

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

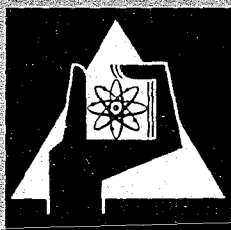
Februar 1967

KFK 521

Institut für Radiochemie

Quasibinäre Phasendiagramme der Systeme Thuliumoxid-Actinidenoxid
(ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2) unterhalb 1700°C

L. Leitner



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



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1967

KFK 521

Institut für Radiochemie

QUASIBINÄRE PHASENDIAGRAMME DER SYSTEME THULIUMOXID-ACTINIDENOXID
(ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2) UNTERHALB 1700°C

Lutz Leitner

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
2.1. Das System Thoriumoxid-Thuliumoxid	5
2.1.1. Einführung	5
2.1.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung	6
2.1.3. Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	10
2.1.4. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ mit denen anderer $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ Systeme	11
2.1.5. Versuche zur Umkehrung der Phasengleichgewichte	14
2.1.6. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete im System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	16
2.1.7. Bestimmung von linearen Ausdehnungskoeffizienten	18
2.1.8. Bestimmung der integralen Lösungswärme fester Lösungen im System $\text{ThO}_2\text{-MeO}_{1,5}$	21
2.2. Das System Uranoxid-Thulium-(Ytterbium-)oxid	25
2.2.1. Einführung	25
2.2.2. Das System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	28
2.2.2.1. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	28
2.2.2.2. Konstitution und Eigenschaften der festen Lösungen im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	32
2.2.2.3. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen des Systems $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ mit denen anderer $\text{UO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ Systeme	33
2.2.3. Das System $(\text{U}_x\text{,Tm}_{1-x})\text{O}_{2,00}$	36
2.2.4. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-MeO}_{1,5}$ (Me = Tm, Yb)	39
2.2.4.1. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$	39

	Seite
2.2.4.1.1. Temperaturabhängigkeit der Fluoritphase und rhomboedrischen (pseudo-kubischen) Phase	39
2.2.4.1.2. Die rhomboedrische Phase	42
2.2.4.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $UO_{2+x}-TmO_{1,5}$ für 1 atm. O_2	44
2.2.4.1.4. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete	45
2.2.4.1.5. Bestimmung der mittleren Wertigkeit \bar{W} des Urans	47
2.2.4.2. Das System $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$	50
2.2.4.2.1. Temperaturabhängigkeit der Fluoritphase und Gitterkonstanten der Oxidphasen	50
2.2.4.2.2. Das Phasendiagramm des Systems $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ bei 1 atm. O_2	53
2.2.4.3. Vergleich der Ergebnisse der Phasenbreiten mit denjenigen anderer $UO_{2+x}-SEO_{1,5}$ -Systeme	54
2.5. Das System Neptuniumoxid - Thuliumoxid	59
2.5.1. Einführung	59
2.5.2. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung und Phasendiagramm	60
2.5.3. Eigenschaften der Oxidphasen	63
2.5.4. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen mit denen anderer $NpO_2-SEO_{1,5}$ Systeme	65
2.6. Das System Plutoniumoxid - Thuliumoxid	67
2.6.1. Einführung	67
2.6.2. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung	67
2.6.3. Das Phasendiagramm des Systems $PuO_2-TmO_{1,5}$	73
2.7. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im System $TmO_{1,5}-XO_2$ (X = Th, U, Np und Pu)	74
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	77
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	77

	Seite
3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen	78
3.2. Röntgenografische Untersuchungsmethoden	78
3.3. Chemische Analyse	79
3.4. Thermogravimetrische Analysen	79
3.5. IR-Spektren	79
3.6. Ausgangssubstanzen	79
4. ZUSAMMENFASSUNG	81
5. LITERATUR	83

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen gilt allgemein als Kennzeichen für eine kristallchemische Verwandtschaft zwischen zwei verschiedenen chemischen Verbindungen. Dabei kann der Grad dieser Verwandtschaft und damit auch das Ausmaß der Mischkristallbildung in weiten Grenzen variieren. Es sind Beispiele aller Abstufungen bekannt, vom Grenzfall minimaler, kaum noch nachweisbarer gegenseitiger Löslichkeit der Partner im festen Zustand über Zweistoffsysteme mit mehr oder weniger ausgedehnten Mischungslücken bis zum anderen Grenzfall kontinuierlicher Reihen von Mischkristallen.

Als Voraussetzung für die Mischkristallbildung zweier Verbindungen war man lange Zeit der Ansicht, daß beide Substanzen

- 1) im Formeltyp,
- 2) im Gittertyp und
- 3) im Ionenradius ($\pm 15\%$)

übereinstimmen müssen. Zahlreiche in jüngerer Zeit beobachtete andersartige Fälle von heterotyper Mischkristallbildung (Formeltyp und Gittertyp sind nicht gleich) haben uns, wie Brauer und Grädinger berichten (1), jedoch gelehrt, diese Voraussetzungen nicht mehr als unabdingbar anzusehen. So konnte von verschiedener Seite gezeigt werden, daß insbesondere polar gebaute Verbindungen vom Gittertyp des Fluorits, CaF_2 , auch solche strukturell verwandte Substanzen homogen in das Wirtsgitter einzubauen vermögen, deren chemische Zusammensetzung nicht dem Formeltyp AB_2 , sondern z.B. AB , A_2B_3 , AB_3 oder AB_4 entspricht. Diese anomale Mischkristallbildung ist nicht nur bei den im CaF_2 -Gitter kristallisierenden Halogeniden (2-4), sondern auch bei den Dioxiden (1,5-9) beobachtet worden. Von den Dioxiden mit Fluoritstruktur eignen sich CeO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 und AmO_2 infolge ihrer thermischen Stabilität besonders gut als Wirtsgitter. In den oben aufgezeigten Fällen müssen sich die Abweichungen der atomaren Zusammensetzung der Partner in einem Gitterfehlbau der gebildeten Mischphasen auswirken. Es hat sich hinsichtlich der Art dieses Fehlbaus gezeigt, daß bei den bisher untersuchten polaren Verbindungen vom Fluorittyp stets das Kationenpunktgitter unverändert, regelmäßig besetzt erscheint, während das Anionenteilgitter je nach dem gegebenen Falle entweder lückenhaft besetzt,

d.h. Leerstellen aufweist oder um zusätzliche Punktlagen auf Zwischen-
gitterplätzen (Oktaederlücken) erweitert ist. Dabei wurden ausgedehnte
Phasenbreiten festgestellt, wie sie sonst nur in der Legierungsschemie
bekannt sind.

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen an Oxidsystemen wurden
Dioxide als Vertreter des Fluorittyps meistens mit Sesquioxiden der
Seltene Erdmetalle (SE-Oxide) und verwandter Elemente kombiniert.

Die dreiwertigen SE-Oxide kristallisieren in drei polymorphen Modifi-
kationen: A (hexagonal), B (monoklin) und C (kubisch). Jedes Oxid hat
nach Roth und Schneider (10) nur eine stabile Modifikation. Der A-Typ
tritt bei den Oxiden mit großem Ionenradius (La, Ce, Pr, Nd) auf. Den B-
Typ der Sesquioxide findet man beim Sm, Eu, Gd, Tb und den C-Typ stellt
man bei den SE-Oxiden fest, die kleinere Ionenradien haben (Tb, Dy, Ho,
Er, Tm, Yb, Lu und den nicht zu den Seltene Erden zählenden Y, Tl, In und
Sc). Nach Roth (10) und Eyring (11) ist die C-Typ Modifikation von
 Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 metastabil, die sich bei
den zuerst genannten Oxiden unter 600°C und bei den letzteren unter-
halb 1000°C bildet. Im Temperaturbereich oberhalb 2000°C findet man
die angegebenen Formen A, B und C nicht mehr. Foex (12) beobachtete
bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt der SE-Oxide zwei neue, noch
nicht näher untersuchte, als α und β bezeichnete Gebiete, die bei der
thermischen Analyse Anomalien gegenüber den bisher bekannten Kristalli-
sationsformen zeigen.

In heterotypen Mischsystemen kann im allgemeinen ein kontinuierlicher
Übergang einer Komponente über die Mischkristallreihe in die andere
Komponente wegen der Unterschiedlichkeit der beiden Kristallgitter nicht
erwartet werden. Für den besonderen Fall, daß ein Dioxid mit Fluorit-
gitter und ein Sesquioxid, das im C-Typ (Mn_2O_3 -Struktur) kristallisiert,
besteht eine so große Gitterverwandtschaft, daß ein kontinuierlicher
Übergang denkbar ist (1,6). Der C-Oxidtyp läßt sich bekanntlich (13) als
Fluorittyp mit geringfügiger Verschiebung der Punktlagen und verdoppelter
Gitterkonstante auffassen, bei dem 25 % der Sauerstoffplätze unbesetzt
bleiben, wie sich gut aus der Schreibweise $\text{MeO}_{1,5}$ des Sesquioxids er-
kennen läßt. Der Übergang vom Sesquioxid zum Dioxid besteht dann lediglich
darin, daß die dreiwertigen Kationen allmählich durch 4-wertige Kationen
substituiert und die Sauerstoffleerstellen aufgefüllt werden. In ihrer aus-

föhrlichen Darstellung zeigen Brauer und Gradinger (1) weiterhin, daß zwischen dem Fluoritgitter und dem hexagonalen A-Typ der SE-Oxide im Gegensatz zum C-Typ wesentlich stärkere gittergeometrische Unterschiede festzustellen sind, so daß ein Auftreten einer lückenlosen Mischkristallreihe kaum erwartet werden kann. Ähnliches gilt auch für die Mischoxidsysteme von Dioxiden des Fluorittyps mit den Sesquioxiden, die im B-Typ (monoklin) kristallisieren, da eine kristallchemische Verwandtschaft zwischen beiden Gittern nicht vorhanden ist.

Obige Überlegungen konnten seinerzeit Brauer und Gradinger (1,6) auch bestätigen. Sie beobachteten bei der Untersuchung der Systeme $\text{CeO}_2\text{-SmO}_{1,5}$, $\text{CeO}_2\text{-GdO}_{1,5}$, $\text{CeO}_2\text{-DyO}_{1,5}$ und $\text{CeO}_2\text{-YbO}_{1,5}$ einen kontinuierlichen Übergang vom Fluorit- zum C-Sesquioxidtyp. Für Sm_2O_3 und Gd_2O_3 findet bei der Reaktionstemperatur von 1400°C eine Stabilisierung des C-Typ-Gitters durch das Dioxid statt. Die Autoren haben für ähnliche Mischoxidsysteme, bei denen die Differenz der entsprechenden Gitterabstände der Oxidkomponenten ($a_{\text{(Fluorit)}} - a/2_{\text{(C-Typ)}}$) weniger als 2,25 % beträgt, ebenfalls vollständige Mischkristallbildung vorausgesagt. 1964 konnte jedoch von Bevan et al. (14) gezeigt werden, daß alle oben beschriebenen Systeme keine kontinuierliche Mischkristallbildung aufweisen, sondern eine kleine Mischungslücke besitzen. Damit wurde nachgewiesen, daß bei Mischoxidsystemen von Dioxiden des Fluorittyps mit Sesquioxiden, die im C-Typ kristallisieren, doch kein kontinuierlicher Übergang von einer Komponente zur anderen möglich ist, obwohl eine enge kristallchemische Verwandtschaft beider Gittertypen vorhanden ist.

In letzter Zeit wurden auch Fluoritmischkristalle in Mischoxidsystemen festgestellt, bei dem das Wirtsgitter nicht mehr Fluoritstruktur besitzt und nicht dem Formeltyp AB_2 entspricht. Es wurden Systeme mit den Komponenten der allgemeinen Formel AB_{2+x} und CB_{2-x} ($x \leq 1$) untersucht. Hierfür wurde nur gefordert (15), daß bei beliebiger Struktur der Komponenten innerhalb des Gesamtsystems einmal 4 Kationen, wenn auch in statistischer Verteilung, so auftreten, daß ihnen 8 vollbesetzte Anionenplätze gegenüber stehen. Außerdem sollte das mittlere Radienverhältnis von Kationen zu Anionen größer als 0,732 sein. Diesen Bedingungen genügen die Systeme mit dem orthorhombisch kristallisierenden U_3O_8 und Sesquioxiden ($\text{MeO}_{1,5}$) als Komponenten (15-24). Hund und Peetz (15) zeigten, daß weder gleicher Formeltyp noch gleicher Gittertyp für die Mischkristallbildung von Bedeutung sind, sondern daß

gleiche räumliche Ausdehnung, ähnliche Polarisierbarkeit und gleiche Koordinationszahl von Wichtigkeit sind. In diesen Fluoritmischkristallen findet man, wie in den Systemen mit einem Wirtsgitter des Formeltyps AB_2 , ein vollständig besetztes Kationengitter. Die Anionenlücken der Komponente $MeO_{1,5}$ werden mit steigendem Einbau von $UO_{2,67}$ aufgefüllt und nach Auffüllung der achtzähligen Anionenpunktlagen des Fluoritgitters wird überschüssiger Sauerstoff auf die Oktaederlücken statistisch verteilt (16).

Fluoritmischkristalle in Oxidsystemen, bei denen eine Komponente das stets im C-Typ kristallisierende Thuliumoxid ($TmO_{1,5}$) ist, sind bisher nur von Keller (25) mit dem Doppeloxid $(Tm_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ (Fluoritstruktur) als Wirtsgitter untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, daß bei $1250^\circ C$ maximal 29 Mol% $TmO_{1,5}$ in $(Tm_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ aufgelöst werden, d.h. bis zu dieser Zusammensetzung tritt eine homogene Fluoritphase auf. Vom Ytterbiumoxid sind Untersuchungen mit ThO_2 (26,27) und mit U_3O_8 (16) veröffentlicht worden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Phasenverhältnisse und deren Temperaturabhängigkeit im System $TmO_{1,5}$ -Actinidenoxid (ThO_2 , UO_2 , U_3O_8 , NpO_2 , PuO_2). Weiterhin wurde das System $YbO_{1,5}$ - U_3O_8 untersucht.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Das System Thoriumoxid-Thuliumoxid

2.1.1. Einführung

Bei den bisher untersuchten Systemen des ThO_2 mit Sesquioxiden ($\text{MeO}_{1,5}$) hatte sich gezeigt, daß das im Fluorittyp kristallisierende Wirtsgitter ThO_2 ($r_{\text{Th}^{4+}} = 0,99 \text{ \AA}$ nach Zachariasen (29)) einen bestimmten Anteil $\text{MeO}_{1,5}$ in das Gitter einbauen kann, der hauptsächlich von der Größe des Ionenradius vom Me^{3+} abhängt. Die Differenz der entsprechenden Gitterkonstanten beider Oxidkomponenten (siehe Seite 3) hat nur geringen Einfluß auf die Fluoritmischkristallbildung. Keller (28) hat für ThO_2 bei 1400°C die bisher gefundenen Grenzzusammensetzungen der festen Lösungen mit Fluoritstruktur aufgezeigt. Diese Zusammenstellung soll in Tabelle 1 noch ergänzt werden (Me^{3+} -Ionenradien nach Templeton und Dauben (30)).

Tabelle 1: Grenzzusammensetzung der Fluoritphase bei 1400°C und Ionenradien im System $\text{ThO}_2\text{-MeO}_{1,5}$

$\text{MeO}_{1,5}$	Grenzzusammensetzung (Mol%) $\text{MeO}_{1,5}$	Ionenradius $r_{\text{Me}^{3+}}$ (\AA)	Literatur
$\text{LaO}_{1,5}$	48	1,06	1, 31
$\text{NdO}_{1,5}$	50	0,99	1, 31
$\text{SmO}_{1,5}$	60	0,96	1
$\text{EuO}_{1,5}$	47	0,95	27
$\text{GdO}_{1,5}$	50	0,94	1
$\text{YO}_{1,5}$	25	0,89	32
$\text{YbO}_{1,5}$	8	0,86	26, 27
$\text{ScO}_{1,5}$	0,9 (1750°C)	0,81 (34) ⁺	33

⁺ Bei den bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, daß dieser Wert für den Ionenradius des Sc^{3+} etwas zu groß sein dürfte.

Wenn im folgenden Teil der Arbeit von der maximalen Löslichkeit des $\text{MeO}_{1,5}$ im Actinidenoxid (XO_2) gesprochen wird, so ist damit die Phasenbreite der XO_2 -Fluoritphase auf der $\text{MeO}_{1,5}$ -armen Seite gemeint. Die Löslichkeitsan-

gaben von XO_2 im Sesquioxid auf der $MeO_{1,5}$ -reichen Seite bestimmen den Homogenitätsbereich der C-Typ-Phase.

Genauere Untersuchungen über die Löslichkeit von ThO_2 im Sesquioxid sind noch nicht durchgeführt worden. Es wurden lediglich für die Systeme des Thoriumoxides mit $LaO_{1,5}$, $NdO_{1,5}$, $SmO_{1,5}$ und $GdO_{1,5}$ Löslichkeiten von < 5 Mol% ThO_2 (1) und für die Systeme mit $EuO_{1,5}$ und $YbO_{1,5}$ (26) solche von ca. 1 Mol% ThO_2 angegeben.

Aus Tabelle 1 ersieht man, daß mit abnehmender Differenz der Ionenradien $|r_{Th^{4+}} - r_{Me^{3+}}|$ die Fluoritphasenbreite zunimmt, jedoch einen Grenzwert, der bei $1400^\circ C$ 60 Mol% $MeO_{1,5}$ erreicht, nicht überschreitet. Der Temperatureinfluß auf die Bildung fester Lösungen ist bisher nur von Gingerich und Brauer (27) am System ThO_2 - Eu_2O_3 studiert worden. Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit sowohl von $EuO_{1,5}$ in ThO_2 als auch die von ThO_2 in $EuO_{1,5}$ mit steigender Temperatur zunimmt.

Für das hier zu untersuchende System ThO_2 - $TmO_{1,5}$ ist zu erwarten, daß die Phasenbreite der Fluoritstruktur bei gleicher Temperatur größer ist als beim binären System ThO_2 - $YbO_{1,5}$ (bei $1400^\circ C$ 8 Mol% $YbO_{1,5}$ (26,27)) und kleiner als im System ThO_2 - $YO_{1,5}$ (25 Mol% $YO_{1,5}$ (32)), da der Ionenradius von $Tm^{3+} = 0,87 \text{ \AA}$ zwischen den Radien der Ionen $Yb^{3+} = 0,86 \text{ \AA}$ und $Y^{3+} = 0,89 \text{ \AA}$ liegt. Da Thuliumoxid nach Roth und Schneider (10) bei allen Temperaturen im C-Typ der SE-Oxide kristallisiert, sollten bei den nachfolgenden röntgenografischen Untersuchungen neben der Fluoritstruktur und der Mn_2O_3 -Struktur keine weiteren Kristallstrukturen auftreten, sofern nicht eine Verbindungsbildung erfolgt.

2.1.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung

Der Verlauf der Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch röntgenografische Untersuchungen verfolgt. In Tabelle 2 sind für alle untersuchten Mischpräparate des Systems ThO_2 - $TmO_{1,5}$ die an ihren Linienmustern erkennbaren anwesenden Phasen, deren Gitterkonstanten sowie die entsprechende Reaktionszeit und -temperatur angegeben.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten a bzw. $\frac{a}{2}$ (Å) (+ 0,002)	Auftretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. (°C)		
0	1,5	1400	5,599	F
2,5	2	1400	5,593	F
5,0	2	1400	5,591	F
7,5	4	1250	5,586	F
	2	1400	5,586	F
10,0	4	1250	5,580	F
	2	1400	5,581	F
12,5	4	1250	5,580	F + C
	2	1400	5,576	F
15,0	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,570	F + C
17,5	2	1400	5,578	F + C
20,0	4	1250	5,580	F + C
	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,570	F + C
25,0	4	1250	5,580	F + C
	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,569	F + C
	1	1700	5,566	F + C
30,0	4	1250	5,580	F + C
	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,568	F + C
	1	1700	5,565	F + C
40,0	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,569	F + C
50,0	2	1400	5,578	F + C
	2	1550	5,569	F + C
60,0 +	2	1400	5,578	F + C
90,0 +	8	1250	5,255	F + C
	5	1400	5,253	F + C
	3	1550	5,252	F + C
92,5 +	8	1250	5,254	F + C
	5	1400	5,253	F + C
	3	1550	5,251	F + C
93,0 +	1	1700	5,251	F + C
95,0 +	8	1250	5,254	F + C
	5	1400	5,253	F + C
	3	1550	5,251	F + C
96,0 +	8	1250	5,255	F + C
	5	1400	5,253	F + C
	1	1700	5,251	F + C
97,5 +	3	1400	5,252	F + C
	2	1550	5,253	F + C
98,0 +	3	1400	5,251	F + C
	2	1550	5,251	F + C

Tabelle 2: Fortsetzung

Mol% TmO _{1,5}	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auftretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. (°C)		
99,0 ⁺	3	1400	5,248	C
	2	1550	5,248	C
100,0 ⁺	1	1200	5,244	C

F = Fluorittyp, C = C-Sesquioxidtyp, ⁺ = C-Sesquioxidgitterkonstante halbiert

Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten bei den Temperaturen 1250°, 1400°, 1550° und 1700°C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

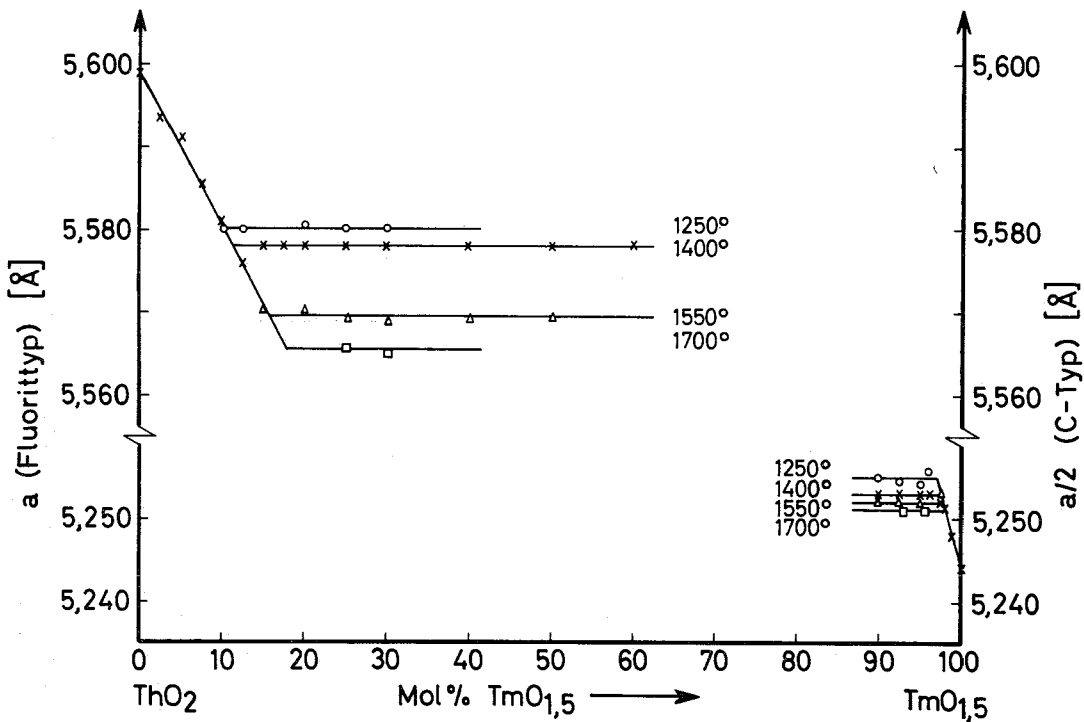


Abbildung 1: Gitterkonstanten und Zusammensetzung der Mischung im System
ThO₂-TmO_{1,5}

Bei dieser und bei allen nachfolgenden Abbildungen ist auf der Abszisse immer nur der Anteil an TmO_{1,5} im Mischoxidpräparat aufgetragen, der ThO₂-Gehalt verläuft in dieser Darstellungsweise stets in entgegengesetzter Richtung auf derselben Achse.

Aus Abbildung 1 ersieht man, daß sich bei allen Versuchstemperaturen bis 10 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ feste Lösungen mit Fluoritstruktur bilden. Die Gitterparameter dieser festen Lösungen nehmen dabei vom Wert des ThO_2 mit wachsendem Gehalt von $\text{TmO}_{1,5}$ ab. Diese Kontraktion des Fluoritgitters ist verständlich, da eine Substitution der größeren Th^{4+} -Ionen ($r = 0,99 \text{ \AA}$) durch die kleineren Tm^{3+} -Ionen ($r = 0,87 \text{ \AA}$) im Gitter erfolgt. Bei Thuliumoxidgehalten über 10 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ erreichen die Gitterparameter bei 1250°C einen konstanten Wert. In diesem Bereich tritt neben der Fluoritphase noch eine zweite kubische Phase mit C-Sesquioxidstruktur auf, d.h. es liegt neben der gesättigten festen Lösung von 10 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ in ThO_2 noch eine feste Lösung von ThO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ vor. Die genaue Untersuchung bei 1250°C war nur bis 30 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ möglich, da bei höheren Thuliumkonzentrationen die Qualität der Röntgenfilme so schlecht war, daß man sie nicht mehr mit der notwendigen Genauigkeit ausmessen konnte. Wie sich später bei anderen Experimenten herausgestellt hat, kann man bei einer längeren Reaktionszeit (ca. 18 Stunden) auswertbare Röntgenfilmaufnahmen in diesem Konzentrationsbereich erhalten, weil durch längeres Tempern die kristallinen Eigenschaften der Substanz verbessert werden und deshalb die Qualität der Röntgenaufnahmen steigt. Bei 1400°C wurde eine Zunahme der Fluoritphasenbreite festgestellt. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, lösen sich bei dieser Temperatur maximal 11,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ im Thoriumoxid. Dieser Wert ist also wie vorausgesagt größer als die für $\text{YbO}_{1,5}$ bestimmte Löslichkeit (27).

Auf der an Thuliumoxid reichen Seite ist eine Untersuchung der C-Typ-Phase schwieriger, da schon bei geringen Löslichkeiten von ThO_2 im $\text{TmO}_{1,5}$ die Gitterkonstanten nicht mehr mit der notwendigen Genauigkeit bestimmt werden können. Die Grenzzusammensetzung der C-Sesquioxidphase für die einzelnen Temperaturen (Tabelle 3) wurde aus den betreffenden Gitterkonstanten der Präparate abgeleitet, die zwischen 90 und 97,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ enthalten.

Tabelle 3: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System ThO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$

Glühtemperatur ($^\circ\text{C}$)	Grenzzusammensetzung in Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	
	Fluorittyp	C-Typ
1250	10 \pm 0,5	97 \pm 0,5
1400	11,5 \pm 0,5	97,5 \pm 0,5
1550	15,5 \pm 0,5	97,8 \pm 0,5
1700	18 \pm 1,0	98,2 \pm 0,5

Die Röntgenaufnahmen von Präparaten zwischen 60 und 90 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ zeigen bei den Arbeitstemperaturen eine äußerst unscharfe Linienfolge, so daß eine Bestimmung der Gitterkonstanten nicht möglich ist. Da sich diese Punkte im Zweiphasengebiet befinden, d.h. im Bereich, in dem die Gitterparameter für die einzelnen Temperaturen (Abb. 1) konstant bleiben, werden die vorangegangenen und die später folgenden Aussagen hierdurch nicht beeinträchtigt.

Die in dieser Arbeit bestimmte Gitterkonstante für reines ThO_2 (5,599 Å) ist identisch mit dem von Keller und Radzewitz (31) gefundenen Wert. Allerdings wurde von Zachariasen (35), Rundle (36) und Brauer (1) jeweils eine Gitterkonstante von 5,597 Å festgestellt, während Sagel (37) 5,601 Å angibt. Die Gitterkonstante für Tm_2O_3 (10,488 Å) stimmt mit den von Templeton und Dauben (30) sowie von Roth und Schneider (10) festgestellten Werten überein.

2.1.3. Phasendiagramm des Systems ThO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$

Bisher ist nur der Temperatureinfluß auf die Grenzzusammensetzung der einzelnen Phasen kurz beschrieben worden. Aus einem Phasendiagramm (Abb. 2), das man aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Werten für den Temperaturbereich von 1250° bis 1700°C aufstellen kann, ersieht man viel besser den Verlauf der einzelnen Phasen.

In diesem und allen später folgenden Phasendiagrammen sind bestimmte Phasenbreiten durch z.B. $\text{ThO}_2(\text{ss})$ gekennzeichnet. Die Fußnote (ss) - solid solution - erscheint stets, wenn im angegebenen Bereich feste Lösungen vorliegen.

Man ersieht aus Abbildung 2 sehr leicht, daß auf der thoriumoxidreichen Seite des Phasendiagramms mit steigender Temperatur eine zunehmende Löslichkeit von $\text{TmO}_{1,5}$ in ThO_2 erfolgt, wobei zwischen 10 Mol% bei 1250°C und 18 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ bei 1700°C im Mischkristall enthalten sind, d.h. die Fluoritphasenbreite nimmt mit wachsender Temperatur zu.

Auf der an Thuliumoxid reichen Seite wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit von ThO_2 im $\text{TmO}_{1,5}$ beobachtet. Bei 1250°C lösen sich in $\text{TmO}_{1,5}$ 3 Mol%, bei 1700°C nur noch 1,8 Mol% ThO_2 . Bevan et al. (14)

stellten im gleichen Konzentrationsbereich bei ihren Untersuchungen an den Systemen $\text{CeO}_2\text{-GdO}_{1,5}$, $\text{CeO}_2\text{-DyO}_{1,5}$ und $\text{CeO}_2\text{-YO}_{1,5}$ ebenfalls eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur fest.

