $a = 5,065 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,14} + 0,11 \text{ C}$);
- Ebenso steigt bei Sm_2C_3 der Kristallparameter von $a = 8,363 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{0,90} + 0,10 \text{ C}$) auf $8,376 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{1,37} + 0,13 \text{ C}$). Die Struktur von Sm_2C_3 ist kubisch flächenzentriert, vom Pu_2C_3 -Typ;
- SmC_2 ist tetragonal flächenzentriert, vom CaC_2 -Typ. Die Kristallparameter von $\text{SmC}_{1,95} \pm 0,06$ ($a = 3,768 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,311 \pm 0,005 \text{ \AA}$) und $\text{SmC}_{2,18} \pm 0,06$ ($a = 3,770 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$) unterscheiden sich geringfügig.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der während der Hydrolyse der Carbide entstehenden Gase ergaben, dass Sm_3C ein Methanid ist, da nur Wasserstoff ($79,5 \pm 2,1 \%$) und Methan ($20,5 \pm 1,2 \%$) erzeugt werden. Dagegen sind Sm_2C_3 und SmC_2 Azetylide, da Azetylen den Hauptanteil bildet (für Sm_2C_3 : $42,0 \pm 4,6 \%$, für SmC_2 : $59,0 \pm 0,5 \%$). Diese Ergebnisse deuten auf die Anwesenheit von C_2^{2-} -Gruppen in den Molekülen dieser Carbide.

With the aid of chemical, X-ray and metallographic examinations, three types of carbide were determined :

- Sm_3 is face-centred cubic, of the Fe_4N type. The crystal parameter increases with the carbon content (from $a = 5.030 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{0.27} + 0.03 \text{ C}$ to $a = 5.065 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{1.14} + 0.11 \text{ C}$);
- Likewise, in the case of Sm_2C_3 the crystal parameter rises from $a = 8.363 \text{ \AA}$ (for $\text{SmC}_{0.90} + 0.10 \text{ C}$) to 8.376 \AA (for $\text{SmC}_{1.37} + 0.13 \text{ C}$). The structure of Sm_2C_3 is face-centred cubic, of the Pu_2C_3 type;
- SmC_2 has a tetragonal face-centred structure, of the CaC_2 type. The difference between the crystal parameters of $\text{SmC}_{1.95} \pm 0.06$ ($a = 3.768 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.311 \pm 0.005 \text{ \AA}$) and $\text{SmC}_{2.18} \pm 0.06$ ($a = 3.770 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.334 \pm 0.005 \text{ \AA}$).

Gas chromatograph studies on the gas produced during hydrolysis of the carbides showed that Sm_3C is a methanide, since only hydrogen ($79.5 \pm 2.1 \%$) and methane ($20.5 \pm 1.2 \%$) were produced. Sm_2C_3 and SmC_2 , on the other hand, are acetylides, since acetylene is the main component ($42.0 \pm 4.6 \%$ in the case of Sm_2C_3 ; $59.0 \pm 0.5 \%$ in the case of SmC_2). These results point to the presence of C_2^{2-} -groups in the molecules of these carbides.

With the aid of chemical, X-ray and metallographic examinations, three types of carbide were determined :

- Sm_3 is face-centred cubic, of the Fe_4N type. The crystal parameter increases with the carbon content (from $a = 5.030 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{0.27} + 0.03 \text{ C}$ to $a = 5.065 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{1.14} + 0.11 \text{ C}$);
- Likewise, in the case of Sm_2C_3 the crystal parameter rises from $a = 8.363 \text{ \AA}$ (for $\text{SmC}_{0.90} + 0.10 \text{ C}$) to 8.376 \AA (for $\text{SmC}_{1.37} + 0.13 \text{ C}$). The structure of Sm_2C_3 is face-centred cubic, of the Pu_2C_3 type;
- SmC_2 has a tetragonal face-centred structure, of the CaC_2 type. The difference between the crystal parameters of $\text{SmC}_{1.95} \pm 0.06$ ($a = 3.768 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.311 \pm 0.005 \text{ \AA}$) and $\text{SmC}_{2.18} \pm 0.06$ ($a = 3.770 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.334 \pm 0.005 \text{ \AA}$).

Gas chromatograph studies on the gas produced during hydrolysis of the carbides showed that Sm_3C is a methanide, since only hydrogen ($79.5 \pm 2.1 \%$) and methane ($20.5 \pm 1.2 \%$) were produced. Sm_2C_3 and SmC_2 , on the other hand, are acetylides, since acetylene is the main component ($42.0 \pm 4.6 \%$ in the case of Sm_2C_3 ; $59.0 \pm 0.5 \%$ in the case of SmC_2). These results point to the presence of C_2^{2-} -groups in the molecules of these carbides.

With the aid of chemical, X-ray and metallographic examinations, three types of carbide were determined :

- Sm_3 is face-centred cubic, of the Fe_4N type. The crystal parameter increases with the carbon content (from $a = 5.030 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{0.27} + 0.03 \text{ C}$ to $a = 5.065 \text{ \AA}$ for $\text{SmC}_{1.14} + 0.11 \text{ C}$);
- Likewise, in the case of Sm_2C_3 the crystal parameter rises from $a = 8.363 \text{ \AA}$ (for $\text{SmC}_{0.90} + 0.10 \text{ C}$) to 8.376 \AA (for $\text{SmC}_{1.37} + 0.13 \text{ C}$). The structure of Sm_2C_3 is face-centred cubic, of the Pu_2C_3 type;
- SmC_2 has a tetragonal face-centred structure, of the CaC_2 type. The difference between the crystal parameters of $\text{SmC}_{1.95} \pm 0.06$ ($a = 3.768 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.311 \pm 0.005 \text{ \AA}$) and $\text{SmC}_{2.18} \pm 0.06$ ($a = 3.770 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.334 \pm 0.005 \text{ \AA}$).

Gas chromatograph studies on the gas produced during hydrolysis of the carbides showed that Sm_3C is a methanide, since only hydrogen ($79.5 \pm 2.1 \%$) and methane ($20.5 \pm 1.2 \%$) were produced. Sm_2C_3 and SmC_2 , on the other hand, are acetylides, since acetylene is the main component ($42.0 \pm 4.6 \%$ in the case of Sm_2C_3 ; $59.0 \pm 0.5 \%$ in the case of SmC_2). These results point to the presence of C_2^{2-} -groups in the molecules of these carbides.

EUR 4697 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**HERSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG
UND HYDROLYSE VON SAMARIUMCARBIDEN**

von

K. HACKSTEIN (NUKEM)
H. NICKEL (KFA)
P. VENET (KEG)

1971



Die Arbeiten wurden durchgeführt in den Laboratorien von
NUKEM, Nuklear-Chemie und -Metallurgie GmbH, Wolfgang bei Hanau — Deutschland
und
KFA, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich — Deutschland

ZUSAMMENFASSUNG

Die carbothermische Reduktion von Samariumoxid in inerter Atmosphäre führt zu Carbiden mit undefinierter Zusammensetzung. Während der Reaktion steht die Bildung von Samariummetall bzw. -carbid in Konkurrenz zur Verdampfung bzw. Zersetzung des Carbids. Carbide, die durch Carburierung von Samariummetall in einer geschlossenen Tantalbombe hergestellt wurden, weisen eine definierte Zusammensetzung auf.

Mit Hilfe von chemischen, röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurden drei Carbidtypen festgestellt:

- Sm_3C ist kubisch flächenzentriert, vom Fe_4N -Typ. Der Kristallparameter wächst mit dem Kohlenstoffgehalt (von $a = 5,030 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{0,27} + 0,03 \text{ C}$ auf $a = 5,065 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,14} + 0,11 \text{ C}$);
- Ebenso steigt bei Sm_2C_3 der Kristallparameter von $a = 8,363 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{0,90} + 0,10 \text{ C}$) auf $8,376 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{1,37} + 0,13 \text{ C}$). Die Struktur von Sm_2C_3 ist kubisch flächenzentriert, vom Pu_2C_3 -Typ;
- SmC_2 ist tetragonal flächenzentriert, vom CaC_2 -Typ. Die Kristallparameter von $\text{SmC}_{1,95} \pm 0,06$ ($a = 3,768 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,311 \pm 0,005 \text{ \AA}$) und $\text{SmC}_{2,18} \pm 0,06$ ($a = 3,770 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$) unterscheiden sich geringfügig.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der während der Hydrolyse der Carbide entstehenden Gase ergaben, dass Sm_3C ein Methanid ist, da nur Wasserstoff ($79,5 \pm 2,1 \%$) und Methan ($20,5 \pm 1,2 \%$) erzeugt werden. Dagegen sind Sm_2C_3 und SmC_2 Azetylide, da Azetylen den Hauptanteil bildet (für Sm_2C_3 : $42,0 \pm 4,6 \%$, für SmC_2 : $59,0 \pm 0,5 \%$). Diese Ergebnisse deuten auf die Anwesenheit von C_2^{2-} -Gruppen in den Molekülen dieser Carbide.

SCHLAGWORTE

SAMARIUM CARBIDES
CUBIC SYSTEM
REDUCTION
HYDROLYSIS
METALLOGRAPHY

Inhaltsverzeichnis

		<u>Seite</u>
1.	<u>Zusammenfassung</u>	4
2.	<u>Einleitung</u>	5
3.	<u>Herstellung der Samariumcarbide</u>	8
3.1	Literaturübersicht	8
3.2	Ausgangsmaterial	13
3.3	Probenvorbereitung	16
3.4	Versuchsbedingungen	17
3.4.1	Carbothermische Reduktion von Samariumoxid	18
3.4.2	Carburierung von Samariummetall	24
3.5	Ergebnisse und Diskussion	26
4.	<u>Untersuchungsmethoden und Eigen- schaften der Samariumverbindungen</u>	34
4.1	Literaturübersicht	34
4.2	Meßmethoden	39
4.2.1	Chemische Analysen	39
4.2.2	Röntgenographische Untersuchungen	44
4.2.3	Metallographische Untersuchungen	44
4.3	Ergebnisse und Diskussion	45
5.	<u>Hydrolyse</u>	59
5.1	Literaturübersicht	59
5.2	Versuchsbedingungen	63
5.3	Ergebnisse und Diskussion	66
6.	<u>Literaturverzeichnis</u>	72

1. Zusammenfassung 1)
=====

Die carbothermische Reduktion von Samariumoxid in inerter Atmosphäre führt zu Carbiden mit undefinierter Zusammensetzung. Während der Reaktion steht die Bildung von Samariummetall bzw. -carbid in Konkurrenz zur Verdampfung bzw. Zersetzung des Carbids. Carbide, die durch Carburierung von Samariummetall in einer geschlossenen Tantalbombe hergestellt wurden, weisen eine definierte Zusammensetzung auf.

Mit Hilfe von chemischen, röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurden drei Carbidtypen festgestellt:

- Sm_3C ist kubisch flächenzentriert, vom Fe_4N -Typ. Der Kristallparameter wächst mit dem Kohlenstoffgehalt (von $a = 5,030 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{0,27 + 0,03 \text{ C}}$ auf $a = 5,065 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,14 + 0,11 \text{ C}}$);
- Ebenso steigt bei Sm_2C_3 der Kristallparameter von $a = 8,363 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{0,90 + 0,10 \text{ C}}$) auf $8,376 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{1,37 + 0,13 \text{ C}}$). Die Struktur von Sm_2C_3 ist kubisch flächenzentriert, vom Pu_2C_3 -Typ;
- SmC_2 ist tetragonal flächenzentriert, vom CaC_2 -Typ. Die Kristallparameter von $\text{SmC}_{1,95 \pm 0,06}$ ($a = 3,768 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,311 \pm 0,005 \text{ \AA}$) und $\text{SmC}_{2,18 \pm 0,06}$ ($a = 3,770 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,334 \pm 0,005 \text{ \AA}$) unterscheiden sich geringfügig.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der während der Hydrolyse der Carbide entstehenden Gase ergaben, daß Sm_3C ein Methanid ist, da nur Wasserstoff ($79,5 \pm 2,1 \%$) und Methan ($20,5 \pm 1,2 \%$) erzeugt werden. Dagegen sind Sm_2C_3 und SmC_2 Azetylide, da Azetylen den Hauptanteil bildet (für Sm_2C_3 : $42,0 \pm 4,6 \%$, für SmC_2 : $59,0 \pm 0,5 \%$). Diese Ergebnisse deuten auf die Anwesenheit von C_2^{2-} -Gruppen in den Molekülen dieser Carbide.

*) Manuskript erhalten am 8. Juni 1971

2. Einleitung.
=====

Unter den gasgekühlten Kernreaktoren nimmt der Hochtemperaturreaktor infolge seines hohen Temperaturniveaus eine Sonderstellung ein. Gasaustrittstemperaturen von 800°C bedingen den Einsatz keramischer Brennstoffe und die Benutzung von Graphit als Moderator-, Struktur- und als Hüllmaterial für die Brennelemente ^{1,2,3}).

Die Verwendung von nuklearreinem Graphit gewährleistet eine gute Neutronenökonomie, da dieser einen niedrigen Neutroneneinfangsquerschnitt aufweist. Ebenso bringt die Heliumtemperatur von 800°C bedeutende wirtschaftliche Vorteile. Die hohe Maximaltemperatur der Brennelemente (1200°C) führt aber zu Problemen hinsichtlich der Freisetzung von gasförmigen und festen Spaltprodukten aus dem Brennstoff während des Reaktorbetriebes. Das Hüllmaterial Graphit ist auf Grund seiner porösen Beschaffenheit nicht in der Lage, die gasförmigen Spaltprodukte zurückzuhalten. Ähnlich verhält es sich mit einem Teil der festen Spaltprodukte, die vom Graphit unzureichend festgehalten werden, so daß ein beträchtlicher Teil davon in den Kühlgasstrom gelangt.

Die ursprüngliche Idee, diese Spaltprodukte, soweit sie bei der Temperatur flüchtig sind, mit dem Kühlgas abzuführen und abzütrennen, wurde auf Grund technischer Schwierigkeiten und durch die Entwicklung sogenannter "beschichteter Partikeln" aufgegeben ^{4,5}). Die Einführung dieser Teilchen hat zu einem grundsätzlichen Wandel des Reaktor- und Brennelementkonzepts geführt.

Diese Teilchen bestehen aus einem brennstoffhaltigen Kern und einer dichten Hülle aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff. Die schalenförmige Umhüllung hat die Aufgabe, die Spaltprodukte im Kern zurückzuhalten, damit die Kontaminierung des Kühlkreislaufes vermieden wird. Als Folge davon baut sich in den Partikeln eine beachtliche Konzentration von Spaltprodukten, d.h. von Neutronengiften auf, so daß der erreichbare Abbrand begrenzt ist.

Tab. 1 zeigt den "Vergiftungsanteil" der wichtigsten Spaltprodukte, die in einem Hochtemperaturreaktor gebildet werden. Dieses Beispiel bezieht sich auf einen Kugelhaufenreaktor mit Uran - Thorium - Zyklus, wobei ein Brennstoff mit einem Thorium zu Uran - Verhältnis von 27,6 und ein Abbrand von 1,6 % der Schwermetallatome zu Grunde gelegt wurden.

Tab. 1 Vergiftungsanteil der Spaltprodukte in einem Hochtemperaturreaktor (nach Schlösser ⁷⁹⁾)

Element	relative Neutronen Absorption (%)	Element	relative Neutronen Absorption (%)
Xe	41,6	Eu	1,1
Sm	14,4	Pr	0,8
Nd	13,9	Zr	0,5
Pm	6,9	La	0,5
Cs	5,1	Cd	0,2
Rh	4,8	Pd	0,1
Tc	2,4	Ag	0,1
Mo	1,9	In	0,1
Kr	1,6	n. i.	4,0

n.i.: nicht indentifiziert

Ein Hochtemperaturreaktor kann grundsätzlich mit einem Abbrand- oder Brutzyklus betrieben werden ⁶⁾. Unabhängig davon, welcher Zyklus angewendet wird, bauen sich diese Spaltprodukte in den beschichteten Partikeln auf, und es erhebt sich die Notwendigkeit einer Wiederaufarbeitung des teilweise ausgebrannten Brennstoffes. Dabei gibt es prinzipiell die folgenden Verfahren:

- a) Generelle Abtrennung über naßchemische Verfahren
- b) Trennung über trockene Prozesse (z.B. Überführung in flüchtige Fluoride bzw. Chloride).
- c) Dekontamination durch einfache thermische Behandlung.

Die Verfahren a) und b) führen zu einer weitgehenden Abtrennung sämtlicher Spaltprodukte von den nicht abgebrannten oder erbrüteten Brenn- sowie Brutstoffen, deren Rückgewinnung somit gewährleistet wird. Dagegen sieht das unter c) genannte thermische Verfahren vor, die Abtrennung vor allem auf die Spaltnuklide mit hohem Einfangsquerschnitt - die sogenannten Neutronengifte - auszurichten. Sie werden nach Entfernung der pyrolytischen Kohlenstoffschichten aus den Brennstoffkernen verflüchtigt, wobei die Teilchen nach Möglichkeit ihre Form beibehalten sollen, so daß sie nach einer erneuten Beschichtung mit Pyrokohlenstoff wieder eingesetzt werden können.

Da ein carbidischer Brenn- bzw. Brutstoff (UC_2 , ThC_2 oder als $(Th,U)C_2$) neben dem Carbid meistens einen Kohlenstoffüberschuß aufweist, ist zu erwarten, daß die festen, metallischen Spaltprodukte wenigstens zum Teil zu Carbiden reagieren. In der vorliegenden Arbeit wurden zuerst die Reaktionen zwischen Samariumoxid bzw. Samariummetall mit Kohlenstoff und die Charakterisierung bzw. Eigenschaften der erhaltenen Samariumcarbide untersucht.

3. Herstellung der Samariumcarbide

3.1 Literaturübersicht

3.1.1 Carbothermische Reduktion von Oxiden der Seltenen Erden

Bei dem Versuch, Lanthanoxid mit Kohlenstoff in einem elektrischen Ofen reagieren zu lassen, erhielt Moissan ^{8,9)} als erster 1895 die Lanthandcarbide. Peterson ¹⁰⁾, Damiens ¹¹⁾ und von Stackelberg ¹²⁾ haben die gleichen Methoden beschrieben. Diese Reaktion führt zur Bildung von Carbiden mit oft schlecht definierter Zusammensetzung. Sie kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden.

a) Herstellung im Vakuum

Kosolapova und Makarenko ¹³⁾ haben die Möglichkeit, Samarium-, Europium-, Gadolinium-, Dysprosim-, Erbium- und Ytterbiumcarbide aus den Oxiden herzustellen, untersucht. Sie stellten fest, daß nur das Gadoliniumcarbid gebildet wird.

Beim Reagieren einer gepreßten Mischung von Samariumoxid und Kohlenstoff im Vakuum (10^{-7} Torr) stellten Jensen und Hoffman ¹⁴⁾ fest, daß sich ein Teil des Samariums verflüchtigte. Nach der Reaktion beobachteten die Autoren im Zentrum der Preßlinge einen Kern aus freiem Kohlenstoff mit einem Mantel aus Samariumdicarbid mit Kohlenstoffüberschuß darin.

Achard ¹⁵⁾ setzte eine Mischung aus Kohlenstoff und Oxiden in einem Wolframtiegel bei 1300° und 1400°C unter Vakuum (10^{-4} Torr) um.

