

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

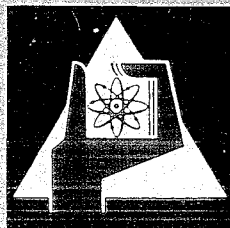
Juli 1970

KFK 1235

Institut für Radiochemie

Über das System UO_2 - UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$

H. G. Diehl



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1970

K F K 1235

Institut für Radiochemie

ÜBER DAS SYSTEM $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$

von

Hans Günther Diehl

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsübersicht

Im ternären System UO_2 - UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$ wurden bei 1250°C folgende Einphasengebiete gefunden:

- a) $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. Eine Löslichkeit von Lanthanoxid konnte nicht festgestellt werden.
- b) Fluoritphase. Mit steigendem Lanthangehalt findet ein Übergang von $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2+x}$ (Additionssubstitution) über $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2,00}$ zu $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2-x}$ (Subtraktionssubstitution) statt.
- c) Rhomboedrische Phase II. Sie erstreckt sich von 71,5-76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}(\text{U}^{6+})$ und besitzt nur eine geringe Phasenbreite.
- d) Rhomboedrische Phase I. Hinsichtlich des U:La-Verhältnisses tritt sie bei den Grenzzusammensetzungen $\text{UO}_2 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ und $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ streng stöchiometrisch auf und zeigt zwischen diesen bei U^{5+} ein Maximum der Phasenbreite.
- e) $\text{LaO}_{1,5}$. Eine 0,1 Mol-% übersteigende Löslichkeit von Uranoxid ist auszuschließen.

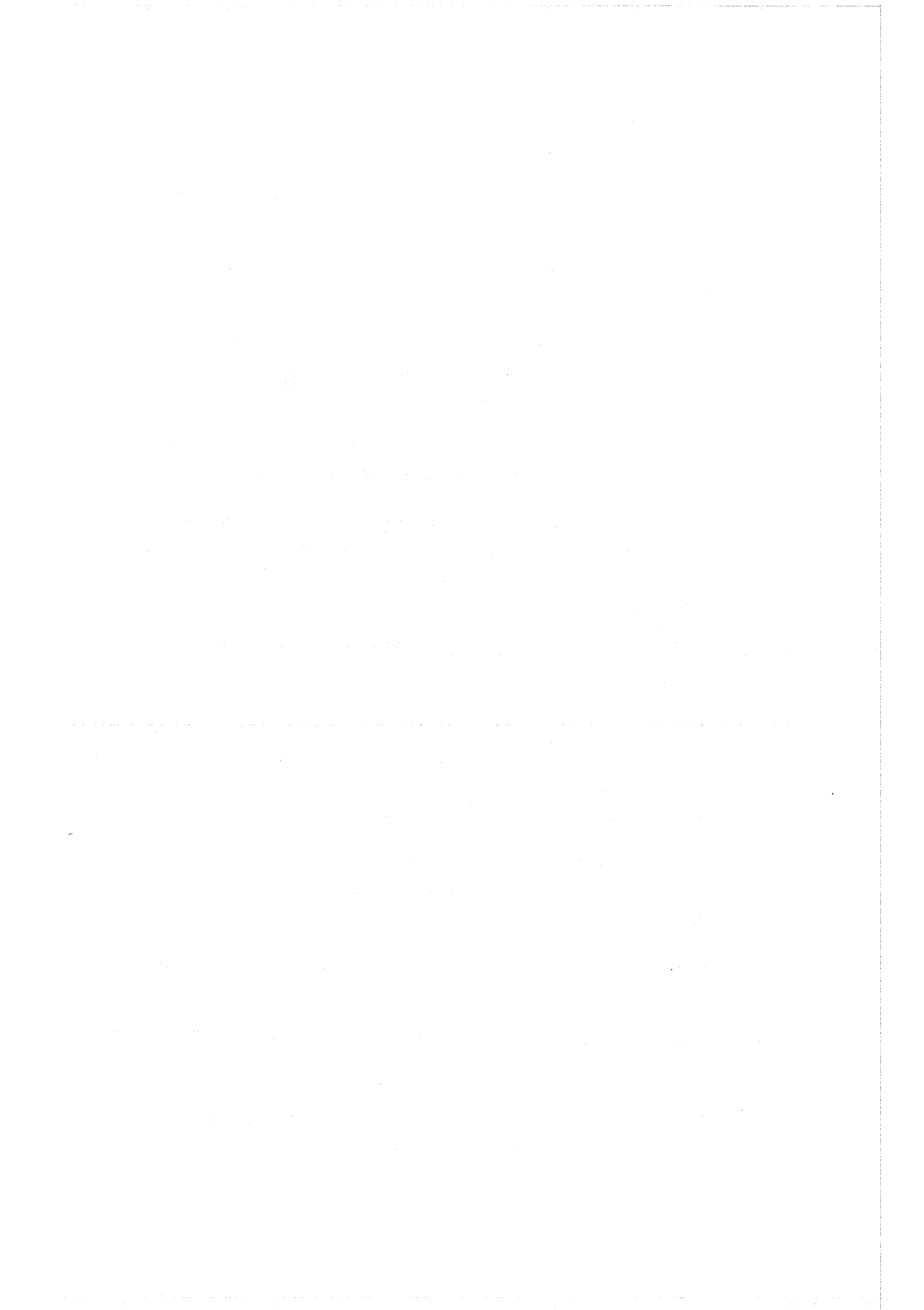
Im quasibinären System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2) wandelt sich die rhomboedrische Phase II oberhalb 1310°C in die Fluoritphase um. Eine dritte rhomboedrische Phase tritt bei 55-66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ unterhalb 1220°C auf. Hier liegt im ganzen Phasenbereich das Verhältnis $\text{O}:\text{Me} = 2,00$ vor.

