

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
Main Series, 8th Edition

Th Thorium

Ergänzungsband
Teil C1

Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff

System-Nummer 44

1978

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage
Main Series, 8th Edition

Th Thorium

Ergänzungsband
Teil C1

Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff

Mit 170 Figuren

von **Cornelius Keller**

REDAKTEUR DIESES BANDES
(EDITOR)

Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am
Main

BEARBEITER DIESES BANDES
(AUTHOR)

Cornelius Keller, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Schule
für Kerntechnik, Karlsruhe

System-Nummer 44



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1978

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

E. LELL, LINZ, ÖSTERREICH

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1976 AUSGEWERTET

LITERATURE CLOSING DATE: UP TO END OF 1976

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93367-0 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93367-0 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1978

Gesamtherstellung Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Vorwort

Von den Verbindungen des Thoriums ist Thoriumdioxid ThO_2 bei weitem die wichtigste. Seine hervorragende chemische Stabilität bis zu höchsten Temperaturen und der extrem hohe Schmelzpunkt führten zu einem weiten Anwendungsbereich, der noch ergänzt wurde durch seine Verwendung als Katalysator für verschiedene Reaktionen. Ein Zusatz von wenigen Prozenten ThO_2 zu verschiedenen Metallen (z.B. Ni, Co, W etc.) führt zu Dispersionslegierungen, deren Eigenschaften in zahlreichen Fällen die der reinen Metalle wesentlich übertreffen. Bedingt durch die inhärente Radioaktivität des Thoriums und die dadurch notwendigen Strahlenschutzmaßnahmen beim Umgang mit Thorium haben diese „klassischen“ Anwendungen in den vergangenen Jahren an Bedeutung abgenommen.

Zunehmend an Bedeutung gewinnt jedoch $^{232}\text{ThO}_2$ als Brutstoff für die Erzeugung des spaltbaren ^{233}U , speziell in den gasgekühlten Thorium Hochtemperaturreaktoren. Wenngleich derzeit (Ende der siebziger Jahre) die Entwicklung dieses interessanten Kernreakortyps, der neben der Erzeugung hoher Temperaturen bis gegen 1000°C auch einen guten Konversionsfaktor von etwa 0.9 aufweist, speziell aus wirtschaftlichen Erwägungen und wegen des noch nicht vollständig geschlossenen Kernbrennstoffkreislaufs (Probleme der Wiederaufarbeitung) etwas stagniert, so stellt dieser Reaktortyp doch ein nicht zu unterschätzendes energetisches Potential für die Zukunft dar.

Nicht zuletzt durch diese Anwendungen gefördert liegen über ThO_2 sehr ausführliche Untersuchungen vor. Daher besitzen wir über diese Verbindung sehr gute Kenntnisse und zuverlässige Daten. Die Arbeiten über ThO_2 und das Arbeiten mit ThO_2 wurden dadurch erleichtert, daß ThO_2 eine sehr beständige Verbindung ist. Über die andere Verbindung im System Th-O, das in festem Zustand metastabile Thoriummonoxid ThO , liegen nur unzureichende Daten vor.

Auch die Thoriumhydride gewinnen in jüngster Zeit stärker an Interesse, nachdem gezeigt wurde, daß Th_4H_{15} und Th_4D_{15} bei relativ hohen Temperaturen, um 8 K, supraleitend werden. Wegen des hohen Atomgewichts des Thoriums kommt allerdings eine zweite potentielle Einsatzmöglichkeit der Thoriumhydride, die Verwendung als reversibler Wasserstoffspeicher, technisch kaum in Frage.

Dieser Ergänzungsband zu „Thorium“ behandelt die Systeme Thorium-Edelgase, Thorium-Wasserstoff und Thorium-Sauerstoff sowie die ternären Hydride des Thoriums. Die Literatur ist bis Ende 1976 berücksichtigt, teilweise sind auch spätere Literaturstellen noch mit aufgenommen.

Dem Gmelin-Institut – und besonders seiner Direktorin, Frau Prof. Dr. M. Becke und dem für diesen Band verantwortlichen Redakteur, Herrn Dr. K.-C. Buschbeck – möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen. Ein spezieller Dank gebührt auch der Literaturabteilung des Kernforschungszentrums Karlsruhe und hier besonders Frl. Schneider, ohne deren tatkräftige Unterstützung bei der Literatursuche die Bearbeitung dieses Bandes nicht so reibungslos hätte geschehen können.