Er erhielt beim Samarium keine vollständige Umwandlung zu Carbid, sondern beobachtete eine teilweise Verflüchtigung des Elementes. Das Sublimat bestand aus Lanthanmonoxid, z.T. mit Metall oder Carbid gemischt. Über die Zusammensetzung der erhaltenen Carbide wurden keine Angaben gemacht.

b) Herstellung unter einem Helium- bzw. Argonpartialdruck

Vickery u.a. ¹⁶⁾ erstellten die Dicarbide der Seltenen Erden aus Mischungen von Oxiden und Kohlenstoff in einem Graphittiegel bei unterschiedlichem Argondruck. Der Tiegel wurde zuerst auf 1600°C bei einem Druck von 1 atm erhitzt. Danach wurde der Argondruck auf 10 Torr erniedrigt, dabei beobachtete man Kohlenmonoxid. Im Falle des Lanthan-dicarbonides trat die Reaktion jeweils bei 1600, 1700, 1800 und 1900°C bei entsprechendem Druck von 10, 14, 17 und 20 Torr ein. Vickery fand außerdem, daß die für die Reduktion erforderliche Mindesttemperatur bei einem Druck von 10 Torr vom Lanthan bis zum Terbium zunimmt und bei der Yttriumcarbiddbildung 1950°C betrug. Die nach der Reduktion gebildeten Ingots wiesen immer auf eine flüssige Phase hin, die erstarrt war. Vickery stellte die Hypothese auf, daß die Umsetzung der Oxide zu den Carbiden über eine intermediäre Metallbildung verläuft.

Samsonov u.a. ^{17,18)} stellten auf diese Weise die Yttriumcarbide, Makarenko ¹⁹⁾ die Yttrium-, Lanthan-, Cer- und Praseodymdicarbonide und Auer-Welsbach und Nowotny ²⁰⁾ die Scandiumcarbide her. Von den Autoren wurden aber keine Einzelheiten über den Verlauf der Reaktion angegeben.

Jensen ¹⁴⁾ ließ Samariumoxid und Graphit in einem Graphittiegel unter Argon-Atmosphäre bei 1900°C reagieren. Das erhaltene Carbid entsprach der Formel SmC_2 mit Kohlenstoffüberschuß.

c) Herstellung unter einem Stickstoff- bzw. Wasserstoffpartialdruck

De Villelume ^{21,22)} ließ bei 2000°C unter Wasserstoff Lanthanoxid und Kohlenstoff reagieren. Er erhielt das Lanthandicarbid, aber machte keine Angaben über den Wasserstoffgehalt des Carbids:

d) Reaktion eines Nitrats der Seltenen Erden mit Kohlenstoff

Jackson u.a. ²³⁾ zersetzten ein Nitrat der Seltenen Erden an Luft auf einem Kohlenstoffstab. Die Carburierung erfolgte unter Vakuum bei hoher Temperatur. Samarium-, Europium-, Thulium- und Ytterbiumcarbide wurden auf diese Weise nicht erhalten.

3.1.2 Direkte Reaktion des Metalls mit Kohlenstoff

Diese Methode hat sich allgemein durchgesetzt seit es möglich ist, die reinen Metalle der Seltenen Erden in genügenden Mengen zu erhalten. Sie erlaubt es, Produkte mit definierter Zusammensetzung zu erhalten. Vier Varianten sind untersucht worden:

a) Schmelzen unter Vakuum in einem Graphittiegel

Chupka u.a. ²⁴⁾ erhielten auf diese Weise das Lanthandicarbid.

b) Lichtbogenschmelzen in einer inerten Atmosphäre

Diese Methode wurde von Spedding u.a. ²⁵⁾ sowie von Atoji ²⁶⁾ für die Metalle der Seltenen Erden, deren Schmelzpunkt höher als 2000°C sind, benutzt. Eine ähnliche Methode wurde von Krikorian u.a. ²⁷⁾ für die weniger flüchtigen Seltenen Erden angewandt.

Hoenig ²⁸⁾ erhielt dabei Gadoliniumdicarbid. Jackson u.a. ²³⁾ brachten eine Metallschicht aus Samarium, Thulium oder Ytterbium auf einen Kohlenstoffstab und bekamen durch Erhitzen unter Argon das Dicarbid.

c) Carburierung des Metalls in einer Metallbombe

Die gepreßte Mischung wurde unter Vakuum in eine Bombe aus Molybdän (Faircloth u.a. ²⁹⁾) oder Tantal (Spedding u.a. ²⁵⁾, Krikorian u.a. ²⁷⁾) umgesetzt. Die genannten Autoren erhielten auf diese Weise das Samariumdicarbid. Daane u.a. stellten auch Sm_3C und Sm_2C_3 mit genauer Stöchiometrie her. Sie beobachteten keine Reaktion zwischen der Tantalbombe und den Carbiden.

d) Carburierung des Metalls in einem Ofen bei normalem Druck

Faircloth u.a. ²⁹⁾ verwendeten eine Bombe aus Wolfram bzw. Tantal mit Graphittiegeleinsatz, deren Deckel mit einer sehr schmalen Bohrung versehen war. Die Öffnung erlaubte eine Entgasung des Gemisches, verhinderte aber weitgehend die Verluste der Seltenen Erden durch Verdampfung. Diese Methode wurde zur Herstellung von Lanthan- und Cer Carbiden

verwandt.

3.1.3 Carbothermische Reduktion eines Seltenen Erdenhydrids

Lallement ³⁰⁾ stellte die Samarium-, Gadolinium-, Dysprosium-, Holmium-, Erbium-, Ytterbium- und Yttriumcarbide aus Mischungen der pulverförmigen Metallhydride mit Kohlenstoff her. Das Gemisch wurde bei 1200°C carburiert. Für die Gadolinium-, Dysprosium-, Holmium-, Erbium- und Yttriumhydride wurde unter Vakuum, bei Samarium und Yttrium bei 1100°C unter einem Druck von 1 atü Argon gearbeitet. Die niedrigen Carbide von Samarium enthielten immer Spuren höherer Carbide, ebenso waren sie meistens mit Sauerstoff und Stickstoff verunreinigt.

Greenwood und Osborn ³¹⁾ verwendeten eine ähnliche Methode um Lanthancarbid herzustellen. Palenik und Warf ^{32,33)} erhielten auf diese Weise auch die Sesquicarbide und die Dicarbid von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym.

3.1.4 Reaktion des Dicarbids mit dem entsprechenden Metall

Kosolavopa und Marenko ¹⁹⁾ erhielten auf diese Weise die Sesquicarbide von Yttrium, Lanthan, Cer und Praseodym.

3.1.5 Fällung des Carbids aus einer Lösung des Metalls in flüssigem Ammoniak durch Acetylen

Diese Methode wurde von Cuthbert u.a. ³⁴⁾ zur Gewinnung von Samarium- und Europiumdicarbid benutzt. Sie erhielten Zwischenprodukte, die beträchtliche Mengen Ammoniak und Acetylen enthalten. Bei der thermischen Behandlung wurden Verbindungen mit unkontrollierbarem Kohlenstoff-Überschuß erhalten.

3.2 Ausgangsmaterial

Samariumoxid

Zur Herstellung des Samariumcarbides durch carbothermische Reduktion des Oxids wurde Samariumoxidpulver (Fa. Auer-Remy, Qualität 99,9%, Korngröße $< 30 \mu\text{m}$) verwendet. Die Verunreinigungen bestehen aus Ca, Eu, Fe, Si (mit je 100 ppm). Al, Gd, Nd und Pr wurden nicht nachgewiesen.

Samariummetall

Das Metall wurde von der Fa. American Potash & Chemical Corp. in Form eines Ingots (Qualität 99,9%) bezogen. Bei der Handhabung des Metalls wurden besondere Schutzmaßnahmen gegen Oxydation getroffen; das Samariummetall stand stets unter Argonatmosphäre. Laut Lieferant, sind Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Si, Ta und die anderen Seltenen Erden maximal mit je 0,01% vorhanden.

Graphit

Bei der Reaktion von Samariumoxid und Kohlenstoff wurde hochreines Spektralkohlepulver (Fa. Ringsdorff, Qualität RW-A, Korngröße $< 30 \mu\text{m}$) verwendet. Das Carburieren von Samariummetall wurde mit nuklearreinem Graphitpulver (Fa. Kropfmühl, Qualität FP 99,99, Korngröße $< 30 \mu\text{m}$) geführt. Die Tiegel, Behälter und alle Formkörper aus Graphit wurden mit Elektrographit (Fa. Ringsdorff, Qualität KR 66) hergestellt. Tab. 2 zeigt die Analyse der verschiedenen Graphittypen.

Tab.2 Analyse der verwendeten Graphittypen

(Verunreinigungen in ppm)

Verunreinigungen	Spektralkohlepulver RW-A (Ringsdorff)	Graphitpulver FP 99,99 (Kropfmühl)	Elektrographit KR 66 (Ringsdorff)
Al	n.n	2,5	< 8
B	n.n	0,03	0,87
Ca	n.n	< 6,4	2,9
Cd		< 0,07	< 0,07
Cr		0,8	< 3
Cu	n.n	3,2	0,7
Fe	n.n	16	17
K	n.n	3	0,45
Mn	n.n	4	< 0,03
Ni		1	2
Si	kaum nachweisbar	13	3
Ti	n.n	0,3	4
U		< 0,02	< 0,1
V	n.n	< 0,05	ca. 4
Seltenen Erden		< 0,1	< 0,2
Asche	< 10	197	110

n.n.: nicht nachweisbar

Tantal

Tantal diente als Bombengefäß bei der Carburierung von Samriummetall. Da nicht bekannt ist, ob die Bombe mit ihrem Inhalt reagiert, ist es von Interesse, die Zusammensetzung des Tantals zu kennen. Das Tantal wurde entweder als Stab oder als Rohr geliefert (Fa. Heraeus). Tab. 3 zeigt die Analyse des Lieferanten.

Tab. 3 Analyse des Tantalmetalls

Verunreinigungen	Menge (ppm)	Verunreinigungen	Menge (ppm)
Al	5	nb	400
B	1	P	10
Ca	50	S	10
Cr	10	Si	10
Fe	25	Ti	10
K	10	V	10
C	100	W	100
Cu	10	Zr	10
Mn	5	O	200
Mo	50	N	40
Na	10	H	5
Ni	50		

Argon

Bei der carbothermischen Reduktion von Samariumoxid wurde Reinstargon (Fa. Messer-Griesheim) verwendet. Die maximalen Gasanteile in Argon sind für Wasser 5 vpm, Sauerstoff 3 vpm, Kohlenwasserstoffe C_nH_n 1 vpm und Stickstoff 30 vpm. Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind nicht nachweisbar.

3.3 Probenvorbereitung

Das für die Reaktion verwendete Graphitpulver wurde vor dem Mischen mit Samariummetall oder Samariumoxid in einem Tamanofofen bei $2500^{\circ}C$ und 10^{-3} Torr entgast und anschließend in eine unter Inertgas stehende Glove-Box gebracht und aufbewahrt.

Die Glove-Box wird bei einem Unterdruck von ca. -10 mm Wassersäule fünf mal pro Stunde mit Argon erneuert. Das Argon wird über ein Molekularsieb (Entfernung der Feuchtigkeit) und einer auf $150^{\circ}C$ erhitzten Manganoxid-Kolonne (Entfernung des Sauerstoffs) gereinigt. Die Reinheit des Argons am Ausgang der Glove-Box betrug im Normalfalle 10 vpm Wasser und 20 vpm Sauerstoff. Die Glove-Box war mit einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, Typ II/200, Genauigkeit: 0,1 mg) mit Zerkleinerungs-, Sieb- und Mischapparaturen ausgestattet.

Mischungen aus Samariumoxid und Graphit

Nach Einwaage wurden Samariumoxid und Kohlenstoff in einem Achatmörser während 20 Minuten gemischt. Das Gemisch wurde unter inerter Atmosphäre bei einem Druck von ca. 1 t/cm^2 gepreßt. Je nach Verwendungszweck wurden Körper (vgl. 3.4.1a) von $25 \times 2 \times \text{ca. } 2 \text{ mm}$ und Gewicht ca. $0,3 \text{ g}$ bzw. Pellets (vgl. 3.4.1b) mit Durchmesser 26 mm , Höhe ca. 4 mm und Gewicht ca. 5 g hergestellt.

Mischungen aus Samariummetall und Graphit

Die für die Carburierung von Samariummetall vorgesehene Probe bestand aus einem Gemisch von Metallpulver und Kohlenstoff. Der Ingot aus Samariummetall wurde in der Glove-Box zuerst gefeilt. Die erhaltenen Metallspäne mit einer Kornfraktion unter $200 \text{ } \mu\text{m}$ (mittlerer Korndurchmesser ist ca. $60 \text{ } \mu\text{m}$) wurde für das Gemisch benutzt. Nach Einwiegen der beiden Komponenten wurden Pellets mit folgenden Maßen hergestellt: Durchmesser: $9,3 \text{ mm}$, Höhe: $11,5 \text{ mm}$ und Gewicht: ca. 4 g . Die Preßlinge wurden in Glasflaschen mit dichtem Verschuß in der Glove-Box gelagert.

3.4 Versuchsbedingungen

Es wurden zwei Ofentypen verwendet: für die carbothermische Reduktion bei normalem Druck ein Ofen der Fa. Ströhlein, für die Umsetzung im kontrollierten Unterdruck und für die Carburierung von Samariummetall ein üblicher Tamanofen. In beiden Fällen wurde das Ofeninnere mit Reinstargon bei dem gewünschten Druck gespült. Am Ofen der Firma Ströhlein ist eine Anlage angeschlossen, um die während der Reaktion entstehende Kohlenmonoxidmenge laufend messen zu können.

Der Tapanofen erlaubt auf Grund seiner größeren Kapazität eine Gewichtsbilanz der Reaktion wie auch eine chemische Analyse der Probe nach Reduktion des Samariumoxids.

3.4.1 Carbothermische Reduktion von Samariumoxid

a) Reaktion bei einem Druck von 800 Torr

Die Versuche wurden in der in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigten Appatur durchgeführt.

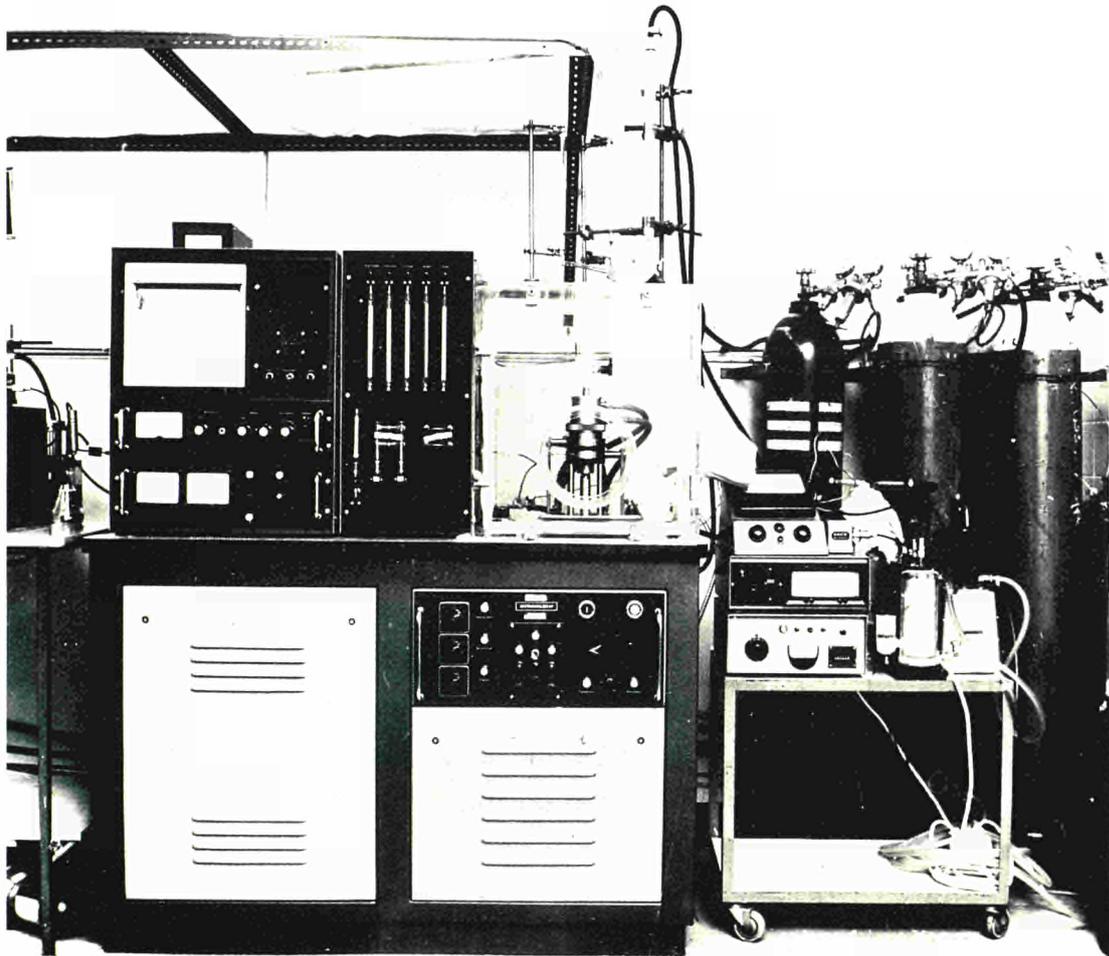


Abb. 1 Ströhleinofen mit Trägergasapparatur

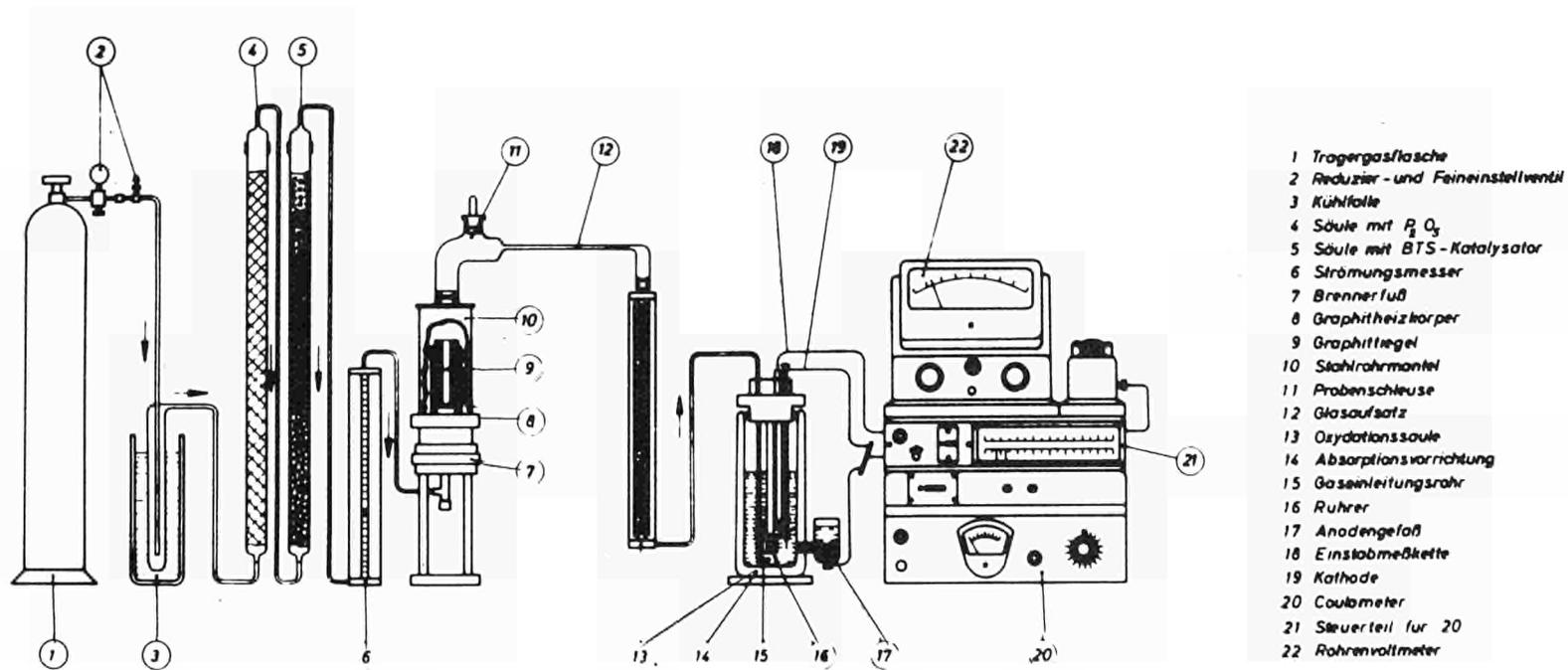


Abb. 2 Aufbauschema der Trärgasapparatur

Der widerstandsbeheizte Ofen mit Metallkühlmantel ³⁵⁾ ist auf einem Unterbau, der den Transformator sowie alle Steuerelemente enthält, montiert. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch (Fa. Hartmann & Braun, Pyropto), sie konnte nur am Anfang bei leerem Tiegel durch das optische Fenster durchgeführt werden. Die weitere Steuerung erfolgte über den Heizstrom. Die maximal erreichbare Temperatur liegt bei diesem Widerstandsofen um 2000°C.