Die mittlere Wertigkeit \bar{w} des Urans ist von der Glühtemperatur nahezu unabhängig; sie nimmt mit steigendem Lanthangehalt zu und ist ab 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ konstant ($\bar{w} = 6,00$).

H_2 reduziert Uran in den Mischoxiden um so unvollständiger, je größer der Gehalt an Lanthanoxid ist.

IR-Aufnahmen der verschiedenen Phasengebiete schließen eine UO_2^{++} -Gruppierung im Kristallgitter aus.

Für die Zusammensetzung $(\text{U}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{O}_{2+x}$ ergab sich ein Minimum der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bei $x = 0$.



Abstract

The following single-phase regions were found in the system $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ at 1250°C :

- a) $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. No solubility for $\text{LaO}_{1.5}$ could be observed.
- b) Fluorite phase. With increasing content of lanthanum the transition from $(\text{U,L a})\text{O}_{2+x}$ (additive substitution) to $(\text{U,L a})\text{O}_{2-x}$ (subtractive substitution) via $(\text{U,L a})\text{O}_{2.00}$ is observed.
- c) Rhombohedral phase II. It extends from 71.5 to 76.5 mole % $\text{LaO}_{1.5}(\text{U}^{6+})$ and shows little phase width.
- d) Rhombohedral phase I. Concerning the relation U:La this phase occurs exactly stoichiometrically at the limiting compositions $\text{UO}_2 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ and $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$. Between these compositions a maximum of phase width is observed for U^{5+} .
- e) $\text{LaO}_{1.5}$. The solubility for uranium oxide is less than 0.1 mole %.

In the quasi-binary system $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2) the rhombohedral phase II transforms to a fluorite phase above 1310°C . A third rhombohedral phase occurs at 55-66.7 mole % $\text{LaO}_{1.5}$ below 1220°C . The relation O:Me is 2.00 all over the phase range.

The medium valence (\bar{w}) of uranium is rather independent of the annealing temperature, it increases with increasing content of lanthanum and keeps constant at contents of lanthanum higher than 66.7 mole %, the valence of uranium then being 6.00.

The greater the content of lanthanum oxide is in the mixed oxides, the less completely uranium is reduced by hydrogen.

IR-spectra of the different phase ranges exclude a UO_2^{2+} -grouping in the lattice.

