

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

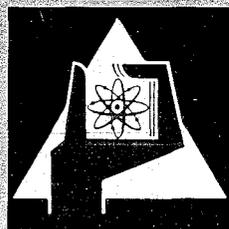
Juli 1967

K F K 597

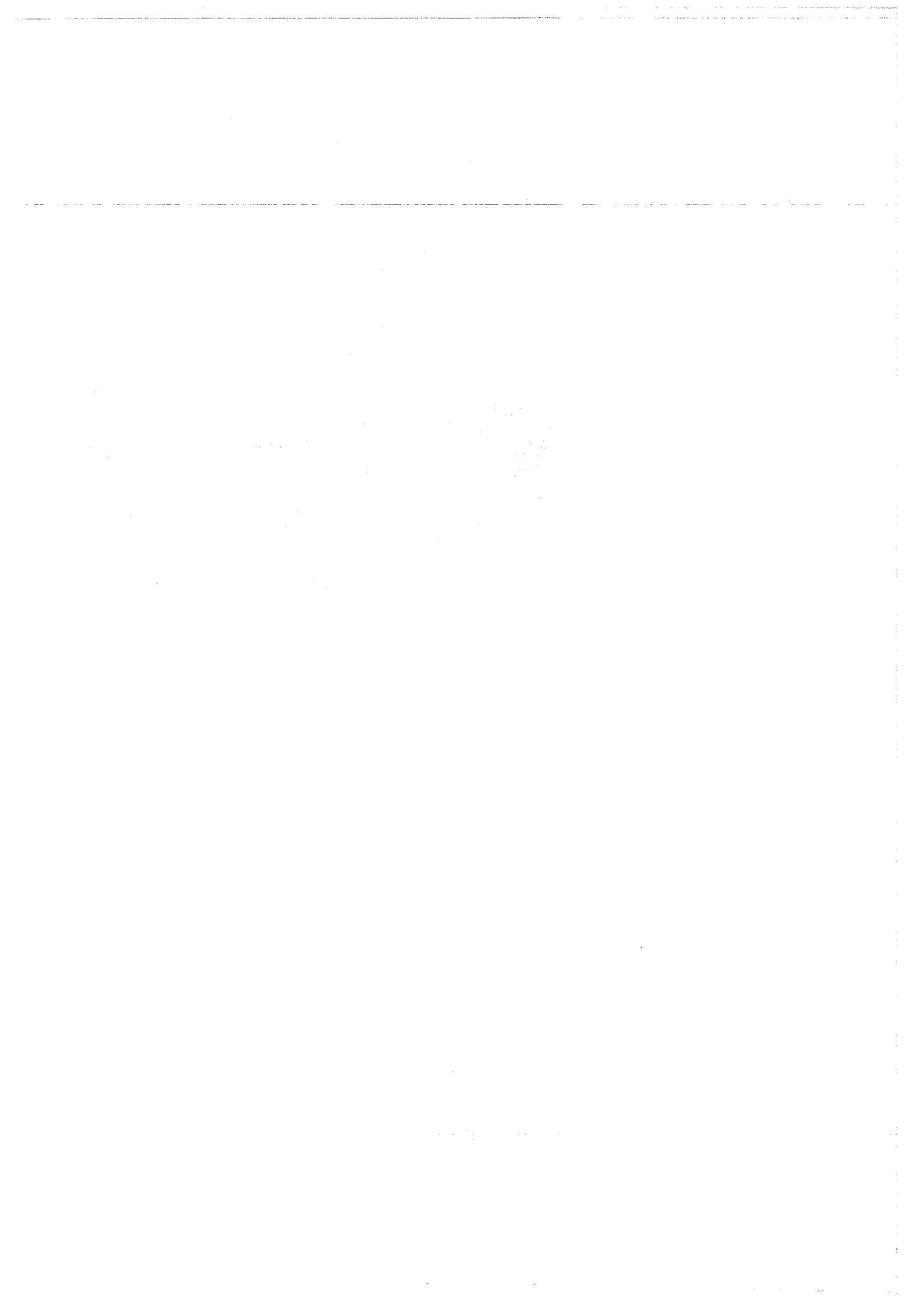
Institut für Radiochemie

Phasengleichgewichte in den Systemen  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  ( $\text{LuO}_{1,5}$ ,  $\text{ScO}_{1,5}$ )  
und  $\text{HoO}_{1,5}\text{-UO}_2$  ( $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{NpO}_{2+x}$ ,  $\text{PuO}_{2+x}$ )

H. Engerer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1967

K F K 597

Institut für Radiochemie

PHASENGLEICHGEWICHTE IN DEN SYSTEMEN  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}(\text{LuO}_{1,5}, \text{ScO}_{1,5})$   
UND  $\text{HoO}_{1,5}\text{-UO}_2(\text{UO}_{2+x}, \text{NpO}_{2+x}, \text{PuO}_{2+x})$

von

Hans Engerer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe und Lehrstuhl  
für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
2.1. Binäre Systeme des Thoriumoxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente (Ho, Lu, Sc)	5
2.1.1. Das System $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$	5
2.1.1.1. Die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung	5
2.1.1.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	6
2.1.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$	8
2.1.1.4. Der Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle	8
2.1.2. Das System $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	11
2.1.3. Das System $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$	12
2.2. Binäre Systeme der Uranoxide mit Holmiumoxid	13
2.2.1. Das System $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$	13
2.2.2. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	16
2.2.2.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	16
2.2.2.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$ und ihre Phasenbreite	18
2.2.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	21
2.2.2.4. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	21
2.2.3. Das System $(\text{U}_x\text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$	23
2.3. Das System $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	25
2.3.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	25
2.3.2. Die Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$	27
2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	28
2.3.4. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	28
2.4. Verbindungen vom Typ $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$	30

	Seite
2.5. Das System $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	31
2.5.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	31
2.5.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	33
2.5.3. Die mittlere Wertigkeit des Plutoniums im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$	35
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	37
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	37
3.1.1. Herstellung der Mischoxidpräparate	37
3.1.2. Herstellung der Ausgangslösungen	37
3.2. Ausgangssubstanzen	38
3.3. Chemische Analysen	39
3.4. Thermogravimetrische Analysen	39
3.5. Röntgenografische Untersuchungen	39
4. ZUSAMMENFASSUNG	41
5. LITERATURVERZEICHNIS	43
6. ABBILDUNGEN	46

## 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bereits 1819 ist von Mitscherlich am Beispiel der Phosphate und Arsenate festgestellt worden, daß zwei Stoffe bei analoger Zusammensetzung in demselben Kristallsystem mit sehr ähnlichen Winkeln der Flächen kristallisieren und so die Fähigkeit besitzen, Mischkristalle zu bilden. Damit war der Begriff der Isomorphie geboren, den wir heute aufgrund unserer Kenntnis vom Bau der Kristalle erweiternd definieren können als Mischkristallbildung aus Kristallarten, die gleichen oder ähnlichen Formel- und Strukturtyp aufweisen. Es können demnach chemisch recht verschiedene Verbindungen, wie z.B.  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ , isomorph sein, da die Bildung von Mischkristallen weniger vom chemischen Charakter der Ionen als von der Koordinationszahl und der relativen Größe der Ionen (Differenz der Ionenradien maximal  $\pm 15\%$ ) bestimmt wird.

Auch gleichgeladene Ionen können sich bei ähnlicher Größe gegenseitig im Gitter vertreten, z.B. Mg und Fe im Olivin,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , und schließlich können Ionenpaare mit gleicher Wertigkeitssumme einander teilweise ersetzen, z.B.  $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$  in den Mineralien der Feldspatgruppe. Diese isomorphe Vertretbarkeit erklärt die oft sehr komplizierte Zusammensetzung vieler Mineralien.

Werden die Abweichungen zwischen den Ionenradien oder in den Polarisationsseigenschaften zu groß, dann tritt auch bei Verbindungen des gleichen Strukturtypus keine Mischkristallbildung mehr ein. Als Beispiel hierfür seien die Verbindungen NaCl-MgO-PbS-TiC genannt, die alle Kochsalzstruktur aufweisen. Solche Kristalle, die zwar zum gleichen Formel- und Strukturtyp gehören, zur Mischkristallbildung in merklichem Umfang jedoch nicht mehr befähigt sind, nennt man isotyp. Der Begriff der Isotypie ist also weitreichender und allgemeiner als der der Isomorphie.

Ganz besondere Verhältnisse liegen nun vor, wenn zwei Verbindungen, die nicht dem gleichen Formel- und Strukturtyp angehören, Mischkristalle bilden. Der Erforschung dieser heterotypen oder anomalen Mischkristallbildung wurde in den letzten Jahren verstärktes Interesse entgegengebracht. So konnte von verschiedener Seite gezeigt werden, daß insbesondere polar gebaute Verbindungen vom Gittertyp des Fluorits,  $\text{CaF}_2$ , auch solche strukturell verwandte Verbindungen 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, sondern auch bei zahlreichen Dioxiden beobachtet worden. Von den Dioxiden mit Fluoritstruktur eignen sich  $CeO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $NpO_2$ ,  $PuO_2$  und  $AmO_2$  wegen ihrer thermischen Stabilität besonders gut als Wirtsgitter. Eine große Gitterverwandtschaft zu diesen Dioxiden zeigen vor allem der kubisch kristallisierende C-Typ der Sesquioxide der Seltenen Erden und die Sesquioxide der den Seltenen Erden verwandten Elemente ( $Mn_2O_3$ -Struktur). Die Untersuchungen an Oxid-systemen, die als Komponenten Dioxide mit Fluoritstruktur und Sesquioxide vom  $Mn_2O_3$ -Typ enthalten, nehmen deshalb einen breiten Raum ein. Erwartungsgemäß konnte in diesen Systemen auch die Bildung von Sesquioxidmischkristallen bestätigt werden.

Die Oxide der Seltenen Erden treten noch in einem hexagonalen A-Typ ( $La, Ce, Pr, Nd$ ) und einem monoklinen B-Typ auf ( $Sm, Eu, Gd, Tb$ ). Auch diese beiden Modifikationen der SE-Oxide sind zur Mischkristallbildung mit den Dioxiden befähigt, wobei der C-Typ stabilisiert wird.

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Mischoxidsysteme des orthorhombischen  $U_3O_8$  mit Sesquioxiden beschrieben, bei denen es gleichfalls zur Ausbildung ausgedehnter Fluoritphasen kommt. Diese überraschenden Ergebnisse haben gezeigt, daß innerhalb des Systems eine Stabilisierung der Fluoritstruktur eintreten kann, auch wenn das Wirtsgitter dem Formeltyp  $AB_2$  nicht angehört. Bartram et al. haben darüber hinaus bei fast allen Oxidsystemen  $UO_{2+x}-MeO_{1,5}$  ( $Me = SE, Y$ ) die Existenz einer rhomboedrischen 1:6-Verbindung der Grenzzusammensetzung  $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$  nachweisen können (35).

Die bisherigen Untersuchungen von Dioxid-Sesquioxid-Mischphasen sind meist nur bei einer Temperatur und mit großen Fehlergrenzen durchgeführt worden. So sind beispielsweise die Ergebnisse der von Weigel et al. bearbeiteten Systeme  $UO_{2+x}(NpO_2, PuO_2)-EuO_{1,5}$  (32, 33, 41) und der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme  $UO_{2+x}(NpO_{2+x}, PuO_{2+x})-HoO_{1,5}$  nicht miteinander in Einklang zu bringen.

Eingehendere Angaben liegen bisher nur über die Systeme  $ThO_2-EuO_{1,5}$  (28),  $CeO_2-YO_{1,5}(GdO_{1,5}, DyO_{1,5}, YbO_{1,5})$  (37),  $ThO_2-YO_{1,5}$  (42),  $ThO_2(UO_2, UO_{2+x}, NpO_2, PuO_2)-TmO_{1,5}$ ,  $UO_{2+x}-YbO_{1,5}$  (48) vor.

Tabelle 1: Literaturzusammenstellung über bisher bekannte Arbeiten  
in den Systemen  $\text{MeO}_2(\text{MeO}_{2+x})\text{-Me}'\text{O}_{1,5}$

	$\text{CeO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{UO}_2$	$\text{UO}_{2+x}$	$\text{NpO}_2$	$\text{PuO}_2$
$\text{LaO}_{1,5}$	1,37	4,5,7, 12,46	22,25,31	10,22,25, 31,35,49		
$\text{CeO}_{1,5}$	13	12				
$\text{PrO}_{1,5}$	2	21		11,35		
$\text{NdO}_{1,5}$	2,3,12, 37	4,12,46	14,26	10,26,35		
$\text{SmO}_{1,5}$	2,4,6, 12,37	4,12		10,35,49		
$\text{EuO}_{1,5}$		21,28	47	32	41	33
$\text{GdO}_{1,5}$	6,12,37	4,12	34,40	35,40		
$\text{TbO}_{1,5}$				35		
$\text{DyO}_{1,5}$	12,37		20	49		
$\text{ErO}_{1,5}$				9		
$\text{HoO}_{1,5}$	37			35		
$\text{TmO}_{1,5}$		48	48	35,48	48	48
$\text{YbO}_{1,5}$	4,12,37	21,28		10,35,48,49		
$\text{LuO}_{1,5}$				35,45		
$\text{ScO}_{1,5}$	39	39,43	43	10,43		
$\text{YO}_{1,5}$	4,6,12, 37	4,8,12, 42	15,17,18, 22,35,36, 44	15,16,19,22, 23,24,27,29, 30,35,36,44,45	19	
$\text{AmO}_{1,5}$		46				
$\text{BiO}_{1,5}$	38	38	38			

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der umfangreichen, aber weit verstreuten Literatur über binäre Dioxid-Sesquioxid-Systeme. Die Literaturhinweise auf quantitative Untersuchungen sind unterstrichen, soweit sich die Aussagen auf die festen Lösungen beziehen. Die Tabelle soll lediglich einen Überblick vermitteln und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Phasenverhältnissen in den Systemen  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ ,  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$ ,  $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$ ,  $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ ,  $(\text{U}_x\text{Ho}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ ,  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ ,  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  und  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$ .

Im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  wurde stellvertretend für alle bearbeiteten Oxidssysteme der Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle untersucht.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1. Binäre Systeme des Thoriumdioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente (Ho, Lu, Sc)

#### 2.1.1. Das System $\text{ThO}_2$ - $\text{HoO}_{1,5}$

##### 2.1.1.1. Die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung

Ausgehend von den reinen Oxiden wurde eine feinstpulverisierte Mischung mit 85 Mol%  $\text{ThO}_2$  + 15 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  bis zu einer Gesamtreaktionsdauer von 700 Stunden im Silitrohfen bei  $1400^\circ\text{C}$  in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre getempert. Anfangs wurde der Versuch immer nach 25 Stunden, später in Intervallen von 100 Stunden unterbrochen und nach erneutem Durchmischen des Präparats jeweils eine Probe zur Bestimmung der Gitterkonstanten entnommen.

Tabelle 2: Versuchszusammenstellung des Langzeitversuchs (85 Mol%  $\text{ThO}_2$ -15 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ,  $1400^\circ\text{C}$ )  
(Zeit (h); Phase I a (Å); Phase II a (Å)):

0, 5.599, -	; 25, 5.598, -
50, 5.597, 5.569	; 75, 5.598, 5.569
100, 5.598, 5.570	; 125, 5.598, 5.569
150, 5.597, 5.570	; 175, 5.597, 5.570
200, 5.597, 5.570	; 300, 5.596, 5.571
400, 5.595, 5.570	; 500, 5.594, 5.571
600, 5.593, 5.572	; 700, 5.593, 5.572

Zuerst bildet sich eine  $\text{HoO}_{1,5}$ -arme Fluoritphase (Phase I). Nach einer Reaktionszeit von 50 Stunden erscheint auf dem Röntgenfilm eine zweite,  $\text{HoO}_{1,5}$ -reichere Phase (Phase II). Die erhaltenen Gitterkonstanten wurden nun über der Reaktionszeit aufgetragen und bis zum Schnittpunkt extrapoliert (Abb. 1) <sup>+)</sup> . Die hieraus resultierende Reaktionszeit liegt bei etwa 2000 Stunden, was zeigt, daß zum quantitativen Umsatz der feingepulverten Oxide extrem lange Glühzeiten erforderlich wären. Die extrapolierte Gitterkonstante und die Gitterkonstante des im System  $\text{ThO}_2$ - $\text{HoO}_{1,5}$  durch Mischhydroxidfällung hergestellten Präparats gleicher Zusammensetzung stimmen überein. Beim Erhitzen von Präparaten,

<sup>+)</sup>  Aus drucktechnischen Gründen wurden alle Abbildungen in Abschnitt 6 zusammengefaßt

die durch Mischhydroxidfällung dargestellt wurden, ist das Gleichgewicht bei 1400°C i.a. schon nach weniger als einer Stunde erreicht.

### 2.1.1.2. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Die Röntgenaufnahmen der Mischpräparate des Systems  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  zeigten auf der thoriumreichen Seite bezüglich der Linienfolge vollkommene Übereinstimmung mit dem Fluoritgitter des reinen Thoriumoxids. Mit steigendem  $\text{HoO}_{1,5}$ -Gehalt verschoben sich die Linienlagen nach größeren Winkeln. Auf der holmiumreichen Seite traten erwartungsgemäß die Interferenzen des reinen Sesquioxids auf, deren Lage sich mit wachsenden Anteilen an  $\text{ThO}_2$  nach kleineren Winkeln hin änderte.

Es liegt also auf beiden Seiten des Systems  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  Mischkristallbildung vor, wobei unter Erhaltung der Gittersymmetrien eine Kontraktion des  $\text{CaF}_2$ -Gitters des  $\text{ThO}_2$  und eine Aufweitung des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Gitters des  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  eintritt, beides bedingt durch die unterschiedliche Größe der Ionenradien von  $r_{\text{Th}^{4+}} = 0,99 \text{ \AA}$  (50) und  $r_{\text{Ho}^{3+}} = 0,89 \text{ \AA}$  (51).

In Tabelle 3 sind die Gitterkonstanten der untersuchten Mischpräparate zusammengestellt. Die Reaktionszeiten lagen je nach der Reaktionstemperatur zwischen 1 und 8 Stunden.