Das Trägergas (Reinstargon) wurde 1) mit Trockeneis und Methanol und 2) mit Phosphorpentoxid getrocknet. Der größte Teil der Sauerstoffverunreinigungen konnte durch reduzierten BTS Katalysator entfernt werden. Der Tiegel wurde tangential durchströmt, um das während der Reaktion gebildete Kohlenmonoxid auszuspülen. Die Strömungsgeschwindigkeit von ca. 400 ml/min bei normalem Druck wurde durch ein Nadelventil reguliert. Zur Vermeidung einer Hydrolyse der reagierten Proben befand sich der Ofen in einer unter Reinstargon stehenden Glove-Box.

Zu Beginn einer Versuchsserie wurde zunächst der Graphittiegel bei höherer Temperatur entgast. Das gepreßte Gemisch (Einwaage ca. 50 mg) wurde dann über eine Probenschleuse in den Tiegel eingeworfen, dessen Temperatur auf den erwünschten Wert eingestellt wurde. Das während der Reaktion gebildete Kohlenoxid wurde durch das strömende Trägergas laufend aus dem Tiegel mitgeführt. Die Reaktion konnte durch kontinuierliche Bestimmung der gebildeten CO-Menge verfolgt werden.

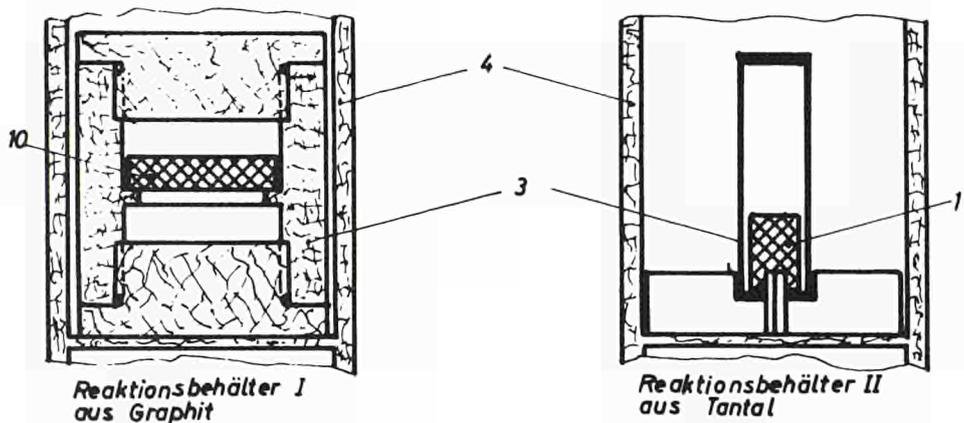
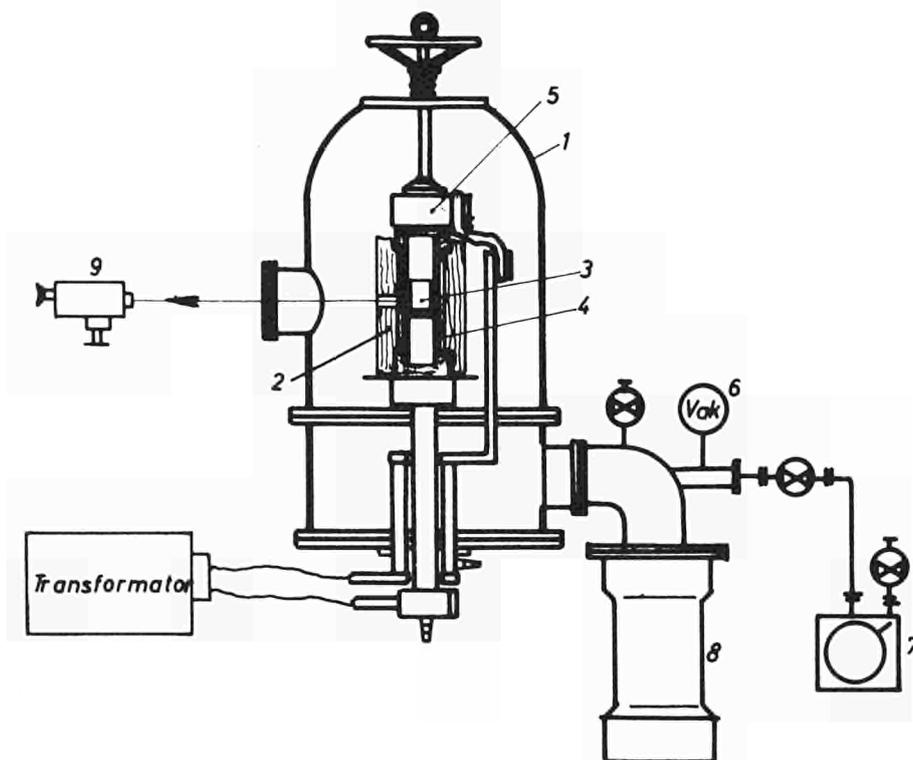
Dabei wurde das CO mit Hilfe von Schütze-Reagenz zu CO₂ oxidiert und dieses coulometrisch bestimmt.

In der gleichen Anlage konnte die während des Reaktionsablaufes aus dem Tiegel entweichende Samariummenge bestimmt werden. Hierfür wurde bei der Herstellung die Mischung mit radioaktivem Samariumoxid (¹⁵³Sm) markiert. Das während der Reaktion verflüchtigte ¹⁵³Sm schlug sich auf einer kalten Kohlenstoffscheibe nieder, die über dem Reaktionstiegel angebracht war. Die gemessene Impulsrate des ¹⁵³Sm war direkt proportional der gesamten verdampften Samariummenge.

b) Reaktion bei einem Druck von 10 Torr

Der Hochvakuumofen (Abb. 3) besteht aus einer wassergekühlten Glocke, die mit zwei Fenstern aus Quarz ausgestattet und mit der Argonquelle über ein Steueraggregat verbunden ist. Ein senkrecht stehender Graphitzylinder wird als Heiztiegel benutzt. Der Strom wird mit Hilfe eines Regeltransformators (Fa. Ismet, 50 KVA) zugeführt. Der Heiztiegel kann auf diese Weise bis auf 2900°C erhitzt werden.

Der Tiegel besitzt einen Zwischenboden aus Graphit, so daß ein Graphitbehälter (Höhe: 30 mm, Durchmesser: 40 mm) in den Tiegel eingebracht werden kann. Die aus Samariumoxid und Kohlenstoff gepreßte Mischung wurde in diesen Behälter gelegt. Der Tiegel war durch Graphitfilz thermisch isoliert (Abb. 4). Durch ein in dieser Graphitisolierung eingebautes Loch konnte die Temperatur der Außenwände des Heiztiegels mit einem optischen Pyrometer (Pyropto) gemessen werden. Vor Beginn jeder Versuchsserie wurde eine Eichkurve zur Ermittlung der wahren Temperatur des Pellets aufgestellt.



- | | |
|------------------------------------|--|
| 1 Vakuumofen | 7 Vorvakuumpumpe |
| 2 Graphitfilz-Isolation | 8 Öl-Diffusionspumpe |
| 3 Reaktionsbehälter | 9 Pyrometer |
| 4 Graphit-Heizrohr | 10 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{C}$ - Tablette |
| 5 Kupfer-Elektrode (wassergekühlt) | 11 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{C}$ - Zylinder |
| 6 Kammerer-Vakuummeter | |

Abb. 3 Tamanofen mit Reaktionsbehälter

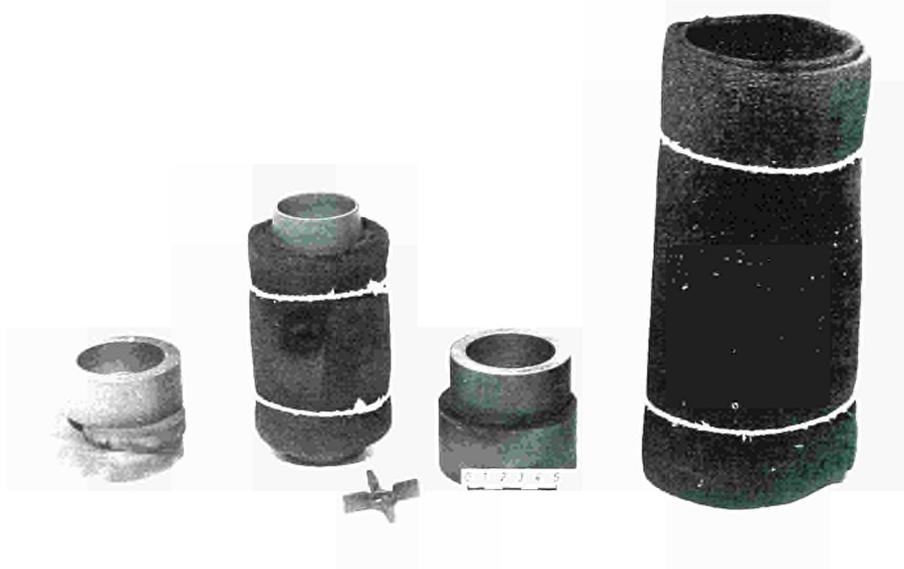


Abb. 4 Graphittiegel mit Filzisolierung.

Der Versuch wurde auf folgende Weise durchgeführt: Der Preßling wurde zunächst in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre gewogen, dann in dem Graphitbehälter in den Heiztiegel gebracht und schnell in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wurde danach unter Vakuum gesetzt (10^{-2} Torr) und mit Reinstargon bei 760 Torr gespült. Nach dem Aufheizen des Tiegels auf die gewünschte Temperatur wurde der Druck auf 10 Torr gesenkt. Durch eine fortlaufende Argonspülung von 1 l/min wurde das während der Reaktion gebildete Kohlenmonoxid kontinuierlich aus dem Ofen mitgeführt, so daß der partielle CO-Dampfdruck über den Preßlingen während der Reaktion möglichst konstant war. Die Abkühlung erfolgte in 30 Minuten unter Reinstargonspülung bei normalem Druck. Der Tiegel wurde danach einschließlich seiner Graphitfilzisolierung in die Glove-Box zurückgebracht, um den Gewichtsverlust des reagierten Pellets zu ermitteln.

3.4.2 Carburierung von Samariummetall

Diese Reaktion erfolgte in einer Tantalbombe im Ta-manofen, der schon für die Reduktion des Oxids benutzt wurde. Die Bombe bestand aus einem Tantalrohr (Außen-durchmesser: 12 mm, Höhe: 40 mm, Wandstärke: 1 mm), in das der aus einem Tantalstab gedrehte Boden und Deckel eingeschweißt war. Das Pellet wurde unter Ar-gon in die Bombe gesetzt und der Deckel in einer Elektronenstrahl-Schweißanlage angeschweißt. Die Bom-be wurde auf einer Halterung (Abb. 5) in den Heiz-tiegel gestellt und in den Ofen gebracht.

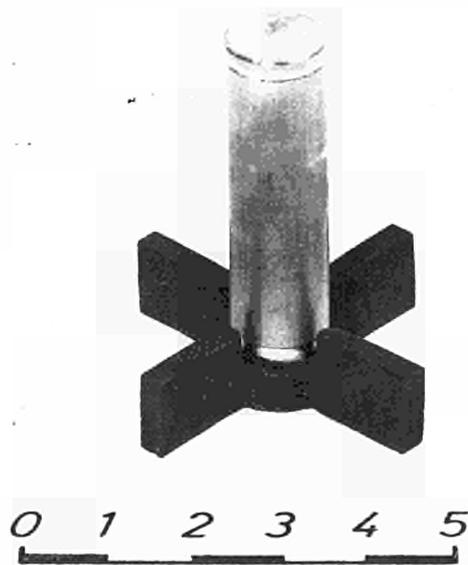


Abb. 5 Reaktionsgefäß aus Tantal mit Graphithalter.

Die Anlage wurde danach mit Reinstargon gespült, der Ofen in 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur ge-bracht und für 90 Minuten bei dieser Temperatur ge-halten. Der Deckel wurde mit einer Säge in die Glove-Box abgetrennt und das reagierte Pellet aus der Bom-be genommen.

Das Reaktionsgefäß ist mit Pellet vor und nach Reagieren in Abb. 6 zu sehen.

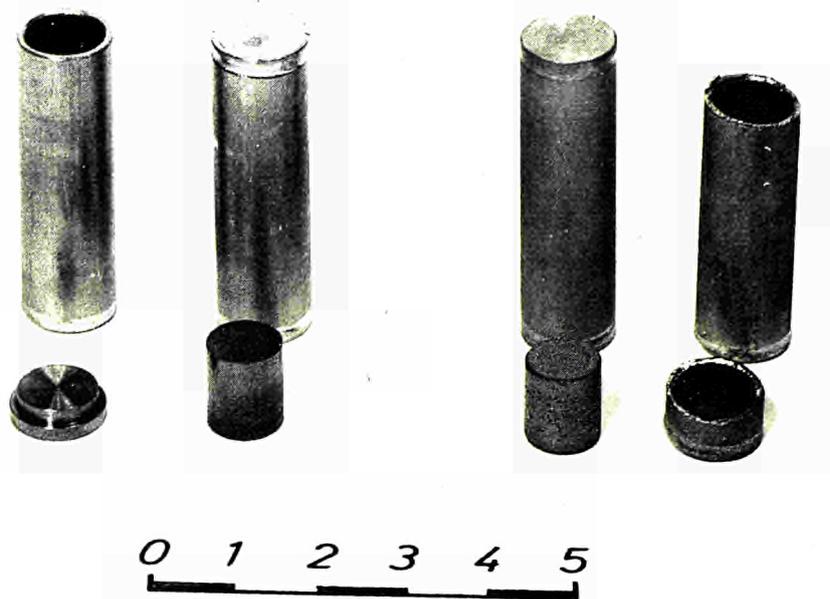


Abb. 6 Tantalbombe mit Pellet
links: vor Reagieren
rechts: nach Reagieren.

3.5 Ergebnisse und Diskussion

Carbothermische Reduktion von Samariumoxid

Nach der Reduktion $3\text{Sm}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow 23\text{SmC}_2 + 3\text{CO}$ wurde im Ströhlein-Ofen eine Versuchsserie mit kontinuierlicher Messung des freiwerdenden Kohlenmonoxids durchgeführt. Abb. 7 zeigt die Reaktionskurven.

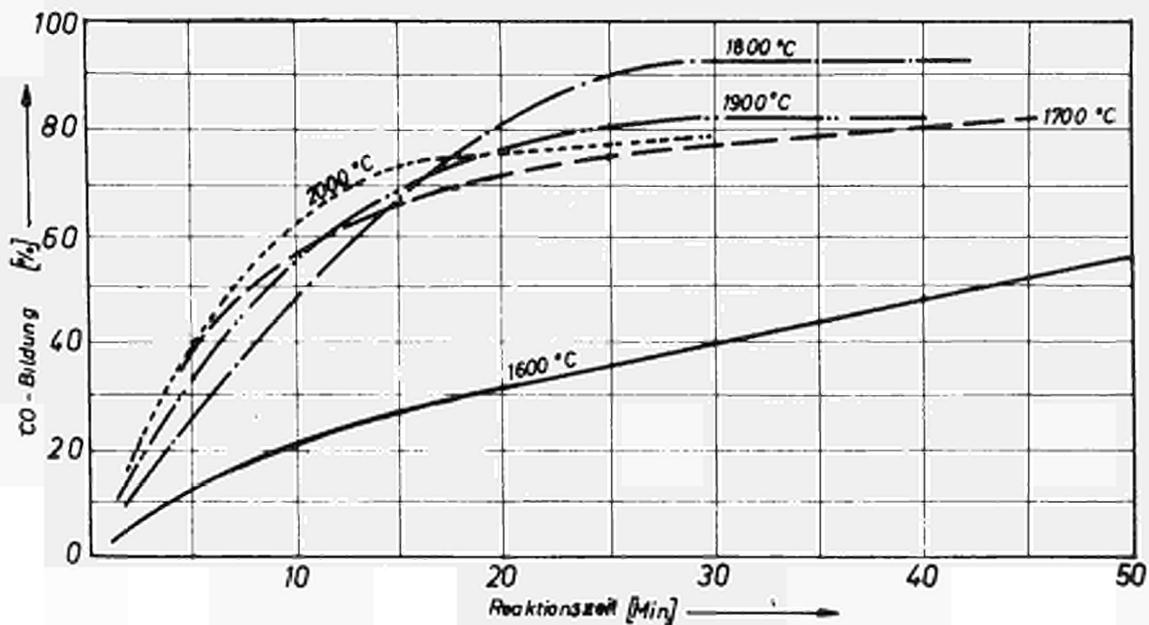


Abb. 7 Carbothermische Reduktion von Samariumoxid: Kohlenoxidbildung als Funktion der Reaktionszeit.

Als Ordinate wird das Verhältnis des gebildeten Kohlenoxids zur theoretisch zu erhaltenden Menge angegeben, auf der Abzisse die Reaktionszeit bei den Temperaturen von 1600, 1700, 1800 1900 und 2000°C.

Die dargestellten Kurven entsprechen dem Mittelwert von je zwei analogen Versuchen.

Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit zeigte sich, daß der Prozentsatz des als Funktion der Zeit gebildeten Kohlenoxids für die Reaktionen im Temperaturbereich von 1700 - 2000°C ähnlich ist. Der Grenzwert liegt bei etwa 80% der theoretisch zu erhaltenden Menge. Nimmt man an, daß die Menge des gebildeten Kohlenoxids der Menge der reagierten Mischung proportional ist, dann gibt die Neigung der Kurven die Geschwindigkeit der Reaktion an. Sie ist bei den untersuchten Temperaturen ähnlich. Nach etwa 30 Minuten hört die CO-Bildung praktisch auf. Bei 1600°C verläuft die Reaktion wesentlich langsamer und ist nach 30 Minuten noch nicht beendet.

Die mit einer stöchiometrischen, radioaktives Samarium enthaltenden Mischung durchgeführten Versuche zeigten, daß fast die gesamte, zuerst im Tiegel liegende Samariummenge sich auf den Graphitscheiben niedergeschlagen hatte, und der Rest auf den kalten Teilen des Ofens. Auf Grund der Tatsache, daß sich nach der Reaktion kein Samarium mehr im Tiegel befand, kann angenommen werden, daß die Reduktion des Samariumoxids vollständig war (Abb.8). Eine Verdampfung des Oxides vor der Reduktion scheidet aus, da die Sesquioxide der Seltenen Erden einen geringen Dampfdruck (zwischen 10^{-8} und 10^{-9} atm bei 2000° K entsprechend der von Panish³⁶⁾ und Walsh³⁷⁾ angegebenen Werte) haben. Die daraus resultierende Verdampfung kann als unwesentlich angesehen werden.