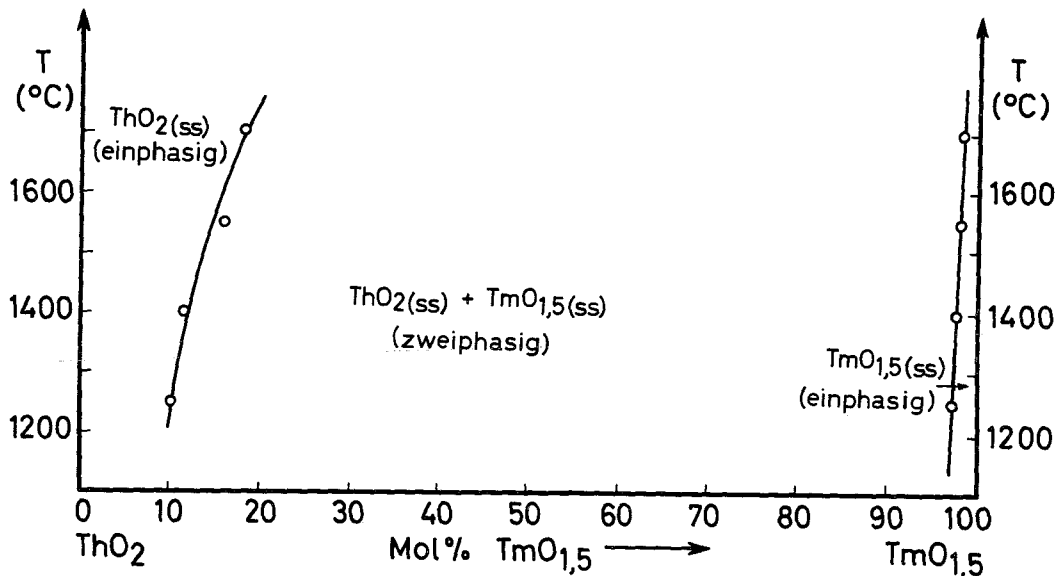


Abbildung 2: Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

Die Stabilität der festen Lösung mit kubischer C-Sesquioxidstruktur nimmt also mit zunehmender Temperatur ab. Zwischen beiden homogenen, kubischen Phasen befindet sich eine ausgedehnte Mischungslücke, in der eine feste Lösung des ThO_2 neben einer festen Lösung des $\text{TmO}_{1,5}$ vorliegt. Aus dem Phasendiagramm ersieht man, daß die Mischungslücke mit steigender Temperatur kleiner wird.

2.1.4. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ mit denen anderer $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ Systeme

In Abschnitt 2.1.1. dieser Arbeit war davon gesprochen worden, daß die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1,5}$ im ThO_2 maßgeblich durch die Größe der Kationradien beider Komponenten beeinflusst wird. Nun ist es interessant, die hier festgestellten Grenzzusammensetzungen der Fluorit- und der C-Sesquioxidphase mit denen anderer Selten-Erd-Oxide, die ebenfalls nur im C-Typ bei allen Temperaturen auftreten, zu vergleichen. Hierzu eignen sich be-

sonders gut Holmium und Lutetium, wobei das erste links und das letztere rechts vom Thulium innerhalb der Lanthanidenreihe des Periodensystems steht. Unter Miteinbeziehung der von Engerer (38) in der gleichen Arbeitsgruppe erhaltenen Werte (Tabelle 4) ergibt sich Abbildung 3, in der die Phasenbreiten in Abhängigkeit vom Ionenradius des Me^{3+} -Ions dargestellt sind.

Tabelle 4: Löslichkeiten im System ThO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$

Nr. 4 a : Löslichkeit (Mol%) $\text{SEO}_{1,5}$ in ThO_2 bei

$\text{SEO}_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C	1700°C	Ionenradius $r_{\text{Me}^{3+}}$ (Å) (30)
$\text{LuO}_{1,5}$	7,5	8,0	11,0	12,0	0,848
$\text{TmO}_{1,5}$	10,0	11,5	15,5	18,0	0,869
$\text{HoO}_{1,5}$	27,0	28,5	35,0	50,5	0,894

Nr. 4 b : Löslichkeit (Mol%) ThO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ bei

$\text{SEO}_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C	1700°C
$\text{LuO}_{1,5}$	1,5	1,8	2,0	2,5
$\text{TmO}_{1,5}$	3,0	2,5	2,2	1,8
$\text{HoO}_{1,5}$	10,6	9,2	6,5	4,0

In dieser Darstellung wurde der Wert für die Löslichkeit von $\text{YbO}_{1,5}$ in ThO_2 , den Gingerich und Brauer (27) bei 1400°C bestimmt haben, ebenfalls eingetragen. Aus Abbildung 3 geht hervor, daß die Phasenbreite der Fluoritstruktur mit steigendem Me^{3+} -Ionenradius, d.h. mit abnehmender Differenz $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$ und mit wachsender Temperatur vom Lutetium zum Holmium hin zunimmt. Während die Löslichkeiten von $\text{SEO}_{1,5}$ in ThO_2 zwischen Lutetium und Thulium geringe Unterschiede aufweisen, tritt beim Holmium eine sehr starke Zunahme der Löslichkeit auf (Tabelle 4 a). Die Temperatur beeinflusst die Löslichkeit in unterschiedlicher Weise. Bei jedem SE-Oxid

findet man bei 1250°C die geringste und bei 1700°C die größte Löslichkeit.

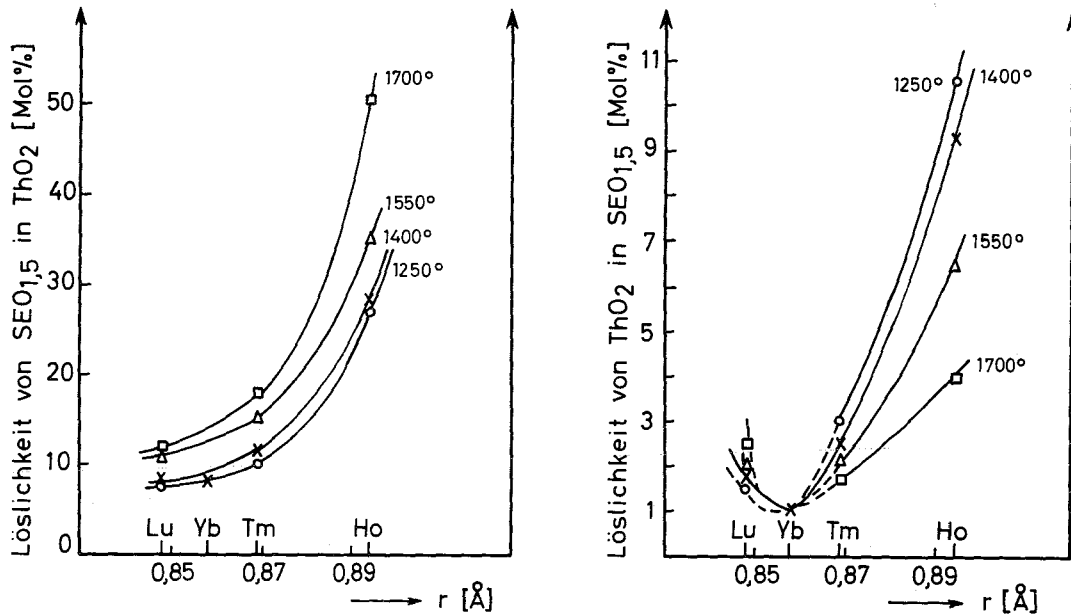


Abbildung 3: Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in ThO_2 bzw. ThO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$

Alle betrachteten SE-Oxide zeigen beim Übergang der Reaktionstemperatur von 1250°C auf 1400°C fast die gleiche Zunahme der Löslichkeit von 1 bis 3 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$. Bei 1550° und 1700°C stellt man vom Lutetium zum Holmium eine starke Zunahme der Phasenbreite mit der Temperatur fest, z.B. erstreckt sich die Fluoritphase bei Lutetiumoxid bis 12 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ und bei Holmiumoxid bis 50,5 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$.

Die Konstitution der kubischen Mischkristalle auf der an Thoriumoxid reichen Seite ist zweifellos stets die eines lückenhaft besetzten Fluoritgitters vom Subtraktionstyp, d.h. das Kationenpunktgitter bleibt erhalten, während im Anionenpunktgitter Sauerstoffleerstellen auftreten. Dies ergibt sich eindeutig aus dem Vergleich der röntgenografischen mit den pyknometrisch bestimmten Dichten im System ThO_2 - $\text{HoO}_{1,5}$ (38) und auch aus früheren Untersuchungen (1,7,32) an analogen Systemen des Thoriumoxides. Weiterhin wurde festgestellt, daß - durch die Sauerstoffleerstellen bedingt - diese Mischkristalle als Festelektrolyte Verwendung finden können (8,40).

Auf der an SE-Oxid reichen Seite stellt man in Abbildung 3 fest, daß die Breite der C-Typ Phase bei den Lanthaniden mit kleineren Ionenradien

(Lu, Yb) abnimmt und bei denen mit größerem Ionenradius (Tm, Ho) wieder zunimmt. Beim System $\text{ThO}_2\text{-YbO}_{1,5}$ findet man innerhalb dieser Reihe ein Minimum der Phasenbreite. Hier beträgt die Löslichkeit von Thoriumoxid in $\text{YbO}_{1,5}$ bei 1400°C (27) gerade 1 Mol% ThO_2 , während sie unter gleichen Bedingungen bei Lutetium 1,5, bei Thulium 2,5 und bei Holmium 9,2 Mol% ThO_2 sind (Tabelle 4 b). Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ändert sich also innerhalb der betrachteten Reihe. Beim Lutetium stellt man mit steigender Temperatur eine geringe Zunahme der Löslichkeit von ThO_2 in $\text{LuO}_{1,5}$ fest. Bei Ytterbium ist der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit von ThO_2 in $\text{YbO}_{1,5}$ noch nicht untersucht worden. Nach Abbildung 3 ist zu erwarten, daß keine oder nur eine äußerst geringe Temperaturabhängigkeit auftreten wird - im Bild durch unterbrochene Linien dargestellt -, da man beim Thulium im Gegensatz zum Lutetium mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit beobachtet. Holmium zeigt den gleichen Effekt wie Thulium. Während bei Lutetium und Thulium die Löslichkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Temperaturen ca. 0,5 Mol% ThO_2 betragen, ist beim Holmium die Differenz zwischen 1250°C und 1400°C 1,2 Mol% und zwischen den beiden anderen Temperaturstufen je 2,5 Mol% ThO_2 , d.h. beim Holmium macht sich die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von ThO_2 in $\text{HoO}_{1,5}$ wesentlich stärker bemerkbar als beim gleichen System mit Thuliumoxid.

Der Aufbau der heterotypen Mischkristalle konnte auch hier durch Vergleich der röntgenografischen mit den pyknometrisch bestimmten Dichten des Systems $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ (38) ermittelt werden. Bei diesen kubischen Mischkristallen mit C-Sesquioxidstruktur erfolgt Substitution von Me^{3+} durch Th^{4+} , wobei das Kationenpunktgitter erhalten bleibt. Der überschüssige Sauerstoff füllt die Anionenlücken im SE_2O_3 -Gitter auf (32, 38).

2.1.5. Versuche zur Umkehrung der Phasengleichgewichte

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden von verschiedenen Präparaten auf der thoriumreichen Seite des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ mit Hilfe von Hochtemperaturröntgenaufnahmen die Gitterkonstanten bestimmt, die tatsächlich bei 1250°C vorliegen. Bei allen Mischoxiden war vorher die Gitterkonstante bestimmt worden, die man nach Abschrecken der Präparate von der jeweiligen Glüh Temperatur bei Zimmertemperatur erhielt (Tabelle 2).

Die Mischungen, die vorher bei 1400°C und 1550°C gegläht waren, wurden zunächst 24 Stunden bei 1250°C getempert, um auf diese Weise eine Entmischung der Phasen zu erreichen, dann erfolgte erst die Hochtemperaturröntgenaufnahme bei 1250°C. Alle anderen Präparate wurden keiner Vorbehandlung unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messungen sieht man in Tabelle 5 und in Abbildung 4.

Tabelle 5: Tatsächliche Gitterkonstanten verschiedener Mischungen des Systems $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1250°C

Zusammensetzung Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Gitterkonstante bei 1250°C (Å) (+0,003 Å)	Ausgangspräparat bei (°C) gegläht	Temperung bei 1250°C
0	5,664	1250	24 h
7,5	5,653	1250	-
10	5,653	1400	24 h
20	5,648	1400	24 h
	5,641	1550	-
25	5,645	1250	-
	5,640	1550	24 h
30	5,646	1250	-
	5,641	1550	24 h

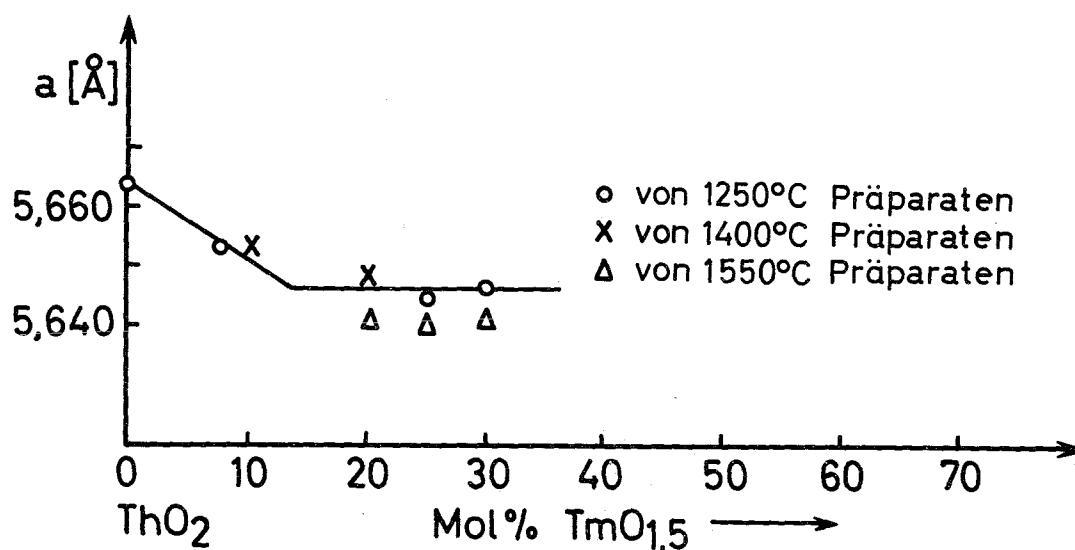


Abbildung 4: Gitterkonstanten im System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1250°C (Hochtemperaturröntgenaufnahmen)

Zunächst fällt auf, daß einem Anstieg der Gitterkonstanten bei 1250°C gegenüber den bei Zimmertemperatur gemessenen Werten um 1,2 % eine Zunahme der Löslichkeit von 3 Mol% $TmO_{1,5}$ im Fluoritgitter des ThO_2 erfolgt. Daraus könnte man schließen, daß Gitteraufweitung und Löslichkeit bei hohen Temperaturen nicht streng proportional verlaufen. Mit der hier durchgeführten Methode ist es jedoch nicht möglich, genauere Aussagen über Entmischungen der "1400°C-Präparate" zu machen, da die Differenzen der entsprechenden Gitterparameter zu klein sind. Bei den ehemaligen "1550°C-Präparaten" sieht man, daß deren Gitterkonstanten sowohl ohne Vorbehandlung (20 Mol% $TmO_{1,5}$) als auch nach 24-stündigem Tempern bei 1250°C (25 Mol% und 30 Mol% $TmO_{1,5}$) deutlich unter den Gitterkonstanten liegen, die von den 1250°C-Präparaten ermittelt werden. Die Linien der Röntgenaufnahmen sind bei den letztgenannten beiden Präparaten unschärfer geworden. Man sieht, daß bei den 1550°C Mischoxidpräparaten nach einer Temperaturbehandlung von 24 Stunden bei 1250°C noch keine feststellbare Entmischung vorhanden ist. Es liegt also eine an $TmO_{1,5}$ übersättigte feste Lösung des ThO_2 vor, die nicht der Gleichgewichtszusammensetzung bei 1250°C entspricht. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Entmischung der Fluoritphase ist ein äußerst langsamer Vorgang. So stellte Bevan (14) im System CeO_2 - $YO_{1,5}$ nach einem "Annealing" von 7 Tagen bei 1200°C noch keine Änderung der Gitterparameter des Fluorit-typs fest. Erstaunlicherweise beobachtete derselbe Autor auch, daß beim Erhitzen eine Probe auf 1500°C, die vorher bei 1100°C den Gleichgewichtszustand erreicht hatte, die Entmischung der C-Typ Phase sehr langsam abläuft. Durch diese Aussage wird auch klar, weshalb Gingerich und Brauer (27) zur Prüfung der Temperaturabhängigkeit im System ThO_2 - $EuO_{1,5}$ sehr große Reaktionszeiten benötigt haben. Sie erhitzten stets dieselben Mischungen von 1200° bis 1500°C in Schritten von je 100°C und entnahmen zwischendurch kleine Proben für Röntgenaufnahmen. Bei unseren Untersuchungen waren die Reaktionszeiten wesentlich kürzer, da wir für jeden Punkt, für den wir die Gitterkonstante bestimmten, neue Hydroxidmischungen verwendeten, die lediglich bei 900°C vorgeglüht wurden.

2.1.6. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete im System ThO_2 - $TmO_{1,5}$

Von den Oxiden ThO_2 und Tm_2O_3 (41,42) sowie von je einer Mischung der drei verschiedenen Phasengebiete des Systems ThO_2 - $TmO_{1,5}$ wurden die IR-

Spektren (Abb. 5) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten im Rahmen einer Arbeit von Herrn Dr. H. Krömer am Mineralogischen Institut der T.H. Karlsruhe, in der die Möglichkeit der Unterscheidung der verschiedenen Phasen mit Hilfe von IR-Spektren untersucht wird.

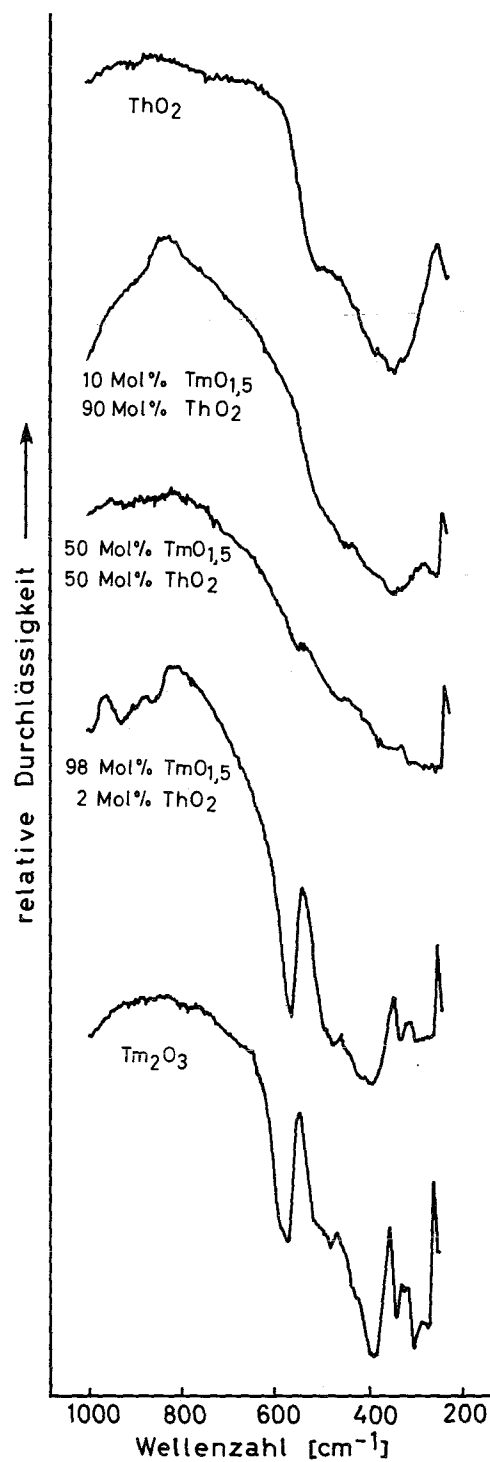


Abbildung 5: Infrarotspektren im System ThO₂-TmO_{1,5}

Die IR-Spektren stammen von Präparaten, die bei 1400°C gegliht worden sind. Man sieht aus Abbildung 5, daß das reine ThO₂ innerhalb der Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 530-500 \text{ cm}^{-1}$ eine kleine Schulter hat und daß bei $\tilde{\nu} = 365 \text{ cm}^{-1}$ das Absorptionsmaximum (Minimum der Durchlässigkeit) liegt. Der Verlauf des Spektrums der Mischung 90 Mol% ThO₂-10 Mol% TmO_{1,5}, die Fluoritstruktur besitzt, zeigt gute Übereinstimmung mit dem des ThO₂. Allerdings stellt man eine Verschiebung der Schulter nach kleineren Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 470-450 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 275 \text{ cm}^{-1}$ ein zusätzliches Minimum der Durchlässigkeit fest. Am Präparat 50 Mol% ThO₂-50 Mol% TmO_{1,5}, bei dem man durch röntgenografische Untersuchung neben der Fluorit- auch die C-Sesquioxidphase findet, sieht man schon sehr stark den Einfluß der C-Typ Phase im Spektrum. Es treten drei Schultern bei $\tilde{\nu}_1 = 560 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 490-460 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 400-350 \text{ cm}^{-1}$ auf, die durch entsprechende Maxima der Durchlässigkeit der reinen C-Typ-Phase (Tm₂O₃) bewirkt werden. Weiterhin fällt das breite Absorptionsmaximum zwischen 340 und 270 cm^{-1} auf, das weder bei den Spektren der Fluoritphase noch in denen der C-Typ Phase zu finden ist.

Aus Abbildung 5 sieht man weiterhin, daß Tm₂O₃ und die reine C-Typ-Phase im Bereich zwischen 650 und 250 cm^{-1} ein nahezu identisches Spektrum aufweisen, das einen charakteristischen Verlauf hat. Scheinbar wird in diesen Wellenzahlengebiet durch den Einbau von ThO₂ in das C-Sesquioxidgitter keine wesentliche Änderung des Gitteraufbaus bewirkt. Allerdings bemerkt man im Bereich zwischen 1000 und 800 cm^{-1} im Spektrum der Mischung 2 Mol% ThO₂-98 Mol% TmO_{1,5} drei kleine Absorptionsmaxima bei $\tilde{\nu}_1 = 990$, $\tilde{\nu}_2 = 920$ und $\tilde{\nu}_3 = 860 \text{ cm}^{-1}$.

Man erkennt anhand der IR-Spektren (Abb. 5), daß man schnell qualitative Aussagen über die Phasenverhältnisse im untersuchten System erhalten kann. Allerdings ist es bisher nicht möglich, mit ihrer Hilfe quantitative Aussagen, z.B. die Bestimmung der Grenzzusammensetzung der einzelnen Phasenbreiten, zu treffen.

2.1.7. Bestimmung von linearen Ausdehnungskoeffizienten

Von der Mischung 92,5 Mol% ThO₂-7,5 Mol% TmO_{1,5} (1400°C), die reine Fluoritstruktur aufweist, wurden bei verschiedenen Temperaturen die tat-

sächlichen Gitterkonstanten mit einer Hochtemperaturröntgenkamera bestimmt.

Tabelle 6: Tatsächliche Gitterkonstanten eines Mischoxides bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Gitterkonstante a (\AA) ($\pm 0,002$)
25	5,599
400	5,613
600	5,623
820	5,633
1005	5,642
1095	5,646

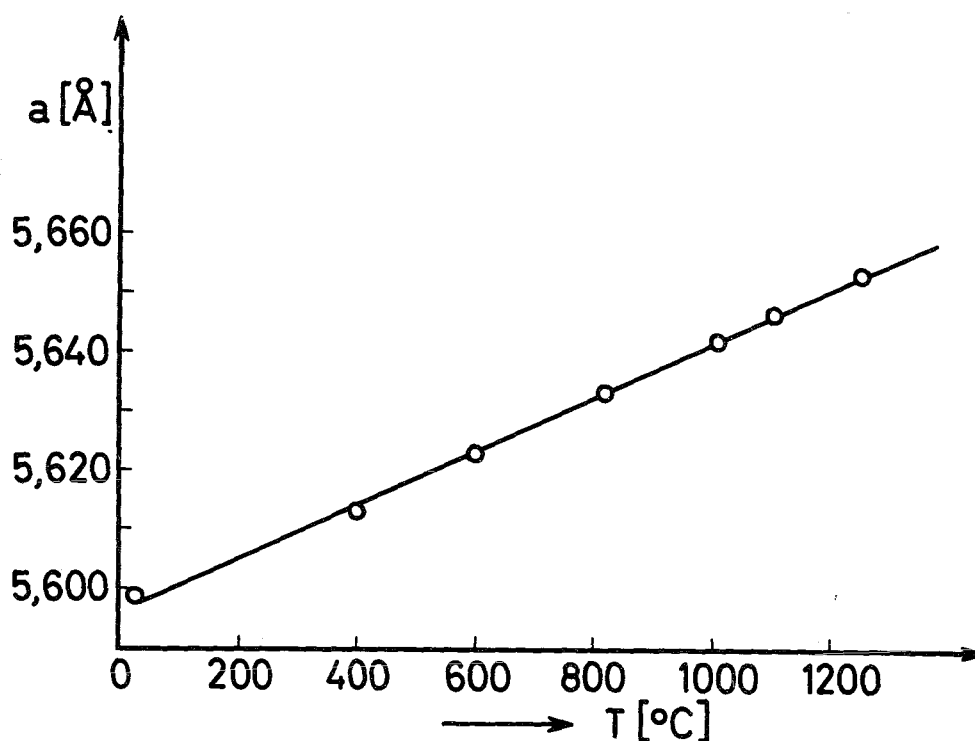


Abbildung 6: Gitterkonstanten eines Mischoxides mit 92,5 Mol% ThO_2 im System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei verschiedenen Temperaturen

Aus Abbildung 6 sieht man, daß die Gitterkonstante des Mischpräparates

zwischen 25° und 1245°C proportional mit der Temperatur ansteigt.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient, der aus Gitterkonstanten obiger Darstellung zwischen 25° und 1250°C nach einem Vorschlag von Thewlis (39) berechnet wurde, ergab sich zu $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Vergleicht man diesen Wert mit der Größe des linearen Ausdehnungskoeffizienten von ThO_2 , der im gleichen Temperaturbereich bei $\alpha = 9,99 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ liegt (43,44), so stellt man fest, daß die durch den Einbau von Thuliumoxid in das Fluoritgitter des Thoriumoxids bedingte Kontraktion des Kristallgitters eine Abnahme des linearen Ausdehnungskoeffizienten bewirkt. Gleichzeitig wurde der Ausdehnungskoeffizient α von Tm_2O_3 bestimmt. Er ergab sich zu $8,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ im Temperaturbereich zwischen 25 und 1200°C. Floetz (45) stellte für Dy_2O_3 , das auch im C-Typ kristallisiert, einen ähnlichen Wert fest ($\alpha = 8,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Tabelle 7: Tatsächliche Gitterkonstanten von Tm_2O_3 zwischen 25° und 1200°C

Temperatur (°C)	Gitterkonstante a (Å) (± 0,002)
25	10,488
105	10,493
600	10,542
800	10,556
1000	10,575
1200	10,595

Der Ausdehnungskoeffizient α des Fluoritmischkristalls ist kleiner als die entsprechenden Werte von ThO_2 und Tm_2O_3 . Es besteht also kein direkter Zusammenhang zwischen den Werten von α für den anomalen Mischkristall und den reinen Ausgangskomponenten. Auch Roth (43) stellte im System $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ fest, daß kein systematischer Verlauf der Werte von α mit steigendem PuO_2 -Gehalt in der Mischung zu erkennen war.

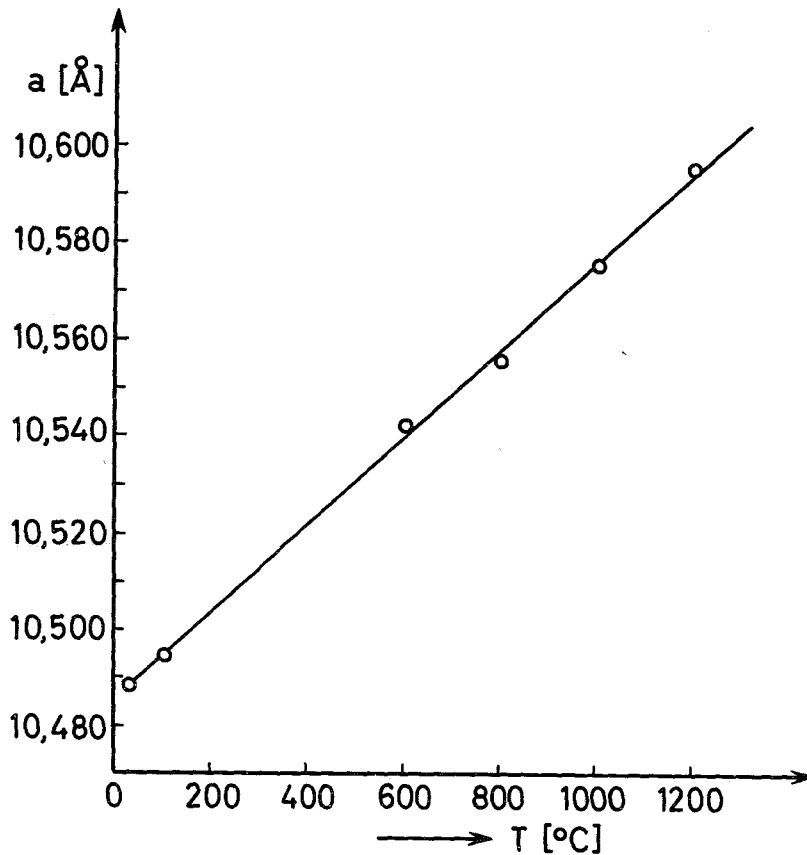


Abbildung 7: Gitterkonstanten von Th_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen

2.1.8. Bestimmung der integralen Lösungswärme fester Lösungen im System
 $\text{ThO}_2\text{-MeO}_{1,5}$

In Abschnitt 2.1.2. wurde die Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung von Lösungen vom Fluorit- und C-Sesquioxidtyp bestimmt. Will man nun für diese festen Lösungen integrale Lösungswärmen für das "Auflösen" einer Komponente in der anderen über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bestimmen, so sollte dies u.a. über eine von Ulich-Jost (46) angegebene Formel möglich sein:

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta L}{RT^2} \quad (1)$$

Hier bedeutet ΔL die integrale Lösungswärme, die beim Auflösen von 1 Mol

des Stoffes 1 in einer solchen Lösungsmittelmenge frei wird, daß eine Lösung der gewünschten Konzentration entsteht (47). Als Konzentrationsmaß der Löslichkeit wird bei verdünnten Lösungen der Molenbruch x_1 des gelösten Stoffes verwendet und in der Form $(1-x_1)$ in Gleichung 1 eingesetzt. Die Temperatur T wird in °K angegeben und R ist die allgemeine Gaskonstante.

