

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

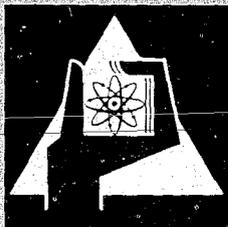
April 1968

KFK 737

Institut für Radiochemie

Phasengleichgewichte in den Systemen UO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ ($\text{ErO}_{1,5}$)
und $\text{LuO}_{1,5}$ - UO_2 (NpO_2 , NpO_{2+x} , PuO_2 , PuO_{2+x})

U. Sriyotha



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

April 1968

K F K 737

Institut für Radiochemie

PHASENGLEICHGEWICHTE IN DEN SYSTEMEN UO_{2+x} - $LuO_{1,5}$ ($ErO_{1,5}$)
UND $LuO_{1,5}$ - UO_2 (NpO_2 , NpO_{2+x} , PuO_2 , PuO_{2+x})

von

Udom Sriyotha

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	4
2.1. Die Systeme Uranoxid-Lutetium-(Erbium)oxid	4
2.1.1. Das System $\text{UO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	4
2.1.1.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	4
2.1.1.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	6
2.1.2. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$	7
2.1.2.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	7
2.1.2.2. Die rhomboedrische Phase des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ und ihre Phasenbreite	10
2.1.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$	12
2.1.2.4. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$	13
2.1.2.5. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete	15
2.1.3. Das System $(\text{U}_x\text{Lu}_{1-x})\text{O}_2$	16
2.1.4. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1,5}$	18
2.1.4.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen	18
2.1.4.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1,5}$	20
2.2. Verbindungen vom Typ $\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$	21
2.3. Das System Neptuniumoxid-Lutetiumoxid	22
2.3.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ für $p = 1 \text{ atm O}_2$	22
2.3.2. Die Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$	24
2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)	25

	Seite
2.3.4. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	26
2.3.5. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Neptuniums im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$	28
2.4. Das System Plutoniumoxid-Lutetiumoxid	30
2.4.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ für $p = 1 \text{ atm O}_2$	30
2.4.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)	32
2.4.3. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_2\text{-LuO}_{1,5}$	32
2.4.4. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Plutoniums im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$	35
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	37
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	37
3.2. Darstellung der Ausgangslösungen	37
3.3. Röntgenografische Untersuchungen	38
3.4. Chemische Analysen	38
3.5. Thermogravimetrische Analysen	39
3.6. IR-Spektren	39
3.7. Ausgangssubstanzen	39
4. ZUSAMMENFASSUNG	41
5. LITERATUR	44
6. ABBILDUNGEN	47

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der Geochemie ist seit langem bekannt, daß in Seltenerdmineralien häufig anstelle der dreiwertigen Lanthaniden bestimmte vierwertige Elemente wie Thorium eingebaut werden. Das Auftreten einer solchen Mischkristallbildung ist auf die Ähnlichkeit der Ionenradien dieser Elemente und die Verwandtschaft der Strukturen der beteiligten Komponenten zurückzuführen. 1939 entdeckten Zintl und Croatto (1,2) im System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ eine große Mischphasenbreite, bei der die Fluoritstruktur des CeO_2 erhalten bleibt. Es ist demnach nicht überraschend, daß man in den Seltenerdmineralien stets mehrere Fremdkomponenten findet.

Als Voraussetzung für Mischkristallbildung zweier Verbindungen galt lange Zeit ihre Isotypie. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Voraussetzung nicht unabdingbar ist (3). So erwies es sich, daß insbesondere polar gebaute Verbindungen vom Gittertyp des Fluorits, CaF_2 , auch verwandte Substanzen homogen in ihr Gitter einzubauen vermögen, deren chemische Zusammensetzung nicht dem Formeltyp AB_2 , sondern z.B. AB , A_2B_3 , AB_3 oder AB_4 entspricht. In allen solchen Fällen müssen sich die Abweichungen der Zusammensetzung der Partner in einem Gitterfehlbau der gebildeten Mischphasen auswirken. Es hat sich hinsichtlich der Art dieses Fehlbaus gezeigt, daß bei den bisher untersuchten polaren Verbindungen vom Fluorittyp stets das Kationenpunktgitter unverändert bleibt, während das Anionenteilgitter - je nach dem gegebenen Fall - entweder lückenhaft besetzt oder um zusätzliche Punktlagen erweitert ist.

Fluoritgitter besitzen die Oxide der vierwertigen Lanthaniden- und Actinidenelemente vom Typ MO_2 , wie CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 usw. In der Reihe der Actinidendioxide nimmt die Gitterkonstante mit Zunahme der Ordnungszahl des Actinidenelements stetig ab (Abb. 1). Die Abweichung bei dem Element Curium wird darauf zurückgeführt, daß hier nicht die Verbindung mit der strengen O: Cm-Stöchiometrie von 2,00:1 vorgelegen sein dürfte, sondern ein Oxid der Zusammensetzung von $\text{CmO}_{1,98}$ - $\text{CmO}_{1,96}$. Alle genannten Dioxide können für den Aufbau von Mischoxiden mit Sauerstoffleerstellen als Ausgangsverbindungen dienen (4-6). Sie werden deshalb hier allgemein als Wirtsgitter

bezeichnet. Ob überhaupt und in welchem Konzentrationsbereich die gewünschte Mischkristallbildung dabei eintritt, ist hauptsächlich von der Reaktionstemperatur, dem Verhältnis der Kationenradien der Mischkomponenten und - bei oxydablen Me(IV) - vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

Der Konzentrations- und Temperaturbereich, in dem Mischkristalle mit Sauerstoffleerstellen existieren, ist bei Systemen mit zweiwertigen Fremdkationen durchweg viel kleiner als im Fall dreiwertiger Fremdkationen. Die bisher durchgeführten Untersuchungen an Oxidsystemen mit zweiwertigen Fremdkationen wie ZrO_2 -MgO, ZrO_2 -CaO, CeO_2 -CaO, ThO_2 -CaO, ThO_2 -SrO (8,9) und mit dreiwertigen Fremdkationen wie ZrO_2 -NdO_{1,5}, ZrO_2 -SmO_{1,5}, ZrO_2 -GdO_{1,5}, ZrO_2 -DyO_{1,5}, ZrO_2 -YbO_{1,5} (10-14) sind Beispiele für die obige Aussage. ThO_2 bildet mit CeO_2 eine vollständige Mischkristallreihe, da die Radien von Wirts- und Fremdkation annähernd gleich sind (15,16). Je mehr das Radienverhältnis vom Wert 1 abweicht, um so geringer wird die Mischbarkeit. Die bei hohen Temperaturen ausgedehnten Mischphasenbereiche mit weitgehend statistischer Verteilung von Wirts- und Fremdkationen sowie von Anionen und Anionenleerstellen zeigen bei tieferen Temperaturen häufig eine Tendenz zu einer Abnahme des Mischbarkeitsgebietes und zur Ausbildung bestimmter Ordnungszustände der Gitterbausteine. Durch Abschrecken der Proben können der Phasenzersfall sowie das Auftreten bestimmter Gitterordnungen mehr oder weniger vermieden und die metastabilen Zustände der Mischkristalle erhalten werden (7).

Die Kristallchemie der Sesquioxide der Seltenen Erden wurde zuerst von Goldschmidt et al. (17) systematisch untersucht. Die von diesen Autoren geschaffene Einteilung nach den drei Strukturtypen A(hexagonal), B(monoklin) und C(kubisch) ist noch heute allgemein gebräuchlich. Nach Roth und Schneider (18) scheint der A-Typ für die Oxide von La-Nd und der B-Typ für die Oxide vom Pm-Tb die allein stabile Form zu sein. Der C-Typ ist von La bis Gd nur metastabil, falls er bei diesen Elementen überhaupt beobachtet werden kann, von Tb bis Lu dagegen die stabile Modifikation. Diese Sesquioxide sind zur gegenseitigen Mischkristallbildung befähigt (19). Wenn man das Phasensystem zweier solcher Oxide untersucht, so sind verschiedene Gitterstrukturen, entsprechend der Stellung der beiden Oxidpartner in der Lanthanidenreihe, zu erwarten.

Bei zahlreichen Untersuchungen an anomalen Mischkristallen vom Fluorit-
typ ließen sich relativ große Abweichungen von der Idealformel AB_2
feststellen (10,20-23). Das Kationengitter bleibt in diesen Fällen
intakt, während ein Mangel an Anionen durch Leerstellen im Anionen-
gitter ausgeglichen wird oder überschüssige Anionen auf Zwischengitter-
plätzen untergebracht werden. Mehrere Mischoxidsysteme des orthorhom-
bischen U_3O_8 mit Sesquioxiden wurden in den letzten Jahren beschrieben,
bei denen es gleichfalls zur Ausbildung ausgedehnter Fluoritphasen
kommt. Diese Ergebnisse haben gezeigt, daß innerhalb der Systeme eine
Stabilisierung der Fluoritstruktur eintreten kann, auch wenn das Wirts-
gitter dem Formeltyp AB_2 nicht angehört.

Untersuchungen von Mischoxidsystemen, bei denen eine Komponente das
Lutetiumoxid ($LuO_{1,5}$) ist, sind bisher nur im System ThO_2 - $LuO_{1,5}$
durchgeführt worden (24). Über $ErO_{1,5}$ existiert nur eine bei einer
einzigsten Temperatur durchgeführte Untersuchung mit U_3O_8 als Wirts-
gitter (23).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der
Phasenverhältnisse in den Systemen $LuO_{1,5}$ -Actinidenoxid (UO_2 , UO_{2+x} ,
 NpO_2 , Np_{2+x} , PuO_2 , PuO_{2+x}) und $ErO_{1,5}$ - UO_{2+x} zwischen 1100° und $1700^\circ C$.
Diese Systeme werden im folgenden als quasibinäre Zweiphasensysteme
bezeichnet, obwohl sie korrekt als Dreistoffsysteme, z.B. UO_2 - UO_3 - $LuO_{1,5}$,
anzusehen sind. Die Betrachtung als quasibinäre Zweiphasensysteme wird
deshalb vorgezogen, weil die Untersuchungen stets bei den konstanten
Sauerstoffpartialdrücken $p(O_2) = 1 \text{ atm}$ bzw. $p(O_2) \approx 0 \text{ atm}$ (d.h. in
Argon) - und nur bei diesen - durchgeführt wurden. Für die Aufstellung
eines Dreistoffdiagramms, das auch nur annähernd Anspruch auf Voll-
ständigkeit erheben wollte, müßte der Oxydationsgrad - z.B. des Urans
zwischen UO_2 und UO_3 - bedeutend stärker variiert werden, d.h. die
Festkörperreaktionen müßten bei bedeutend mehr Sauerstoffpartialdrücken
untersucht werden.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Die Systeme Uranoxid-Lutetium-(Erbium-)Oxid

2.1.1. Das System UO_2 - $LuO_{1,5}$

2.1.1.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Bei der Handhabung der Mischoxide, die $UO_{2,00}$ als eine Komponente enthalten, ist darauf zu achten, daß man unter strengstem Sauerstoffausschluß arbeitet, da in diesen Proben das Uran bei Zimmertemperatur zur Wertigkeit > 4 oxydiert wird (25). Auch Spuren an Sauerstoff bewirken schon, daß keine vollständige Reduktion zu UO_2 eintritt (26). Um zu vermeiden, daß beim Abschrecken des Präparats das Uran wieder oxydiert wird, wurde der wassergekühlte Ofen in einer Glove-Box aufgestellt, die kontinuierlich mit Argon gespült wurde. Dadurch ließ sich erreichen, daß alle Arbeiten in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt werden konnten. Trotz dieser Maßnahmen ist eine geringfügige Oxydation des Urans durch die Spuren Sauerstoff - sowohl im Wasserstoff als auch im Argon - nicht auszuschließen.

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung der Mischoxidpräparate des Systems UO_2 - $LuO_{1,5}$ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Reaktionszeiten lagen je nach der Reaktionstemperatur zwischen 1 und 6 Stunden.

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

0, 1400, 5.468, <u>F</u>	;	10, 1400, 5.411, <u>F</u>	;
15, 1400, 5.425, <u>F</u>	;	25, 1400, 5.388, <u>F</u>	;
30, 1400, 5.380, <u>F</u>	;	35, 1400, 5.357, <u>F</u>	;
40, 1400, 5.343, <u>F</u>	;	45, 1400, 5.327, <u>F</u>	;
50, 1250, 5.324, <u>F</u> + C	;	50, 1400, 5.312, <u>F</u> + C	;
55, 1400, 5.311, <u>F</u> + C	;	55, 1550, 5.301, <u>F</u> + C	;
60, 1250, 5.325, <u>F</u> + C	;	60, 1400, 5.311, <u>F</u> + C	;
60, 1550, 5.299, <u>F</u> + C	;	65, 1400, 5.311, <u>F</u> + C	;

65, 1550, 5.299 , F + C ; 70, 1250, 5.326 , F + C ;
 70, 1550, 5.300 , F + C ; 75, 1250, 5.324 , F + C ;
 80, 1550, 5.298 , F + C ; 85, 1250, 5.225⁺, C + F ;
 85, 1400, 5.215⁺, C + F ; 85, 1550, 5.208⁺, C + F ;
 90, 1250, 5.226⁺, C + F ; 90, 1400, 5.215⁺, C + F ;
 90, 1550, 5.208⁺, C + F ; 93, 1400, 5.216⁺, C + F ;
 95, 1400, 5.211⁺, C ; 95, 1550, 5.208⁺, C + F ;
 97, 1400, 5.206⁺, C ; 99, 1400, 5.199⁺, C .

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

In Abbildung 2 sind die Werte der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung der Präparate aufgetragen. Aus dieser grafischen Darstellung ist zu entnehmen, daß bei 1250°C mit steigendem Einbau von LuO_{1,5} die Gitterkonstanten vom reinen UO₂ mit 5,468 Å nahezu linear auf den Wert von 5,325 Å des Präparats mit 47 Mol% LuO_{1,5} abnehmen. Diese Kontraktion des Fluoritgitters ist verständlich, da eine Substitution der größeren U⁴⁺-Ionen mit r = 0,93 Å (27) durch die kleineren Lu³⁺-Ionen mit r = 0,85 Å (28) im Gitter erfolgt. Bei allen bekannten Mischoxidsystemen mit UO₂ als Komponente liegen vollbesetzte Kationenteilgitter und Sauerstoffleerstellen vor. Diese Anionenlücken können leicht aufgefüllt werden unter gleichzeitiger Kompensation der Ladung durch Oxydation des U⁴⁺ zu höheren Wertigkeitsstufen (29-31). Rundle et al. (32) haben mit steigendem Anteil an fünf- und sechswertigem Uran im Urandioxid eine Verkleinerung der Gitterkonstanten beobachtet. Die Oxydation des Urandioxids in der Fluoritphase bewirkt also eine zusätzliche Kontraktion des Fluoritgitters.

Bei Lutetiumoxidgehalten von mehr als 47 Mol% LuO_{1,5} erreichen die Gitterparameter bei 1250°C einen konstanten Wert. In diesem Bereich tritt neben der Fluoritphase noch eine zweite kubische Phase mit C-Sesquioxidstruktur auf, d.h. es liegt neben der gesättigten festen Lösung von 47 Mol% LuO_{1,5} in UO₂ noch eine feste Lösung von UO₂ in LuO_{1,5} vor. Wegen der teilweise schlechten Röntgendiagramme dieser Mischungen konnten deren Gitterkonstanten nicht immer mit der gleichen Genauigkeit, wie es im Bereich der Fluoritphase möglich ist, bestimmt werden. Bei 1400°C und 1550°C wurde eine Zunahme der Fluoritphasenbreite festgestellt. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, lösen sich bei

diesen Temperaturen maximal 51 bzw. 55 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ in Urandioxid.

Auf der $\text{LuO}_{1,5}$ -reichen Seite des Systems UO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ erfolgt mit steigendem Einbau von UO_2 in das C-Sesquioxidgitter ein Anstieg der Gitterkonstanten. Ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber der UO_2 -reichen Seite besteht darin, daß die Löslichkeit von UO_2 mit abnehmender Temperatur zunimmt. Diese Ergebnisse stimmen mit Angaben von Keller et al. (24,33) überein, der bei der Untersuchung der Systeme UO_2 - $\text{MeO}_{1,5}$ (Me = Ho, Tm) auf der Sesquioxid-reichen Seite ebenfalls eine Zunahme der Löslichkeit von UO_2 mit abnehmender Temperatur feststellen konnte.

Tabelle 2: Grenzzusammensetzungen im System UO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{LuO}_{1,5}$)	C-Typ (in Mol% UO_2)
1250	47,0	9,5
1400	51,0	6,5
1550	55,0	4,0

Wie bereits erwähnt, werden die einzelnen Löslichkeiten maßgeblich durch die Größe der Kationenradien beider Komponenten beeinflusst. Mehrere Untersuchungen an den Systemen UO_2 - $\text{MeO}_{1,5}$ (Me = La, Nd, Gd, Dy, Y, Ho, Tm) unter reduzierenden Bedingungen haben gezeigt, daß mit abnehmender Differenz der Ionenradien $|r_{\text{U}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$ die Fluoritphasenbreite zunimmt (24,25,29-31,33-36). Für das hier untersuchte System UO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ ist es nicht überraschend, daß die Phasenbreite der Fluoritstruktur bei gleicher Temperatur kleiner ist als bei den binären Systemen UO_2 - $\text{MeO}_{1,5}$ (Me = Ho, Tm) (24,33), da die Ionenradien von Ho^{3+} , Tm^{3+} , Lu^{3+} bei 0,89, 0,87 bzw. 0,85 Å (28) und von U^{4+} bei 0,93 Å liegen.

2.1.1.2. Das Phasendiagramm des Systems UO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$

Aus Abbildung 3 ersieht man, daß auf der urandioxidreichen Seite des Systems UO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ mit steigender Temperatur eine zunehmende Löslich-

keit von $\text{LuO}_{1,5}$ in UO_2 erfolgt. Bei 1250°C liegt die maximale Löslichkeit der Fluoritphase für $\text{LuO}_{1,5}$ bei 47 Mol% und steigt bis 1550°C auf 55 Mol%. Auf der Lutetiumoxid-reichen Seite wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit von UO_2 in $\text{LuO}_{1,5}$ beobachtet. Bei 1250°C lösen sich in $\text{LuO}_{1,5}$ 9,5 Mol% und bei 1550°C nur noch 4,0 Mol% UO_2 . Zwischen den beiden homogenen, kubischen Phasen erstreckt sich eine ausgedehnte Mischungslücke, in der eine gesättigte feste Lösung von UO_2 neben einer solchen von $\text{LuO}_{1,5}$ vorliegt.

2.1.2. Das System UO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$

2.1.2.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Der Verlauf der Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch röntgenografische Untersuchungen verfolgt. In Tabelle 3 sind die Gitterkonstanten der untersuchten Präparate des Systems UO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ für $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ zusammengestellt. Im Bereich der rhomboedrischen Phase, die oberhalb 65 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ auftritt, wurden aufgrund der Ähnlichkeit von rhomboedrischem und kubischem Gitter sogenannte "pseudokubische" Gitterkonstanten angegeben. Eine ausführliche Beschreibung der rhomboedrischen Phase erfolgt in Abschnitt 2.1.2.2.