Bei der Reaktion der stöchiometrischen Mischung von Samariumoxid und Kohlenstoff unter einem Argondruck

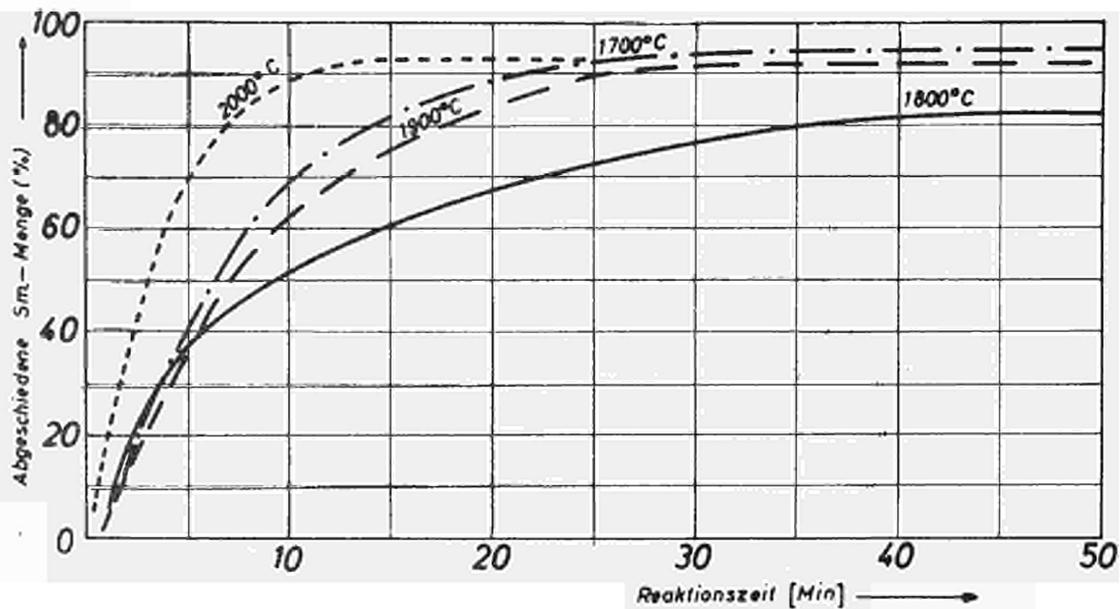


Abb. 8 Carbothermische Reduktion von radioaktivem markiertem Samariumoxid: abgeschiedene Samariummenge als Funktion der Reaktionszeit.

von 10 Torr im Tamanofofen wurde beobachtet, daß die Preßlinge nach der Reduktion stark geschrumpft waren. Sie zeigten eine raue Oberfläche und waren gelbglänzend. Die Graphitfilzisolierung sowie die kalten Teile des Ofens waren von einer feinen hellgrauen Schicht bedeckt.

Die gemessenen Gewichtsverluste der Preßlinge sowie der Samarium- und Kohlenstoffgehalt in den Pellets in Prozenten ihres Anfangswertes werden als Funktion der Reaktionsdauer für die Temperaturen von 1600, 1700, 1900 und 2000°C in den Abb. 9 - 11 angegeben.

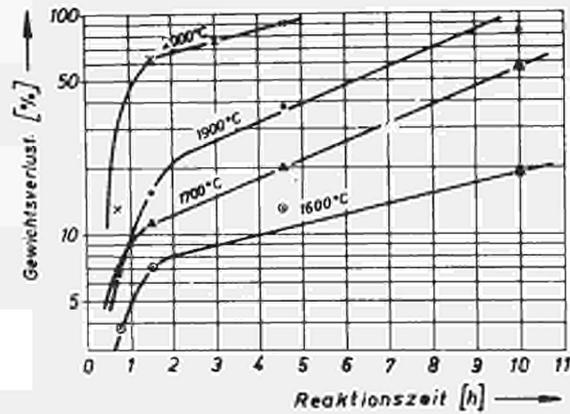


Abb. 9 Carbothermische Reduktion von Samariumoxid:
Gewichtsverlust des Preßlings.

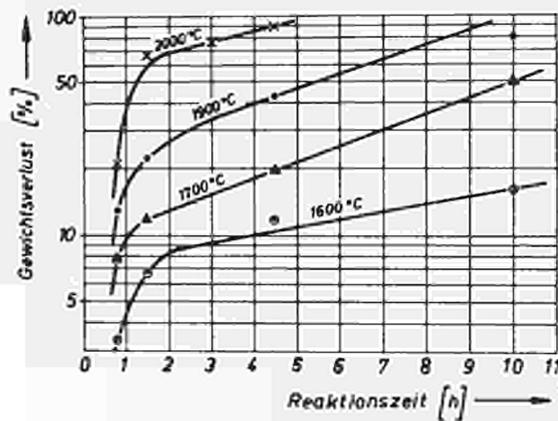


Abb. 10 Carbothermische Reduktion von Samariumoxid:
Gewichtsverlust des Samariums.

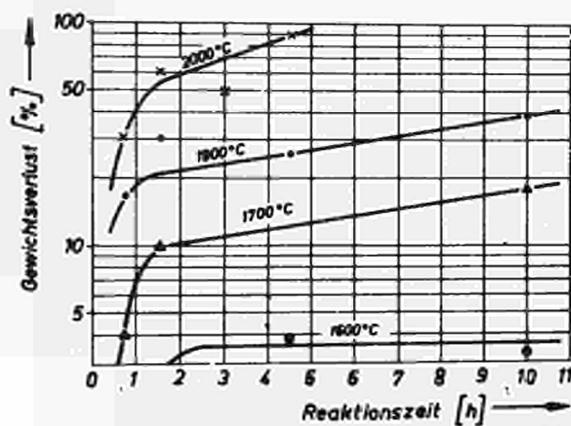


Abb. 11 Carbothermische Reduktion von Samariumoxid:
Gewichtsverlust des Kohlenstoffs.

Nach einer Reaktionszeit von ungefähr 90 Minuten ist der Logarithmus dieses Gewichtsverlustes der Reaktionszeit proportional. Die Geraden sind unter sich annähernd parallel.

Tabelle 7 gibt für verschiedene Reaktionszeiten den Anteil an Samarium und Kohlenstoff in Pellet die bei 2000°C reagiert wurden, an.

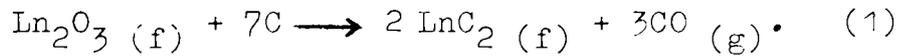
Tabelle 7: Analysenergebnisse von bei 2000°C reagierten ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{C}$) Pellets

Reaktionszeit (h)	Analysenergebnisse (%)				
	Sm	C-gesamt	C-frei	C-geb.	Sm + C-gesamt
0,75	78,5	17,2	8,5	8,7	95,7
1,5	75,2	22,8	11,5	11,3	98,0
3	60,7	40,0	34,0	6,0	100,7
4,5	59,8	n.b.	n.b.	-	-

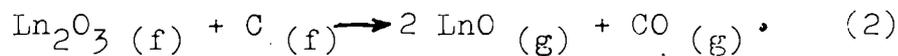
Der Samariumgehalt nimmt mit zunehmender Reaktionszeit von 78,5 % nach 0,75 h Reaktion auf 59,8 % nach 4,5 h ab. Dagegen wächst der Anteil am gesamten Kohlenstoff regelmäßig von 17,2 % nach 0,75 h auf 40 % nach 3 h Reaktion. Der Prozentsatz an gebundenem Kohlenstoff erreicht nach einer Reaktion von 1,5 h ein Maximum (11,3 %). Wenn man voraussetzt, daß das Samarium sich nur als Dicarbid mit Kohlenstoff verbindet, entspricht dieses Maximum einer vollständigen Umwandlung (98 %) zum Dicarbid des nach der Reaktion im Pellet enthaltenen Samariums.

Die Reduktion von Sm_2O_3 zum Carbid kann auf verschiedene Arten vor sich gehen:

- a) Durch unmittelbare vollständige Reduktion des Samariumoxids:



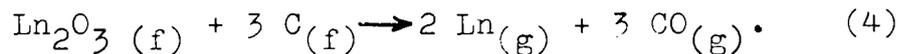
- b) Durch Reduktion von Samariumoxid. Gemäß Achard¹⁵⁾ führt z.B. die Reduktion des Lanthanesquioxids Ln_2O_3 in einer Primärstufe zur Bildung des Monoxids LnO , das sich auf den kalten Teilen des Reaktionsofens niederschlägt:



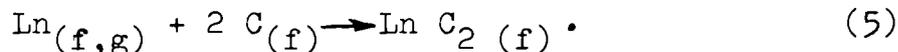
Bei Vorhandensein von Überschlußkohlenstoff reagiert LnO mit diesem zum entsprechenden Dicarbid:



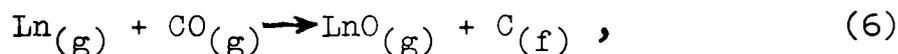
- c) Durch Reduktion des Sesquioxides nach Gl. (4), wobei allerdings das gebildete Samarium bei der Reaktionstemperatur verflüchtigt wird (Spedding u./a.²⁵⁾):



Danach Carburierung nach:



Das gebildete gasförmige Metall kann nach Achard¹⁵⁾ auch bei niedriger Temperatur mit CO zum Lanthanmonoxid LnO reagieren:



das dann gemäß Gl. (3) zu LnC_2 reagiert.

Die Bildung von gasförmigem SmO würde die Tatsache erklären, daß die bei der Reduktion von Sm_2O_3 gefundene Menge an Kohlenmonoxid niedriger ist, als die Menge, die theoretisch gebildet worden wäre, wenn das gesamte Samarium nach der Reduktion als Metall oder Carbide vorhanden gewesen wäre (Abb. 7). Die fehlende Menge (ungefähr 20%) entspräche also dem Samariumoxid, das sich auf den kalten Teilen der Anlage niedergeschlagen hätte, oder dem metallischen Samarium, das gemäß Gl. (6) mit dem Kohlenmonoxid zu ebenfalls kondensierbarem SmO reagiert hätte.

Setzt man in einem Diagramm für verschiedene Reaktionszeiten den Logarithmus des Gewichtsverlustes W des gesamten Pellets ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{C}$) in Beziehung zur reziproken Reaktionstemperatur $\frac{1}{T}$, erhält man die Kurven der Abb. 12. Für den Gewichtsverlust der Einzelkomponenten (Samarium bzw. Kohlenstoff) verlaufen die Geraden ebenfalls parallel. Es kann folglich geschrieben werden $\log W = \frac{A}{T} + C$, wobei A und C Konstanten sind. Dieser Gewichtsverlust würde also einer Verdampfung bzw. Zersetzung der gebildeten Produkte entsprechen⁷⁸⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die carbothermische Reduktion von Samariumoxid zu Carbiden mit undefinierter Zusammensetzung führt. Die Reduktion läuft wahrscheinlich über eine Zwischenbildung von Samariummonoxid. Während der Reaktion steht die Bildung von Samariummetall bzw. Carbide in Konkurrenz mit der Verdampfung bzw. Zersetzung des Carbid, wobei unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen die Verdampfung bzw. die Zersetzung nach 30 Minuten überwiegt.

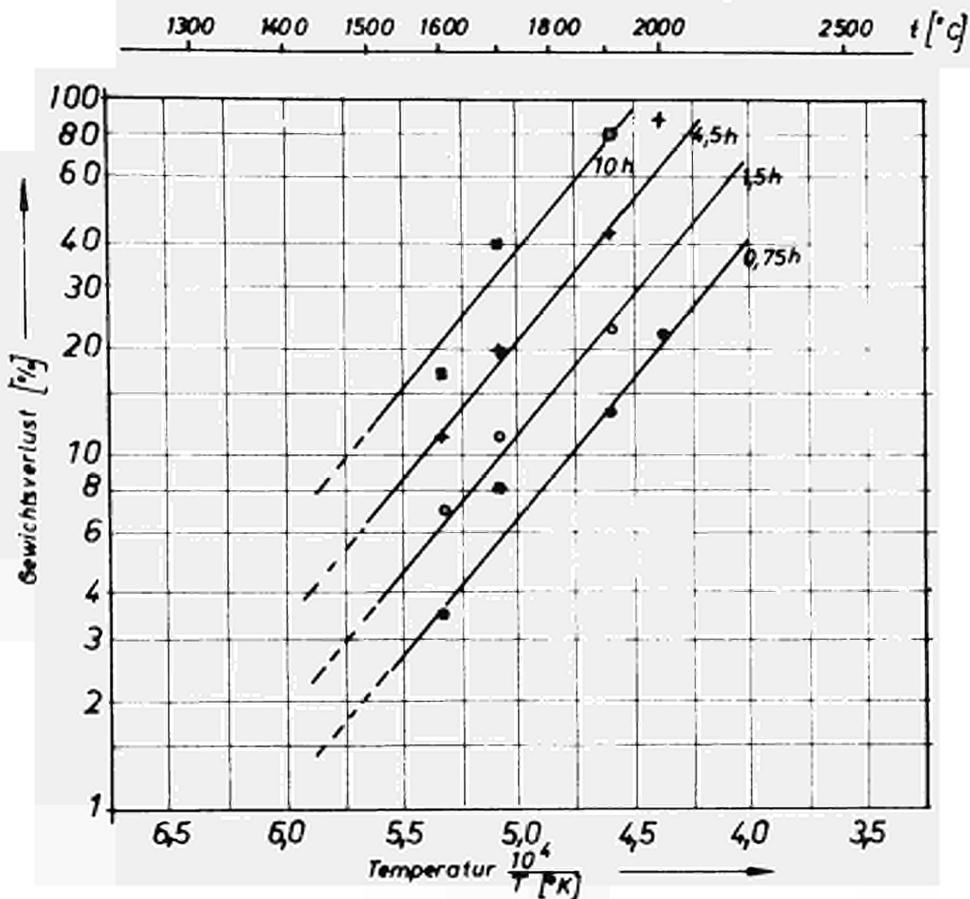


Abb. 12 Carbothermische Reduktion von Smeriumoxid: Gewichtsverlust des Preßlings als Funktion der reziproken Temperatur.

Carburierung von Smeriummetall

Die Reaktion wurde in einer geschlossenen Tantalbombe durchgeführt, so daß keine Verdampfung bzw. Zersetzung der Reaktionskomponenten erfolgen konnte. Die Carburierung begann schon bei 800°C. Es wurde keine Reaktion der Pellets mit dem Tiegelmaterial Tantal festgestellt. Die Carbide wiesen unter dieser Bedingung eine definierte Zusammensetzung auf. Der Einfluß dieser Zusammensetzung sowie der Reaktionstemperatur wird in den Absätzen 4.3 und 5.3 beschrieben.

4. Untersuchungsmethoden und Eigenschaften der Samarium- verbindungen

4.1 Literaturübersicht

Die Elektronenstruktur der Lanthaniden ist durch zwei Schalen ($5s^2 5p^6 5d^1$ und $6s^2$) gekennzeichnet, die allen Seltenen Erden gemeinsam sind, ferner durch das 4f - Elektronenniveau, das vom Lanthan zum Lutetium hin aufgefüllt wird.

Das Samarium (Ordnungszahl: 62, Atomgewicht: 150,35 g) besitzt die äußere Struktur $4f^5 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. Durch Abspaltung der Elektronen $5d^1$ und $6s^2$ erreicht es seinen normalen Ionisierungszustand und ist dreiwertig. Der zweiwertige Zustand wird erreicht, wenn ein Außen-elektron in das f-Niveau übergeht und die zwei übrigen Elektronen abgespalten werden; der Energiezustand des Ions Sm^{2+} nähert sich also dem des Ions Gd^{3+} , welches eine stabile Elektronenkonfiguration besitzt.

Samariummetall

Das Samarium zeigt metallischen Glanz, ist duktil und oxidiert schnell an der Luft. Unterhalb von $917^\circ C$ (38,39,40) ist sein Gitter rhomboedrisch vom Samariumtyp, mit einer Gitterkonstante $a = 8,996 \text{ \AA}$, $\alpha = 23^\circ 13'$ (38,41). Seine Dichte beträgt $7,536 \text{ g/cm}^3$ (38,41). Ellinger u.a. (42) fanden $a = 8,992 \text{ \AA}$, $\alpha = 23^\circ 31'$ und eine Dichte von $7,52 \text{ g/cm}^3$. Das β -Samarium ist kubisch flächenzentriert, vom Wolfram-Typ (38,39), mit einer Gitterkonstante $a = 4,07 \text{ \AA}$ und einer Dichte $7,40 \text{ g/cm}^3$ (38,39). Diese Struktur ist stabil zwischen 917 und $1072^\circ C$ (Schmelzpunkt) (30).

Nach ^{30,39)} liegt der Siedepunkt bei 1670°C. Goldschmid ⁴³⁾ gab für das Sm^{3+} -Ion ein Radius von 1,13 Å an, der Atomradius beträgt 1,802 Å.

Samariumoxide

Man unterscheidet das Monoxid SmO und das Sesquioxid Sm_2O_3 . Diese Oxide sind Verbindungen mit ionischer Bindung. SmO hat kubisch-flächenzentrierte Struktur mit einer mittleren Gitterkonstante von $a = 4,9784 \text{ \AA}$ im Existenzgebiet $\text{SmO}_{0,12}$ bis $\text{SmO}_{0,86}$ ⁴⁴⁾. Gschneider ³⁹⁾ gibt eine Struktur des Typs ZnS mit einer Gitterkonstanten zwischen 5,3698 und 5,3790 Å für den Bereich $\text{SmO}_{0,4}$ - $\text{SmO}_{0,6}$ an, Eick und Ellinger eine Struktur des Typs NaCl mit $a = 4,9883 \text{ \AA}$ ⁴⁵⁾ und $5,015 \leq a \leq 5,050 \text{ \AA}$ ⁴²⁾.

Das Sesquioxid weist bei niedriger Temperatur eine kubische Struktur ^{39,46,47,48,49)} vom Mn_2O_3 -Typ auf. Der angegebene Mittelwert für die Gitterkonstante beträgt $a = 10,924 \text{ \AA}$ und die theoretische Dichte auf $7,105 \text{ g/cm}^3$. Die Umwandlungstemperatur ist nicht mit Sicherheit festgestellt: 1100-1200°C ⁴⁰⁾, 1350°C ⁵⁹⁾ oder 860°C ⁵⁸⁾. Bei hoher Temperatur ist die Struktur monoklin vom Sm_2O_3 -Typ ^{39,51)}. Cromer ⁵¹⁾ gibt folgende Daten an: $a = 14,177 \text{ \AA}$, $b = 3,633 \text{ \AA}$, $c = 8,874 \text{ \AA}$ und $\beta = 99,6^\circ$; Dichte: $7,74 \text{ g/cm}^3$.

Samariumcarbide

Mehrere Carbide sind gegenwärtig bekannt: Sm_3C , Sm_2C_3 und SmC_2 ; das Monocarbide SmC wurde nicht gefunden. Ihre Struktur ist durch die Anordnung der Kohlenstoffatome und für die höheren Carbide durch die Tendenz zur Bildung kovalenter Bindungen gekennzeichnet ¹³⁾.

Daher findet man im Sm_3C -Kristall isolierte Kohlenstoffatome während bei Sm_2C_3 und SmC_2 Kohlenstoffatome in C_2 -Einheiten gebunden vorliegen, die kovalente Bindungen im Kristallgitter bilden.