Gleichung 1 ist eigentlich nur für ideales Verhalten der einzelnen Komponenten des Systems gültig. Betrachtet man in erster Näherung die Lösungswärme als temperaturunabhängig, so sollte nach Integration der Gleichung 1 $\log x_1$ gegen $1/T$ aufgetragen eine Gerade liefern:

$$\log \frac{x_{1A}}{x_{1B}} = - \frac{\Delta L}{4,574} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (2)$$

Der Neigungsfaktor der Geraden ist nach Gleichung 2 gleich $-\Delta L/4,574$. Durch Gleichung 2 wird die Änderung der Gleichgewichtskonzentration x_1 eines Stoffes, also seine Löslichkeit mit der Temperatur beschrieben. Will man mit Hilfe der grafischen Darstellung von Gleichung 2 integrale Lösungswärmen fester Lösungen ermitteln, so muß man sich im klaren sein, daß man für genaue Berechnungen anstelle der Konzentration x_1 die Aktivität a_1 einzusetzen hat und die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Lösungswärme berücksichtigen muß. Letztere Abhängigkeit ist nach der Kirchhoffschen Gleichung durch die Änderung der Wärmekapazität im Verlaufe der Reaktion bestimmt. Bei den nachfolgenden Berechnungen werden diese letztgenannten Punkte vernachlässigt, da entsprechende Daten nicht vorhanden sind und im Augenblick hier im Institut aus technischen Gründen nicht bestimmt werden können. Deshalb sollten die errechneten Werte der Lösungswärme fester Lösungen nur als Näherungswerte angesehen werden, die u.U. mit einem größeren Fehler behaftet sind.

In Abbildung 8 und 9 ist für verschiedene ThO_2 - $\text{MeO}_{1,5}$ -Systeme nicht direkt der Logarithmus der Löslichkeit x_1 von $\text{MeO}_{1,5}$ in ThO_2 oder x_2 von ThO_2 in $\text{MeO}_{1,5}$, sondern die Ausdrücke $(1-x_1)$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Werte von x_1 und x_2 wurden aus Tabelle 3 entnommen, außerdem wurden für das System ThO_2 - $\text{SeO}_{1,5}$ die an anderer Stelle (33,38) bestimmten Löslichkeiten hier mit eingezeichnet. Bestimmt man aus Abbildung 8 den Wert für die Steigung $m = - \frac{\Delta L}{4,574}$ der einzelnen Geraden zwischen 1250° und 1400°C , so kann man daraus folgende integrale Lösungswärmen der festen Lösungen von $\text{MeO}_{1,5}$ in

ThO₂ berechnen:

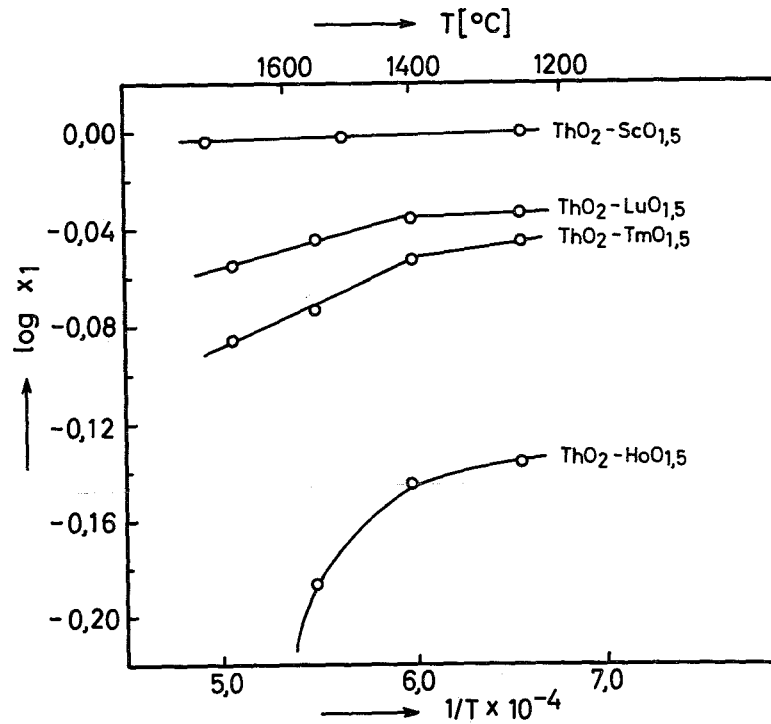


Abbildung 8: Löslichkeitskurven von MeO_{1,5} in ThO₂ im "log x₁ - 1/T-Schaubild"

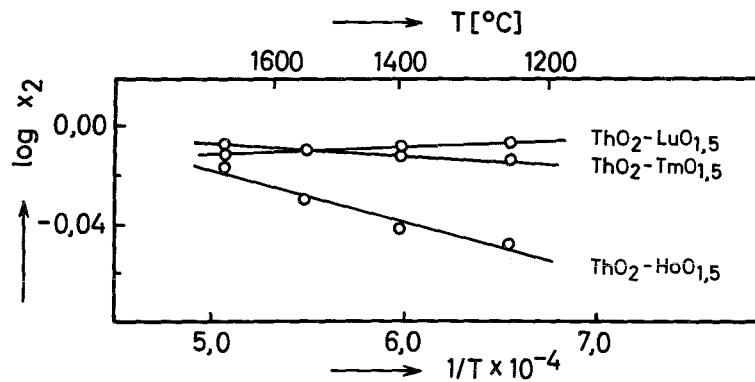


Abbildung 9: Löslichkeitskurven von ThO₂ in MeO_{1,5} in der "log x₂ - 1/T-Darstellung"

System	ThO ₂ - ScO _{1,5}	$\Delta L = - 65 \text{ cal/Mol}$
	ThO ₂ - LuO _{1,5}	$\Delta L = - 230 \text{ cal/Mol}$
	ThO ₂ - TmO _{1,5}	$\Delta L = - 640 \text{ cal/Mol}$
	ThO ₂ - HoO _{1,5}	$\Delta L = - 690 \text{ cal/Mol}$

Man sieht, daß die hier beschriebenen Lösungsvorgänge exotherm verlaufen. Die Bedingungen einer verdünnten Lösung sind offensichtlich nur im System $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$ erfüllt, da hier feste Lösungen mit Konzentrationen $< 1 \text{ Mol}\%$ $\text{ScO}_{1,5}$ in ThO_2 gebildet werden. Die anderen Systeme zeigen oberhalb 1400°C stärkere Abweichungen der Steigung gegenüber der anfänglichen Geraden. Im Bereich zwischen 1400° und 1700° ändert sich die Lösungswärme mit zunehmender Konzentration der festen Lösungen, so daß die Voraussetzungen, die in Gleichung 1 gefordert sind, nicht mehr gegeben sind und folglich keine integrale Lösungswärme berechnet werden kann. Selbst bei den Temperaturen 1250° und 1400°C der Systeme $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$ ist nicht klar ersichtlich, ob eine Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit vorliegt, da schon feste Lösungen von 7,5 bis 20 Mol% $\text{MeO}_{1,5}$ in ThO_2 vorliegen.

Die Berechnung der integralen Lösungswärme ΔL für die festen Lösungen von ThO_2 in C-Sesquioxid zeigt, daß hier bei den betrachteten Systemen ebenfalls keine einheitlichen Wärmeeffekte auftreten. Im einzelnen wurden aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 9 folgende ΔL -Werte für die Löslichkeit von ThO_2 in $\text{MeO}_{1,5}$ berechnet:

System $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	$\Delta L = - 230 \text{ cal/Mol}$
$\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$	$\Delta L = + 230 \text{ cal/Mol}$
$\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$	$\Delta L = + 1000 \text{ cal/Mol}$

Man stellt fest, daß im System $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$, bei dem die Löslichkeit von ThO_2 in $\text{MeO}_{1,5}$ mit der Temperatur zunimmt, die Mischkristallbildung ein exothermer Vorgang ist, während in den Systemen $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ und $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ eine Umkehrung beider Vorgänge sich vollzieht. Bei Vergleich der ΔL -Werte bemerkt man, daß in den Systemen, die geringe Löslichkeit von ThO_2 in $\text{MeO}_{1,5}$ (1-3 Mol% ThO_2) aufweisen, gleiche Zahlenwerte von ΔL allerdings mit unterschiedlichem Vorzeichen erhalten werden. Bei höheren Sättigungskonzentrationen von Thoriumoxid im C-Sesquioxid ($\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$) ist die Mischkristallbildung mit einem stärkeren endothermen Vorgang verbunden als bei obigen Systemen. Hier scheint wieder die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme einen größeren Einfluß zu haben.

2.2. Das System Uranoxid-Thulium-(Ytterbium-)oxid

2.2.1. Einführung

Urandioxid bildet mit den Oxiden zwei-, drei- und vierwertiger Elemente ausgedehnte Fluoritphasen. Eine gute Zusammenfassung der Ergebnisse bis 1963 findet sich bei Keller (48).

Hier sollen lediglich die Mischkristalle des Urandioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente betrachtet werden. Dabei ist zwischen den Reaktionen des UO_2 mit Sesquioxiden im Wasserstoff-, Argonstrom oder im Hochvakuum und denjenigen bei Anwesenheit von Sauerstoff zu unterscheiden.

Unter reduzierenden Bedingungen sind in den Systemen UO_2 - $MeO_{1,5}$ bisher folgende maximale Löslichkeiten von $MeO_{1,5}$ in UO_2 festgestellt worden:

Tabelle 8: Grenzzusammensetzung der Fluoritphase im System UO_2 - $MeO_{1,5}$

$MeO_{1,5}$	Grenzzusammensetzung (Mol%) $MeO_{1,5}$	bei Temperatur (°C)	Literatur
$LaO_{1,5}$	54 (Vakuum)	1750	49
	73 (H_2)	1750	20,21
$NdO_{1,5}$	64 (Vakuum)	2200	50
$GdO_{1,5}$	40 (H_2/Ar)	1700	24
$DyO_{1,5}$	75 (Vakuum)	2000	51
$YO_{1,5}$	78 (Vakuum)	2000	52,53

Die Phasenverhältnisse auf der $MeO_{1,5}$ -reichen Seite des Systems UO_2 - $MeO_{1,5}$ sind bisher genauer nur von Ferguson und Fogg (53) im System UO_2 - $YO_{1,5}$ bearbeitet worden. Sie stellten fest, daß bei $2000^\circ C$ $YO_{1,5}$ 4 Mol% UO_2 löst. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung der einzelnen Phasen wurde noch nicht untersucht. Aus den bisherigen Angaben läßt sich noch nicht sicher feststellen, ob wie beim Thoriumoxid im System UO_2 - $MeO_{1,5}$ auf der UO_2 -reichen Seite eine Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Differenz der Ionenradien $|r_{U^{4+}} - r_{Me^{3+}}|$ ($r_{U^{4+}} = 0,93 \text{ \AA}$ (29)) erfolgt. Allerdings stellt man hier wesentlich größere Löslichkeiten von $MeO_{1,5}$ in UO_2 gegenüber den gleichen Systemen des ThO_2 fest.

Bei Handhabung der Mischkristalle, die UO_2 als eine Komponente enthalten, ist darauf zu achten, daß man unter strengstem Sauerstoffausschluß arbeitet, da in diesen Proben selbst schon bei Zimmertemperatur und bei niedrigen Sauerstoffpartialdrucken (54) das Uran zu Wertigkeiten > 4 oxidiert wird (20). Wie Hill (20) vermutete und Aitken (54) bestätigte, genügen schon die Sauerstoffspuren im H_2 -Gas, um in diesen Mischkristallen keine vollständige Reduktion des Urans auf die Stufe $UO_{2,00}$ zu erreichen. Deshalb findet man in der Literatur auch viel häufiger Untersuchungen, bei denen im Sauerstoffstrom oder an der Luft gearbeitet wird, weil unter solchen Bedingungen die oben aufgezeigten Komplikationen nicht mehr auftreten können.

Auf das erstaunliche Phänomen, daß selbst das U_3O_8 als Wirtsgitter bei der Bildung von Fluoritphasen auftreten kann, ist bereits in Abschnitt 1 dieser Arbeit hingewiesen worden. Die Fluoritphasenbreiten (Tabelle 9) sind schon an mehreren $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$ Systemen bestimmt worden. Eingehende Untersuchungen wurden am System $UO_{2+x}-YO_{1,5}$ von verschiedenen Autoren durchgeführt (18,19,23,49,52,54).

Tabelle 9: Fluoritphasenbreiten im System $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$

$MeO_{1,5}$	Fluoritphasenbreite in Mol% $MeO_{1,5}$	bei Temperatur (°C)	Literatur
$LaO_{1,5}$	33 - 70	1200	16
	30 - 80	1650	20
$NdO_{1,5}$	25 - 65	1200	16
$EuO_{1,5}$	38 - 64	1100	22
$GdO_{1,5}$	30 - 65	1700	24
$ErO_{1,5}$	27 - 66	1200	15
$YO_{1,5}$	30 - 65	1200	18
	30 - 72,5	1700	55

Im System $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$ (Me = Sm, Yb, Sc) wurde von Hund (16) lediglich der Verlauf der Fluoritphase der 1:1-Mischung verfolgt. Wilson (49) stellte am System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ fest, daß mit steigendem $MeO_{1,5}$ -Gehalt in der Fluoritphase

- 1) eine weitgehende Stabilisierung des Uranoxides in bezug auf die Oxidierbarkeit der festen Lösung und
- 2) eine Abnahme der Flüchtigkeit des Urans in oxidierender Atmosphäre stattfindet.

Es war ja schon früher bekannt, daß UO_2 und U_3O_8 in Sauerstoffatmosphäre oberhalb $1200^\circ C$ einen erhöhten Dampfdruck zeigen, der auf die Flüchtigkeit von UO_3 zurückzuführen ist (56,57).

Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in den Fluoritphasen läßt sich berechnen nach:

$$\bar{W} = \frac{\sum_{A_i}^{A_n} \text{Mol\% } A_i \times \text{Wertigkeit } W_{A_i} \times \text{Atome pro Molekül } A_i}{\sum_{A_i}^{A_n} \text{Mol\% } A_i \times \text{Atome pro Molekül } A_i}$$

hier bedeuteten: A_i = Verbindungen wie U_3O_8 , Me_2O_3 etc.
 W_{A_i} = Wertigkeit des Kations in A_i

Nach Wilson (58) soll die maximale Wertigkeit \bar{W} des Urans in den Fluoritphasen 4,6 betragen.

Für die Betrachtung der Fluoritphasen des Urans ist die Kenntnis der Ionenradien der verschiedenen Wertigkeiten des Urans wichtig:

$$\begin{aligned} U(VI) & \quad r = 0,83 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ U(V) & \quad r = 0,87 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ U(IV) & \quad r = 0,93 \overset{\circ}{\text{Å}} \text{ (nach Zachariasen (29)).} \end{aligned}$$

Bei den in Tabelle 9 zusammengestellten Daten bemerkt man, daß sich in diesen Systemen nur in seltenen Fällen die Fluoritphase über 66 Mol% $MeO_{1,5}$ ausdehnt. Einige Autoren stellten bei Gehalten über 66 Mol% $MeO_{1,5}$ einen erneuten Anstieg der Gitterkonstanten fest (15,18,22). Erste Hinweise für eine Erklärung dieses Verlaufes der Gitterkonstanten gab Chase (59), der eine rhomboedrische Verbindung der Zusammensetzung $UO_3 \cdot 6YO_{1,5}$ beschrieb. Später wurden die Phasenverhältnisse im Konzentrationsbereich zwischen 66 und 90 Mol% $YO_{1,5}$ von Bartram et al. (23,60) eingehend untersucht. Vom gleichen Autor wurde auch die Kristallstruktur der rhomboedrischen

$\text{MO}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$ Verbindung (61) ($\text{M} = \text{U}, \text{W}$ oder Mo) aufgeklärt. Da man die rhomboedrische $\text{UO}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$ -Verbindung als pseudokubische betrachten kann, erhält man in einigen Systemen, wie oben berichtet, einen Anstieg der kubischen Gitterkonstanten über 66 Mol% $\text{MeO}_{1,5}$, der durch die pseudokubischen Gitterparameter der rhomboedrischen Phase in diesem Bereich gegeben ist.

2.2.2. Das System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

2.2.2.1. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

Da beim Glühen von Uranoxyd an der Luft stets U_3O_8 entsteht, mußte man alle Mischoxydpräparate bei den entsprechenden Temperaturen im Wasserstoffstrom erhitzen, um die Stufe des UO_2 zu erhalten. Der Ofen für diese Untersuchungen war in einer Glove-Box (Handschuhkasten) aufgestellt, die laufend mit reinstem Argon gespült wurde, um alle Arbeiten im Anschluß an das Glühen im H_2 -Strom unter Sauerstoffausschluß durchführen zu können. Der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wurde auf röntgenografischem Wege festgestellt (Tabelle 10 und Abb. 10).

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol%	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten	Auftretende Phasen
$\text{TmO}_{1,5}$	Zeit (h)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	a bzw. a/2 (\AA) ($\pm 0,002$)	
5	3	1400	5,454	F
10	3	1400	5,440	F
20	3	1400	5,409	F
25	3	1400	5,394	F
30	3	1400	5,383	F
40	16	1400	5,356	F
45	16	1400	5,343	F
50	16	1400	5,330	F
55	16	1250	5,324	F + C
	16	1400	5,315	F

Tabelle 10: Fortsetzung

Mol% TmO _{1,5}	Reaktionsbedingungen Zeit (h)	Temp. (°C)	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auftretende Phasen
60	16	1250	5,322	F F + C
	3	1400	5,315	F F + C
	3	1550	5,307	F F F + C
65	16	1250	5,322	F F F + C
	3	1550	5,299	F F F + C
70	3	1550	5,299	F F F + C
72,5	3	1550	5,298	F F F + C
75	16	1400	5,315	F F F + C
80	16	1400	5,315	F F F + C
90 +	16	1250	5,265	F F F + C
92,5 ⁺	16	1250	5,264	F C
	16	1400	5,249	F F + C C
	3	1550	5,252	F F + C C
94 +	16	1250	5,259	C C
	3	1550	5,251	F F + C C
95 +	16	1250	5,256	C C
	16	1400	5,249	F F + C C
97,5 ⁺	3	1550	5,252	C C
	16	1400	5,248	C C

F = Fluorittyp, C = C-Sesquioxidtyp, ⁺ = C-Typ Gitterkonstante halbiert

Die Farbe der Mischoxidpräparate ist bei allen Glühtemperaturen schwarz bis zur Zusammensetzung von 85 Mol% TmO_{1,5}; bei höheren TmO_{1,5}-Gehalten erfolgt eine Farbaufhellung zu beige.

Man sieht, daß der zunehmende Einbau von Tm³⁺ in das UO₂-Gitter - wie im System ThO₂-TmO_{1,5} - auch hier einen Abfall der Fluoritgitterkonstante vom Wert des UO₂ (5,468 Å) bis zur jeweiligen Grenzzusammensetzung (Tabelle 11) der entsprechenden Reaktionstemperatur bewirkt. Die hier gefundene Gitterkonstante des UO₂ stimmt mit den in der Literatur (62) angegebenen Werten überein. Auf der an TmO_{1,5} reichen Seite des Systems UO₂-TmO_{1,5} erfolgt mit steigendem Einbau von UO₂ in das C-Sesquioxidgitter ein Anstieg der Gitterkonstanten. Aufgrund der Werte in Tabelle 11 kann man für den Temperaturbereich zwischen 1250° und 1550°C das in Abbildung 11 dargestellte Phasendiagramm aufstellen.

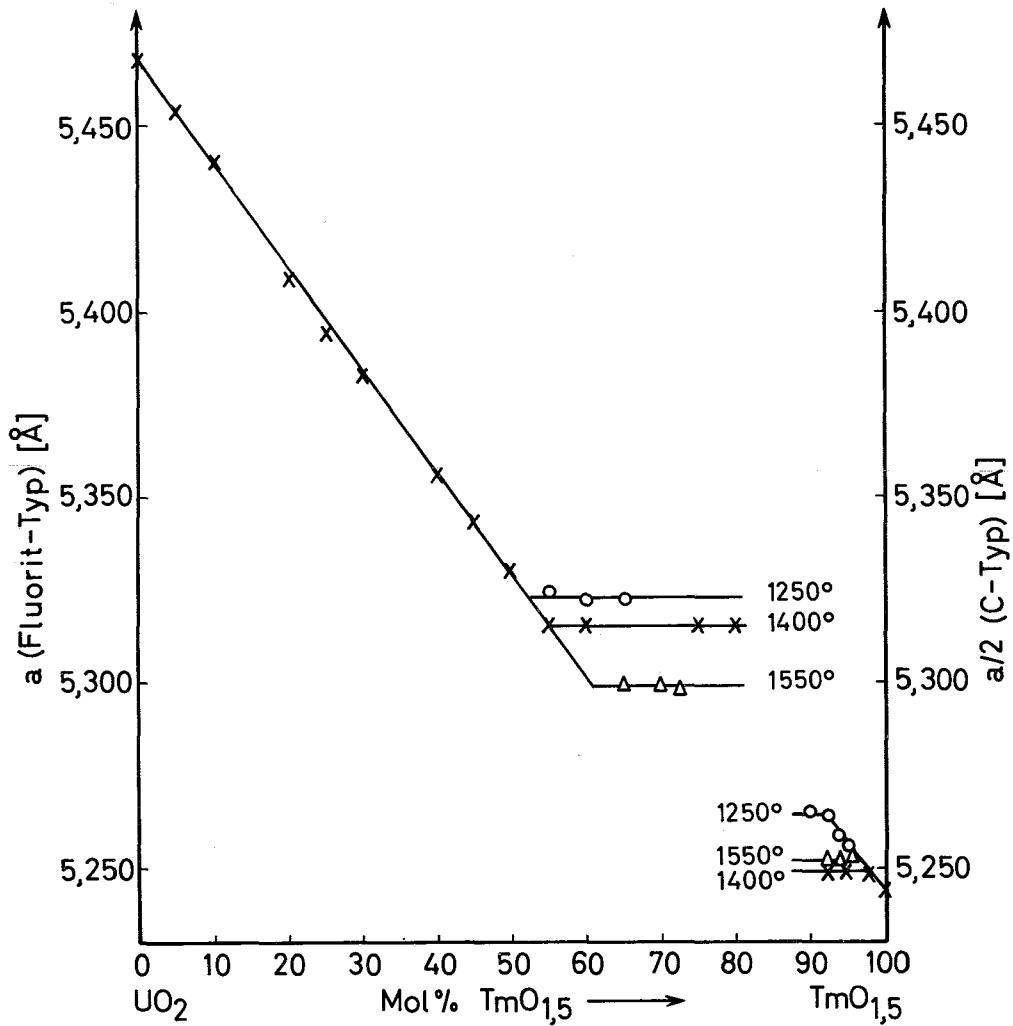


Abbildung 10: Gitterkonstanten und Zusammensetzung im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

Tabelle 11: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

Reaktionstemperatur (°C)	Grenzzusammensetzung in Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	
	Fluorittyp	C-Typ
1250	$52,5 \pm 0,5$	$92,0 \pm 1,0$
1400	$55,0 \pm 0,5$	$98,0 \pm 1,0$
1550	$61,0 \pm 1,0$	$96,5 \pm 1,0$

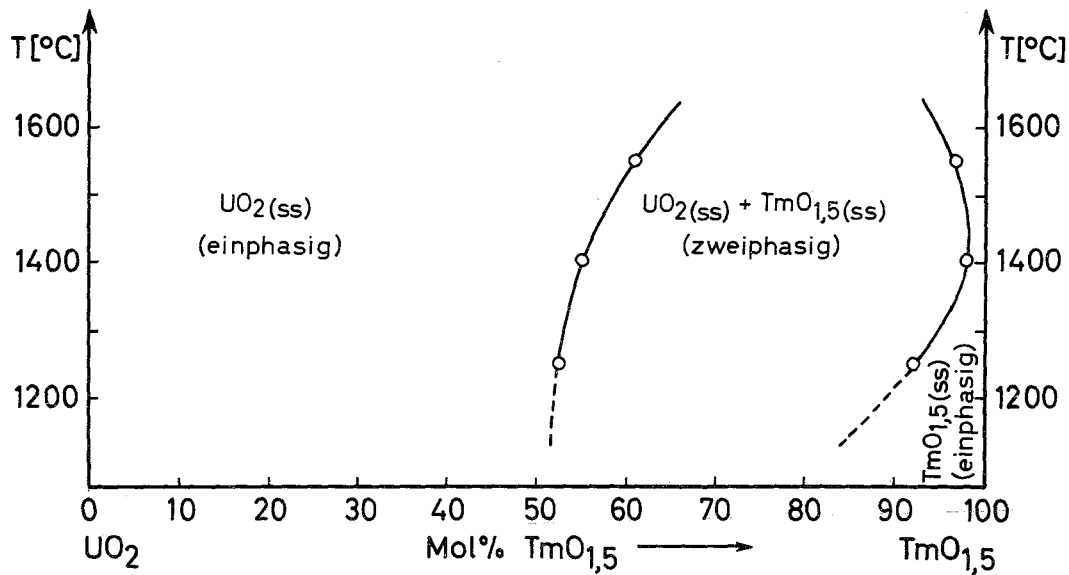
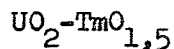


Abbildung 11: Phasendiagramm des Systems UO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$

Auf der UO_2 -reichen Seite des Phasendiagramms liegt eine feste Lösung vom Fluorittyp vor, deren Phasenbreite mit steigender Temperatur von 52,5 Mol% bei 1250°C auf 61 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ in UO_2 bei 1550°C zunimmt. Aus Abbildung 11 geht weiterhin hervor, daß bei Temperaturen unterhalb 1250°C geringere Löslichkeitsunterschiede auftreten werden. Auf der $\text{TmO}_{1,5}$ -reichen Seite bildet sich eine feste Lösung mit C-Typ-Struktur, die bei 1400°C ein Minimum der Löslichkeit von UO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ aufweist.

Es lösen sich bei 1250°C zunächst 8 Mol%, bei 1400°C nur 2 Mol% und bei 1550°C wieder 3,5 Mol% UO_2 im Thuliumoxidgitter. Zwischen den Phasenbereichen der festen Lösung vom Fluorit- und denen vom C-Sesquioxidtyp erstreckt sich eine Mischungslücke, in der beide kubische Phasen nebeneinander vorliegen. Extrapoliert man den Verlauf der Löslichkeitsgrenzen, so stellt man fest, daß sich oberhalb 1800°C beide Kurven schneiden werden, d.h. bei dieser Temperatur sollte keine Mischungslücke mehr auftreten.

2.2.2.2. Konstitution und Eigenschaften der festen Lösungen im System



Die festen Lösungen von $\text{TmO}_{1,5}$ in UO_2 mit Fluoritstruktur besitzen ein vollständig besetztes Kationengitter und statistisch verteilte Anionenleerstellen. Geordnete Leerstellen, wie sie z.B. in der Pyrochlorstruktur $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{XO}_2$ vorhanden sind, treten im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei der Zusammensetzung $\text{X:Me} = 1:1$ nicht auf. Die Sauerstoffleerstellen der Fluoritphase werden sehr leicht aufgefüllt und gleichzeitig erfolgt zur Kompensation der Ladung eine Oxidation des U^{4+} zu höheren Wertigkeitsstufen (52,53). Auch bei der vorliegenden röntgenografischen Untersuchung wurde bei einer Versuchsserie festgestellt, daß besonders im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 35 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ nach längerem Spülen bei 1400°C mit Argon die Gitterparameter des Fluorittyps wesentlich unter den in Tabelle 10 zusammengestellten Daten lagen, die durch sehr kurzes Spülen mit wenig Argon erhalten wurden. Diese Gitterkonstanten lagen jedoch ebenfalls auf einer Geraden, die bei Extrapolation auf 100 Mol% UO_2 einen Wert von $5,450 \text{ \AA}$ ($\text{UO}_2 \text{ a} = 5,468 \text{ \AA}$) ergab. Auch Rundle et al. (63) hatten mit steigendem Anteil der Wertigkeitsstufen 5 und 6 im Uranoxid eine Verkleinerung der Gitterkonstanten beobachtet. Aus diesem Grunde mußte man annehmen, daß das Uranoxid in der Fluoritphase durch Spuren von Sauerstoff im Argon bei der hohen Temperatur oxidiert worden war. Nicht nur in der Fluoritphase erfolgt sehr leicht eine Oxidation. Auch im Zweiphasengebiet, in dem feste Lösungen vom Fluorittyp und vom C-Typ nebeneinander vorliegen, weisen die Röntgenaufnahmen auf eine geringfügige Oxidation hin. Die Linien der Debye-Scherrer-Aufnahmen sind sehr unscharf, außerdem treten besonders bei hoher Temperatur (1550°C) außer den Linien, die dem Fluorit- und C-Typ entsprechen, noch zusätzliche Linien auf, die auf das Vorliegen der rhomboedrischen " $\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ -Phase", die bei analogen Untersuchungen im Sauerstoffstrom auftritt, schließen läßt. Wird innerhalb der Zeit, die zum Spülen und Abschrecken der Präparate im Argonstrom benötigt wird, durch Sauerstoffspuren die rhomboedrische Phase im Konzentrationsbereich zwischen 70 und 85 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ teilweise aufgebaut, so ist auch verständlich, daß auf der an $\text{TmO}_{1,5}$ reichen Seite die feste Lösung vom C-Typ nicht viel mehr UO_2 als das analoge ThO_2 -System aufnimmt. Im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}\text{-O}_2$ stellt man zwischen Tm_2O_3 und der rhomboedrischen Phase keinerlei Löslichkeit fest. Es ist möglich, daß sich beide Effekte

überlagern. Eigentlich sollte man mit abnehmender Differenz sowohl der Ionenradien als auch der entsprechenden Gitterparameter eine stärkere Zunahme der Löslichkeit der Komponenten untereinander erwarten.