Tabelle 3: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  zwischen 1250°C und 1700°C (Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ; Temp. (°C); Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å); auftretende Phasen):

0	,	1400,	5.599	,	<u>F</u>	;	2.5,	1400,	5.595	,	<u>F</u>	;
5	,	1400,	5.591	,	<u>F</u>	;	7.5,	1400,	5.588	,	<u>F</u>	;
10	,	1400,	5.586	,	<u>F</u>	;	12.5,	1400,	5.581	,	<u>F</u>	;
15	,	1400,	5.578	,	<u>F</u>	;	17.5,	1400,	5.574	,	<u>F</u>	;
20	,	1400,	5.569	,	<u>F</u>	;	22.5,	1400,	5.567	,	<u>F</u>	;
25	,	1400,	5.564	,	<u>F</u>	;	30	,	1250,	5.560	,	<u>F</u> + C ;
30	,	1400,	5.558	,	<u>F</u> + C ;		30	,	1550,	5.556	,	<u>F</u> ;
35	,	1250,	5.560	,	<u>F</u> + C ;		35	,	1475,	5.555	,	<u>F</u> + C ;
35	,	1550,	5.548	,	<u>F</u> + C ;		40	,	1250,	5.560	,	<u>F</u> + C ;

40	,	1400,	5.557	,	<u>F</u> + C	;	40	,	1475,	5.555	,	<u>F</u> + C	;
40	,	1550,	5.549	,	<u>F</u> + C	;	45	,	1700,	5.533	,	<u>F</u>	;
50	,	1250,	5.560	,	<u>F</u> + C	;	50	,	1400,	5.558	,	<u>F</u> + C	;
50	,	1475,	5.555	,	<u>F</u> + C	;	50	,	1550,	5.549	,	<u>F</u> + C	;
50	,	1700,	5.527	,	<u>F</u>	;	60	,	1400,	5.558	,	<u>F</u> + C	;
60	,	1700,	5.525	,	<u>F</u> + C	;	70	,	1400,	5.558	,	<u>F</u> + C	;
70	,	1700,	5.527	,	<u>F</u> + C	;	70	,	1250,	5.350 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
75	,	1250,	5.349 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	77.5,	1250,	5.349 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	
80	,	1400,	5.559	,	<u>F</u> + C	;	80	,	1250,	5.350 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
80	,	1400,	5.342 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	80	,	1475,	5.336 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
80	,	1550,	5.330 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	82.5,	1250,	5.350 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	
85	,	1250,	5.351 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	85	,	1400,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
85	,	1475,	5.336 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	85	,	1550,	5.330 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
87.5,	1250,	5.349 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	87.5,	1400,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;		
87.5,	1475,	5.335 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	87.5,	1550,	5.331 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;		
90	,	1250,	5.346 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	90	,	1400,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
90	,	1475,	5.336 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	90	,	1550,	5.331 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
90	,	1700,	5.321 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	92.5,	1400,	5.334 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	
92.5,	1700,	5.321 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	95	,	1400,	5.326 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	
97.5,	1400,	5.315 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	100	,	1400,	5.304 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	.	

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Gitterkonstanten der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Präparate gleicher Zusammensetzung zum Teil erhebliche Unterschiede aufweisen. Damit bietet sich in der röntgenografischen Untersuchung eine Methode an, um auf einfache Weise die Phasengrenzen zu bestimmen und die Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen zu verfolgen.

Abb. 2 zeigt, daß im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  eine feste Lösung mit Fluoritstruktur von 0-27 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  für alle Versuchstemperaturen existiert. Bei  $\text{HoO}_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 27 Mol% erreichen die Gitterkonstanten der 1250°-Präparate einen konstanten Wert. In diesen Bereich tritt neben der Fluoritphase die C-Typ-Phase auf, d.h. es liegt neben der gesättigten festen Lösung von 27 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  in  $\text{ThO}_2$  noch eine gesättigte feste Lösung von  $\text{ThO}_2$  in  $\text{HoO}_{1,5}$  vor. Auch für alle anderen Temperaturen gehen die Gitterparameter nach und nach in konstante Werte

über, falls die jeweilige Sättigungsgrenze überschritten ist.

Tabelle 4: Grenzzusammensetzungen im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ )	C-Typ (in Mol% $\text{ThO}_2$ )
1250	27,0	10,5
1400	28,5	9,0
1475	30,5	7,5
1550	35,0	6,5
1700	51,0	4,0

#### 2.1.1.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

Aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Werten für die Grenzzusammensetzungen zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  kann man ein Phasendiagramm aufstellen, das in recht anschaulicher Weise die Phasenverhältnisse im genannten Temperaturbereich darstellt (Abb. 3). Man sieht, daß die Breite der Fluoritphase mit steigender Temperatur erheblich zunimmt. Auf der holmiumreichen Seite ist dagegen eine Abnahme der Löslichkeit von  $\text{ThO}_2$  in  $\text{HoO}_{1,5}$  mit steigender Temperatur festzustellen. Zwischen den beiden homogenen, kubischen Phasen erstreckt sich eine ausgedehnte Mischungslücke, in der eine gesättigte feste Lösung von  $\text{ThO}_2$  neben einer solchen von  $\text{HoO}_{1,5}$  vorliegt.

#### 2.1.1.4. Der Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle

Für den Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle sind jeweils zwei theoretische Möglichkeiten gegeben, die am Beispiel des  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ -Fluoritkristalls kurz erläutert werden sollen. Im einen Fall bleibt das Kationenteilgitter der Fluoritstruktur des  $\text{ThO}_2$  erhalten, d.h. die  $\text{Th}^{4+}$ -Ionen werden sukzessive durch  $\text{Ho}^{3+}$ -Ionen ersetzt. Der aus Gründen der Elektroneutralität ausfallende Sauerstoff bewirkt dabei die Aus-

bildung von Fehlstellen im Anionenteilgitter. Der 2. Fall setzt ein mit 8  $O^{2-}$ -Ionen vollständig besetztes Anionenteilgitter voraus, wobei die zur Erhaltung der Elektroneutralität einzuführenden zusätzlichen  $Ho^{3+}$ -Ionen Zwischengitterplätze besetzen. Für beide Möglichkeiten lassen sich die Dichten nach

$$\rho_{\text{ber.}} = \frac{x \text{ ThO}_2 + y \text{ HoO}_{1,5}}{N_L \cdot a^3}$$

berechnen. Dabei bedeuten x und y die Anzahl Moleküle  $\text{ThO}_2$  bzw.  $\text{HoO}_{1,5}$  pro Elementarzelle,  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl und a die Gitterkonstante in Å. Ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell gefundenen Dichten muß nun zeigen, nach welchem der beiden Prinzipien die Mischkristalle aufgebaut sind. Die experimentellen Dichten wurden von  $1400^\circ$ -Präparaten nach der Biltzschen Methode bei  $20^\circ\text{C}$  mit Xylol als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Tabelle 5a: Berechnete und experimentelle Dichten (thoriumreiche Seite)

Mol% $\text{ThO}_2$	$\frac{x}{y}$	Anionenfehlstellen			Kationeneinlagerung			$\rho_{\text{exp.}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
		x	y	$\rho_{\text{ber.}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	x	y	$\rho_{\text{ber.}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	
100	-	4	-	9,99	4	-	9,99	9,94
95	19	3,8	0,2	9,89	3,85	0,2	10,02	9,84
90	9	3,6	0,4	9,78	3,69	0,42	10,04	9,60
85	5,67	3,4	0,6	9,67	3,53	0,63	10,06	9,59
80	4	3,2	0,8	9,58	3,37	0,84	10,08	9,41
75	3	3	1	9,46	3,2	1,07	10,09	9,25

In Abbildung 4a sind die berechneten und experimentellen Dichten für die Fluoritmischkristalle eingezeichnet. Gerade I repräsentiert den Kationeneinlagerungstyp, Gerade II den Anionenfehlstellentyp und Gerade III die experimentellen Dichten.

Tabelle 5b: Berechnete und experimentelle Dichten (holmiumreiche Seite)

Mol% HoO <sub>1,5</sub>	$\frac{y}{x}$	Auffllg. d. Anioneng.			Kationenfehlstellen			$\rho_{exp.}$ (g/cm <sup>3</sup> )
		y	x	$\rho_{ber.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	y	x	$\rho_{ber.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	
100	-	32	-	8,41	32	-	8,41	8,32
97,5	39	31,2	0,8	8,44	30,94	0,8	8,37	8,39
95	19	30,4	1,6	8,47	29,9	1,58	8,33	8,41
92,5	12,33	29,6	2,4	8,51	28,87	2,35	8,31	8,49

Aus Abb. 4a geht hervor, daß der Unterschied zwischen den berechneten und den experimentellen Dichten beim Kationeneinlagerungstyp viel größer ist als beim Fehlstellentyp. Die experimentell ermittelten Dichten folgen eindeutig der Geraden für die Anordnung mit Anionenfehlstellen. Damit ist erwiesen, daß die Fluoritmischkristalle nach diesem Prinzip aufgebaut sind. Dieses Ergebnis wird auch durch die bereits früher über den Bau der Fluoritmischkristalle angestellten Untersuchungen bestätigt (1,5,42).

Auf der holmiumreichen Seite war eine Aussage insofern etwas schwieriger zu treffen, als die berechneten Dichten für die beiden möglichen Mischkristalltypen sich nur geringfügig unterscheiden (Abb. 4b). Gerade I zeigt den Gang für eine Auffüllung des Anionengitters, Gerade II für Kationenfehlstellen und Gerade III für die experimentellen Dichten.

Man kann aus Abb. 4b aber doch ersehen, daß die experimentellen Dichten ganz offensichtlich der Gerade folgen, deren berechnete Werte einer Auffüllung des Anionengitters entsprechen.

Somit kann man feststellen, daß sowohl auf der thoriumoxid- als auf der holmiumoxidreichen Seite die Mischkristalle jeweils ein vollkommenes Kationenteilgitter besitzen. Mit steigendem HoO<sub>1,5</sub>-Gehalt werden dabei auf der Thoriumseite in zunehmendem Maße Anionenfehlstellen gebildet, während auf der Holmiumseite mit Zunahme an ThO<sub>2</sub> eine Auffüllung des Anionengitters einhergeht.

2.1.2. Das System  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$

Der Homogenitätsbereich der festen Lösungen ist wesentlich von der Größe der an der Mischkristallbildung beteiligten Ionen abhängig. Man kann deshalb aus der Differenz der Ionenradien  $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Ho}^{3+}}|$  im vorherein eine qualitative Aussage über die zu erwartenden Phasenbreiten treffen. Im System  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$  sollte demnach eine geringere Tendenz zur Mischkristallbildung bestehen als im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  ( $r_{\text{Ho}^{3+}} = 0,89 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0,85 \text{ \AA}$  (51)). Diese Voraussage bestätigte sich. Zwar kommt es noch auf beiden Seiten des Systems  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$  zur Ausbildung von Mischphasen, jedoch sind diese Bereiche wesentlich kleiner als im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  (Abb. 5a, 5b und 6).

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied gegenüber dem System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  besteht darin, daß die Löslichkeit auf der  $\text{LuO}_{1,5}$ -reichen Seite mit steigender Temperatur zunimmt. Völlig analog hierzu sind die Ergebnisse der an  $\text{CeO}_2\text{-MeO}_{1,5}$ -Systemen durchgeführten Untersuchungen von Bevan et al. (37), die auf der sesquioxidreichen Seite bei dem mit Holmium vergleichbaren Yttrium eine Abnahme und bei dem mit Lutetium vergleichbaren Ytterbium eine Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur feststellen konnten.

Tabelle 6: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$  zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  (Reaktionszeiten 1-12 Stunden) (Mol%  $\text{LuO}_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ\text{C}$ ); Gitterkonstanten a bzw. a/2 ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

0	,	1400,	5.599	,	<u>F</u>	;	2.5,	1400,	5.594	,	<u>F</u>	;	
5	,	1400,	5.589	,	<u>F</u>	;	7.5,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;	
10	,	1250,	5.587	,	<u>F</u> + C	;	10	,	1400,	5.584	,	<u>F</u> + C	;
10	,	1550,	5.582	,	<u>F</u> + C	;	12.5,	1250,	5.587	,	<u>F</u> + C	;	
12.5	,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;	12.5,	1550,	5.582	,	<u>F</u> + C	;	
15	,	1250,	5.586	,	<u>F</u> + C	;	15	,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;
15	,	1550,	5.581	,	<u>F</u> + C	;	15	,	1700,	5.578	,	<u>F</u> + C	;
20	,	1250,	5.586	,	<u>F</u> + C	;	20	,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;
20	,	1550,	5.581	,	<u>F</u> + C	;	20	,	1700,	5.578	,	<u>F</u> + C	;
30	,	1250,	5.586	,	<u>F</u> + C	;	30	,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;
30	,	1550,	5.582	,	<u>F</u> + C	;	35	,	1550,	5.583	,	<u>F</u> + C	;
40	,	1250,	5.586	,	<u>F</u> + C	;	40	,	1400,	5.585	,	<u>F</u> + C	;

40 , 1550, 5.582 , F + C ; 50 , 1250, 5.587 , F + C ;  
 50 , 1400, 5.585 , F + C ; 50 , 1550, 5.582 , F + C ;  
 90 , 1700, 5.202<sup>+</sup> , C + F ; 90 , 1550, 5.201<sup>+</sup> , C + F ;  
 90 , 1400, 5.200<sup>+</sup> , C + F ; 90 , 1250, 5.199<sup>+</sup><sub>5</sub> , C + F ;  
 92.5, 1550, 5.200<sup>+</sup><sub>5</sub> , C + F ; 95 , 1700, 5.202<sup>+</sup> , C + F ;  
 95 , 1550, 5.200<sup>+</sup><sub>5</sub> , C + F ; 95 , 1400, 5.200<sup>+</sup> , C + F ;  
 95 , 1250, 5.199<sup>+</sup><sub>5</sub> , C + F ; 97.5, 1550, 5.201<sup>+</sup> , C + F ;  
 97.5, 1250, 5.199<sup>+</sup><sub>5</sub> , C + F ; 98 , 1700, 5.200<sup>+</sup><sub>5</sub> , C ;  
 98 , 1400, 5.200<sup>+</sup> , C + F ; 98.5, 1550, 5.199<sup>+</sup><sub>5</sub> , C ;  
 99 , 1400, 5.199<sup>+</sup> , C ; 99 , 1250, 5.198<sup>+</sup><sub>5</sub> , C ;  
 99.5, 1400, 5.197<sup>+</sup> , C ; 100 , 1400, 5.196<sup>+</sup> , C .

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Tabelle 7: Grenzzusammensetzungen im System ThO<sub>2</sub>-LuO<sub>1,5</sub>

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% LuO <sub>1,5</sub> )	C-Typ (in Mol% ThO <sub>2</sub> )
1250	6,5	1,5
1400	7,0	1,7
1550	8,5	2,0
1700	10,5	2,6

2.1.3. Das System ThO<sub>2</sub>-ScO<sub>1,5</sub>

Die Differenz der Ionenradien wird hier schon so groß ( $r_{Sc^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$  (52)), daß auf der ScO<sub>1,5</sub>-reichen Seite eine innerhalb der Meßgenauigkeit nachweisbare Löslichkeit nicht mehr auftritt (Abb. 7). Auch auf der Thoriumseite ist die Phasenbreite der festen Lösung sehr klein geworden. Bei 1750°C löst sich nur noch etwa 1 Mol% ScO<sub>1,5</sub> in ThO<sub>2</sub>. Dieser von Möbius et al. gefundene Wert (39) wurde beim Aufstellen des Phasendiagramms (Abb. 8) mit einbezogen.

Tabelle 8: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$  bei  $1250^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$  (Reaktionszeiten 4-12 Stunden) (Mol%  $\text{ScO}_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ\text{C}$ ); Gitterkonstanten a bzw. a/2 ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

0	,	1500,	5.599	,	<u>F</u>	;	0.25,	1500,	5.597 <sub>5</sub>	,	<u>F</u>	;	
0.5	,	1500,	5.596 <sub>5</sub>	,	<u>F</u>	;	0.75,	1500,	5.596	,	<u>F</u> + C	;	
1	,	1250,	5.597	,	<u>F</u> + C	;	1	,	1500,	5.596	,	<u>F</u> + C	;
1.5	,	1500,	5.595 <sub>5</sub>	,	<u>F</u> + C	;	2	,	1250,	5.597	,	<u>F</u> + C	;
4	,	1250,	5.597	,	<u>F</u> + C	;	5	,	1500,	5.596	,	<u>F</u> + C	;
95	,	1250,	5.597 <sub>5</sub>	,	<u>F</u> + C	;	95	,	1500,	5.596	,	<u>F</u> + C	;
95	,	1500,	4.922 <sub>5</sub> <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	97.5	,	1500,	4.922 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
100	,	1500,	4.922 <sub>5</sub> <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	.							

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Tabelle 9: Grenzzusammensetzungen im System  $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{ScO}_{1,5}$ )	C-Typ (in Mol% $\text{ThO}_2$ )
1250	0,4	-
1500	0,6	0,0
1750	0,9 (39)	-

## 2.2. Binäre Systeme der Uranoxide mit Holmiumoxid

### 2.2.1. Das System $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

Wie ein Vergleich der Ionenradien von  $r_{\text{Th}^{4+}} = 0,99 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{U}^{4+}} = 0,93 \text{ \AA}$  (50) zeigt, sollte die Löslichkeit von  $\text{HoO}_{1,5}$  in  $\text{UO}_2$  größer sein als in  $\text{ThO}_2$ . Im vergleichbaren Temperaturbereich zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  trifft dies für die Actinidenseite auch zu, während auf der holmiumoxidreichen Seite die Phasenbreiten der festen Lösungen in beiden Systemen annähernd gleich groß sind (Abb. 9 und 10).

Bei der Herstellung der  $UO_2$ - $HoO_{1,5}$ -Mischpräparate wurde auf strengen Sauerstoffausschluß geachtet, da in diesen Proben das Uran schon bei Zimmertemperatur zu Wertigkeiten  $>4$  oxydiert wird. Anderson et al. zeigten beispielsweise an Präparaten des Systems  $UO_2$ - $YO_{1,5}$ , die zur Verhinderung einer Oxydation vorher im Vakuum mit Uranmetall erhitzt worden waren, daß das O/Me-Verhältnis an der Luft zwischen  $-20^\circ C$  und  $+20^\circ C$  bereits einen Wert von etwa 2,0 erreicht (15). Zur Vermeidung dieser unerwünschten Oxydation wurden die an der Luft vorgeglühten Präparate im Wasserstoffstrom reduziert und getempert. Der für diese Versuche verwendete wassergekühlte Ofen war in einer Glove-Box aufgestellt, die laufend mit reinstem Argon gespült wurde, um nach dem Tempern alle Arbeiten in inerter Atmosphäre durchführen zu können. Trotz dieser sorgfältigen Darstellungsweise der  $UO_2$ - $HoO_{1,5}$ -Präparate ist eine geringfügige Oxydation des Urans dabei nicht auszuschließen, da die Spuren Sauerstoff im  $H_2$ -Gas bereits ausreichen, um in  $UO_2$ - $SEO_{1,5}$ -Mischkristallen die vollständige Reduktion des Urans auf die Stufe  $UO_{2,00}$  zu verhindern (25,44). Dasselbe trifft natürlich auch auf das Argon zu, weshalb die Spülzeiten mit Argon im Reaktionsrohr so kurz wie möglich gehalten wurden.

Die leichte Oxydierbarkeit der  $UO_2$ -Phase ist vermutlich auch die Erklärung dafür, weshalb sich in den Systemen  $ThO_2$ - $HoO_{1,5}$  und  $UO_2$ - $HoO_{1,5}$  die Löslichkeiten auf der Holmiumseite nicht voneinander unterscheiden. Ein Vergleich der Ionenradien von  $r_{U^{4+}} = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $r_{U^{5+}} = 0,87 \text{ \AA}$  und  $r_{U^{6+}} = 0,83 \text{ \AA}$  (50) zeigt deutlich, daß die Oxydation des Urans zu einer Verkleinerung der Gitterparameter führt und damit auch eine geringere Breite der C-Typ-Phase im System  $UO_2$ - $HoO_{1,5}$  bedingen sollte.