Preface

Thorium dioxide is the most important compound of thorium. Its high melting point and chemical stability at high temperature allow a broad range of use. The addition of a few percent of ThO_2 to metals such as Ni, Co, or W gives dispersion-hardened TD metals, which have superior mechanical properties. Thorium dioxide is used as a catalyst for various reactions. But thorium is radioactive and strict procedures are required in using thorium or its compounds. As a result the use of ThO_2 for mechanical or chemical purposes has been decreasing.

On the other hand, the nuclear significance of thorium dioxide has increased as ^{232}Th can be converted into fissile ^{233}U . The High-Temperature Gas-Cooled Reactor is particularly suitable for the conversion. The reactor operates near 1000°C and shows conversion to 90%. This type of reactor may well help satisfy the energy needs of the future, even if economic and fuel reprocessing difficulties linger today.

Because ThO_2 is so useful, its physical properties have been thoroughly investigated. Because ThO_2 is so stable, the collected data are for the most part reliable. Little is known about the other oxide ThO .

Interest in the thorium hydrides increased with the discovery that Th_4H_{15} and Th_4D_{15} are superconductive to 8 K. But the use of the hydrides for hydrogen storage does not seem likely in view of the atomic mass of thorium.

This supplement to "Thorium" treats noble gas-thorium, hydrogen-thorium, and oxygen-thorium systems. The hydrides, the two oxides, and compounds of thorium, hydrogen, and oxygen are included. The literature is evaluated through 1976 and, in some cases, more recently.

I would like to thank the director of the Gmelin Institute, Dr. M. Becke, the editor of this volume, Dr. K.-C. Buschbeck, and their co-workers who helped prepare this volume. The "Literaturabteilung" of the Kernforschungszentrum Karlsruhe and especially Miss Schneider have earned my thanks for their literature search. Without their efforts the preparation of the volume could not have gone so smoothly.

Karlsruhe, June 1978

Cornelius Keller

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page V)

	Seite
1 Verbindungen mit Edelgasen	1
1.1 Verbindungen mit Xenon	1
2 Verbindungen mit Wasserstoff	2
2.1 Phasendiagramm des Systems Thorium-Wasserstoff	2
2.2 Verbindungen im System Thorium-Wasserstoff	3
2.2.1 Thoriumdihydrid und -dideuterid ThH_2 , ThD_2	4
Darstellung	4
Kinetik der Bildung und Zersetzung	5
Stöchiometrie, H_2 -Löslichkeit in Th	6
Physikalische Eigenschaften	8
Strukturdaten	8
Dampfdruck	10
Thermodynamische Eigenschaften	12
Diffusion	12
Chemische Eigenschaften	13
2.2.2 Tetrathoriumpentadecahydrid und -deuterid Th_4H_{15} , Th_4D_{15}	14
Darstellung	14
Eigenschaften	14
Strukturdaten	14
Dampfdruck	16
Thermodynamische Daten	16
Debye-Temperatur	18
Diffusion	18
Elektrische Leitfähigkeit	19
Kernresonanz	21
Chemische Eigenschaften	22
2.8 Ternäre Hydride	24
2.3.1 Ternäre Hydride mit Elementen der dritten Hauptgruppe	25
Ternäre Hydride mit Bor	25
Ternäre Hydride mit Aluminium	26
Strukturangaben	28
Wasserstoffabgabe und -aufnahme	31
Quaternäre Hydride mit Aluminium und einem weiteren Element	33
2.3.2 Ternäre Hydride mit Elementen der vierten Hauptgruppe	34
Ternäre Hydride mit Kohlenstoff	35
2.3.3 Ternäre Hydride mit Elementen der fünften Hauptgruppe	38
2.3.4 Ternäre Hydride mit Elementen der sechsten Hauptgruppe	39
Ternäre Hydride mit Sauerstoff	39
2.3.5 Ternäre Hydride mit Elementen der dritten Nebengruppe	39
2.3.6 Ternäre Hydride mit Elementen der vierten Nebengruppe	40
Ternäre Hydride mit Titan	40
Ternäre Hydride mit Zirkonium	41
2.3.7 Ternäre Hydride mit Elementen der siebten Nebengruppe	42