2.2.2.3. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen des Systems UO_2 - $TmO_{1,5}$ mit denen anderer UO_2 - $SEO_{1,5}$ Systeme

Im folgenden Abschnitt sollen die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen analoger Systeme des Holmiums (38) und des Lutetiums (64) verglichen werden.

Tabelle 12: Löslichkeiten im System UO_2 - $SEO_{1,5}$

Nr. 12 a : Löslichkeit (Mol%) $SEO_{1,5}$ in UO_2 bei

$SEO_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C	Ionenradius $r_{Me^{3+}}$ (Å)
$LuO_{1,5}$	46,5	50,0	54,8	0,848
$TmO_{1,5}$	52,5	55,0	61,0	0,869
$HoO_{1,5}$	60,0	61,0	62,0	0,894

Nr. 12 b : Löslichkeit (Mol%) UO_2 in $SEO_{1,5}$ bei

$SEO_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C
$LuO_{1,5}$	9,0	5,8	3,5
$TmO_{1,5}$	8,0	2,0	3,0
$HoO_{1,5}$	10,5	9,0	7,0

Man sieht aus Abbildung 12, daß die Löslichkeit von $SEO_{1,5}$ in der Fluoritphase mit steigender Temperatur und mit abnehmender Differenz der Ionenradien $|r_{U^{4+}} - r_{Me^{3+}}|$ zunimmt.

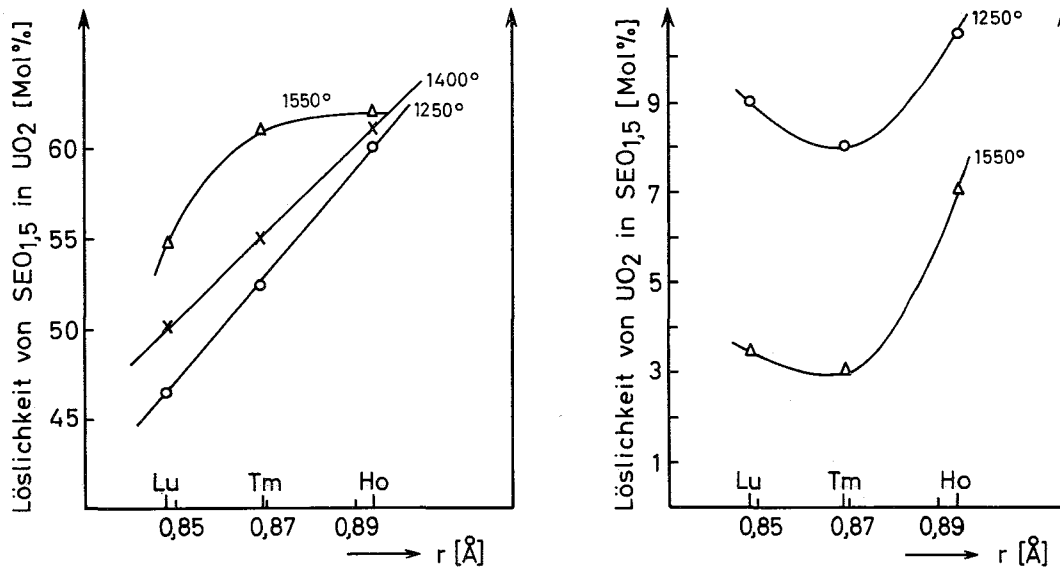


Abbildung 12: Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in UO_2 bzw. UO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$

Während bei 1250° und 1400°C vom Lutetium zum Holmium eine lineare Zunahme der Löslichkeit zu erkennen ist, werden die Löslichkeitsunterschiede bei 1550°C besonders beim Übergang vom Thulium zum Holmium sehr gering. Bei dieser Temperatur bewirkt eine Zunahme der Ionenradien kein Anwachsen der Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in UO_2 mehr. Bei Übergang zu noch höheren Temperaturen scheint offensichtlich wieder eine Abnahme der Löslichkeit zu erfolgen. Im System $\text{GdO}_{1,5}$ - UO_2 lösen sich bei 1700°C nur 40 Mol% $\text{GdO}_{1,5}$ in UO_2 (24). Die Löslichkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Temperaturen eines SE-Oxides sind beim Lutetium und Thulium nahezu gleich groß (1400°-1250°C 3 Mol%, 1550°-1400°C 5,5 Mol%) und beim Holmium jeweils 1 Mol%. Gegenüber analogen Systemen des ThO_2 findet man hier bei allen Temperaturen eine starke Zunahme der Löslichkeit.

Auf der $\text{SEO}_{1,5}$ -reichen Seite des Systems UO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$ löst sich mit steigender Temperatur weniger UO_2 im Sesquioxid, was auch schon in den Systemen ThO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$ und ThO_2 - $\text{HoO}_{1,5}$ beobachtet wurde. Bei den einzelnen Temperaturen ist stets beim Thulium ein Minimum in der Löslichkeit von UO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ festzustellen. Beim Übergang von Thulium zum Holmium findet man bei jeder Temperatur einen größeren Löslichkeitsunterschied als zwischen Lutetium und Thulium. Bei 1400°C wurde kein befriedigender Verlauf der Phasenbreite festgestellt.-Während bei Lutetium und Thulium

gegenüber analogen Systemen des Thoriums eine Löslichkeitszunahme von UO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ erfolgt, bleiben beim Holmium die Grenzzusammensetzungen der festen Lösungen des C-Typs bei den jeweiligen Temperaturen gleich.

In allen Systemen stellt man eine sehr leichte Oxydierbarkeit des Urans in den Mischungen fest, wobei gleichzeitig die Sauerstoffleerstellen aufgefüllt und besonders bei höheren $\text{SEO}_{1,5}$ -Gehalten rhomboedrische Phasen gebildet werden. Aitken et al. (60) zeigen in ihrer Arbeit anhand von Goniometeraufnahmen, daß selbst nach Reduktion von $\text{UO}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ im H_2 -Strom bei 1700°C neben der C-Typ-Phase noch die rhomboedrische Phase vorhanden ist. Da keinerlei Angaben über die Art und Weise der Goniometeraufnahmetechnik gemacht werden, ist u.U. anzunehmen, daß diese in Luft ohne jeglichen Sauerstoffausschluß durchgeführt worden sind. Dabei ist eine Oxidation des Urans möglich, so daß eine rhomboedrische Phase gebildet werden kann, die das ursprüngliche Ergebnis verfälscht und folglich die Aussagen zweifelhaft werden lassen. Zur Zeit können allerdings die Angaben von Aitken et al. (60) weder vollkommen abgeschlossen noch einwandfrei bestätigt werden. Entsprechende Untersuchungen zur Klärung dieses Problems werden jedoch im Augenblick im hiesigen Institut begonnen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf einen anderen unklaren Tatbestand, der aus der Literatur hervorgeht, hingewiesen. Bei Untersuchungen im Wasserstoffstrom am System UO_2 - $\text{LaO}_{1,5}$ haben Hill (20,21) und am System UO_2 - $\text{GdO}_{1,5}$ Beals et al. (24) aufgrund chemischer Analysen das O/U-Verhältnis bestimmt und damit das O/Me-Verhältnis (Sauerstoff/Gesamtmetall) für die jeweilige Mischung berechnet. Beide Autoren ermittelten bis zu einem Gehalt von ungefähr 35 bis 40 Mol% $\text{MeO}_{1,5}$ ein O/Me-Verhältnis von 1,96 bis 2,0. Dieses Verhältnis erreicht man nur, wenn die Oxidation des Urans zu Wertigkeitsstufen >4 in den Mischpräparaten erfolgt. Liegt Uran als UO_2 in den Mischoxidpräparaten vor, so sollte nach unseren Berechnungen das O/Me-Verhältnis mit steigendem $\text{SEO}_{1,5}$ -Gehalt abnehmen. Da die Autoren keinerlei Angaben machen, aus denen hervorgeht, ob beim Einwiegen und bei der Durchführung der Analysen unter völligem Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet worden ist, muß angenommen werden, daß Oxidation der Präparate an der Luft erfolgte. Anderson (52) stellt in diesem Zusammenhang fest, daß Präparate, die vorher im Vakuum mit Uranmetall zur Verhinderung der Oxidation erhitzt worden waren, an der Luft bei Zimmertemperatur zu einem O/Me-Verhältnis von 1,98 oxydiert werden.

2.2.3. Das System $(U_x, Tm_{1-x})O_{2,00}$

Die nachfolgenden Untersuchungen nehmen eine Zwischenstellung ein zwischen den Arbeiten im Wasserstoffstrom - hier liegt UO_2 im Mischkristall als Komponente vor und das O/Me-Verhältnis ist stets $\leq 2,00$ - und denen im Sauerstoffstrom, wobei eine Oxidation des Urans bis zur Wertigkeitsstufe 6 möglich ist und ein O/Me-Verhältnis $> 2,00$ auftreten kann.

Bisher sind ähnliche Untersuchungen nur am System $(U_x, La_{1-x})O_{2,00}$ von Anderson (52) und Hill (20,21) durchgeführt worden.

Die Präparate wurden hergestellt, indem entsprechende Mengen UO_2 , $TmO_{1,5}$ und U_3O_8 - letzteres wurde zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes auf 2,00 verwendet - miteinander gut gemischt und in Quarzampullen im Vakuum bei $1250^\circ C$ im Tiegelofen erhitzt worden sind (Tabelle 13). Bei höherer Temperatur erweicht das Quarzglas der Ampullen so stark, daß sie undicht werden und folglich das O/Me-Verhältnis sich durch Lufteinbruch ändert. Nach Reaktionsende wurde auf röntgenografischem Wege der Verlauf der Gitterkonstanten bestimmt.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $(U_x, Tm_{1-x})O_{2,00}$ (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol%	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten	Auf tretende Phasen
$TmO_{1,5}$	Zeit (h)	Temp. ($^\circ C$)	a (\AA) ($\pm 0,001$)	
3	72	1240	5,467	<u>F</u>
8	+ 144	1200	5,447	<u>F</u>
	24	1250		
13	+ 144	1200	5,433	<u>F</u>
	24	1250		
15	72	1240	5,432	<u>F</u>
25	72	1240	5,402	<u>F</u>
30	72	1240	5,388	<u>F</u>
35	72	1240	5,370	<u>F</u>
40	72	1240	5,359	<u>F</u>
45	72	1240	5,341	<u>F</u>
50	72	1240	5,326	<u>F</u>
57,5	72	1240	5,321	<u>F</u> + C

F = Fluoritphase, C = Sesquioxidphase

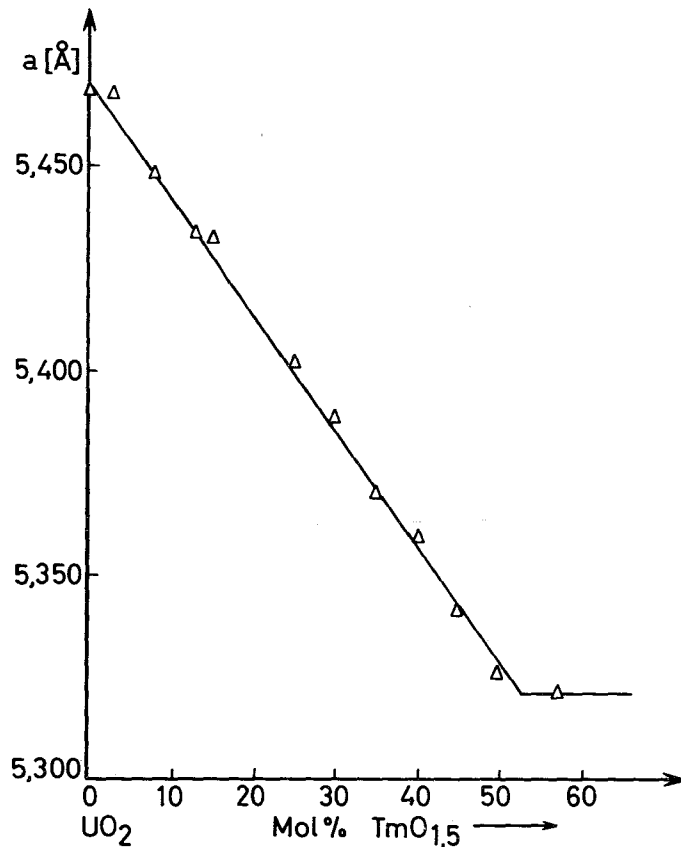


Abbildung 13: Verlauf der Gitterkonstanten im System $(U_x, Tm_{1-x})O_{2,00}$

Man sieht aus Abbildung 13, daß die Gitterkonstante vom Wert des reinen UO_2 bis 52,5 Mol% $TmO_{1,5}$ abfällt. In diesem Bereich liegt eine feste Lösung mit Fluoritstruktur bei $1250^\circ C$ vor, bei höheren Konzentrationen von $TmO_{1,5}$ tritt ein Zweiphasengebiet auf, in dem neben fester Lösung vom Typ des Fluorits eine solche vom C-Typ auftritt. Eine Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse war mit Hilfe von U_3O_8 zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes maximal bis 57,5 Mol% $TmO_{1,5}$ möglich. Bis zu 66,7 Mol% $TmO_{1,5}$, bei dem man gerade noch ein O/Me-Verhältnis von 2,00 einstellen könnte, müßte man UO_3 anstelle von U_3O_8 verwenden. Bei weitersteigendem $TmO_{1,5}$ -Gehalt würde das O/Me-Verhältnis $< 2,00$ werden.

Die Bildung der Fluoritmischkristalle, die zwischen 1 und 13 Mol% $TmO_{1,5}$ enthielten, erfolgte äußerst langsam. Man stellte nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden bei $1240^\circ C$ stets Gitterkonstanten der Mischungen fest, die bei $5,468 \text{ \AA}$ (UO_2) lagen. Erst nach einer wesentlich längeren Reaktionszeit (168 Stunden) erhielt man Gitterkonstanten, die auf der

Verbindungsline zwischen der Gitterkonstanten von UO_2 und den anderen, experimentell bestimmten, Werten lagen.

Im System $(\text{U}_x, \text{Tm}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ nimmt mit steigendem Gehalt an $\text{TmO}_{1,5}$ die mittlere Wertigkeit des Urans von + 4,0 im Mischkristall zu, bis sie bei der Grenzzusammensetzung von 52,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ den Wert + 5,10 erreicht.

Durch die Einstellung des O/Me-Verhältnisses auf 2,00 erreicht man, daß der Mischkristall mit Fluoritstruktur neben dem vollständigen Kationenpunktgitter stets ein vollkommen besetztes Anionenteilgitter aufweist.

Vergleicht man den hier erhaltenen Verlauf der Gitterkonstanten (Abb. 13) mit dem des Systems $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (Abb. 10), den man nach einer Reaktion im Wasserstoffstrom erhielt, so stellt man fest, daß die Steigung beider Geraden gleich ist und jeweils 52,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ als Löslichkeitsgrenze des Fluoritmischkristalls gefunden worden ist. Da die Ionenradien der Kationen U^{4+} (0,93 Å), U^{5+} (0,87 Å) (nach Zachariasen (29)) und Tm^{3+} (0,87 Å) (nach Templeton (30)) maximal 6,5 % voneinander abweichen, ist nach der Goldschmidtschen Regel Mischkristallbildung möglich. Offensichtlich macht sich die Differenz der Ionenradien im System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (H_2) bei der Substitution des U^{4+} durch Tm^{3+} im Fluoritgitter des UO_2 nicht durch eine zusätzliche Kontraktion des Kristallgitters gegenüber demselben Vorgang im System $(\text{U}_x, \text{Tm}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ bemerkbar, obwohl in letzterem die Ionenradien von U^{5+} und Tm^{3+} mit steigendem $\text{TmO}_{1,5}$ -Gehalt in der Fluoritphase gleich werden.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen analoger Systeme des Lutetiums und des Holmiums, so stellt man ebenfalls die Löslichkeitsgrenze bei 52,5 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ im Mischoxid fest. Man sieht, daß, wie schon oben angedeutet, die geringen Unterschiede der Ionenradien im System $(\text{U}_x, \text{SE}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ keine Löslichkeitsänderung bewirken.

2.2.4. Das System $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$ (Me = Tm, Yb)

2.2.4.1. Das System $UO_{2+x}-TmO_{1,5}$

2.2.4.1.1. Temperaturabhängigkeit der Fluoritphase und rhomboedrischen (pseudokubischen) Phase

In Tabelle 14 und Abbildung 14 sind für die untersuchten Präparate des Systems $UO_{2+x}-TmO_{1,5}$ die Gitterkonstanten und Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Im Bereich der rhomboedrischen Phase, die oberhalb 64 Mol% $TmO_{1,5}$ auftritt, wurden hier pseudokubische Gitterkonstanten angegeben, da das rhomboedrische Gitter eine große Ähnlichkeit zum Fluoritgitter aufweist.

Tabelle 14: Reaktionsbedingungen (kubische und pseudokubische) Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $UO_{2+x}-TmO_{1,5}$ bei 1 atm. O_2 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol% $TmO_{1,5}$	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auf tretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. (°C)		
10	18	1250	5,335	<u>F</u> + O
	4	1400	5,384	<u>F</u> + O
	2,5	1550	5,403	<u>F</u> + O
12,5	2,5	1550	5,403	<u>F</u> + O
15	12	1400	5,384	<u>F</u> + O
20	16	1250	5,336	<u>F</u> + O
25	8	1400	5,376	<u>F</u>
30	8	1400	5,364	<u>F</u>
35	22	1250	5,333	<u>F</u> + O
	4	1550	5,357	<u>F</u>
40	12	1400	5,346	<u>F</u>
	4	1550	5,345	<u>F</u>
45	22	1250	5,335	<u>F</u>
	4	1400	5,334	<u>F</u>
50	4	1400	5,322	<u>F</u>
	4	1550	5,325	<u>F</u>
55	6	1400	5,309	<u>F</u>
60	15	1400	5,300	<u>F</u>
	4	1550	5,304	<u>F</u>
62,5	6	1400	5,294	<u>F</u>
65	15	1400	5,291	<u>F</u> + R
67,5	15	1400	5,291	<u>F</u> + R
70	15	1400	5,292	<u>F</u> + R
	4	1550	5,290	<u>F</u> + R

Tabelle 14: Fortsetzung

Mol% TmO _{1,5}	Reaktionsbedingungen Zeit (h)	Temp. (°C)	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auftretende Phase
72,5	15	1400	5,295	F + <u>R</u>
75	15	1400	5,295	<u>R</u>
80	6	1400	5,295	<u>R</u>
85	15	1400	5,298	<u>R</u>
85,7	15	1400	5,297	<u>R</u>
90	15	1400	5,298	<u>R</u> + C
95 +	15	1400	5,244	R + <u>C</u>
98 +	17	1400	5,244	R + <u>C</u>

F = Fluorittyp, C = C-Sesquioxidtyp, O = orthorhombische U₃O₈-Phase, R = rhomboedrische Phase (pseudokubische Gitterkonstanten) ⁺ = C-Typ Gitterkonstante halbiert.

Die Farbe der Mischoxidpräparate ist bis zu 65 Mol% TmO_{1,5} blauschwarz, bei höherem SeO_{1,5}-Gehalt tritt Farbaufhellung über schwarzbraun, rotbraun zu ocker auf.

Man sieht, daß die Fluoritphase unter oxidierenden Bedingungen etwa in der Mitte des Systems UO_{2+x}-TmO_{1,5} liegt. Die Fluoritphasenbreite ist temperaturabhängig und erstreckt sich bei allen Temperaturen bis maximal 64 Mol% TmO_{1,5}. Die genauen Phasengrenzen ersieht man aus Tabelle 15. Bei geringeren TmO_{1,5}-Gehalten als denjenigen, die durch die Grenzzusammensetzung der Fluoritphase bei der entsprechenden Temperatur bestimmt sind, ist ein Zweiphasengebiet vorhanden, in dem die Fluoritphase neben dem orthorhombischen U₃O₈ vorliegt. Besonders bei 1550°C beobachteten wir im Zweiphasengebiet nach längeren Glühzeiten eine merkliche Verflüchtigung von Uran (als UO₃), so daß sich die vorgegebene Zusammensetzung mit der Reaktionszeit änderte.

Zwischen 64 und 72 Mol% TmO_{1,5} liegen die Gitterparameter auf einer Geraden, was auf ein Zweiphasengebiet hin deutet. Von 72 bis 85,7 Mol% TmO_{1,5} steigt die pseudokubische Gitterkonstante wieder an, danach schließt sich wieder ein Zweiphasengebiet an. Die pseudokubischen Gitterkonstanten zeigten zwischen 64 und 90 Mol% TmO_{1,5} keine Temperaturabhängigkeit.

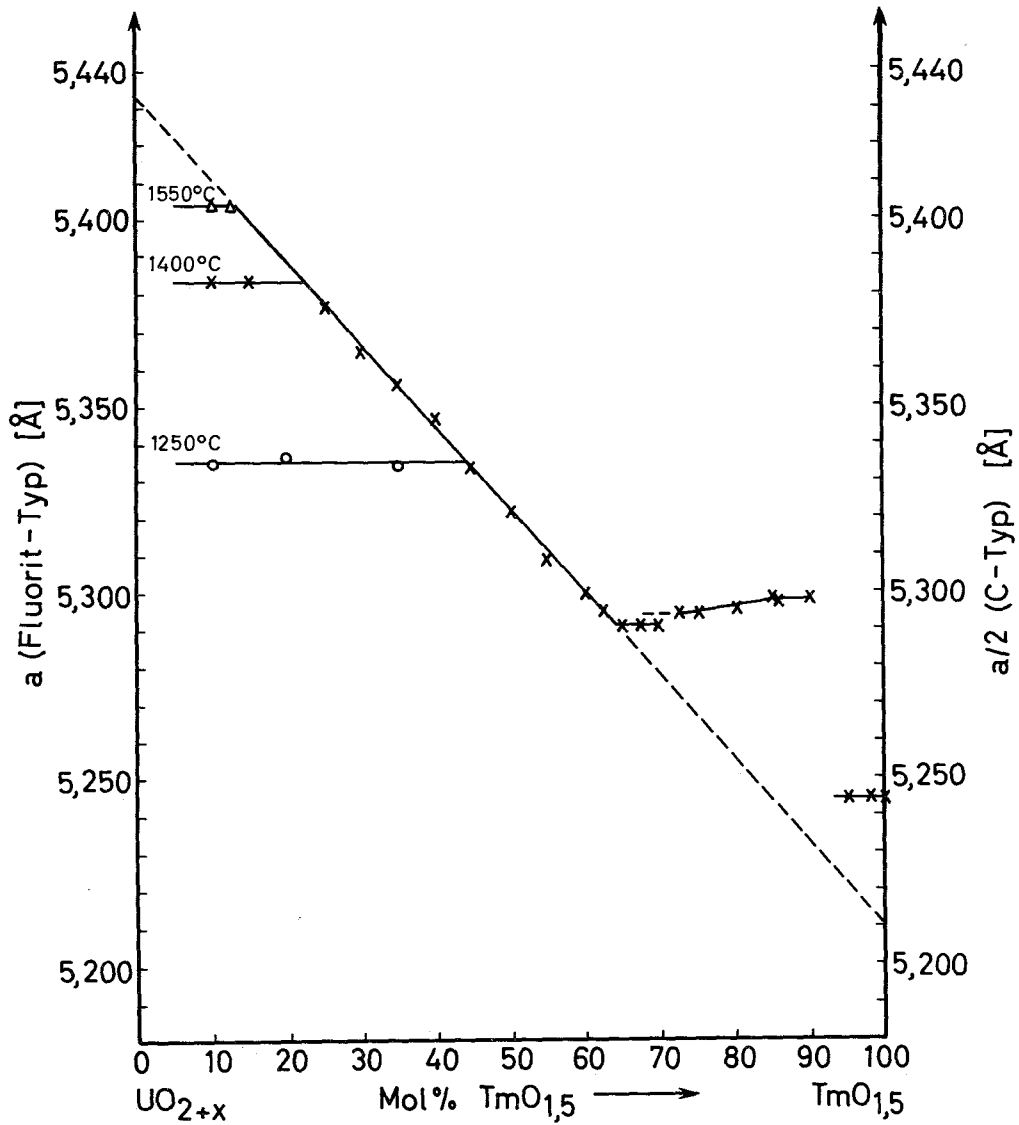


Abbildung 14: Kubische und pseudokubische Gitterkonstanten im System $\text{UO}_{2+x}-\text{TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Tabelle 15: Fluoritphasengrenzen im System $\text{UO}_{2+x}-\text{TmO}_{1,5}$ (1 atm. O_2)

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Breite der Fluoritphase in Mol% $\text{TmO}_{1,5}$
1250	44,5 - 64
1400	23 - 64
1550	13,5 - 64

Aitken et al. (60) haben für verschiedene Verbindungen vom Typ $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$ hexagonale Gitterkonstanten und rhomboedrische Molvolumina angegeben. Weiterhin wurden für einige Zusammensetzungen des Systems $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ gleichzeitig kubische Gitterkonstanten und rhomboedrische Molvolumina mitgeteilt. Aus der Kenntnis des rhomboedrischen und des kubischen Molvolumens einer Verbindung ergibt sich ein Faktor, mit dessen Hilfe man aus dem rhomboedrischen Molvolumen der Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 3\text{Tm}_2\text{O}_3$ ($260,17 \text{ \AA}^3$) die pseudokubische Gitterkonstante für diese Verbindung errechnen konnte. Der so erhaltene Wert von $5,297 \text{ \AA}$ stimmt genau mit der experimentell ermittelten pseudokubischen Gitterkonstante überein.

2.2.4.1.2. Die rhomboedrische Phase

Durch ihre eingehenden Untersuchungen am System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ stellten Bartram et al. (23,61) fest, daß eine rhomboedrische Phase 1 zwischen $\text{U}_2\text{Y}_5\text{O}_{12}$ und UY_6O_{12} (71,5 bis 85,7 Mol% $\text{YO}_{1,5}$) und eine rhomboedrische Phase 2 zwischen $\text{U}_2\text{Y}_5\text{O}_{13,5}$ und $\text{U}_{1,75}\text{Y}_{5,25}\text{O}_{13,1}$ (71,5 bis 75 Mol% $\text{YO}_{1,5}$) existiert. Letztere wandelt sich bei Temperaturen über 1000°C in die rhomboedrische Phase 1 um. Weiterhin wurde beobachtet, daß unterhalb 1700°C zwischen 66,6 und 71,5 Mol% $\text{YO}_{1,5}$ ein Zweiphasengebiet besteht.

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse am System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen zwischen 65 und 90 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ die rhomboedrischen Gitterkonstanten bestimmt. Goniometeraufnahmen eignen sich hier besonders gut, da man durch sie die Aufspaltung der Reflexe, die durch die rhomboedrische Phase bewirkt werden, besser ausmessen kann als bei den Filmaufnahmen. Die Indizierung der Reflexe erfolgte hexagonal nach Angaben von Aitken et al. (60). Als Eichsubstanz für die Goniometeraufnahmen wurde NaCl verwendet. Zur Ermittlung der Löslichkeitsgrenzen ist es bei hexagonalen und rhomboedrischen Gittern sinnvoll, die Abhängigkeit des Molvolumens von der Zusammensetzung zu untersuchen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, wurde hier nicht das rhomboedrische Molvolumen selbst, sondern $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ zur Ermittlung der Löslichkeit benutzt. Man kann über das Eigenvolumen der Sauerstoffionen leicht errechnen, daß die Anzahl Z der Formeleinheiten im Molvolumen hier 1 ist, so daß man direkt $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ verwenden kann.

Tabelle 16: Kristallografische Daten und Molvolumen der rhomboedrischen Phasen (1550°C, 1 atm. O₂)

Mol% TmO _{1,5}	Hexagonale Parameter (Å)		Rhomboedrische Parameter			
	a	c	a (Å)	α (°)	V _{Mol} (rhomb.)	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}(\text{rhomb.})}$
90	9,852	9,283	6,475	99,06	260,09	6,383
85,7	9,852	9,283	6,475	99,06	260,09	6,383
80	9,828	9,261	6,459	99,06	258,22	6,368
75	9,805	9,236	6,444	99,08	256,28	6,352
72,5	9,792	9,225	6,435	99,06	255,30	6,344
70	9,794	9,225	6,434	99,06	255,18	6,342
67	9,794	9,225	6,434	99,06	255,18	6,342
65	9,792	9,225	6,435	99,06	255,30	6,344

Man sieht aus Abbildung 15, daß sich im System UO_{2+x}-TmO_{1,5} die rhomboedrische Phase zwischen 72 und 85,7 Mol% TmO_{1,5} erstreckt.