For the composition $(\text{U}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{O}_{2+x}$ a minimum of the lattice parameters was found for $x = 0$ depending on the stoichiometry of the compounds.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
2.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$	5
2.1.1. Die $\text{LaO}_{1,5}$ -Phase	5
2.1.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ (RI) und ihre Phasenbreite	6
2.1.3. Die rhomboedrische Phase II	10
2.1.4. Die rhomboedrische Phase III	16
2.1.5. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	26
2.1.6. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	30
2.1.7. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$	32
2.1.8. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$	34
2.2. Das Phasendiagramm für das binäre System $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$	38
2.3. Das System Uranoxid-Lanthanoxid bei reduzierenden Bedingungen	40
2.4. Der Einfluß der Stöchiometrie auf die Gitterkonstante	43
2.5. Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$	45
2.5.1. Auftretende Phasen im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$	45
2.5.2. Der nicht existente Bereich des Systems	50
2.5.3. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	50
2.5.4. Die Grenzen der Fluoritphase	51
2.5.5. Die rhomboedrische Phase II	51
2.5.6. Die rhomboedrische Phase I	52
2.5.7. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$	52
2.5.8. IR-Spektren verschiedener Phasengebiete im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$	55
2.5.9. Metallographische Untersuchungen	58

	Seite
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	60
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	60
3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen	60
3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate	60
3.1.2.1. Darstellung durch gemeinsames Fällern	60
3.1.2.2. Darstellung in Quarzampullen	60
3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	61
3.3. Ausgangssubstanzen	61
3.4. Eichsubstanzen	62
3.5. Chemische Analysen	62
3.6. Thermogravimetrische Analysen	63
3.7. IR-Spektren	63
4. ZUSAMMENFASSUNG	64
5. LITERATUR	67

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Kationen und Anionen eines Ionengitters können oft schrittweise durch andere Kationen und Anionen ersetzt werden, ohne daß sich der Gittertyp dabei ändert. Diese Erscheinung nennt man Mischkristallbildung oder Isomorphie. Je nachdem, ob der gegenseitige Ersatz der Ionen begrenzt oder unbegrenzt möglich ist, unterscheidet man dabei zwischen unvollständig und vollständiger Mischkristallbildung.

Vor etwa 150 Jahren war man der Meinung, daß nur chemisch analog zusammengesetzte Verbindungen Mischkristalle bilden können. So wurde diese "Regel von Mitscherlich" bisweilen zur Ermittlung unbekannter Atomgewichte benutzt, indem man umgekehrt aus der Isomorphie zweier Verbindungen auf deren analoge Zusammensetzung, ihre Isotypie, schloß.

Später haben viele Untersuchungen gezeigt, daß chemische Ähnlichkeit und Wertigkeit der Gitterbausteine nicht unbedingt den Ausschlag geben. Die Bildung von Mischkristallen wird vielmehr durch Vergleichbarkeit der Ionenradien (+ 15 % Differenz), die Koordinationszahl und oft auch durch die Gleichheit des Gittertyps bedingt. Haven (1) konnte zeigen, daß diese Bedingungen notwendig, aber nicht hinreichend sind. Vielmehr muß auch noch der Verlust der Koordinationsenergie beim Eintritt einer Komponente in eine andere Verbindung kompensiert werden. Dies geschieht oft durch die Polarisationsenergie des Grundgitters, hervorgerufen durch lokale räumliche Änderungen der elektrischen Ionenfelder. Man spricht dann von homöotyper Mischkristallbildung oder Homöomorphie.

In neuer Zeit wurden nun zahlreiche andersartige Fälle von heterotyper oder anomaler Mischkristallbildung berichtet (2-5). Formel und Gittertyp der beiden Komponenten sind hierbei nicht gleich. Die als Wirtsgitter fungierende Verbindung zwingt vielmehr der anderen beim Einbau ihren Gittertyp auf. Man nennt dies auch Heteromorphie.

Als besonders geeignet zu anomaler Mischkristallbildung erwiesen sich polar gebaute Verbindungen vom Gittertyp des Fluorits (Abb. 1), so z.B. die Oxide der vierwertigen Lanthaniden und Actiniden. Diese Oxide vom Typ MO_2 bilden, wie zu erwarten ist, unter bestimmten Bedingungen miteinander lückenlose Mischkristallreihen (6). Die Gitterkonstanten dieser Kristalle liegen auf geraden Verbindungslinien der Gitterkonstanten der Reinkomponenten (Vegardsche Gerade (7)).