	Seite
2.3.8 Ternäre Hydride mit Elementen der achten Nebengruppe	42
Ternäre Hydride mit Eisen	43
Ternäre Hydride mit Kobalt	44
Ternäre Hydride mit Nickel	46
Verbindungen mit Nickel und einem weiteren Element	47
Ternäre Hydride mit Palladium	47
3 Verbindungen mit Sauerstoff	49
3.1 Phasendiagramm des Systems Thorium-Sauerstoff	50
3.2 Thoriummonoxid ThO	51
3.2.1 Darstellung	51
3.2.2 Physikalische Eigenschaften	52
Strukturdaten	52
Thermodynamische Daten	53
Ionisierungspotential	53
Bindungsenergie	53
Bildungsenthalpie, Entropie	54
Optische Eigenschaften	58
3.3 Thoriumdioxid ThO₂	61
3.3.1 Bildung und Darstellung	61
Allgemeine Verfahren	61
Darstellung spezieller ThO ₂ -Formen	67
Herstellung von ThO ₂ -Einkristallen	67
Herstellung von ThO ₂ -Mikrokügelchen	69
Kolloidales ThO ₂	78
ThO ₂ -Aufschlammungen	87
Glasiges ThO ₂	91
Verarbeitung von ThO ₂	92
Schlickerguß	92
Heißpressen	95
Trockenpressen, Isostatisches Pressen	95
Sintern	96
3.3.2 Physikalische Eigenschaften	105
Strukturelle Eigenschaften, thermische Ausdehnung, Strahlungseffekte	105
Struktur, Gitterkonstanten	105
Dichte	107
Thermische Ausdehnung	107
Debye-Temperatur	110
Struktur des ThO ₂ -Moleküls	110
Strahlungseffekte	110
Thermodynamische Eigenschaften	114
Kondensiertes ThO ₂	114
Bildungsenthalpie, Wärmekapazität, Enthalpiefunktion, Entropie	114
Schmelzwärme	118
Verdampfungswärme	118
Gitterenergie, Oberflächenenergie	120
Grüneisen-Konstante	121
Flüssiges ThO ₂	121

Gasförmiges ThO ₂	121
Bildungsenthalpie	121
Ionisierungsenergie	122
Thermische Eigenschaften. Diffusion	125
Dampfdruck, Verdampfungsgeschwindigkeit	125
Schmelzpunkt	127
Thermische Leitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit	127
Diffusion	131
Mechanische Eigenschaften	138
Härte	138
Kerbschlagzähigkeit	139
Zugfestigkeit	140
Biegefestigkeit, Bruchfestigkeit	140
Druckfestigkeit	142
Kriechen	143
Young-Modul	145
Schermodul	149
Poisson-Verhältnis, Bulk-Modul	150
Optische Eigenschaften	152
Brechungsindex	153
Raman-Spektren	153
Optische Spektren	154
Phosphoreszenz- und Lumineszenzspektren	158
ESR-Spektren	159
Photoelektronenspektren, Röntgenspektren	160
Mößbauer-Spektren	161
Elektrische und magnetische Eigenschaften	164
Dielektrizitätskonstante	165
Thermoelektrische Eigenschaften	166
Elektrische Leitfähigkeit	166
Magnetismus	173
3.3.3 Chemisches Verhalten	175
Verhalten gegenüber Nichtmetallen und Nichtmetallverbindungen	176
Verhalten gegenüber Nichtmetallen	176
Verhalten gegenüber Nichtmetallverbindungen	176
Verhalten gegenüber Wasser	178
Verhalten gegenüber Metallen und Metallverbindungen	178
Verhalten gegenüber Alkalimetallen	179
Verhalten gegenüber Erdalkalimetallen	179
Verhalten gegenüber anderen Metallen	180
Verhalten gegenüber Metallverbindungen	183
Verhalten gegenüber Salzschnmelzen	183
Löseprozesse für ThO ₂	185
Adsorption von Metall-Ionen. Verhalten als Ionenaustauscher	187
Adsorption von Gasen	190
Argon	191
Wasserstoff	191
Sauerstoff	191
Stickstoff	193