Das Carbid Sm_3C , 1957 von Spedding u.a. ²⁵⁾ entdeckt, besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur von Typ Fe_4N ^{25,30,39,52)}. Diese Gitterstruktur ist identisch mit dem NaCl-Gitter, besitzt jedoch Kohlenstoff-leerstellen. Der Abstand $\text{Sm} - \text{C}$ ist gleich $2,586 \text{ \AA}$ und der Radius von Samarium im Kohlenstoffgitter wird mit $1,829 \text{ \AA}$ ²⁵⁾ gegeben.

Sm_3C besitzt ein Existenzgebiet, das zwischen $\text{SmC}_{0,25}$ und $\text{SmC}_{0,40}$ liegt ^{30,52)}. Die Werte der Gitterkonstanten für die kohlenstoffreiche Phase sind nach Spedding ²⁵⁾ $a = 5,172 \text{ \AA}$ und nach Lallement ^{30,52)} $a = 5,105 \text{ \AA}$. Letzterer gibt $a = 5,059 \text{ \AA}$ für die samariumreiche Phase an. Lallement bezeichnet auch die Phase $\text{SmC}_{0,25} - \text{SmC}_{0,40}$ als die einzig stabile bei hoher Temperatur. Das gebildete Carbid besitzt Gitter-leerstellen, wobei sich der Kohlenstoff ungeordnet im Kristall verteilt.

Lallement ³⁰⁾ erhielt bei 800°C ein Carbid der Zusammensetzung $\text{SmC}_{0,5}$. Seine Struktur ist ebenfalls kubisch-flächenzentriert, aber im Gegensatz zu Sm_3C ist der Kohlenstoff im Kristall geordnet.

Ebenso wie das Carbid Sm_3C zeigt das Carbid Sm_2C_3 einen gewissen Homogenitätsbereich, der jedoch noch nicht genau bestimmt wurde ^{25,39)}. Spedding ²⁵⁾ und Gschneider ³⁹⁾ haben gezeigt, daß das Sesquicarbide eine kubisch-flächenzentrierte Struktur von Pu_2C_3 -Typ mit acht Atomen in der Elementarzelle besitzt.

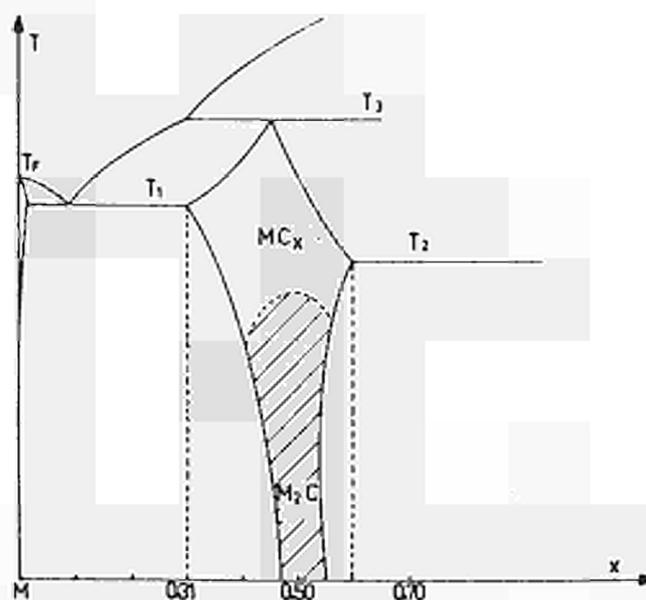
Spedding gibt zwei Werte für den Kristallparameter an:
 $a = 8,3989 \text{ \AA}$ für die kohlenstoffarme Phase und
 $a = 8,4257 \text{ \AA}$ für die kohlenstoffreiche Phase. Die theoretische Dichte ist $7,477 \text{ g/cm}^3$.

Das Dicarbid SmC_2 ist die am besten erforschte Kohlenstoffverbindung von Samarium. Es besitzt tetragonale flächenzentrierte Struktur des Typs CaC_2 ^{14,16,25,27,29,39,53,54,55,56} mit zwei Atomen in der Elementarzelle. Diese Struktur ist mit der von NaCl identisch, wobei die Ionen Cl^- durch parallel im Gitter angeordnete C_2 -Einheiten ersetzt werden, was zur tetragonalen Gitterverzerrung führt. Von Stackelberg ⁵⁵) hat als erster den Wert des Kristallparameters bestimmt ($a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 6,31 \text{ \AA}$). Spedding ²⁵) ($a = 3,770 \text{ \AA}$, $c = 6,331 \text{ \AA}$), Jensen ¹⁴) ($a = 3,766 \text{ \AA}$, $c = 6,326 \text{ \AA}$), Vickery ¹⁶) ($a = 3,76 \text{ \AA}$, $c = 6,31 \text{ \AA}$), Gauhme-Mann ⁵⁶) ($a = 3,7 \text{ \AA}$, $c = 6,2 \text{ \AA}$), Krikorian ²⁷) ($a = 3,775 \text{ \AA}$, $c = 6,324 \text{ \AA}$), Faircloth ^{29,54}) ($a = 3,762$, $c = 6,312 \text{ \AA}$) haben diese Parameter auch ermittelt. Der von Spedding ²⁵) angegebene Wert gibt das Mittel dieser Ergebnisse. Die theoretische Dichte ist mit $6,434$ ^{25,39}), $6,45$ ¹⁴) und $6,50$ ⁵⁵) g/cm^3 von den Autoren angegeben.

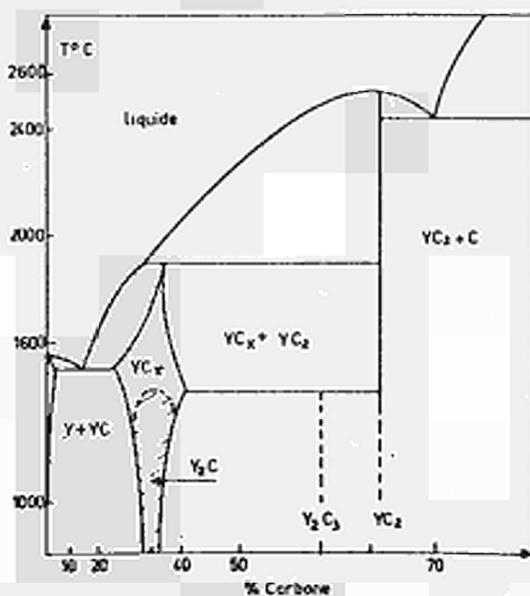
Nach Krikorian ²⁷) wechselt SmC_2 bei der Temperatur von 1170°C von der tetragonalen zur kubischen Struktur und bildet bei 2240°C ein Eutektikum mit dem Kohlenstoff; seine Schmelztemperatur liegt bei 2300°C . Faircloth ^{29,54}) gibt für das geschmolzene und mit Kohlenstoff gesättigte Samariumcarbid bei 2300°C die Zusammensetzung $\text{SmC}_{2,18}$ an.

Das Phasendiagramm des Sm-C-Systems ist nicht bekannt. Lallement ³⁰) zeigt in Analogie zu den Lanthan- und Yttriumcarbiden ein allgemeines Diagramm für die Carbideverbindungen der Seltenen Erden, worin besonders

der Existenzbereich der Carbide Ln_3C festgelegt wird (Abb. 13).



a) System Lanthan-Kohlenstoff MC_x ($x \leq 0,70$)



b) System Yttrium-Kohlenstoff

Abb. 13 Zustandsdiagramm Lanthan-Kohlenstoff nach Lallement³⁰⁾.

Die drei Carbiditypen haben metallisches Aussehen. Sm_3C ist silbergrau ebenso wie Sm_2C_3 , während SmC_2 gelb glänzt. Alle drei sind leicht hydrolyisierbar (vgl. 5.).

In den folgenden Tabellen 8 - 10 sind die bekannten Daten über die Eigenschaften und die Kristallstrukturen von Samarium und alle seine sauerstoff- und kohlenstoffhaltigen binären Verbindungen angegeben. Die einzigen von den ASTM-Karten angegebenen Gitterkonstanten betreffen nur das Samarium und das Sesquioxid.

4.2 Meßmethoden

4.2.1 Chemische Analyse

Nach der Hochtemperaturbehandlung liegen die Samariumpellets meist als feste, harte Körper vor, die vor den Analysen zerkleinert und zermahlen werden müssen. Dieser Vorgang fand in der Glove-Box statt.

Zunächst wurde der Festkörper von einer Korngröße kleiner als ca. 3 mm mit einem Stahlhammer auf einer Metallplatte zerkleinert. Die Brocken wurden danach in einem Achatmörser zermahlen, dabei fand eine gleichzeitige Durchmischung der einzelnen Pelletkomponenten und Beseitigung eventuell vorhandener Materialinhomogenitäten statt. Im Falle von härteren Carbiden (z.B. Sm_3C oder geschmolzene Samariumcarbide) wurde das Material in einer Schwingmühle (Fa. Retsch, Mahlbecher und Kugel aus Wolframcarbid) bis auf eine Korngröße von 120 μm gemahlen.

Alle weiteren Arbeiten vor der Analyse wie das Einwiegen, der Transport und die Behandlung der Proben

Tab. 8 Eigenschaften (Gitterstrukturen) von Samariumverbindungen

	Kristallstruktur	Gitterkonstante (Å)	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Umwandlungspunkt (°C)	Theoretische Dichte (g/cm ³)
α -Sm	rhomboedrisch 38, 39,41,57) Sm-Typ	a=8,996 α = 23°13' 41) a=8 α = 23°50' 57) a=8,996 α = 23°13' 38) a=8,992 α = 23°31' 42)	T _{Existenz} : bis 917 ³⁸⁾ T _{Umw.} : 917 38,40 ³⁹⁾	7,536 ⁴¹⁾ 7,536 ³⁸⁾ 7,52±0,01 ⁴²⁾
β -Sm	kubisch fz. 38,39) W-Typ	a=4,07 38)	T _{Umw.} : 917-1072 ³⁸⁾ T _{Schmelz.} : 1072 ^{30,} 38,39) T _{Sieden} : 1670 ^{30,39)}	7,40 38,39)
SmO	kubisch ⁴⁴⁾ kubisch fz. 39) kubisch fz. 42,45) NaCl-Typ	a=4,9784±0,0005 ⁴⁴⁾ (SmO _{0,12} -SmO _{0,86}) 5,3698±0,0006 ≤ a ≤ 5,3790±0,0008 ³⁹⁾ (SmO _{0,4} -SmO _{0,6}) a=4,9883±0,0003 ⁴⁵⁾ 5,015 ≤ a ≤ 5,050±0,002 ⁴²⁾		

Tab. 9 Eigenschaften (Gitterstrukturen) von Samariumverbindungen

	Kristallstruktur	Gitterkonstante	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Umwandlungspunkt (°C)	Theoretische Dichte (g/cm ³)
Sm ₂ O ₃	kubisch ^{39,46,47, 48,49,50)} Mn ₂ O ₃ -Typ monoklin ^{39,51)} Sm ₂ O ₃ -Typ	a _{mittlerer Wert} : 10,924± 0,009 ^{39,46,47,48,49,50)} a=14,177±0,010 ⁵¹⁾ b=3,633±0,010 c=8,874±0,010 α=99,66±0,03	T _{Umw} : 1100-1200 ⁴⁹⁾ 1350 ⁵⁹⁾ 860±20 ⁵⁸⁾	7,105 ³⁹⁾ 7,74 ⁵¹⁾
Sm ₃ C	kubisch fz. ^{25,30,39,52)} Fe ₄ N-Typ	a=5,172±0,010 ^{25,39)} (C-reiche Seite) (bis SmC _{0,4}) a=5,059 ^{30,52)} (C-arme Seite) a=5,105 ^{30,52)} (C-reiche Seite) (SmC _{0,25} -SmC _{0,40})		

Tab. 10 Eigenschaften (Gitterstrukturen) von Samariumverbindungen

	Kristallstruktur	Gitterkonstante (Å)	Schmelzpunkt, Siedepunkt, Umwandlungspunkt (°C)	Theoretische Dichte (g/cm ³)
Sm_2C_3	kubisch fz. 25,39) Pu_2C_3 -Typ	$a=8,3989\pm 0,0012$ (C-arme Seite) $a=8,4257\pm 0,0012$ (C-reiche Seite)		7,477 25)
SmC_2	tetragonal fz. 14,16,25,27,29,39, 53,54,55,56) CaC_2 -Typ kubisch 27)	$a=3,770\pm 0,001$ 13,25) $c=6,331\pm 0,003$ $a=3,766\pm 0,002$ 14) $c=6,326\pm 0,004$ $a=3,762\pm 0,002$ 29,54) $c=6,312\pm 0,004$ $a=3,76$ 16) $c=6,31$ $a=3,76$ 55) $c=6,29$ $a=3,7$ 56) $c=6,2$ $a=3,775\pm 0,005$ 27) $c=6,324\pm 0,003$	$T_{\text{Umwdl}}: 1170\pm 20$ 27)	6,434 25,39) 6,45 14) 6,50 55)

müssen so durchgeführt werden, daß eine Hydrolyse der Probe ausgeschlossen wird.

Bestimmung des Samariums

Eine Probe einer Samariumverbindung (Einwaage: ca. 0,1 g) wurde in 50 ml 6 n HCl gelöst, mit NH_4OH abgestumpft, verdünnt auf 100 ml und bei ca. 70°C mit Ammonoxalat zu Samariumoxalat gefällt. Nach zweistufigem Digerieren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit oxalsäurehaltigem Wasser gewaschen und in einem Muffelofen bei 1000°C zu Samariumoxid verglüht.

Der relative Fehler war kleiner als $\pm 1\%$.

Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs

Die Probe (Einwaage: 0,1 g) wurde bei 1000°C im Sauerstoffstrom zu Samariumoxid und Kohlendioxid verbrannt. Das entstandene CO_2 wurde zunächst in eine Hempelbürette gesaugt, dann in eine KOH-Absorptionsbürette gedrückt. Durch die gemessene Volumenkontraktion des Gases wurde der gesamte Kohlenstoffanteil der Probe ermittelt.

Der relative Fehler betrug $\pm 5\%$.

Bestimmung des freien Kohlenstoffs

Die Samariumverbindungen (Einwaage: 0,5 g) wurden vier Stunden unter leichtem Sieden mit 50 ml 6 n HCl hydrolysiert. Nach der Hydrolyse wurde die Lösung durch einen ausgewogenen Al-Porzellanfiltertiegel abgesaugt. Wie Blanco ⁷⁴⁾ und Bradley u.a. ^{75,76)} bei Uran bzw. Thoriummono- und -dicarbiden gezeigt haben, bilden sich auch bei der Hydrolyse der höheren Samariumcarbide

neben dem gasförmigen Hydrolyseprodukt (vgl. 5.) wasserlösliche und unlösliche Wachse. Die vorhandenen Wachse wurden mit Diäthylketon gelöst und der auf dem Filtertiegel verbliebene freie Kohlenstoff anschließend mit Äthanol und mit Diäthyläther ausgewaschen bzw. getrocknet. Der Tiegel wurde eine Stunde bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und ausgewogen.

Der relative Fehler war kleiner als ±5 %.

4.2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte nach der Debye - Scherrer - Methode (Kammer Ø 57,54 mm, CuK α -Strahlung, Belichtungsdauer 12 h). Auf einem Film (Ilford Industrial B) wurde zum Ausfiltrieren der Röntgenfluoreszenzstrahlung eine 50 μ m Aluminiumfolie, mit gleichen Abmessungen wie der Film angebracht. Zur Beseitigung der Fehler, die durch abweichende Kammerdurchmesser und Filmschrumpfung verursacht sein könnten, wurde die asymmetrische Methode nach Straumanis⁷⁷⁾ verwendet.

Bei der Indizierung der Linien muß bemerkt werden, daß bekanntlich Komponenten, die wesentlich unterhalb 5 % im Gemisch vorliegen, nicht durch Debye - Scherrer - Aufnahmen erfaßt werden können. Dagegen zeigen die metallographischen Aufnahmen schon geringfügige Ausscheidungen wie z.B. Samariummetall.

4.2.3 Metallographische Untersuchungen

Wegen der hohen Reaktionsfähigkeit der Samariumcarbide mit Feuchtigkeitsspuren muß sowohl während der Herstellung des Schliffes als auch während der mikroskopischen Aufnahme vollständig wasserfrei gearbeitet werden.

Der Ätzvorgang der Probe geschieht durch kontrollierte Hydrolyse der Schliffoberfläche vor der Aufnahme.

Ein Stück eines gesinterten bzw. geschmolzenen Samariumcarbidpellets wurde unter inerter Atmosphäre in einer Glove-Box in Epoxyharz Araldit M eingebettet und mit Diaplastol als Kühl- und Schmiermittel wie folgt geschliffen:

- a) Schleifen von Hand auf SiC-Papier 320, 400 und 600 Grit mit Diaplastol, je zwei Minuten.
- b) Trockenschleifen auf SiC-Papier 5/0, fünf Minuten bei 1000 U/Min.
- c) Polieren mit einem Gemisch aus trockener Tonerde und Diaplastol (1 zu 10) etwa fünf Minuten bei 1000 U/Min. auf mittelhartem Tuch.
- d) Präparieren des Schliffes mit Immersionsöl ($n_D = 1,515$). Die Probe wurde danach kurzzeitig an die Luft gebracht, um eine leichte Oberflächenhydrolyse (Ätzung) zu ermöglichen,

Während der Aufnahme wurde zur Vermeidung einer weiteren Hydrolyse kontinuierlich mit Argon gespült.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Ergebnisse

Für die Bestimmungen bei der Diffraktion ist für jede Verbindung ein Referenzdiagramm erstellt worden. Die Diffraktionslinien des Kohlenstoffs (Fa. Kropfmühl, Qualität FP 99,99 auf 2000°C erhitzt) wurden experimentell ermittelt.

Die für Samarium und Samariumsesquioxid gefundenen Werte sind ebenfalls experimentell und entsprechen den Diffraktionslinien, die von den ASTM-Karten (Sm und kalziniertem Sm_2O_3) angegeben werden.

Bei der Berechnung der Diffraktionsdiagramme von Sm_3C , Sm_2C_3 und SmC_2 wurden die von den ASTM-Karten für die Verbindungen gleicher Struktur angegebenen Werte berücksichtigt (Fe_4N für Sm_3C , Pu_2C_3 für Sm_2C_3 und CaC_2 für SmC_2). Die für die Berechnungen notwendigen Referenzparameter $a = 5,172 \text{ \AA}$ für Sm_3C , $a = 8,399 \text{ \AA}$ für Sm_2C_3 und $a = 3,770 \text{ \AA}$, $c = 6,331 \text{ \AA}$ für SmC_2 sind nach den laut Literatur sichersten Werten verwendet worden.

Die Abb. 14 stellt die Ergebnisse zusammen. Die vertikalen Linien entsprechen den Diffraktionslinien und sind nach dem Beugungswinkel θ eingetragen. Ihre Höhe ist ihrer relativen Intensität auf der Diffraktionsaufnahme proportional.

Zur Identifizierung der Bestandteile in der Reaktionsmischung wurden charakteristische Linien der Verbindungen ausgesucht; sie sind in Tab. 11 angegeben.

Die Diffraktionslinien von Tantal ebenso von Tantalcarbid sind in den Diagrammen nie festgestellt worden. Dies läßt vermuten, daß bei den angewendeten Temperaturen (bis 2000°C) die Reaktion der Innenwände des Tantaltiegels mit der Reaktionsmischung als unwesentlich betrachtet werden kann.

Eine erste Versuchsserie diente dazu, bei einer auf 2000°C festgesetzten Reaktionstemperatur das Vorhandensein verschiedener Phasen im Samarium-Kohlenstoff System zu bestimmen, wenn der Kohlenstoffgehalt von 2,3 Gew.% auf 23,1 Gew.% variiert wurde.