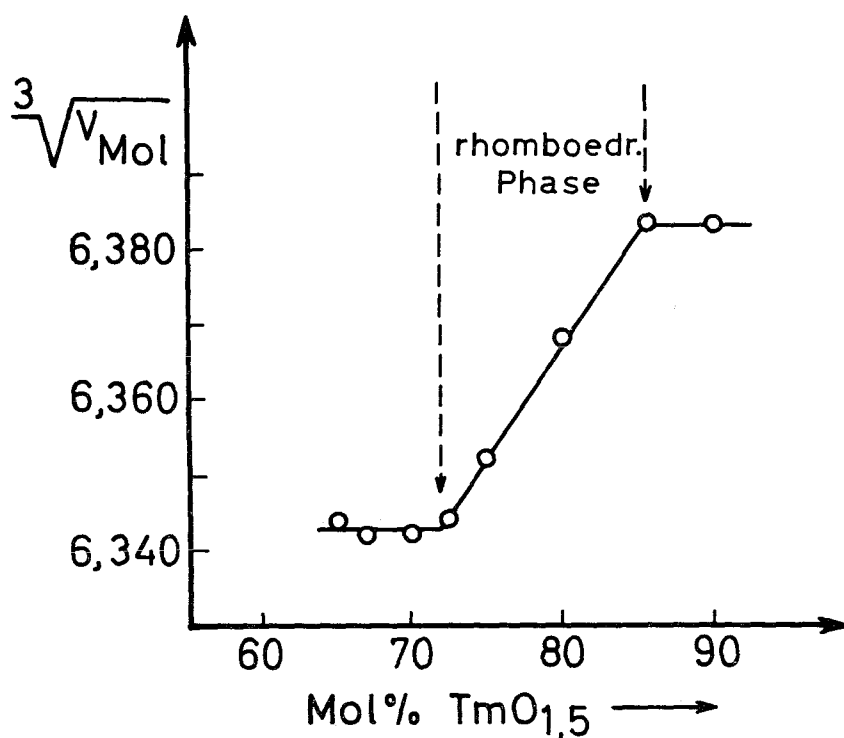


Abbildung 15: Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen der rhomboedrischen Phase im System UO_{2+x}-TmO_{1,5} (1 atm. O₂)

Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Angaben von Bartram (23) überein, nach dessen Bezeichnungsweise hier die rhomboedrische Phase I vorliegt. Zwischen 64 und 72 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ schließt sich ein Zweiphasengebiet an, in dem neben der rhomboedrischen Phase I eine feste Lösung vom Fluorittyp vorliegt. Die unterste Grenze des Zweiphasengebiets wurde auf 64 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ festgelegt, da bei der Zusammensetzung 65 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ im Mischoxid gerade noch eine rhomboedrische Aufspaltung einiger Röntgenreflexe festgestellt werden konnte, während bei 63 Mol% die reine Fluoritphase vorlag. Es ist erstaunlich, daß man aufgrund der pseudokubischen Gitterkonstanten (Abb. 15) nahezu denselben Verlauf der Gitterparameter und die gleiche Phasenbreite wie durch die exakte rhomboedrische Auswertung erhält.

2.2.4.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ für 1 atm. O_2

Die Kenntnis der Grenzzusammensetzungen der Fluoritphase (Tabelle 15) und der rhomboedrischen Phase (Abb. 15) ermöglichen es, ein Phasendiagramm aufzustellen.

Aus Abbildung 16 geht hervor, daß bei geringen Gehalten an $\text{TmO}_{1,5}$ im Mischoxidpräparat ein Zweiphasengebiet vorliegt, in dem neben einer festen Lösung des Uranoxids das orthorhombische U_3O_8 vorliegt.

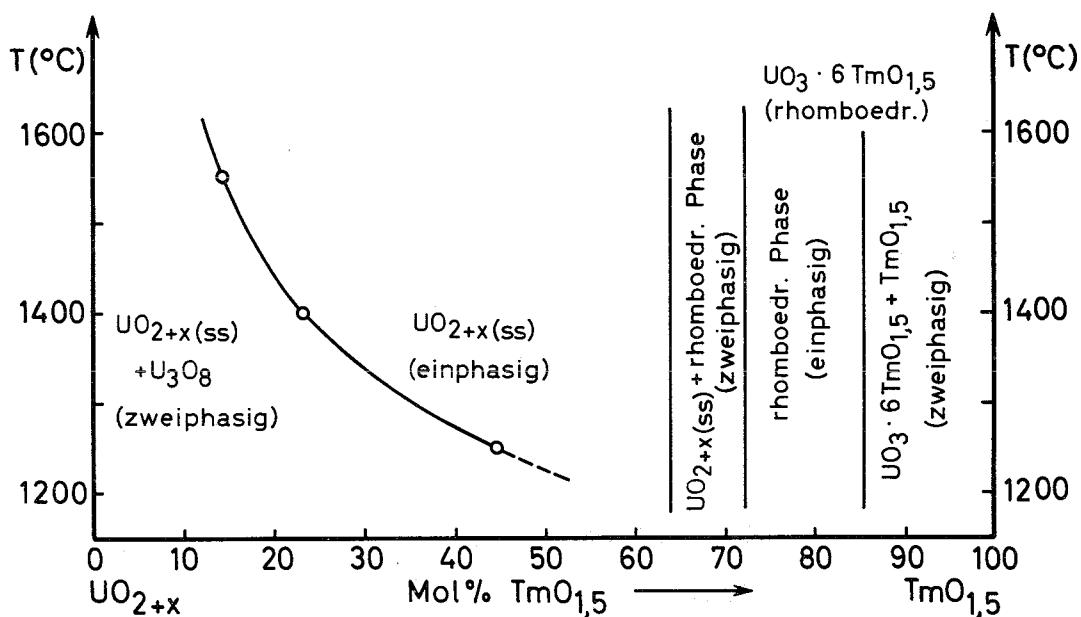


Abbildung 16: Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Man sieht, daß bei tiefer Temperatur dieses Zweiphasengebiet sich über einen sehr großen Konzentrationsbereich von $\text{TmO}_{1,5}$ erstreckt, während es mit steigender Temperatur kleiner wird.

Die feste Lösung mit Fluoritstruktur erstreckt sich, unabhängig von der Temperatur, bis 64 Mol%. Ihre Phasenbreite wächst mit steigender Temperatur von der angegebenen Grenze zu kleineren Thuliumgehalten. Extrapoliert man die angegebene Phasengrenze zu tieferen Temperaturen, so muß man annehmen, daß im System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ etwa unterhalb 1100°C keine Fluoritphase mehr existiert.

Zwischen 64 und 72 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ liegt ein temperaturunabhängiges Zweiphasengebiet vor, in dem neben der festen Lösung mit Fluoritstruktur eine solche mit rhomboedrischer Struktur vorliegt. Von 72 bis 85,7 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$, der " $\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ Verbindung", erstreckt sich die rhomboedrische Phase. Bei noch höheren Gehalten an $\text{TmO}_{1,5}$ stellt man keine Löslichkeit zwischen der "Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ " und Thuliumoxid fest. Dies zeigt sich u.a. daran, daß die Gitterkonstanten von 95 und 98 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ den gleichen Wert wie das reine Thuliumoxid ($a_{0/2}\text{-Tm}_2\text{O}_3$) ergaben (Abb. 14).

2.2.4.1.4. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete

Abbildung 17 zeigt die IR-Spektren verschiedener Mischoxidpräparate im Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 250 cm^{-1} . Man sieht, daß das im Fluorittyp kristallisierende UO_2 ein Spektrum aufweist, das dem des ThO_2 (Abb. 5) weitgehend entspricht. Das Spektrum des orthorhombischen U_3O_8 hat bei $\tilde{\nu} = 920\text{ cm}^{-1}$ ein Durchlässigkeitsmaximum, bei $\tilde{\nu} = 730\text{ cm}^{-1}$ ein Minimum, danach erfolgt ein Anstieg der Durchlässigkeit bis $\tilde{\nu} = 610\text{ cm}^{-1}$. Zwischen $\tilde{\nu} = 550$ und 440 cm^{-1} erstreckt sich ein breites Minimum, dem sich ein Bereich größerer Durchlässigkeit mit einem Maximum bei 330 cm^{-1} anschließt. Das Mischoxid mit 10 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ hat ein Spektrum, das dem des U_3O_8 ähnlich ist. Es fällt auf, daß eine Verschiebung des Maximums gegenüber U_3O_8 von 930 nach 870 cm^{-1} erfolgt. Das Minimum bei $\tilde{\nu} = 730\text{ cm}^{-1}$ ist viel kleiner und das Durchlässigkeitsmaximum bei 370 cm^{-1} gegenüber dem des U_3O_8 zu größeren Wellenzahlen (kleineren Wellenlängen) verschoben und abgeflacht. Die Mischung $(\text{U}_{0,75}\text{,Tm}_{0,25})\text{O}_{2+x}$, die innerhalb der Fluoritphase liegt, zeigt in ihrem Spektrum eine gute Übereinstimmung mit

dem IR-Spektrum des UO_2 . Abweichend tritt hier bei 780 cm^{-1} ein Durchlässigkeitsmaximum auf.

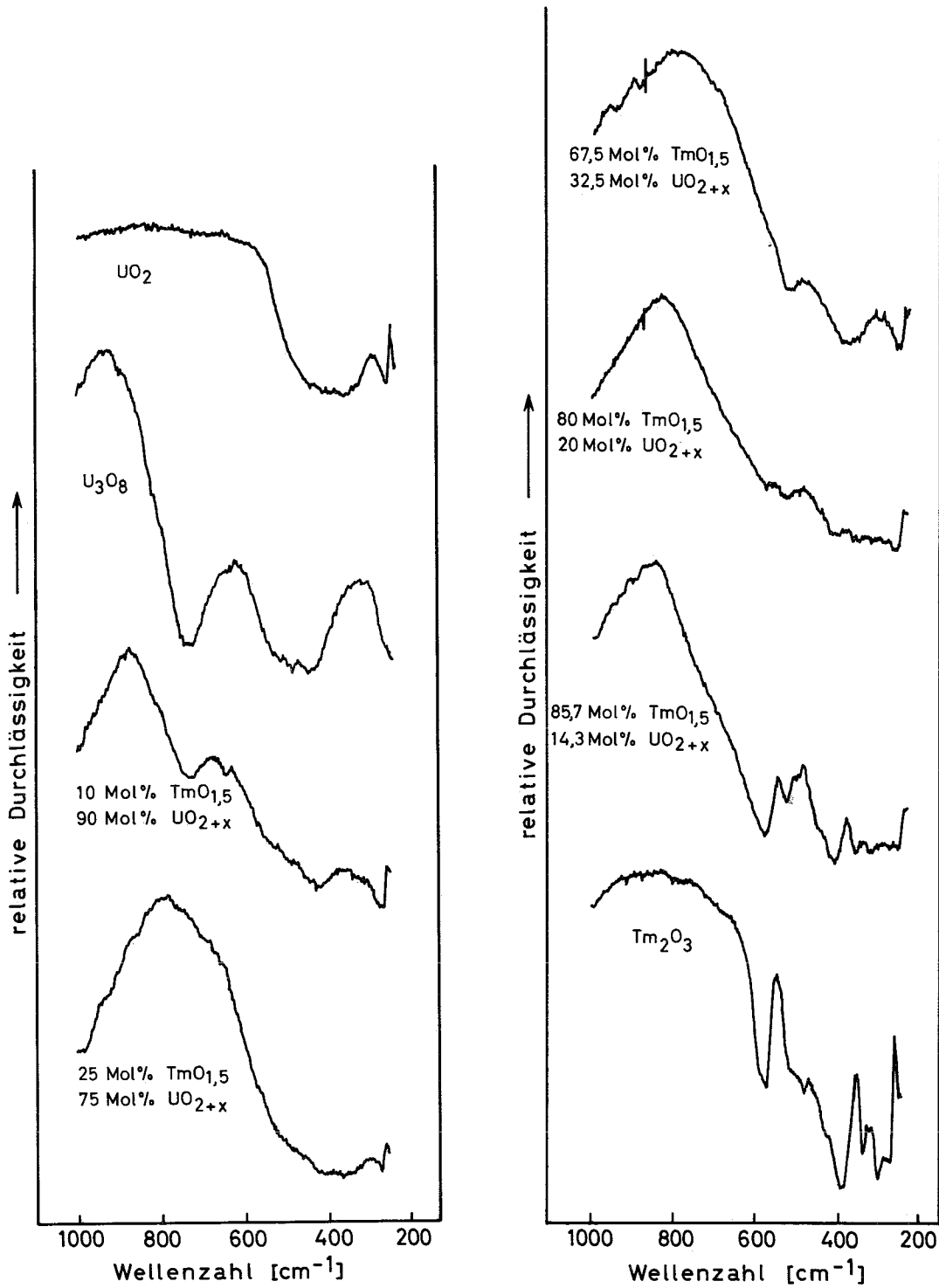


Abbildung 17: IR-Spektren von Uranoxiden und Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_{2+x}-\text{TmO}_{1,5}$

Vergleicht man dieses IR-Spektrum mit dem des U_3O_8 , so stellt man eine weitere Verschiebung des 930 cm^{-1} Maximums fest. Das Mischoxidpräparat mit 67,5 Mol% $TmO_{1,5}$ befindet sich aufgrund der röntgenografischen Untersuchungen in einem Bereich, in dem neben fester Lösung vom Typ des Fluorits die rhomboedrische Phase 1 vorliegt. Der Unterschied zum Präparat mit 25 Mol% $TmO_{1,5}$ (Fluoritphase) zeigt sich darin, daß bei $\tilde{\nu} = 500\text{ cm}^{-1}$ ein Durchlässigkeitsmaximum auftritt. Hier macht sich der Einfluß der rhomboedrischen Phase (siehe Präparat mit 85,7 Mol% $TmO_{1,5}$) bemerkbar. Bei 330 cm^{-1} tritt gegenüber der reinen Fluoritphase ein verschobenes Durchlässigkeitsmaximum auf, dessen Intensität gestiegen ist. Die rhomboedrische $UO_3 \cdot 6TmO_{1,5}$ -Verbindung hat ihr eigenes Spektrum, das mit dem des 80 Mol% $TmO_{1,5}$ -Präparats übereinstimmt, lediglich sind die Intensitäten der einzelnen Maxima zwischen $\tilde{\nu} = 600$ und 300 cm^{-1} hier wesentlich geringer. Das erste intensive Durchlässigkeitsmaximum verschiebt sich gegenüber den Wellenzahlen der Fluoritphase wieder zu größeren Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 830\text{ cm}^{-1}$ bei 80 und 850 cm^{-1} bei 85,7 Mol% $TmO_{1,5}$.

Bei allen Präparaten stellt man fest, daß in den Uranmischoxiden keine UO_2^{++} -Gruppierungen vorliegen, da man nicht die charakteristischen Frequenzen der Uranylionen beobachten kann (Nakamoto (65)).

2.2.4.1.5. Bestimmung der mittleren Wertigkeit \bar{W} des Urans

Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei bestimmten Temperaturen im Sauerstoffstrom geglüht worden waren, wurden thermogravimetrisch im H_2 -Strom untersucht und dadurch die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in der Substanz bestimmt. Thermogravimetrische Studien bei der Oxidation von UO_2 sind schon öfters durchgeführt worden (66-68). Dabei stellte man bei UO_2 -Pulvern, deren Oberfläche größer als $0,5\text{ m}^2/\text{g}$ war, zwei Oxidationsstufen fest, die dem U_3O_7 und dem U_3O_8 entsprachen. Die erste Stufe fand man zwischen 220° und 320°C und die zweite bei 400°C . Bei Pulvern mit einer sehr kleinen Oberfläche ($< 0,05\text{ m}^2/\text{g}$) fand man nur die U_3O_8 Oxidationsstufe bei 480° bis 500°C . Für die Umkehrung des Vorganges, also die Reduktion von höheren Uranoxiden, sollte man analoge

Stufen erwarten. Bei der Reduktion der Uranmischoxide mit Wasserstoff in der Thermowaage stellte man fest, daß lediglich zwei Präparate (22,5 und 30 Mol% $TmO_{1,5}$, Tabelle 17) zwei Stufen zeigen, bei allen anderen bildete sich nur eine, teilweise sehr undeutliche, thermogravimetrische Stufe aus.

Tabelle 17: Ergebnisse der thermogravimetrischen und chemisch analysierten Untersuchungen

$TmO_{1,5}/UO_{2+x}$ (Mol%)	Glühtemp. ($^{\circ}C$) des Präparates	thermogravimetrisch			chemisch anal.	
		\bar{w} (Uran)	O/U	O/Me	\bar{w} (Uran)	O/Me
10/90	1250	5,20	2,60	2,49		
	1400	5,17	2,585	2,48		
	1550	5,15	2,575	2,48		
12,5/87,5	1550	5,05	2,525	2,40	5,05	2,40
22,5/77,5	1400	4,98	2,49	2,27		
30/70	1400	4,85	2,43	2,15	5,07	2,22
40/60	1400	4,70	2,35	2,00		
45/55	1250	4,64	2,32	1,95	5,00	2,05
55/45	1250	4,80	2,40	1,905	4,98	1,94
	1400	4,82	2,41	1,91		
65/35	1400	5,24	2,62	1,88	5,76	1,98
75/25	1400	5,40	2,70	1,80	5,88	1,86
	1550	5,40	2,70	1,80	6,00	1,88
85,7/14,3	1250	4,98	2,49	1,63	5,99	1,71
	1400	5,20	2,60	1,65		
	1550	5,10	2,55	1,64	6,00	1,71
90/10	1400	4,78	2,39	1,59		

O/U = Sauerstoff/Uran Verhältnis

O/Me = Sauerstoff/Gesamtmetall Verhältnis

Der Beginn der Reduktionsstufe lag zwischen $350^{\circ}C$ und $500^{\circ}C$ bei höheren Urangelhalten, während er bei geringeren Urananteilen in der Mischung zwischen $550^{\circ}C$ und $730^{\circ}C$ beobachtet wurde. Das Ende der Stufe war bei höheren Urankonzentrationen eher erreicht ($\sim 700^{\circ}C$) als bei niedrigeren ($900^{\circ}C$).

Bei unseren Untersuchungen zeigten alle Präparate mit gleicher Zusammensetzung, die bei 1550°C gegläht worden waren, gegenüber denen, die eine tiefere Reaktionstemperatur hatten, nach höheren Temperaturen hin verschobene Stufen, da infolge zunehmender Sinterung die Oberfläche der Pulversubstanzen verringert wurde.

In Abbildung 18 ist das thermogravimetrisch bestimmte O/Me- und O/U-Verhältnis (Tabelle 17) gegen die Zusammensetzung der Mischoxide aufgetragen. Erst bei späteren Experimenten stellte sich heraus, daß im H_2 -Strom keine vollständige Reduktion des Urans erfolgt, da Abweichungen gegenüber den cerimetrischen Sauerstoffbestimmungen auftreten.

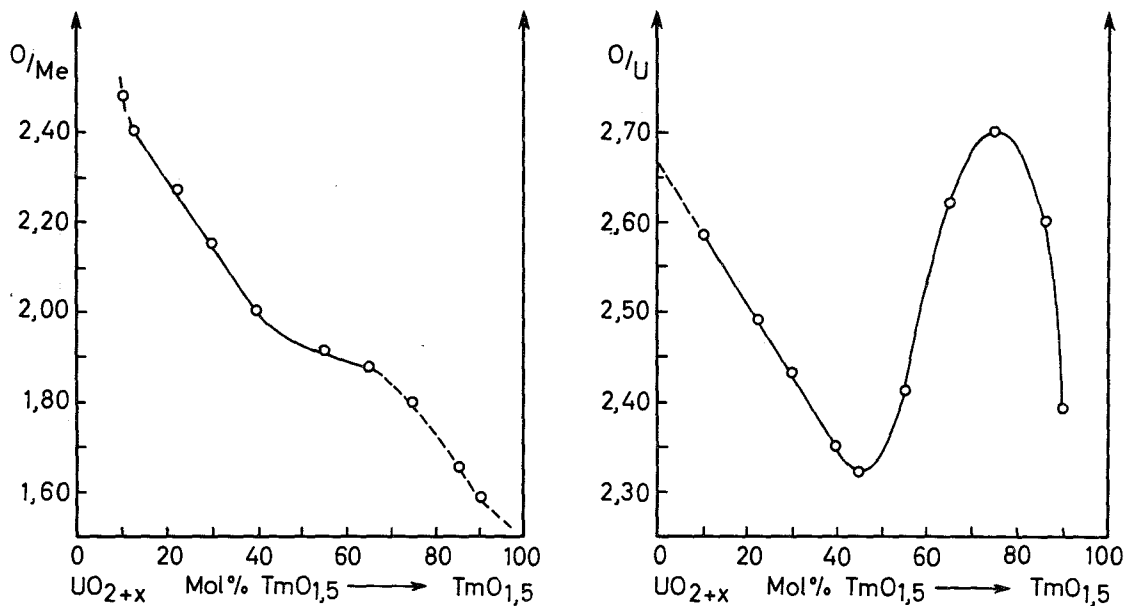


Abbildung 18: Verlauf des (thermogravimetrischen) O/Me- und O/U-Verhältnisses von bei 1400°C geglähten Präparaten im System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ (1 atm. O_2).

Bei der Darstellung des O/Me-Verhältnisses wurde die Fluoritphase als durchgezogene Linie, die anderen Phasenbereiche durch eine unterbrochene Linie angegeben. Abbildung 18 zeigt, daß im vorliegenden System vom reinen U_3O_8 ausgehend bis zur Zusammensetzung 40 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ ein Mischoxid der allgemeinen Formel $(\text{U}_x, \text{Tm}_{1-x})\text{O}_{2+y}$ ($y \geq 0$) vorliegt. Im Bereich der Fluoritphase, der bei $(\text{U}_{0,87}, \text{Tm}_{0,13})\text{O}_{2+y}$ beginnt, ist hier über die kubisch dichteste Anionenpackung Sauerstoff in die im Gitter vorhandenen Oktaederrücken, statistisch verteilt, eingelagert. Bei $(\text{U}_{0,6}, \text{Tm}_{0,4})\text{O}_2$ liegt ein

ideal gebautes Fluoritgitter vor. Der Abbau des überschüssigen Sauerstoffs im Fluoritgitter bedingt gleichzeitig eine Abnahme der Wertigkeit des Urans. Durch diesen Vorgang tritt eine Stabilisierung des Fluoritgitters ein. Im ideal gebauten Fluoritgitter bei $(U_{0,6}, Tm_{0,4})O_2$ ist das Verhältnis der Ionenradien $\frac{r_{U^{4+}}}{r_{O^{2-}}} \sim 0,70$, also noch unter dem Wert, den man für die Fluoritstruktur der Dioxide als unterste Stabilitätsgrenze ($\frac{r_K}{r_A} = 0,732$) angibt. Die Stabilisierung der Fluoritphase wird durch den Thuliumoxidgehalt bewirkt. Hund (18) hatte im System $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ bei 48 Mol% $UO_{2,67}$ im Mischkristall ideal besetztes Anionengitter durch Messung der geringsten Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Bei Urangehalten von 60 bis 35 Mol% in der Fluoritphase liegt ein Mischoxid der allgemeinen Formel $(U_x, Tm_{1-x})O_{2-y}$ ($y \geq 0$) vor. Es erfolgt in diesem Bereich nur eine geringe Abweichung vom ideal besetzten Fluoritgitter, da die Wertigkeit des Urans wieder zunimmt und so einen Teil der durch Zunahme des $TmO_{1,5}$ -Gehaltes entstandenen Anionenlücken mit Sauerstoff auffüllt. Im rhomboedrischen Phasengebiet tritt ein nahezu linearer Abfall des O/Me-Verhältnisses auf, der auf den Wert des reinen Thuliumoxides ($O/Me = 1,5$) zuläuft. Selbst das hohe O/U-Verhältnis bei der Zusammensetzung $(U_{0,25}, Tm_{0,75})O_{1,80}$ bewirkt nur eine geringe Verschiebung des O/Me-Verhältnisses.

2.2.4.2. Das System $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$

2.2.4.2.1. Temperaturabhängigkeit der Fluoritphase und Gitterkonstanten der Oxidphasen

In Tabelle 18 sind die Gitterkonstanten der Fluoritphase und die pseudokubischen Gitterparameter der rhomboedrischen Phase zusammengestellt und in Abbildung 19 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargestellt. Die Farbe der Mischoxidpräparate ist bis zur Zusammensetzung $(U_{0,35}, Yb_{0,65})O_{2-y}$ blauschwarz, mit steigendem $YbO_{1,5}$ -Gehalt findet eine Farbaufhellung über dunkelbraun, rotbraun zu ocker statt. Die Fluoritphase verläuft in der Mitte des Systems bis maximal 64,5 Mol% $YbO_{1,5}$ im Mischkristall. Man sieht, daß mit steigender Temperatur die Fluoritphasenbreite zunimmt. Beim Übergang von 1250° auf $1400^\circ C$ stellt man eine starke Zunahme der Fluoritphasenbreite fest, während sie beim Übergang 1400° nach $1550^\circ C$ nur sehr gering ist. Die jeweilige Grenzzusammensetzung ersieht man aus Tabelle 19.

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten (kubische und pseudo-kubische) und auftretende Phasen im System $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol% $YbO_{1,5}$	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten	Auftretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. ($^{\circ}C$)	a bzw. a/2 (\AA) (+ 0,002)	
10	16	1250	5,339	F + O
	6	1400	5,392	F + O
	3	1550	5,397	F + O
15	16	1250	5,339	F + O
	6	1400	5,393	F + O
	3	1550	5,396	F + O
20	16	1250	5,340	F + O
25	16	1250	5,340	F + O
	6	1400	5,374	F + O
30	16	1250	5,341	F + O
		1400	5,362	F
35	6	1400	5,350	F
40	6	1400	5,348	F
50	6	1400	5,312	F
60	6	1400	5,286	F
65	16	1400	5,275	F
70	64	1250	5,275	F + R
	16	1400	5,275	F + R
75	64	1250	5,275	R
	16	1400	5,275	R
80	16	1400	5,275	R
85	64	1250	5,275	R
95 ⁺	16	1400	5,275	R
	16	1400	5,216	R + C
98 ⁺	16	1400	5,216	R + C

F = Fluoritphase, O = orthorhombische U_3O_8 -Phase,

R = rhomboedrische Phase (pseudokubische Gitterkonstanten),

C = C-Sesquioxidphase, ⁺ = C-Typ Gitterkonstante halbiert

Tabelle 19: Fluoritphasengrenzen im System $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ (1 atm. O_2)

Temperatur ($^{\circ}C$)	Breite der Fluoritphase in Mol% $YbO_{1,5}$
1250	39 - 64,5
1400	17,5 - 64,5
1550	16 - 64,5

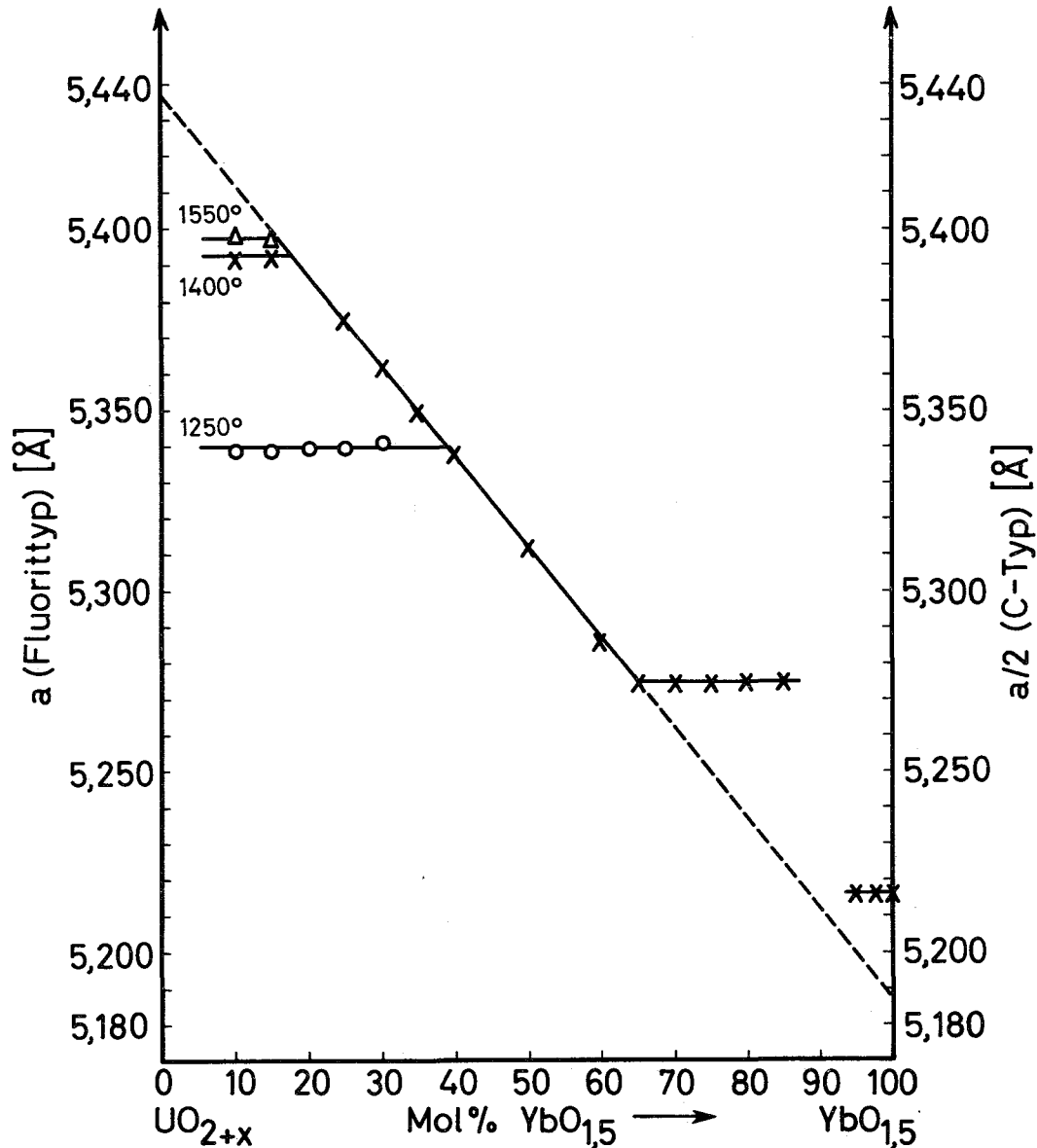


Abbildung 19: Kubische und pseudokubische Gitterkonstanten und Zusammensetzung im System UO_{2+x} - $\text{YbO}_{1.5}$ bei 1 atm. O_2

Oberhalb 65 Mol% $\text{YbO}_{1.5}$ hatte die pseudokubische Gitterkonstante auch bei verschiedenen Temperaturen stets denselben Wert von $a = 5,275 \text{ \AA}$. Nach der Berechnung der pseudokubischen Gitterkonstante aus dem von Aitken (60) angegebenen rhomboedrischen Molvolumen für die " $\text{UO}_3 \cdot 6\text{YbO}_{1.5}$ -Verbindung" müßte ein geringer Anstieg der Gitterkonstanten bis zum Wert $a = 5,281 \text{ \AA}$ erfolgen. Da angenommen werden mußte, daß bei der früheren Bestimmung des rhomboedrischen Molvolumens ein Fehler unterlaufen ist, wurde durch eine Goniometeraufnahme der Zusammensetzung

$(U_{0,143}, Yb_{0,857})O_{2-y}$ das rhomboedrische Molvolumen nochmals bestimmt. Dabei konnte der Wert von Aitken (60) bestätigt werden. Offensichtlich macht sich eine so geringe Differenz ($0,006 \text{ \AA}$) bei pseudokubischer Auswertung der Gitterkonstanten der rhomboedrischen Phase nicht mehr bemerkbar. Die Gitterkonstanten der Mischoxidpräparate mit 95 und 98 Mol% $YbO_{1,5}$ waren praktisch identisch mit der Gitterkonstante des reinen Yb_2O_3 ($a/2 = 5,217 \text{ \AA}$).