Tabelle 3: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System

UO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ zwischen 1100°C und 1550°C (Reaktionszeiten 3-24 Stunden, 1 atm O_2)
(Mol% $\text{LuO}_{1,5}$; Temp. ($^\circ\text{C}$); Gitterkonstanten a bzw. a/2 (\AA); auftretende Phasen):

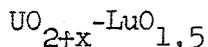
10	,	1400	,	5.321	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	20	,	1250	,	5.316	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
20	,	1400	,	5.321	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	30	,	1100	,	5.309	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
30	,	1250	,	5.316	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	30	,	1400	,	5.322	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
30	,	1550	,	5.325	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	35	,	1100	,	5.309	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
35	,	1550	,	5.326	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	40	,	1100	,	5.308	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
40	,	1250	,	5.316	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	40	,	1400	,	5.322	,	$\underline{\text{F}} + 0$;
45	,	1100	,	5.308	,	$\underline{\text{F}} + 0$;	45	,	1250	,	5.314	,	$\underline{\text{F}}$;

45	,	1400,	5.313	,	<u>F</u>	;	50	,	1250,	5.304	,	<u>F</u>	;
50	,	1400,	5.304	,	<u>F</u>	;	50	,	1550,	5.304	,	<u>F</u>	;
55	,	1250,	5.291	,	<u>F</u>	;	55	,	1400,	5.291	,	<u>F</u>	;
55	,	1550,	5.290	,	<u>F</u>	;	60	,	1250,	5.278	,	<u>F</u>	;
60	,	1400,	5.279	,	<u>F</u>	;	60	,	1550,	5.278	,	<u>F</u>	;
65	,	1250,	5.268	,	<u>F</u>	;	65	,	1400,	5.269	,	<u>F</u>	;
65	,	1550,	5.268	,	<u>F</u>	;	70	,	1250,	5.265	,	<u>F</u> + R	;
70	,	1400,	5.265	,	<u>F</u> + R	;	70	,	1550,	5.265	,	<u>F</u> + R	;
71.5	,	1250,	5.265	,	<u>F</u> + R	;	71.5	,	1400,	5.265	,	<u>F</u> + R	;
71.5	,	1550,	5.265	,	<u>F</u> + R	;	93	,	1250,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
93	,	1400,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	93	,	1550,	5.198 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
95	,	1250,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	95	,	1400,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
95	,	1550,	5.198 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	97	,	1250,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
97	,	1400,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	97	,	1550,	5.198 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
98	,	1250,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	98	,	1400,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
98	,	1550,	5.198 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	99	,	1250,	5.200 ⁺	,	<u>C</u>	;
99	,	1400,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R	;	99	,	1550,	5.198 ⁺	,	<u>C</u> + R	;
100	,	1400,	5.195 ⁺	,	<u>C</u>	.							

O = orthorhombisches U_3O_8 , F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase (pseudokubische Gitterkonstanten), C = C-Typ, ⁺ = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

In Abbildung 4 ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung grafisch dargestellt. Bei 1400°C erstreckt sich eine Fluoritphase von 43-65,5 Mol% $LuO_{1,5}$ mit klarer $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ -Aufspaltung der Röntgen-Interferenzen. Mit steigendem Gehalt an $LuO_{1,5}$ verschieben sich die entsprechenden Linien nach größeren Glanzwinkeln. Die Gitterkonstante fällt dabei von 5,316 Å auf 5,265 Å. Auf der uranreichen Seite des Systems findet man die Linien des Mischkristalls mit dem höchsten Uragehalt neben denjenigen des orthorhombischen U_3O_8 (37,38). Auf der lutetiumreicheren Seite beobachtet man zunächst ein Zweiphasengebiet mit rhomboedrischem und kubischem Gitter (C-Typ) nebeneinander. Erst bei >99 Mol% $LuO_{1,5}$ findet ein Übergang zum reinen C-Gittertyp des $LuO_{1,5}$ statt. Die Fluoritphase erstreckt sich bei allen Temperaturen bis maximal 65,5 Mol% $LuO_{1,5}$. Die genauen Phasengrenzen ersieht man aus Tabelle 4.

Tabelle 4: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System



Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% LuO _{1,5})	C-Typ (in Mol% UO _{2+x})
1100	48,0 - 65,5	-
1250	45,0 - 65,5	1,0
1400	43,0 - 65,5	0,7
1550	41,0 - 65,5	0,5

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen die orthorhombischen Gitterkonstanten des U₃O₈ bestimmt. Die Indizierung der Reflexe erfolgte nach Angaben von Haug (39). Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ gegen die Zusammensetzung auf, wobei V_{Mol} das Molvolumen der Elementarzelle und z die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle angeben. Im Fall des U₃O₈ ist z gleich 2. Da keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterkonstanten des U₃O₈ in Gegenwart von LuO_{1,5} zu beobachten ist, ist eine Löslichkeit von LuO_{1,5} - ähnlich TmO_{1,5} und HoO_{1,5} - in U₃O₈ auszuschließen.

Tabelle 5: Orthorhombische Gitterkonstanten und auftretende Phasen zwischen 0 und 6 Mol% LuO_{1,5} (Reaktionszeiten 5-15 Stunden, 1 atm O₂)

Mol% LuO _{1,5}	Temp. (°C)	Orthorhombische Gitterparameter					Auftretende Phasen
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V _{Mol} (Å ³)	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ (Å)	
0	1300	6,738	3,967	4,143	110,74	3,812	<u>0</u>
2	1300	6,737	3,972	4,144	110,84	3,813	<u>0</u> + F
4	1300	6,742	3,967	4,144	110,83	3,813	<u>0</u> + F
6	1300	6,742	3,967	4,144	110,83	3,813	<u>0</u> + F
0	1500	6,739	3,970	4,141	110,79	3,812	<u>0</u>
2	1500	6,741	3,967	4,142	110,76	3,812	<u>0</u> + F
4	1500	6,740	3,969	4,141	110,75	3,812	<u>0</u> + F
6	1500	6,737	3,972	4,142	110,84	3,813	<u>0</u> + F

O = orthorhombisches U_3O_8 , F = Fluorittyp

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Die Farbe der Mischoxidpräparate ist bis zu 65 Mol% $LuO_{1,5}$ blauschwarz, bei höherem $LuO_{1,5}$ -Gehalt tritt eine Farbaufhellung über schwarzbraun, braun, orangerot und ocker zu fast weiß auf.

Die in dieser Arbeit bestimmte Gitterkonstante für Lu_2O_3 (10,391 Å) ist identisch mit dem von Roth und Schneider (18), Eyring und Holmberg (40) und Templeton und Dauben (28) angegebenen Wert. Die gefundenen Gitterparameter für U_3O_8 stimmen mit den von Grønvoold (41) gefundenen Werten überein.

2.1.2.2. Die rhomboedrische Phase des Systems UO_{2+x} - $LuO_{1,5}$ und ihre Phasenbreite

Durch eingehende Untersuchungen am System UO_{2+x} - $YO_{1,5}$ stellten Chase (42) sowie Felten und Aitken (43) fest, daß eine rhomboedrische Verbindung der Zusammensetzung $UO_3 \cdot 6YO_{1,5}$ existiert. In weiteren Arbeiten haben Bartram et al. (44-46) gezeigt, daß sich eine rhomboedrische Phase 1 zwischen $U_2Y_5O_{12}$ (71,5 Mol% $YO_{1,5}$) und UY_6O_{12} (85,7 Mol% $YO_{1,5}$) und nur bei $<1000^\circ C$ eine rhomboedrische Phase 2 zwischen $U_2Y_5O_{13,5}$ (71,5 Mol% $YO_{1,5}$) und $U_{1,75}Y_{5,25}O_{13,1}$ (75 Mol% $YO_{1,5}$) erstreckt. Weiterhin wurde beobachtet, daß unterhalb $1700^\circ C$ zwischen 66,6 und 71,5 Mol% $YO_{1,5}$ ein Zweiphasengebiet vorliegt. Die gleichen (44,45) und andere Autoren (24,33,47-50) fanden im Laufe ihrer Untersuchungen eine ganze Familie von rhomboedrischen 1:6-Verbindungen vom Typ $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$ (Me = SE, Y), wobei U in einzelnen Fällen auch durch W oder Mo ersetzt werden kann.

Die Untersuchung der Löslichkeit im Bereich der rhomboedrischen Phase erfolgte mittels Goniometeraufnahmen. Als Eichsubstanz wurde NaCl verwendet. Die Reflexe wurden hexagonal nach Angaben von Chase (42) indiziert.

Tabelle 6: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 63 und 90 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ (1100°C bei 1550°C, Reaktionszeiten 4-24 Stunden, 1 atm O_2)

LuO _{1,5}	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	α (°)	V _{Mol} (Å ³)	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}} (\text{Å})$	
90	1550	9,800	9,202	6,435	99,1	255,01	6,341	<u>R</u> + C
90	1400	9,801	9,202	6,435	99,1	255,01	6,341	<u>R</u> + C
90	1250	9,799	9,200	6,434	99,1	254,89	6,340	<u>R</u> + C
85,7	1550	9,799	9,201	6,434	99,1	254,89	6,340	<u>R</u>
85,7	1400	9,797	9,199	6,432	99,1	254,65	6,338	<u>R</u>
85,7	1250	9,799	9,200	6,434	99,1	254,89	6,340	<u>R</u>
85,7	1100	9,798	9,199	6,433	99,1	254,77	6,339	<u>R</u>
83	1550	9,805	9,203	6,438	99,1	255,37	6,344	<u>R</u>
80	1550	9,812	9,211	6,442	99,1	255,84	6,348	<u>R</u>
76	1550	9,827	9,227	6,452	99,1	257,037	6,358	<u>R</u>
73	1550	9,834	9,234	6,457	99,1	257,63	6,363	<u>R</u>
70	1550	9,833	9,233	6,456	99,1	257,51	6,362	<u>R</u> + F
70	1400	9,834	9,234	6,457	99,1	257,63	6,363	<u>R</u> + F
70	1250	9,833	9,233	6,456	99,1	257,51	6,362	<u>R</u> + F
67	1550	9,833	9,233	6,456	99,1	257,51	6,362	<u>R</u> + F
65	1550	Fluorittyp		a = 5,268		257,90	6,365	<u>F</u>
63	1550	Fluorittyp		a = 5,273		258,77	6,373	<u>F</u>

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

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Man ersieht aus Abbildung 5, daß sich im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ die rhomboedrische Phase zwischen 73 und 85,7 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ erstreckt. Im Bereich von 65,5 bis 73 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ existiert ein temperaturunabhängiges Zweiphasengebiet, in dem Fluoritphase und rhomboedrische Phase nebeneinander vorliegen. Eine Löslichkeit von $\text{LuO}_{1,5}$ in der rhomboedrischen Verbindung wurde nicht festgestellt, so daß sich bei $\text{LuO}_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 85,7 Mol% ebenfalls ein zweiphasiges Gebiet anschließt.

Die für die 1:6-Verbindung gefundenen hexagonalen Gitterparameter stimmen gut mit den von Aitken et al. (46) angegebenen Daten für $UO_3 \cdot 6LuO_{1,5}$ überein.

Die Abbildungen 6 a und b zeigen die Goniometeraufnahmen der rhomboedrischen 1:6-Verbindung $UO_3 \cdot 6LuO_{1,5}$ (85,7 Mol% $LuO_{1,5}$) und des reinen, kubischen Lu_2O_3 .

2.1.2.3. Das Phasendiagramm des Systems $UO_{2+x} - LuO_{1,5}$

Die Kenntnisse der Grenzzusammensetzungen der Fluoritphase (Tabelle 4) und der rhomboedrischen Phase (Tabelle 6) ermöglichen es, ein Phasendiagramm aufzustellen.

Aus Abbildung 7 ersieht man, daß auf der uranreichen Seite ein Zweiphasengebiet existiert, in dem neben einer festen Lösung des Uranoxids das orthorhombische U_3O_8 vorliegt. Bei tiefer Temperatur erstreckt sich dieses Zweiphasengebiet über einen großen Konzentrationsbereich von $LuO_{1,5}$.

Der Fluoritphasenbereich verbreitert sich auf der uranreicheren Seite mit steigender Temperatur. Auf der lutetiumreicheren Seite erstreckt sich die reine Fluoritphase bis zum temperaturabhängigen Grenzwert von 65,5 Mol% $LuO_{1,5}$.

Zwischen 65,5 und 73 Mol% $LuO_{1,5}$ liegt ein temperaturunabhängiges Zweiphasengebiet vor, in dem neben der festen Lösung mit Fluoritstruktur eine solche mit rhomboedrischer Struktur vorliegt. Bei 73 Mol% $LuO_{1,5}$ beginnt das Einphasengebiet der rhomboedrischen Phase, das bis zu einem $LuO_{1,5}$ -Gehalt von 85,7 Mol% reicht. Bei einem $LuO_{1,5}$ -Gehalt von mehr als 85,7 Mol% tritt ein weiteres Zweiphasengebiet auf, in dem neben der rhomboedrischen Struktur der 1:6-Verbindung eine an Uranoxid gesättigte feste Lösung von $LuO_{1,5}$ existiert. Schließlich tritt noch ein schmaler Löslichkeitsbereich bis zum reinen $LuO_{1,5}$ hin auf, der eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit aufweist.

2.1.2.4. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$

Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei bestimmten Temperaturen im Sauerstoffstrom geglüht worden waren, wurden zur Bestimmung der mittleren Wertigkeit des Urans naßchemisch untersucht. Die Proben wurden bei ca. 60°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 ließen sich zum Teil nur schwer in Lösung bringen.

Tabelle 7: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$

Mol% $LuO_{1,5}$	Temp. (°C)	\bar{W} Uran (± 0,03)	O/Me (± 0,02)
45	1250	5,02	2,06
45	1550	5,01	2,05
50	1250	5,04	2,01
50	1550	5,05	2,01
60	1250	5,50	2,00
60	1550	5,50	2,00
65	1250	5,80	1,99
65	1550	5,81	1,99
73	1250	6,00	1,91
73	1550	5,95	1,90
77	1250	6,00	1,85
77	1550	5,93	1,84
80	1250	5,98	1,80
80	1550	5,95	1,79
85,7	1250	5,98	1,71

O/Me = Sauerstoff/Gesamtmetall.

Durch die Untersuchungen am System Uranoxid-Lanthanoxid in Luftatmosphäre bei 1650°C haben Hill et al. (25,35) gezeigt, daß unterhalb 60 Mol% $LaO_{1,5}$ das O/Me-Verhältnis größer als 2,0 ist. Bei Präparaten mit einem Lanthangehalt von mehr als 60 Mol% ist es jedoch kleiner als

2,0 und nimmt mit zunehmendem Lanthangehalt linear auf den Wert 1,50 ab. Auch Beals et al. (31) haben ähnliche Ergebnisse im System $UO_2-GdO_{1,5}$ in Luft bei $1700^\circ C$ gefunden, wobei das O/Me-Verhältnis unterhalb 55 Mol% $GdO_{1,5}$ größer als 2,0 wurde.

Nach Wilson (51) soll die maximale Wertigkeit des Urans in den Fluoritphasen 4,6 betragen. Der Tabelle 7 und der Abbildung 8 a kann man entnehmen, daß die Werte von \bar{W} des Urans in den untersuchten Mischpräparaten höher als 5,0 liegen. Bei der Darstellung des O/Me-Verhältnisses und der Wertigkeit des Urans in den Abbildungen 8 a und 8 b wurden die Fluoritphase und die rhomboedrische Phase durch eine nicht unterbrochene Linie, die Zweiphasengebiete durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Abbildung 8 a zeigt, daß im Gebiet der Fluoritphase mit einem Lutetiumgehalt von 50 bis 65 Mol% das O/Me-Verhältnis den Wert $2,00 \pm 0,01$ besitzt, der einen ideal gebauten Fluoritgitter der allgemeinen Formel $(U_{0,5-x}, Lu_{0,5+x})O_2$ ($x \geq 0$) entspricht. Für die 1:1-Zusammensetzung mit 50 Mol% $LuO_{1,5}$ wurde die mittlere Wertigkeit des Urans zu $+ 5,00$ - Fehlergrenze maximal 1 % - bestimmt. Zwischen 45 und 50 Mol% $LuO_{1,5}$ nimmt \bar{W} des Urans allmählich und bis 65 Mol% $LuO_{1,5}$ mit steigendem Lutetiumgehalt stärker zu. Bemerkenswert ist, daß im Fluoritphasenbereich die Wertigkeit des Urans von 50 bis 60 Mol% $LuO_{1,5}$ nahezu linear zunimmt, bis sie im rhomboedrigen Gebiet den maximalen Wert $+ 6,00$ erreicht. Das O/Me-Verhältnis ändert sich dabei linear von 1,91 auf 1,71, entsprechend den Zusammensetzungen mit 73 bzw. 85,7 Mol% $LuO_{1,5}$. Bei der Untersuchung des Systems Uranoxid-Lanthanoxid haben Hill et al. (35,52) berichtet, daß oberhalb 60,0 Mol% $LaO_{1,5}$ im Bereich des O/Me-Verhältnisses $< 2,00$ die geringste Flüchtigkeit von Uranoxid auftritt und deshalb Präparate dieser Zusammensetzungen sehr stabil hinsichtlich des Flüchtigkeitsverhaltens seien. Die eigenen Ergebnisse aus Tabelle 6 zeigen deutlich, daß sich die rhomboedrigen Parameter für die betreffenden bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Zusammensetzungen bis $1550^\circ C$ kaum ändern. Dies deutet darauf hin, daß der gesamte rhomboedrische Bereich bis mindestens $1550^\circ C$ stabil ist.

2.1.2.5. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete

Die IR-Spektren⁺⁾ stammen von Präparaten, die bei 1400°C gegläht wurden. Von den Oxiden UO_2 und U_3O_8 sowie von je einer Mischung der verschiedenen Phasengebiete des Systems $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$ wurden die IR-Spektren im Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 250 cm^{-1} aufgenommen. Man ersieht aus Abbildung 9, daß das im Fluorittyp kristallisierende UO_2 einen breiten Absorptionsbereich zwischen 510 und 280 cm^{-1} und das orthorhombische U_3O_8 zwei breite Absorptionsbereiche bei $\bar{\nu} = 880-630 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 570-320 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Masamichi et al. (53) ordnen den breiten Absorptionsbereich des UO_2 einer Gitterschwingung zu. Da UO_2 mit dem U-O-Abstand von 2,37 Å (32) ein Fluoritgitter besitzt, ist für ein solches Gitter nur eine infrarot-aktive Gitterschwingung zu erwarten. Masamichi et al. vermuten, daß die zwei breiten Absorptionsbereiche des U_3O_8 bei $\bar{\nu} = 880-630 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 570-320 \text{ cm}^{-1}$ durch die Streckschwingung der U-O-Bindung bzw. der Knickschwingung der ..-O-U-O-U-..-Kette (mit einem O-U-Abstand von 2,08 Å (54)) verursacht werden. Das Mischoxid mit 50 Mol% $LuO_{1,5}$, das innerhalb der Fluoritphase liegt, hat ein Spektrum, das dem des UO_2 ähnlich ist. Abweichend treten hier bei 750 cm^{-1} ein Durchlässigkeitsmaximum und innerhalb der Absorptionsbande bei $\bar{\nu} = 530-480 \text{ cm}^{-1}$ eine kleine Schulter mit einem Absorptionsmaximum bei 370 cm^{-1} auf. Das Präparat mit 73 Mol% $LuO_{1,5}$, bei dem man durch röntgenografische Untersuchung neben der Fluoritphase auch die rhomboedrische Phase findet, zeigt schon sehr stark den Einfluß der rhomboedrischen Phase im Spektrum. Es treten zwei Absorptionsbanden bei $\bar{\nu} = 560 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 410 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Präparate mit 50 und 73 Mol% $LuO_{1,5}$ weisen die gleiche Absorptionsintensität der Absorptionsmaxima auf, jedoch tritt mit zunehmendem $LuO_{1,5}$ -Gehalt eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen ein. Zum Unterschied vom Präparat mit 50 Mol% $LuO_{1,5}$ hat das Präparat mit 73 Mol% $LuO_{1,5}$ eine Absorptionsbande bei $\bar{\nu} = 560 \text{ cm}^{-1}$ anstelle bei $\bar{\nu} = 530-480 \text{ cm}^{-1}$. Der Verlauf des Spektrums der Probe mit 77 Mol% $LuO_{1,5}$, die eine rhomboedrische Struktur besitzt, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der rhomboedrischen $UO_3 \cdot 6LuO_{1,5}$ -Verbindung (85,7 Mol% $LuO_{1,5}$). Beide Spektren haben Absorptionsbanden bei $\bar{\nu} = 590$, $\bar{\nu} = 550$, $\bar{\nu} = 430$ und $\bar{\nu} = 380 \text{ cm}^{-1}$. Die

^{+) Herr Prof. Dr. Wondratschek, Mineralogisches Institut der Universität Karlsruhe, danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.}

Absorptionsbanden der $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$ -Verbindung besitzen lediglich eine bessere Auflösung als die des Präparats mit 77 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$.

Der Abbildung 9 kann man weiterhin entnehmen, daß Lu_2O_3 charakteristische Absorptionsbanden bei $\bar{\nu} = 580$, $\bar{\nu} = 490$, $\bar{\nu} = 380$, $\bar{\nu} = 340$, $\bar{\nu} = 300 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Baun et al., die für die Absorptionsbanden des Lu_2O_3 Werte von $\bar{\nu} = 570$, $\bar{\nu} = 520-365$, $\bar{\nu} = 337$, $\bar{\nu} = 297 \text{ cm}^{-1}$ angeben (55).