Tabelle 10: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $UO_2$ - $HoO_{1,5}$  zwischen  $1250^\circ C$  und  $1550^\circ C$  (Reaktionszeiten 4-12 Stunden) (Mol%  $HoO_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ C$ ); Gitterkonstanten a bzw. a/2 ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

0	,	1400,	5.468	,	<u>F</u>	;	5	,	1400,	5.458	,	<u>F</u>	;
10	,	1400,	5.448	,	<u>F</u>	;	15	,	1400,	5.437	,	<u>F</u>	;
20	,	1400,	5.424	,	<u>F</u>	;	25	,	1400,	5.411	,	<u>F</u>	;
30	,	1400,	5.401	,	<u>F</u>	;	35	,	1400,	5.391	,	<u>F</u>	;
40	,	1400,	5.380	,	<u>F</u>	;	45	,	1400,	5.370	,	<u>F</u>	;

50 , 1400, 5.359 , F ; 55 , 1400, 5.349 , F ;  
 60 , 1400, 5.339 , F ; 62.5, 1250, 5.337 , F + C ;  
 62.5, 1400, 5.335 , F + C ; 62.5, 1550, 5.333 , F + C ;  
 65 , 1250, 5.339 , F + C ; 65 , 1400, 5.335 , F + C ;  
 65 , 1550, 5.334 , F + C ; 67.5, 1250, 5.336 , F + C ;  
 67.5, 1400, 5.334 , F + C ; 67.5, 1550, 5.333 , F + C ;  
 70 , 1250, 5.336 , F + C ; 70 , 1400, 5.334 , F + C ;  
 70 , 1550, 5.333 , F + C ; 72.5, 1250, 5.337 , F + C ;  
 72.5, 1400, 5.335 , F + C ; 72.5, 1550, 5.332 , F + C ;  
 75 , 1250, 5.339 , F + C ; 75 , 1400, 5.335 , F + C ;  
 75 , 1550, 5.334 , F + C ; 77.5, 1250, 5.337 , F + C ;  
 77.5, 1400, 5.336 , F + C ; 77.5, 1550, 5.332 , F + C ;  
 80 , 1250, 5.338 , F + C ; 80 , 1400, 5.335 , F + C ;  
 80 , 1550, 5.333 , F + C ; 80 , 1250, 5.329<sup>+</sup> , C + F ;  
 80 , 1400, 5.324<sup>+</sup> , C + F ; 80 , 1550, 5.320<sup>+</sup> , C + F ;  
 82.5, 1250, 5.329<sup>+</sup> , C + F ; 82.5, 1400, 5.326<sup>+</sup> , C + F ;  
 82.5, 1550, 5.321<sup>+</sup> , C + F ; 85 , 1250, 5.330<sup>+</sup> , C + F ;  
 85 , 1400, 5.325<sup>+</sup> , C + F ; 85 , 1550, 5.321<sup>+</sup> , C + F ;  
 87.5, 1250, 5.329<sup>+</sup> , C + F ; 87.5, 1400, 5.325<sup>+</sup> , C + F ;  
 87.5, 1550, 5.321<sup>+</sup> , C + F ; 90 , 1250, 5.327<sup>+</sup> , C ;  
 90 , 1400, 5.325<sup>+</sup> , C + F ; 90 , 1550, 5.320<sup>+</sup> , C + F ;  
 92.5, 1400, 5.322<sup>+</sup> , C ; 92.5, 1550, 5.319<sup>+</sup> , C + F ;  
 95 , 1400, 5.317<sup>+</sup> , C ; 97.5, 1400, 5.310<sup>+</sup> , C ;  
 100 , 1400, 5.304<sup>+</sup> , C .

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Tabelle 11: Grenzzusammensetzungen im System  $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ )	C-Typ (in Mol% $\text{UO}_2$ )
1250	60,0	10,5
1400	61,0	9,0
1550	62,0	6,5

2.2.2. Das System  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$

2.2.2.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Tabelle 12 bringt eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung der verschiedenen Phasengebiete für  $p = 1 \text{ Atm } O_2$  ermittelten kubischen Gitterkonstanten. Im Bereich der rhomboedrischen Phase, die in Abschnitt 2.2.2.2. noch ausführlich beschrieben wird, konnten aufgrund der Ähnlichkeit von rhomboedrischem und kubischem Gitter sogenannte "pseudokubische" Gitterkonstanten angegeben werden. Abb. 11 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten im System  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$ .

Tabelle 12: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$  zwischen  $1100^\circ C$  und  $1550^\circ C$  (Reaktionszeiten 2-14 Stunden, 1 Atm  $O_2$ )  
(Mol%  $HoO_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ C$ ); Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $a/2$  ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

10	,	1550,	5.399	,	<u>F</u> + 0	;	10	,	1400,	5.377	,	<u>F</u> + 0	;
15	,	1550,	5.399	,	<u>F</u> + 0	;	15	,	1400,	5.376	,	<u>F</u> + 0	;
20	,	1550,	5.398	,	<u>F</u>	;	20	,	1100,	5.352	,	<u>F</u> + 0	;
25	,	1550,	5.389	,	<u>F</u>	;	25	,	1400,	5.376	,	<u>F</u> + 0	;
25	,	1250,	5.358	,	<u>F</u> + 0	;	30	,	1550,	5.381	,	<u>F</u>	;
30	,	1400,	5.375	,	<u>F</u> + 0	;	30	,	1250,	5.359	,	<u>F</u> + 0	;
30	,	1100,	5.351	,	<u>F</u> + 0	;	33	,	1400,	5.376	,	<u>F</u>	;
35	,	1400,	5.371	,	<u>F</u>	;	35	,	1250,	5.359	,	<u>F</u> + 0	;
40	,	1400,	5.365	,	<u>F</u>	;	40	,	1250,	5.360	,	<u>F</u> + 0	;
40	,	1100,	5.353	,	<u>F</u> + 0	;	43	,	1250,	5.359	,	<u>F</u>	;
45	,	1400,	5.355	,	<u>F</u>	;	47	,	1100,	5.351	,	<u>F</u>	;
50	,	1400,	5.347	,	<u>F</u>	;	55	,	1400,	5.339	,	<u>F</u>	;
60	,	1400,	5.330	,	<u>F</u>	;	62.5	,	1400,	5.326	,	<u>F</u>	;
65	,	1400,	5.324	,	<u>F</u> + R	;	67.5	,	1400,	5.324	,	<u>F</u> + R	;
70	,	1400,	5.328	,	<u>F</u> + R	;	72.5	,	1400,	5.332	,	<u>R</u>	;
75	,	1400,	5.334	,	<u>R</u>	;	77.5	,	1400,	5.337	,	<u>R</u>	;
80	,	1400,	5.337	,	<u>R</u>	;	82.5	,	1400,	5.340	,	<u>R</u>	;
85.7	,	1400,	5.343	,	<u>R</u>	;	90	,	1400,	5.342	,	<u>R</u> + C	;
92.5	,	1400,	5.343	,	<u>R</u> + C	;	95	,	1100,	5.307 <sub>5</sub> <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + R	;

95 , 1250, 5.306<sup>+</sup>, c + R ; 95 , 1400, 5.305<sup>+</sup>, c + R ;  
 95 , 1550, 5.304<sup>+</sup><sub>5</sub>, c + R ; 97.5, 1100, 5.307<sup>+</sup><sub>5</sub>, c + R ;  
 97.5, 1250, 5.306<sup>+</sup>, c + R ; 97.5, 1400, 5.305<sup>+</sup>, c + R ;  
 97.5, 1550, 5.304<sup>+</sup><sub>5</sub>, c + R ; 99 , 1250, 5.306<sup>+</sup>, c ;  
 100 , 1400, 5.304<sup>+</sup>, c .

O = orthorhombisches U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase (pseudokubische Gitterkonstanten), C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

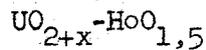
Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen untersucht. Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von nicht kubischen Gittern ist es sinnvoll, die Änderung des Molvolumens mit der Zusammensetzung zu verfolgen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$  gegen die Zusammensetzung auf, wobei z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle angibt. Im Falle des U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ist z gleich 2.

**Tabelle 13:** Orthorhombische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 0 und 6 Mol% HoO<sub>1,5</sub> (1250°C und 1400°C, Reaktionszeiten 4-15 Stunden, 1 Atm O<sub>2</sub>)

Mol% HoO <sub>1,5</sub>	Temp. (°C)	Orthorhombische Gitterparameter					Auftretende Phasen
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V <sub>Mol</sub> (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ (Å)	
0	1250	6,739	3,970	4,144	110,87	3,813	<u>O</u>
1	1250	6,737	3,969	4,145	110,83	3,812	<u>O</u> + F
2	1250	6,738	3,972	4,143	110,88	3,813	<u>O</u> + F
4	1250	6,740	3,971	4,142	110,86	3,813	<u>O</u> + F
6	1250	6,738	3,968	4,145	110,82	3,812	<u>O</u> + F
0	1400	6,741	3,969	4,143	110,85	3,813	<u>O</u>
1	1400	6,739	3,969	4,144	110,84	3,813	<u>O</u> + F
2	1400	6,734	3,972	4,145	110,87	3,813	<u>O</u> + F
4	1400	6,736	3,973	4,142	110,82	3,812	<u>O</u> + F
6	1400	6,737	3,970	4,143	110,81	3,812	<u>O</u> + F

O = orthorhombisches U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, F = Fluorittyp  
 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Tabelle 14: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System



Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% HoO <sub>1,5</sub> )	C-Typ (in Mol% UO <sub>2,67</sub> )
1100	47,0 - 64,0	1,8
1250	43,0 - 64,0	1,0
1400	33,0 - 64,0	0,5
1550	19,0 - 64,0	0,3

Da die Mischoxidpräparate des Systems  $\text{UO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$  besonders charakteristische Färbungen aufweisen, soll das Aussehen dieser Mischkristalle einmal kurz beschrieben werden. Auf der Uranseite sind die Präparate dunkel gefärbt. Mit wachsenden Anteilen an  $\text{HoO}_{1,5}$  tritt erwartungsgemäß Farbaufhellung ein. Im einzelnen werden dabei folgende Farbabstufungen beobachtet:

Schwarzgrau - braunschwarzgrau - schwarzbraun - braun - braungrün - olivgrün - grün - rotbraun - dunkelrot - hellrot - orangerot - orange - gelbrot - gelb. Das Auftreten dieser z.T. sehr intensiven Farben ist auf die Änderung der mittleren Wertigkeit des Urans mit der Zusammensetzung zurückzuführen.

#### 2.2.2.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$ und ihre Phasenbreite

Keller hat die Fluoritphasenbreiten einiger  $\text{UO}_{2+x} - \text{MeO}_{1,5}$ -Systeme übersichtlich zusammengestellt (53). Dabei fällt auf, daß auf der sesquioxidreichen Seite der Grenzwert der Fluoritphasen fast immer bei etwa 65 Mol%  $\text{MeO}_{1,5}$  liegt. Auch für das System  $\text{UO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$  konnte dieser Wert bestätigt werden, wie aus Tabelle 14 festzustellen ist.

Von verschiedenen Autoren wurde nun beobachtet, daß die Gitterkonstanten bei  $\text{MeO}_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 65 Mol% erneut ansteigen und nicht - wie eigentlich erwartet - konstante Werte annehmen. Erste Hinweise für eine Erklärung dieses Verlaufs der Gitterkonstanten gab Chase (23),

der im System  $UO_{2+x} \cdot YO_{1,5}$  eine rhomboedrische Verbindung der Zusammensetzung  $UO_3 \cdot 6YO_{1,5}$  beschrieb. Später beschäftigten sich vor allem Bartram et al. sehr eingehend mit den Phasenverhältnissen im Bereich zwischen 65 und 90 Mol%  $YO_{1,5}$  (36). Im Zuge dieser Untersuchungen stießen die gleichen Autoren auf eine ganze Familie von rhomboedrischen 1:6-Verbindungen vom Typ  $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$  (Me = Se, Y), wobei das Uran auch durch Wolfram oder Molybdän - allerdings nicht in allen Fällen - ersetzt werden kann (35).

Die Untersuchung der Löslichkeitsgrenzen im Bereich der rhomboedrischen Phase erfolgte wieder mittels Goniometeraufnahmen. Im Gegensatz zu der Bestimmung der pseudokubischen Gitterkonstanten erlaubte die durch die rhomboedrische Struktur bewirkte auftretende Aufspaltung der Reflexe hier eine exakte Auswertung. Die Indizierung der Reflexe erfolgte hexagonal nach Angaben von Aitken et al. (35). Als Eichsubstanz wurde NaCl verwendet.

Tabelle 15: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 65 und 90 Mol%  $HoO_{1,5}$  (1100°C bis 1550°C, Reaktionszeiten 4-24 Stunden, 1 Atm  $O_2$ )

Mol% $HoO_{1,5}$	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	$\alpha$ (°)	$V_{Mol}$ (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{Mol}/z}$ (Å)	
65	1550	9,860	9,291	6,481	99,0	260,95	6,390	<u>R</u> + F
67,5	1100	9,866	9,290	6,483	99,0	261,20	6,392	<u>R</u> + F
67,5	1550	9,864	9,288	6,482	99,0	261,07	6,391	<u>R</u> + F
67,5	1400	9,862	9,285	6,481	99,0	260,95	6,390	<u>R</u> + F
67,5	1250	9,861	9,282	6,480	99,0	260,83	6,389	<u>R</u> + F
69	1550	9,859	9,290	6,480	99,0	260,83	6,389	<u>R</u> + F
70	1400	9,865	9,289	6,483	99,0	261,20	6,392	<u>R</u> + F
70	1550	9,862	9,293	6,482	99,0	261,07	6,391	<u>R</u> + F
70	1250	9,860	9,285	6,480	99,0	260,83	6,389	<u>R</u> + F
70	1100	9,858	9,287	6,479	99,0	260,71	6,388	<u>R</u> + F
71	1550	9,861	9,289	6,481	99,0	260,95	6,390	<u>R</u> + F
72,5	1550	9,864	9,295	6,483	99,0	261,20	6,392	<u>R</u>
75	1550	9,877	9,310	6,492	99,0	262,28	6,401	<u>R</u>
77,5	1550	9,893	9,321	6,502	99,0	263,50	6,411	<u>R</u>

Mol% HoO <sub>1,5</sub>	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	α (°)	V <sub>Mol</sub> (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ (Å)	
80	1550	9,905	9,336	6,511	99,0	264,59	6,420	<u>R</u>
82,5	1550	9,918	9,350	6,519	99,0	265,57	6,428	<u>R</u>
84	1550	9,927	9,362	6,526	99,0	266,43	6,435	<u>R</u>
85,7	1250	9,938	9,370	6,533	99,0	267,29	6,442	<u>R</u>
85,7	1550	9,936	9,370	6,532	99,0	267,16	6,441	<u>R</u>
85,7	1100	9,934	9,365	6,530	99,0	266,92	6,439	<u>R</u>
90	1550	9,937	9,374	6,533	99,0	267,29	6,442	<u>R</u> + C
90	1400	9,936	9,371	6,532	99,0	267,16	6,441	<u>R</u> + C
90	1250	9,934	9,371	6,531	99,0	267,04	6,440	<u>R</u> + C

F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase, C = C-Typ

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Aus Abb. 12 ist zu ersehen, daß sich die rhomboedrische Phase bei allen untersuchten Temperaturen von 72,0 Mol% HoO<sub>1,5</sub> bis zur 1:6-Verbindung mit 85,7 Mol% HoO<sub>1,5</sub> erstreckt.

Die für die 1:6-Verbindung gefundenen hexagonalen Gitterparameter und das hieraus resultierende rhomboedrische Molvolumen stimmen gut mit den von Aitken et al. angegebenen Daten für UO<sub>3</sub>·6HoO<sub>1,5</sub> überein (35).

Ein von der Verbindung aufgenommenes IR-Spektrum ließ die charakteristischen Frequenzen von Uranylionen vermissen (Angaben von Nakamoto (54)), so daß in UO<sub>3</sub>·6HoO<sub>1,5</sub> keine UO<sub>2</sub><sup>++</sup>-Gruppierungen vorliegen dürften. Die theoretische Dichte von UO<sub>3</sub>·6HoO<sub>1,5</sub> berechnete sich zu 8,82 g/cm<sup>3</sup>.

Die Abbildungen 13a, b und c zeigen die Goniometeraufnahmen der fast rein kubischen Zusammensetzung mit 65 Mol% HoO<sub>1,5</sub> und der rhomboedrischen Zusammensetzungen mit 80 und 85,7 Mol% HoO<sub>1,5</sub> (1:6-Verbindung).

### 2.2.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abschnitten 2.2.2.1. und 2.2.2.2. ermöglicht die Aufstellung eines Phasendiagramms (Abb. 14).

Aus Tabelle 13 ist festzustellen, daß  $\text{U}_3\text{O}_8$  keine nachweisbaren Mengen an Holmiumoxid in fester Lösung aufnimmt. Auf der uranreichen Seite liegt demnach ein Zweiphasengebiet vor, das sich aus orthorhombischem  $\text{U}_3\text{O}_8$  und gesättigter Fluoritphase zusammensetzt. Daran anschließend erstreckt sich die reine Fluoritphase bis zum temperaturunabhängigen Grenzwert von 64 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ . Wie Abb. 14 zeigt, nimmt jedoch die Phasenbreite dieser festen Lösung auf der uranreichen Seite mit steigender Temperatur stark zu.

Zwischen 64 und 72 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  existiert ein temperaturunabhängiges Zweiphasengebiet, in dem neben der festen Lösung mit Fluoritstruktur eine solche mit rhomboedrischer Struktur vorliegt. Bei 72 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  beginnt der einphasige Bereich der rhomboedrischen Phase, der bis zur 1:6-Verbindung reicht, was einem  $\text{HoO}_{1,5}$ -Gehalt von 85,7 Mol% entspricht. Eine Löslichkeit von  $\text{HoO}_{1,5}$  in der rhomboedrischen Verbindung wurde nicht festgestellt, so daß sich bei  $\text{HoO}_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 85,7 Mol% wieder ein zweiphasiges Gebiet anschließt. Schließlich tritt noch ein schmaler Löslichkeitsbereich nahe beim reinen  $\text{HoO}_{1,5}$  auf, die C-Typ-Phase. Die nur noch schwach ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Sesquioxidmischkristallen ist auf die hohe mittlere Wertigkeit des Urans und die damit verbundenen besonderen Phasenverhältnisse im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  zurückzuführen.

### 2.2.2.4. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$

Es ist schon länger bekannt, daß  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  in Sauerstoffatmosphäre oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  einen erhöhten Dampfdruck zeigen, der auf die Flüchtigkeit von  $\text{UO}_3$  zurückzuführen ist (55,56).

Wilson et al. stellten nun bei Untersuchungen am System  $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$  fest (22), daß mit zunehmenden Gehalt an  $\text{SEO}_{1,5}$  das in fester Lösung vorliegende Uranoxid weitgehend stabilisiert wird und sich die Flüchtigkeit des Urans in oxydierender Atmosphäre somit verringert. Wie nach-

folgende Ergebnisse zeigen, trifft diese Aussage für den Bereich der rhomboedrischen Phase im System  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$  ebenfalls zu.