	Seite
Kohlenstoffmonoxid	193
Kohlenstoffdioxid	194
Wasserdampf	194
Organische Verbindungen	195
3.3.4 Verwendung von ThO₂	199
Verwendung als Katalysator	200
Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese und verwandte Reaktionen	201
Katalysatoren für Hydrierung, Dehydrierung und Dehydratation	203
Katalysatoren für Alkylierung, Acylierung, Isomerisierung, Veresterung etc.	205
Katalysatoren für Polymerisation, Polykondensation und Hydrokondensation	206
ThO ₂ -Katalysatoren für Oxidationsreaktionen	206
Katalysatoren für die Abgasbehandlung	207
Katalysatoren für die Herstellung N- und S-haltiger Verbindungen	208
Katalysatoren für andere Verfahren	209
Weitere ThO ₂ -Katalysatoren	210
Verwendung in Dispersionslegierungen	214
ThO ₂ -Dispersionen in Nickel	215
ThO ₂ in Cr(Mo,W)-Dispersionslegierungen	221
ThO ₂ in Dispersionslegierungen mit anderen Metallen	227
Verwendung als Kernbrennstoff	238
Verwendung als Kathodenmaterial	240
Weitere Anwendungsmöglichkeiten	244
3.4 Thoriumhydroxid	249
3.5 Thoriumperoxid	253

Table of Contents
(Inhaltsverzeichnis s.S. I)

	Page
1 Compounds with Noble Gases	1
1.1 Compounds with Xenon :	1
2 Compounds with Hydrogen	2
2.1 Phase Diagram of the Thorium-Hydrogen System	2
2.2 Compounds in the Thorium-Hydrogen System	3
2.2.1 Thorium Dihydride and Dideuteride ThH_2 , ThD_2	4
Preparation	4
Kinetics of Formation and Decomposition	5
Stoichiometry, Solubility of H_2 in Th	6
Physical Properties	8
Structural Data	8
Vapor Pressure	10
Thermodynamic Properties	12
Diffusion	12
Chemical Properties	13
2.2.2 Tetrathorium Pentadecahydride and Pentadecadeuteride Th_4H_{15} , Th_4D_{15}	14
Preparation	14
Properties	14
Structural Data	14
Vapor Pressure	16
Thermodynamic Data	16
Debye Temperature	18
Diffusion	18
Electrical Conductivity	19
Nuclear Magnetic Resonance	21
Chemical Reactions	22
2.3 Ternary Hydrides	24
2.3.1 Ternary Hydrides with Main Group III Elements	25
Ternary Hydrides with Boron	25
Ternary Hydrides with Aluminium	26
Structural Data	28
Adsorption and Desorption of Hydrogen	31
Quaternary Hydrides with Aluminium and Another Element	33
2.3.2 Ternary Hydrides with Main Group IV Elements	34
Ternary Hydrides with Carbon	35
2.3.3 Ternary Hydrides with Main Group V Elements	38
2.3.4 Ternary Hydrides with Main Group VI Elements	39
Ternary Hydrides with Oxygen	39
2.3.5 Ternary Hydrides with Group III Transition Elements	39
2.3.6 Ternary Hydrides with Group IV Transition Elements	40
Ternary Hydrides with Titanium	40
Ternary Hydrides with Zirconium	41
2.3.7 Ternary Hydrides with Group VII Transition Elements	42