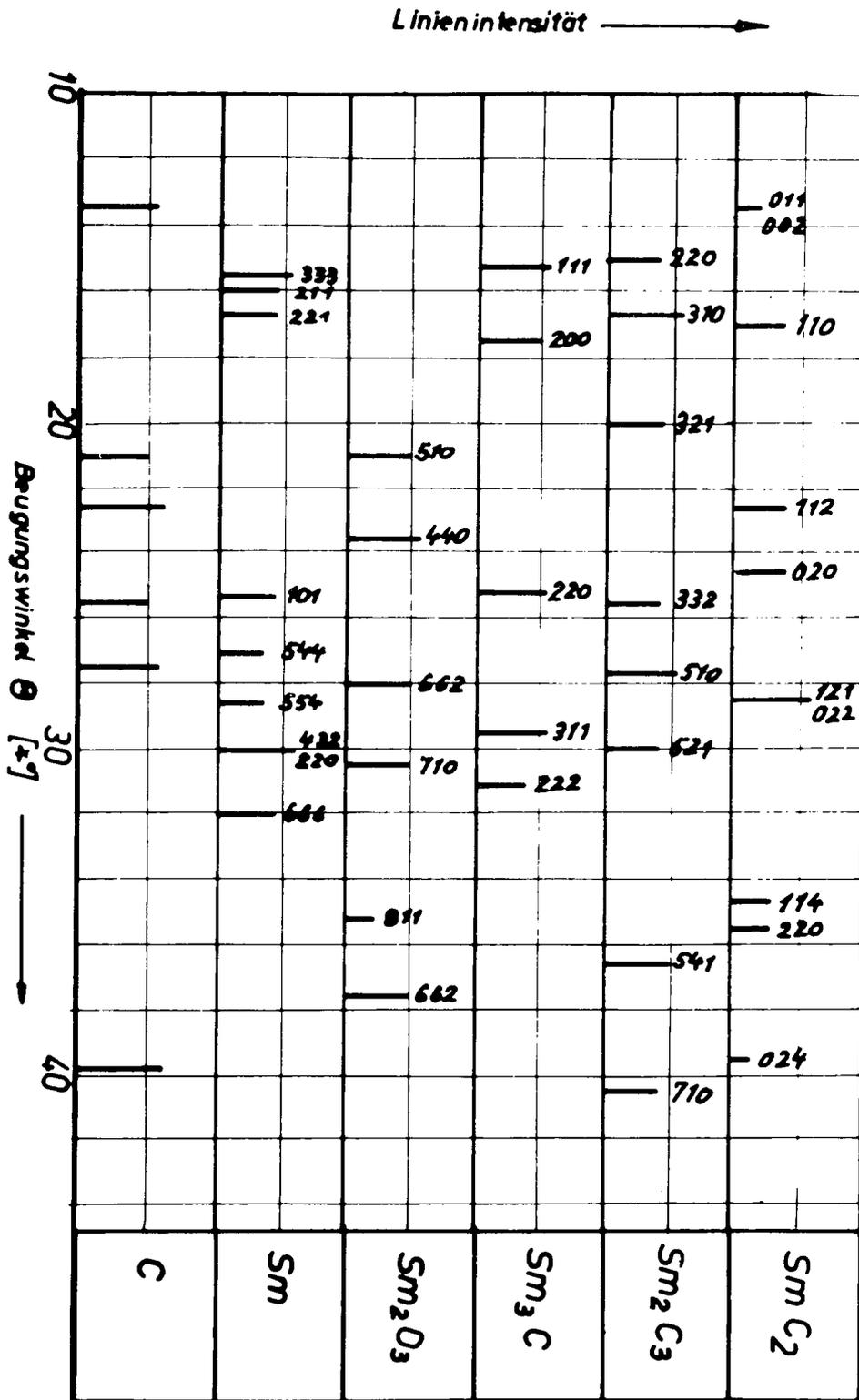


Abb. 14 Intensität der wichtigsten Diffraktionslinien als Funktion des Beugungswinkels.

Tab. 11 Charakteristische Diffraktionslinien

	Diffraktionslinien		
α - Sm	432 + 220	660	-
Sm_2O_3	510	440	622
Sm_3C	200	220	311
Sm_2C_3	310	321	510
SmC_2	112	020	024

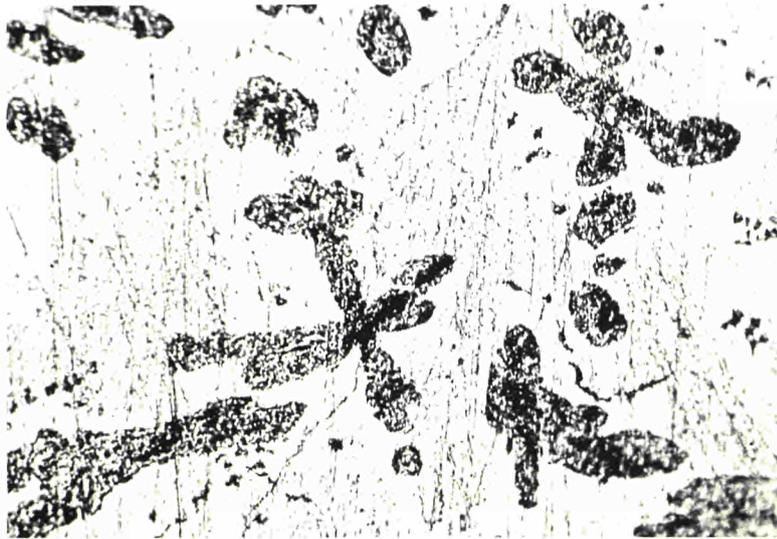
Ganz allgemein bestätigen die Ergebnisse das Vorhandensein von den drei in der Literatur angegebenen Carbiddtypen. Die Tab. 12 zeigt den wesentlichen Teil der Ergebnisse; die Schliffaufnahmen sind in den Abb. 15 - 18 wiedergegeben.

Sm_3C (gefundener Wert $\text{SmC}_{0,27} + 0,03$ freier Kohlenstoff) weist neben charakteristischen Linien einige schwache Linien auf, die auf die Anwesenheit von α -Samarium zurückzuführen sind. Abb. 15 a zeigt in dem geschmolzenen Carbid neben Sm_3C -Kristalliten Samariumausscheidungen (dunkelgrau). Außer diesen zwei Phasen stellt man weder Sm_2C_3 noch SmC_2 fest. Das Carbid ist kubisch-flächenzentriert, mit einer Gitterkonstanten $a = 5,030 \text{ \AA}$. Diese weicht deutlich von dem von Lallement³⁰⁾ für den kohlenstoffarmen Bereich gegebenen Wert $a = 5,059 \text{ \AA}$ ab.

Sm_2C (gefundener Wert $\text{SmC}_{0,5}$ ohne freien Kohlenstoff) zeigt das Auftreten einer dritten Phase, der von Sm_2C_3 . Diese ist im Diffraktionsdiagramm schwer erkennbar, aber im metallographischen Schliff sichtbar (Abb. 15 b). Der helle Grund wird von Sm_3C -Kristallit

Tab. 12 Charakterisierung von Samariumcarbiden bei 2000°C hergestellt

Gesamt- zusammen- setzung (theor.)	Zus.- setzung bez. auf C-gebunden	C-frei	Röntgenographische Untersuchung				Metallo- graph. Schliff (Abb.Nr.)
			α -Sm	Sm ₃ C	Sm ₂ C ₃	SmC ₂	
Sm	-	-	a=8,996 α =23°13'	-	-	-	-
SmC _{0,3}	SmC _{0,27}	0,03 C	einige schwache Linien	a=5,030	-	-	15a
SmC _{0,5}	SmC _{0,50}	-	a=8,996 α =23°13'	a=5,048	einige schwache Lin.	-	15b
SmC _{1,0}	SmC _{0,90}	0,10 C	a=8,996 α =23°13'	a=5,059	a=8,363	-	16a
SmC _{1,25}	SmC _{1,14}	0,11 C	-	a=5,065	a=8,374	-	16b
SmC _{1,5}	SmC _{1,37}	0,13 C	-	-	a=8,375	-	17a und b
SmC _{2,0}	SmC _{1,92}	0,08 C	-	-	-	a=3,770 c=6,335	18a
SmC _{2,5}	SmC _{2,18}	0,35 C	-	-	-	a=3,770 c=6,334	18b
SmC _{3,8}	SmC _{2,16}	1,66 C	-	-	-	a=3,770 c=6,334	-

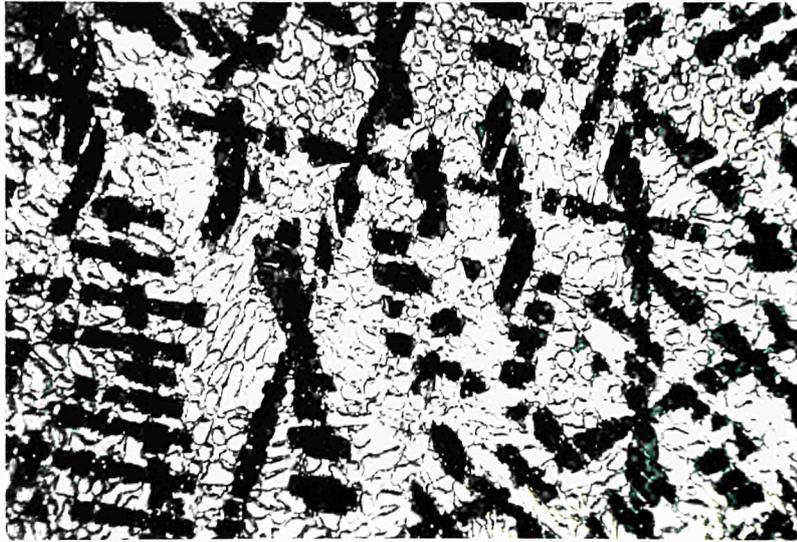


a. $\text{SmC}_{0,27}$ 300 x
weiß: Sm_3C -Kristallite
grau: Sm-Ausscheidungen



b. $\text{SmC}_{0,50}$ 300 x
weiß: Sm_3C -Kristallite
grau: Sm-Ausscheidungen
dunkelgrau: Sm_2C_3 -Ausscheidungen

Abb.15 Gefügebildungen von Samariumcarbiden
bei 2000°C hergestellt.



a. $\text{SmC}_{0,90}$

300 x

grau: Sm_2C_3 -Kristallite
schwarz: Sm_3C -Kristallite
weiß: Sm-Ausscheidungen

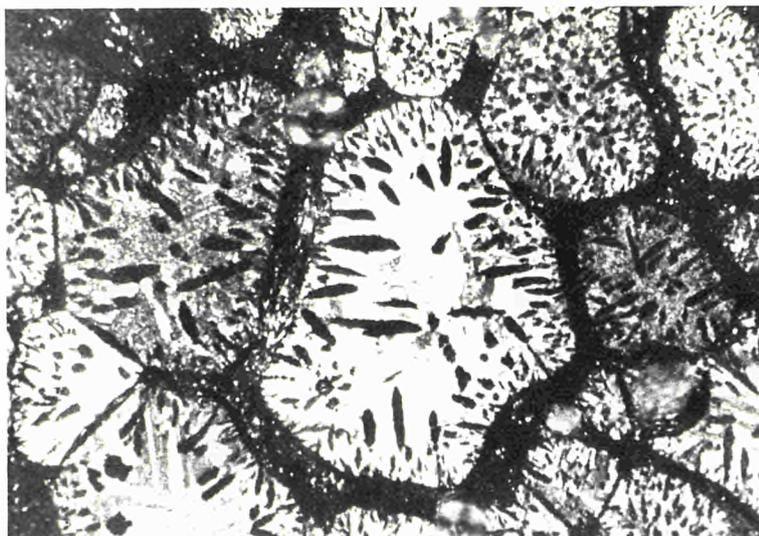


b. $\text{SmC}_{1,14}$

300 x

hellgrau: Sm_2C_3 -Kristallite
dunkelgrau: Sm_3C -Kristallite
weiß: Sm-Ausscheidungen

Abb.16 Gefügebildungen von Samariumcarbiden
bei 2000°C hergestellt.



a. bei 2000°C hergestellt

300 x



b. bei 2300°C hergestellt

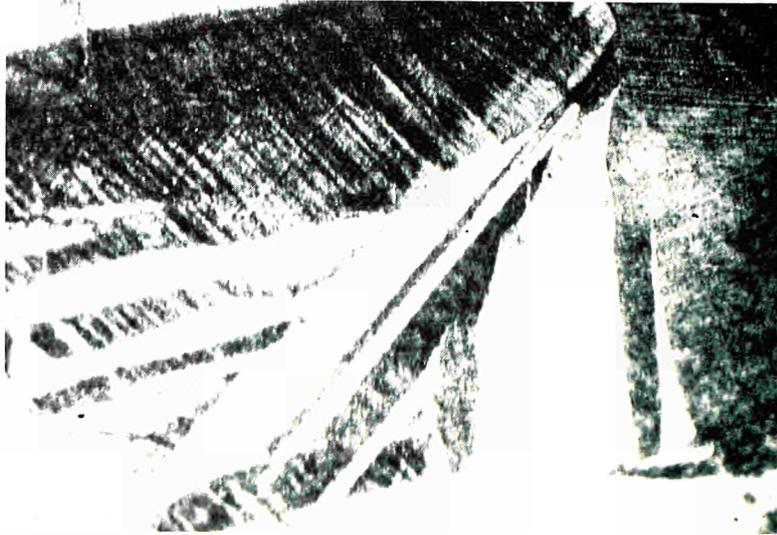
300 x

Abb.17 Gefügeaufnahmen von Samariumsesquicarbiden

$\text{SmC}_{1,37}$

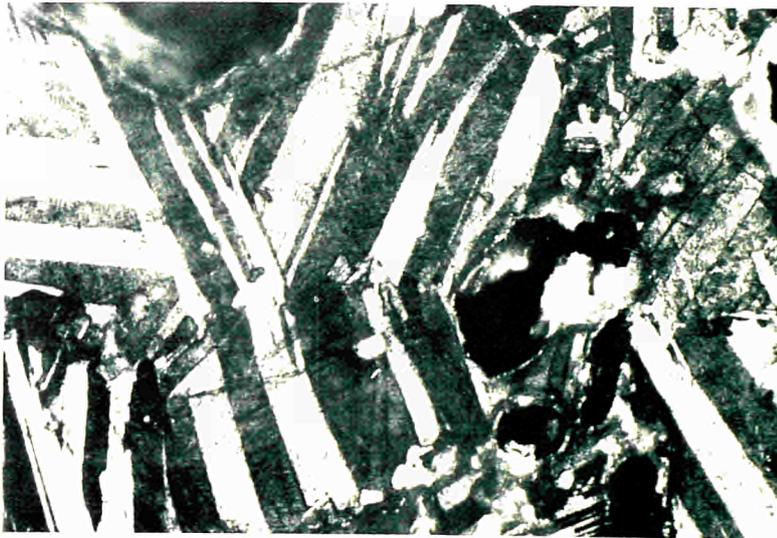
hellgrau: Sm_2C_3 -Kristallite

dunkelgrau: Sm_3C -Ausscheidungen .



a. $\text{SmC}_{1,92}$

300 x



b. $\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$

300 x

SmC_2 -Kristallite mit Widmannstättenischem Gefüge
schwarz: C-Ausscheidungen

Abb.18 Gefügeaufnahmen von Samariumcarbiden
bei 2000°C hergestellt.

gebildet, die grauen Dendriten sind die Ablagerungen von Samarium, die dunkleren Dendriten werden von Sm_2C_3 gebildet.

$\text{SmC}_{1,0}$ ($\text{SmC}_{0,90}$ + 0,10 freien Kohlenstoff) zeigt die gleichen besonderen Eigenschaften, jedoch ist der Anteil an Sesquicarbide höher. Der metallographische Schliff, dargestellt in Abb. 16 a, weist auf das Vorhandensein einer geringen Menge Samarium (weiß), Sm_3C -Kristalliten (schwarz) und einen relativ bedeutenden Anteil von Sm_2C_3 (grau) hin.

In $\text{SmC}_{1,25}$ (gefundener Wert $\text{SmC}_{1,14}$ + 0,11 freien Kohlenstoff) sind nur die Sm_3C - und Sm_2C_3 -Phasen in der Röntgenanalyse nachweisbar. Man stellt jedoch auf der Abb. 16 b neben dem Sm_3C -Kristallit (dunkelgrau) und dem Sm_2C_3 -Kristalliten (hellgrau) weiße Ausscheidungen fest, die wahrscheinlich aus Samarium* bestehen. Ihr Anteil sollte deshalb unter 5 % liegen.

Sm_2C_3 ($\text{SmC}_{1,37}$ + 0,13 Kohlenstoff) wird laut Röntgenanalyse von einer kubisch-flächenzentrierten Phase mit einem Parameter $a = 8,385 \text{ \AA}$ gebildet. Ebenso wie bei Sm_3C stellt man fest, daß dieser Wert niedriger ist, als der von Spedding²⁵⁾ für den kohlenstoffarmen Existenzbereich angegebene ($a = 8,3989 \text{ \AA}$). Die Schliffaufnahme (Abb. 17 a) zeigt jedoch die Anwesenheit einer Ausscheidung die aus Sm_3C bestehen könnte. Die Aufnahme läßt erkennen, daß das Material nur angeschmolzen ist (Bildung von großen Kristalliten); erhitzt man das Pellet auf 2300°C , wird das Sm_2C_3 durchgeschmolzen (Abb. 17 b).

SmC_2 (gefundener Wert $\text{SmC}_{1,94}$ + 0,08 freier Kohlenstoff) zeigt tetragonal flächenzentrierte Struktur, wie sie von allen Autoren angegeben worden ist. Die

in dieser Untersuchung gefundenen Werte der Kristallparameter sind $a = 3,770 \text{ \AA}$ und $c = 6,315 \text{ \AA}$, mit $\frac{c}{a} = 1,675$. Die Röntgenanalyse läßt auf keine andere Phase in SmC_2 schließen. Die Schliffaufnahmen (Abb.18a) zeigt nur SmC_2 -Kristallite mit Widmanstättenchem Gefüge ohne Kohlenstoffausscheidungen.

In Abb. 18 b ist das Gefüge von $\text{SmC}_{2,5}$ (gefundener Wert $\text{SmC}_{2,18} + 0,35$ freier Kohlenstoff) dargestellt, das dem von $\text{SmC}_{1,92}$ ähnlich ist, aber zusätzlich Kohlenstoffausscheidungen enthält. Die Röntgenaufnahme weist nur auf die Anwesenheit von SmC_2 ($a = 3,770 \text{ \AA}$, $c = 6,334 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,680$). $\text{SmC}_{3,8}$ (gefundener Wert $\text{SmC}_{2,16} + 1,66$ freier Kohlenstoff) hat die gleichen Kristallparameter wie $\text{SmC}_{2,5}$. Außerdem sind Kohlenstofflinien deutlich zu erkennen.

Eine zweite Versuchsserie sollte den Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Carbide aus Samariummetall- und Kohlenstoff-Mischungen feststellen. Drei Mischungstypen entsprechend Sm_3C , Sm_2C_3 und $\text{SmC}_{2,5}$ wurden jeweils auf 800, 1200, 1400, 1750 und 2000°C erhitzt und 90 Minuten bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Die Tabelle gibt die Ergebnisse der chemischen Analyse der nach der Reaktion erhaltenen Carbidd pellets ebenso wie ihre Kristallparameter an.