2.2.4.2.2. Das Phasendiagramm des Systems $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Aufgrund der Bestimmung der Grenzzusammensetzung der Fluoritphase bei den einzelnen Temperaturen (Tabelle 19) und des rhomboedrischen Phasenverlaufes bei den analogen Systemen mit Thuliumoxid und Holmiumoxid - in beiden Systemen war eine rhomboedrische Phase von 72 bis 85,7 Mol $SEO_{1,5}$ festgestellt worden -, kann man ein Phasendiagramm aufstellen.

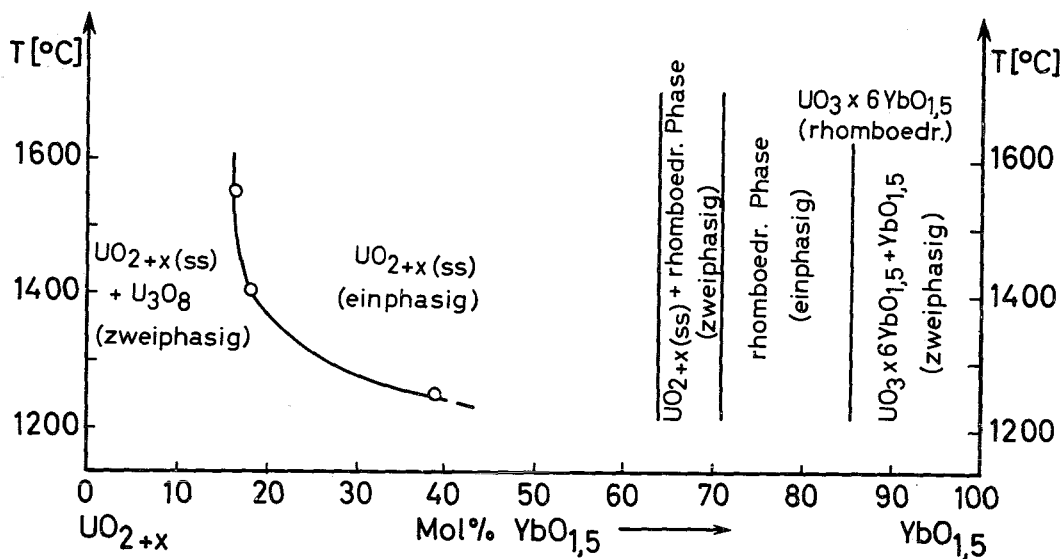


Abbildung 20: Phasendiagramm des Systems $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Bei niedrigen Gehalten von $YbO_{1,5}$ im Mischoxid liegt ein Zweiphasengebiet vor, in dem neben fester Lösung vom Fluorittyp orthorhombisches U_3O_8 vorliegt. Man erkennt, daß bei Temperaturen über $1400^\circ C$ der Existenzbereich dieser Mischungslücke nicht merklich zugunsten der Fluoritphase abnimmt. Bei mittleren $YbO_{1,5}$ Gehalten bis maximal 64 Mol% liegt

eine Fluoritphase vor, deren Phasenbreite bei hohen Temperaturen (über 1550°C) nur noch sehr schwach zunimmt. Extrapoliert man die Phasengrenze auf niedrigere Temperaturen, so muß man annehmen, daß unterhalb 1100°C keine Fluoritphase mehr existiert. Zwischen 64 und 100 Mol% $\text{YbO}_{1,5}$ treten auch hier wie beim analogen System des Thuliumoxides drei verschiedene Bereiche auf. Von 64 bis 72 Mol% $\text{YbO}_{1,5}$ erstreckt sich ein Zweiphasengebiet von Fluorit- und rhomboedrischer Phase, zwischen 72 und 85,7 Mol% $\text{YbO}_{1,5}$ die homogene rhomboedrische Phase, und bei noch höheren Ytterbiumoxidgehalten findet man neben der rhomboedrischen "Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{YbO}_{1,5}$ " reines $\text{YbO}_{1,5}$. Der Verlauf der rhomboedrischen Phasengrenzen ist temperaturunabhängig.

2.2.4.3. Vergleich der Ergebnisse der Phasenbreiten mit denjenigen anderer UO_{2+x} - $\text{SEO}_{1,5}$ -Systeme

Im folgenden Abschnitt sollen die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen analoger Systeme des Holmiums (38), Erbiums (64) und Lutetiums (64) verglichen werden. In Abbildung 21 ist die Länge der Fluoritphase L_F in Abhängigkeit vom Ionenradius des Sesquioxidkations dargestellt.

Tabelle 20: Länge der Fluoritphase L_F der Systeme UO_{2+x} - $\text{SEO}_{1,5}$ (1 atm. O_2)

$\text{SEO}_{1,5}$	Länge der Fluoritphase L_F (Mol%) bei			Ionenradius $r_{\text{Me}^{3+}}$ (Å) (30)
	1250°C	1400°C	1550°C	
$\text{LuO}_{1,5}$	21,0	23,0	25,0	0,848
$\text{YbO}_{1,5}$	25,5	46,5	47,5	0,858
$\text{TmO}_{1,5}$	19,5	41,5	50,5	0,869
$\text{ErO}_{1,5}$	19,0	23,5	39,5	0,881
$\text{HoO}_{1,5}$	21,0	31,0	45,0	0,894

Man ersieht aus Abbildung 21, daß bei 1250°C in der Länge der Fluoritphase die geringsten Unterschiede zwischen den einzelnen SE-Oxiden bestehen. Bei 1400°C hat L_F im Falle des Ytterbiums, bei 1550°C beim Thulium ein Maximum, während beide Kurven bei Erbium ein Minimum aufweisen und zum Holmium hin wieder ansteigen.

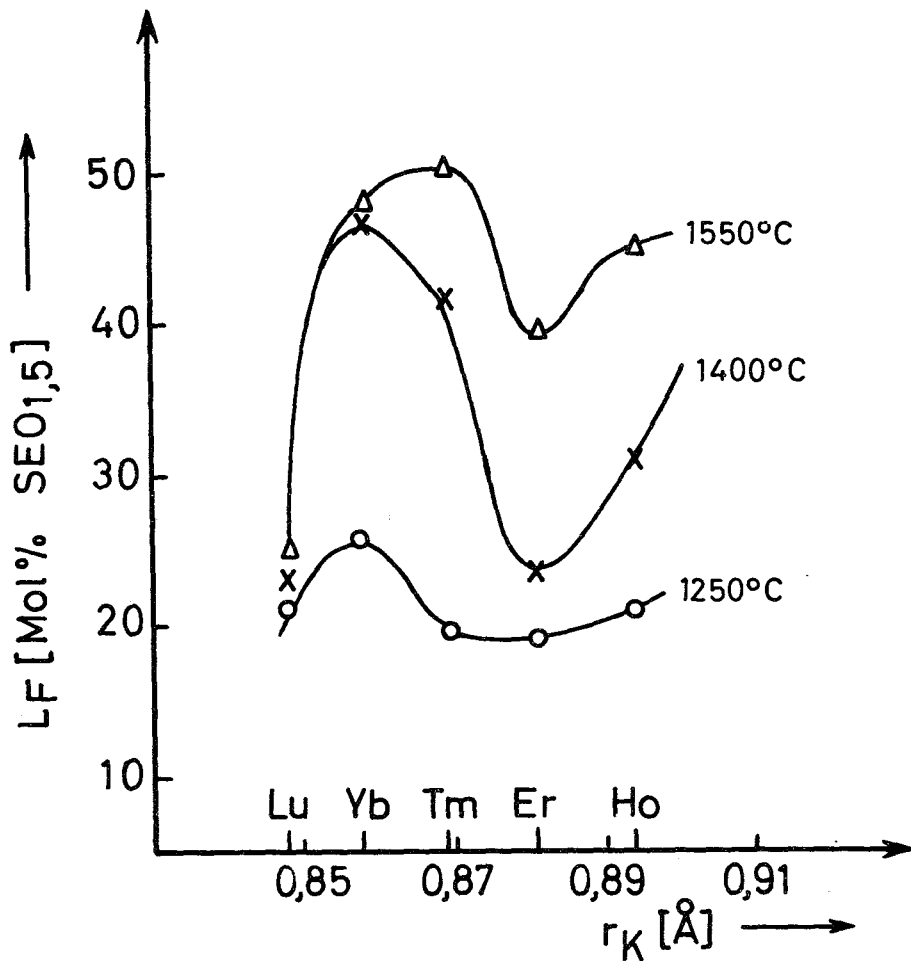


Abbildung 21: Länge der Fluoritphase L_F der Systeme $UO_{2+x}-SEO_{1,5}$ bei 1 atm. Sauerstoff

Lutetium besitzt die geringste Temperaturabhängigkeit der Phasenbreite, Ytterbium zeigt beim Übergang zwischen 1250° und 1400°C eine sehr starke Zunahme von L_F und eine äußerst geringe bei Temperatursteigerung von 1400° auf 1550°C, während die anderen Seltenen Erden gleichmäßigere L_F -Differenzen zwischen den einzelnen Temperaturen aufweisen. Da bei 1250° und 1400°C das Maximum der Fluoritphasenbreite L_F bei Ytterbium liegt, muß man annehmen, daß die Ionenradien der mittleren Wertigkeit des Urans und des Ytterbiums besonders gut übereinstimmen. Wenn beide Komponenten sich im Kationengitter des Fluorittyps ohne Schwierigkeiten ersetzen können, dann ist auch die größere Fluoritphasenbreite zu verstehen. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans müßte unter der Annahme, daß bei maximaler Länge der Fluoritphase gleich große Uran- und Me^{3+} -Kationen vorliegen,

$\sim 5,2$ sein (Ionenradien von Zachariasen (29) und Templeton (30)). Bei der Reaktionstemperatur von 1550°C müßte \bar{W} des Urans $\sim 5,0$ sein. Diese Werte von \bar{W} sind also wesentlich höher als die von Wilson (58) auf 4,6 berechnete mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in der Fluoritphase.

Auffallend an Abbildung 21 ist, daß beim Erbium stets ein Minimum in der Fluoritphasenlänge L_F auftritt. Unter der Voraussetzung, daß im System $\text{UO}_{2+x}-\text{ErO}_{1,5}$ tatsächlich die Gleichgewichtseinstellung bei den entsprechenden Temperaturen erreicht ist, muß man annehmen, daß Erbium eine besonders stabile Fluoritphase bildet, die ein Verhältnis der Größe des Urankations zum Sauerstoffanion $\frac{r_{\text{U-Kation}}}{r_{\text{O}^{2-}}}$ nahe 0,73 hat. Dieses Bestreben, möglichst energiearme Verbindungen zu bilden, zeigt sich auch in der Bildungsenthalpie des Er_2O_3 aus dem Metall (69), dessen Wert merklich größer ist als die der Nachbarn Holmium und Thulium, so daß es scheinbar innerhalb der Lanthanidenreihe eine gewisse Sonderstellung einnimmt.

Bei allen bisher untersuchten Mischoxidsystemen der Seltenen Erden mit Uran als Komponente liegt die Fluoritphase in der Mitte des Bereichs mit linearer Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung. Diese Geraden kann man als Teilstücke von Vergardschen Geraden (70) auffassen und auf 100 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ extrapolieren. Die erhaltenen Fluoritgitterkonstanten a_F sind nun stets kleiner als die Gitterkonstante $a_0/2$ der entsprechenden Oxide im C-Gittertyp. Da durch die erhöhte Wertigkeit des Urans die Ladung der zusätzlichen Anionen im Fluoritgitter kompensiert wird, erhöhen sich die Gitterkräfte bzw. die Bindungsenergie. Hieraus resultiert die beobachtete Kontraktion der Fluoritphasen und damit die gegenüber den Gitterkonstanten $a_0/2$ der kubischen Sesquioxide niedrigeren extrapolierten Gitterkonstanten a_F . Brauer und Gradinger (1) haben über diese qualitative Aussage hinaus eine halbempirische Beziehung aufgestellt, die hier verwendet werden soll. Trägt man grafisch (Abb. 22) die auf 100 Mol% $\text{MeO}_{1,5}$ extrapolierten Fluoritgitterkonstanten a_F der bisher beschriebenen Mischoxidsysteme des Urans gegen die experimentellen Gitterkonstanten $a_0/2$ des C-Sesquioxidtyps (Tabelle 21) auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang, dargestellt durch die Gleichung

$$a_F = 0,9545 \cdot (a_0/2) + 0,189 \text{ (\AA)}.$$

In dieser Arbeit soll die von Haug und Weigel (22) angegebene Zusammenstellung wiedergegeben und durch die hier vorliegenden Ergebnisse vervollständigt werden.

Tabelle 21: Extrapolierte Gitterkonstanten a_F der bisher bekannten Systeme $UO_{2+x}-SEO_{1,5}$ und Gitterkonstanten $a_o/2$ des C-Typs

System	a_F (Å)	Literatur	Oxid	$a_o/2$ (Å)	Literatur
$UO_{2+x}-PrO_{1,5}$	5,504	17	Pr_2O_3	5,570	69
$UO_{2+x}-NdO_{1,5}$	5,465	16	Nd_2O_3	5,529	69
$UO_{2+x}-SmO_{1,5}$	5,408	16	Sm_2O_3	5,466	30
$UO_{2+x}-EuO_{1,5}$	5,369	22	Eu_2O_3	5,432	22
$UO_{2+x}-GdO_{1,5}$	5,352	24	Gd_2O_3	5,406	10
$UO_{2+x}-HoO_{1,5}$	5,262	62	Ho_2O_3	5,303	10
$UO_{2+x}-YO_{1,5}$	5,250	18	Y_2O_3	5,302	70
$UO_{2+x}-ErO_{1,5}$	5,231	63	Er_2O_3	5,274	10
$UO_{2+x}-TmO_{1,5}$	5,210	diese Arbeit	Tm_2O_3	5,244	30
$UO_{2+x}-YbO_{1,5}$	5,185	diese Arbeit	Yb_2O_3	5,217	10
$UO_{2+x}-LuO_{1,5}$	5,156	63	Lu_2O_3	5,195	10

Die Extrapolationswerte von Pr, Nd, Sm, Eu und Y liegen auf einer Geraden. Bei Haug und Weigel (22) liegt auch noch La auf dieser Geraden. Da nach neueren Ergebnissen La_2O_3 nicht im C-Typ kristallisiert, wurde es in Abbildung 22 nicht mit eingezeichnet. Die schweren Lanthanidenelemente (Gd bis Lu) liegen auf einer anderen parallelen Geraden. Dies würde im Einklang mit der ja vielfach beobachteten Tatsache stehen, daß zwischen den Ceriterden La bis Eu einerseits und den Yttererden Tb bis Lu andererseits bei Gd ein Sprung der Eigenschaften entsprechend der Halbbesetzung der 4f-Schale eintritt (Gadoliniumecke).

Extrapoliert man den Verlauf der Fluoritphasen der Systeme $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$ (Abb. 14 und 19) auf 100 Mol% Uranoxid, so erhält man stets gleiche Gitterkonstanten, die bei 5,435 Å liegen, also deutlich unterhalb der Gitterkonstante des reinen UO_2 (5,468 Å). Aufgrund dieses Verhaltens kann man auch eine Wertigkeitsstufe des Urans >4 in der Fluoritphase erwarten (63).

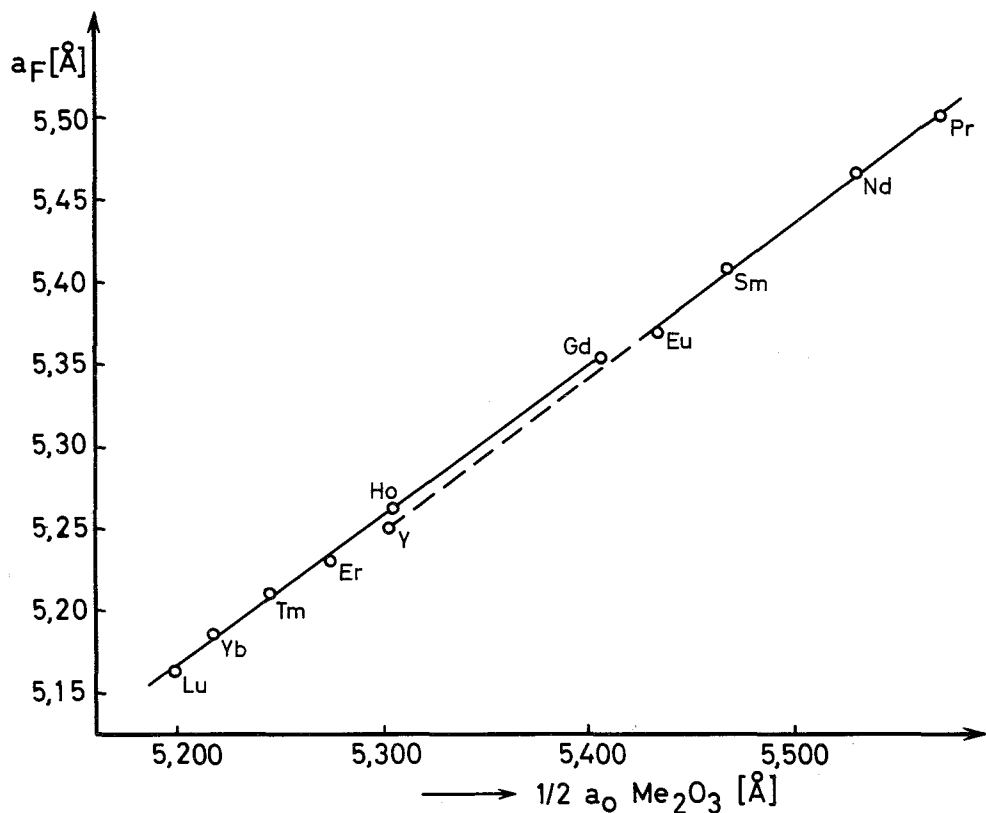


Abbildung 22: Verlauf der extrapolierten Fluoritgitterkonstante a_F in Abhängigkeit von $a_0/2 \text{ Me}_2\text{O}_3$

Im Fluoritgitter liegt ein vollständig besetztes Kationenpunktgitter vor. Dies geht aus dem Vergleich der berechneten mit den pyknometrisch bestimmten Dichten hervor (16-18). Da das Uran in der Fluoritphase eine Oxidationsstufe von > 4 aufweist, werden die Anionenlücken aufgefüllt, beim Yttrium bis zum Gehalt von 48 Mol% $\text{YO}_{1,5}$ (18), beim Thulium bis 40 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$, bei noch höheren $\text{SEO}_{1,5}$ -Gehalten in der Oxidphase treten wieder Anionenlücken im Fluoritgitter auf.

Die rhomboedrische Phasenbreite ist unabhängig vom Selten Erdoxid als Komponente stets gleich. Bartram et al. (23) geben an, daß die rhomboedrische Phase 1, die über 1000°C beständig ist, von $\text{U}_{2,5}\text{O}_{12}$ bis UY_6O_{12} (71,4 bis 85,7 Mol% $\text{YO}_{1,5}$) bei einem konstanten O/Me-Verhältnis von 12/7 beständig ist. Berechnet man das O/U-Verhältnis beider Grenzzusammensetzungen, so erhält man Werte von 2,25 und 3,0. Daraus ersieht man, daß innerhalb des Phasenbereiches die Wertigkeit des Urans sehr stark variiert. Bei den hier am System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ durchgeführten thermogravimetrischen Unter-

suchungen stellte man einen Abfall des O/U-Verhältnisses von 2,70 auf 2,55 zwischen 75 und 85,7 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ der bei 1550°C geglihten Präparate fest. Von der gleichen Ausgangssubstanz der Zusammensetzung $(\text{U}_{0,143}\text{Tm}_{0,857})\text{O}_{2-y}$ wurden anhand der Goniometeraufnahme die hexagonalen Gitterkonstanten a sowie c und das rhomboedrische Molvolumen berechnet. Die erhaltenen Werte stimmten genau mit den von Aitken et al. (60) angegebenen Daten für die rhomboedrische "Verbindung" $\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ überein. Deshalb muß man annehmen, daß die rhomboedrische Phase 1 nicht an ein starres O/Me-Verhältnis von $12/7$ gebunden ist, sondern ein Sauerstoffüberschuß oder -defizit im Gitter vorliegen kann, die durch die jeweilige Temperatur bestimmt werden. Bei Temperaturen unter 1000°C stellten die Autoren selbst zwischen 71,4 und 75 Mol% $\text{YO}_{1,5}$ eine Sauerstoffüberschußphase mit einem O/Me-Verhältnis von $13,5/7$ bzw. $13,1/7$ fest, die sie als rhomboedrische Phase 2 bezeichneten. Diese Phase soll sich bei Temperaturen über 1000°C in die Phase 1 umwandeln. Von uns wurde im Mischoxidpräparat mit 85,7 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ ein O/Me-Verhältnis von $11,5/7$ festgestellt, also ein Sauerstoffdefizit gegenüber dem idealen Verhältnis von $12/7$. Dann hat die rhomboedrische "Verbindung" nur noch die Formel $\text{UO}_{2,55} \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$. Genauere Aussagen können erst nach weiteren Untersuchungen gemacht werden. Einen zusätzlichen Hinweis, daß die hier angeschnittenen Probleme tatsächlich viel komplizierter sind als sie bisher in der Literatur beschrieben wurden, geben Beals und Handwerk (24), die im System $\text{UO}_{2+x} - \text{GdO}_{1,5}$ selbst unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie Aitken et al. (60) keine rhomboedrische Phase feststellen konnten. Aitken hatte auch für $\text{UO}_3 \cdot 3\text{Gd}_2\text{O}_3$ hexagonale Gitterkonstanten und das rhomboedrische Molvolumen angegeben.

2.5. Das System Neptuniumoxid - Thuliumoxid

2.5.1. Einführung

Über das System $\text{NpO}_2 - \text{MeO}_{1,5}$ sind bisher in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen zu finden. Rand und Jackson (73) stellten im System $\text{NpO}_2 - \text{YO}_{1,5}$ im Vakuum bei 1400°C eine Fluoritphase fest, die vom reinen NpO_2 ausgehend sich bis zur Zusammensetzung $(\text{Np}_{0,4}\text{Y}_{0,6})\text{O}_{1,70}$ erstreckt. Dabei nehmen sie an, daß keine Oxidation des Neptuniums zu Wertigkeitsstufen > 4 erfolgt ist. Haug et al. (74) beobachteten im binären Oxidsystem $\text{NpO}_2 - \text{EuO}_{1,5}$ bei 1150°C an der Luft eine Fluoritphase, die zwischen

43 und 50 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ liegt. Auf der neptuniumreichen Seite (0-45 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$) treten zwei Phasen auf (NpO_2 und Fluoritphase), deren Gitterparameter sich in diesem Bereich nicht ändern. Die Fluoritphasenbreite nimmt beim Übergang von 1000° auf 1150°C zu. An beiden NpO_2 - $\text{MeO}_{1,5}$ Systemen ist die an Sesquioxid reiche Seite nicht genauer untersucht worden.

2.5.2. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung und Phasendiagramm

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung im System Neptuniumoxid-Thuliumoxid zusammengestellt. Abbildung 23 zeigt die gemessenen Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Tabelle 22: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System NpO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auftretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. (°C)		
NpO_2	1	1200	5,434	<u>F</u>
5	4	1400	5,422	<u>F</u>
10	4	1400	5,409	<u>F</u>
15	4	1400	5,402	<u>F</u>
20	4	1400	5,388	<u>F</u>
25	4	1400	5,381	<u>F</u>
30	4	1400	5,373	<u>F</u>
35	6	1400	5,362	<u>F</u>
40	6	1400	5,352	<u>F</u>
45	6	1400	5,342	<u>F</u>
50	48	1250	5,333	<u>F</u>
	16	1400	5,328	<u>F</u>
55	48	1250	5,328	<u>F</u> + C
	16	1400	5,328	<u>F</u> + C
60	16	1250	5,324	<u>F</u> + C
	16	1400	5,324	<u>F</u> + C
	16	1550	5,324	<u>F</u> + C
65	21	1250	5,322	<u>F</u> + C
	18	1400	5,320	<u>F</u> + C
	16	1550	5,318	<u>F</u> + C
70	21	1250	5,324	<u>F</u> + C
	18	1400	5,320	<u>F</u> + C
	16	1550	5,319	<u>F</u> + C
75	36	1400	5,320	<u>F</u> + C
	16	1550	5,318	<u>F</u> + C

Tabelle 22: Fortsetzung

Mol% TmO _{1,5}	Reaktionsbedingungen		Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Auftretende Phasen
	Zeit (h)	Temp. (°C)		
80	36	1400	5,320	F + C
90 +	16	1550	5,319	F + C
	21	1250	5,244	F + C
92 +	18	1400	5,245	F + C
	14	1550	5,248	F + C
94 +	21	1250	5,244	F + C
	18	1400	5,245	F + C
96 +	14	1550	5,248	F + C
	21	1250	5,244	F + C
98 +	18	1400	5,245	F + C
	14	1550	5,248	F + C
100 +	1	1200	5,244	C

F = Fluoritphase, C = C-Sesquioxidphase, + = C-Typ Gitterkonstante halbiert

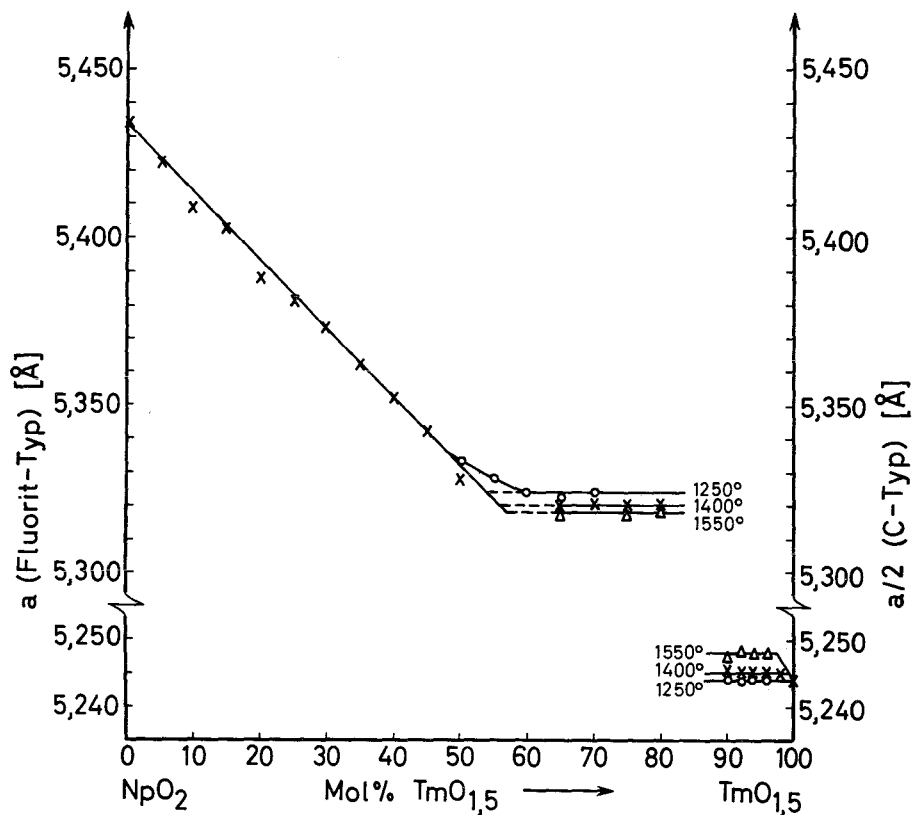


Abbildung 23: Gitterkonstanten und Zusammensetzung im System NpO₂-TmO_{1,5} bei 1 atm. O₂

Aus Abbildung 23 erkennt man, daß im binären Oxidsystem $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ die Gitterkonstanten vom Wert des NpO_2 bis zur Grenzzusammensetzung der jeweiligen Temperatur abfallen. Mit wachsender Temperatur stellt man eine erhöhte Löslichkeit von $\text{TmO}_{1,5}$ in NpO_2 fest (Tabelle 23). Die hier gefundene Gitterkonstante des NpO_2 ($5,434 \text{ \AA}$) weist eine sehr gute Übereinstimmung mit anderen in der Literatur angegebenen Werten (75,76) auf. Im Bereich zwischen 5 und 30 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ waren die Gitterkonstanten einiger Präparate kleiner als die in Tabelle 22 zusammengestellten Werte. Sie lagen auf einer Geraden, die bei Extrapolation auf 100 Mol% Neptuniumoxid eine Gitterkonstante ergab, die kleiner als die des NpO_2 war. Dies deutet auf eine Oxidation des Neptuniums in der Fluoritphase hin. Die Präparate mit 55 und 60 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ zeigen keinerlei Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Thuliumoxid in Neptuniumoxid. Die Gitterkonstanten haben bei den hier verwendeten Temperaturen 1250° , 1400° und 1550°C und selbst bei verlängerten Reaktionszeiten stets den gleichen Wert (Tabelle 22). Offensichtlich hat hier selbst nach 16 h (1550°C) bzw. 48 h (1250°C) noch keine Gleichgewichtseinstellung stattgefunden.