	Page
2.3.8 Ternary Hydrides with Group VIII Transition Elements	42
Ternary Hydrides with Iron	43
Ternary Hydrides with Cobalt	44
Ternary Hydrides with Nickel	46
Compounds with Nickel and Another Element	47
Ternary Hydrides with Palladium	47
3 Compounds with Oxygen	49
3.1 Phase Diagram of the Thorium-Oxygen System	50
3.2 Thorium Monoxide ThO	51
3.2.1 Preparation	51
3.2.2 Physical Properties	52
Structural Data	52
Thermodynamic Data	53
Ionization Potential	53
Bond Energy	53
Enthalpy of Formation, Entropy	54
Optical Properties	58
3.3 Thorium Dioxide ThO₂	61
3.3.1 Formation. Preparation	61
General Procedures	61
Preparation of Special Forms of ThO ₂	67
Preparation of ThO ₂ Single Crystals	67
Preparation of ThO ₂ Microspheres	69
Colloidal ThO ₂	78
ThO ₂ Suspensions	87
Glassy ThO ₂	91
Processing of ThO ₂	92
Slip Casting	92
Hot Pressing	95
Compact Pressing. Isostatic Pressing	95
Sintering	96
3.3.2 Physical Properties	105
Structural Properties. Thermal Expansion. Radiation Effects	105
Structure. Lattice Constants	105
Density	107
Thermal Expansion	107
Debye Temperature	110
Structure of the ThO ₂ Molecule	110
Radiation Effects	110
Thermodynamic Properties	114
Condensed ThO ₂	114
Enthalpy of Formation. Heat Capacity. Enthalpy Function. Entropy	114
Heat of Fusion	118
Heat of Vaporization	118
Lattice Energy. Surface Energy	120
Grüneisen Constant	121
Liquid ThO ₂	121

	Page
Gaseous ThO_2	121
Enthalpy of Formation	121
Ionization Energy	122
Thermal Properties. Diffusion	125
Vapor Pressure. Rate of Vaporization	125
Melting Point	127
Thermal Conductivity. Thermal Diffusivity	127
Diffusion	131
Mechanical Properties	138
Hardness	138
Notch Impact Strength	139
Tensile Strength	140
Bending Strength. Breaking Strength	140
Compressive Strength	142
Creeping	143
Young Modulus	145
Shear Modulus	149
Poisson Ratio. Bulk Modulus	150
Optical Properties	152
Refractive Index	153
Raman Spectra	153
Optical Spectra	154
Phosphorescence and Luminescence Spectra	158
ESR Spectra	159
Photoelectron and X-ray Spectra	160
Mössbauer Spectra	161
Electrical and Magnetic Properties	164
Dielectric Constant	165
Thermoelectric Properties	166
Electrical Conductivity	166
Magnetism	173
3.3.3 Chemical Reactions	175
Reactions with Nonmetals and Nonmetal Compounds	176
Reactions with Nonmetals	176
Reactions with Nonmetal Compounds	176
Reactions with Water	178
Reactions with Metals and Metal Compounds	178
Reactions with Alkali Metals	179
Reactions with Alkaline Earth Metals	179
Reactions with Other Metals	180
Reactions with Metal Compounds	183
Reactions with Fused Salts	183
Dissolving Processes for ThO_2	185
Adsorption of Metal Ions. Ion Exchange Properties	187
Adsorption of Gases	190
Argon	191
Hydrogen	191
Oxygen	191
Nitrogen	193

	Page
Carbon Monoxide	193
Carbon Dioxide	194
Steam	194
Organic Compounds	195
3.3.4 Use of ThO₂	199
Use as Catalyst	200
Catalysts for the Fischer-Tropsch Process and Related Reactions	201
Catalysts for Hydrogenation, Dehydrogenation, and Dehydration	203
Catalysts for Alkylation, Acylation, Isomerization, Esterification, etc.	205
Catalysts for Polymerization, Polycondensation, and Hydrocondensation	206
ThO ₂ Catalysts for Oxidation Reactions	206
Catalysts for Treatment of Exhausts	207
Catalysts for the Preparation of N and S Compounds	208
Catalysts for Other Processes	209
Other ThO ₂ Catalysts	210
Use in Dispersion Alloys	214
ThO ₂ Dispersions in Ni	215
ThO ₂ in Cr(Mo, W) Dispersion Alloys	221
ThO ₂ in Dispersion Alloys with Other Metals	227
Use as Nuclear Fuel	238
Use as Cathode Material	240
Further Applications	244
3.4 Thorium Hydroxide	249
3.5 Thorium Peroxide	253

Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff

Cornelius Keller

Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe
Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

1 Verbindungen mit Edelgasen

Verbindungen des Thoriums mit Edelgasen sind nur für Xenon bekannt, ein Perxenat der Zusammensetzung $K_4Th(XeO_6)_2 \cdot 4H_2O$ wurde durch Fällung aus wäßriger Lösung isoliert.