4.3.2 Diskussion

a) Sm_3C

Entsprechend den Ergebnissen der Tab. 13 und unter Berücksichtigung der mit der chemischen Analyse verbundenen Fehler ist die Carburierung von 1200°C an praktisch vollständig. Die erhaltenen Carbide haben

Tab. 13 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die chemische Zusammensetzung und die Kristallparameter

Temperatur (°C)	Sm ₃ C		Sm ₂ C ₃		SmC ₂	
	Zusammensetzung	Gitter- konstante (Å)	Zusammensetzung	Gitter- konstante (Å)	Zusammensetzung	Gitter- konstante (Å)
800	-	-	SmC _{1,28} + 0,17 C	8,368	SmC _{1,27} + 1,19 C	3,770 6,337
1200	SmC _{0,39} + 0,05 C	5,095	SmC _{1,43} + 0,07 C	8,376	SmC _{1,28} + 1,18 C	3,772 6,337
1400	-	-	SmC _{1,39} + 0,09 C	8,382	-	- -
1750	SmC _{0,34} + 0 C	5,030	SmC _{1,35} + 0,09 C	8,384	SmC _{1,95} + 0,54 C	3,768 6,311
2000	SmC _{0,27} + 0,03 C	5,030	SmC _{1,37} + 0,13 C	8,375	SmC _{2,18} + 0,35 C	3,770 6,334

tatsächlich eine Zusammensetzung zwischen $\text{SmC}_{0,39}$ und $\text{SmC}_{0,27}$ mit einem schwachen Anteil an freiem Kohlenstoff. Der der Phase Sm_3C entsprechende Parameter geht von

$a = 5,095 \text{ \AA}$ bei 1200°C ($\text{SmC}_{0,39} + 0,05 \text{ C}$) auf
 $a = 5,030 \text{ \AA}$ bei 1750°C bzw. 2000°C ($\text{SmC}_{0,34}$ bzw. $\text{SmC}_{0,27} + 0,03 \text{ C}$) zurück.

Die Tab. 12 zeigt ebenso, daß bei wachsendem Kohlenstoffgehalt im Carbid (von $\text{SmC}_{0,27}$ auf $\text{SmC}_{1,14}$) der der Phase Sm_3C entsprechende Parameter von $a = 5,030 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{0,27} + 0,03 \text{ C}$) auf $a = 5,065 \text{ \AA}$ (für $\text{SmC}_{1,14} + 0,11 \text{ C}$) steigt. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtung von Lallement³⁰⁾, daß der Kristallparameter der Phase Sm_3C mit dem Kohlenstoffgehalt wächst.

b) Sm_2C_3

Ebenso wie bei Sm_3C zeigen die Ergebnisse der Tab. 13, daß die Carburierung von 800°C an vollständig ist. Das Carbid hat bei dieser Temperatur folgende Zusammensetzung: $\text{SmC}_{1,28} + 0,17 \text{ C}$ mit $a = 8,368 \text{ \AA}$. Von 1200°C an kann man die Zusammensetzung des Carbid als endgültig ansehen ($\text{SmC}_{1,43} + 0,07 \text{ C}$ bei 1200°C , $\text{SmC}_{1,37} + 0,13 \text{ C}$ bei 2000°C) wobei der Parameter ebenfalls fast konstant ist (von $8,384 \text{ \AA}$ bis $8,375 \text{ \AA}$).

Ein bei Sm_3C beobachtetes Phänomen wird auch bei Sm_2C_3 festgestellt: Bei wachsendem Kohlenstoffgehalt im betrachteten Carbid (von $\text{SmC}_{0,90} + 0,10 \text{ C}$ auf $\text{SmC}_{1,37} + 0,13 \text{ C}$) steigt die Gitterkonstante von $a = 8,363 \text{ \AA}$ auf $8,376 \text{ \AA}$ bei gleichen Reaktionsbedingungen (Tab. 12).

Die Phase $\text{SmC}_{1,37 \pm 0,06} + 0,13 \text{ C}$, deren Zusammensetzung sich am stärksten der Stöchiometrie nähert, weist ein $a = 8,735 + 0,005 \text{ \AA}$ auf.

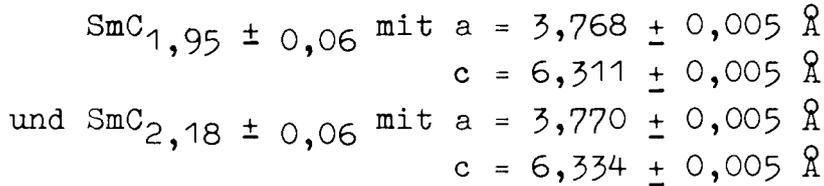
c) SmC_2

Ganz allgemein stellt man auf den Röntgendiagrammen wie auf den Metallschliffen fest, daß die dem Dicarbid entsprechende Phase, unabhängig von der Reaktionstemperatur oder der Menge an Überschußkohlenstoff, immer vorhanden ist; sie entspricht der tetragonalflächenzentrierten Struktur.

Bei einer genau bestimmten Zusammensetzung der Ausgangsmischung ($\text{Sm} + 2,5 \text{ C}$) kann man beobachten, daß bei Erhöhung der Temperatur von 800 auf 2000°C der Anteil des an Samarium gebundenen Kohlenstoffes zunimmt (von $\text{SmC}_{1,27} + 1,19 \text{ C}$ bei 800°C auf $\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ bei 2000°C). Von 800 bis 1200°C beobachtet man neben dem Dicarbid das Vorhandensein von metallischem Samarium, was darauf schließen läßt, daß die Reaktion bei niedrigen Temperaturen nicht vollständig ist.

Der Kristallparameter bleibt konstant bei $a = 3,770 \text{ \AA}$ ($a = 3,768 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,95}$ bis $a = 3,772 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,28}$), ebenso der Parameter $c = 6,334 \text{ \AA}$ ($c = 6,334 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{2,18}$ bis $c = 6,337 \text{ \AA}$ für $\text{SmC}_{1,27}$) ausgenommen für $\text{SmC}_{1,95}$ mit $c = 6,311 \text{ \AA}$. In der Tab. 12 stellt man ebenfalls fest, daß für $\text{SmC}_{2,18} + 0,35 \text{ C}$ und $\text{SmC}_{2,16} + 1,66 \text{ C}$ die Parameter konstant sind und bei $a = 3,770 \text{ \AA}$ und $c = 6,334 \text{ \AA}$ liegen. Für $\text{SmC}_{1,92} + 0,08 \text{ C}$ findet man Werte $a = 3,770 \text{ \AA}$ und $c = 6,315 \text{ \AA}$ die mit denen von $\text{SmC}_{1,95}$ vergleichbar sind, wenn man Samarium mit Überschußkohlenstoff reagieren läßt.

Man kann annehmen, daß eventuell zwei Typen von Samariumcarbid anwesend sind:



wobei diese letzte Phase der von Faircloth u.a. ²⁹⁾ angegebenen entspricht, wenn man Samariummetall mit Überschußkohlenstoff reagieren läßt.

5. Hydrolyse

5.1 Literaturübersicht

Petterson ¹⁰⁾ hat als erster festgestellt, daß die Dicarbide der Seltenen Erden hydrolysierbar sind und dabei gasförmige Kohlenwasserstoffe freisetzen. Er machte jedoch keine Angaben über die Natur und die Zusammensetzung der entstehenden Gase.

Moissan ^{8,9,60,61,62,63)} hat im Anschluß an die systematische Untersuchung der Seltenen Erden-Dicarbide ihre Hydrolyse erforscht. Er beobachtete, daß bei allen Carbiden 70% der entstehenden Gase aus Azetylen bestehen. Diese Ergebnis wird von Damiens ^{11,64)} bestätigt, der außerdem das Vorhandensein weiterer Kohlenwasserstoffe beweist.

Spedding ²⁵⁾ ist der einzige, der Angaben über die Hydrolyse der Tricarbide der Seltenen Erden machte. Er stellte fest, daß dies "Methanide" sind, denn die Hydrolysegase enthalten nur Wasserstoff und Methan. Der Autor gab aber keine Einzelheiten über den jeweiligen Anteil dieser Gase an.

Die Sesquicarbide und die Dicarbide sind dagegen "Azetylide", da ihre Hydrolyse überwiegend zu Azetylen führt. Außerdem entstehen bei den Sesquicarbiden gasförmige Kohlenwasserstoffe folgender Zusammensetzung C_3H_x ($x = 4, 6, 8$).

Hoffman ¹⁴⁾ untersuchte nur die Hydrolyse des Samariumdicarbids. Er fand, daß außer Azetylen, das den Hauptanteil der entstehenden Gase bildet (68,2 %), Wasserstoff (1,4 %), Äthan und Äthylen entstehen. In der Tab. 14 sind alle Ergebnisse über die Hydrolyse der Samariumcarbide zusammengefaßt.

Tabelle 14 Hydrolyse der Samariumcarbide in %

Hydrolyse-gase	Sm ₃ C	SmC ₃	SmC ₂			
	Spedding 25)	Spedding 25)	Moissan 60)	Damiens 64)	Spedding 25)	Hoffman 14)
Wasserstoff	vhd.*		-	5,07		1,4
Methan	vhd.		22,3	-		-
Azetylen	-	vhd.	70,1	71,12	vhd.	68,2
Äthylen	-		7,6	7,92		13,5
Äthan	-		-	12,19		16,9
Propan	-		-	1,28		-
Isopropan	-		-	0,10		-
Propen	-		-	2,32		-

* vhd.: vorhanden

Für eine genaue Beurteilung reichen diese Ergebnisse über Samariumcarbide nicht aus. Deshalb müssen Daten über andere Seltene Erden-Carbide herangezogen werden. Die meisten Untersuchungen wurden über die Carbide von Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Gadolinium und Yttrium gemacht. In der folgenden Übersicht (Tab. 15) sind chronologisch die wichtigsten Veröffentlichungen zusammengestellt.

Tab. 15 Hydrolyse der Seltenen Erden-Carbide

Autor	Datum	Referenz	Untersuchte Carbide
Petterson	1895	10)	LaC ₂
Moissan	1896	8), 9), 60), 61), 62), 63)	YC ₂ , LaC ₂ , CeC ₂ , PrC ₂ , NdC ₂
Damiens	1913 1918	64) 11)	LaC ₂ , CeC ₂ , NdC ₂
Villelume	1951	21)	LaC ₂
Spedding	1957	25)	La ₂ C ₃ , LaC ₂ , YbC ₂
Greenwood	1961	31)	La ₂ C ₃ , LaC ₂
Palenik	1961	32)	LaC ₂ , CeC ₂
Pollard	1963	66)	YC ₂ , LaC ₂ , CeC ₂ , NdC ₂ , GdC ₂
Kaminskaya	1965	65)	LaC ₂ , CeC ₂ , PrC ₂ , NdC ₂ , GdC ₂

Die meisten Autoren stimmen darüber ein, daß die Dicarbide einen Azetylen-Gehalt zwischen 50 und 72 % und einen Wasserstoffgehalt zwischen 4 und 18 % ergeben und als Rest Äthylen, Äthan und Kohlenwasserstoffe mit C₃- und C₄-Atomen bilden.

Kaminskaya ⁶⁵⁾ beobachtete eine Zunahme des Azetylengehaltes vom Lanthan zum Neodym, dann eine Abnahme bis zum Gadolinium. Diese Tendenz wurde von Pollard ⁶⁶⁾ nicht beobachtet.
 Greenwood ³¹⁾ stellte in Übereinstimmung mit Spedding ²⁵⁾ fest, daß das Sesquicarbide von Lanthan weniger Azetylen und mehr Wasserstoff entbindet als das Dicarbid (Tab. 16).

Tab. 16 Hydrolyse der Sesqui- bzw. Dicarbide von Lanthan (entstehende Gase in %)

	La ₂ C ₃		LaC ₂	
	Wasserstoff	Azetylen	Wasserstoff	Azetylen
Spedding	50	30	20	70
Greenwood	47,1	36,6	17,9	68,3

Bei allen diesen Autoren wurde die Hydrolyse entweder mit reinem Wasser (Moissan ⁶⁰⁾, Damiens ¹¹⁾, Villeneuve ²¹⁾, Spedding ²⁵⁾, Kaminskaya ⁶⁵⁾) oder mit Säuren wie 4N H₂SO₄, 4N HNO₃ (Spedding ²⁵⁾, Pollard ⁶⁶⁾) bei Einwaag von 0,1 bis 0,5 g des entsprechenden Carbids vorgenommen. Die Reaktion verlief bei Zimmertemperatur oder bei 100°C.

Für die nach 1950 durchgeführten Arbeiten wurden die während der Hydrolyse entstehenden Gase durch Gaschromatographie oder seltener durch Massenspektrometrie bestimmt. Eine quantitative Zusammensetzung der für die Hydrolyse verwendeten Carbide wurden in den meisten Fällen nicht angegeben.

5.2

Versuchsbedingungen

Ausgangsmaterial

Die Samariumcarbide wurden durch direkte Reaktion des Kohlenstoffs mit Samarium bei 2000°C (vgl. 3.1.4) hergestellt. Die Tab. 17 gibt die Zusammensetzung und die Kristallparameter der für die Hydrolyse verwendeten Carbide an.

Tab. 17 Zusammensetzung und Kristallparameter der Samariumcarbide

Carbid	Zusammensetzung			Carbidformel	Kristallparameter (Å)
	Sm (%)	C(gebunden) (%)	C(frei) (%)		
Sm ₃ C	96,2	2,1	0,2	SmC _{0,27}	a = 5,030
Sm ₂ C ₃	87,8	9,6	0,9	SmC _{1,37}	a = 8,375
SmC ₂	83,2	14,5	2,3	SmC _{2,18}	a = 3,770 c = 6,334

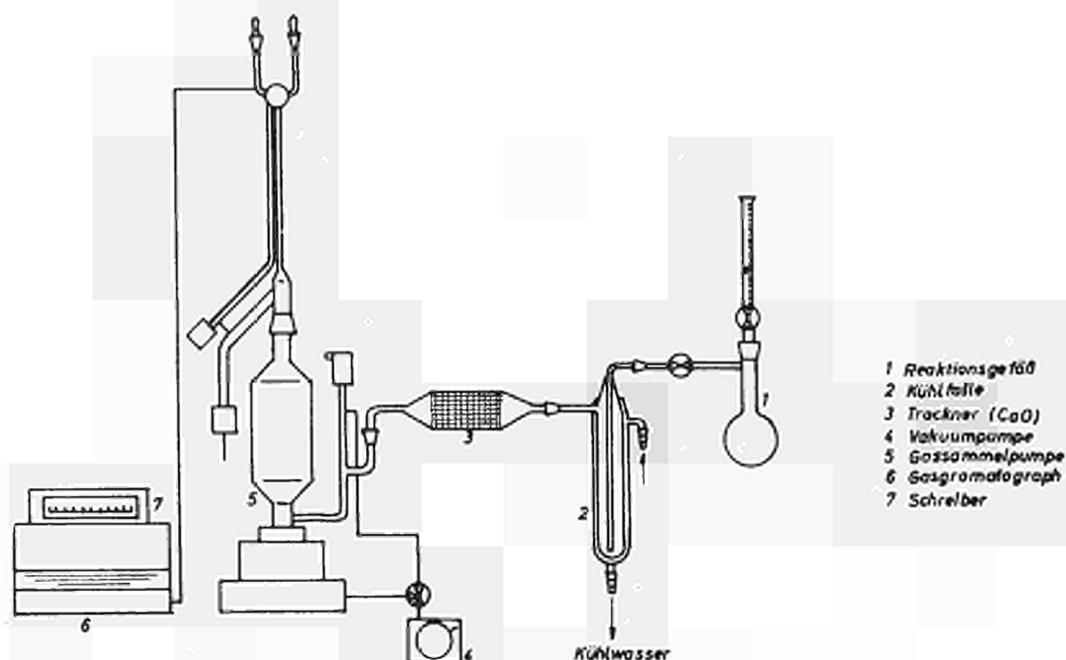
Diese Carbide wurden in einem Achatmörser gemahlen und anschließend gesiebt. Die Siebfraktion (kleiner als 120 µm) wurde für die Hydrolyse verwendet.

Zur Hydrolyse wurde 1 N Salzsäure eingesetzt.

Apparatur

Sie besteht aus einem Reaktionsgefäß mit seitlichem Hahn und Einlaufbürette wo die Hydrolyse stattfindet. Die entstehenden Gase wurden zuerst in einer Kühlfalle und einem Trockenturm mit CaO-Füllung getrocknet und danach in einer Gassammel-Pumpe (System Toepler) aufgefangen. Abb. 19 zeigt ein Schema der Anlage.

Abb. 19 Aufbauschema der Hydrolysieranlage



Die Gasanalyse erfolgte in einem Gaschromatographen Beckmann Modell GC-M mit Wärmeleitfähigkeitszelle.

Da die Trennung des gesamten Gasgemisches nicht mit einer Kolonne möglich war, wurden drei verschiedene Kolonnen benutzt:

1. Molekularsiebkolonne zur Trennung von Wasserstoff und Methan.
Kolonnenlänge: 120 cm
Innendurchmesser der Kolonne: 1/4"
Temperatur im Kolonnenraum: 105°C
2. Silikagelkolonne zur Trennung von Äthan, Azetylen, Äthylen, Propan und Propylen:
Kolonnenlänge: 120 cm
Innendurchmesser der Kolonne: 1/4"
Temperatur im Kolonnenraum: 105°C
3. Dioctylsebacinatkolonne auf Chromosieb W 42/60 zur Trennung von Butan, Buten 1, Iso-Buten, tr-2-Buten, cis-2-Buten, Äthylazetylen.
Kolonnenlänge: 360 cm
Innendurchmesser der Kolonne: 1/4"
Temperatur im Innenraum: 45°C.

Durchführung der Versuche

Eine Samariumcarbidprobe (0,1 g) wurde unter inerte Atmosphäre in einer Glove-Box gewogen und in das Reaktionsgefäß gegeben. Das Gefäß wurde mit dem seitlichen Hahn abgesperrt und an der Hydrolyseapparatur angeschlossen. Nachdem die ganze Apparatur - einschließlich dem Reaktionsgefäß - evakuiert war, erfolgte die Hydrolyse durch Zugaben von einigen Tropfen 1N HCl aus der Bürette bei Raumtemperatur. Die schnell entstehende Gasmenge aus den Samariumcarbiden (bis zu 10 cm³ Gas) wurde über die Kühlfalle und den Trockenturm in der Toeplerpumpe gesammelt.

Die Gase wurden danach in den Trägergasstrom aus Reinsthelium (Fa. Edelgas) gedrückt, in den Gaschromatographen zur Trennung geleitet und anschließend analysiert. Wurde eine andere Trennsäule in den Gaschromatographen eingebaut, so erfolgte der Hydrolysenvorgang jedesmal mit frischem Material.

Der Gaschromatograph wurde mit Reinstgasen der Firmen Fluka bzw. Edelgas geeicht.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse

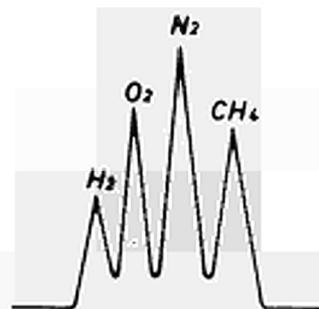
In Abb. 20 sind typische Diagramme der Gastrennung in jeder der drei Säulen dargestellt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 18 zusammengefaßt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Prozente der Gesamtgasmenge. Diese Werte sind Mittelwerte aus jeweils vier Messungen und sind mit ihren Standardabweichungen angegeben.