Der Sauerstoffgehalt der  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$ -Mischpräparate wurde naßchemisch bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Proben bei  $60^{\circ}C$  in einer schwefelsauren  $Ce(SO_4)_2$ -Lösung gelöst und nach Zugabe von Indikator das unverbrauchte  $Ce^{4+}$  mit  $Fe^{2+}$ -Salzlösung zurücktitriert. Die hochgeglühten Präparate waren zum Teil nur schwer in Lösung zu bringen.

Tabelle 16: Die mittlere Wertigkeit des Urans im System  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$  zwischen  $1100^{\circ}C$  und  $1550^{\circ}C$

Mol% $HoO_{1,5}$	Temp. ( $^{\circ}C$ )	$\bar{W}$ Uran ( $\pm 0,03$ )	O/Me ( $\pm 0,02$ )
25 +)	1100	5,23	2,34
25 +)	1250	5,19	2,33
25 +)	1400	4,97	2,24
25	1550	5,02	2,26
40 +)	1100	5,02	2,11
40 +)	1250	5,02	2,11
40	1400	4,96	2,09
40	1550	5,03	2,12
50	1100	4,98	2,00
50	1250	5,05	2,01
50	1400	4,92	1,98
50	1550	4,96	1,99
60	1400	5,42	1,99
60	1550	5,12	1,92
75	1250	5,97	1,87
80	1250	5,97	1,80
80	1550	5,93	1,79
85,7	1100	5,99	1,71
85,7	1250	5,98	1,71
85,7	1300	5,97	1,71
85,7	1400	5,98	1,71
85,7	1500	5,93	1,71
85,7	1550	5,85	1,70

+ ) Zweiphasiges Gebiet ( $U_3O_8$  + Fluoritphase)

Nach Wilson soll die mittlere Wertigkeit des Urans in den Fluoritphasen maximal 4,6 betragen (57). Aus Tabelle 16 ist zu entnehmen, daß die Werte von  $\bar{W}$  der untersuchten Mischpräparate mit Fluoritstruktur wesentlich höher liegen.

Im Gebiet der Fluoritphase nimmt die mittlere Wertigkeit des Urans bei den Zusammensetzungen mit 25, 40 und 60 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  mit steigender Temperatur ab. Dies entspricht durchaus den Erwartungen. Für die 1:1-Zusammensetzung mit 50 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  wurde jedoch unabhängig von der Temperatur die mittlere Wertigkeit des Urans zu  $+ 5,00$  - Fehlergrenzen maximal 1 % - und damit die Sauerstoffzahl von  $(\text{U}_{0,5}, \text{Ho}_{0,5})\text{O}_x$  zu  $2,00 \pm 0,02$  bestimmt. Diese thermische Stabilität von  $(\text{U}_{0,5}, \text{Ho}_{0,5})\text{O}_2$  läßt vermuten, daß das Uran hierin fünfwertig und nicht je zur Hälfte vier- und sechswertig vorliegt, da bei den zwei Wertigkeitsstufen enthaltenden Zusammensetzungen mit steigender Temperatur eine Sauerstoffabnahme erfolgt.

Die 1:6-Verbindung ist mit rein sechswertigem Uran bis mindestens  $1400^\circ\text{C}$  stabil. Bei  $1500^\circ\text{C}$  ist nur ein geringfügiger und erst bei  $1550^\circ\text{C}$  ein merklicher Sauerstoffverlust festzustellen. Die gleiche Aussage gilt für den gesamten Bereich der rhomboedrischen Phase.

### 2.2.3. Das System $(\text{U}_x, \text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$

Es war anzunehmen, daß das System  $(\text{U}_x, \text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$  aufgrund des vorgegebenen O/Me-Verhältnisses von 2,00 eine Art Mittelstellung zwischen den Systemen  $\text{UO}_2$ - $\text{HoO}_{1,5}$  und  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  einnehmen würde. Ein Vergleich im Bereich der Fluoritphasen dieser Systeme zeigt, daß die Werte der Gitterparameter des Systems  $(\text{U}_x, \text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$  tatsächlich zwischen denen der beiden anderen Systeme liegen. Weiterhin fällt auf, daß in den Systemen  $(\text{U}_x, \text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$  und  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  nach anfänglich großen Unterschieden die Werte für die Gitterkonstanten immer ähnlicher und bei den 1:1-Zusammensetzungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß werden, was aufgrund der in Abschnitt 2.2.2.4. beschriebenen thermischen Stabilität von  $(\text{U}_{0,5}, \text{Ho}_{0,5})\text{O}_2$  auch zu erwarten war. Zur Einstellung des gewünschten Sauerstoffgehaltes wurden  $\text{UO}_2$ ,  $\text{HoO}_{1,5}$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  bzw.  $\text{UO}_3$  in entsprechenden Mengen eingewogen, gut miteinander vermischt und in Quarzampullen im Vakuum bei  $1100^\circ\text{C}$  bzw. bei  $\text{HoO}_{1,5}$ -Anteilen bis 15 Mol% bei  $1250^\circ\text{C}$  ge-

tempert. Die Bildung der Fluoritmischkristalle vollzog sich ungleich schneller als beim Langzeitversuch des Systems  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$ , was auf die höhere Diffusionsgeschwindigkeit der kleineren  $\text{U}^{5+}$ - und  $\text{U}^{6+}$ -Ionen zurückzuführen ist. Trotzdem waren Reaktionszeiten von mehreren Tagen erforderlich und auch dann hatte sich das Gleichgewicht bei den uranreichen Präparaten noch nicht völlig eingestellt (Abb. 15). Eine homogene Mischkristallbildung war in diesem Bereich nicht zu erreichen, da bei höheren Temperaturen bzw. längeren Reaktionszeiten die Quarzampullen undicht wurden.

Tabelle 17: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $(\text{U}_x\text{Ho}_{1-x})\text{O}_2$  bei  $1100^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  (Reaktionszeiten 3-10 Tage)  
(Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ\text{C}$ ); Gitterkonstanten  $a$  ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

0	,	1250,	5.468,	<u>F</u>	;	1.5,	1250,	5.467,	<u>F</u>	;	
5	,	1250,	5.462,	<u>F</u>	;	10	,	1250,	5.448,	<u>F</u>	;
15	,	1250,	5.435,	<u>F</u>	;	20	,	1100,	5.422,	<u>F</u>	;
25	,	1100,	5.411,	<u>F</u>	;	30	,	1100,	5.399,	<u>F</u>	;
35	,	1100,	5.384,	<u>F</u>	;	40	,	1100,	5.373,	<u>F</u>	;
45	,	1100,	5.360,	<u>F</u>	;	50	,	1100,	5.351,	<u>F</u>	;
55	,	1100,	5.345,	<u>F</u> + C	;	57.2	,	1100,	5.344,	<u>F</u> + C	;
60	,	1100,	5.344,	<u>F</u> + C	;	66.7	,	1100,	5.342,	<u>F</u> + C	.

F = Fluorittyp, C = C-Typ

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Aus Abb. 15 ersieht man, daß die Grenzzusammensetzung der homogenen Fluoritphase für  $1100^\circ\text{C}$  bei 53 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  liegt. Bei höheren  $\text{HoO}_{1,5}$ -Anteilen tritt ein Zweiphasengebiet auf, in dem feste Lösungen vom Fluorit- und C-Typ nebeneinander vorliegen.

Die mittlere Wertigkeit des Urans beträgt bei der Grenzzusammensetzung + 5,1, bei 57,2 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  + 5,3 ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) und bei 66,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  + 6,0 ( $\text{UO}_3$ ). Mit Hilfe des  $\text{U}_3\text{O}_8$  war die Einstellung eines O/Me-Verhältnisses von 2,00 also nur bis 57,2 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  möglich, während  $\text{UO}_3$  noch bis zur maximalen Grenze von 66,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  eingesetzt werden konnte.

### 2.3. Das System $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$

#### 2.3.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Der Literaturzusammenstellung in Abschnitt 1 ist zu entnehmen, daß bisher nur wenige Angaben über die Systeme  $\text{NpO}_2\text{-MeO}_{1,5}$  vorliegen. Roberts et al. konnten im Vakuum bei  $1400^\circ\text{C}$  eine Fluoritphase im System  $\text{NpO}_2\text{-YO}_{1,5}$  feststellen, die vom reinen  $\text{NpO}_2$  bis zu etwa 66 Mol%  $\text{YO}_{1,5}$  reicht (19). Nach Haug und Weigel existiert im System  $\text{NpO}_2\text{-EuO}_{1,5}$  bei  $1150^\circ\text{C}$  an der Luft eine Fluoritphase zwischen 43 und 50 Mol%  $\text{EuO}_{1,5}$  (41). Auf der neptuniumreichen Seite werden zwei Phasen beobachtet ( $\text{NpO}_2$  und Fluoritphase), deren Gitterkonstanten sich in diesem Bereich nicht ändern. Offensichtlich hatte bei diesen Präparaten unter den gewählten Reaktionsbedingungen noch keine Gleichgewichtseinstellung stattgefunden. Schließlich wird von den Autoren auf der  $\text{EuO}_{1,5}$ -reichen Seite - wie übrigens auch in den Systemen  $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$  und  $\text{PuO}_2\text{-EuO}_{1,5}$  - eine "stark gittergestörte" Fluoritphase beschrieben. Keller und Leitner haben die Phasenverhältnisse im System  $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$  zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  quantitativ untersucht (48).

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen des Systems  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  aufgeführt.

Tabelle 18: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  (Reaktionszeiten 1-48 Stunden, 1 Atm  $\text{O}_2$ )  
(Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ; Temp. ( $^\circ\text{C}$ ); Gitterkonstanten a bzw. a/2 ( $\text{\AA}$ ); auftretende Phasen):

0, 1400, 5.433 , <u>F</u>	;	5, 1400, 5.424 , <u>F</u>	;
10, 1400, 5.416 , <u>F</u>	;	15, 1400, 5.409 , <u>F</u>	;
20, 1400, 5.403 , <u>F</u>	;	25, 1400, 5.394 , <u>F</u>	;
30, 1400, 5.389 , <u>F</u>	;	35, 1400, 5.380 , <u>F</u>	;
40, 1400, 5.372 , <u>F</u>	;	45, 1400, 5.365 , <u>F</u>	;
50, 1250, 5.357 , <u>F</u>	;	55, 1250, 5.357 , <u>F</u> + C	;
55, 1400, 5.356 , <u>F</u> + C	;	55, 1550, 5.355 , <u>F</u> + C	;
55, 1700, 5.353 , <u>F</u> + C	;	60, 1100, 5.357 , <u>F</u> + C	;
60, 1550, 5.354 , <u>F</u> + C	;	65, 1100, 5.357 , <u>F</u> + C	;

65, 1400, 5.356 , F + C ; 65, 1550, 5.355 , F + C ;  
 70, 1250, 5.358 , F + C ; 70, 1400, 5.356 , F + C ;  
 70, 1550, 5.354 , F + C ; 75, 1250, 5.358 , F + C ;  
 75, 1400, 5.356 , F + C ; 75, 1550, 5.354 , F + C ;  
 85, 1700, 5.351 , F + C ; 94, 1100, 5.308<sup>+</sup> , C + F ;  
 94, 1250, 5.307<sup>+</sup> , C + F ; 94, 1550, 5.306<sup>+</sup> , C + F ;  
 94, 1700, 5.304<sub>5</sub><sup>+</sup> , C + F ; 96, 1100, 5.308<sup>+</sup> , C + F ;  
 96, 1250, 5.307<sup>+</sup> , C + F ; 96, 1400, 5.306<sup>+</sup> , C + F ;  
 96, 1550, 5.305<sub>5</sub><sup>+</sup> , C + F ; 96, 1700, 5.304<sub>5</sub><sup>+</sup> , C + F ;  
 98, 1250, 5.307<sup>+</sup> , C + F ; 98, 1400, 5.306<sup>+</sup> , C + F ;  
 98, 1550, 5.305<sub>5</sub><sup>+</sup> , C + F ; 99, 1250, 5.306<sup>+</sup> , C ;  
 100, 1400, 5.304<sup>+</sup> , C .

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
 (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Aus der Abbildung 16a ist festzustellen, daß auf der NpO<sub>2</sub>-reichen Seite des Systems NpO<sub>2+x</sub>-HoO<sub>1,5</sub> die Gitterkonstanten vom Wert des reinen NpO<sub>2</sub> bis zur Grenzzusammensetzung bei der jeweiligen Temperatur abfallen. Zwischen 1100°C und 1250°C ist mit jeweils 50 Mol% HoO<sub>1,5</sub> in NpO<sub>2</sub> kein Unterschied in der Löslichkeit festzustellen. Der homogene Bereich der C-Typ-Phase ist sehr klein (Abb. 16b) und nimmt wie bei allen MeO<sub>2</sub>(MeO<sub>2+x</sub>)-HoO<sub>1,5</sub>-Systemen mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 19: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System  
 NpO<sub>2+x</sub>-HoO<sub>1,5</sub>

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% HoO <sub>1,5</sub> )	C-Typ (in Mol% NpO <sub>2</sub> )
1100	50,0	2,0
1250	50,0	1,5
1400	50,5	1,0
1550	52,0	0,8
1700	53,5	0,3

2.3.2. Die Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen von  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ -Präparaten, die zwischen 75 und 92 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  enthielten, zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Präparaten entsprechender Zusammensetzung des Systems  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ , die dort in den Bereich der rhomboedrischen Phase fallen. Eine weitere bemerkenswerte Übereinstimmung wurde in den Systemen  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  und  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  beim Vergleich der Breiten der C-Typ-Phasen festgestellt, die in beiden Fällen etwa gleich gering sind. Zu analogen Ergebnissen waren Keller und Leitner schon bei der Bearbeitung der Systeme  $\text{UO}_{2+x}\text{-TmO}_{1,5}$  und  $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$  gelangt (48), weshalb sie auch im System  $\text{NpO}_2\text{-TmO}_{1,5}$  einen rhomboedrischen Phasenbereich vermuteten.

Im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  wurden die Phasenverhältnisse zwischen 80 und 90 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  genau untersucht. Abbildung 17 zeigt die Goniometeraufnahme der Zusammensetzung mit 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ , die nun tatsächlich alle charakteristischen Reflexe der rhomboedrischen 1:6-Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  aufweist. Damit ist der Nachweis erbracht, daß auch im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  eine rhomboedrische Verbindung der Zusammensetzung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  existiert. Die Verbindung tritt bei allen Versuchstemperaturen - von 1100°C bis 1700°C - auf, aber im Gegensatz zum System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  war eine Phasenbreite von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  im genannten Temperaturbereich nicht festzustellen, so daß im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  also keine rhomboedrische Phase vorliegt.

Tabelle 20: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 80 und 90 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  (1100°C bis 1700°C, Reaktionszeiten 1-48 Stunden, 1 Atm  $\text{O}_2$ )

Mol% $\text{HoO}_{1,5}$	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	$\alpha$ (°)	$V_{\text{Mol}}$ (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ (Å)	
85,7	1100	9,915	9,361	6,520	99,0	265,69	6,429	<u>R</u>
80	1250	9,919	9,358	6,521	99,0	265,82	6,430	<u>R</u> + F
90	1250	9,918	9,363	6,521	99,0	265,82	6,430	<u>R</u> + C
80	1550	9,916	9,360	6,520	99,0	265,69	6,429	<u>R</u> + F
90	1550	9,917	9,364	6,521	99,0	265,82	6,430	<u>R</u> + C
85,7	1700	9,916	9,362	6,520	99,0	265,69	6,429	<u>R</u>

F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase, C = C-Typ

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Das Molvolumen von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  ist erwartungsgemäß etwas kleiner als das für  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  ermittelte, die rhomboedrischen Winkel sind jedoch mit jeweils  $99,0^\circ$  - Fehlergrenzen maximal  $\pm 0,2^\circ$  - bei beiden Verbindungen gleich. In Analogie zu  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  enthält das IR-Spektrum von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  keine Neptunylschwingungsbanden. Die Berechnung der theoretischen Dichte von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  ergab einen Wert von  $8,86 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$

Abbildung 18 zeigt das Phasendiagramm des Systems  $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$  für  $p = 1 \text{ atm O}_2$ . Man kann daraus entnehmen, daß die Breite der Fluoritphase nur mäßig von 50 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  bei  $1100^\circ\text{C}$  auf 53,5 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  bei  $1700^\circ\text{C}$  zunimmt. Bei höheren  $\text{HoO}_{1,5}$ -Gehalten tritt ein zweiphasiger Bereich auf, der sich aus gesättigter Fluoritphase und der rhomboedrischen Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  zusammensetzt. Da im System  $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$  die 1:6-Verbindung keine Phasenbreite hat, bleibt der Existenzbereich der rein rhomboedrischen Phase auf die Zusammensetzung mit 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  beschränkt. Mit weitersteigenden Anteilen an  $\text{HoO}_{1,5}$  schließt sich demnach wieder ein Zweiphasengebiet an, in dem neben  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  eine gesättigte feste Lösung von  $\text{NpO}_2$  in  $\text{HoO}_{1,5}$  vorliegt. Die C-Typ-Phase erstreckt sich als schmaler Löslichkeitsstreifen mit maximal 2 Mol%  $\text{NpO}_2$  bis zum reinen  $\text{HoO}_{1,5}$ .

### 2.3.4. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$

Aus dem Auftreten der 1:6-Verbindung mit der Grenzzusammensetzung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  mußte gefolgert werden, daß im System  $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$  unter den Versuchsbedingungen im Sauerstoffstrom eine Oxydation des Neptuniums zu Wertigkeitsstufen  $> 4$  erfolgt.

Tabelle 21 bringt die thermogravimetrisch ermittelten mittleren Neptuniumwertigkeiten einiger Mischoxidpräparate des Systems  $\text{NpO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$ .

Tabelle 21: Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$

Mol% $\text{HoO}_{1,5}$	Herst. Temp. der Präparate ( $^\circ\text{C}$ )	$\bar{W}$ Np	O/Me	Oxyd.d.red.Präp. (1 Atm $\text{O}_2$ )		
		(durch $\text{H}_2$ -Red.) $\pm 0,03$	$\pm 0,02$	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$\bar{W}$ Np $\pm 0,05$	O/Me $\pm 0,02$
10	1400	4,25	2,07	-	-	-
30	-	-	-	1100	4,45	2,00
30	-	-	-	1250	4,45	2,00
30	1400	4,45	2,00	1400	4,35	1,97
30	-	-	-	1550	4,30	1,96
50	-	-	-	1100	4,85	1,96
50	-	-	-	1250	4,75	1,94
50	1400	4,85	1,96	1400	4,70	1,93
50	-	-	-	1550	4,65	1,91
85,7	-	-	-	1100	6,00	1,73
85,7	1250	6,00	1,73	1250	6,00	1,73
85,7	-	-	-	1400	5,95	1,71
85,7	-	-	-	1550	5,25	1,65

Überraschenderweise ist das Neptunium im System  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  in allen untersuchten Zusammensetzungen (10-85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ) zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  mehr oder weniger stark zu Wertigkeitsstufen  $> 4$  oxydiert. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums nimmt dabei im Bereich der Fluoritphase erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab. Der Wert von  $\bar{W}$  für die 1:1-Zusammensetzung liegt mit 4,85 etwas unterhalb der vermuteten Wertigkeit von 5,00, bestätigt aber doch weitgehend das Vorliegen von fünfwertigem Neptunium in diesem Gebiet. Analog der 1:6-Verbindung im System  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  liegt das Neptunium in  $\text{NpO}_{3,6}\text{HoO}_{1,5}$  bis zu etwa  $1400^\circ\text{C}$  rein sechswertig vor. Bei  $1550^\circ\text{C}$  wird allerdings ein vergleichsweise viel größerer Sauerstoffdefizit beobachtet.