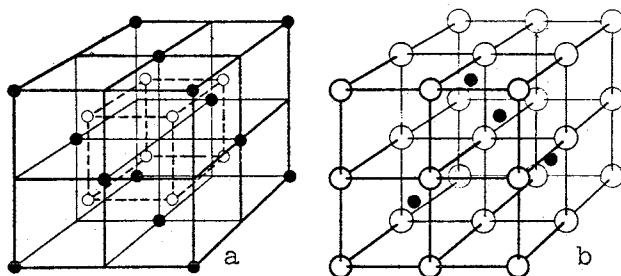


Abbildung 1: Elementarzelle des Fluoritgitters

- a Kationen im Anfangspunkt, b Anionen im Anfangspunkt
o Anionen, • Kationen

Wegen seiner großen Toleranz gegen Abweichungen von der idealen Formel MeO_2 kann das Fluoritgitter auch solche Substanzen unter Erhaltung der Struktur einbauen, die z.B. dem Formeltyp AO , A_2O_3 oder AO_3 entsprechen (5,8). Das Kationengitter bleibt in diesen Fällen unverändert, während ein Mangel an Anionen durch Leerstellen ausgeglichen wird (substitutions-substituierte Wirtsgitter) oder zusätzliche Anionen auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden (additionssubstituierte Wirtsgitter) (9). Welcher der beiden Möglichkeiten im jeweiligen Einzelfall vorliegt, läßt sich durch Vergleich der röntgenographischen mit der pyknometrisch bestimmten Dichte bestimmen.

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen mit Dioxiden vom Fluorittyp als Wirtsgitter wurden als A_2O_3 -Komponente meist die Sesquioxide der Seltenen Erdmetalle und verwandter Elemente eingesetzt.

In letzter Zeit wurden auch Fluoritphasen in solchen Systemen mit Seltenen Erden gefunden, bei denen das Wirtsgitter keine Fluoritstruktur besitzt und auch nicht dem Formeltyp AB_2 entspricht. Es waren dies Mischoxidsysteme des orthorhombischen U_3O_8 mit Sesquioxiden (15-21). Offensichtlich kann unter geeigneten Bedingungen innerhalb dieser Systeme eine Stabilisierung der Fluoritstruktur erfolgen, auch wenn das Wirtsgitter dem Typ AB_2 ursprünglich nicht angehört.

Am hiesigen Institut wurden einige dieser Systeme UO_{2+x} - $\text{SeO}_{1,5}$ sehr eingehend bei verschiedenen Temperaturen untersucht (22-24), wobei die eingesetzten Seltenen-Erd-Oxide alle im kubischen C-Typ kristallisieren. Dabei wurden bei allen Systemen folgende gemeinsamen Phasenverhältnisse gefunden:

- a) Ein temperaturabhängiges zweiphasiges Gebiet (U_3O_8 +Fluorit) auf der uranreichen Seite des Systems;
- b) eine anschließende Fluoritphase bis etwa 65 Mol-% $SEO_{1,5}$;
- c) ein temperaturunabhängiges zweiphasiges Gebiet (Fluorit+1:6-Verbindung) von 65-72 Mol-% Sesquioxid;
- d) eine rhomboedrische 1:6-Verbindung $UO_3 \cdot 6SEO_{1,5}$ mit einer Phasenbreite von 72 bis 85,7 Mol-% Selten-Erd-Oxid;
- e) ein zweiphasiges Gebiet bei $SEO_{1,5}$ -Gehalten von mehr als 85,7 Mol-% und
- f) ein schmaler temperaturabhängiger Löslichkeitsbereich nahe beim reinen $SEO_{1,5}$, die C-Typ Phase.

Auch binäre Systeme des U_3O_8 mit Sesquioxiden der Seltenen Erden, die im hexagonalen A-Typ kristallisieren, sind schon untersucht worden. So liegen über das System $UO_{2+x} - LaO_{1,5}$ ($0 \leq x \leq 1$) mehrere, zum Teil jedoch recht widersprüchliche Veröffentlichungen vor.

Hund und Peetz (16) haben das System bei $1200^\circ C$ und 1 Atm O_2 untersucht. Sie beobachten eine Fluoritphase von 33-70 Mol-% $LaO_{1,5}$ und ab 70 Mol-% ein "stark gestörtes" Gitter, das zwischen 80 und 85 Mol-% $LaO_{1,5}$ in den C-Typ der Selten-Erd-Oxide übergeht.

Hill et al. (18-20) haben ihre Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Sie finden bei Anwesenheit von Sauerstoff eine Fluoritphase von 30-80 Mol-% $LaO_{1,5}$. Oberhalb 87 Mol-% $LaO_{1,5}$ beobachten sie das Auftreten von Röntgenlinien, die für $La(OH)_3$ charakteristisch sind.