Nach Angaben von Nakamoto (56) liegt in den Uranmischoxiden keine UO_2^{++} -Gruppierung vor, da die charakteristischen Frequenzen der Uranylionen nicht beobachtet werden. Dies konnte auch für das System $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ bestätigt werden.

2.1.3. Das System $(\text{U}_x, \text{Lu}_{1-x})\text{O}_2$

Es war anzunehmen, daß das System $(\text{U}_x, \text{Lu}_{1-x})\text{O}_2$ aufgrund des vorgegebenen O/Me-Verhältnisses von 2,00 eine Art Mittelstellung zwischen den Systemen $\text{UO}_2 - \text{LuO}_{1,5}$ und $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ einnehmen würde. Ein Vergleich im Bereich der Fluoritphasen dieser Systeme zeigt, daß die Werte der Gitterparameter des Systems $(\text{U}_x, \text{Lu}_{1-x})\text{O}_2$ (Tabelle 8) tatsächlich zwischen denen der beiden anderen Systeme liegen. Weiterhin fällt auf, daß in den Systemen $(\text{U}_x, \text{Lu}_{1-x})\text{O}_2$ und $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ 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 thermischen Stabilität von $(\text{U}_{0,5}, \text{Lu}_{0,5})\text{O}_2$ auch zu erwarten ist. Zur Herstellung der Präparate wurden entsprechende Mengen UO_2 , $\text{LuO}_{1,5}$ und U_3O_8 - letzteres wurde für die Einstellung des Sauerstoffgehaltes auf 2,00 verwendet - gut miteinander vermischt und in Quarzampullen im Vakuum bei 1250°C im Tiegelofen erhitzt. Die Anwendung höherer Temperaturen war nicht möglich, da infolge eintretender Kristallisation des Quarzglases die Ampullen undicht wurden. Nach Reaktionsende wurde durch Röntgenaufnahmen der Verlauf der Gitterkonstanten bestimmt.

Tabelle 8: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System

$(U_x, Lu_{1-x})O_2$ bei 1250°C (Reaktionszeiten 13 Tage)
(Mol% $LuO_{1,5}$; Temp. (°C); Gitterkonstanten a (Å);
auftretende Phasen):

0, 1250, 5.468, <u>F</u> ;	3, 1250, 5.466, <u>F</u> ;
10, 1250, 5.440, <u>F</u> ;	15, 1250, 5.424, <u>F</u> ;
20, 1250, 5.408, <u>F</u> ;	25, 1250, 5.390, <u>F</u> ;
30, 1250, 5.373, <u>F</u> ;	35, 1250, 5.362, <u>F</u> ;
40, 1250, 5.345, <u>F</u> ;	45, 1250, 5.325, <u>F</u> ;
50, 1250, 5.311, <u>F</u> ;	57.2, 1250, 5.305, <u>F</u> + C.

F = Fluorittyp, C = C-Typ

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Man ersieht aus Abbildung 10, daß bei 1250°C die Gitterkonstanten von 5,468 Å - Gitterkonstante des reinen UO_2 - auf 5,305 Å - Gitterkonstante des Präparats mit 52,5 Mol% $LuO_{1,5}$ - abfallen. In diesem Bereich liegt eine feste Lösung mit Fluoritstruktur vor. Bei höherem $LuO_{1,5}$ -Anteil tritt ein Zweiphasengebiet auf, in dem feste Lösung vom Fluorit- und C-Typ nebeneinander vorliegen. Eine Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse war mit Hilfe von U_3O_8 zur Einstellung des Sauerstoffgehaltes maximal bis 57,2 Mol% $LuO_{1,5}$ möglich. Bis zu einem $LuO_{1,5}$ -Gehalt von 66,7 Mol% könnte man gerade noch ein O/Me-Verhältnis von 2,00 einstellen, wenn man UO_3 anstelle von U_3O_8 verwenden würde.

Im System $(U_x, Lu_{1-x})O_2$ nimmt im Mischkristall mit steigendem Gehalt an $LuO_{1,5}$ die mittlere Wertigkeit des Urans von + 4,0 auf den Wert + 5,35 bei der Grenzzusammensetzung mit 57,2 Mol% $LuO_{1,5}$ zu. Ein Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit denen analoger Systeme des Holmiums (24) und Thuliums (33) zeigt, daß die Löslichkeitsgrenzen in allen Systemen bei 52,5 Mol% $SEO_{1,5}$ im Mischkristall liegen. Die geringen Unterschiede der Ionenradien im System $(U_x, SE_{1-x})O_2$ bewirken also keine Löslichkeitsänderungen.

2.1.4. Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1,5}$

2.1.4.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen

Tabelle 9 enthält Angaben über die für $p = 1 \text{ atm O}_2$ ermittelten Gitterkonstanten, soweit ein kubisches Gitter ausgemessen werden konnte. Diese Zusammenstellungen sowie Abbildung 11 zeigen, daß sich die Fluoritphase in der Mitte des Systems bis maximal 63,5 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ im Mischkristall erstreckt. Weiterhin sieht man, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Uran in der Fluoritphase zunimmt. Beim Übergang von 1400°C auf 1550°C stellt man eine starke Zunahme der Fluoritphasenbreite fest, während sie beim Übergang zwischen 1100°C und 1400°C nur gering ist. Die Farbe der Mischoxidpräparate ist bis zu 60 % $\text{ErO}_{1,5}$ blauschwarz. Mit steigendem $\text{ErO}_{1,5}$ -Gehalt tritt eine Farbaufhellung über dunkelbraun, rotbraun, orange-rot zu ocker ein.

Die jeweilige Grenzzusammensetzung der kubischen Phasen ersieht man aus Tabelle 10.

Tabelle 9: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1,5}$ zwischen 1100°C und 1550°C (Reaktionszeiten 1-24 Stunden, 1 atm O_2)
(Mol% $\text{ErO}_{1,5}$; Temp. ($^\circ\text{C}$); Gitterkonstanten a bzw. $a/2$ (\AA); auftretende Phasen):

10, 1250, 5.343 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	10, 1400, 5.351 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
15, 1400, 5.352 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	15, 1550, 5.394 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
20, 1250, 5.344 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	20, 1550, 5.394 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
25, 1250, 5.343 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	25, 1550, 5.385 , $\underline{\text{F}}$;
30, 1100, 5.336 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	30, 1250, 5.343 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
30, 1400, 5.353 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	30, 1550, 5.377 , $\underline{\text{F}}$;
35, 1100, 5.336 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	35, 1250, 5.343 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
35, 1550, 5.366 , $\underline{\text{F}}$;	40, 1100, 5.336 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;
40, 1250, 5.343 , $\underline{\text{F}}$ + 0 ;	40, 1400, 5.353 , $\underline{\text{F}}$;
40, 1550, 5.352 , $\underline{\text{F}}$;	45, 1250, 5.342 , $\underline{\text{F}}$;
45, 1400, 5.342 , $\underline{\text{F}}$;	50, 1400, 5.333 , $\underline{\text{F}}$;
55, 1400, 5.323 , $\underline{\text{F}}$;	60, 1400, 5.311 , $\underline{\text{F}}$;
62, 1400, 5.307 , $\underline{\text{F}}$;	65, 1400, 5.306 , $\underline{\text{F}}$ + R ;

70, 1400, 5.307 , F + R ; 93, 1250, 5.278⁺, C + R ;
 93, 1400, 5.276⁺, C + R ; 93, 1550, 5.275⁺, C + R ;
 95, 1250, 5.278⁺, C + R ; 95, 1400, 5.276⁺, C + R ;
 95, 1550, 5.275⁺, C + R ; 97, 1250, 5.278⁺, C + R ;
 97, 1400, 5.276⁺, C + R ; 97, 1550, 5.275⁺, C + R ;
 98, 1250, 5.278⁺, C + R ; 98, 1400, 5.276⁺, C + R ;
 98, 1550, 5.275⁺, C + R ; 99, 1250, 5.278⁺, C ;
 99, 1400, 5.276⁺, C + R ; 99, 1550, 5.275⁺, C + R .

O = orthorhombisches U_3O_8 , F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase,
 C = C-Typ, ⁺ = 1/2 C-Typ-Gitterkonstante (die Gitterkonstanten gelten
 für die jeweils unterstrichene Phase).

Tabelle 10: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System
 $UO_{2+x}-ErO_{1,5}$

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $ErO_{1,5}$)	C-Typ (in Mol% UO_{2+x})
1100	49,0 - 62,5	-
1250	45,0 - 62,5	1,0
1400	41,0 - 62,5	0,6
1550	21,5 - 62,5	0,4

Die Untersuchung der Löslichkeitsgrenzen im Bereich der rhomboedri-
 schen Phase erfolgte wieder mittels Goniometeraufnahmen. Die Ergebnisse
 (Tabelle 11 und Abbildung 12) zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen
 des Systems $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$ in diesem Bereich. Sie unterscheiden sich aber
 darin, daß die Gitterparameter im System $UO_{2+x}-ErO_{1,5}$ im Gegensatz zum
 System $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$ mit wachsendem Erbiumgehalt zunehmen. Ein weiterer
 Unterschied läßt sich in den beiden Systemen beim Vergleich der
 rhomboedrischen Phasenbreiten feststellen. Im Fall des Systems $UO_{2+x}-ErO_{1,5}$
 ist dieser Bereich etwas größer.

Tabelle 11: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 60 und 90 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ (1400°C, Reaktionszeiten 15-16 Stunden, 1 atm O_2)

Mol% $\text{ErO}_{1,5}$	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	α (°)	V_{Mol} (Å ³)	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ (Å)	
90	1400	9,890	9,326	6,508	99,0	264,06	6,416	<u>R</u> + C
85,7	1400	9,891	9,326	6,508	99,0	264,06	6,416	<u>R</u>
80	1400	9,843	9,281	6,477	99,0	260,31	6,385	<u>R</u>
76	1400	9,805	9,246	6,452	99,0	257,26	6,360	<u>R</u>
72	1400	9,771	9,213	6,429	99,0	254,56	6,338	<u>R</u>
70	1400	9,757	9,201	6,420	99,0	253,50	6,329	<u>R</u> + F
67	1400	9,756	9,200	6,419	99,0	253,38	6,328	<u>R</u> + F
63	1400	9,757	9,201	6,420	99,0	253,50	6,329	<u>R</u> + F
60	1400	Fluorittyp a = 5,311				254,06	6,334	<u>F</u>

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

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Aus Abbildung 12 ist zu ersehen, daß sich die rhomboedrische Phase von 70,4 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ bis zur 1:6-Verbindung mit 85,7 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ erstreckt. Das Molvolumen von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{ErO}_{1,5}$ ist erwartungsgemäß größer als das für $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$ ermittelte; die rhomboedrischen Winkel sind jedoch mit jeweils 99,0° - Fehlergrenzen maximal $\pm 0,2^\circ$ - bei beiden Verbindungen etwa gleich.

2.1.4.2. Das Phasendiagramm des Systems UO_{2+x} - $\text{ErO}_{1,5}$

Aufgrund der Bestimmung der Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen bei den untersuchten Temperaturen (Tabelle 10) und des rhombischen Phasenverlaufs läßt sich ein Phasendiagramm des Systems UO_{2+x} - $\text{ErO}_{1,5}$ aufstellen.

Aus Abbildung 13 erkennt man, daß bei niedrigen Gehalten von $\text{ErO}_{1,5}$ im Mischoxid ein Zweiphasengebiet vorliegt, in dem neben einer festen

Lösung vom Fluorittyp auch orthorhombisches U_3O_8 existiert. Bei Temperaturen zwischen 1100° und $1400^\circ C$ nimmt der Existenzbereich dieser Mischungslücke nur schwach zugunsten der Fluoritphase ab. Bei mittleren $ErO_{1,5}$ -Gehalten bis maximal 62,5 Mol% liegt eine Fluoritphase vor, deren Breite bei Temperaturen über $1400^\circ C$ stark zunimmt. Zwischen 62,5 und 100 Mol% $ErO_{1,5}$ treten wie beim analogen System des Lutetiumoxids drei verschiedene Bereiche auf. Von 62,5 bis 70,4 Mol% $ErO_{1,5}$ erstreckt sich ein Zweiphasengebiet mit Fluoritphase und rhomboedrischer Phase. Bei 70,4 Mol% $ErO_{1,5}$ beginnt der einphasige Bereich der temperaturunabhängigen rhomboedrischen Phasen, der bis zur 1:6-Verbindung (85,7 Mol% $ErO_{1,5}$) reicht. Mit weiteren steigenden Anteilen an $ErO_{1,5}$ schließt sich dann wieder ein Zweiphasengebiet an, in dem neben $UO_3 \cdot 6ErO_{1,5}$ eine gesättigte feste Lösung von UO_{2+x} in $ErO_{1,5}$ vorliegt. Die C-Typ-Phase erstreckt sich als schmaler Löslichkeitsstreifen mit maximal 1 Mol% UO_{2+x} bis zum reinem Er_2O_3 .

2.2. Verbindungen vom Typ $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$

Aufgrund der bisher bekannten Ergebnisse über die Verbindungen vom Typ $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$ (Me = SE, Y) wurde die Frage interessant, inwieweit eine Abhängigkeit zwischen den rhomboedrischen Molvolumina der 1:6-Verbindungen und den Ionenradien der entsprechenden dreiwertigen Metalle besteht. In Tabelle 12 sind die Molvolumina der bekannten $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$ -Verbindungen zusammengefaßt. Wegen der Zuverlässigkeit der Werte der Me^{3+} -Ionenradien von Templeton und Dauben (28) - nach Brauer und Pfeiffer (19) - werden deren Angaben hier benutzt.

Tabelle 12: Die Molvolumina von rhomboedrischen Verbindungen des Typs $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$ (Me = SE, Y) und die Me^{3+} -Ionenradien

$UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$	$V_{Mol} (\text{Å}^3)$	$\sqrt[3]{V_{Mol}/Z} (\text{Å})$	Ionenradius $r_{Me^{3+}} (\text{Å})$ (28)	Literatur
$UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$	316,13	6,812	1,061	44
$UO_3 \cdot 6PrO_{1,5}$	300,16	6,696	1,013	44
$UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$	295,86	6,663	0,995	44

$\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$	$V_{\text{Mol}} (\text{\AA}^3)$	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z} (\text{\AA})$	Ionenradius $r_{\text{Me}^{3+}} (\text{\AA})$ (28)	Literatur
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{SmO}_{1,5}$	286,31	6,591	0,964	44
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$	281,60	6,555	0,950	diese Arbeit
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{GdO}_{1,5}$	279,26	6,536	0,938	44
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{TbO}_{1,5}$	273,92	6,495	0,923	44
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$	269,46	6,459	0,908	50
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{HoO}_{1,5}$	267,29	6,442	0,894	24
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{YO}_{1,5}$	266,71	6,437	0,890	44
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{ErO}_{1,5}$	264,06	6,416	0,881	diese Arbeit
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{TmO}_{1,5}$	260,09	6,383	0,869	33
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{YbO}_{1,5}$	257,74	6,364	0,858	44
$\text{UO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$	254,89	6,341	0,848	diese Arbeit

Trägt man die verschiedenen Werte von $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ über die Me^{3+} -Ionenradien auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 14). Es existiert also für diese Verbindungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der Me^{3+} -Ionen und den Werten von $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$.

Versuche zur Darstellung der Verbindungen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{ScO}_{1,5}$ und $\text{UO}_3 \cdot 6\text{InO}_{1,5}$ verliefen erfolglos (44,58).

2.3. Das System Neptuniumoxid-Lutetiumoxid

2.3.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen im System NpO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ für $p = 1 \text{ atm O}_2$

Über Untersuchungen an Mischoxidsystemen des Neptuniumoxids mit den Oxiden der dreiwertigen Seltenen Erden ist bisher nur wenig bekannt. Roberts et al. (6) stellten im System NpO_2 - $\text{YO}_{1,5}$ bei 1400°C im Vakuum eine Fluoritphase fest, die sich vom reinen NpO_2 bis zu etwa 60 Mol% $\text{YO}_{1,5}$ erstreckt. Haug et al. (59) fanden im System NpO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1150°C an Luft eine Fluoritphase, die zwischen 43 und 50 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ liegt. Auf der neptuniumreichen Seite treten angeblich zwei Phasen auf (NpO_2 und Fluoritphase), deren Gitterparameter sich in diesem Be-

reich nicht ändern. Ausführlicher haben Keller und Leitner (33) bzw. Keller und Engerer (24) die Phasenverhältnisse im System $\text{NpO}_{2+x}-\text{TmO}_{1,5}$ zwischen 1250°C und 1550°C und im System $\text{NpO}_{2+x}-\text{HoO}_{1,5}$ zwischen 1100°C und 1700°C für $p = 1 \text{ atm O}_2$ untersucht.

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen der Mischoxide des Systems $\text{NpO}_{2+x}-\text{LuO}_{1,5}$ sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Der Verlauf der kubischen Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Präparate ist in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 13: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{NpO}_{2+x}-\text{LuO}_{1,5}$ zwischen 1250°C und 1700°C (Reaktionszeiten 1-24 Stunden, 1 atm O_2) (Mol% $\text{LuO}_{1,5}$; Temp. ($^\circ\text{C}$); Gitterkonstanten a bzw. $a/2$ (Å); auftretende Phasen):

0	,	1400	,	5.434	,	<u>F</u>		;	5	,	1400	,	5.421	,	<u>F</u>		;
10	,	1400	,	5.409	,	<u>F</u>		;	15	,	1400	,	5.402	,	<u>F</u>		;
20	,	1400	,	5.390	,	<u>F</u>		;	25	,	1400	,	5.379	,	<u>F</u>		;
30	,	1400	,	5.374	,	<u>F</u>		;	35	,	1400	,	5.366	,	<u>F</u>		;
40	,	1400	,	5.350	,	<u>F</u>		;	45	,	1400	,	5.341	,	<u>F</u>		;
50	,	1400	,	5.328	,	<u>F</u>		;	50	,	1550	,	5.330	,	<u>F</u>		;
55	,	1400	,	5.317	,	<u>F</u>		;	55	,	1550	,	5.318	,	<u>F</u>		;
60	,	1400	,	5.312	,	<u>F</u>		;	60	,	1550	,	5.312	,	<u>F</u>		;
65	,	1250	,	5.304	,	<u>F</u> + R		;	65	,	1400	,	5.302	,	<u>F</u> + R		;
65	,	1550	,	5.300	,	<u>F</u> + R		;	65	,	1700	,	5.298	,	<u>F</u> + R		;
70	,	1250	,	5.305	,	<u>F</u> + R		;	70	,	1400	,	5.300	,	<u>F</u> + R		;
70	,	1550	,	5.298	,	<u>F</u> + R		;	70	,	1700	,	5.292	,	<u>F</u> + R		;
75	,	1250	,	5.304	,	<u>F</u> + R		;	75	,	1400	,	5.300	,	<u>F</u> + R		;
75	,	1550	,	5.298	,	<u>F</u> + R		;	75	,	1700	,	5.290	,	<u>F</u> + R		;
80	,	1400	,	5.300	,	<u>F</u> + R		;	80	,	1550	,	5.298	,	<u>F</u> + R		;
90	,	1250	,	5.201 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	90	,	1400	,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R		;
90	,	1550	,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	93	,	1250	,	5.201 ⁺	,	<u>C</u> + R		;
93	,	1400	,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	93	,	1550	,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R		;
95	,	1250	,	5.201 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	95	,	1400	,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R		;
95	,	1550	,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	98	,	1250	,	5.201 ⁺	,	<u>C</u>		;
98	,	1400	,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + R		;	98	,	1550	,	5.199 ⁺	,	<u>C</u> + R		;
99	,	1250	,	5.198 ⁺	,	<u>C</u>		;	99	,	1400	,	5.198 ⁺	,	<u>C</u>		;

99 , 1550, 5.198⁺, C ; 99.5, 1250, 5.197⁺, C ;
 99.5, 1400, 5.197⁺, C ; 99.5, 1550, 5.197⁺, C ;
 100 , 1400, 5.195⁺, C .