Aus Tabelle 21 ist zu entnehmen, daß die durch Reduktion bzw. Oxydation von Präparaten gleicher Zusammensetzung ermittelten mittleren Wertigkeiten des Neptuniums nicht immer genau übereinstimmen. Dies ist auf die im Vergleich zur Herstellungszeit der Präparate kurze Durchlaufzeit bei der Oxydation der reduzierten Proben in der Thermowaage zurückzuführen,

wobei es nicht zur Einstellung eines stationären Gleichgewichtes kommt.

Der Reduktions-Oxydations-Zyklus für die bei  $1250^{\circ}\text{C}$  hergestellte 1:6-Verbindung ist in den Abbildungen 19a und b wiedergegeben. Die Reduktion beginnt unterhalb  $400^{\circ}\text{C}$  und ist bei etwa  $700^{\circ}\text{C}$  abgeschlossen (Abb. 19a). Aus Abbildung 19b geht hervor, daß die Oxydation der reduzierten Verbindung unterhalb  $400^{\circ}\text{C}$  einsetzt und zwischen  $800^{\circ}\text{C}$  und  $900^{\circ}\text{C}$  beendet ist. Weiterhin kann man erkennen, daß unterhalb  $1500^{\circ}\text{C}$  eine merkliche, oberhalb  $1500^{\circ}\text{C}$  eine deutliche Sauerstoffabgabe erfolgt. Unter Berücksichtigung der Korrektur für den Auftrieb beträgt der absolute Wert von  $\Delta G$  unterhalb  $1400^{\circ}\text{C}$  sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxydation 1,85 mg, was einer mittleren Wertigkeit des Neptuniums in  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  von + 6,00 für  $1250^{\circ}\text{C}$  entspricht (Tab. 21).

#### 2.4. Verbindungen vom Typ $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$

Nachdem feststand, daß im System  $\text{NpO}_{2+x} \cdot \text{HoO}_{1,5}$  eine rhomboedrische 1:6-Verbindung auftritt, lag die Vermutung nahe, daß auch hier - ähnlich wie bei den Uranverbindungen - eine ganze Verbindungsklasse vom Typ  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$  (Me = SE, Y) existiert.

Sowohl bei allen Seltenen Erden mit Ausnahme des Cers als auch beim Yttrium konnte nun in der Tat der Nachweis für die Existenz dieses Verbindungstyps erbracht werden. Die Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{CeO}_{1,5}$  wurde nur deshalb nicht erhalten, weil sich das Cer unter den vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen zu  $\text{Ce}^{4+}$  aufoxydiert. Anstelle der rhomboedrischen Verbindung entsteht so eine feste Lösung der Dioxide mit Fluoritstruktur, da  $\text{CeO}_2$  und  $\text{NpO}_2$  bekanntlich eine lückenlose Mischkristallreihe bilden.

Aus den hexagonal indizierten Goniometerdiagrammen wurden zuerst die hexagonalen Gitterkonstanten bestimmt und diese dann in die rhomboedrischen Parameter umgerechnet. Dabei war festzustellen, daß von Verbindung zu Verbindung die hexagonale c-Achse sich jeweils um einen kleinen Betrag stärker ändert als die a-Achse. Die rhomboedrischen Winkel der in Tabelle 22 aufgeführten Verbindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen von  $0,2^{\circ}$  alle gleich und ergeben wie bei  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  einen Wert von  $99,0^{\circ}$ . Aufgrund der ungleichen Änderung der hexagonalen Achsen werden die Winkel bei den 1:6-Verbindungen der leichten Seltenen Erden - die in Tabelle 22 noch nicht enthalten sind - jedoch etwas kleiner.

Tabelle 22: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter von Verbindungen des Typs  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$  bei  $1300^\circ\text{C}$  (Me = Yb, Tm, Er, Y, Ho, Dy; Reaktionszeiten 24 Stunden, 1 Atm  $\text{O}_2$ )

Me	Mol% $\text{MeO}_{1,5}$	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Gitter- $\rho_{\text{ber.}}^3$ typ (g/cm <sup>3</sup> )
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	$\alpha$ (°)	$V_{\text{Mol}}$ (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ (Å)	
Yb	85,7	9,806	9,244	6,446	99,0	256,75	6,356	R 9,49
Tm	85,7	9,840	9,282	6,469	99,0	259,51	6,379	R 9,23
Er	85,7	9,875	9,318	6,492	99,0	262,28	6,401	R 9,07
Y	85,7	9,914	9,354	6,518	99,0	265,45	6,427	R 6,02
Ho	85,7	9,917	9,361	6,521	99,0	265,82	6,430	R 8,86
Dy	85,7	9,966	9,420	6,555	99,0	269,99	6,463	R 8,61

R = rhomboedrische Struktur

Interessant war die Frage, inwieweit eine Abhängigkeit zwischen den ermittelten rhomboedrischen Molvolumina der 1:6-Neptuniumverbindungen und den Ionenradien der entsprechenden dreiwertigen Metalle besteht. In Abbildung 20 sind die verschiedenen Werte von  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$  über den  $\text{Me}^{3+}$ -Ionenradien aufgetragen. Man sieht, daß alle eingezeichneten Punkte auf einer Gerade liegen und somit eine lineare Abhängigkeit existiert.

## 2.5. Das System $\text{PuO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$

### 2.5.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Über binäre  $\text{PuO}_2$ - $\text{MeO}_{1,5}$ -Systeme ist bisher noch wenig bekannt. Haug und Weigel haben das System  $\text{PuO}_2$ - $\text{EuO}_{1,5}$  sehr qualitativ bei  $1100^\circ\text{C}$  bearbeitet (33). Eingehend wurde nur das System  $\text{PuO}_2$ - $\text{TmO}_{1,5}$  von Keller und Leitner zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  untersucht (48).

Die ermittelten röntgenografischen Daten des Systems  $\text{PuO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  für  $p = 1 \text{ Atm } \text{O}_2$  sind in Tabelle 23a zusammengestellt. Einige Mischpräparate wurden unter reduzierenden Bedingungen (1 Atm  $\text{H}_2$ ) bei  $600^\circ\text{C}$  hergestellt und anschließend im Argonstrom bei  $1100^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  getempert (Tab. 23b).

Tabelle 23a: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $\text{PuO}_{2+x}$ -  
 $\text{HoO}_{1,5}$  zwischen  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1700^{\circ}\text{C}$  (Reaktionszeiten 1-48  
 Stunden, 1 Atm  $\text{O}_2$ )  
 (Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ; Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ); Gitterkonstanten a bzw. a/2 ( $\text{\AA}$ );  
 auftretende Phasen):

0	,	1400,	5.396	,	<u>F</u>	;	5	,	1550,	5.392	,	<u>F</u>	;
10	,	1400,	5.389	,	<u>F</u>	;	15	,	1400,	5.386	,	<u>F</u>	;
20	,	1550,	5.383	,	<u>F</u>	;	25	,	1550,	5.380	,	<u>F</u>	;
30	,	1400,	5.377	,	<u>F</u>	;	35	,	1550,	5.373	,	<u>F</u>	;
40	,	1550,	5.371	,	<u>F</u>	;	45	,	1100,	5.368	,	<u>F</u> + C	;
50	,	1250,	5.368	,	<u>F</u> + C	;	50	,	1550,	5.365	,	<u>F</u>	;
55	,	1100,	5.368	,	<u>F</u> + C	;	55	,	1250,	5.367	,	<u>F</u> + C	;
55	,	1400,	5.364	,	<u>F</u> + C	;	55	,	1550,	5.362	,	<u>F</u>	;
60	,	1250,	5.367	,	<u>F</u> + C	;	60	,	1400,	5.364	,	<u>F</u> + C	;
60	,	1550,	5.359	,	<u>F</u>	;	65	,	1400,	5.364	,	<u>F</u> + C	;
65	,	1550,	5.358	,	<u>F</u> + C	;	65	,	1700,	5.354	,	<u>F</u>	;
70	,	1550,	5.358	,	<u>F</u> + C	;	70	,	1700,	5.353	,	<u>F</u>	;
75	,	1700,	5.350	,	<u>F</u> + C	;	80	,	1700,	5.350	,	<u>F</u> + C	;
85	,	1700,	5.349	,	<u>F</u> + C	;	70	,	1400,	5.348 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
70	,	1475,	5.346 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	70	,	1550,	5.344 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
70	,	1250,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	70	,	1700,	5.338 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
70	,	1100,	5.332 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	72.5	,	1325,	5.348 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
72.5	,	1475,	5.346 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	72.5	,	1550,	5.344 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
72.5	,	1250,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	72.5	,	1100,	5.334 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
75	,	1400,	5.344 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	75	,	1550,	5.343 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
75	,	1700,	5.338 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	75	,	1100,	5.332 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;
77.5	,	1100,	5.333 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	80	,	1400,	5.336 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
80	,	1100,	5.333 <sup>+</sup>	,	<u>C</u> + F	;	85	,	1400,	5.328 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
90	,	1400,	5.320 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	92	,	1400,	5.316 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
94	,	1400,	5.313 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	96	,	1400,	5.311 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;
98	,	1400,	5.307 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	;	100	,	1400,	5.304 <sup>+</sup>	,	<u>C</u>	.

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Tabelle 23b: Gitterkonstanten und auftretende Phasen der Zusammensetzungen mit 67,5 und 70 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  bei 1100°C und 1250°C für  $p = 1 \text{ Atm Ar}$  (Reaktionszeiten 24-48 Stunden) (Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ; Temp. (°C); Gitterkonstanten  $a/2$  (Å); auftretende Phasen):

67.5, 1100, 5.351<sup>+</sup>, C + F ; 67.5, 1250, 5.350<sup>+</sup>, C + F ;  
70 , 1100, 5.352<sup>+</sup>, C + F ; 70 , 1250, 5.350<sup>+</sup>, C + F .

F = Fluorittyp, C = C-Typ, <sup>+</sup> = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante  
(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase)

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{PuO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  für  $p = 1 \text{ Atm O}_2$ . Die röntgenografischen Untersuchungsergebnisse der mit Wasserstoff vorbehandelten und im Argonstrom getemperten Präparate sind besonders gekennzeichnet.

Tabelle 24: Grenzzusammensetzungen im System  $\text{PuO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ )	C-Typ (in Mol% $\text{PuO}_2$ )
1100 ( $\text{O}_2$ )	44,0	18,5
1100 (Ar)	-	29,5
1250 ( $\text{O}_2$ )	46,0	24,5
1250 (Ar)	-	29,0
1325 ( $\text{O}_2$ )	-	27,5
1400 ( $\text{O}_2$ )	50,5	27,5
1475 ( $\text{O}_2$ )	-	26,5
1550 ( $\text{O}_2$ )	60,0	25,0
1700 ( $\text{O}_2$ )	72,0	21,5

### 2.5.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$

Es ist vergeblich versucht worden, vom Plutonium auf thermischem Wege ein höheres Oxid als  $\text{PuO}_2$  herzustellen (58). Danach sollte - wenn über-

haupt - eine Oxydation des Plutoniums in den  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ -Mischpräparaten zu wesentlich kleineren Werten von  $\bar{W}$  führen als dies bei Uran und Neptunium in den Systemen  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  und  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  der Fall ist. Dies aber müßte sich in derart auswirken, daß die Homogenitätsbereiche der festen Lösungen im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von  $r_{\text{Pu}^{4+}} = 0,90 \text{ \AA}$  (50) und  $r_{\text{Ho}^{3+}} = 0,89 \text{ \AA}$  (51) groß werden. Abbildung 22 veranschaulicht die Phasenverhältnisse im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  zwischen  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1700^{\circ}\text{C}$ . Wie man sieht, erstrecken sich sowohl Fluorit- wie C-Typ-Phase über den vermuteten weiten Bereich. Während die Fluoritphase sich mit zunehmender Temperatur noch sehr verbreitert, beschreiben die Grenzzusammensetzungen der C-Typ-Phase im untersuchten Temperaturbereich eine gekrümmte Kurve. Zwischen den beiden einphasigen Gebieten existiert eine relativ schmale Mischungslücke, die sich - wie eine Extrapolation der Grenzwertkurven ergibt - bereits bei etwa  $1800^{\circ}\text{C}$  schließen dürfte.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der zwischen 65 und 75 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  enthaltenden Mischoxidpräparate zeigen bis zu  $1400^{\circ}\text{C}$  eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Aufnahmen von Zusammensetzungen der Systeme  $\text{UO}_{2+x}(\text{NpO}_{2+x})\text{-HoO}_{1,5}$ , die nachweisbar rhomboedrische Struktur besitzen. Diese Feststellung und die ungewöhnliche Grenzwertkurve der Sesquioxidmischkristalle waren auch der Grund für eine Untersuchung der Phasenverhältnisse auf der  $\text{HoO}_{1,5}$ -reichen Seite unter nichtoxydierenden Bedingungen. Die maximalen Löslichkeiten von  $\text{PuO}_2$  in  $\text{HoO}_{1,5}$  der bei  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1250^{\circ}\text{C}$  hergestellten Präparate sind tatsächlich sehr verschieden, je nachdem sie im Sauerstoff- oder Argonstrom (gestrichelte Kurve in Abb. 22) getempert wurden.

Die Existenz einer rhomboedrischen 1:6-Verbindung kann im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  mit Sicherheit verneint werden, da bei 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  in jedem Fall die reine C-Typ-Phase vorliegt. Trotzdem kann aufgrund obiger Ergebnisse das Auftreten einer rhomboedrischen Phase bei Zusammensetzungen zwischen 65 und 75 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  und Temperaturen bis etwa  $1400^{\circ}\text{C}$  nicht ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen zur Klärung der Phasenverhältnisse in diesem Bereich sind jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen.

2.5.3. Die mittlere Wertigkeit des Plutoniums im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$

In Abschnitt 2.5.2. wurde festgestellt, daß  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ -Präparate gleicher Zusammensetzung verschiedene Gitterparameter besitzen können, wenn sie anstatt in Sauerstoff unter Argon getempert werden. Dies läßt vermuten, daß das Plutonium in den Mischpräparaten des Systems  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  ebenfalls zu Wertigkeiten  $> 4$  oxydiert wird. Die thermogravimetrisch bestimmten mittleren Wertigkeiten des Plutoniums verschiedener Mischpräparate des Systems  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Die mittlere Wertigkeit des Plutoniums im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  zwischen 1100°C und 1550°C

Mol% $\text{HoO}_{1,5}$	Herst. Temp. der Präparate (°C)	$\bar{W}$ Pu	O/Me	Oxyd.d.red.Präp. (1 Atm $\text{O}_2$ )		
		(durch $\text{H}_2$ -Red.) $\pm 0,03$	$\pm 0,02$	Temp. (°C)	$\bar{W}$ Pu $\pm 0,05$	O/Me $\pm 0,02$
30	-	-	-	1100	4,31	1,96
30	-	-	-	1250	4,31	1,96
30	1400	4,23	1,93	1400	4,25	1,93
30	-	-	-	1550	4,20	1,92
50 +)	-	-	-	1100	4,36	1,84
50 +)	-	-	-	1250	4,34	1,83
50	1400	4,36	1,84	1400	4,29	1,82
50	-	-	-	1550	4,25	1,81
70 +)	1100	4,59	1,74	1100	4,51	1,73
70 +)	-	-	-	1250	4,51	1,73
70 +)	-	-	-	1400	4,46	1,72
70 +)	-	-	-	1550	4,03	1,65
75 +)	1100	4,51	1,68	1100	4,51	1,68
75 +)	-	-	-	1250	4,48	1,67
75	-	-	-	1400	4,42	1,67
75	-	-	-	1550	4,05	1,62
80 +)	1100	4,50	1,65	1100	4,35	1,63
80	-	-	-	1250	4,31	1,63
80	-	-	-	1400	4,26	1,62
80	-	-	-	1550	4,18	1,62

+) Zweiphasiges Gebiet (Fluoritphase + C-Typ-Phase)

Obwohl die für das Plutonium gefundenen mittleren Wertigkeiten im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  wie erwartet deutlich unter denen der in den Systemen  $\text{UO}_{2+x}\text{(NpO}_{2+x}\text{)-HoO}_{1,5}$  für das Uran bzw. Neptunium ermittelten liegen, ist auch hier im Temperaturbereich zwischen  $1100^{\circ}\text{C}$  und  $1550^{\circ}\text{C}$  eine Oxydation des Plutoniums zu Wertigkeiten  $> 4$  bei allen untersuchten Zusammensetzungen (30-80 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ ) zu beobachten. Aus Tabelle 25 ist ersichtlich, daß die höchsten Plutoniumwertigkeiten bei den Präparaten mit 70 und 75 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  vorliegen, was wiederum die Annahme verstärkt, daß in diesem Gebiet eine rhomboedrische Phase auftritt.

Die Abbildungen 23a und b zeigen den Reduktions-Oxydations-Zyklus des bei  $1100^{\circ}\text{C}$  hergestellten Präparats mit 70 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ . Man kann feststellen, daß bereits oberhalb  $1300^{\circ}\text{C}$  wieder Sauerstoff abgegeben wird (Abb. 23b).

### 3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

#### 3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

##### 3.1.1. Herstellung der Mischoxidpräparate

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide aus äquimolaren Lösungen unter ständigem Rühren in der Hitze mit karbonatfreiem Ammoniak. Anschließend wurden die Mischungen vorgeglüht, feinst pulverisiert und im Platintiegel bzw. - beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre - im Iridiumtiegel in einem Silitrohfen bei den entsprechenden Temperaturen getempert (Schwankungsbreite ca.  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ). Die dabei hergestellte Gesamtmenge an Mischoxid einer bestimmten Zusammensetzung betrug bei Thorium und Uran etwa 200-300 mg, bei Neptunium und Plutonium zwischen 10 und 100 mg.

Für das Mischhydroxidpräparat mit 85 Mol%  $\text{ThO}_2$  und 15 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  wurde die Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei  $1400^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Dabei konnte man feststellen, daß die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet war, denn die Gitterkonstante änderte sich auch bei fortgesetztem Tempern nicht mehr. Unter Berücksichtigung einer längeren Reaktionszeit für die Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturen unterhalb  $1400^{\circ}\text{C}$  bzw. von Mischungen, die in einem zweiphasigen Gebiet liegen, waren deshalb für die durch Mischhydroxidfällung hergestellten Präparate Reaktionszeiten zwischen 1 und 48 Stunden völlig ausreichend.

Alle Arbeiten mit Neptunium und Plutonium mußten in sogenannten Glove-Boxen ausgeführt werden, um eine radioaktive Kontamination des Arbeitsplatzes und physiologische Schäden durch Inkorporation der Radionuklide zu vermeiden. Für die Untersuchungen standen zwei Glove-Boxen zur Verfügung, die über eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit verbunden waren.