Mit dem zur Verfügung stehenden Gaschromatographen und den Trennsäulen ist nicht bei allen Gasen eine Trennung möglich. So mußte n-Butan, iso-Buten und 1-Buten als Summe ausgewertet werden. Bei Sm_2C_3 und SmC_2 wurden neben den aufgeführten Komponenten auch noch zusätzliche Gase nachgewiesen, die nicht zu identifizieren waren. Teilweise kann es sich dabei um höhere Kohlenwasserstoffe handeln, eventuell auch um Chlorverbindungen.

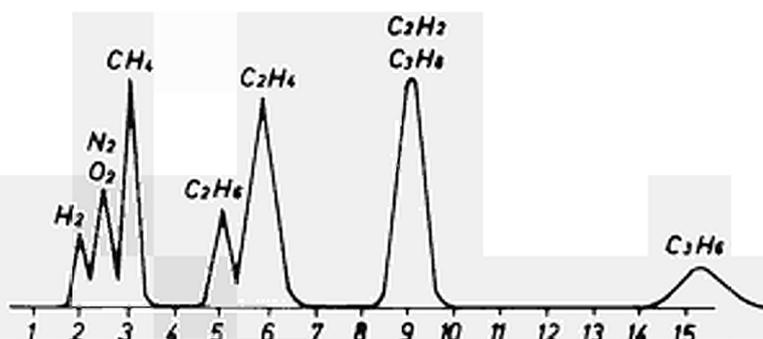
Der feste Rückstand in dem Reaktionsgefäß schien amorph zu sein, da er keine Röntgendiffraktionslinien aufwies.

Diskussion

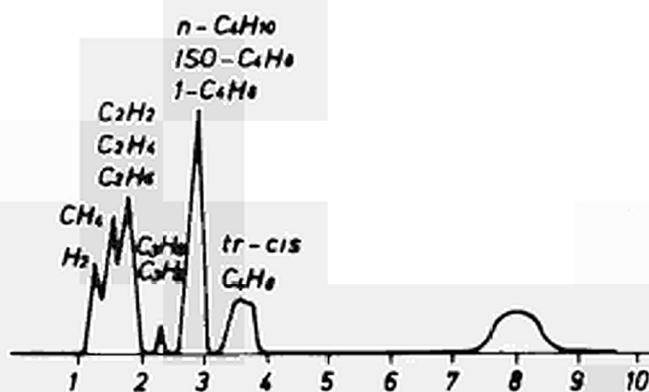
Die Hydrolyse von Sm_3C ergab nur Wasserstoff (79%) und Methan (20,5%).



a) Molekularsieb, Länge 1,2m, 1/4" ϕ
Temp. 105°C, 5min



b) Silicagel, Länge 1,2m, 1/4" ϕ
Temp. 150°C, 15min



c) Diäthylsebacinat auf Chromosorb W42/60
Länge 3,6m, 1/4" ϕ , Temp. 45°C, 9min

Abb. 20 Charakteristische Chromatogramme für verschiedene Trennsäulen.

Tab. 18 Zusammensetzung der entstehenden Gase bei der Hydrolyse der Samariumcarbide

Gas	Analysenwerte in % mit Standardabweichungen		
	SmC _{0,27}	SmC _{1,37}	SmC _{2,18}
Wasserstoff	79,5 ± 2,1	25,0 ± 4,4	10,4 ± 2,2
Methan	20,5 ± 1,2	5,2 ± 0,3	< 0,5
Äthan	-	11,3 ± 1,5	5,7 ± 0,5
Äthylen	-	6,3 ± 0,3	16,0 ± 0,5
Azetylen	-	42,0 ± 4,6	59,0 ± 3,9
Propylen	-	0,3 ± 1,7	-
Butan iso-Buten 1-Buten	-	2,2 ± 0,5	3,5 ± 0,3
cis-2-Buten	-	< 0,5	-
tr-2-Buten	-	< 0,5	-
Äthylacetylen	-	0,7	-
unbekannte Komponenten	-	7,0	5,4

Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit denen von Spedding überein. Sm_3C ist also ein "Methanid".

Sm_2C_3 und SmC_2 können als "Azetylid" betrachtet werden, obwohl ihre Hydrolyse nicht nur zur Bildung von Azetylen (jeweils 42 bzw. 59%) führte. Es wurde auch Wasserstoff (Sm_2C_3 : 25%, SmC_2 : 10,4%) gebildet, ebenso Äthylen (Sm_2C_3 : 6,3%, SmC_2 : 16%) und andere Kohlenwasserstoffe. Die von Hoffman¹⁴⁾ bei der Hydrolyse von SmC_2 gefundenen Werte waren: 68,2% für Azetylen, 1,4% für Wasserstoff und 13,5% für Äthan. Pollard⁶⁶⁾ stellte fest, daß bei der Hydrolyse von LaC_2 , CeC_2 , NdC_2 bzw. GdC_2 der Prozentsatz an freiwerdendem Azetylen konstant ist und bei etwa 58,8% liegt, der Prozentsatz von Wasserstoff bei 2,7% und der von Äthan bei 10,5%.

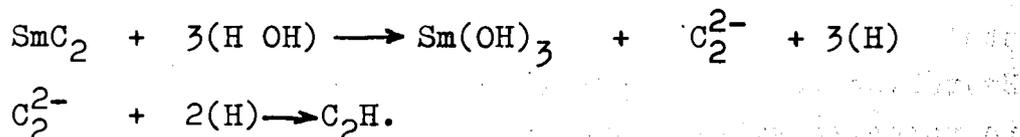
Diese Ergebnisse sind also in etwa gleichwertig, wenn man die verschiedenen Faktoren betrachtet, die die Hydrolyse beeinflussen und in den verschiedenen Arbeiten unterschiedlich sind. Solche Faktoren sind z.B.: die Temperatur, bei der die Hydrolyse stattfindet, die verwendeten Hydrolysemittel, die benutzten Gasanalysatoren, die Zusammensetzung der Carbide.

Die Tatsache, daß die Hydrolyse des Sesquicarbids zu niedrigeren Azetylen-Konzentrationen führt als das Dicarbid, aber zu höheren Wasserstoffwerten, wurde auch von Spedding²⁵⁾, Greenwood³¹⁾ und Samsonov¹³⁾ festgestellt. Der Gehalt von 36,6% Azetylen, der bei der Hydrolyse von La_2C_3 (Greenwood) gemessen wurde, steht in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit dem hier bei Sm_2C_3 gefundenen Wert von 42%.

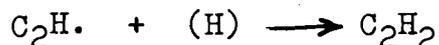
Die Hypothese vom Vorhandensein von C_2^{2-} Anionen in

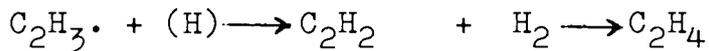
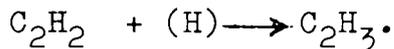
Sm_2C_3 und SmC_2 -Molekülen scheint durch die Bildung von Wasserstoff und Azetylen während der Hydrolyse bestätigt. Man kann annehmen, daß in Sm_2C_3 von sechs Valenzelektronen, die von den zwei Samariumatomen stammen, drei an eineinhalb Gruppen C_2^{2-} gebunden werden, was zu einem Überschuß von drei freien Elektronen führt, also eineinhalb pro Samariumatom. Im Falle von SmC_2 gibt es nur ein freies Elektron im Molekül. Da pro Atom die Zahl der Valenzelektronen im Leitfähigkeitsband der Menge freigesetzten Wasserstoffs²⁵⁾ direkt proportional ist, kann man erwarten, daß Sm_2C_3 mehr Wasserstoff abspaltet als SmC_2 . Diese Tatsache wird von den hier vorliegenden Ergebnissen bestätigt.

Die Hydrolysereaktion kann durch die Chemisorption der H_2O -Moleküle an der Oberfläche des Carbids erklärt werden^{31,66)}. Die H_2O -Moleküle haben ihr freies Sauerstoff-Elektronenpaar auf die Sm^{3+} -Ionen gerichtet. Das Samariumatom spaltet auf Grund seiner größeren Affinität zum Sauerstoff als zum Wasserstoff das H_2O -Molekül, von dem sich ein Proton mit einem Elektron der Außenschicht zu atomarem oder ionisiertem Wasserstoff verbindet. Dieser führt mit dem Kohlenstoff des Sm_3C -Kristalls zum $\text{CH}_2\cdot$ -Radikal oder mit der C_2^{2-} -Gruppe im Falle von Sm_2C_3 oder SmC_2 zum $\text{C}_2\text{H}\cdot$ -Radikal. Gleichzeitig bildet sich Samariumhydroxid oder Samariumoxidhydrat. Im Falle von SmC_2 kann die Reaktion wie folgt verlaufen:



Man kann danach folgende Reaktionen aufstellen (Schulze u.a.⁶⁷⁾).





Das gebildete Äthen kann mit Wasserstoffatomen reagieren, um ein Äthyl-Radikal zu bilden. Diese Reaktion, die katalysiert werden kann (Hartecck u.a.⁶⁸), führt zu Äthan.

Das Vorhandensein von Methan in den Carbiden, die die C_2^{2-} -Gruppen in ihrem Kristall aufweisen, ist überraschend. Man kann jedoch annehmen, daß im Kristall einzelne Kohlenstoffatome vorhanden sind, die zu Methyl-Radikalen reagieren (Pollard u.a.⁶⁶). Diese Radikale können später hydrieren, um Methan zu bilden, oder mit C_2H_2 bzw. $\text{C}_2\text{H}\cdot$ -Radikalen zu Kohlenwasserstoffen zu C_3 reagieren (Jungers u.a.⁶⁹).

Die Tatsache, daß man bei der Hydrolyse von Sm_2C_3 mehr Methan findet (5,2 %) als bei der von SmC_2 (0,5 %), läßt sich durch die Länge der C-C-Bindung erklären. Diese Bindung beträgt 1,32 Å in Sm_2C_3 und 1,28 Å in SmC_2 (Jensen u.a.¹⁴, Atoji u.a.⁷⁰) und sollte deshalb bei der exothermen Reaktion der Hydrolyse im Falle von Sm_2C_3 sich leichter spalten lassen.

Die C_4 -Kohlenwasserstoffe können aus zwei C_2^{2-} -Gruppen gebildet werden. Danach schließt sich eine teilweise (Leroy⁷¹) oder vollständige (Joris u.a.⁷², de Villelume⁷³) Hydrierung der gebildeten Radikale an.

7. Literaturverzeichnis
=====

1. Sheperd, Dragon - THTR - Assesment Meeting,
Brüssel (22 - 24 mai 1967)
2. Jelinek-Fink, Rausch, Schafstall, Schulten, Valette,
J. of the British Nuclear Energy Soc., 5, 3, 383 - 395
(1966)
3. Hackstein, Symposium über Reaktorchemie, KFA Jülich
(4. Okt. 1966)
4. Gough, Huddle, TID 7654, 349 - 374 (1962)
5. Huschka, Venet, Bulletin de la Société Francaise de
Céramique, 73, 51 - 63 (Dez. 1966)
6. Brandes, Schlösser, Dragon-THTR Assesment Meeting,
Brüssel (22 - 24 mai 1967)
7. Podo, Nickel, KFA-Jülich, 502 - RG - RW (1967)
8. Moissan, Compt. Rend. , 123, 148 (1896)
9. Moissan, Compt. Rend., 131, 595 (1900)
10. Petterson, Berichte, 28, 2419 (1895)
11. Damiens, Ann. Chim., 9, 10, 137 - 183 (1918)
12. Von Stackelberg, Z. Phys. Chem., 9 437 (1930)
13. Samsonov, High Temperature Compounds of Rare Earth
Metals with Non-Metals, Consultant Bureau, N.Y., 2,
101 - 142 (1965)

14. Jensen, Hoffman, 4th. Rare Earth Research Conf.,
Poenix, Ariz. (1964)
15. Achard, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 3 , 281 - 289
(Sept. 1966)
16. Vickery, Sedlacek, Ruben, J. Chem. Soc., 498 - 503
(1959)
17. Samsonov, Makarenko, Kosolapova, Zhurnal Prikladnoi
Khimii, 34, 7, 1444 - 1448 (Juli 1961)
18. Samsonov, Makarenko, Kosolapova, Russian Jour. Inorg.
Chem., 7, 5, 502 - 505 (May 1962)
19. Kosolapova, Makarenko, Ukr. Khim. Zhur., 30, 784 - 787
(1964)
20. Auer-Welsbach, Nowotny, Mh. Chem., 92, 182 - 202 (1961)
21. De Villelume, C.R. Acad. Sc. Paris, 232, 235 - 236
(1951)
22. De Villelume, Ann. Chim. Paris, 7, 265 (1952)
23. Jackson, Bedford, Barton, UCRL-7362-T (Mai 1963)
24. Chupka, Berkowitz, Giese, Inghram, J. Phys. Chem.,
62, 611 - 614 (1958)
25. Spedding, Gschneider, Daane, J. Am. Chem. Soc., 80,
4499 - 4503 (1958)
26. Atoji, J. Chem. Phys., 35, 1950 - 1956 (1961)

27. Krikorian, Wallace, Bowman, LA-DC-6819 (1964)
28. Hoenig, Nordine, Stout, J. of the Amer. Cer. Soc., 50, 8, 385-392 (Sept. 1967)
29. Faircloth, Flowers, Pummery, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 499 - 518 (1968)
30. Lallement, CEA-R 3043 (mars 1966)
31. Greenwood, Osborn, J. Am. Chem. Soc., 83, 1775 - 1782 (1961)
32. Palenik, Warf, J. Inorg. Chem., 1, 345 - 349 (1962)
33. Palenik, Warf, US. Department of Commerce, Office of Technical Series (1960)
34. Cuthbert, Faircloth, Flowers, Pummery, J. Brit. Ceram. Soc., 8, 155 - 173 (June 1967)
35. Rottmann, die Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung in Carbiden und Nitriden des Urans und einiger Übergangsmetalle, Diss. T.H. Aachen (1968)
36. Panish, J. Chem. Phys., 34, 1079 - 1080 (1961)
37. Walsh, White, Goldstein, J. of the Am. Ceram. Soc., 43, 5, 229 - 233 (May 1960)
38. Spedding, Daane, Metallurgical Review, 5, 19, 297 - 349 (1960)
39. Gschneider, Rare Earth Alloys, Van Nostrand Cy, NY, 134 - 143 (1961)

40. Daane, McKeown, Spedding, J. of. Phys. Chem., 64, 289 - 294 (1960)
41. Daane, Rundle, Smith, Spedding, Acta Cryst., 7, 352 (1954)
42. Ellinger; Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 75, 5650 (1953)
43. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. (March 1929)
44. Le Roy Eyring, Technical Progress Report, Arizona State Univ. (July 1966)
45. Eick, Baezinger, Eyring, J. Am. Chem. Soc., 78, 20, 5147 - 5149 (1956)
46. Dauben, Templeton, J. Am. Chem. Soc., 76, 5237 - 5239 (Okt. 1954)
47. Bommer, Z. anorg. Chem., 241, 273 (1939)
48. Brauer, Gradinger, Z. anorg. Chem., 276, 209 (1954)
49. Iandelli, Gazz. Chim. Ital., 77, 312 (1947)
50. Gschneider, McMasters, Nuclear Metallurgy Series, 10, 93 - 158 (1964)
51. Cromer, J. Phys. Chem., 61, 753 (1957)
52. Lallement, Fourth Conf. on Rare Earth Research (April 1964)
53. Ruben, Sedlacek, Vickery, J. Am. Chem. Soc., 498, 503 - 505 (1959)

54. Faircloth, Flowers, Pummery ,AERE-R-5480 (1967)
55. Von Stackelberg, Z. Elektrochem., 37, 542 - 545 (1931)
56. Gauhme-Mann, Bull. Soc. Chim. France, 1862 - 1867 (1956)
57. Daane, Dennison, Spedding, J. Am. Chem. Soc., 75, 2272 (1953)
58. Roy, Schafer, J. Am. Ceram. Soc., 42, 563 (1959)
59. Curtis, Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 40, 15 - 19 (1957)
60. Moissan, Compt. Rend., 122, 357 (1896)
61. Moissan, Compt. Rend., 122, 573 (1896)
62. Moissan, Bull. Soc. Chim. France, 15, 1293 (1896)
63. Moissan, Compt. Rend., 131, 924 (1900)
64. Damiens, Compt. Rend., 157, 335 (1913)
65. Kaminskaya, Kavalenko, Kosolapova,, Pustovoit, Russ. J. Inorg. Chem., 10, 1335 (1965)
66. Pollard, Nickless, Evered, J. Chromatog., 15, 211 - 222 (1964)
67. Schultze, von Wartenberg, Z. Phys. Chem., B2,1 (1929)
68. Herteck, Geib, Berich.,66, 1815 (1933)
69. Jungers, Taylor, Trans. Faraday Soc., 33, 1353 (1937)

70. Atoji, Daane, Gschneider, Rundle, Spedding, J. Am. Chem. Soc., 80, 1804 - 1808 (1958)
71. Leroy, Steacie, J. Chem. Phys., 12, 117 (1944)
72. Joris, Jungers, Bull. Soc. Chim. de Belg., 47, 135 (1938)
73. De Villelume, Compt. Rend., 231, 1497 (1950)
74. Blanco, ORNL-TM-403 (1962)
75. Bradley, Ferris, ORNL-TM-462 (1963)
76. Bradley, Ferris, Inorg. Chem., 1, 683 (1962)
77. Straumanis, Jevins, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Springer Verlag (1940)
78. Hackstein, Nickel, Venet, Das Verdampfungsverhalten von Samarium und Samariumdicarbid
EUR 4686 d
79. Schlösser, Brief an Prof. Schulten (11. März 1966)

Nach Abschluß dieser Untersuchungen möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. R. Schulten für die Anregung zu dieser Arbeit und der Firma Nukem für deren Förderung unseren Dank auszusprechen.

Ferner möchten wir uns bei Herrn Dr. Röttmann, Kernforschungsanlage Jülich, bei Herrn Dipl. Chem. T. Görgenyi, Firma Nukem, für ihre freundliche Unterstützung und bei Herrn F. Faber, Firma Nukem, für seine stets wirksame Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen bedanken.

AN UNSERE LESER

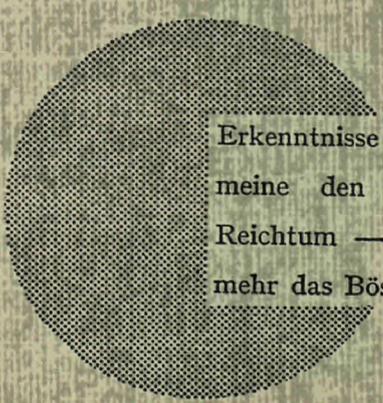
Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten wissenschaftlichen und technischen Berichte werden in der Monatszeitschrift „euro-abstracts“ angezeigt.

Abonnements (1 Jahr : DM 60,— Bfrs 820,—) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
„euro-abstracts“
D-4 Düsseldorf 1
Postfach 1102
Deutschland

oder

Amt für öffentliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften
Postfach 1003 - Luxemburg 1



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich. Bei schriftlicher Bestellung bitte die EURO-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagseite jedes Berichts stehen, deutlich angeben.

AMT FÜR ÄMTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

Postfach 1003 - Luxemburg 1
(Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
Rue de Louvain, 40-42 - B-1000 Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42 - B-1000 Brussel

DEUTSCHLAND

VERLAG BUNDESANZEIGER
Postfach 108 006 - D-5 Köln 1

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
rue Desaix, 26 - F-75 Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - I-00198 Roma

LUXEMBOURG

OFFICE DES
PUBLICATIONS OFFICIELLES DES
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
Case Postale 1003 - Luxembourg 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
en UITGEVERIJBEDRIJF
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P.O. Box 569 - London S.E.1

Kommission der
Europäischen Gemeinschaften
G.D. XIII - C.I.D.
29, rue Aldringen
L u x e m b o u r g

CDNA04697DEC