F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase, C = C-Typ, ⁺ = 1/2 C-Typ-Gitterkonstanten (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Aus Tabelle 13 und Abbildung 15 ist zu erkennen, daß im System NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ die Gitterkonstanten der Fluoritphase vom reinen NpO_2 bis zur Grenzzusammensetzung bei der jeweiligen Temperatur abnehmen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit von $\text{LuO}_{1,5}$ in NpO_{2+x} . Auf der $\text{LuO}_{1,5}$ -reichen Seite des Systems beobachtet man nur eine geringe Löslichkeit von NpO_{2+x} in $\text{LuO}_{1,5}$, die mit steigender Temperatur kleiner wird.

Die in dieser Arbeit ermittelte Gitterkonstante des NpO_2 stimmt gut mit dem von Brett et al. (60) angegebenen Wert überein.

Tabelle 14: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{LuO}_{1,5}$)	C-Typ (in Mol% NpO_{2+x})
1250	62,5	2,0
1400	65,0	1,7
1550	66,0	1,5
1700	69,0	-

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

Durch eingehende Untersuchungen der Mischoxide in Sauerstoffatmosphäre wurde festgestellt (24,33), daß zwischen NpO_2 und Seltenen Erdoxiden eine Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$ (Me = Yb, Tm, Er, Y, Ho, Dy) existiert. Schon die Röntgenaufnahmen der Proben, die zwischen 75 und 90 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ ent-

hielten, zeigten eine auffallende Ähnlichkeit mit den Präparaten entsprechender Zusammensetzung des Systems $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$, die dort in den Bereich der rhomboedrischen Phase fallen. Es wurde deshalb vermutet, daß im System $NpO_{2+x}-LuO_{1,5}$ ebenfalls eine rhomboedrische Verbindung der Zusammensetzung $NpO_3 \cdot 6LuO_{1,5}$ auftritt. Die Untersuchung der Phasenverhältnisse zwischen 80 und 90 Mol% $LuO_{1,5}$ erfolgte mittels Goniometeraufnahmen. Im Gegensatz zum System $UO_{2+x}-LuO_{1,5}$ wurde im vorliegenden System beobachtet, daß die rhomboedrische 1:6-Verbindung sich nicht über einen nachweisbaren Konzentrationsbereich erstreckt. Die Verbindung liegt im ganzen untersuchten Temperaturbereich von 1250°C bis 1550°C vor, wenngleich auch mit steigender Temperatur der Oxydationswert des Neptuniums etwas abnimmt.

Tabelle 15: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 80 und 90 Mol% $LuO_{1,5}$ (1250°C und 1550°C, Reaktionszeiten 5-40 Stunden, 1 atm O_2)

$LuO_{1,5}$	Temp. (°C)	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				Auftretende Phasen
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	α (°)	V_{Mol} (Å ³)	$\sqrt[3]{V_{Mol}}$ (Å)	
80	1250	9,791	9,197	6,482	99,1	254,18	6,334	<u>R</u> + F
80	1550	9,789	9,196	6,427	99,1	254,06	6,333	<u>R</u> + F
85,7	1250	9,791	9,196	6,428	99,1	254,18	6,334	<u>R</u>
85,7	1550	9,792	9,195	6,429	99,1	254,29	6,335	<u>R</u>
90	1250	9,790	9,195	6,428	99,1	254,18	6,334	<u>R</u> + C
90	1550	9,792	9,194	6,429	99,1	254,29	6,335	<u>R</u> + C

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

(die Gitterkonstanten gelten für jeweils unterstrichene Phase).

2.3.3. Das Phasendiagramm des Systems $NpO_{2+x}-LuO_{1,5}$ (1 atm O_2)

Abbildung 16 zeigt das Phasendiagramm des Systems $NpO_{2+x}-LuO_{1,5}$ für $p = 1 \text{ atm } O_2$. Auf der NpO_{2+x} -reichen Seite des Phasendiagramms liegt eine feste Lösung vom Fluorittyp vor, deren Phasenbreite mit steigender

Temperatur von 62,5 Mol% bei 1250°C auf 69,0 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1700°C zunimmt. Daran schließt sich bei höheren Lutetiumoxidgehalten ein Zweiphasengebiet an, bestehend aus gesättigter Fluoritphase und der rhomboedrischen Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$. Bei 85,7 Mol% liegt die 1:6-Verbindung in reiner Form vor. Zwischen dieser und der schmalen C-Typ-Phase, die sich bis zum reinen $\text{LuO}_{1,5}$ erstreckt, existiert wieder ein Zweiphasengebiet, in dem die rhomboedrische Verbindung und die C-Typ-Phase nebeneinander auftreten. Die Löslichkeit von NpO_{2+x} in der C-Typ-Phase nimmt mit steigender Temperatur etwas ab. Bei 1250°C lösen sich in $\text{LuO}_{1,5}$ 2 Mol%, bei 1550°C nur noch 1,5 Mol% NpO_{2+x} .

2.3.4. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und Phasendiagramm des Systems NpO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse des Systems Neptuniumoxid-Lutetiumoxid unter nichtoxydierenden Bedingungen wurden verschiedene Mischhydroxidfällungen bei etwa 1000°C an der Luft verglüht und dann im Argonstrom auf die gewünschten Reaktionstemperaturen erhitzt. Hierbei tritt Sauerstoffabgabe des NpO_{2+x} ein unter Bildung von NpO_2 . Aus Tabelle 16 und Abbildung 17 ist zu ersehen, daß im System Neptuniumoxid-Lutetiumoxid die erhaltenen Gitterkonstanten der Fluoritphase sowohl bei 1 atm O_2 als auch bei Sauerstoffausschluß für entsprechende Zusammensetzungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Allerdings unterscheiden sich die Phasengrenzen der Systeme. Bei entsprechenden Temperaturen werden bei Sauerstoffausschluß kleinere Löslichkeiten von $\text{LuO}_{1,5}$ in NpO_2 und auf der lutetiumreichen Seite größere von NpO_2 in $\text{LuO}_{1,5}$ (Tab. 14 und 17) festgestellt. Diese Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, daß die kubischen Mischkristalle im System NpO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ nach dem Subtraktions-Substitutionsprinzip gebaut sind und daß im Sauerstoffstrom Np^{4+} zu höheren Wertigkeiten oxydiert wird. Beim Vorliegen des Subtraktionstyps bleibt das Kationenpunktgitter erhalten, während im Anionenpunktgitter Sauerstoffleerstellen auftreten. Durch Erhöhung der Kationenladung aufgrund der Oxydation des Neptuniums erfolgt eine Kontraktion des Mischkristallgitters, die gleichzeitig eine erhöhte Löslichkeit von Lutetiumoxid in der Fluoritphase bewirkt.

Tabelle 16: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{NpO}_2\text{-LuO}_{1,5}$ zwischen 1250°C und 1700°C (Reaktionszeiten 1-24 Stunden, Sauerstoffausschluß)
(Mol% $\text{LuO}_{1,5}$; Temp. ($^\circ\text{C}$); Gitterkonstanten a bzw. a/2 (\AA); auftretende Phasen):

5	,	1400,	5.435	,	<u>F</u>	;	10,	1400,	5.424	,	<u>F</u>	;
15	,	1400,	5.407	,	<u>F</u>	;	20,	1400,	5.397	,	<u>F</u>	;
25	,	1400,	5.385	,	<u>F</u>	;	30,	1400,	5.368	,	<u>F</u>	;
35	,	1400,	5.360	,	<u>F</u>	;	40,	1400,	5.350	,	<u>F</u>	;
45	,	1400,	5.339	,	<u>F</u>	;	50,	1400,	5.329	,	<u>F</u>	;
55	,	1250,	5.315	,	<u>F</u>	;	55,	1400,	5.320	,	<u>F</u>	;
55	,	1550,	5.317	,	<u>F</u>	;	60,	1250,	5.314	,	<u>F</u> + C	;
60	,	1400,	5.312	,	<u>F</u> + C	;	60,	1550,	5.308	,	<u>F</u>	;
65	,	1250,	5.314	,	<u>F</u> + C	;	65,	1400,	5.312	,	<u>F</u> + C	;
65	,	1550,	5.309	,	<u>F</u> + C	;	65,	1700,	5.296	,	<u>F</u>	;
70	,	1250,	5.314	,	<u>F</u> + C	;	70,	1400,	5.312	,	<u>F</u> + C	;
70	,	1550,	5.309	,	<u>F</u> + C	;	70,	1700,	5.286	,	<u>F</u>	;
75	,	1250,	5.315	,	<u>F</u> + C	;	75,	1400,	5.313	,	<u>F</u> + C	;
75	,	1550,	5.309	,	<u>F</u> + C	;	75,	1700,	5.278	,	<u>F</u>	;
80	,	1250,	5.313	,	<u>F</u> + C	;	80,	1700,	5.271	,	<u>F</u> + C	;
85.7	,	1700,	5.271	,	<u>F</u> + C	;	90,	1700,	5.271	,	<u>F</u> + C	;
88	,	1250,	5.208 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	88,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
88	,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	90,	1250,	5.207 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
90	,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	90,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
90	,	1700,	5.200 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	92,	1250,	5.208 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
92	,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	92,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
94	,	1250,	5.209 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	94,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
94	,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	94,	1700,	5.201 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
96	,	1250,	5.208 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	96,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
96	,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	97,	1250,	5.207 ⁺	,	<u>C</u>	;
97	,	1400,	5.206 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	97,	1550,	5.205 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;
97	,	1700,	5.201 ⁺	,	<u>C</u> + <u>F</u>	;	98,	1250,	5.204 ⁺	,	<u>C</u>	;
98	,	1400,	5.204 ⁺	,	<u>C</u>	;	98,	1550,	5.204 ⁺	,	<u>C</u>	;
99	,	1250,	5.201 ⁺	,	<u>C</u>	;	99,	1400,	5.200 ⁺	,	<u>C</u>	;
99	,	1550,	5.200 ⁺	,	<u>C</u>	;	99,	1700,	5.200 ⁺	,	<u>C</u>	.

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

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Tabelle 17: Grenzzusammensetzungen der kubischen Phasen im System $\text{NpO}_2\text{-LuO}_{1,5}$

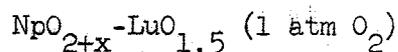
Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{LuO}_{1,5}$)	C-Typ (in Mol% NpO_2)
1250	57,5	3,3
1400	58,5	2,7
1550	60,0	2,5
1700	78,5	1,3

Abbildung 18 zeigt das Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_{2,00}\text{-LuO}_{1,5}$. Im Vergleich zum System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (Abb. 16) tritt im vorliegenden System erwartungsgemäß keine rhomboedrische Phase auf. Auf der NpO_2 -reichen Seite liegt eine feste Lösung vom Fluorittyp vor, deren Phasenbreite bei den entsprechenden Temperaturen bis zu 1550°C kleiner ist als die im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$. Bei Temperaturen oberhalb 1550°C nimmt die Fluoritphasenbreite merklich zu. Auf der an $\text{LuO}_{1,5}$ -reichen Seite wird mit steigender Temperatur eine größere Zunahme der Löslichkeit von NpO_2 in $\text{LuO}_{1,5}$ als im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei 1 atm O_2 beobachtet. Zwischen den beiden homogenen kubischen Phasen befindet sich ein Zweiphasengebiet, in dem eine gesättigte feste Lösung des NpO_2 neben einer solchen von $\text{LuO}_{1,5}$ existiert.

2.3.5. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Neptuniums im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$

Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei bestimmten Temperaturen im Sauerstoffstrom geglüht worden waren, wurden thermogravimetrisch im Wasserstoffstrom untersucht und die O/Me-Verhältnisse bestimmt. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Neptuniums wurde unter der Annahme ermittelt, daß das $\text{LuO}_{1,5}$ unter den gegebenen Reaktions- und Untersuchungsbedingungen weder oxydiert noch reduziert wird. In Tabelle 18 sind die erhaltenen mittleren Neptuniumwertigkeiten sowie die O/Me-Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 18: Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System



Mol% LuO _{1,5}	Herst. Temp. der Präparate (°C)	\bar{W} Np (durch H ₂ -Red.) ± 0,03	O/Me ± 0,02
15	1250	4,19	2,00
30	1250	4,43	2,00
50	1250	4,91	1,98
60	1250	5,24	1,95
85,7	1550	5,41	1,67
85,7	1250	5,64	1,69
85,7	1100	5,86	1,71
90	1250	5,68	1,64

Aus Tabelle 18 ist zu entnehmen, daß die mittlere Wertigkeit des Neptuniums mit steigendem LuO_{1,5}-Gehalt und bei konstanter Zusammensetzung der Probe mit abnehmender Temperatur zunimmt.

In Abbildung 19 sind die thermogravimetrisch bestimmten O/Me-Verhältnisse gegen die Zusammensetzung der Mischoxide aufgetragen. Bei der Darstellung der O/Me-Verhältnisse wurden die der Fluoritphase als durchgezogene Linie, die der anderen Phasenbereiche durch eine gestrichelte Linie angegeben. Man erkennt, daß im Bereich der Fluoritphase bis etwa 50 Mol% LuO_{1,5} das O/Me-Verhältnis gleich zwei ist. Das bedeutet, in diesem Bereich liegt ein ideal gebautes Fluoritgitter der allgemeinen Formel $(\text{Np}_{0,5+x}, \text{Lu}_{0,5-x})\text{O}_2$ ($x \geq 0$) vor. Die röntgenografischen Ergebnisse zeigten, daß sich die im Sauerstoff- und im Argonstrom ermittelten Gitterkonstanten im genannten Bereich nicht unterscheiden. Man kann also annehmen, daß durch dieses ideal gebaute Fluoritgitter eine Stabilisierung der betreffenden Mischkristalle eintritt. Bei Lutetiumgehalten von mehr als 60 Mol% nimmt das O/Me-Verhältnis fast linear bis zum Wert 1,5 für reines LuO_{1,5} ab. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums in der 1:6-Verbindung liegt mit 5,86 bei 1100°C etwas unterhalb des erwarteten Wertes von 6,00. Keller et al. (24) hatten im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ bei der analogen Verbindung nahezu exakt sechswertiges Neptunium gefunden.

Die Thermogramme in den Abbildungen 20 a und 20 b geben den Verlauf der Reduktion der bei 1100°C hergestellten 1:6-Verbindung und des bei 1250°C erhaltenen Präparates mit 30 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ wieder. Aus Abbildung 20 a geht hervor, daß die Reduktion von $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$ oberhalb 300°C beginnt und bei etwa 650°C beendet ist. Bei dem 30 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ enthaltenden Präparat setzt die Reduktion bei etwa 250°C ein und ist bei etwa 650°C abgeschlossen (Abb. 20 b).

2.4. Das System Plutoniumoxid-Lutetiumoxid

2.4.1. Phasengrenzen und Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ für $p = 1 \text{ atm O}_2$

Über die Phasenverhältnisse der Systeme Plutoniumoxid - Sesquioxide der Seltenen Erden ist bisher noch nicht viel bekannt. Haug und Weigel (61) berichteten, daß im System PuO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1100°C zwischen 15 und 42 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ eine Fluoritphase vorliegt. Von 0 bis 15 Mol% und mehr als 42 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ beobachteten diese Autoren ein Zweiphasengebiet bzw. eine "gittergestörte" Fluoritphase. Eingehende Untersuchungen wurden nur von Keller und Engerer (24) bzw. Keller und Leitner (33) an den Systemen Plutoniumoxid-Holmium(Thulium)-Oxid durchgeführt.

In Tabelle 19 sind die Gitterkonstanten der untersuchten Mischpräparate zusammengestellt. Abbildung 21 zeigt, daß im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1250°C eine feste Lösung mit Fluoritstruktur von 0-45 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ existiert. Bei $\text{LuO}_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 45 Mol% erreichen die Gitterkonstanten der 1250°C -Präparate einen konstanten Wert. Auch für alle anderen Temperaturen gehen die Gitterkonstanten nach und nach in konstante Werte über, wenn die jeweilige Sättigungsgrenze überschritten wird (Tab. 20). Mit steigender Temperatur nimmt die Breite der Fluoritphase zu.

Tabelle 19: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System

PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ zwischen 1250°C und 1700°C (Reaktionszeiten 1-22 Stunden, 1 atm O_2)

(Mol% $\text{LuO}_{1,5}$; Temp. (°C); Gitterkonstanten a bzw. a/2 (Å); auftretende Phasen):

0, 1400, 5.396 , <u>F</u>	;	5, 1400, 5.388 , <u>F</u>	;
10, 1400, 5.384 , <u>F</u>	;	15, 1400, 5.380 , <u>F</u>	;
20, 1400, 5.373 , <u>F</u>	;	25, 1400, 5.365 , <u>F</u>	;
30, 1400, 5.360 , <u>F</u>	;	35, 1400, 5.357 , <u>F</u>	;
40, 1400, 5.348 , <u>F</u>	;	45, 1400, 5.340 , <u>F</u>	;
50, 1250, 5.341 , <u>F</u> + C	;	50, 1400, 5.331 , <u>F</u>	;
50, 1550, 5.331 , <u>F</u>	;	55, 1250, 5.339 , <u>F</u> + C	;
55, 1400, 5.331 , <u>F</u> + C	;	60, 1250, 5.341 , <u>F</u> + C	;
60, 1400, 5.329 , <u>F</u> + C	;	60, 1550, 5.317 , <u>F</u>	;
60, 1700, 5.318 , <u>F</u>	;	65, 1250, 5.341 , <u>F</u> + C	;
65, 1400, 5.328 , <u>F</u> + C	;	65, 1550, 5.319 , <u>F</u> + C	;
65, 1700, 5.313 , <u>F</u>	;	70, 1250, 5.341 , <u>F</u> + C	;
70, 1400, 5.330 , <u>F</u> + C	;	70, 1550, 5.319 , <u>F</u> + C	;
70, 1700, 5.313 , <u>F</u> + C	;	75, 1250, 5.340 , <u>F</u> + C	;
75, 1400, 5.331 , <u>F</u> + C	;	75, 1550, 5.320 , <u>F</u> + C	;
75, 1700, 5.312 , <u>F</u> + C	;	80, 1250, 5.340 , <u>F</u> + C	;
80, 1400, 5.330 , <u>F</u> + C	;	80, 1550, 5.319 , <u>F</u> + C	;
80, 1700, 5.312 , <u>F</u> + C	;	85, 1250, 5.218 ⁺ , <u>C</u> + F	;
85, 1400, 5.215 ⁺ , <u>C</u> + F	;	85, 1550, 5.214 ⁺ , <u>C</u> + F	;
85, 1700, 5.216 ⁺ , <u>C</u> + F	;	88, 1250, 5.218 ⁺ , <u>C</u> + F	;
88, 1400, 5.215 ⁺ , <u>C</u> + F	;	88, 1550, 5.214 ⁺ , <u>C</u> + F	;
88, 1700, 5.216 ⁺ , <u>C</u> + F	;	90, 1250, 5.218 ⁺ , <u>C</u> + F	;
90, 1400, 5.215 ⁺ , <u>C</u> + F	;	90, 1550, 5.214 ⁺ , <u>C</u> + F	;
90, 1700, 5.216 ⁺ , <u>C</u> + F	;	93, 1250, 5.216 ⁺ , <u>C</u>	;
93, 1400, 5.214 ⁺ , <u>C</u>	;	93, 1550, 5.214 ⁺ , <u>C</u>	;
93, 1700, 5.215 ⁺ , <u>C</u>	;	95, 1250, 5.209 ⁺ , <u>C</u>	;
95, 1400, 5.208 ⁺ , <u>C</u>	;	95, 1550, 5.210 ⁺ , <u>C</u>	;
95, 1700, 5.210 ⁺ , <u>C</u>	;	98, 1250, 5.200 ⁺ , <u>C</u>	;
98, 1400, 5.200 ⁺ , <u>C</u>	;	98, 1550, 5.200 ⁺ , <u>C</u>	;
98, 1700, 5.200 ⁺ , <u>C</u>	.		