##### 3.1.2. Herstellung der Ausgangslösungen

Zur Herstellung der 0,05-0,15-molaren Ausgangslösungen wurden  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  in konzentrierter  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  in konzentrierter  $\text{HClO}_4$  gelöst. Die Ausgangssubstanz für die Thoriumlösungen war  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Beim Neptunium wurde durch Auflösen von  $\text{NpO}_2$  in konzentrierter  $\text{HClO}_4$  eine  $\text{Np}^{6+}$ -Lösung erhalten, die in dieser Form beständig ist. Um eine quantitative Fällung des Neptuniums als  $\text{Np}^{4+}$ -Hydroxid zu erhalten, mußte jede Probe urmittelbar vor dem Ausfällen der Mischhydroxide mit Wasserstoff/Platinmohr reduziert werden. Die blaue Farbe des  $\text{Np}^{3+}$  erschien nach etwa 2 Stunden. Danach wurde einige Minuten lang Luft durch die Lösung geleitet, bis Oxydation zum grünen  $\text{Np}^{4+}$  erfolgte. Durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums konnte festgestellt werden, daß zu dieser Zeit nur  $\text{Np}^{4+}$  in der Lösung vorhanden war. Die Mischhydroxide wurden jeweils sofort nach Herstellung der  $\text{Np}^{4+}$ -Lösungen gefällt.

Das zur Verfügung gestellte Plutoniumoxalat wurde zum Dioxid verglüht, das schwerlösliche  $\text{PuO}_2$  mit  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossen und nach Lösen der Schmelze  $\text{Pu}^{4+}$ -Hydroxid ausgefällt und in verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Um ein eventuelles Vorliegen von sechswertigem Plutonium mit Sicherheit auszuschließen und somit eine quantitative Fällung des Plutoniums zu gewährleisten, wurden die Mischhydroxidfällungen unter Zugabe von etwas Hydroxylaminhydrochlorid durchgeführt. Das dabei gebildete dreiwertige Plutonium wird schon nach kurzen Erhitzen der Mischhydroxidniederschläge an der Luft zu Wertigkeiten  $\geq 4$  aufoxydiert.

### 3.2. Ausgangssubstanzen

$\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  besaßen einen Reinheitsgrad von 99,9 %. Thoriumnitrat war als p.a.-Substanz erhältlich (Fa. Merck).

$\text{NpO}_2$  stand von der USAEC, Oak Ridge mit einer Reinheit von  $> 99,8 \%$  zur Verfügung (Verunreinigungen: 0,02 % Pu, 0,08 % U, 0,02 % Th).

Das ebenfalls von der USAEC gelieferte Plutonium wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe nachgereinigt (Abtrennung von Am), so daß das verwendete  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{aq}$  eine Reinheit von  $> 99,5 \%$  aufwies.

Für Oxydationsreaktionen wurde reinster im Handel erhältlicher Sauerstoff, für Reduktionsreaktionen reinster Wasserstoff und als Spül- bzw. Inertgas reinstes Argon verwendet.

### 3.3. Chemische Analysen

Alle Ausgangslösungen, die zur Herstellung der Mischoxidpräparate dienten, wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  analysiert.

Bei jedem System wurden außerdem die angegebenen Zusammensetzungen von mehreren getemperten Mischoxiden überprüft. Die einzelnen Komponenten wurden dabei wie folgt bestimmt: Holmium, Lutetium und Scandium komplexometrisch und colorimetrisch, Thorium gravimetrisch und colorimetrisch, Uran cerimetrisch und colorimetrisch, Neptunium über die  $0,31\text{-}\gamma$ -Strahlung des Pa-233 und coulometrisch sowie Plutonium coulometrisch. Die Analysen wurden zum überwiegenden Teil von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie durchgeführt. Alle Analyseergebnisse lagen innerhalb einer maximalen Fehlergrenze von  $\pm 3\%$ .

### 3.4. Thermogravimetrische Analysen

Auf der Mettler-Thermowaage Nr. 10 wurden verschiedene Mischoxidpräparate der Systeme  $\text{NpO}_{2+x}(\text{PuO}_{2+x})\text{-HoO}_{1,5}$  unter reduzierenden und oxydierenden Bedingungen untersucht. Aus den aus den Thermogrammen erhaltenen Stufen konnten die mittleren Wertigkeiten der Actiniden und damit auch der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben bestimmt werden.

### 3.5. Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen bildeten die wichtigste Methode zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in den binären Oxidsystemen. Für die Aufnahmen wurden die Präparate in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit Ni-gelilterter  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis erhalten (59). Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten - Fehlergrenzen  $\pm 0,001 \text{ \AA}$  bis  $\pm 0,003 \text{ \AA}$  - wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley herangezogen (60).

Goniometeraufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Unter-

suchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorhombischer und rhomboedrischer Struktur sowie bei der Identifizierung von neuen Verbindungen. Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter betragen  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  bis  $\pm 0,010 \text{ \AA}$ .

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

- 4.1. In den Systemen  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  ( $\text{LuO}_{1,5}$ ,  $\text{ScO}_{1,5}$ ) wurde die Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen der einzelnen Phasen zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  bestimmt und die Phasendiagramme aufgestellt.
- 4.1.1. Die Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung einer aus den Oxidkomponenten hergestellten Mischung mit 85 Mol%  $\text{ThO}_2$  und 15 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  in Abhängigkeit von der Zeit ergab, daß beim Umsatz der reinen Oxide eine vollständige Mischkristallbildung erst nach extrem langen Reaktionszeiten (ca. 2000 h) zu erreichen ist.
- 4.1.2. Die Homogenitätsbereiche der festen Lösungen werden erwartungsgemäß um so kleiner, je größer die Differenz der Ionenradien  $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$  wird.
- 4.1.3. Im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  wurde der Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle durch Vergleich der theoretischen mit den experimentell gefundenen Dichten bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß in beiden Mischkristalltypen ein vollkommen besetztes Kationenteilgitter vorliegt.
- 4.2. Die Phasenverhältnisse der Systeme  $\text{UO}_2(\text{UO}_{2+x})\text{-HoO}_{1,5}$  wurden zwischen  $1100^\circ\text{C}$  bzw.  $1250^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$ , das System  $(\text{U}_x\text{Ho}_{1-x})\text{O}_{2,00}$  bei  $1100^\circ\text{C}$  untersucht.
- 4.2.1. Im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  erstreckt sich die Fluoritphase im untersuchten Temperaturbereich immer bis zu 64 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ . Eine homogene rhomboedrische Phase tritt zwischen 72 und 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$  auf. Die rhomboedrische Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  mit rein sechswertigem Uran ist bis mindestens  $1400^\circ\text{C}$  stabil. Thermisch besonders stabil ist die 1:1-Zusammensetzung, da bei allen Temperaturen für  $(\text{U}_{0,5}\text{Ho}_{0,5})\text{O}_x$  eine Sauerstoffzahl von  $x = 2,00 \pm 0,02$  ermittelt wurde. Die C-Typ-Phase ist nur schwach ausgeprägt.
- 4.2.2. Das System  $(\text{U}_x\text{Ho}_{1-x})\text{O}_{2,00}$  nimmt wie erwartet eine Mittelstellung zwischen den Systemen  $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  und  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  ein. Eine homogene kubische Phase existiert vom reinen  $\text{UO}_2$  bis zu 53 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ .

- 4.3. Die Systeme  $\text{NpO}_{2+x}(\text{PuO}_{2+x})\text{-HoO}_{1,5}$  wurden zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1700^\circ\text{C}$  untersucht und die dazugehörigen Phasendiagramme aufgestellt.
- 4.3.1. Im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  tritt eine rhomboedrische 1:6-Verbindung der Zusammensetzung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  auf, die ebenfalls bis etwa  $1400^\circ\text{C}$  stabil ist. Die Verbindung besitzt keine Phasenbreite. Aufgrund der hohen mittleren Wertigkeit des Neptuniums in den  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ -Präparaten ist - wie im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  - die Breite der C-Typ-Phase sehr klein.
- 4.3.2. In den  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ -Mischkristallen ist das Plutonium - im Vergleich zu Uran und Neptunium allerdings geringer - zu Wertigkeiten  $> 4$  aufoxydiert. Wegen der ähnlichen Ionenradien von  $r_{\text{Pu}}^{4+}$  und  $r_{\text{Ho}}^{3+}$  erstrecken sich Fluorit- und C-Typ-Phase über einen weiten Bereich.
- 4.4. Es wurde eine neue Familie von rhomboedrischen 1:6-Verbindungen des Typs  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$  (Me = SE, Y) gefunden. Sie sind isostrukturell mit den entsprechenden Uranverbindungen. Zwischen den Molvolumina der 1:6-Neptuniumverbindungen ( $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ ) und den Ionenradien der entsprechenden dreiwertigen Metalle besteht eine lineare Abhängigkeit.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1. E. Zintl, U. Croatto Z.anorg.allg.Chem. 242, 79 (1939)
2. U. Croatto, M. Bruno Ricerca Sci. 18, 578 (1948)
3. J.D. McCullough J.Am.Chem.Soc. 72, 1386 (1950)
4. G. Brauer, H. Gradinger Naturw. 38, 559 (1951)
5. F. Hund, W. Dürrwächter Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
6. J.D. McCullough, J.D. Britton J.Am.Chem.Soc. 74, 5225 (1952)
7. L. Eyring, B. Hyde, B. Holmberg, P. Kokoropolous TID-16350 (1952)
8. F. Hund, R. Metzger Z.Phys.Chem. 201, 268 (1952)
9. F. Hund, U. Peetz Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
10. F. Hund, U. Peetz Z.anorg.allg.Chem. 271, 6 (1952)
11. F. Hund, U. Peetz Z.Elektrochem. 56, 223 (1952)
12. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 276, 209 (1954)
13. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 277, 89 (1954)
14. W.A. Lambertson, M.H. Mueller ANL-5312 (1954)
15. J.S. Anderson, I.F. Ferguson, L.E.J. Roberts J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 340 (1955)
16. F. Hund, U. Peetz, G. Kottenhahn Z.anorg.allg.Chem. 278, 184 (1955)
17. S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Filmore, R.S. Roth NBS-Circular-568 (1956)
18. I.F. Ferguson, P.G.T. Fogg J.Chem.Soc. 3679 (1957)
19. L.E.J. Roberts, L.E. Russel, A.G. Adwick, A.J. Walter, M.H. Rand 2<sup>nd</sup> Geneva Conf. 28, 215 (1958)
20. G.L. Ploetz, A.T. Muccigrosso, L.M. Osika, W.R. Jakoby J.Am.Ceram.Soc. 43, 154 (1960)
21. K.A. Gingerich TID-14808 (1961)
22. W.B. Wilson, C.A. Alexander, A.F. Gerds J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 242 (1961)
23. G.A. Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
24. E.J. Felten, E.A. Aitken J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 35 (1962)
25. D.C. Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 258 (1962)
26. D. Kolar, J.H. Handwerk, R.J. Beals ANL-6631 (1962)
27. H.S. Parker NBS-D-150 (1962)
28. K.A. Gingerich, G. Brauer Z.anorg.allg.Chem. 324, 48 (1963)
29. K. Hagemark KR-48 (1963)
30. S. Hasko NBS-D-154 (1963)

31. D.C. Hill, J.H. Handwerk, R.J. Beals ANL-6711 (1963)
32. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 355 (1963)
33. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 360 (1963)
34. Progress Report ANL-6784 (1963)
35. E.A. Aitken, S.F. Bartram, E.F. Juenke Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
36. S.F. Bartram, E.F. Juenke, E.A. Aitken J.Am.Ceram.Soc. 47, 171 (1964)
37. D.J.M. Bevan, W.W. Barker, R.L. Martin, T.C. Parks 4<sup>th</sup> Rare Earth Conf., Phoenix Arizona, Session IV (1964)
38. F. Hund Z.anorg.allg.Chem. 333, 248 (1964)
39. H.H. Möbius, H. Witzmann, F. Zimmer Z.Chem. 4, 194 (1964)
40. R.J. Beals, J.H. Handwerk J.Am.Ceram.Soc. 48, 271 (1965)
41. H. Haug, F. Weigel, W. Oertel J.Nucl.Mat. 17, 73 (1965)
42. E.C. Subbarao, P.H. Sutter, J. Hrizo J.Am.Ceram.Soc. 48, 443 (1965)
43. W. Trzebiatowski, R. Horyń Bull.Acad.Pol.Sc.Ser.Chim. 13, 303 (1965)
44. E.A. Aitken J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
45. S.F. Bartram Inorg.Chem. 5, 749 (1966)
46. C. Keller, H. Radzewitz Diss. H. Radzewitz, TH Karlsruhe 1966
47. L.N. Grossman, J.E. Lewis, D.M. Rooney J.Nucl.Mat. 21, 302 (1967)
48. C. Keller, L. Leitner Diss. L. Leitner, TH Karlsruhe 1967
49. G.G. Koshcheev, L.M. Kovba, A.V. Zhelankin NSA 21, 527 (1967)
50. W.H. Zachariasen "The Actinide Elements", Nat.Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14A (1954)
51. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)
52. Handbook of Chemistry and Physics, 46<sup>th</sup> Edition, F-117 (1965/66)
53. C. Keller KFK 225, 86 (1964)
54. K. Nakamoto "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York 1963
55. R.J. Ackermann, P.W. Gillis, R.J. Thorn J.Phys.Chem. 25, 1089 (1956)
56. R.J. Ackermann, R.J. Thorn, C.A. Alexander, M. Tetenbaum J.Phys.Chem. 64, 350 (1960)
57. W.B. Wilson EMI-1318 (1959)

58. J.J. Katz, G.T. Seaborg "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen und Co, London 1957
59. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Verlag, Berlin 1940
60. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)

6. ABBILDUNGEN

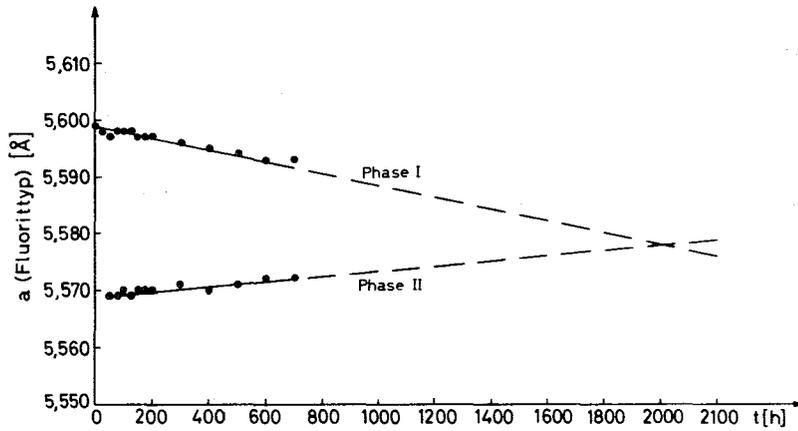


Abbildung 1:

Bestimmung der Reaktionszeit für homogene Mischkristallbildung aus den Oxidkomponenten

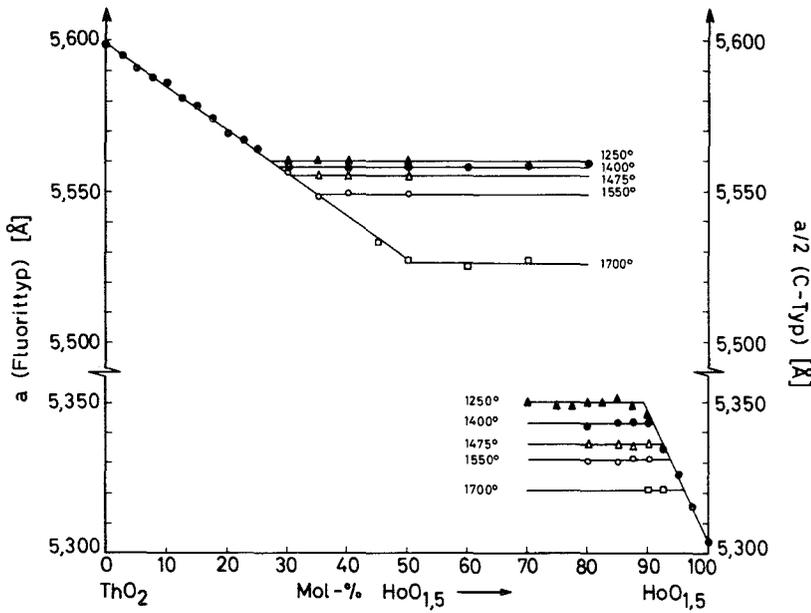


Abbildung 2:

Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

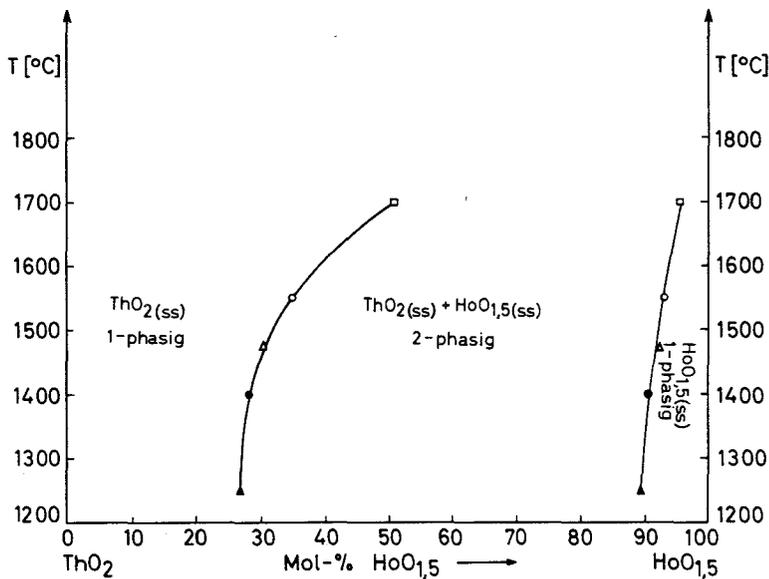


Abbildung 3:

Phasendiagramm des Systems  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1,5}$

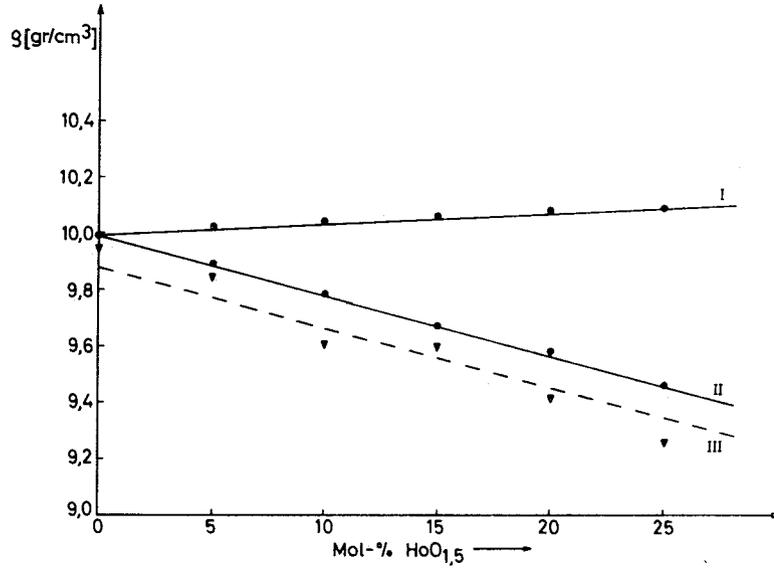


Abbildung 4a: Berechnete und experimentelle Dichten der Fluoritmischkristalle im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1.5}$