Wilson et al. finden für das System $UO_2 - LaO_{1,5}$ eine Phasenbreite des Fluorit-typs von 0-52 Mol-% $La_2O_3 = 0-69$ Mol-% $LaO_{1,5}$. Außerdem schlagen sie ein "Pseudophasendiagramm" für das U-La-O-System vor. Dabei wird die von Hund und Peetz (16) ermittelte Phasengrenze falsch übernommen und bei Hill et al. (20) ebenso falsch zitiert.

Aitken et al. (25,26) beschreiben eine 1:6-Verbindung $UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung mit 85,7 Mol-% $LaO_{1,5}$ und 14,3 Mol-% UO_3 . Diese rhomboedrische Verbindung gehört zu einer großen Familie analoger

Verbindungen zwischen Sesquioxiden Seltener Erden und UO_3 , NpO_3 , WO_3 und MoO_3 .

Russische Autoren (27,28) schließlich finden außer der von Aitken beschriebenen 1:6-Verbindung noch zwei andere rhomboedrische Verbindungen, die Phase $2La_2O_3 \cdot U_3O_8$ bei $1100^\circ C$ und das binäre Oxid $2UO_3 \cdot 3La_2O_3$ (bis $1200^\circ C$ stabil). Eine Phasenbreite dieser beiden Verbindungen wird nicht angegeben. Zwischen 75 und 80 Mol-% La_2O_3 (85,7-89 Mol-% $LaO_{1,5}$) beschreiben sie außerdem eine kubisch raumzentrierte feste Lösung, deren Struktur vom C-Typ der Seltener-Erd-Oxide verschieden sein soll.

Die vorliegende Arbeit sollte klären, ob die für die schweren Seltener-Erd-Oxide gefundenen gemeinsamen Phasenverhältnisse auch dann vorliegen, wenn ein im hexagonalen A-Typ kristallisierendes Sesquioxid, das $LaO_{1,5}$ mit dem größeren Ionenradius des La^{3+} , in das Uranoxidgitter eingebaut wird.

Dazu mußten die Phasenverhältnisse im System $LaO_{1,5}$ -Uranoxid (UO_{2+x} , UO_3) zwischen $1000^\circ C$ und $1550^\circ C$ eingehend untersucht werden.

Da es nicht möglich war, aus dem "Angebot" an möglichen Phasen und Verbindungen die richtigen Ergebnisse herauszufinden, wurde für das System UO_{2+x} - $LaO_{1,5}$ kein Wert aus der Literatur übernommen. Lediglich bei den Phasenverhältnissen im System UO_2 - UO_3 konnte auf andere Autoren zurückgegriffen werden (29,30).

Endziel dieser Arbeit sollte dann die Aufstellung quasibinärer (z.B. UO_{2+x} - $LaO_{1,5}$ und $p(O_2) = \text{const.}$), binärer (z.B. UO_3 - $LaO_{1,5}$) und ternärer (z.B. UO_2 - UO_3 - $LaO_{1,5}$) Phasendiagramme des Systems U-La- $1/2 O_2$ sein.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$

Das System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ wird im folgendem als quasibinäres Zweistoffsystem bezeichnet. Korrekt müßte es als Dreistoffsystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ formuliert werden, da das Uran im Mischoxid mit wechselndem $\text{LaO}_{1,5}$ -Anteil seine Wertigkeit ändert. Dennoch wird die Behandlung des Systems als "quasibinär" in diesem Falle vorgezogen, da die Untersuchungen stets bei dem konstanten Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 1 \text{ Atm}$ durchgeführt wurden. Außerdem läßt sich so die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen anschaulich in einem Diagramm zeigen, während bei einem Dreistoffsystem für jede Temperatur ein eigenes Diagramm erstellt werden muß. Auf das exakte Dreiphasensystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ bei 1250°C wird in Abschnitt 2.5. eingegangen.