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

(die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

Tabelle 20: Grenzzusammensetzungen im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% $\text{LuO}_{1,5}$)	C-Typ (in Mol% PuO_{2+x})
1250	45,0	9,0
1400	53,0	8,0
1550	61,0	7,5
1700	67,0	8,4

2.4.2. Das Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

Aus den in Tabelle 20 zusammengestellten Werten für die Grenzzusammensetzungen zwischen 1250°C und 1700°C läßt sich ein Phasendiagramm aufstellen. Abbildung 22 zeigt, daß die Breite der Fluoritphase mit steigender Temperatur erheblich zunimmt. Auf der lutetiumreichen Seite nimmt zwischen 1250°C und 1550°C die Löslichkeit von PuO_{2+x} in $\text{LuO}_{1,5}$ mit steigender Temperatur ab, während oberhalb 1550°C die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur wieder größer wird. Zwischen den beiden homogenen kubischen Phasen erstreckt sich eine ausgedehnte Mischungslücke, in der eine gesättigte feste Lösung von PuO_{2+x} neben einer solchen von $\text{LuO}_{1,5}$ vorliegt. Die Versuche, wie im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ die Existenz einer rhomboedrischen 1:6-Verbindung nachzuweisen, blieben erfolglos. Aufgrund von Beobachtungen im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-HoO}_{1,5}$ läßt sich allerdings eine rhomboedrische Phase um 60 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ bei tiefen Temperaturen nicht mehr vollständig ausschließen. Die thermogravimetrisch bestimmte Wertigkeit des Plutoniums im entsprechenden Konzentrationsbereich ergab, daß auch keine ausreichende Oxydation des Plutoniums zu Wertigkeitsstufen um sechs erfolgt.

2.4.3. Temperaturabhängigkeit der Grenzzusammensetzungen und Phasendiagramm des Systems $\text{PuO}_2\text{-LuO}_{1,5}$

Die Untersuchung der Phasenverhältnisse des Systems $\text{PuO}_2\text{-LuO}_{1,5}$ bei Sauerstoffausschluß unter Schutzgas (1 atm Argon) zeigt, daß die Gitter-

konstanten, ausgehend von der plutoniumreichen Seite, mit zunehmendem $\text{LuO}_{1,5}$ -Gehalt linear bis zu den jeweiligen Grenzzusammensetzungen der gegebenen Temperatur abnehmen (Tab. 21, Abb. 23). Vergleicht man die erhaltenen Gitterkonstanten mit denen des Systems PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ für Präparate gleicher Zusammensetzung, so erkennt man deutlich, daß die Gitterkonstanten dieser Präparate im Gebiet der Fluoritphase größer sind als diejenigen, die unter gleichen Bedingungen im Sauerstoffstrom erhalten wurden. Dagegen sind im Bereich der festen Lösung vom C-Typ die Gitterkonstanten der entsprechenden Zusammensetzungen kleiner als die im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$.

Tabelle 21: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System PuO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ zwischen 1250°C und 1550°C (Reaktionszeiten 1-21 Stunden, Sauerstoffausschluß) (Mol% $\text{LuO}_{1,5}$; Temp. ($^\circ\text{C}$); Gitterkonstanten a bzw. a/2 (\AA); auftretende Phasen):

5	,	1400,	5.392	,	<u>F</u>		;	10	,	1400,	5.388	,	<u>F</u>		;
15	,	1400,	5.384	,	<u>F</u>		;	20	,	1400,	5.377	,	<u>F</u>		;
25	,	1400,	5.372	,	<u>F</u>		;	30	,	1400,	5.366	,	<u>F</u>		;
35	,	1400,	5.361	,	<u>F</u>		;	40	,	1250,	5.353	,	<u>F</u>		;
40	,	1400,	5.352	,	<u>F</u>		;	45	,	1250,	5.355	,	<u>F</u> + C		;
45	,	1400,	5.345	,	<u>F</u>		;	50	,	1250,	5.353	,	<u>F</u> + C		;
50	,	1400,	5.345	,	<u>F</u> + C		;	55	,	1250,	5.354	,	<u>F</u> + C		;
55	,	1400,	5.345	,	<u>F</u> + C		;	55	,	1550,	5.334	,	<u>F</u>		;
60	,	1250,	5.354	,	<u>F</u> + C		;	60	,	1400,	5.344	,	<u>F</u> + C		;
60	,	1550,	5.299	,	<u>F</u> + C		;	65	,	1250,	5.354	,	<u>F</u> + C		;
65	,	1400,	5.344	,	<u>F</u> + C		;	65	,	1550,	5.330	,	<u>F</u> + C		;
70	,	1250,	5.353	,	<u>F</u> + C		;	70	,	1400,	5.345	,	<u>F</u> + C		;
70	,	1550,	5.330	,	<u>F</u> + C		;	75	,	1400,	5.345	,	<u>F</u> + C		;
75	,	1550,	5.331	,	<u>F</u> + C		;	80	,	1400,	5.344	,	<u>F</u> + C		;
80	,	1550,	5.331	,	<u>F</u> + C		;	75	,	1250,	5.255 ⁺	,	<u>C</u> + F		;
80	,	1250,	5.254 ⁺	,	<u>C</u>		;	80	,	1400,	5.232 ⁺	,	<u>C</u> + F		;
80	,	1550,	5.227 ⁺	,	<u>C</u> + F		;	85.7	,	1250,	5.237 ⁺	,	<u>C</u>		;
85.7	,	1400,	5.231 ⁺	,	<u>C</u> + F		;	85.7	,	1550,	5.228 ⁺	,	<u>C</u> + F		;
88	,	1250,	5.232 ⁺	,	<u>C</u>		;	88	,	1400,	5.230 ⁺	,	<u>C</u>		;
88	,	1550,	5.228 ⁺	,	<u>C</u> + F		;	90	,	1250,	5.225 ⁺	,	<u>C</u>		;
90	,	1400,	5.225 ⁺	,	<u>C</u>		;	90	,	1550,	5.225 ⁺	,	<u>C</u>		;

93 , 1400, 5.218⁺, C ; 93 , 1550, 5.218⁺, C ;
 95 , 1250, 5.212⁺, C ; 95 , 1400, 5.212⁺, C ;
 95 , 1550, 5.213⁺, C ; 98 , 1250, 5.203⁺, C ;
 98 , 1400, 5.203⁺, C ; 98 , 1550, 5.203⁺, C .

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

Tabelle 22: Grenzzusammensetzungen im System PuO₂-LuO_{1,5}

Temp. (°C)	Grenzzusammensetzungen	
	Fluorittyp (in Mol% LuO _{1,5})	C-Typ (in Mol% PuO ₂)
1250	40,0	20,0
1400	47,0	12,0
1550	60,0	11,0

Nach Chikalla et al. (62) beginnt PuO₂ schon beim Erhitzen auf 1100°C - 1200°C in inerter oder reduzierender Atmosphäre Sauerstoff abzugeben. Extrapoliert man die Gerade, die die Gitterkonstanten der Fluoritphase verbindet, auf 100 Mol% Plutoniumoxid, so erhält man eine Gitterkonstante von 5,400 ± 0,003 Å (Abb. 23).

Dieser Wert stimmt nahezu mit dem von Gardner et al. (63,64) angegebenen Wert von 5,405 ± 0,002 Å für PuO_{1,98} überein. Da sich die Sauerstoffabgabe des PuO₂ in einer Vergrößerung der Gitterkonstanten äußert (62), dürften die größeren Werte der Fluoritgitterkonstanten im System Plutoniumoxid-Lutetiumoxid in Argonatmosphäre auf Sauerstoffabgabe zurückzuführen sein. Man muß also annehmen, daß unter Sauerstoffausschluß Plutoniumoxid in den Mischoxidpräparaten als PuO_{1,98} oder bei hohen Temperaturen sogar als PuO_{<1,98} vorliegt. Gleichzeitig ist auch die Fluoritphasenbreite des Systems unter Sauerstoffausschluß kleiner als in Sauerstoffatmosphäre. Auf der lutetiumreichen Seite, dem Bereich der C-Typ-Phase, ist dagegen die Löslichkeit von Plutoniumoxid in LuO_{1,5} bei jeweils gleichen Temperaturen in Argonatmosphäre größer als in Sauerstoffatmosphäre (Abb. 22 und 24). Es ist möglich, daß beim Einbau von PuO_{1,98} in das Lutetiumgitter eine weitere Sauerstoffabgabe er-

folgt und sich $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ bildet, das ein kubisch raumzentriertes Gitter besitzt (62) und so infolge der großen Ähnlichkeit beider Gitter eine erhöhte Löslichkeit von Plutoniumoxid in $\text{LuO}_{1,5}$ auftritt. Nähere Untersuchungen dazu sind das Ziel weiterer Arbeiten.

2.4.4. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Plutoniums im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$

Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Plutoniums wurde auf der Thermowaage durch Reduktion der zuvor hergestellten Mischoxidpräparate mit Wasserstoff bei möglichst tiefen Temperaturen bestimmt. Die erhaltenen mittleren Wertigkeiten des Plutoniums sowie die O/Me-Verhältnisse sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Plutoniums im System $\text{PuO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei 1250°C (1 atm O_2)

Mol% $\text{LuO}_{1,5}$	Herst. Temp. der Präparate ($^\circ\text{C}$)	\bar{W} Pu (durch H_2 -Red.) $\pm 0,03$	O/Me $\pm 0,02$
30	1250	4,18	1,91
40	1250	4,23	1,87
50	1250	4,24	1,81
60	1250	4,25	1,76
80	1250	4,32	1,63
85,7	1250	4,24	1,58
90	1250	4,64	1,58

Aus Tabelle 23 ist ersichtlich, daß das Plutonium bei allen untersuchten Zusammensetzungen zu Wertigkeiten > 4 oxydiert ist. Die gefundenen Wertigkeiten des Plutoniums liegen erwartungsgemäß deutlich unter denen des Urans bzw. Neptuniums in den Systemen UO_{2+x} bzw. $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$. Trägt man die erhaltenen O/Me-Verhältnisse gegen die Zusammensetzungen auf (Abb. 25), so ergibt sich eine leicht gekrümmte Kurve, die, falls man auf 100 Mol% Plutoniumoxid extrapoliert, ein O/Me-Verhältnis um 2 ergibt. Dies bedeutet, daß schon eine geringe Zugabe von Lutetiumoxid eine Abweichung vom ideal besetzten Fluoritgitter zur Folge hat. Die

geringe Erhöhung der Wertigkeit des Plutoniums mit zunehmendem Lutetiumanteil kann nur einen kleinen Teil der entstandenen Anionenlücken durch Aufnahme von Sauerstoff kompensieren. Auf der lutetiumreichen Seite nehmen die O/Me-Verhältnisse nahezu linear auf den Wert des reinen Lutetiumoxids (O/Me = 1,5) ab.

Die Abbildung 26 zeigt den Verlauf der H_2 -Reduktion des bei $1250^\circ C$ hergestellten Präparates mit 40 Mol% $LuO_{1,5}$. Man erkennt, daß bereits oberhalb $200^\circ C$ Sauerstoff abgegeben wird und daß die Reduktion bei etwa $550^\circ C$ vollständig ist.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Darstellung der Präparate erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide aus äquimolaren Lösungen unter ständigem Rühren in der Hitze mit karbonatfreiem Ammoniak. Dabei wurde beim Uran für jede Zusammensetzung jeweils eine Gesamtmenge von 200 bis 300 mg, bei Neptunium und Plutonium zwischen 10 und 100 mg hergestellt. Die Mischungen wurden an der Luft vorgeglüht, feinst pulverisiert und im Platintiegel bzw. - beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre - im Iridiumtiegel in einem wassergekühlten Silitrohröfen eigener Bauart bei den entsprechenden Temperaturen geglüht (Schwankungsbreite ca. $\pm 20^{\circ}\text{C}$). Die Proben wurden alle abgeschreckt, indem die Platin- bzw. Iridiumtiegel schnell aus der heißen Reaktionszone in den kalten Teil des Rohres gezogen wurden. Anschließend wurden sie röntgenografisch untersucht.

Die Arbeiten mit Neptunium und Plutonium mußten in "Glove-Boxen" durchgeführt werden, um radioaktive Kontaminationen des Arbeitsplatzes und physiologische Schäden durch Inkorporation von Radionukliden zu vermeiden. Eine derartige Glove-Box, in der z.B. die radioaktiven Substanzen gewogen wurden, zeigt Abbildung 27.

3.2. Darstellung der Ausgangslösungen

Lutetiumoxid und Erbiumoxid wurden in konzentrierter HClO_4 und Uranoxid (U_3O_8) in konzentrierter HNO_3 gelöst. Beim Neptunium wurde durch Auflösen von NpO_2 in konzentrierter HClO_4 eine Np(VI) -Lösung erhalten, die in dieser Form beständig ist. Um eine quantitative Fällung des Neptuniums als Np(IV) -Hydroxid zu erhalten, mußte jede Probe unmittelbar vor dem Ausfällen der Mischhydroxide mit Wasserstoff/Platinmohr reduziert werden. Nach 2 Stunden erschien die blaue Farbe des Np(III) . Danach wurde 5 Minuten Luft durch die Lösung geleitet, so daß Oxydation zum grünen Np(IV) erfolgte. Durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums konnte festgestellt werden, daß zu diesem Zeitpunkt nur Np(IV) in der Lösung vorhanden war. Aus dieser Lösung wurden sofort die Mischhydroxide ausgefällt.

Das zur Verfügung gestellte Plutoniumoxalat wurde zum Dioxid verglüht, das schwerlösliche PuO_2 mit KHSO_4 aufgeschlossen und nach Lösen der Schmelze Pu(IV) -Hydroxid ausgefällt und in verdünnter 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 kurzem Erhitzen der Mischhydroxidniederschläge an Luft zu Wertigkeiten >3 oxydiert.

3.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die röntgenografischen Untersuchungen lieferten die wichtigsten Ergebnisse zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in diesen quasibinären Oxidsystemen. Die Präparate wurden für die Aufnahmen in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer-Röntgenogramme wurden mit Ni-gelilterter Cu-K_α -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (65) aufgenommen. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten - Fehlergrenzen $\pm 0,001 \text{ \AA}$ bis $\pm 0,003 \text{ \AA}$ - wurden die Extrapolationsmethoden von Nelson-Riley (66) bzw. Taylor-Floyd (67) herangezogen. Goniometeraufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Untersuchung 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 $\pm 0,010 \text{ \AA}$. Aus den Fehlerbreiten der Gitterkonstanten ist abzuleiten, daß die Genauigkeit der Angabe der Phasenbreiten bei kubischen Phasen $\pm 0,5 - 1 \%$, bei nichtkubischen Phasen $\pm 1 - 2 \%$ (jeweils absolut) beträgt. Auf den Röntgendiagrammen ist in einem Zweiphasengebiet die 2. Phase erst dann zu erkennen, wenn ihr relativer Anteil etwa 5 - 10 Mol% beträgt. Dies hat aber auf die Bestimmung der Phasenbreite keinen Einfluß, da letztere über Änderungen der Gitterkonstanten bestimmt wird.

3.4. Chemische Analysen

Alle Ausgangslösungen, die zur Herstellung der Mischoxidpräparate dienten, wurden vorher genau analysiert. Außerdem wurden von jedem System die Zusammensetzungen einiger geglühter Mischoxide überprüft.

Lutetium und Erbium wurden komplexometrisch, Uran cerimetrisch und colorimetrisch, Neptunium sowohl γ -spektroskopisch über die 0,31 MeV- γ -Strahlung des Pa-233 als auch colorimetrisch und coulometrisch und PuO_2 coulometrisch bestimmt. Die Analysen wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie durchgeführt. Die Analyseergebnisse der Mischoxidpräparate lagen alle innerhalb einer Fehlergrenze von maximal $\pm 3\%$.

3.5. Thermogravimetrische Analysen

Mit der Mettler-Thermowaage Nr. 10 wurden verschiedene Mischoxidpräparate der Systeme NpO_{2+x} bzw. PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ im Wasserstoffstrom untersucht. Aus den erhaltenen Stufen der Thermogramme konnten der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben und damit die mittleren Wertigkeiten der Actiniden bestimmt werden.

3.6. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-Infrarotspektrophotometer im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 250 cm^{-1} . Hierzu wurden ungefähr 1 mg der entsprechenden Substanz homogen mit KBr vermischt und anschließend ein Preßling hergestellt, der zur Aufnahme des Spektrums diente.

3.7. Ausgangssubstanzen

Lu_2O_3 , Er_2O_3 und U_3O_8 besaßen den größten im Handel erhältlichen Reinheitsgrad von 99,9 %.

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 Americium), so daß das verwendete $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{aq}$ eine Reinheit von $> 99,5\%$ aufwies.

Von den Gasen wurden reinster im Handel erhältlichlicher Wasserstoff und Sauerstoff sowie reinstes Argon verwendet.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Systeme $\text{LuO}_{1,5} - \text{UO}_2(\text{UO}_{2+x}, \text{NpO}_2, \text{NpO}_{2+x}, \text{PuO}_2, \text{PuO}_{2+x})$ und $\text{ErO}_{1,5} - \text{UO}_{2+x}$ wurden im Temperaturbereich $1250-1700^\circ\text{C}$ und 1 atm O_2 bzw. unter Sauerstoffausschluß untersucht und die Breiten der im einzelnen gebildeten Oxidphasen in Abhängigkeit der einzelnen Parameter bestimmt:

1. Im System $\text{UO}_{2,00} - \text{LuO}_{1,5}$ reicht die homogene kubische Fluoritphase bei den Temperaturen 1250°C , 1400°C bzw. 1550°C vom reinen UO_2 bis zu 47,0, 51,0 bzw. 55,0 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$. Der Bereich der homogenen kubischen Phase vom C-Typ erstreckt sich bei den genannten Temperaturen vom reinen $\text{LuO}_{1,5}$ bis zu 9,5, 6,5 bzw. 4,0 Mol% UO_2 .
2. Im System $(\text{U}_x, \text{Lu}_{1-x})\text{O}_{2,00}$ erstreckt sich bei 1250°C eine homogene kubische Phase mit Fluoritstruktur von 0 bis 52,5 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$.
3. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Oxidphasen wurde im System $\text{UO}_{2+x} - \text{MeO}_{1,5}$ (Me = Lu, Er) bei 1 atm O_2 eingehend untersucht. Hier existieren vier Einphasengebiete (U_3O_8 , Fluoritphase, rhomboedrische Phase, C-Typ-Phase) und drei Zweiphasengebiete. Eine Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in U_3O_8 , d.h. eine U_3O_8 -Phase, wurde nicht beobachtet. Im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ erstreckt sich eine Fluoritphase von 48,0, 45,0, 43,0 bzw. 41,0 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1100°C , 1250°C , 1400°C bzw. 1550°C bis maximal 65,5 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ (für alle Temperaturen), während sie im System $\text{UO}_{2+x} - \text{ErO}_{1,5}$ bei den gleichen Temperaturen von 49,0, 45,0, 41,0 bzw. 21,5 bis maximal 62,5 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ reicht. Die Löslichkeit von UO_{2+x} in $\text{MeO}_{1,5}$ wurde im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ zu 1,0, 0,7 bzw. 0,5 Mol% und im System $\text{UO}_{2+x} - \text{ErO}_{1,5}$ zu 1,0, 0,6 bzw. 0,4 Mol% UO_{2+x} bei 1250°C , 1400°C bzw. 1550°C bestimmt. Eine homogene rhomboedrische Phase konnte im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ von 73 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ und im System $\text{UO}_{2+x} - \text{ErO}_{1,5}$ von 70,4 Mol% $\text{ErO}_{1,5}$ jeweils bis zur 1:6-Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ (85,7 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bzw. $\text{ErO}_{1,5}$) beobachtet werden. Von den verschiedenen Phasenbereichen des Systems $\text{UO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ wurden IR-Spektren einzelner Mischoxidpräparate aufgenommen. Im gleichen System wurden die mittleren Wertigkeiten des Urans und die O/Me-Verhältnisse bestimmt.
4. In der Familie der rhomboedrischen 1:6-Verbindungen des Typs $\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$ (Me = SE, Y) besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen

den Molvolumina dieser Verbindungen ($\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$) und den Ionenradien der entsprechenden dreiwertigen Metalle.

5. Die Phasenverhältnisse der Systeme NpO_2 - bzw. NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ zeigen, daß die Fluoritphasenbreite des Systems bei den entsprechenden Temperaturen unter Sauerstoffausschluß kleiner als in Sauerstoff (1 atm O_2) ist. Die kubischen Gitterkonstanten beider Systeme weisen jedoch keinen wesentlichen Unterschied auf. Die Fluoritphasenbereiche erstrecken sich im System NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ von 0 bis 62,5, 65,0, 66,0 bzw. 69,0 und im System NpO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ von 0 bis 57,5, 58,5, 60,0 bzw. 78,5 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bei den Temperaturen 1250°C, 1400°C, 1550°C bzw. 1700°C. Im System NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ lösen sich in $\text{LuO}_{1,5}$ bis zu 2,0, 1,7 bzw. 1,5 und im System NpO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ bis zu 3,3, 2,7 bzw. 2,5 Mol% Neptuniumoxid bei 1250°C, 1400°C bzw. 1550°C. Im System NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ tritt eine rhomboedrische 1:6-Verbindung ($\text{NpO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$) auf, die keine nachweisbare Phasenbreite besitzt. Durch thermogravimetrische Sauerstoffbestimmung wurde ein O/Me-Verhältnis von 2 für alle Mischoxidpräparate des Systems NpO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1 atm O_2 bis zu etwa 50 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ festgestellt. Das Neptunium ist in allen untersuchten Mischpräparaten zu Wertigkeiten > 4 oxydiert.