Auf der $\text{TmO}_{1,5}$ -reichen Seite des Systems beobachtet man äußerst geringe Löslichkeiten von NpO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$, die mit steigender Temperatur größer werden. Bei 1250°C wird keine Löslichkeit des Dioxids im Sesquioxid festgestellt. Eine Ermittlung der Grenzzusammensetzungen war hier äußerst schwierig, da die Differenz der Gitterkonstanten zwischen den einzelnen Temperaturen sehr klein war und die Qualität der Röntgenaufnahmen zu wünschen übrig ließ.

Tabelle 23: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Glüh Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Grenzzusammensetzung in Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	
	Fluorittyp	C-Typ
1250	$53,5 \pm 0,5$	$100 \pm 0,5$
1400	$55,5 \pm 1,0$	$99,2 \pm 0,5$
1550	$56,5 \pm 1,0$	$97,5 \pm 1,0$

Aus den in Tabelle 23 angegebenen Werten kann man ein Phasendiagramm aufstellen.

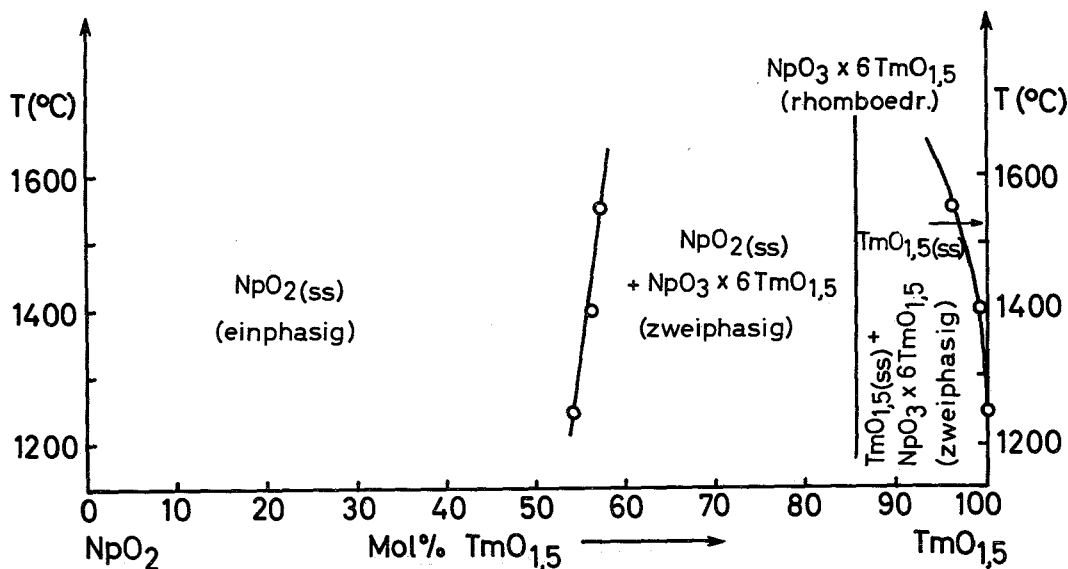


Abbildung 24: Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Abbildung 24 zeigt einen ausgedehnten Bereich, in dem die feste Lösung des NpO_2 vorliegt und der mit der Temperatur nur sehr wenig zunimmt. Mit weiter steigendem Thuliumoxidgehalt im Mischoxid schließt ein Zweiphasengebiet an, in dem bei Temperaturen unterhalb 1250°C neben fester Lösung des NpO_2 freies Tm_2O_3 und oberhalb dieser Temperatur neben $\text{NpO}_2(\text{ss})$ die feste Lösung des $\text{TmO}_{1,5}$ vorliegt. Feste Lösungen des Thuliumoxides bilden sich erst bei Temperaturen über 1250°C .

2.5.3. Eigenschaften der Oxidphasen

Man sollte annehmen, daß in der festen Lösung des Fluorittyps in Analogie zu den Systemen $\text{ThO}_2\text{-MeO}_{1,5}$ und $\text{UO}_2\text{-MeO}_{1,5}$ ein vollständig besetztes Kationenpunktgitter und Anionenleerstellen vorliegt. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die 4-Wertigkeit des Neptuniums in den festen Lösungen erhalten bleibt. Auf der $\text{TmO}_{1,5}$ -reichen Seite des Systems sollte man wie im System $\text{ThO}_2\text{-MeO}_{1,5}$ (32,38) eine Auffüllung der Anionenleerstellen annehmen. Nun hat sich aufgrund von thermogravimetrischen Untersuchungen, die erst nach Abschluß dieser Arbeit durchgeführt werden konnten, herausgestellt, daß bei unseren Versuchsbedingungen im Sauerstoffstrom eine Oxidation des Neptuniums zu Wertigkeitsstufen > 4 erfolgt. Von zwei Zusammensetzungen wurde der Sauerstoffgehalt des Misch-

oxids bestimmt:

Zusammensetzung	mittlere Wertigkeit des Np	O/Me
$(\text{Np}_{0,85}, \text{Tm}_{0,15})\text{O}_{2+x}$	+ 4,24	2,03
$(\text{Np}_{0,1}, \text{Tm}_{0,9})\text{O}_{2-x}$	+ 5,75	1,64

Daraus ergibt sich, daß in der Fluoritphase die Anionenleerstellen aufgefüllt werden und die Kompensation der zusätzlichen Ladung durch Oxydation des Neptuniums erfolgt (O/Me-Verhältnis = 2,03). Infolge dieser Veränderung des Aufbaues der Fluoritphase gegenüber dem System $\text{UO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (H_2) wird auch verständlich, daß beim Übergang vom Uran zum Neptunium keine Zunahme der Löslichkeit von $\text{TmO}_{1,5}$ im Dioxid erfolgt.

Schon anhand der Röntgenaufnahmen, die zwischen 75 und 90 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ enthielten, wurde vermutet, daß hier eine gewisse Übereinstimmung mit dem System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ vorliegt. Da im Mischoxidpräparat mit 90 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ das Neptunium eine Wertigkeit von + 5,75 hat, kann man u.U. annehmen, daß auch im System $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (O_2) eine rhomboedrische Phase ähnlich der des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ existiert. Der Beweis dieser Annahme konnte erst später mit Hilfe von Goniometeraufnahmen geführt werden. Es stellte sich heraus, daß die Goniometeraufnahme der Zusammensetzung $(\text{Np}_{0,143}, \text{Tm}_{0,857})\text{O}_{2+x}$ die gleichen Röntgenreflexe zeigt wie die rhomboedrische "Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ ". Daraus muß man schließen, daß hier die analoge rhomboedrische "Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ " vorliegt, die folgende Gitterparameter hat:

Gitterkonstanten (Å)			α (°)	Rhomboedr. Molvol. (Å) ³
hexagonal a	c	rhomboedrisch		
9,840	9,282	6,469	99,0	259,51

Im vorliegenden System wurde im Gegensatz zum System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ beobachtet, daß keine rhomboedrische Phase über einen größeren Konzentrationsbereich auftritt.

2.5.4. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen mit denen anderer NpO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$ -Systeme

Im folgenden Abschnitt werden wiederum die erhaltenen Ergebnisse mit denen des Holmiums (38) und Lutetiums (64) verglichen.

Tabelle 24: Löslichkeiten im System NpO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Nr. 24 a : Löslichkeit (Mol%) $\text{SEO}_{1,5}$ in NpO_2 bei

$\text{SEO}_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C	Ionenradius $r_{\text{Me}^{3+}}$ (Å) (30)
$\text{LuO}_{1,5}$	63	64,5	65,5	0,848
$\text{TmO}_{1,5}$	53,5	55,5	56,5	0,869
$\text{HoO}_{1,5}$	51	52	53	0,894

Nr. 24 b : Löslichkeit (Mol%) NpO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ bei

$\text{SEO}_{1,5}$	1250°C	1400°C	1550°C
$\text{LuO}_{1,5}$	1,5	1,5	1,5
$\text{TmO}_{1,5}$	0	0,7	2,5
$\text{HoO}_{1,5}$	2,0	1,5	1,0

Man sieht, daß die Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in NpO_2 mit der Temperatur zunimmt. Gleichzeitig erfolgt mit steigendem Ionenradius vom Lutetium zum Holmium hin eine Abnahme der Löslichkeit. Dies ist sehr erstaunlich, da zum Holmium hin die Kationenradien immer ähnlicher werden und man eine größere Löslichkeit erwarten sollte. Noch interessanter ist der Vergleich der Löslichkeiten zwischen obigen Systemen und den analogen UO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$ (H_2) Systemen. Beim Lutetium stellt man eine Zunahme der Löslichkeit gegenüber dem UO_2 -System, bei Thulium eine nahezu gleichbleibende und beim Holmium eine Abnahme der Löslichkeit fest. Man muß also annehmen, daß eine Oxidation des Neptuniums zu $\text{Np}(> \text{IV})$ erfolgt. Aus diesem Grunde

liegt eine unterschiedliche Konstitution des Gitteraufbaues zwischen $\text{UO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (H_2) und $\text{NpO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (O_2) vor, die keine gesetzmäßige Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Differenz der Ionenradien

$|r_{\text{Me}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$ von Lu zum Ho hin erwarten läßt.

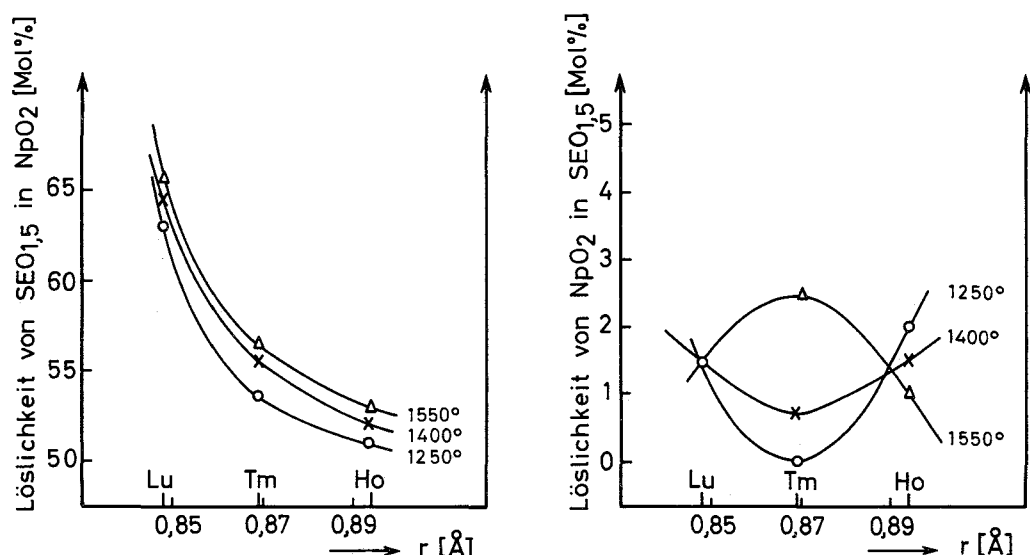


Abbildung 25: Löslichkeit des $\text{SEO}_{1,5}$ in NpO_2 bzw. von NpO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ (bei 1 atm. O_2) in Abhängigkeit vom Ionenradius des Kations Me^{3+} (30)

Die Löslichkeit von NpO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ zeigt im Falle des Lutetiums keine Temperaturabhängigkeit, beim Thulium nimmt sie mit wachsender Temperatur zu und beim Holmium nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Die Löslichkeitsgrenzen liegen zwischen 0 und 2,5 Mol% NpO_2 . Diese kleinen Werte sind nur erklärlich, wenn man annimmt, daß Oxidation des Neptuniums erfolgt und sich eine rhomboedrische Phase ausbildet, die sich nur sehr wenig im $\text{SEO}_{1,5}$ löst.

Um Untersuchungsergebnisse zu erhalten, die man mit analogen $\text{XO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ System vergleichen will, müßte man zur Vermeidung einer Oxidation des Neptuniums die Mischungen im Wasserstoffstrom erhitzen. Diese Untersuchungen durchzuführen, ist das Ziel weiterführender Arbeiten des Instituts.

2.6. Das System Plutoniumoxid - Thuliumoxid

2.6.1. Einführung

Über das System $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ ist bis heute nur eine Arbeit in der Literatur veröffentlicht. Haug und Weigel (77) stellten im System $\text{PuO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ bei 1100°C eine Fluoritphase fest, die sich von 15 bis 42 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ erstreckt. Von 0 bis 15 Mol% fanden die Autoren ein Zweiphasengebiet, in dem PuO_2 neben der Fluoritphase vorlag. Über 42 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ beobachteten sie eine "gittergestörte" Fluoritphase.

2.6.2. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzung

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen im System Plutoniumoxid-Thuliumoxid zusammengestellt. Abbildung 26 zeigt die gemessenen Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

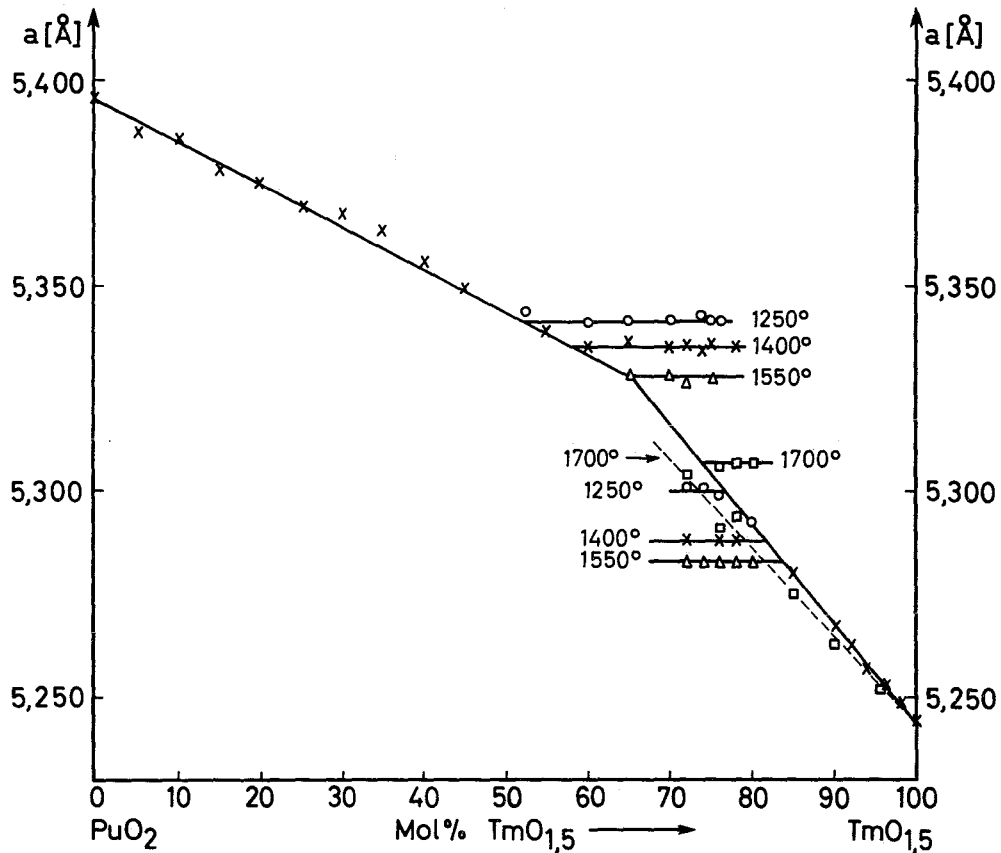


Abbildung 26: Gitterkonstanten und Zusammensetzung im System $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Tabelle 25: Reaktionsbedingungen, Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (1 atm. O_2)
(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichenen Phasen).

Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Reaktionsbed. Zeit (h)	Temp. (°C)	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	auf tretende Phasen	Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Reaktionsbed. Zeit (h)	Temp. (°C)	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	auf tretende Phasen
(PuO_2)	2	1200	5,394	<u>F</u> 1	74	20	1250	5,343	<u>F</u> 1 + C
5	4	1400	5,392	<u>F</u> 1		10	1400	5,334	<u>F</u> 1 + C
	2	1550	5,387	<u>F</u> 1		5	1550	5,326	<u>F</u> 1 + C
10	4	1400	5,393	<u>F</u> 1	75	20	1250	5,341	<u>F</u> 1 + C
	2	1550	5,385	<u>F</u> 1		10	1400	5,336	<u>F</u> 1 + C
15	4	1400	5,391	<u>F</u> 1		6	1550	5,327	<u>F</u> 1 + C
	2	1550	5,378	<u>F</u> 1	76	20	1250	5,342	<u>F</u> 1 + C
20	4	1400	5,390	<u>F</u> 1		10	1400	5,336	<u>F</u> 1 + C
	2	1550	5,375	<u>F</u> 1		1,5	1700	5,306	<u>F</u> 1 + C
25	4	1400	5,369	<u>F</u> 1				5,291	<u>F</u> 2
30	4	1400	5,368	<u>F</u> 1	78	20	1400	5,336	<u>F</u> 1 + C
35	6	1400	5,363	<u>F</u> 1		1,5	1700	5,307	<u>F</u> 1 + C
40	6	1400	5,356	<u>F</u> 1				5,294	<u>F</u> 2
45	6	1400	5,349	<u>F</u> 1	80 +	1,5	1700	5,307	<u>F</u> 1 + C
55	20	1250	5,344	<u>F</u> 1 + C	72 +	20	1250	5,301	<u>F</u> 1 + C
	6	1400	5,339	<u>F</u> 1		10	1400	5,288	<u>F</u> 1 + C
60	20	1250	5,341	<u>F</u> 1 + C		6	1550	5,283	<u>F</u> 1 + C
	6	1400	5,335	<u>F</u> 1 + C	74 +	20	1250	5,300	<u>F</u> 1 + C
65	20	1250	5,341	<u>F</u> 1 + C		6	1550	5,283	<u>F</u> 1 + C
	6	1400	5,335	<u>F</u> 1 + C	76 +	20	1250	5,299	<u>F</u> 1 + C
	5	1550	5,328	<u>F</u> 1		10	1400	5,288	<u>F</u> 1 + C
70	20	1250	5,341	<u>F</u> 1 + C		6	1550	5,283	<u>F</u> 1 + C
	6	1400	5,336	<u>F</u> 1 + C	78 +	10	1400	5,288	<u>F</u> 1 + C
	5	1550	5,328	<u>F</u> 1 + C		6	1550	5,283	<u>F</u> 1 + C
72	10	1400	5,336	<u>F</u> 1 + C	80 +	20	1250	5,292	<u>C</u>
	5	1550	5,326	<u>F</u> 1 + C		6	1550	5,283	<u>F</u> 1 + C
	1,5	1700	5,304	<u>F</u> 2 + F 1	85 +	20	1250	5,280	<u>C</u>

Tabelle 25: Fortsetzung

Mol%	Reaktionsbed.	Gitterkonstanten	auf tretende	Mol%	Reaktionsbed.	Gitterkonstanten	auf tretende		
$TmO_{1,5}$	Zeit (h)	Temp. (°C)	a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Phasen	$TmO_{1,5}$	Zeit (h)	Temp. (°C)	a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Phasen
	6	1400	5,280	C		6	1400	5,258	C
	6	1550	5,281	C		3	1550	5,257	C
85 +	1,5	1700	5,275	F C 2	94 +	1,5	1700	5,255	F C 2
90 +	12	1250	5,267	F C C 2	96 +	12	1250	5,253	F C C 2
	6	1400	5,267	F C C C 2		6	1400	5,253	F C C C 2
	3	1550	5,268	F C C C 2		3	1550	5,252	F C C C 2
90 +	1,5	1700	5,263	F C C 2	96 +	1,5	1700	5,252	F C C 2
92 +	12	1250	5,262	F C C C 2	98 +	12	1250	5,248	F C C C 2
	6	1400	5,262	F C C C C 2		6	1400	5,249	F C C C C 2
	3	1550	5,262	F C C C C 2		3	1550	5,248	F C C C C 2
94 +	12	1250	5,257	C	100 +	1	1400	5,244	C

F 1, F 2 = verschiedene Fluoritphasen, C = C-Sesquioxidphase, + = C-Typ Gitterkonstanten halbiert

Man sieht aus Abbildung 26, daß sich vom Wert der Gitterkonstanten des PuO_2 (77) eine Fluoritphase bis zu den jeweiligen Grenzzusammensetzungen der einzelnen Temperaturen erstreckt (Tabelle 26). Die Reaktionen im Bereich zwischen 0 und 20 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ bei 1400°C ergaben zunächst Gitterkonstanten, die knapp unterhalb des Wertes für reines PuO_2 auf einer Geraden lagen. Dieselbe Erscheinung stellten Haug und Weigel (77) im System PuO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1100°C fest. Sie erklärten, daß der Einbau des Europiumoxides in das Fluoritgitter des PuO_2 eine Erhöhung der Oxidationsstufe des Plutoniums über + 4 hinaus erzwingt und so eine Stabilisierung des PuO_{2+x} auftritt. Auf der anderen Seite war - auf thermischem Wege - vergeblich versucht worden (78), ein höheres Oxid als PuO_2 herzustellen. Offensichtlich erfolgte innerhalb der äußerst kurzen Reaktionszeit von 6 Stunden bei 1100°C im Bereich zwischen 0 und 15 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ keine Gleichgewichtseinstellung. Bei unseren Arbeiten war nach 4 Stunden bei 1400°C ebenfalls noch kein Reaktionsgleichgewicht erreicht. Eine Oxidation des Plutoniumoxides zu PuO_{2+x} in der Fluoritphase ist deshalb sehr unwahrscheinlich. Bei Temperaturerhöhung auf 1550°C erhält man Gitterkonstanten, die auf der Verbindungsgeraden zwischen der Gitterkonstante des PuO_2 und den Werten lag, die für höhere $\text{TmO}_{1,5}$ -Gehalte für die Fluoritphase bestimmt worden waren. Aufgrund einer Zeitabhängigkeitsstudie wurde ermittelt, daß bei 1550°C sich schon nach 30 Minuten das Gleichgewicht vollständig eingestellt hatte, wobei für a dieselben Werte erhalten wurden, die in Tabelle 25 aufgeführt sind. Man sieht, daß die Gitterkonstanten der Fluoritphase und der C-Typ Phase auf Geraden liegen, die man als Teile von Vergardschen Geraden (70) auffassen kann, welche sich im "Punkt" 65 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ schneiden. Auf der $\text{TmO}_{1,5}$ -reichen Seite existiert eine feste Lösung des C-Typs, bei der man mit abnehmender Temperatur eine steigende Löslichkeit des PuO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ beobachtet (Tabelle 26).

Tabelle 26: Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen im System PuO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2

Glühtemperatur ($^\circ\text{C}$)	Grenzzusammensetzung in Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	
	Fluorittyp	C-Typ
1250	$52,5 \pm 1,0$	$77,0 \pm 1,0$
1400	$58,5 \pm 0,5$	$81,5 \pm 0,5$
1550	$65,0 \pm 1,0$	$83,5 \pm 0,5$
1700	$74,0 \pm 1,0$	-

Die Präparate zwischen 72 und 76 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$, die bei 1250°C gegläht worden waren, zeigten selbst nach 50 Stunden Tempern bei dieser Temperatur keine Veränderung der Gitterkonstanten. Man muß also annehmen, daß Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist. Nach dieser Reaktionszeit stellt man jedoch fest, daß die Röntgenlinien der Fluoritphase wesentlich deutlicher waren als die des C-Typs. Die Präparate, die bei 1700°C gegläht worden waren, zeigten zwischen 76 und 78 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ im Mischoxid zwei Fluoritphasen, die man an ihren unterschiedlichen Gitterkonstanten erkannte. Durch die Werte der Phase F 1 wurde die Grenzzusammensetzung der Fluoritphase bei 1700°C bei 74 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ bestimmt. Die Gitterparameter der Phase F 2 liegen auf einer Geraden, die durch die Gitterkonstanten bei 1700°C zwischen 65 und 96 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ bestimmt wird. Es ist erstaunlich, daß sich bis 96 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ eine Fluoritphase erstreckt. Extrapoliert man die Gerade auf 100 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$, so sieht man, daß ein kontinuierlicher Übergang vom Fluorit- zum C-Sesquioxidtyp stattfindet, da sie genau bei der Gitterkonstante $a_{\sqrt{2}\text{-Tm}_2\text{O}_3}$ ($5,244 \text{ \AA}$) die Achse schneidet.

Es ist schon lange bekannt, daß PuO_2 bei hohen Temperaturen Sauerstoff abspaltet und PuO_{2-x} -Phasen bildet. So wurde bei Untersuchungen des Pu-O-Phasendiagrammes festgestellt (79-81), daß eine α^s - Pu_2O_3 Phase auftritt, die ein Fluoritgitter mit $a = 5,409 \text{ \AA}$ hat und zwischen $\text{PuO}_{1,985}$ und $\text{PuO}_{1,977}$ (79) existiert. Um zu prüfen, ob in den Mischoxiden des Systems PuO_2 - $\text{TmO}_{1,5}$ auch Sauerstoffabspaltung erfolgt, wurden verschiedene Mischhydroxydfällungen (Tabelle 27) bei 1000°C an der Luft vergläht und dann im Argonstrom bei 1550°C erhitzt. Die Gitterkonstanten dieser Präparate waren auf der Seite der Fluoritphase größer als diejenigen, die unter gleichen Bedingungen im Sauerstoffstrom erhalten wurden. Die maximale Löslichkeit wurde ebenfalls zu 65 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ bestimmt. Im Bereich der festen Lösung vom C-Typ stimmen die Gitterkonstanten mit denen überein, die im Sauerstoffstrom erhalten wurden. Allerdings wurde im Argonstrom eine größere Löslichkeit von PuO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ (23,5 Mol% PuO_2) festgestellt als im Sauerstoffstrom (16,5 Mol% PuO_2).

Extrapoliert man die Gerade, die die Gitterkonstanten der Fluoritphase verbindet, auf 100 Mol% Plutoniumoxid, so erhält man eine Gitterkonstante von $a = 5,401 \text{ \AA}$. Gardner (80) ermittelte für ein O/Pu-Verhältnis von 1,98 den Wert $5,400 \text{ \AA}$.

Tabelle 27: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1550°C (6 Stunden) und 1 atm. Argon

Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Phasen	Mol% $\text{TmO}_{1,5}$	Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å) (± 0,002)	Phasen
10	5,389	F	72	5,336	F + C
15	5,385	F F	72 +	5,303	F F + C
20	5,383	F F F	74	5,334	F F + C
35	5,370	F F F F	74 +	5,301	F F + C
40	5,363	F F F F F	76 +	5,299	F + C
45	5,354	F F F F F F	78 +	5,296	C
50	5,346	F F F F F F F	85 +	5,280	C C
65	5,335	F + C	90 +	5,269	C C

F = Fluoritphase, C = C-Sesquioxidphase, + = C-Typ Gitterkonstante halbiert

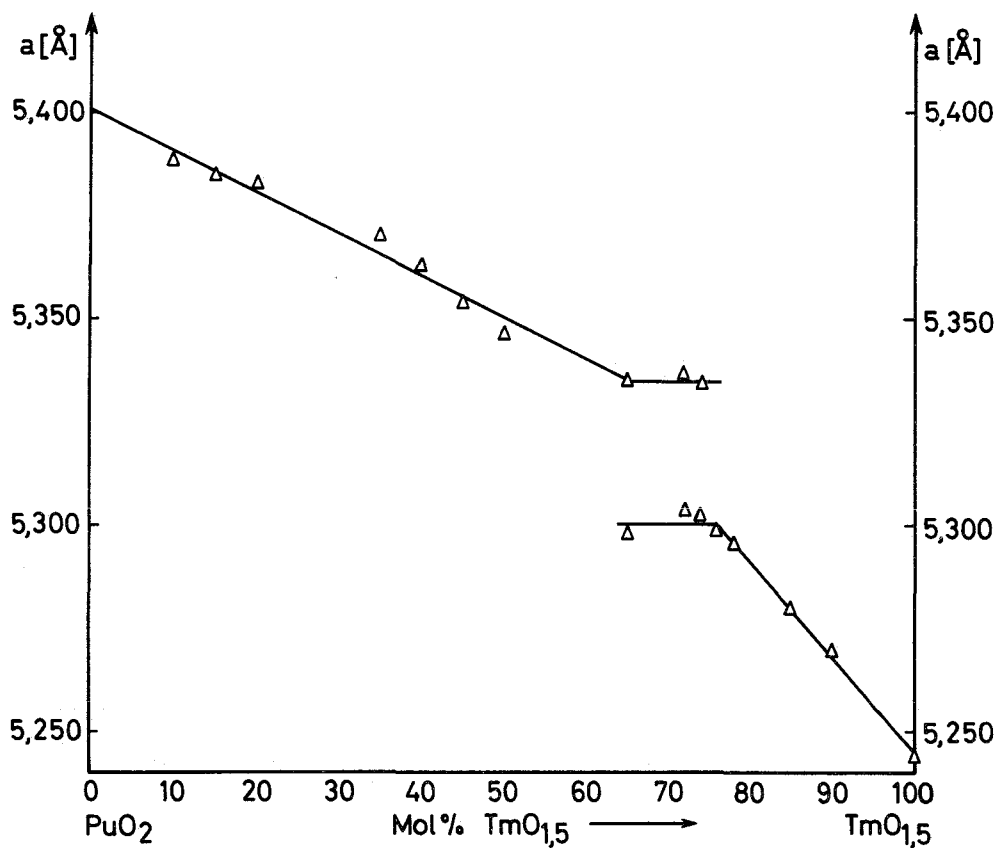


Abbildung 27: Gitterkonstanten und Zusammensetzung im System $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1550°C und 1 atm. Argon

So muß man annehmen, daß in Argonatmosphäre Plutoniumoxid in den Misch-oxidpräparaten als $\text{PuO}_{1,98}$ vorliegt. Der Einbau von $\text{TmO}_{1,5}$ in das Fluoritgitter des $\text{PuO}_{1,98}$ bewirkt offensichtlich keine Änderung der Eigenschaften der Fluoritphase. Beim Einbau von $\text{PuO}_{1,98}$ in das Thuliumoxidgitter ist es möglich, daß noch weitere Sauerstoffabspaltung erfolgt und sich so die $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ Phase (79) bildet, die ein kubisch-raumzentriertes Gitter hat und so infolge größerer Ähnlichkeit beider Gitter eine erhöhte Löslichkeit von Plutoniumoxid in $\text{TmO}_{1,5}$ auftritt.