2.1.1. Die $\text{LaO}_{1,5}$ -Phase

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse auf der lanthanreichen Seite wurden die hexagonalen Gitterkonstanten des Lanthanoxides in Gegenwart wechselnder Mengen Uranoxid bestimmt. Die Indizierung der Reflexe erfolgte nach M. Föx und J.P. Traverse (14). Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von nichtkubischen Gittern ist es oft sinnvoll, die Änderung des Molvolumens mit der Zusammensetzung zu verfolgen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ gegen die Zusammensetzung auf, wobei Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle angibt. Im Falle des La_2O_3 ist $Z = 1$, so kann man direkt $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ verwenden.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht ist keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung des Parameters $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ von $\text{LaO}_{1,5}$ zwischen 1100°C und 1400°C zu bemerken. Eine - etwa 0,1 Mol-% übersteigende - Löslichkeit des Uranoxides in $\text{LaO}_{1,5}$ ist daher - im Gegensatz zu den Oxiden der schweren Selten-Erd-Oxiden - auszuschließen. Dieser Befund ergibt sich auch direkt aus den Röntgenogrammen, da selbst noch bei der Probenzusammensetzung von 99 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ die Reflexe von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ deutlich neben den hexagonalen Lanthanoxidreflexen hervortreten.

Tabelle 1: Hexagonale Parameter und auftretende Phasen zwischen 90 und 100 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$
(1100° bis 1400°C, Reaktionszeit 8-48 h, 1 Atm O_2)

Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$	Temp. [°C]	Hexagonale Parameter				im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
		a [Å]	c [Å]	v_{Mol} [Å] ³	$\sqrt[3]{v_{\text{Mol}}}$ [Å]	
92,5	1100	3,936	6,128	82,214	4,348	<u>A</u> + RI
95	1100	3,933	6,135	82,183	4,348	<u>A</u> + RI
97,5	1100	3,933	6,129	82,102	4,346	<u>A</u> + RI
99	1100	3,934	6,130	82,157	4,347	<u>A</u> + RI
90	1250	3,936	6,134	82,295	4,350	<u>A</u> + RI
93	1250	3,944	6,149	82,831	4,359	<u>A</u> + RI
96	1250	3,931	6,132	82,060	4,345	<u>A</u> + RI
99	1250	3,931	6,135	82,099	4,346	<u>A</u> + RI
90	1400	3,936	6,144	82,429	4,352	<u>A</u> + RI
92,5	1400	3,931	6,140	82,166	4,347	<u>A</u> + RI
95	1400	3,937	6,137	82,377	4,351	<u>A</u> + RI
97,5	1400	3,930	6,138	82,097	4,346	<u>A</u> + RI
99	1400	3,938	6,142	82,486	4,353	<u>A</u> + RI
100	1400	3,934	6,128	82,130	4,347	<u>A</u>

A = A-Typ ($\text{LaO}_{1,5}$); RI = rhomboedrische Phase I ($\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$)

2.1.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ (RI) und ihre Phasenbreite

Durch ihre eingehenden Untersuchungen am System UO_2 - UO_3 - Y_2O_3 stellten Chase (31) sowie Aitken et al. (25,26,32) fest, daß eine rhomboedrische Phase I zwischen $\text{U}_2\text{Y}_5\text{O}_{12}$ und UY_6O_{12} (71,5 bis 85,7 Mol-% $\text{YO}_{1,5}$) existiert. Weiterhin wurde festgestellt, daß unterhalb 1700°C zwischen 66,6 und 71,5 Mol-% $\text{YO}_{1,5}$ ein Zweiphasengebiet besteht. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen fanden Aitken et al. eine ganze Familie von rhomboedrischen Verbindungen des Typs $\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$ (Me = SE, Y).

G.G. Koščeev et al. (27,28) finden im System $UO_2-UO_3-La_2O_3$ (1200°C, Luft) eine rhomboedrische Verbindung des gleichen Typs, die jedoch keine Phasenbreite besitzen soll.

Zur näheren Untersuchung der Phasenverhältnisse im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ wurden für mehrere Temperaturen im Bereich von 84 bis 97,5 Mol-% $LaO_{1,5}$ die Gitterkonstanten der rhomboedrischen 1:6-Verbindung $UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$ bestimmt. Die Indizierung der Reflexe erfolgte hexagonal nach Angaben von Chase (31). Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Hexagonale bzw. rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 84 und 97,5 Mol-% $LaO_{1,5}$ (1100° bis 1400°C, Reaktionszeit 6-48 h, 1 Atm O_2)