Compounds with Noble Gases

Xenon is the only noble gas to form compounds with thorium. A perxenate $K_4Th(XeO_6)_2 \cdot 4H_2O$ has been precipitated from aqueous solution.

1.1 Verbindungen mit Xenon

Durch Zusatz einer Lösung von 220 mg K_4XeO_6 in 10 ml 0.5 M K_2CO_3 -Lösung zu 66 mg Th^{4+} in 18 ml 1 M K_2CO_3 -Lösung wurde ein gelatinöser amorpher Niederschlag ausgefällt, dem nach analytischen Daten die Zusammensetzung $K_4Th(XeO_6)_2 \cdot 4H_2O$ zukommt (Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Xe: ca. 60%) [1].

Die Verbindung gibt bei ca. 85 und 110 °C in Stufen Wasser ab und zersetzt sich erst bei ca. 200 °C. Die Löslichkeit der Verbindung in 0.1 M K_2CO_3 liegt unter 10^{-5} mol/l.

Im IR-Spektrum von $K_4Th(XeO_6)_2 \cdot 4H_2O$ finden sich Absorptionsbanden bei 600 bis 800 cm^{-1} (charakteristisch für die XeO_6^{2-} -Gruppe), bei 1650 und 3400 cm^{-1} (charakteristisch für Wasser) sowie bei 500 cm^{-1} . Das IR-Spektrum zeigt, daß das ausgefällte Produkt höchstens Spuren Mengen Carbonat enthält.

Versuche zur Darstellung einer entsprechenden Na^+ -Verbindung schlugen fehl, da diese löslich ist. Dagegen ließ sich eine Na/K-Verbindung isolieren, wenn Na-Perxenatlösung zu einer Th^{4+} -Lösung in K_2CO_3 -Lösung gegeben wurde [1].

Literatur zu 1.1:

[1] Y.K. Gusev, M.P. Mefodeva, I.S. Kirin (Soviet Radiochem. **15** [1973] 811/3).

2 Verbindungen mit Wasserstoff

Im System Wasserstoff-Thorium wurden die beiden Verbindungen ThH_2 und Th_4H_{15} ($\approx \text{ThH}_{3.75}$) sowie die entsprechenden Deuteriumverbindungen ThD_2 und Th_4D_{15} nachgewiesen. Sie sind durch direkte Synthese aus den Elementen zugänglich.

Außer einem vorläufigen Phasendiagramm für das System Thorium-Wasserstoff liegen für die einzelnen Verbindungen ausführliche Angaben zur Kristallstruktur und detaillierte Untersuchungen zu einigen physikalischen Eigenschaften vor, speziell über Supraleitfähigkeit, kernmagnetische Resonanz und zur Thermodynamik.

Weiterhin existiert eine Reihe ternärer und polynärer Hydride wie $\text{ThZr}_2\text{H}_{7+x}$, $\text{Th}_8\text{Al}_4\text{H}_8$, ThCoH_4 , $\text{Th}_2\text{Fe}_7\text{H}_5$ oder Th_2CH_2 , von denen einige als potentielle Wasserstoffspeicher angesehen werden. Auch ein Tetrahydroborat $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ ist bekannt.

Compounds with Hydrogen

The preliminary phase diagram for the system thorium-hydrogen shows only two compounds, ThH_2 and Th_4H_{15} . The two deuterium compounds are analogous. Each substance can be made from the elements by direct synthesis.

Crystal structure, thermodynamic properties, and physical properties, especially superconductivity and nuclear magnetic resonance, have been carefully investigated for the compounds.

In addition there exist ternary and polynary hydrides such as $\text{ThZr}_2\text{H}_{7+x}$, $\text{Th}_8\text{Al}_4\text{H}_8$, ThCoH_4 , $\text{Th}_2\text{Fe}_7\text{H}_5$, or Th_2CH_2 . Some ternary hydrides may be used for hydrogen storage. There is also a tetrahydroborate $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$.

2.1 Phasendiagramm des Systems Thorium-Wasserstoff

Ein Phasendiagramm des Systems Thorium-Wasserstoff, das auf den Angaben in [1 bis 3] beruht, wurde in [4] erstmals veröffentlicht (Fig. 2-1). Dabei wurden besonders die in [5] angegebenen Phasengrenzen berücksichtigt, da sie mit besonders reinen Substanzen ermittelt wurden.