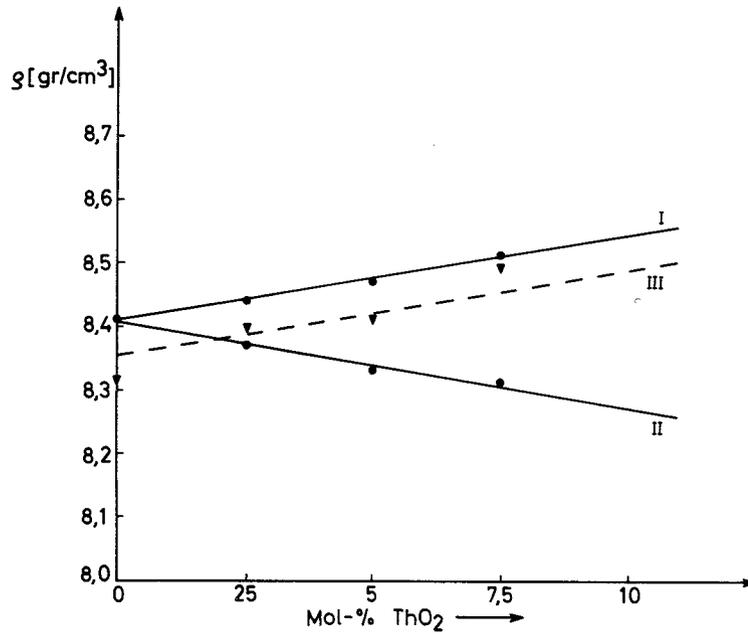


Abbildung 4b: Berechnete und experimentelle Dichten der Sesquioxidmischkristalle im System  $\text{ThO}_2\text{-HoO}_{1.5}$

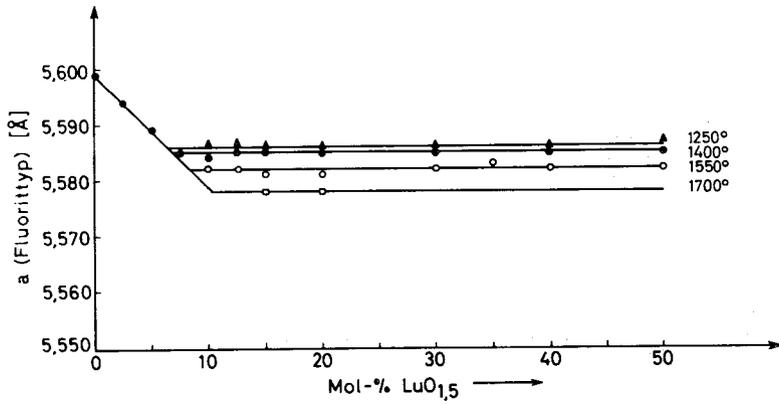


Abbildung 5a:

Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$  auf der thoriumreichen Seite

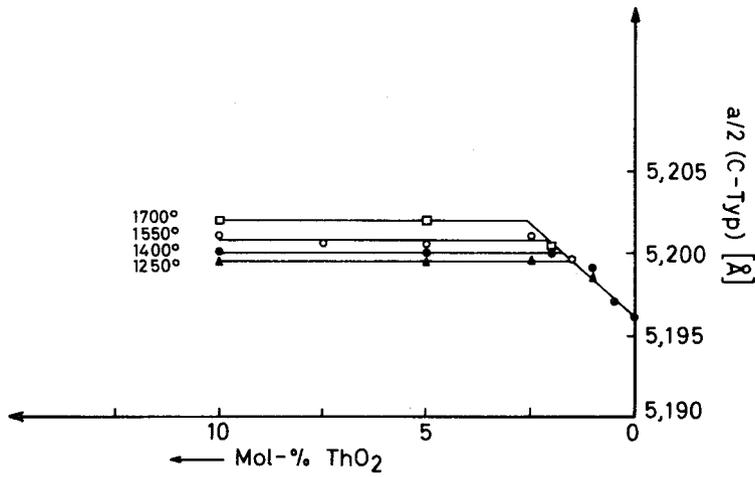


Abbildung 5b:

Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$  auf der lutetiumreichen Seite

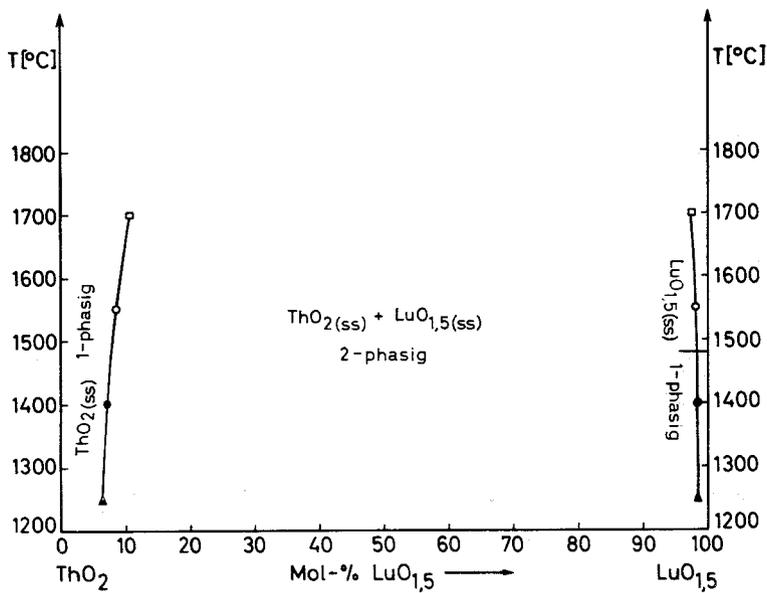


Abbildung 6:

Phasendiagramm des Systems  $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1,5}$

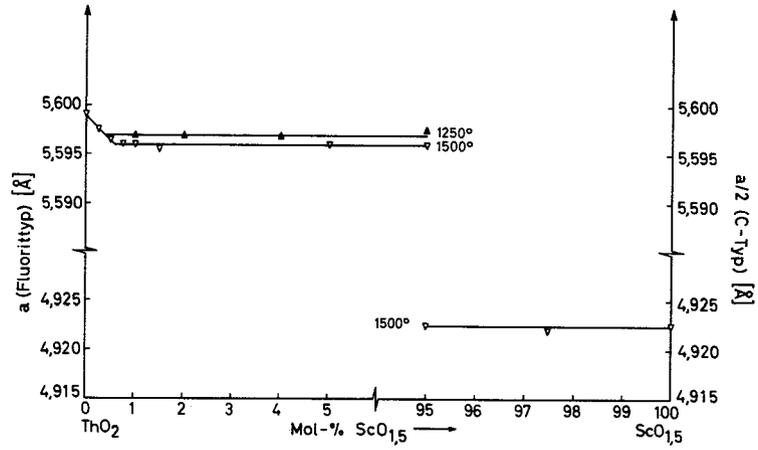


Abbildung 7: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$

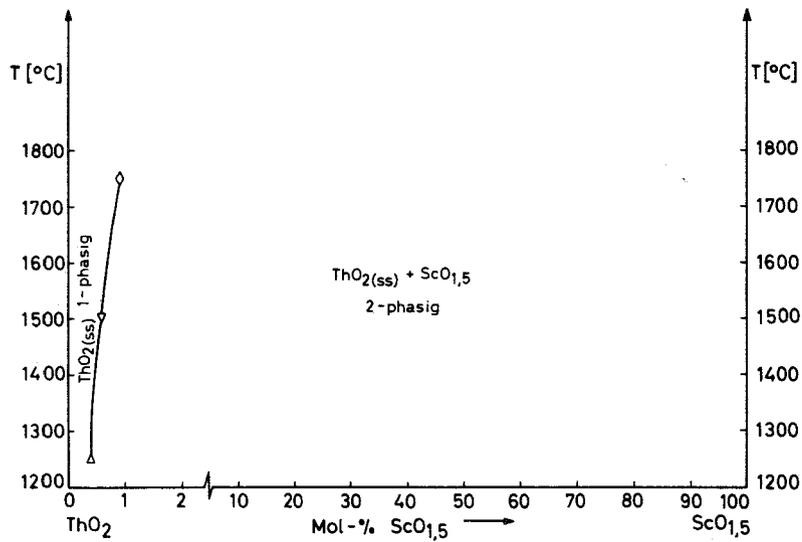


Abbildung 8: Phasendiagramm des Systems  $\text{ThO}_2\text{-ScO}_{1,5}$

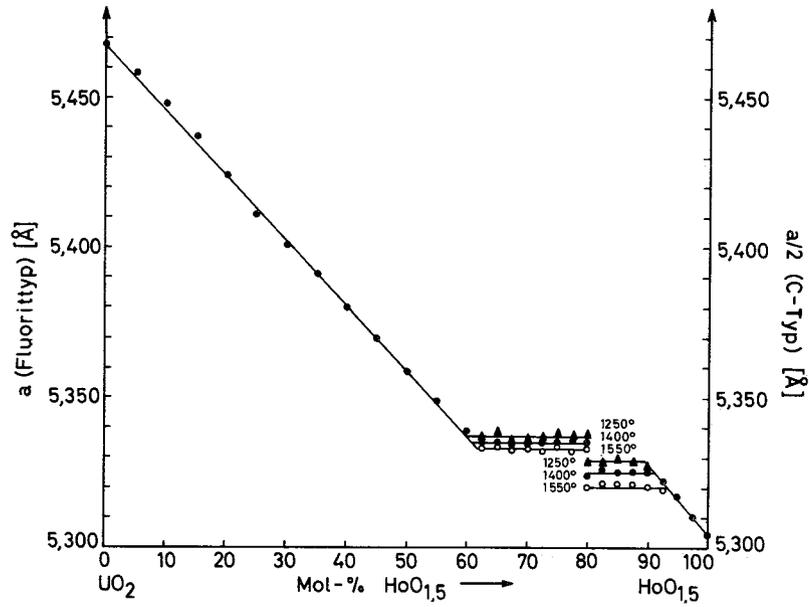


Abbildung 9: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{H}_2$ )

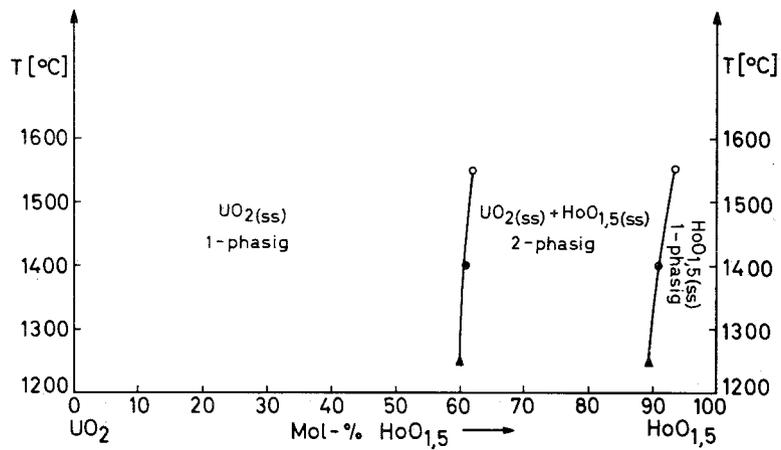


Abbildung 10: Phasendiagramm des Systems  $\text{UO}_2\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{H}_2$ )

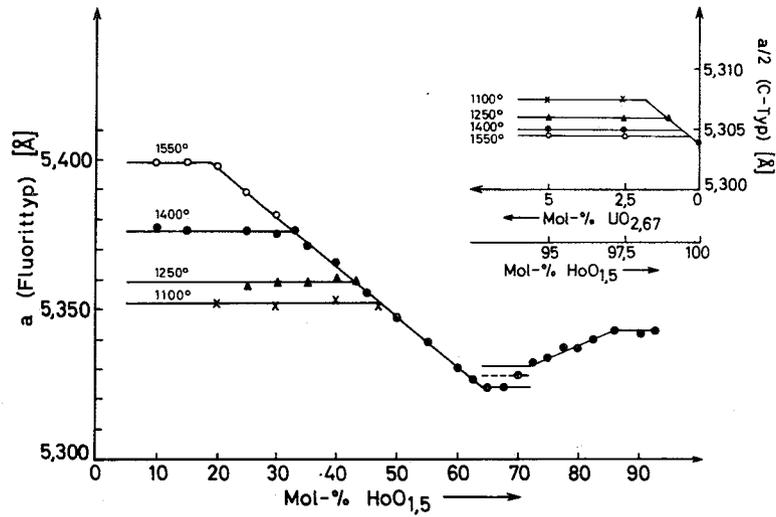


Abbildung 11: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

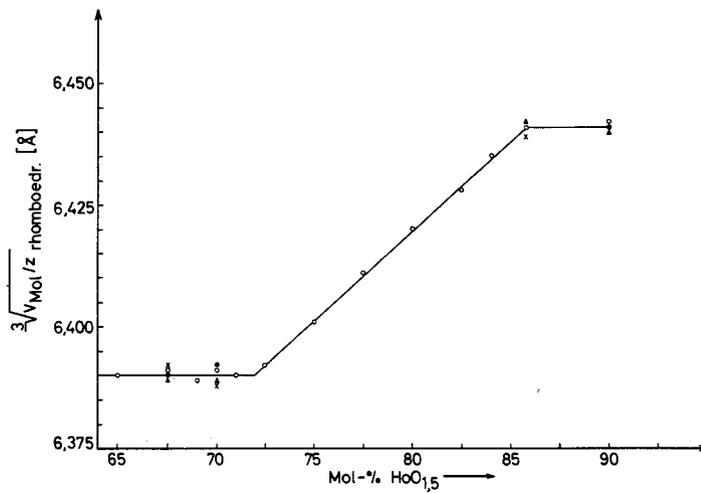


Abbildung 12: Die Phasenbreite der 1:6-Verbindung im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

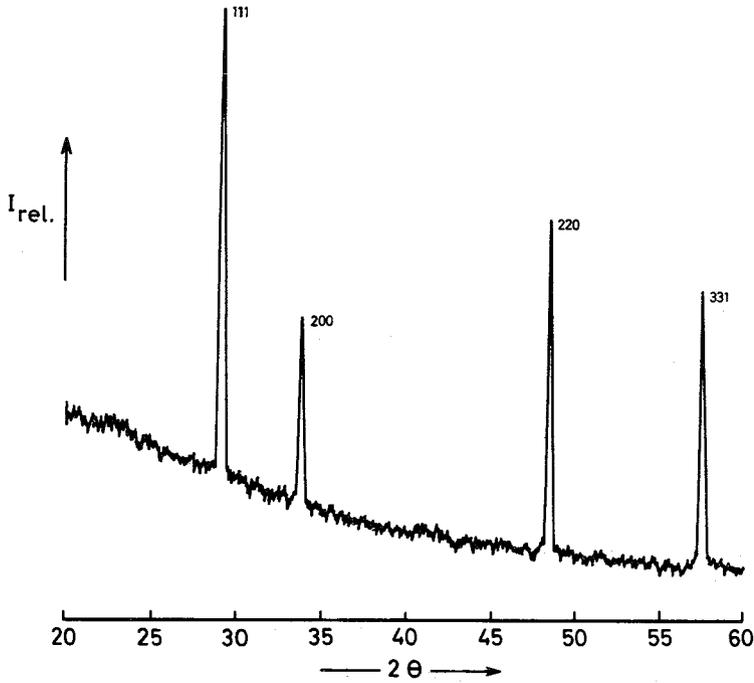


Abbildung 13a:

Goniometeraufnahme des  
Präparates mit 35 Mol%  
 $\text{UO}_{2,67}$  und 65 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$

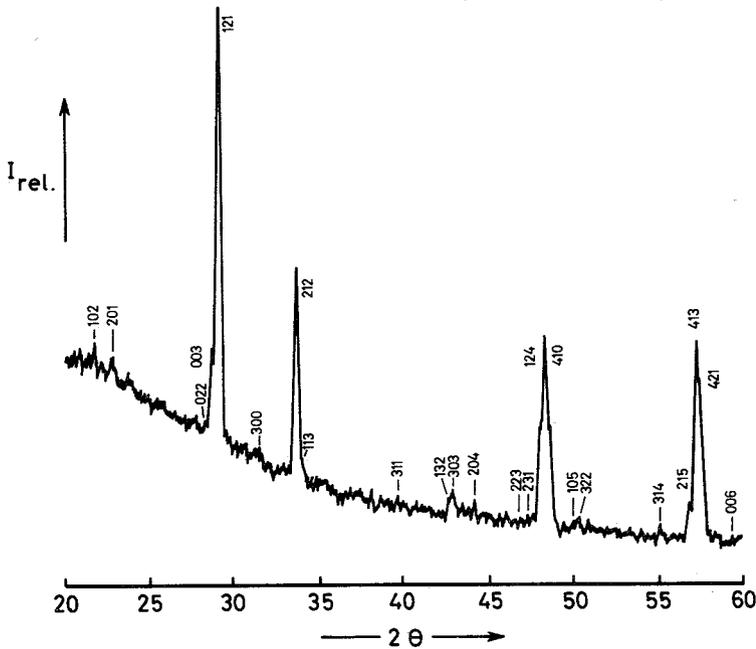


Abbildung 13b:

Goniometeraufnahme des  
Präparates mit 20 Mol%  
 $\text{UO}_{2,67}$  und 80 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$

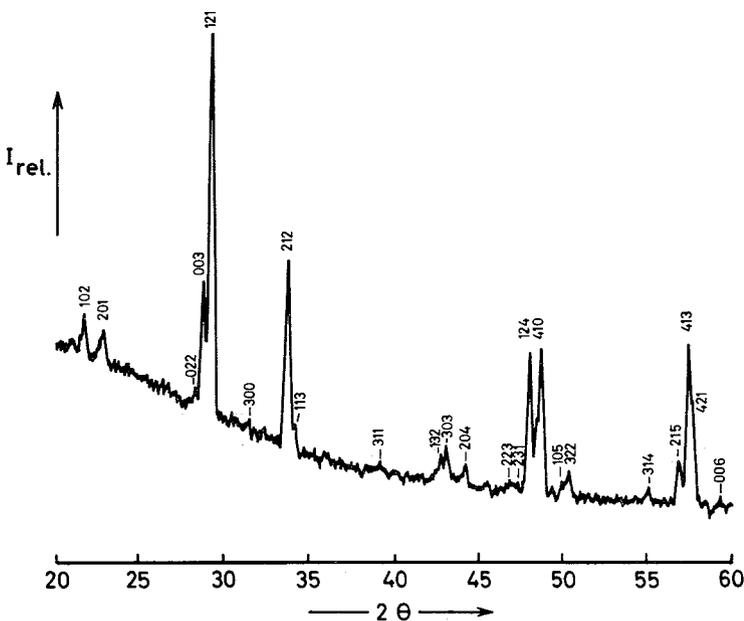


Abbildung 13c:

Goniometeraufnahme von  
 $\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  (14,3 Mol%)  
 $\text{UO}_{2,67}$  + 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$

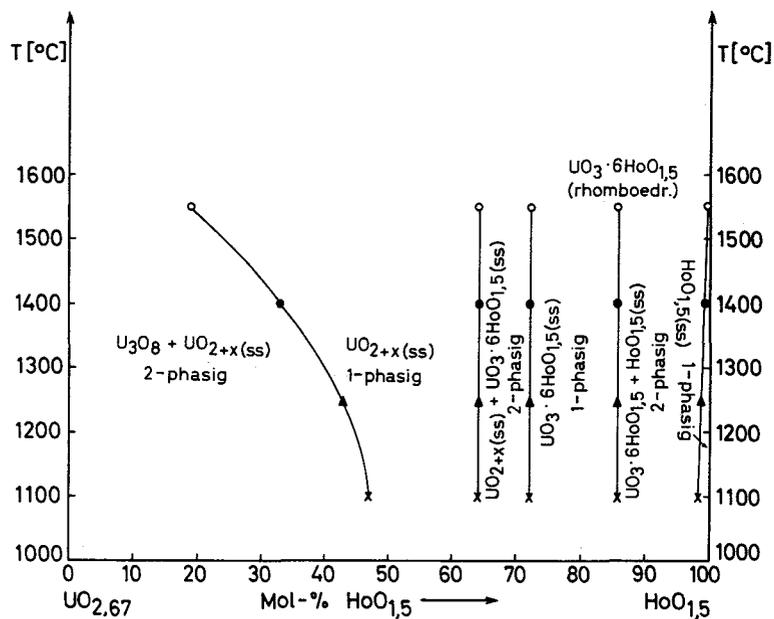


Abbildung 14: Phasendiagramm des Systems  $UO_{2+x}-HoO_{1,5}$  (1 Atm  $O_2$ )

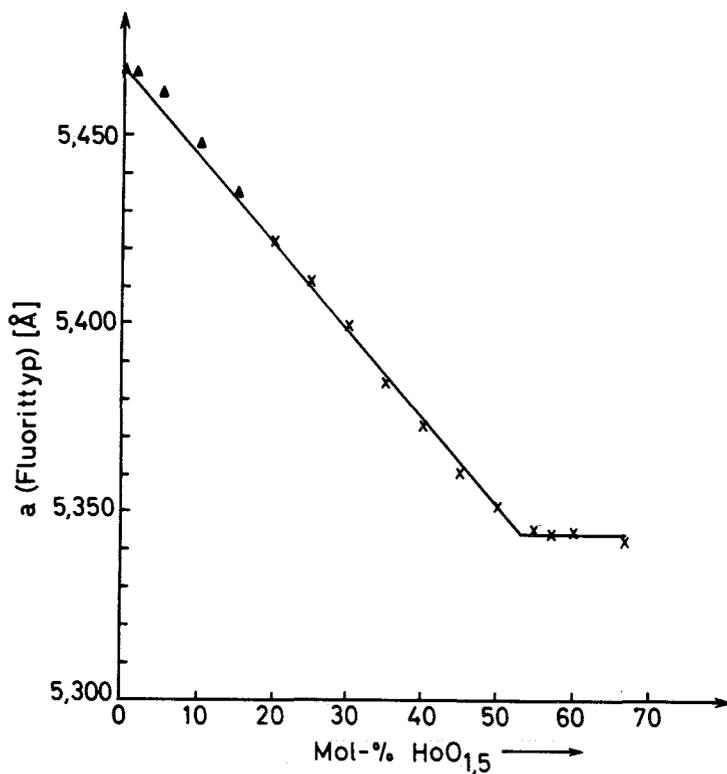


Abbildung 15: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $(U_x, Ho_{1-x})O_2$  bei  $1100^\circ C$

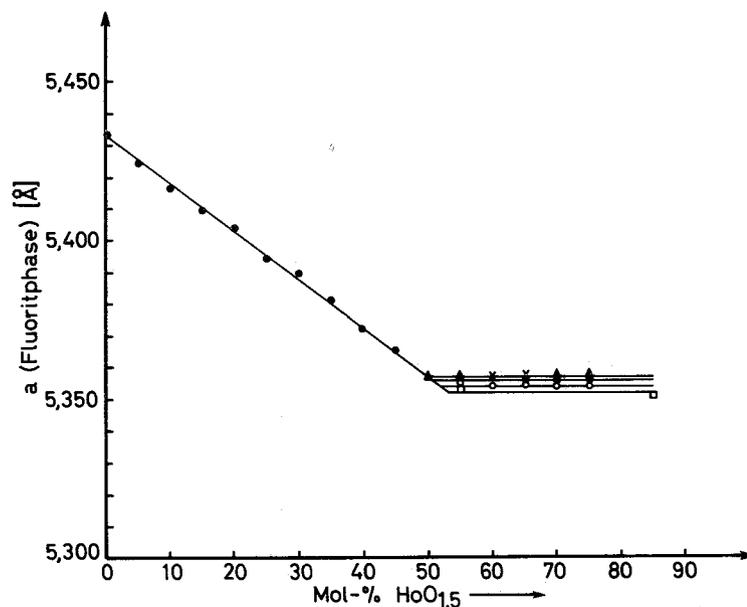


Abbildung 16a: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  auf der neptuniumreichen Seite (1 Atm  $\text{O}_2$ )

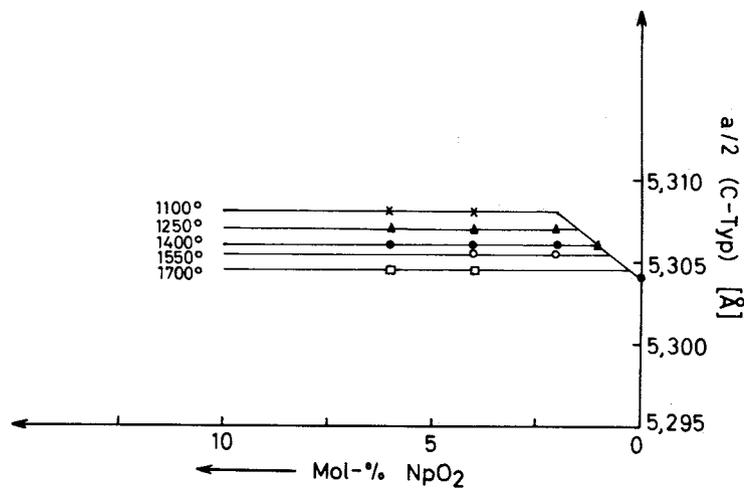


Abbildung 16b: Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  auf der holmiumreichen Seite (1 Atm  $\text{O}_2$ )

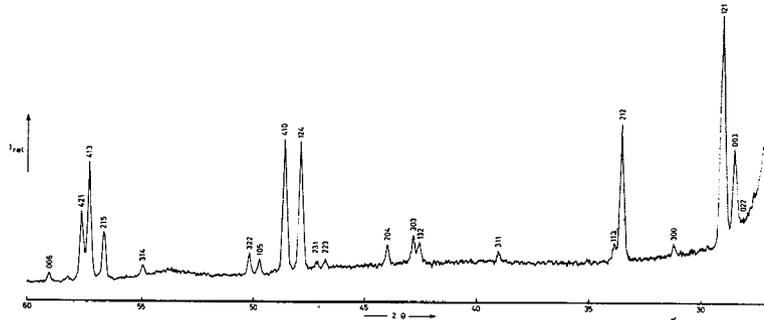


Abbildung 17: Goniometeraufnahme von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$  (14,3 Mol%  $\text{NpO}_2$  + 85,7 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$ )

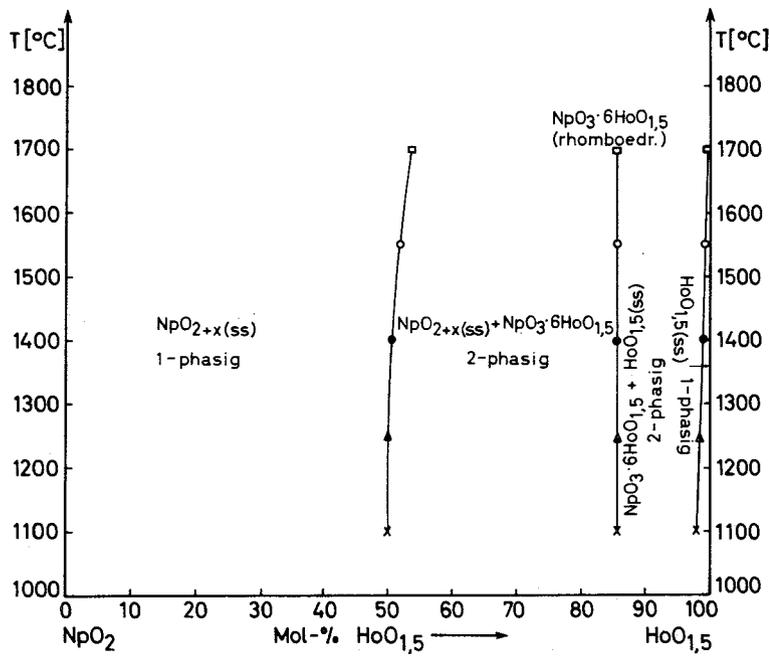


Abbildung 18: Phasendiagramm des Systems  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

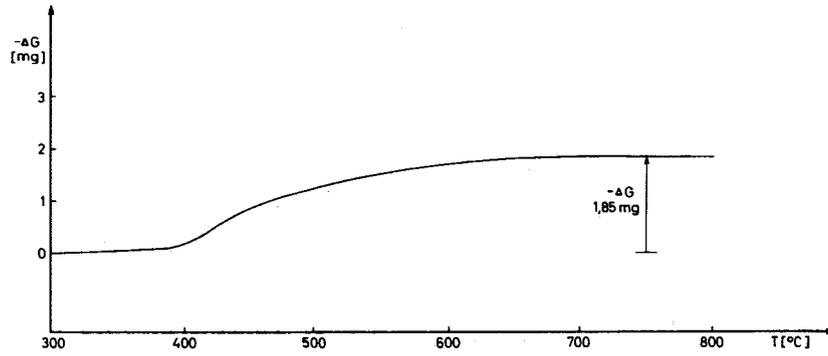


Abbildung 19a: Thermogramm für die Reduktion der bei 1250°C hergestellten Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$

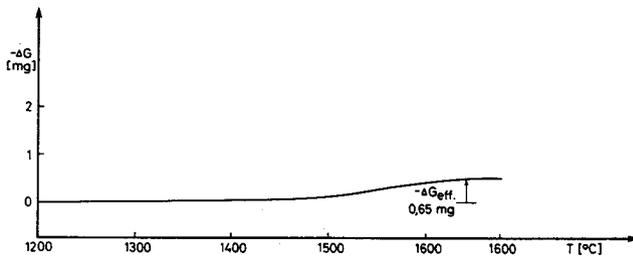
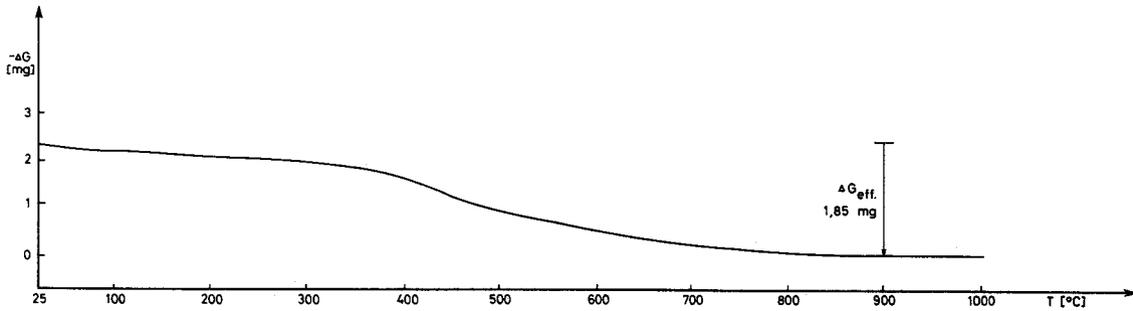


Abbildung 19b: Thermogramm für die Oxydation der in Abbildung 19a reduzierten Verbindung

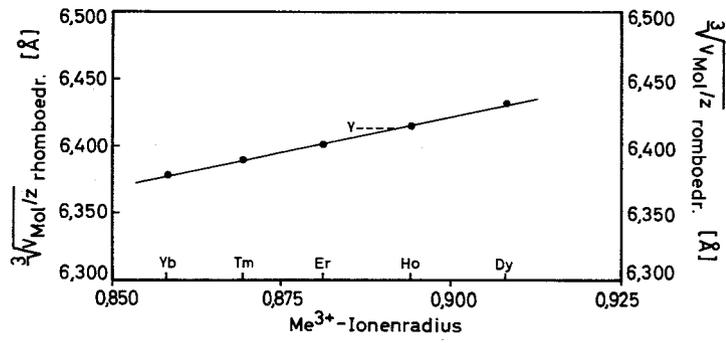
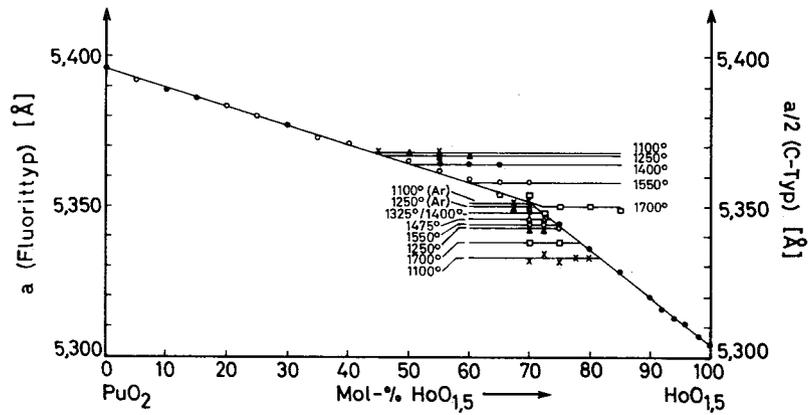
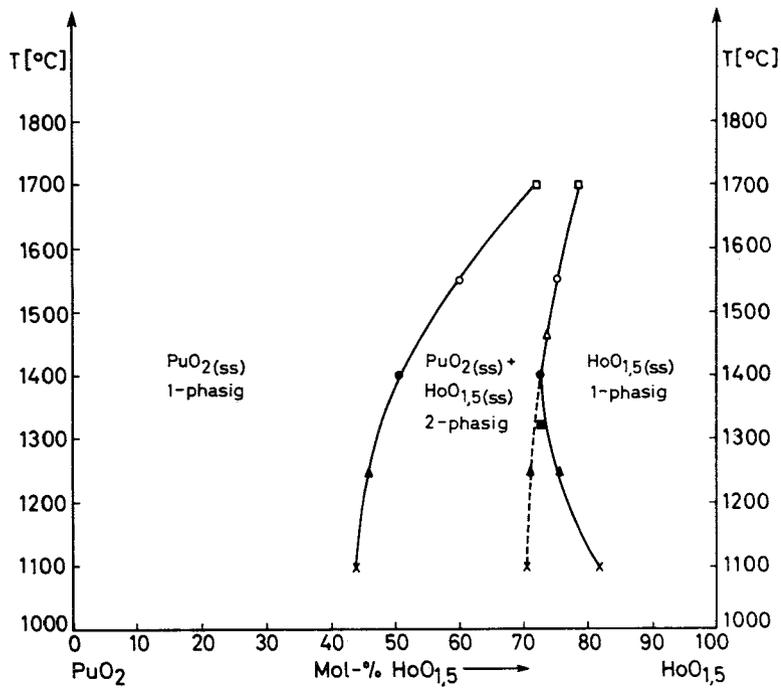


Abbildung 20:  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$  von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$  in Abhängigkeit vom  $\text{Me}^{3+}$ -Ionenradius



**Abbildung 21:** Verlauf der Gitterkonstanten im System  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$  bzw. 1 Atm Ar)



**Abbildung 22:** Phasendiagramm des Systems  $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$  bzw. 1 Atm Ar)

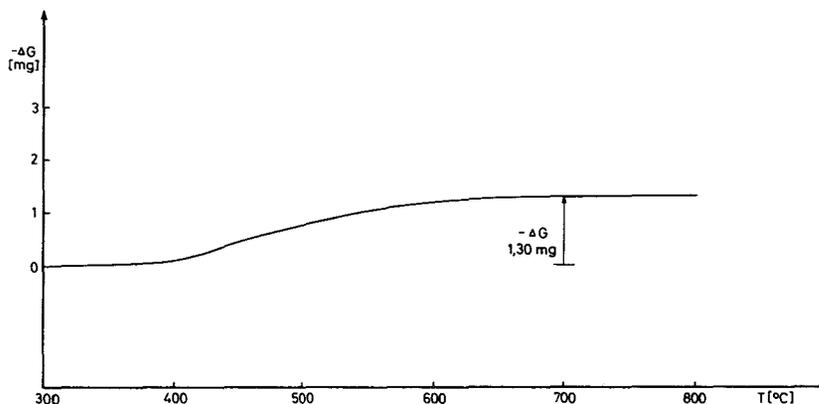


Abbildung 23a: Thermogramm für die Reduktion des bei 1100°C hergestellten Präparates mit 30 Mol%  $\text{PuO}_2$  und 70 Mol%  $\text{HoO}_{1,5}$

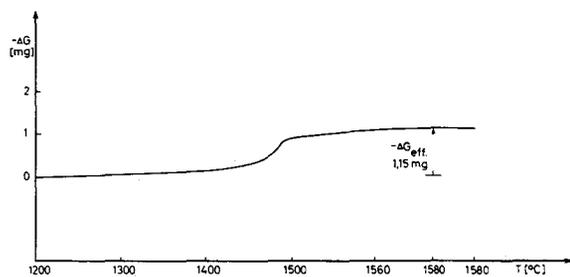
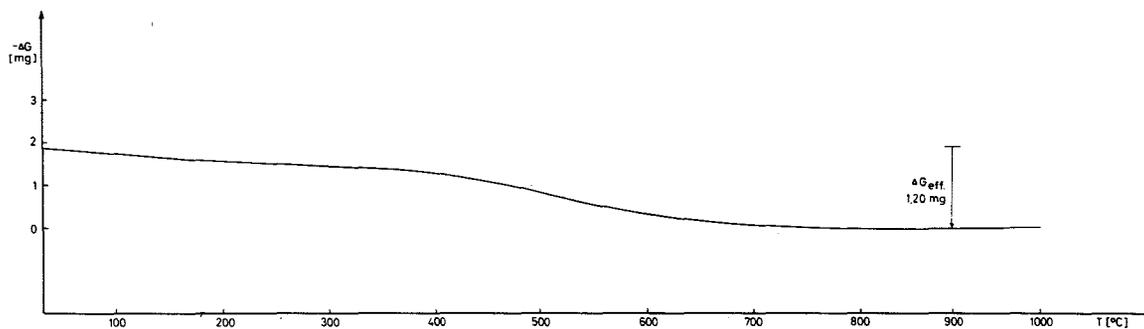


Abbildung 23b: Thermogramm für die Oxydation des in Abbildung 23a reduzierten Präparates