6. Die Fluoritphasenbreite des Systems PuO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ unter Sauerstoffausschluß ist - wie im System Neptuniumoxid-Lutetiumoxid - kleiner als die des Systems PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ bei entsprechenden Temperaturen. Die Fluoritgitterkonstanten sind jedoch bei Präparaten analoger Zusammensetzung unter nichtoxydierenden Bedingungen größer als in Sauerstoffatmosphäre, was eine Sauerstoffabgabe des PuO_2 andeutet. Die homogene kubische Phase mit Fluoritstruktur erstreckt sich im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ von 0 bis 45,0, 53,0, 61,0 bzw. 67,0 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1250°C, 1400°C, 1550°C bzw. 1700°C und im System PuO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ von 0 bis 40,0, 47,0 bzw. 60,0 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ bei 1250°C, 1400°C bzw. 1550°C. Die Löslichkeiten von Plutoniumoxid in $\text{LuO}_{1,5}$ reichen im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ bis 9,0, 8,0, 7,5 bzw. 8,4 Mol% PuO_{2+x} und im System PuO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ bis 20,0, 12,0 bzw. 11,0 Mol% PuO_2 bei den oben genannten Temperaturen. In den PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ -Mischkristallen ist das Plutonium - im Vergleich zu Uran und Neptunium allerdings geringer - zu Wertigkeiten > 4 aufoxydiert.

7. Mit Ausnahme des Systems $(U_x, Lu_{1-x})O_{2,00}$, das nur bei einer Temperatur untersucht werden konnte, wurden von allen genannten Systemen die dazugehörigen Phasendiagramme aufgestellt und diskutiert.

5. LITERATUR

1. E. Zintl, V. Croatto Z.anorg.allg.Chem. 242, 79 (1939)
2. E. Zintl, A. Udgard Z.anorg.allg.Chem. 240, 150 (1939)
3. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 276, 209 (1954)
4. R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger J.Phys.Chem. 62, 1466 (1958)
5. R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger J.Am.Chem.Soc. 80, 2023 (1958)
6. L.E.J. Roberts, L.E. Russell, A.G. Adwick, A.J. Walter, M.H. Rand Proceedings of 2nd Geneva Conf. 28, 215 (1958)
7. H.H. Möbius Z.f.Chem. 4, 81 (1964)
8. A. Dietzel, H. Tober Ber.dtsch.Keram.Ges. 30, 47 (1953)
9. W. Trzebiatowski, R. Horyń Bull.Acad.Pol.Sci. 13, 303 (1965)
10. F. Hund Z.Elektrochem. 55, 363 (1951)
11. P. Duwez, F.H. Brown, Jr., F. Odell J.Electrochem.Soc. 98, 356 (1951)
12. F.H. Brown, Jr., P. Duwez J.Am.Ceram.Soc. 38, 95 (1955)
13. R. Collongues, M. Perez Y Jorba, J. Lefèvre Bull.Soc.Chim.France 70 (1961)
14. R. Collongues, J. Lefèvre, M. Perez Y Jorba, F. Queyroux Bull.Soc.Chim.France 149 (1962)
15. C. Keller Bericht KFK-225 (1964)
16. N.N. Padurow, C. Schusterius Ber.dtsch.Keram.Ges. 30, 251 (1953)
17. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth Geochemische Verteilungsgesetzt IV, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I, Mat.Naturv.Kl.Nr. 5 (1925)
18. R.S. Roth, S.J. Schneider J.Res.Nat.Bur.Stand. 64A, 309 (1960)
19. G. Brauer, B. Pfeiffer Z.anorg.allg.Chem. 341, 237 (1965)
20. F. Hund Z.anorg.allg.Chem. 263, 102 (1950)
21. F. Hund Z.anorg.allg.Chem. 265, 62 (1951)
22. F. Hund, W. Dürrwächter Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
23. F. Hund, U. Peetz Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
24. C. Keller, H. Engerer Diss., H. Engerer, TH Karlsruhe (1967); Bericht KFK-597 (1967)
25. D.C. Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 258 (1962)
26. E.A. Aitken J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
27. W.H. Zachariasen Chapter 18 of "The Actinide Elements" Natl.Nucl.Energy Ser.Div. IV, 14 A (1954)
28. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)

29. J.S. Anderson, I.F. Ferguson, L.E.J. Roberts J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 340 (1955)
30. I.F. Ferguson, P.G.T. Fogg J.Chem.Soc. 3679 (1957)
31. R.J. Beals, J.H. Handwerk J.Am.Ceram.Soc. 48, 271 (1965)
32. R.E. Rundle, N.C. Baenzinger, A.S. Wilson, R.A. McDonald J.Am.Chem.Soc. 70, 99 (1948)
33. C. Keller, L. Leitner Diss., L. Leitner, TH Karlsruhe (1967); Bericht KFK-521 (1967)
34. W.B. Wilson, C.A. Alexander, A.F. Gerds J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 242 (1961)
35. D.C. Hill, J.H. Handwerk, R.J. Beals Report ANL-6711 (1963)
36. S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Filmore, R.S. Roth NBS-Circular 568 (1956)
37. H.R. Hoekstra, S. Siegel, L.S. Fuchs, J.J. Katz J.Phys.Chem. 59, 136 (1955)
38. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 355 (1963)
39. F. Weigel, H. Haug Diss., H. Haug, Univ. München (1963)
40. L. Eyring, B. Holmberg in R.F. Gould (Ed.), Advances in Chemistry Series "Nonstoichiometric Compounds" S. 46, American Chemical Society, Washington, D.C., 1963
41. F. Grønvoold J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1955)
42. G.A. Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
43. E.J. Felton, E.A. Aitken J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 35 (1962)
44. E.A. Aitken, S.F. Bartram, E.F. Juenke Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
45. S.F. Bartram Inorg.Chem. 5, 749 (1964)
46. S.F. Bartram, E.F. Juenke, E.A. Aitken J.Am.Ceram.Soc. 47, 171 (1964)
47. H.J. Borchardt Inorg.Chem. 2, 170 (1963)
48. H.J. Borchardt J.Chem.Phys. 39, 504 (1963)
49. L.L.Y. Chang, B. Phillips Inorg.Chem. 3, 1972 (1964)
50. G.G. Koshev, L.M. Kovba Izv.Akad.Nauk SSSR, Neor.Mat. 2, 1254 (1966)
51. W.B. Wilson Report BMI-1318 (1959)
52. D.C. Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 143 (1962)
53. T. Masamichi, M. Terada, T. Shimanoughi J.Chem.Phys. 36, 1301 (1962)
54. A.F. Anderson Acta Cryst. 11, 612 (1958)
55. W.L. Baun, N.T. McDevitt J.Am.Ceram.Soc. 46, 294 (1964)
56. K. Nakamoto "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley, New York (1963)

57. L.H. Ahrens Geochim.Cosmochim.Acta (London) 2, 155 (1952)
58. C. Keller, M. Debbabi private Mitteilung (1967)
59. H. Haug, F. Weigel, W. Oertel J.Nucl.Mat. 17, 73 (1965)
60. N.H. Brett, A.C. Fox J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1191 (1966)
61. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 360 (1963)
62. T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, R.E. Skavdahl J.Nucl.Mat. 12, 131 (1964)
63. E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 541 (1965)
64. E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street Report AERE-R-4602 (1964)
65. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode" Springer Verlag, Berlin 1940
66. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
67. A. Taylor, R.W. Floyd Acta Cryst. 3, 285 (1950)

6. ABBILDUNGEN

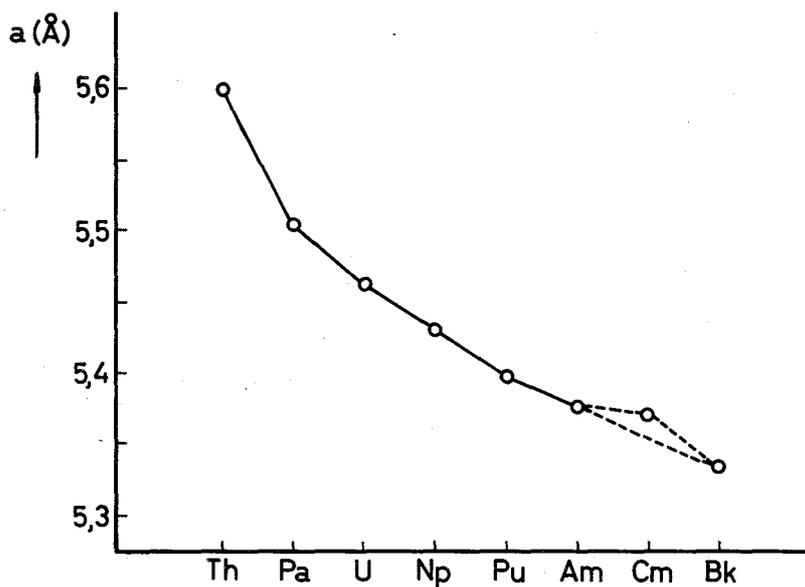


Abbildung 1: Fluoritgitterkonstanten der Actinidendioxide in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

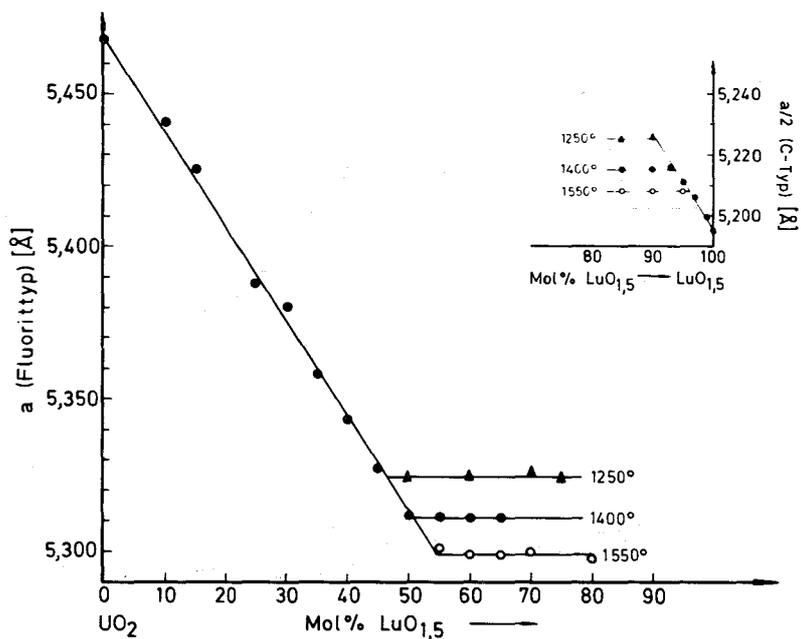


Abbildung 2: Verlauf der Gitterkonstanten im System $UO_{2,00}-LuO_{1,5}$

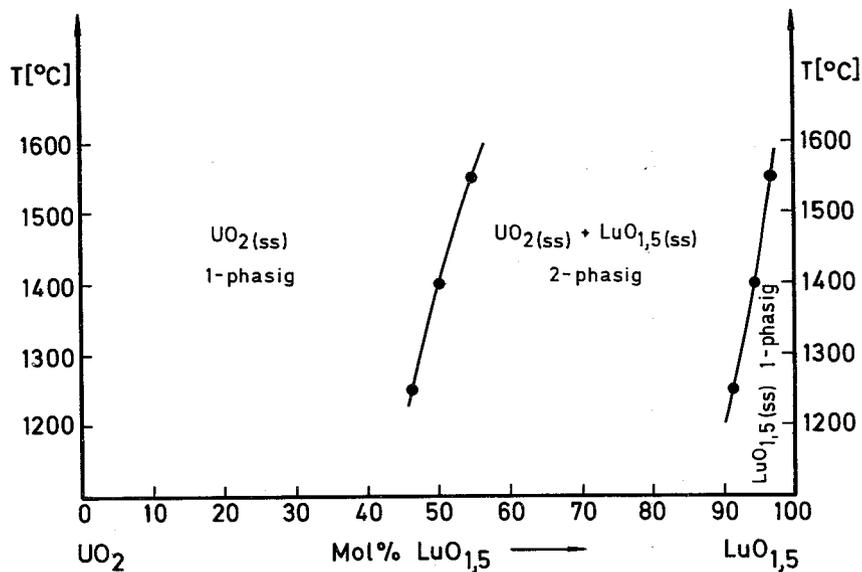


Abbildung 3: Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2,00}\text{-LuO}_{1,5}$

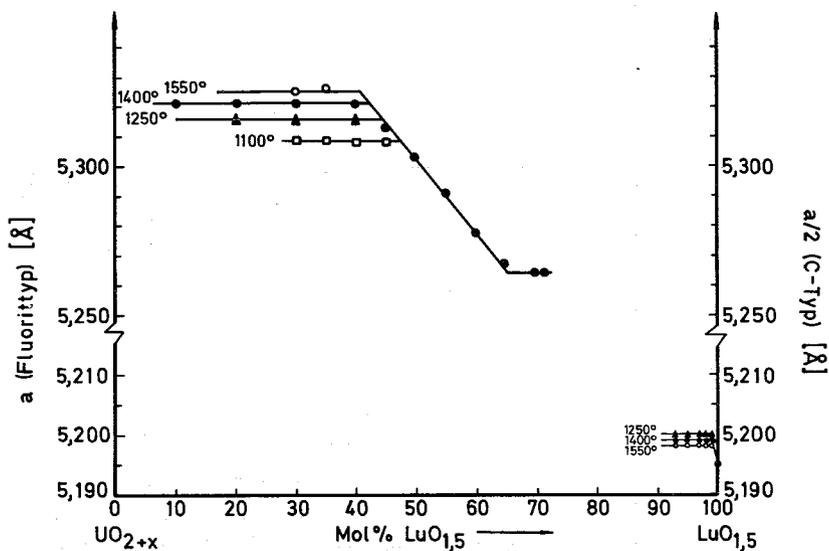


Abbildung 4: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

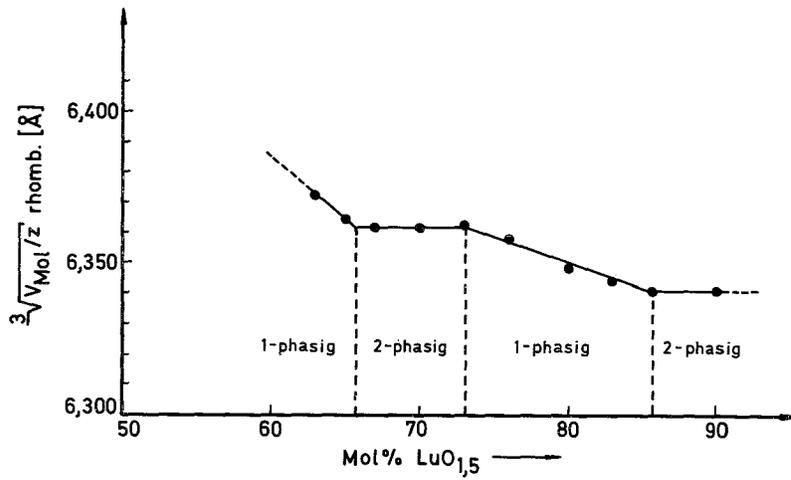


Abbildung 5: Der Existenzbereich der rhomboedrischen Phase im System $\text{UO}_{2+x}-\text{LuO}_{1,5}$ bei 1550°C (1 atm O_2)

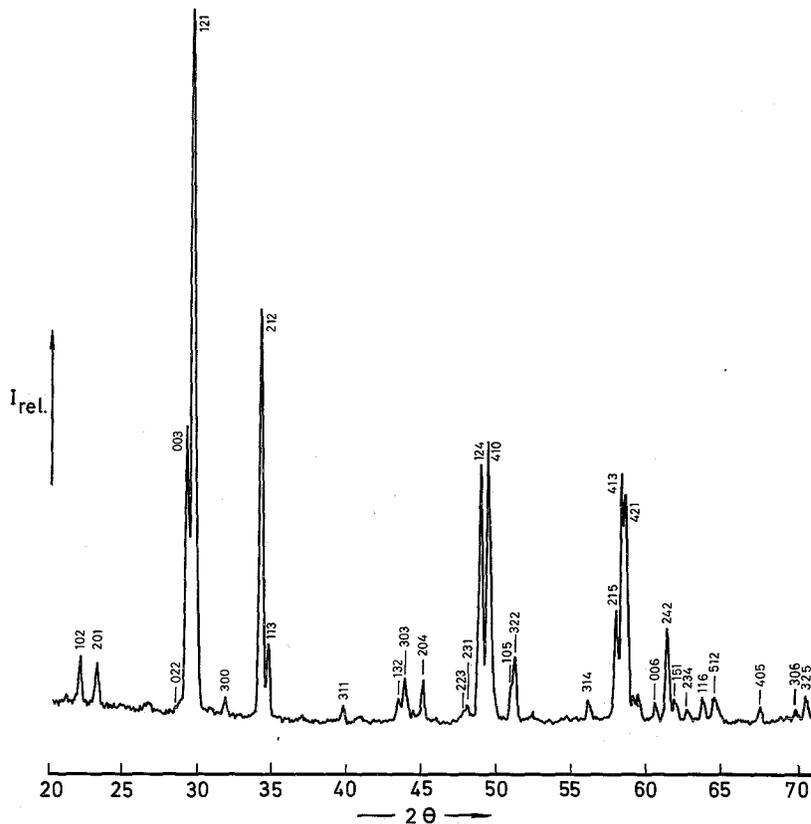


Abbildung 6a: Goniometeraufnahme von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$ (14,3 Mol% UO_{2+x} , 85,7 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$)

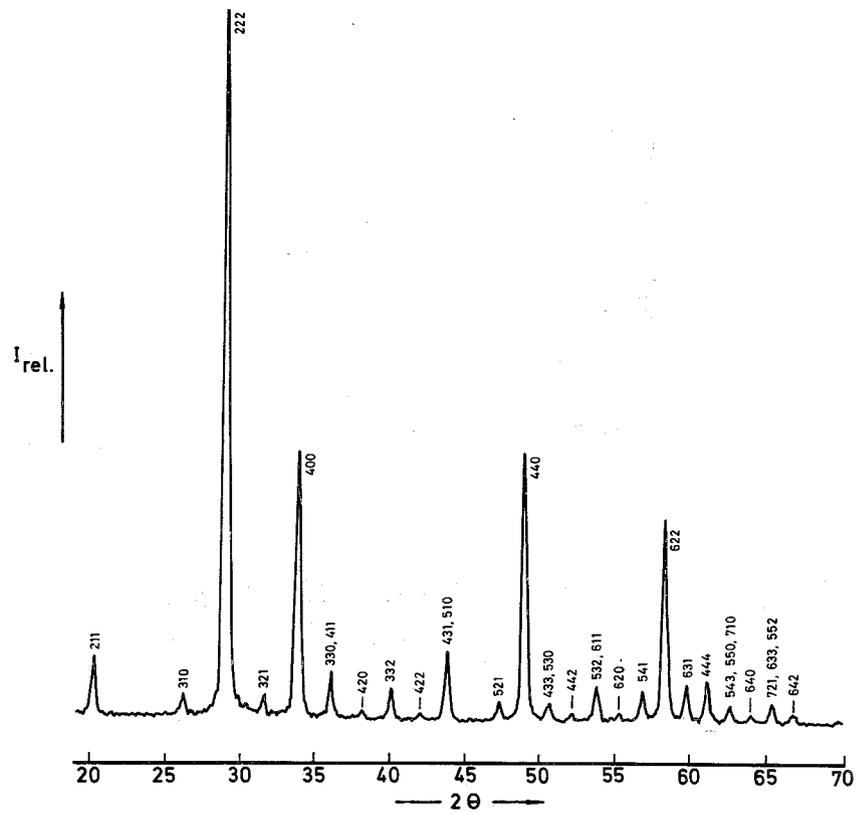


Abbildung 6b: Goniometeraufnahme des reinen Lu_2O_3

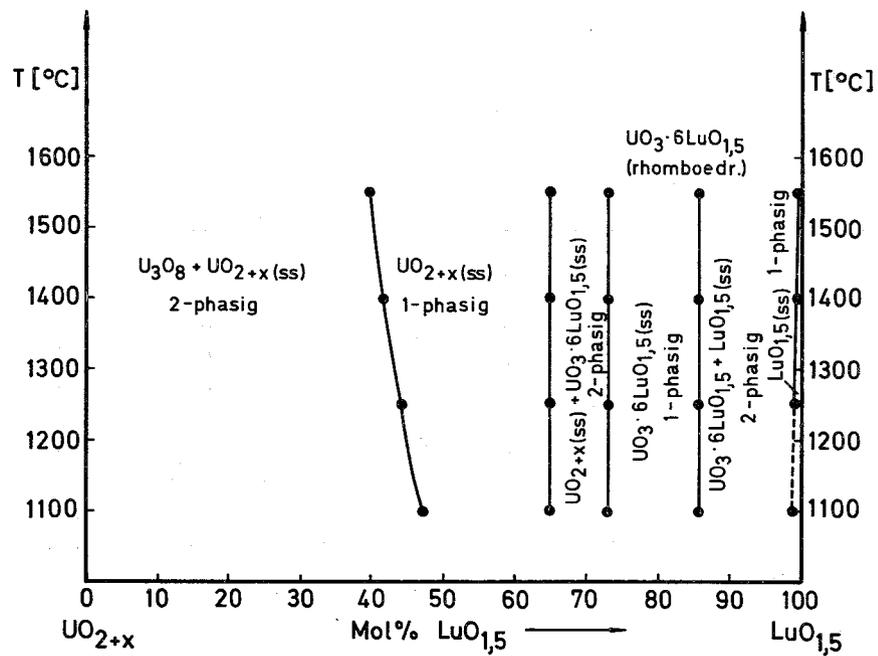


Abbildung 7: Phasendiagramm des Systems UO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