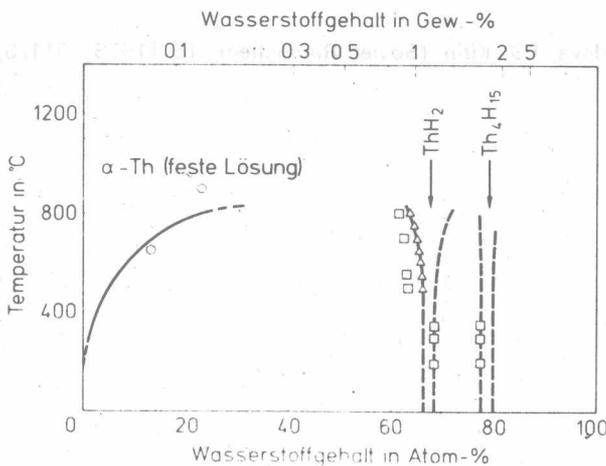


Fig. 2-1

Partielles Phasendiagramm des Systems Thorium-Wasserstoff [4]. Δ nach [1], \circ nach [2], \square nach [3].

Aus dem Phasendiagramm ist abzuleiten, daß

- die Löslichkeit von Wasserstoff in α -Thorium oberhalb 200 °C mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt,
- das Dihydrid ThH_2 eine geringe Phasenbreite aufweist, die oberhalb 400 °C ansteigt, und daß
- auch für Th_4H_{15} eine Phasenbreite angenommen wird.

Folgende Phasen wurden im System Thorium-Wasserstoff röntgenographisch identifiziert [26]:

Zusammensetzung	Phasen (und relative Intensität der Beugungsreflexe auf den Pulverdiagrammen)
$\text{ThH}_{0.92}$	Th (mittelstark) + tetragonales ThH_2 (mittelstark)
$\text{ThH}_{1.24}$	Th (schwach) + tetragonales ThH_2 (mittelstark)
$\text{ThH}_{1.50}$	Th (schwach) + tetragonales ThH_2 (stark)
$\text{ThH}_{1.78}$	tetragonales ThH_2
$\text{ThH}_{1.98}$	tetragonales ThH_2
$\text{ThH}_{2.11}$	tetragonales ThH_2 (stark) + kubisches Th_4H_{15} (sehr schwach)
$\text{ThH}_{2.49}$	tetragonales ThH_2 (mittelstark) + kubisches Th_4H_{15} (mittelstark)
$\text{ThH}_{2.56}$	tetragonales ThH_2 (mittelstark) + kubisches Th_4H_{15} (mittelstark)
$\text{ThH}_{2.96}$	tetragonales ThH_2 (schwach) + kubisches Th_4H_{15} (stark)
$\text{ThH}_{3.12}$	tetragonales ThH_2 (schwach) + kubisches Th_4H_{15} (stark)
$\text{ThH}_{3.53}$	kubisches Th_4H_{15}
$\text{ThH}_{3.62}$	kubisches Th_4H_{15}

Im Phasendiagramm ist nicht berücksichtigt, daß für ThH_2 im Temperaturbereich zwischen 700 und 880 °C eine allotrope Modifikationsänderung möglich ist [6]:

Da im System Thorium-Wasserstoff keine besonderen Isotopeneffekte zu erwarten sind, dürften die Phasendiagramme der Systeme Thorium-Deuterium (Th-D) und Thorium-Tritium (Th-T) von dem des Systems Th-H sich nicht sehr, falls überhaupt, unterscheiden.

2.2 Verbindungen im System Thorium-Wasserstoff

Im binären System Thorium-Wasserstoff existieren die beiden Hydride ThH_2 und Th_4H_{15} sowie die formelgleichen Deuteriumverbindungen.

Daneben existieren noch Angaben über eine etwas dubiose Verbindung der Zusammensetzung $\text{ThO}(X)\text{H}$ (X ist vermutlich OH), die beim Auflösen von Thoriummetall in Salzsäure als schwarzer Rückstand zurückbleibt [7, 8] und die früher als niederes Thoriumoxid (ThO (?)) angesehen wurde [9]. Eine in einigen Arbeiten postulierte Verbindung ThH_4 [12, 15, 28] dürfte nach neueren Untersuchungen nicht existieren.