2.6.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$

Nach Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen der festen Lösungen (Tabelle 26) und des Verlaufs der Fluoritphasen bei Temperaturen $>1550^\circ\text{C}$ kann man ein Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ aufstellen.

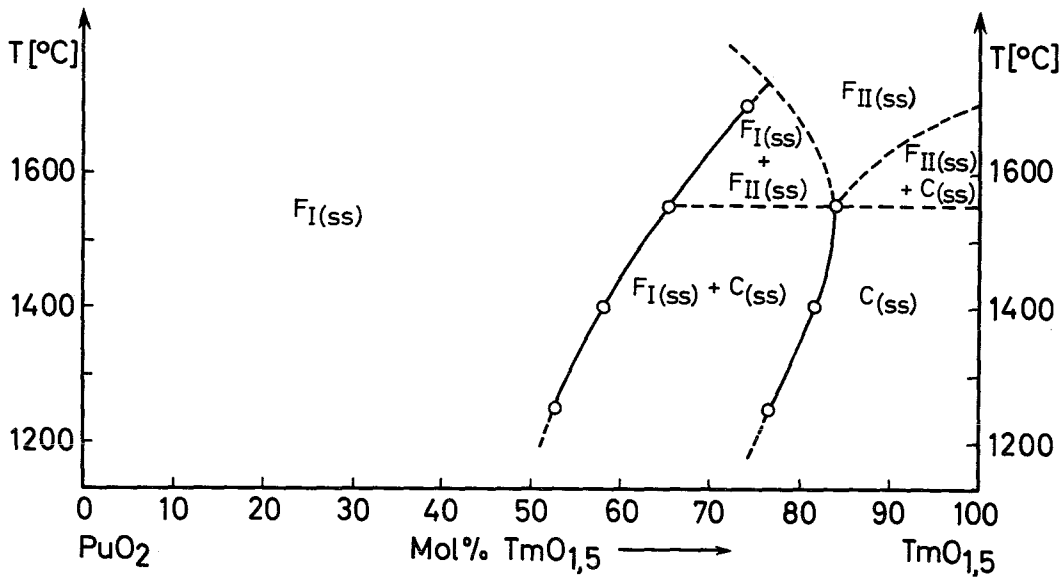


Abbildung 28: Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ bei 1 atm. O_2 (F I(ss) - und F II(ss) -Fluoritphasen, C(ss) -C-Sesquioxidphase)

Man sieht, daß sich eine breite Fluoritphase F I auf der plutoniumreichen Seite erstreckt, deren Phasenbreite mit der Temperatur stark zunimmt. Dann schließt sich mit weiter steigendem Gehalt von $\text{TmO}_{1,5}$ bis 1550°C eine

Mischungslücke an, in der feste Lösung F 1 vom Fluorittyp und feste Lösung vom C-Typ nebeneinander vorliegen. Bei 1700°C tritt keine C-Typ Phase mehr auf, sondern es wird eine zusätzliche Fluoritphase (F 2) beobachtet. Der mögliche Existenzbereich von F 2 und die zu erwartenden Zweiphasengebiete wurden durch unterbrochene Linien im Phasendiagramm angedeutet. Genauere Aussagen sind erst möglich, wenn die Phasenverhältnisse bei Temperaturen zwischen 1550° und 1700°C näher untersucht werden und die O/Pu-Verhältnisse der verschiedenen Phasen bestimmt werden können. Im Bereich hoher $TmO_{1,5}$ -Gehalte liegt eine feste Lösung des C-Typs vor, deren Phasenbreite mit steigender Temperatur zwischen 1250° und 1550°C abnimmt.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen analoger PuO_2 - $SeO_{1,5}$ Systeme ist augenblicklich noch nicht möglich.

2.7. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen im System $TmO_{1,5}$ - XO_2 (X = Th, U, Np und Pu)

Vergleicht man die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen der binären Oxidsysteme des Thuliumoxids in Abhängigkeit vom Ionenradius des Me^{4+} -Kations der Dioxide, so erhält man folgende Darstellung (Tabelle 28 und Abb. 29):

Tabelle 28: Löslichkeiten im System $TmO_{1,5}$ - XO_2

Nr. 28 a : Löslichkeit von $TmO_{1,5}$ in XO_2

Temperatur (°C)	ThO_2	UO_2	NpO_2	PuO_2
1250	10,0	52,5	53,5	52,5
1400	11,5	55,0	55,5	58,5
1550	15,5	61,0	56,5	65,0
Ionenradius von X^{4+} (29)	0,99	0,93	0,92	0,90

Nr. 28 b : Löslichkeit von XO_2 in $TmO_{1,5}$

Temperatur ($^{\circ}C$)	ThO_2	UO_2	NpO_2	PuO_2
1250	3,0	8,0	0	23,0
1400	2,5	2,0	0,7	18,5
1550	2,2	3,0	2,5	16,5

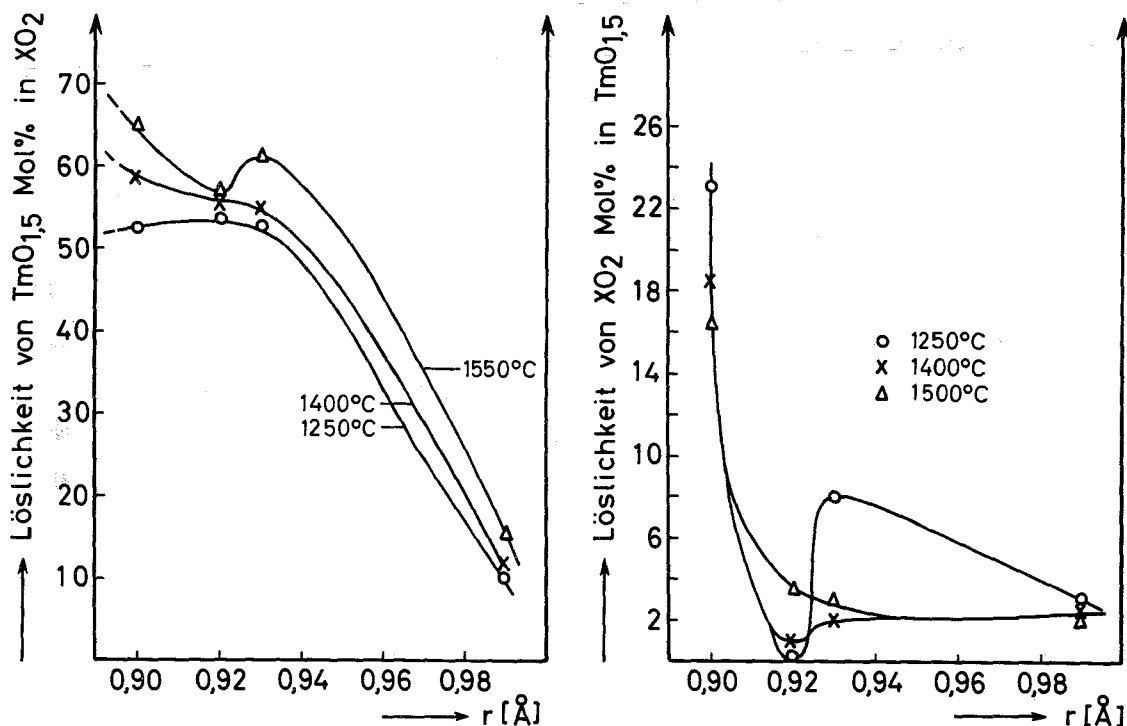


Abbildung 29: Löslichkeit von $TmO_{1,5}$ in XO_2 bzw. von XO_2 in $TmO_{1,5}$ und X^{4+} -Kationenradien

Die Löslichkeit von $TmO_{1,5}$ steigt bei allen Temperaturen beim Übergang vom Thorium zum Uran sehr stark an, da der Unterschied der Ionenradien von X^{4+} und Tm^{3+} kleiner wird. Bei U, Np und Pu erfolgt bei $1250^{\circ}C$ gleiche Löslichkeit, bei $1400^{\circ}C$ stellt man bei U und Np gleiche Werte und zum Pu hin eine geringe Zunahme der Löslichkeit von $TmO_{1,5}$ in XO_2 fest. Bei $1550^{\circ}C$ beobachtet man bei Np eine Abnahme der Löslichkeit gegenüber dem Uran. Eigentlich sollte man eine Löslichkeit von ca. 63 Mol% $TmO_{1,5}$ in NpO_2 erwarten. Hier machte sich offensichtlich das Auftreten der vermuteten

rhomboedrischen Phase am stärksten bemerkbar. Beim Plutonium erfolgt wieder ein Anstieg der Löslichkeit. Man sieht, daß der Einfluß des Ionenradius auf die Löslichkeit von $\text{TmO}_{1,5}$ in UO_2 , NpO_2 und PuO_2 sehr gering ist.

Die Löslichkeit von XO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ nimmt zum Uran hin wieder zu, jedoch erfolgt beim Neptunium wieder eine Abnahme, die durch die minimale Löslichkeit der "rhomboedrischen Phase" bewirkt wird. Gleichzeitig beobachtet man beim Np eine Umkehrung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit. Eigentlich sollte man nach Abbildung 29 bei 1250°C eine Löslichkeit von 12 Mol% NpO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ erwarten. Beim Plutonium tritt wiederum ein "normales" Verhalten auf. Die Löslichkeit von XO_2 im C-Sesquioxid nimmt gegenüber Neptunium zu und gleichzeitig beobachtet man, daß beim PuO_2 die Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt. Bei der Löslichkeit von XO_2 in $\text{TmO}_{1,5}$ macht sich der Einfluß der geringeren Differenz der Ionenradien, abgesehen vom Neptunium, wesentlich stärker auf eine Zunahme der Löslichkeit bemerkbar als bei der Bildung der festen Lösungen vom Fluorittyp. Abschließend ist zu sagen, wie aus Abbildung 29 hervorgeht, daß beim Uran die äußerst geringe Oxidation der Präparate in der Argonatmosphäre keinen merklichen Einfluß auf sein systematisches Löslichkeitsverhalten im System $\text{TmO}_{1,5}$ - XO_2 hat.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Darstellung der Präparate erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide. Die Reaktionsbedingungen wurden zunächst am System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ festgestellt. Dabei wurde eine Mischhydroxidprobe getrocknet und in Temperaturschritten von 100°C jeweils einen Tag getempert und anschließend röntgenografisch untersucht. Bei 1100°C konnte man erstmals die Röntgenfilmaufnahmen mit genügender Genauigkeit auswerten, so daß wir als unterste Arbeitstemperatur 1250°C verwendeten. An einem weiteren Mischhydroxidpräparat wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Reaktionszeit bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß schon nach 30 Minuten Tempern bei 1250°C die Reaktion zu Ende war, denn die Gitterkonstante änderte sich auch bei längeren Glühen nicht mehr. Um gute Röntgenaufnahmen zu erhalten, wurden 4 Stunden Reaktionszeit bei 1250°C gewählt.

Die Untersuchung der Mischhydroxyde auf hydrothermale Wege bei 300°C sind gescheitert, da die Röntgenaufnahmen dieser Versuchsreihe keine Aussagen gestatteten.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden aus äquimolaren Lösungen die Mischhydroxide ausgefällt und vorgeglüht. Dabei wurde beim Thorium und Uran für jede Zusammensetzung eine Gesamtmenge von 200 bis 300 mg, bei Np und Pu 10 bis 70 mg Mischoxid hergestellt. Von diesem vorgeglühtem Präparat wurde je ein aliquoter Teil feinst verrieben und im Pt-Tiegel in einem Ofen mit Silitstabrohr auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Die Reaktionstemperaturen lagen bei 1250° , 1400° , 1550° und teilweise auch $1700^\circ\text{C} \pm$ jeweils 20°C . Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Pt-Pt/Rh-Thermoelements bis 1550°C . Die Reaktionsdauer lag zwischen 1 und 20 Stunden. Die Proben wurden alle abgeschreckt, indem man die Platintiegel schnell aus der heißen Reaktionszone in den kalten Teil des Rohres gezogen wurden und anschließend röntgenografisch untersucht.

Während man mit Thorium und Uran ohne besondere Strahlenschutzmaßnahmen arbeiten konnte, mußten alle Versuche mit Np und Pu, um physiologische Schäden und Kontaminationen des Arbeitsplatzes zu vermeiden, in Glove-Boxen durchgeführt werden. Für die Untersuchungen standen zwei Glove-Boxen zur Verfügung, die durch eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit verbunden waren.

3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen

Thuliumoxid wurde in konzentrierter HClO_4 aufgelöst, während für Thoriumoxid eine Thoriumnitrat und für Uranoxid Uranylinitratlösung als Ausgangssubstanz verwendet wurde. Beim Neptunium wurde durch Auflösen von NpO_2 in konzentrierter HClO_4 eine Np(VI) -Lösung erhalten, die in dieser Form beständig ist. Um eine quantitative Fällung des Neptuniums als Neptunium(IV)-hydroxid zu erhalten, mußte jede Probe unmittelbar vor der Fällung der Mischhydroxide mit Wasserstoff/Platinmohr reduziert werden. Nach 1,5 bis 2 Stunden erschien die blaue Farbe des Np(III) . Danach wurde 5 Minuten Luft durch die Lösung geleitet, so daß Oxidation zum grünen Np(IV) erfolgte. Durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums konnte festgestellt werden, daß nach dieser Zeit nur Np(IV) in der Lösung vorhanden war. Aus dieser Lösung wurde sofort das Mischhydroxid ausgefällt.

Von Plutoniummetall wurde durch Auflösen in verdünnter HCl eine blaue Pu(III) -Lösung erhalten, die in dieser Form längere Zeit beständig ist. Dreiwertiges Plutonium bildet ein Hydroxid, das schon nach kurzem Erhitzen der Hydroxidfällung an der Luft in PuO_2 übergeht.

3.2. Röntgenografische Untersuchungsmethoden

Die röntgenografischen Untersuchungen bildeten die wichtigste Methode zur Bestimmung der Phasenverhältnisse der binären Oxidsysteme. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen erfolgten mit Ni-gefilterter Cu-K_α -Strahlung nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (82) in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Texo-SH von Agfa betrug 1,5 bis 2 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei hohen Temperaturen (bis 1250°C) wurde eine Unicam Hochtemperaturkamera mit einem Durchmesser von 190 mm verwendet. In einigen Fällen wurden zur Bestimmung von Gitterkonstanten auch Goniometeraufnahmen benutzt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über die Extrapolationsmethode nach Nelson-Riley (83).

3.3. Chemische Analyse

Alle Ausgangslösungen die zur Herstellung der Mischoxidpräparate dienten, wurden vorher genau analysiert. Außerdem wurden von jedem System einige geglühte Mischoxide chemisch analysiert. Dabei wurde meistens nur eine Komponente der binären Mischoxide bestimmt und die andere durch Ergänzung auf 100 % berechnet.

Thulium- und Ytterbiumoxid wurden komplexometrisch, ThO_2 gravimetrisch, Uranoxid gravimetrisch und spektralphotometrisch, NpO_2 wurde γ -spektroskopisch über die 0,31 MeV- γ -Strahlung des Pa-233, photometrisch und coulometrisch und Plutoniumoxid coulometrisch bestimmt. Die Analysen wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie durchgeführt. Die Analysenergebnisse der Mischoxidpräparate lagen alle innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 3\%$.

3.4. Thermogravimetrische Analysen

Mit der Mettler Thermowaage Nr. 10 wurden verschiedene Mischoxidpräparate mit Uran und solche mit Neptunium als Oxidkomponente im Wasserstoffstrom bis 950° bzw. 1050°C untersucht. Aus der thermogravimetrischen Stufe wurde der Sauerstoffgehalt der Probe bestimmt.

3.5. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman Infrarotspektrophotometer im Wellenzahlbereich zwischen $\tilde{\nu} = 4000$ und 250 cm^{-1} . Dabei wurde ungefähr 1 mg der entsprechenden Substanz homogen mit KBr gemischt und anschließend ein Preßling hergestellt, der zur Aufnahme des Spektrums diente.

3.6. Ausgangssubstanzen

Thuliumoxid, Ytterbiumoxid und U_3O_8 waren Reagentien mit der größten im Handel erhältlichen Reinheit (99,9 %), Thoriumnitrat war als p.a. Substanz

erhältlich, während NpO_2 und Plutoniummetall folgenden Reinheitsgrad besaßen:

NpO_2 : 99 %
Pu : 99,5 %

Die Isotopenzusammensetzung des Pu-Metalls war 92 Gew.% Pu-239 und 8 Gew.% Pu-240.

Von den Gasen wurden reinster im Handel erhältlicher Wasserstoff, Sauerstoff und reinstes Argon verwendet.

4. ZUSAMMENFASSUNG

- 4.1. Im System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ wurden die Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen der einzelnen Phasen auf röntgenografischem Wege bestimmt, das Phasendiagramm zwischen 1250° und 1700°C aufgestellt und IR-Spektren von Mischoxiden der verschiedenen Phasenbereiche aufgenommen. Der Ausdehnungskoeffizient α eines Mischoxides (7,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$, 92,5 Mol% ThO_2) wurde zu $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ zwischen 25° und 1250°C und der des Tm_2O_3 zu $\alpha = 8,6 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ zwischen 25° und 1200°C bestimmt. Die integralen Lösungswärmen der festen Lösungen von $\text{MeO}_{1,5}$ (Me = Ho, Tm, Lu, Sc) in ThO_2 und die des ThO_2 in $\text{MeO}_{1,5}$ wurden abgeschätzt.
- 4.2. Von den Systemen $\text{XO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ (X = U, Np, Pu) wurden aufgrund der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen die Phasendiagramme zwischen 1250° und 1550° bzw. 1700°C aufgestellt. Die rhomboedrische $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$ -Verbindung hat folgende Gitterparameter: $a = 6,469 \text{ \AA}$, $\alpha = 99,0^\circ$, rhomboedrisches Molvolumen = $259,51 (\text{ \AA})^3$.
- 4.3. Im System $(\text{U}_x, \text{Tm}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ erstreckt sich bei 1240°C eine homogene kubische Phase mit Fluoritstruktur von 0 bis 52,5 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$.
- 4.4. In den Systemen $\text{UO}_{2+x}\text{-MeO}_{1,5}$ (Me = Tm und Yb) wurde die Temperaturabhängigkeit der Fluoritphasenbreite untersucht, die sich immer bis 64 Mol% $\text{MeO}_{1,5}$ erstreckt. Im System $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$ wurden IR-Spektren einzelner Mischoxidpräparate aus den verschiedenen Phasenbereichen aufgenommen. Am gleichen System konnte von 72 bis 85,7 Mol% $\text{TmO}_{1,5}$ eine homogene rhomboedrische Phase beobachtet werden. Die Phasendiagramme beider Systeme sind aufgestellt worden.
- 4.5. In Tabelle 29 und 30 sind die Löslichkeiten im System $\text{XO}_2\text{-TmO}_{1,5}$ und die Fluoritphasengrenzen von $\text{UO}_{2+x}\text{-MeO}_{1,5}$ (Me = Tm, Yb) wiedergegeben.

Tabelle 29: Löslichkeiten im System XO_2 - $TmO_{1,5}$

Nr. 29 a : Löslichkeit von $TmO_{1,5}$ in XO_2

Temperatur (°C)	ThO ₂	UO ₂	NpO ₂	PuO ₂
1250	10,0	52,5	53,5	52,5
1400	11,5	55,0	55,5	58,5
1550	15,5	61,0	56,5	65,0

Nr. 29 b : Löslichkeit von XO_2 in $TmO_{1,5}$

Temperatur (°C)	ThO ₂	UO ₂	NpO ₂	PuO ₂
1250	3,0	8,0	0	23,0
1400	2,5	2,0	0,7	18,5
1550	2,2	3,0	2,5	16,5

Tabelle 30: Fluoritphasengrenzen im System UO_{2+x} - $MeO_{1,5}$ (Me = Tm, Yb)

Temperatur (°C)	Bereich der Fluoritphase	Bereich der Fluoritphase
	in Mol% $TmO_{1,5}$	in Mol% $YbO_{1,5}$
1250	44,5 - 64	39 - 64,5
1400	23 - 64	17,5 - 64,5
1550	13,5 - 64	16 - 64,5

5. LITERATUR

1. G. Brauer, H. Gradinger
Z.anorg.allg.Chem. 276, 209 (1954)
und die dort zitierte ältere Literatur
2. E. Zintl, A. Udgard
Z.anorg.allg.Chem. 240, 150 (1939)
3. F. Hund
Z.anorg.allg.Chem. 263, 102 (1950)
4. F. Hund
Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
5. E. Zintl, U. Croatto
Z.anorg.allg.Chem. 242, 79 (1939)
6. G. Brauer, H. Gradinger
Naturw. 38, 559 (1951)
7. F. Hund, W. Dürrwächter
Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
8. F. Hund, R. Mezger
Z.physik.Chem. 201, 268 (1952)
9. G. Brauer, H. Gradinger
Z.anorg.allg.Chem. 277, 89 (1954)
10. R.S. Roth, S.I. Schneider
J.Res.Natl.Bur.Std. 64A, 309 (1960)
11. L. Eyring
in J.F. Nachmann und L.E. Lundin
"Rare Earth Research" S. 339 N.Y.
(1962)
12. M. Foex
Z.anorg.allg.Chem. 337, 313 (1965)
13. "Strukturbericht"
I., S. 263 (1931); II., S. 39 (1937)
14. D.I.M. Bevan, W.W. Barker,
R.L. Martin, T.C. Parks
Proc. 4th Rare Earth Conf. Phoenix,
Arizona (1964), Session IV, "Solid
State Chemistry of Rare Earth
Materials, A"
15. F. Hund, U. Peetz
Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
16. F. Hund, U. Peetz
Z.anorg.allg.Chem. 271, 6 (1952)
17. F. Hund, U. Peetz
Z.Elektrochem. 56, 223 (1952)
18. F. Hund, U. Peetz,
G. Kottenhahn
Z.anorg.allg.Chem. 278, 184 (1955)
19. K. Hagemark
Report KR-48 (1963)
20. D.C. Hill
J.Am.Ceram.Soc. 45, 258 (1962)
21. D.C. Hill, I.H. Handwerk,
R.J. Beals
Report ANL-6711 (1963)
22. H. Haug, F. Weigel
J.Nucl.Mat. 9, 355 (1963)
23. S.F. Bartram, E.F. Juenke,
E.A. Aitken
J.Am.Ceram.Soc. 47, 171 (1964)
24. R.J. Beals, I.H. Handwerk
J.Am.Ceram.Soc. 48, 271 (1965)
25. C. Keller
J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 797 (1965)
26. K.A. Gingerich
Report TID-14808 (1961)
27. K.A. Gingerich, G. Brauer
Z.anorg.allg.Chem. 324, 48 (1963)
28. C. Keller
Report KFK 225, 73 (1964)
29. W.H. Zachariasen
Chapter 18 of "The Actinide Elements",
Natl.Nucl.Energy Ser.Div. IV, 14 A (1954)

30. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)
31. C. Keller, H. Radzewitz Diss. H. Radzewitz, T.H. Karlsruhe (1966)
32. E.C. Subbarao, P.H. Sattler, J. Hrizo J.Am.Ceram.Soc. 48, 443 (1965)
33. H.H. Möbius, H. Witzmann, F. Zimmer Z.f.Chem. 4, 194 (1964)
34. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Edition (1965-66), The Chemical Rubber Co., Seite F-117
35. H.W. Zachariasen Phys.Rev. 73, 1104 (1948)
36. R.E. Rundle Acta Cryst. 1, 180 (1949)
37. K. Sagel Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse Springer Verlag, S. 52 (1958)
38. C. Keller, H. Engerer private Mitteilung
39. H.H. Möbius Z.f.Chem. 4, 81 (1964)
40. J. Thewlis Acta Cryst. 5, 790 (1952)
41. Minoru Terada, Masamichi Tsuboi Bull.Chem.Soc. Japan 37, 1080 (1964)
42. McDevitt, W.L. Baun Spectrochim.Acta. 20, 799 (1964)
43. J. Roth Report NUMEC-2389-4, 35 (1964)
44. B. Ohnysty, F.K. Rose J.Am.Ceram.Soc. 47, 398 (1964)
45. G.L. Ploetz, C.W. Krystyniak, H.E. Dumas J.Am.Ceram.Soc. 41, 551 (1958)
46. H. Ulich, W. Jost "Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie", 12, u. 13. Auflage, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, S. 152 (1960)
47. R. Bridička "Grundlagen der physikalischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 311 (1958)
48. C. Keller Report KFK 225, 76 (1964)
49. W.B. Wilson, C.A. Alexander, A.F. Gerds J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 242 (1961)
50. S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Filmore, R.S. Roth Nat.Bur.Standards (USA) Circular 568 (1956)
51. G.L. Ploetz, A.T. Muccigrosso, L.M. Osika, W.R. Jakoby Report KAPL-2000-9 (1960)
52. J.S. Anderson, I.F. Ferguson, L.E.J. Roberts J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 340 (1955)
53. I.F. Ferguson, P.G.T. Fogg J.Chem.Soc. S. 3679 (1957)
54. E.A. Aitken J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
55. E.J. Felten, E.A. Aitken J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 35 (1962)
56. R.J. Ackermann, P.W. Gillis, R.J. Thorn J.Chem.Phys. 25, 1089 (1956)

57. R.J. Ackermann, R.J. Thorn, C.A. Alexander, M. Tetenbaum J.Phys.Chem. 64, 350 (1960)
58. W.B. Wilson zitiert bei (45)
59. G.A. Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
60. E.A. Aitken, S.F. Bartram, E.F. Juenke Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
61. S.F. Bartram Inorg.Chem. 5, 749 (1966)
62. J.J. Katz, G.T. Seaborg "The Chemistry of the Actinide Elements", London, Methuen u. Co., S. 142 (1957)
63. R.E. Rundle, N.C. Baenzinger, A.S. Wilson, R.A. McDonald J.Am.Chem.Soc. 70, 99 (1948)
64. C. Keller, U. Sriyotha private Mitteilung
65. Nakamoto, Kazuo "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds" N.Y. Wiley (1963)
66. I.R. Johnson, S.D. Fulkerson, A.J. Taylor Am.Ceram.Soc.Bull. 36, 112 (1957)
67. K.T. Scott, K.T. Harrison J.Nucl.Mat. 8, 307 (1963)
68. P. Imris J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 99 (1966)
69. E.J. Huber, E.L. Head, C.E. Holley zitiert bei N.E. Topp "The Chemistry of the Rare Earth Elements", Elsevier Publishing Comp. Amsterdam, London, N.Y., S. 138 (1965)
70. L. Vegard Z.Phys. 5, 17 (1921)
71. J.D. McCullough J.Am.Chem.Soc. 72, 1386 (1950)
72. H.E. Swanson, P.K. Fuyat Structure Reports 16, 218 (1952)
73. M.H. Rand, E.E. Jackson zitiert bei L.E.J. Roberts, L.E. Russell, A.G. Adwick, A.J. Walter, M.H. Rand Proc 2nd Geneva Conf., A/Conf/15/P/26 (1958)
74. H. Haug, F. Weigel, W. Oertel J.Nucl.Mat. 17, 73 (1965)
75. L.B. Asprey, F.H. Ellinger, S. Fried, W.H. Zachariasen J.Am.Chem.Soc. 77, 1707 (1965)
76. R.J. Ackermann, R.L. Faircloth, E.G. Rauh, R.J. Thorn J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 111 (1966)
77. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 360 (1963)
78. J.J. Katz, G.T. Seaborg "The Actinide Elements", Wiley, S. 281 (1957)
79. T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, R.E. Skardahl Report HW-74802 (1962)
80. E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street Report AERE-R-4602 (1964)
81. C.E. McMeilly J.Nucl.Mat. 11, 53 (1964)

82. M. Straumanis, A. Ievins

"Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Berlin (1940)

83. J.B. Nelson, D.P. Riley

Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)