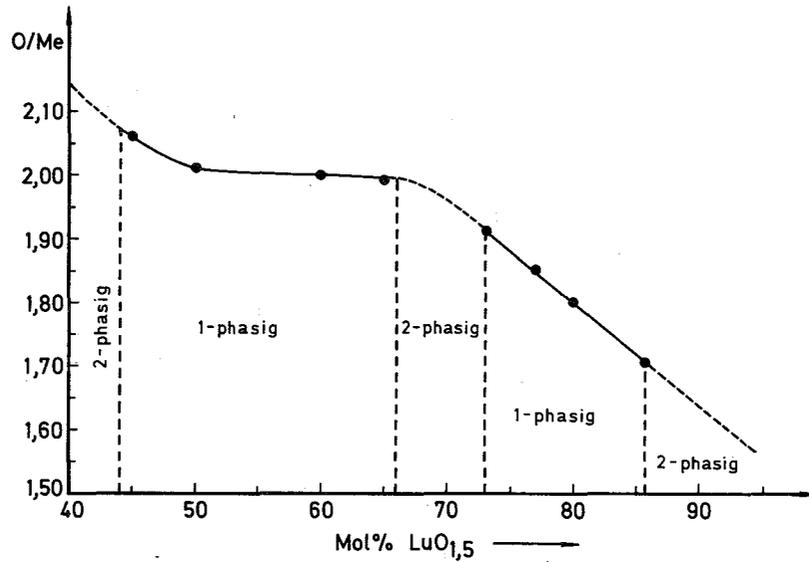


Abbildung 8a: Verlauf des O/Me-Verhältnisses im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei 1250°C (1 atm O_2)

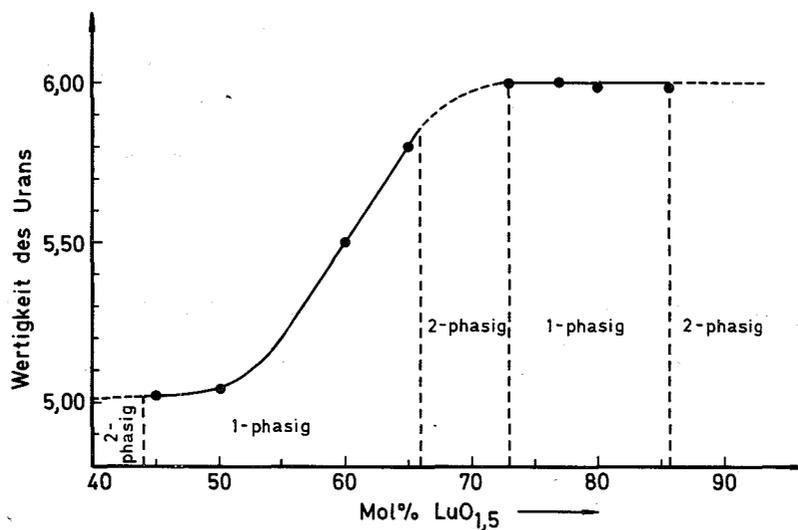


Abbildung 8b: Verlauf der Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei 1250°C (1 atm O_2)

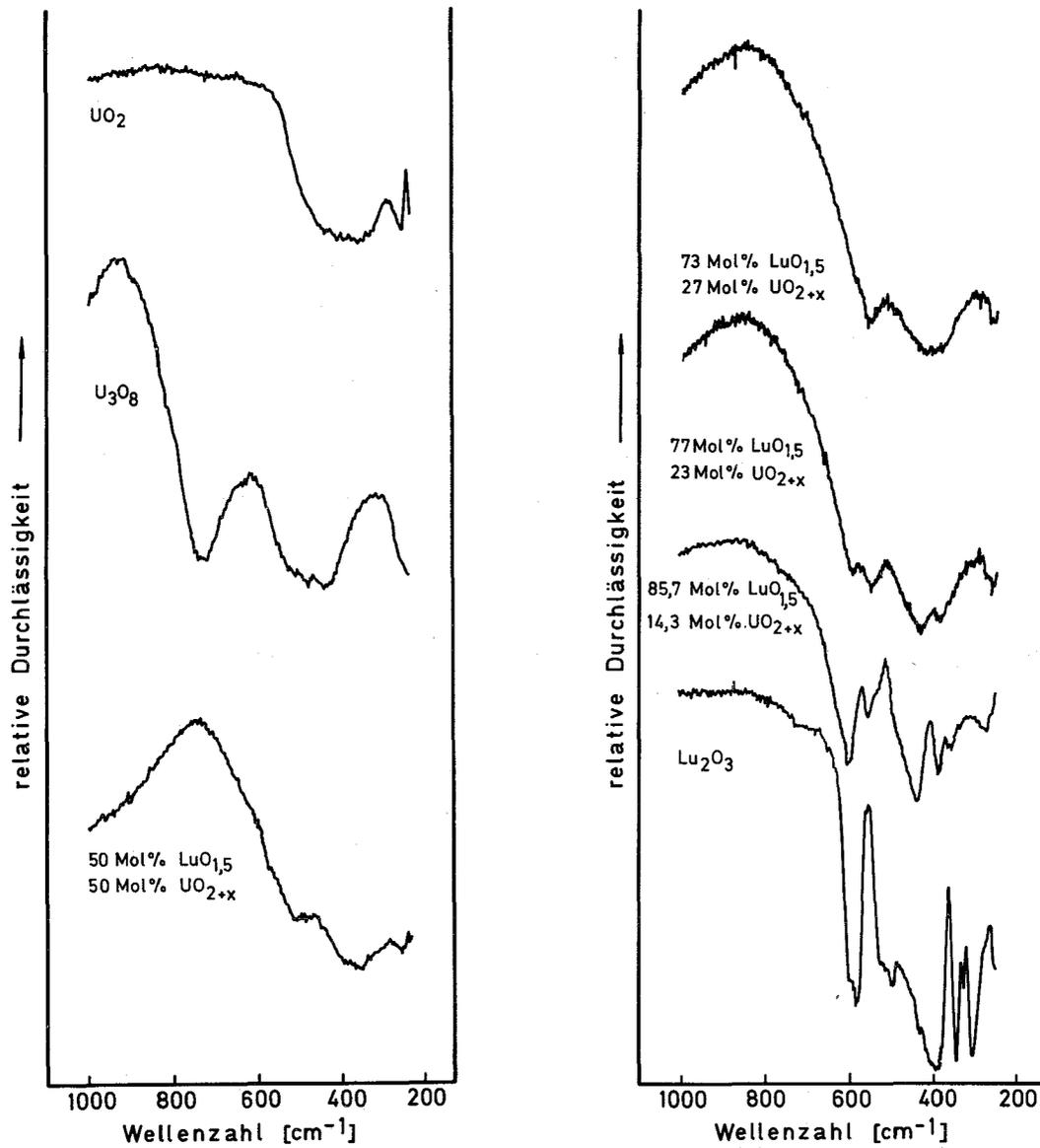


Abbildung 9: IR-Spektren von Uranoxiden und Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O₂)

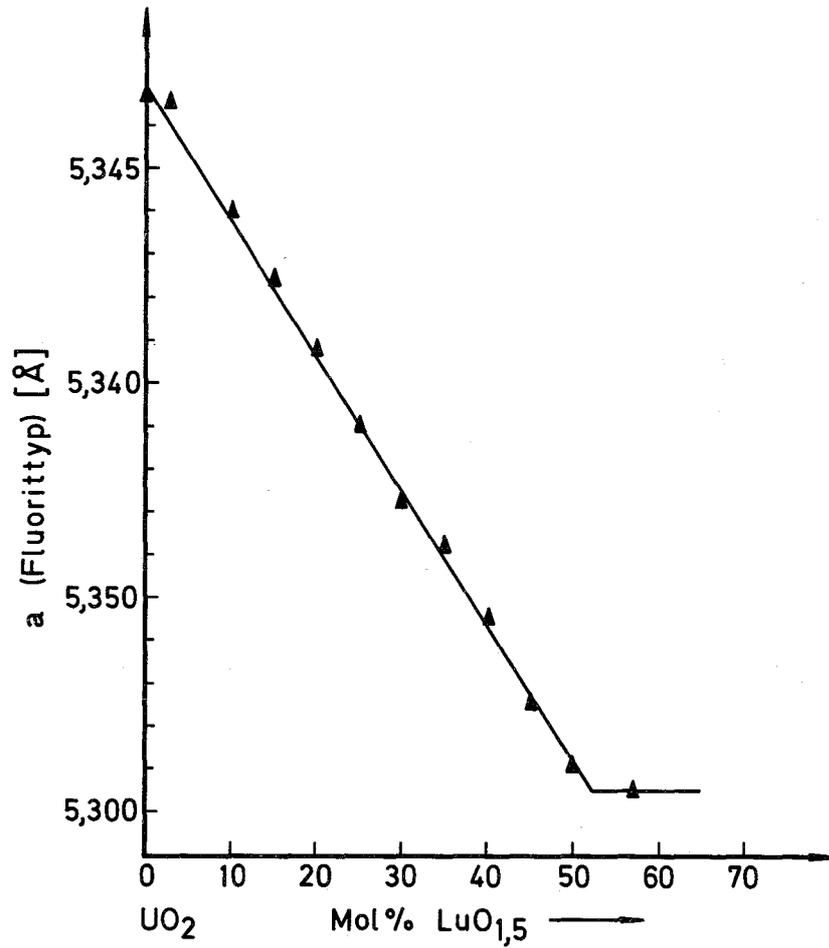


Abbildung 10: Verlauf der Gitterkonstanten im System $(U_x, Lu_{1-x})O_2$ bei $1250^\circ C$

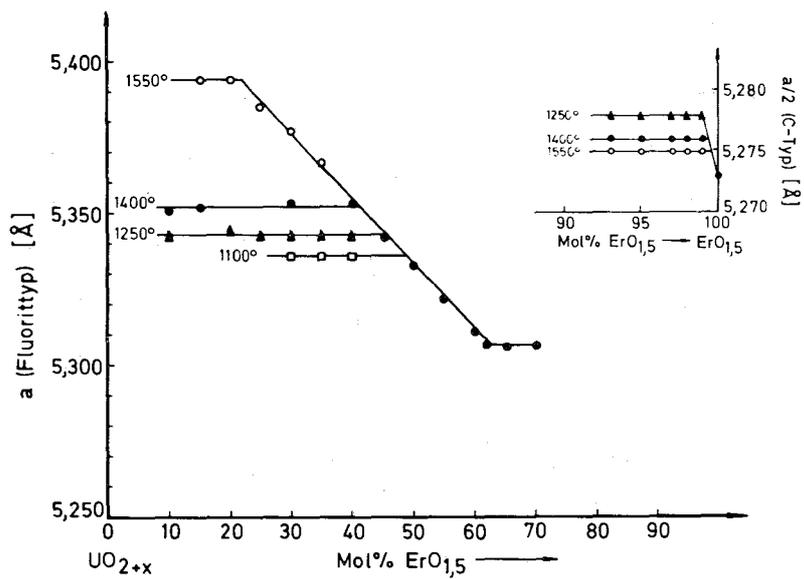


Abbildung 11: Verlauf der Gitterkonstanten im System $UO_{2+x}-ErO_{1,5}$ (1 atm O_2)

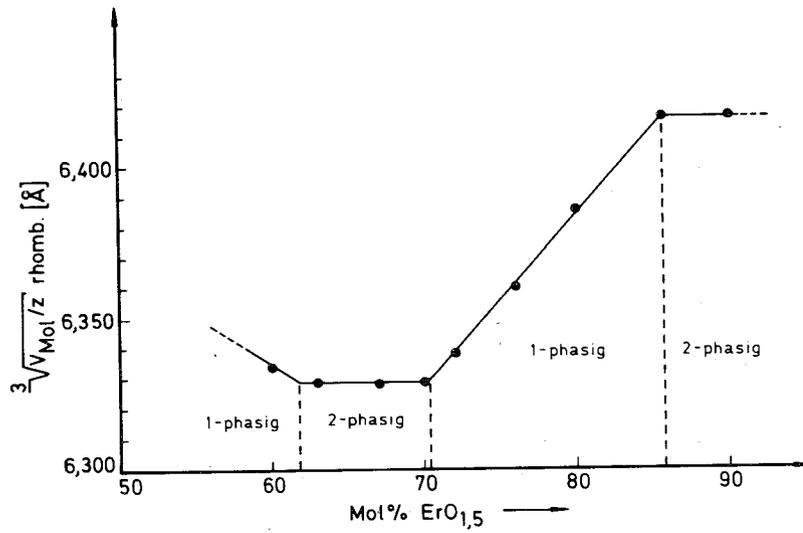


Abbildung 12: Der Existenzbereich der rhomboedrischen Phase im System $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1.5}$ bei 1400°C (1 atm O_2)

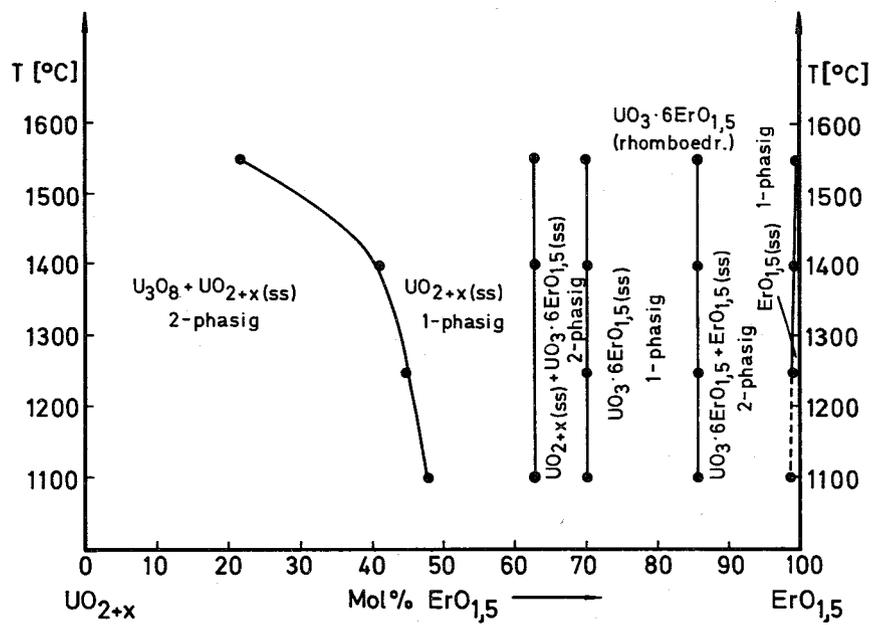


Abbildung 13: Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-ErO}_{1.5}$ (1 atm O_2)

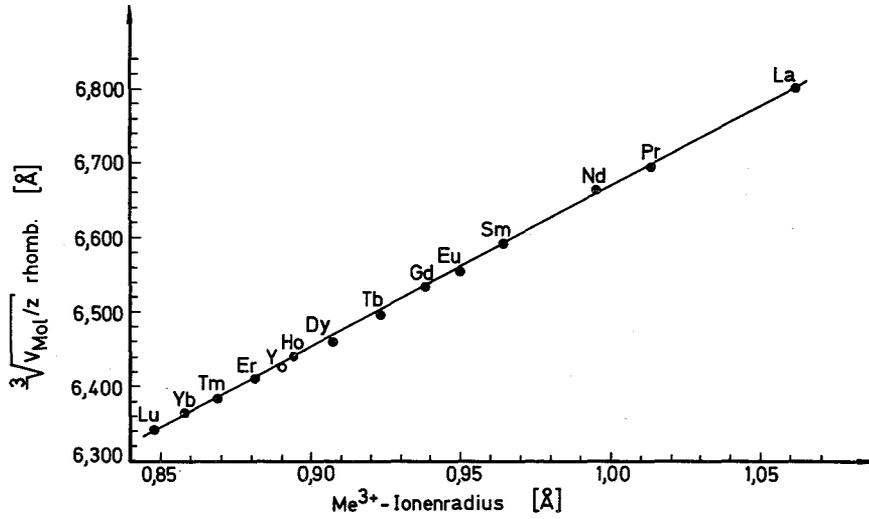


Abbildung 14: $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$ in Abhängigkeit vom Me^{3+} -Ionenradius

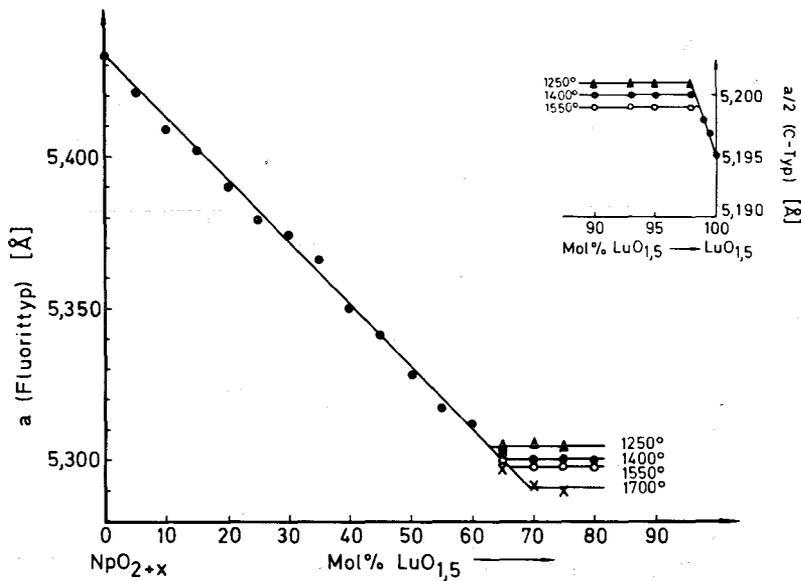


Abbildung 15: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{NpO}_{2+x} - \text{LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