Compounds of Thorium and Hydrogen

There are two hydrides, ThH_2 and Th_4H_{15} , in the binary system thorium-hydrogen. The deuterium system is analogous. A reported ThH_4 [12, 15, 28] is not consistent with the preliminary phase diagram.

Literatur zu 2.1 und 2.2 s.S. 22/4

*Compounds
in the
Thorium-
Hydrogen
System*

2.2.1 Thoriumdihydrid und -dideuterid

2.2.1.1 Darstellung

Reines Thoriumdihydrid ThH₂ wird üblicherweise durch Umsetzung von möglichst reinem Thoriummetall – eventuell mit CCl₄ gereinigt [12] – mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen dargestellt [1, 10 bis 18, 75 bis 78]. Im allgemeinen werden dabei Temperaturen um 200 bis 300 °C angewandt, wobei es allerdings zweckmäßig ist, etwas höhere Temperaturen zu benutzen, wenn man von massivem Th-Metall und nicht von Th-Pulver ausgeht [10]. Der Einsatz von massivem Metall führt im allgemeinen zu einem reineren Produkt, da das pulverförmige Th-Metall normalerweise nur mit geringerer Reinheit zu erhalten ist. Es zeigt sich auch, daß die Hydrierung um so einfacher ist, je reiner das Ausgangsmaterial ist [14].

Thoriumdihydrid läßt sich auch durch Einwirkung von Wasserstoff auf Th-haltige Metallschmelzen gewinnen, wobei zumeist Mg-Schmelzen eingesetzt werden [19 bis 21]. Dabei ist z.T. eine weitgehende Th-Ausscheidung als Hydrid möglich. Der molare Anteil N von Thorium in der Restschmelze nach Ausfällung von ThH₂ mit Wasserstoff (p=1 atm) aus einer 35 bis 42 Gew.% Th enthaltenden Th/Mg-Legierung ist für $938\text{ K} \leq T \leq 1083\text{ K}$ über die Beziehung $\lg N = -(4609 \pm 209)/T + (2.824 \pm 0.208)$ zu ermitteln [19]. Bei Temperaturen zwischen 450 und 550 °C sind die ThH₂-Ausscheidungen sehr feinteilig mit einem Durchmesser von ca. 25 Å [21]. Bei geringer Probendicke der Metallschmelze ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Oberflächenreaktion, den Durchtritt der Wasserstoffatome durch die Magnesiumoberfläche, bestimmt. Dabei läßt sich aus der Kinetik der Hydrierung, für die eine Aktivierungsenergie von 45 kcal/mol(H₂) ermittelt wurde, ableiten, daß eine Anreicherung von interstitiell gelöstem Wasserstoff an der Oberfläche erfolgt [21].

In [22] wird über die Ausfällung verschiedener Metallhydride (Y, Ca, Ce, La, Th etc.) aus Mg-Zn (55 Gew.%)-, Mg-Al (30 Gew.%)- und Zinkschmelzen berichtet. Für p(H₂)=1 atm wurden folgende Restlöslichkeiten von Thorium in den Metallschmelzen ermittelt:

Schmelze	Löslichkeit									
	500 °C		650 °C		700 °C		800 °C		900 °C	
	At-%	Gew.-%	At-%	Gew.-%	At-%	Gew.-%	At-%	Gew.-%	At-%	Gew.-%
Magnesium			0.67	6.01	1.20	10.4	3.32	24.7	7.70	44.3
Mg-55 Gew.-% Zn	1.10	6.3	3.32	17.7	4.15	21.3	6.28	29.5		
Mg-30 Gew.-% Al	0.0025	0.023	0.013	0.12	0.071	0.19	0.044	0.41		

Man erkennt aus diesen Werten deutlich, daß der Zusatz von Zink zur Mg-Schmelze die Restlöslichkeit erhöht.

Über die Umsetzung von CaH₂ bzw. LiH mit ThO₂, die wahrscheinlich nicht, oder nur in sehr geringer Ausbeute, zur Bildung von Thoriumhydrid führt, siehe [6, 23, 24].

Literatur zu 2.1 und 2.2 s.S. 22/4