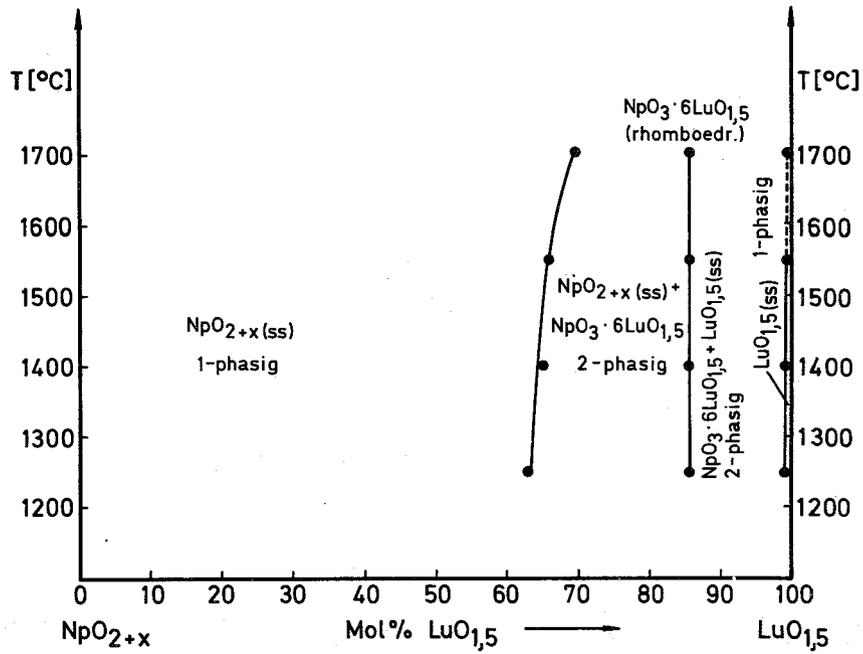


Abbildung 16: Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

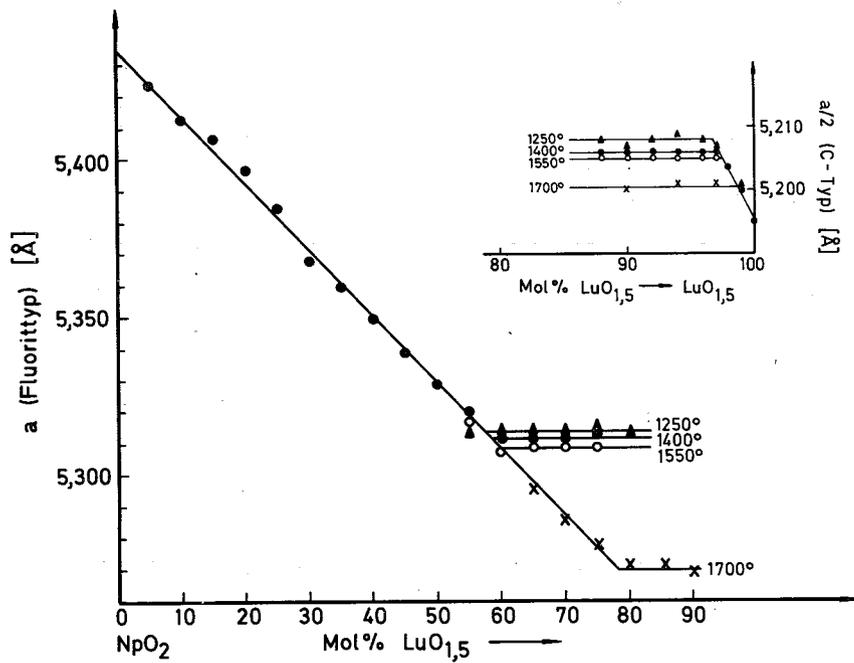


Abbildung 17: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{NpO}_2\text{-LuO}_{1,5}$ unter Sauerstoffausschluß

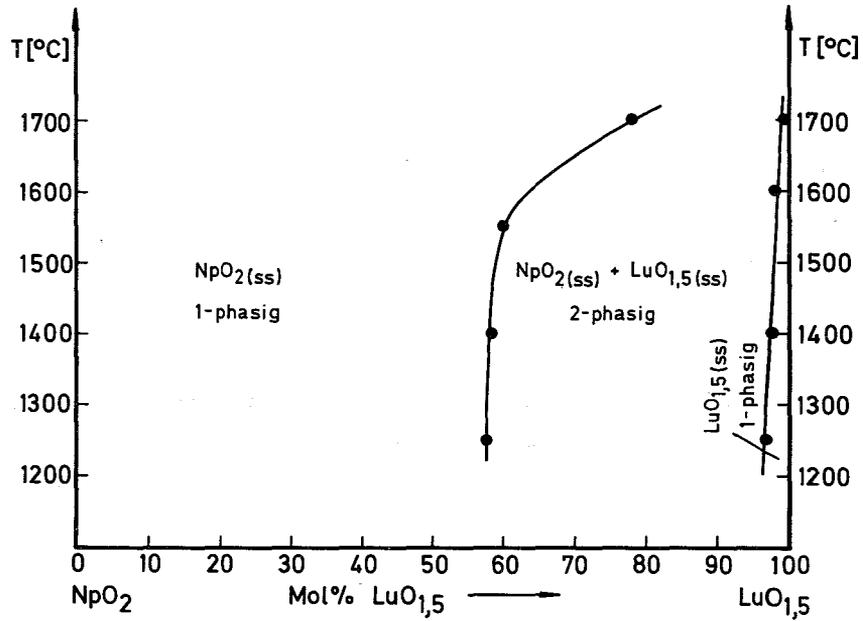


Abbildung 18: Phasendiagramm des Systems $\text{NpO}_2\text{-LuO}_{1,5}$ unter Sauerstoffausschluß

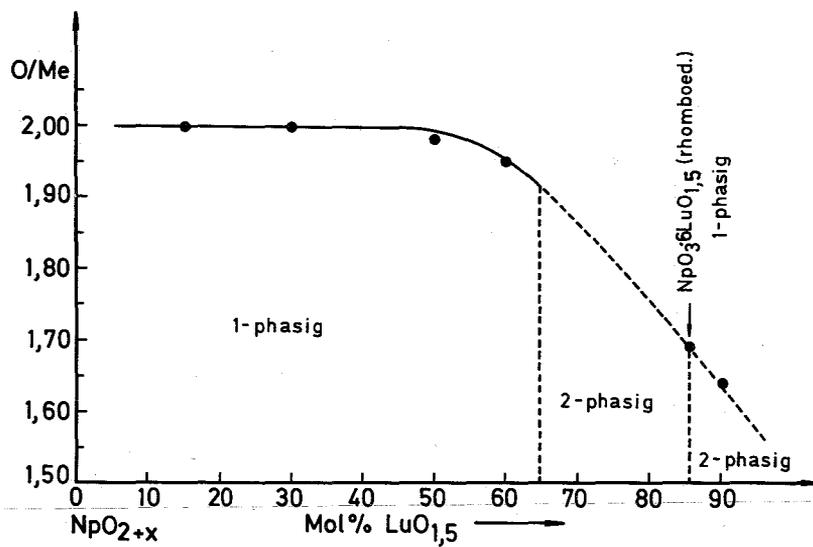


Abbildung 19: Verlauf des O/Me-Verhältnisses im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-LuO}_{1,5}$ bei 1250°C (1 atm O_2)

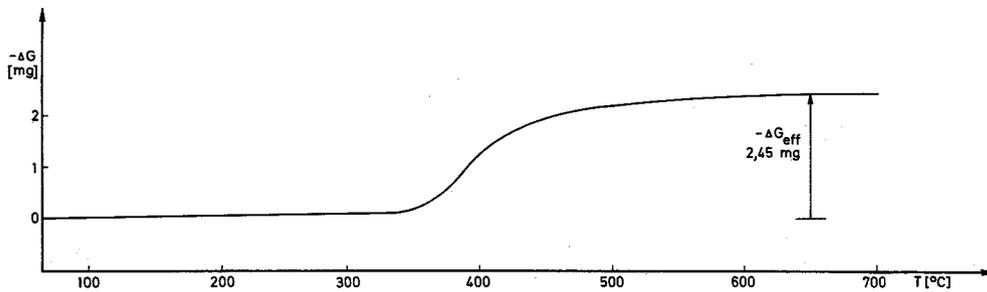


Abbildung 20a: Thermogramm der Reduktion der bei 1100°C hergestellten Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$

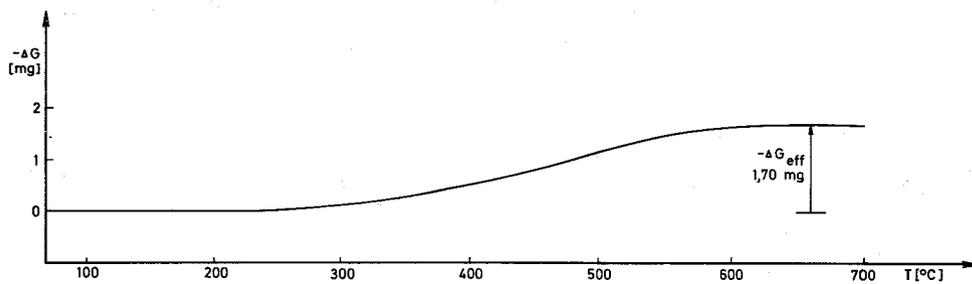


Abbildung 20b: Thermogramm der Reduktion des bei 1250°C hergestellten Präparates mit 30 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ und 70 Mol% NpO_{2+x}

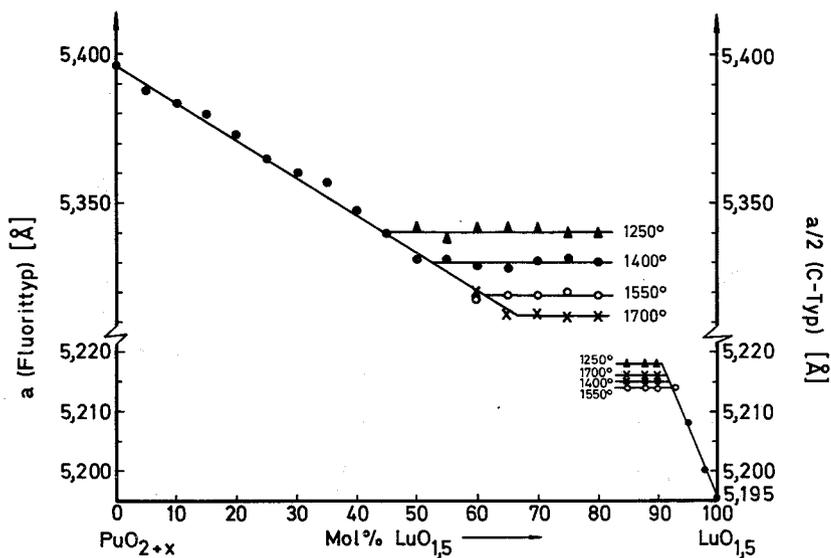


Abbildung 21: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{PuO}_{2+x}-\text{LuO}_{1,5}$ (1 atm O_2)

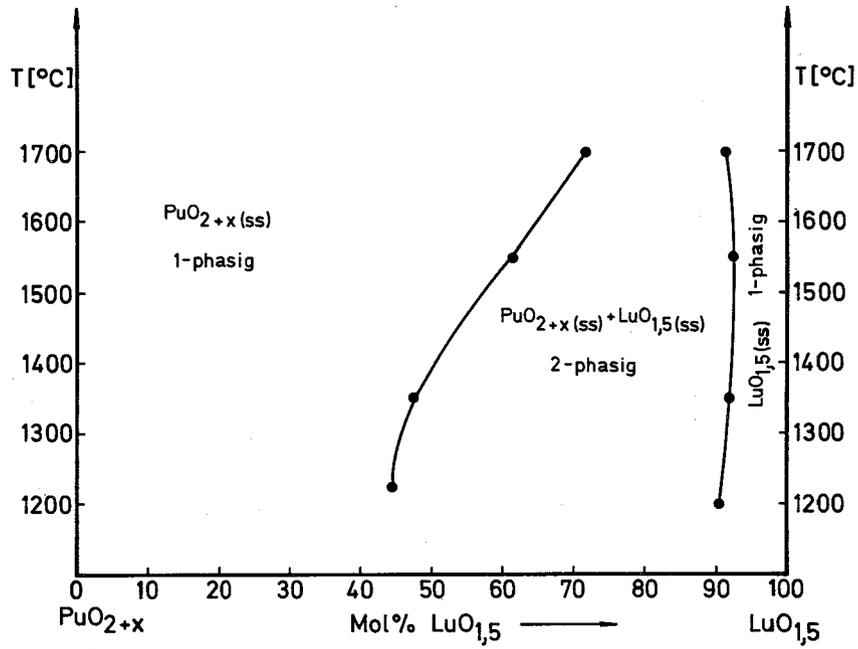


Abbildung 22: Phasendiagramm des Systems PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1.5}$ (1 atm O_2)

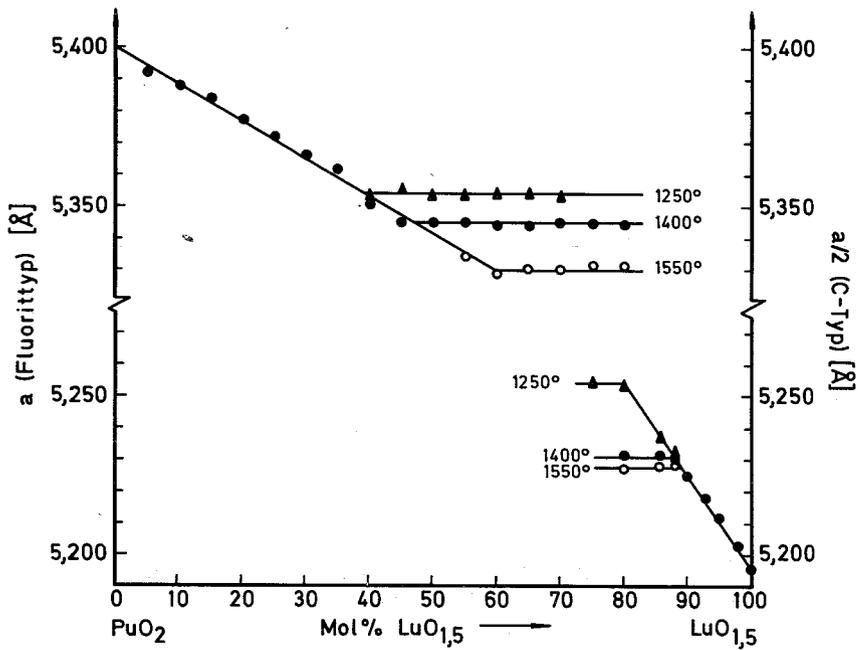


Abbildung 23: Verlauf der Gitterkonstanten im System PuO_2 - $\text{LuO}_{1.5}$ unter Sauerstoffausschluß

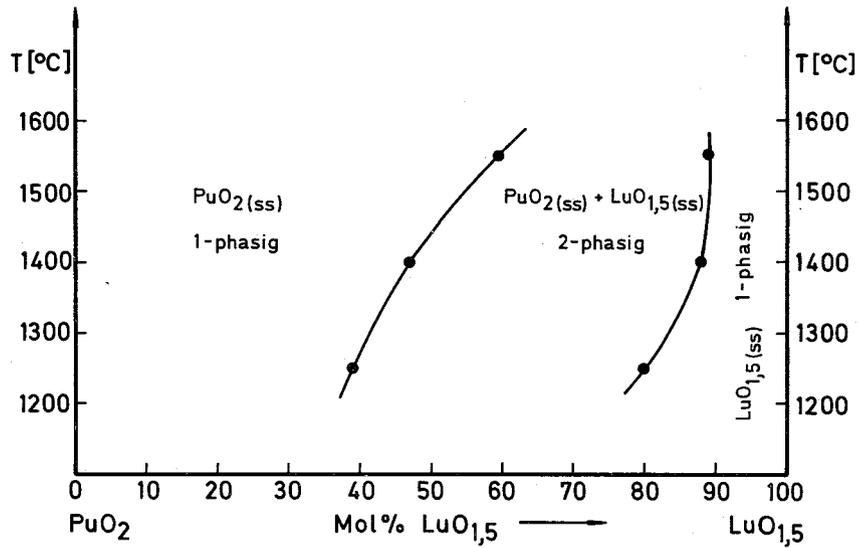


Abbildung 24: Phasendiagramm des Systems PuO_2 - $\text{LuO}_{1,5}$ unter Sauerstoffaus-
schluß

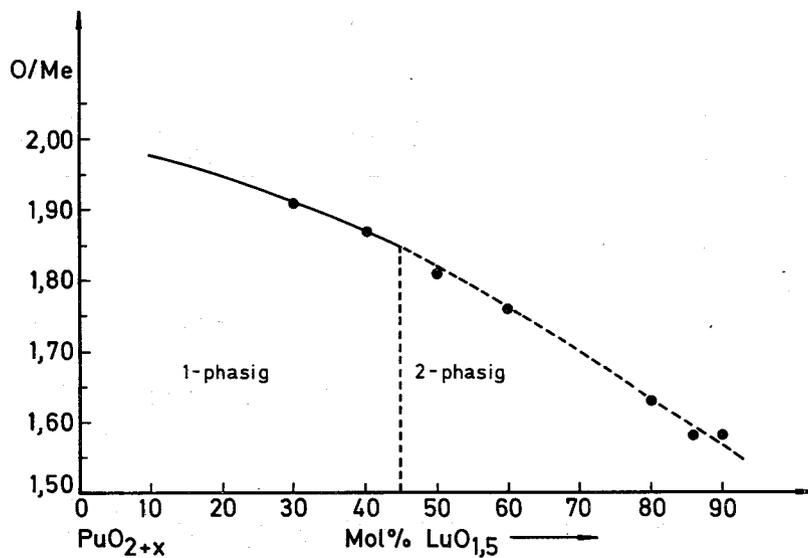


Abbildung 25: Verlauf des O/Me -Verhältnisses im System PuO_{2+x} - $\text{LuO}_{1,5}$ bei
 1250°C (1 atm O_2)

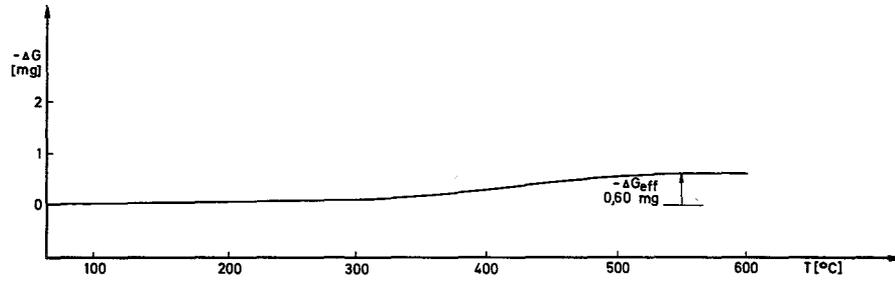


Abbildung 26: Thermogramm der Reduktion des bei 1250°C hergestellten Präparates mit 40 Mol% $\text{LuO}_{1,5}$ und 60 Mol% PuO_{2+x}

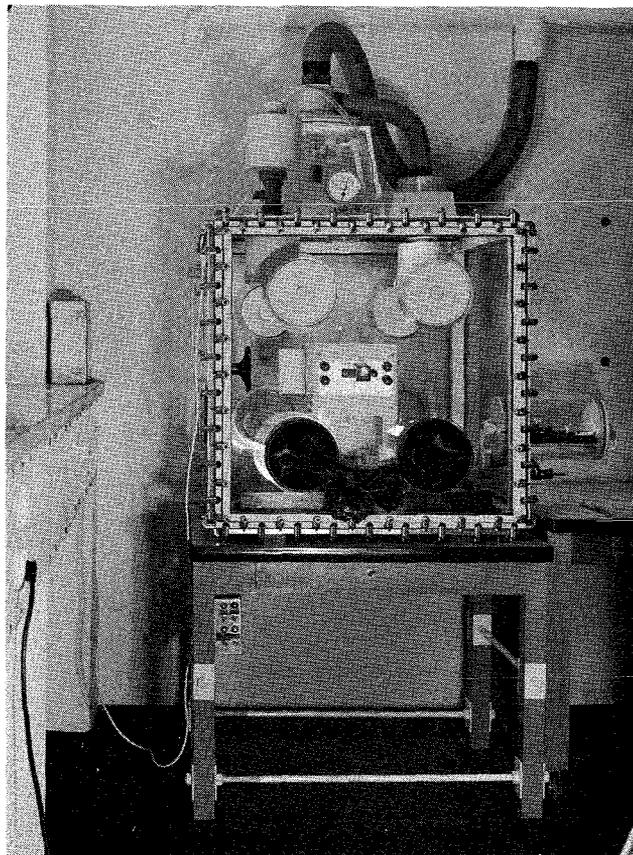


Abbildung 27: Wäge-Glove-Box