Mol-% $LaO_{1,5}$	Temp. [°C]	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
		a [Å]	c [Å]	a [Å]	α [°]	V_{Mol} [Å] ³	$\sqrt[3]{V_{Mol}}$ [Å]	
92,5	1100	10,468	9,980	6,896	98,75	315,08	6,805	<u>RI</u> + A
95	1100	10,471	9,980	6,890	98,75	315,56	6,808	<u>RI</u> + A
97,5	1100	10,472	9,980	6,899	98,75	315,56	6,808	<u>RI</u> + A
90	1250	10,476	9,972	6,899	98,78	315,56	6,808	<u>RI</u> + A
96	1250	10,480	9,978	6,902	98,78	315,94	6,811	<u>RI</u> + A
84	1400	10,470	9,980	6,897	98,75	315,27	6,806	<u>RI</u> + F
85,7	1400	10,470	9,979	6,897	98,75	315,27	6,806	<u>RI</u>
90	1400	10,472	9,981	6,899	98,75	315,56	6,808	<u>RI</u> + A
92,5	1400	10,472	9,967	6,898	98,78	315,34	6,807	<u>RI</u> + A
95	1400	10,450	9,999	6,888	98,67	314,28	6,799	<u>RI</u> + A

RI = rhomboedrische Phase I; A = A-Typ ($LaO_{1,5}$); F = Fluorittyp

Auch im Falle der 1:6-Verbindung ist $Z = 1$, so daß die Änderung von $\sqrt[3]{V_{Mol}}$ mit der Zusammensetzung verfolgt wurde. Eine die Fehlergrenzen überschreitende Änderung dieses Parameters konnte nicht beobachtet werden, so daß - in Übereinstimmung mit Koščeev et al. - eine Phasenbreite der Verbindung, d.h. eine Löslichkeit von $LaO_{1,5}$ oder Uranoxid, auszuschließen

ist. Entsprechend treten bei einer Zusammensetzung von 84 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ auf dem Röntgenogramm schon deutlich Reflexe auf, die einem Fluoritgitter zuzuordnen sind, während oberhalb 87 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ die Reflexe des $\text{LaO}_{1,5}$ sichtbar werden.

Die rhomboedrische Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ ($\text{ULa}_6\text{O}_{12} = \text{Me}_7\text{O}_{12}$) existiert also nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 14,3 Mol-% UO_3 in reiner Form. Die ermittelten kristallographischen Daten stimmen gut mit den von Aitken (25) und Koščeev (28) angegebenen Werten überein:

Werte nach Aitken et al.: hexagonal: $a = 10,473 \text{ \AA}$; $c = 9,984 \text{ \AA}$
rhomboedrisch: $a = 6,897 \text{ \AA}$; $\alpha = 98,75^\circ$

Werte nach Koščeev et al.: hexagonal: $a = 10,48 \text{ \AA}$; $c = 9,96 \text{ \AA}$
rhomboedrisch: $a = 6,901 \text{ \AA}$; $\alpha = 98,80^\circ$

eigene Werte: hexagonal: $a = 10,470 \text{ \AA}$; $c = 9,979 \text{ \AA}$
rhomboedrisch: $a = 6,897 \text{ \AA}$; $\alpha = 98,75^\circ$.

Die 1:6-Verbindung wird in dieser Arbeit im folgenden als rhomboedrische Phase RI bezeichnet. Der Begriff RI-Phase im Gegensatz zu RI-Verbindung nach Aitken et al. (25) ist deshalb korrekt, weil hinsichtlich des Metall:Sauerstoffverhältnisses bei niederen Wertigkeitsstufen des Urans eine beträchtliche Phasenbreite festgestellt wurde (vergl. Abschnitt 2.5.6.).

$\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ ist gelborange gefärbt. Die theoretische Dichte berechnet sich zu $6,65 \text{ g/cm}^3$.

Abbildung 2 zeigt die Goniometeraufnahme der reinen rhomboedrischen Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ bei der Zusammensetzung 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$. Das Präparat war 4 h bei 1400°C gegläht worden.

Die Grenzen des Zweiphasengebietes $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})} + 1:6\text{-Verbindung}$, das sich nach niederen $\text{LaO}_{1,5}$ Gehalten hin an die 1:6-Verbindung anschließt, wurden auch mittels Goniometeraufnahmen bestimmt. Da sich die Reflexe in diesem Gebiet nur sehr schlecht quantitativ ausmessen lassen, wurden die Röntgenogramme auf das Verschwinden der rhomboedrischen Phase hin untersucht. Das Kriterium für die Phasengrenze war das letztmalige Auftreten der charakteristischen rhomboedrischen Linienaufspaltung im Bereich von $2\theta = 26\text{-}28^\circ$ und $44\text{-}46^\circ$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

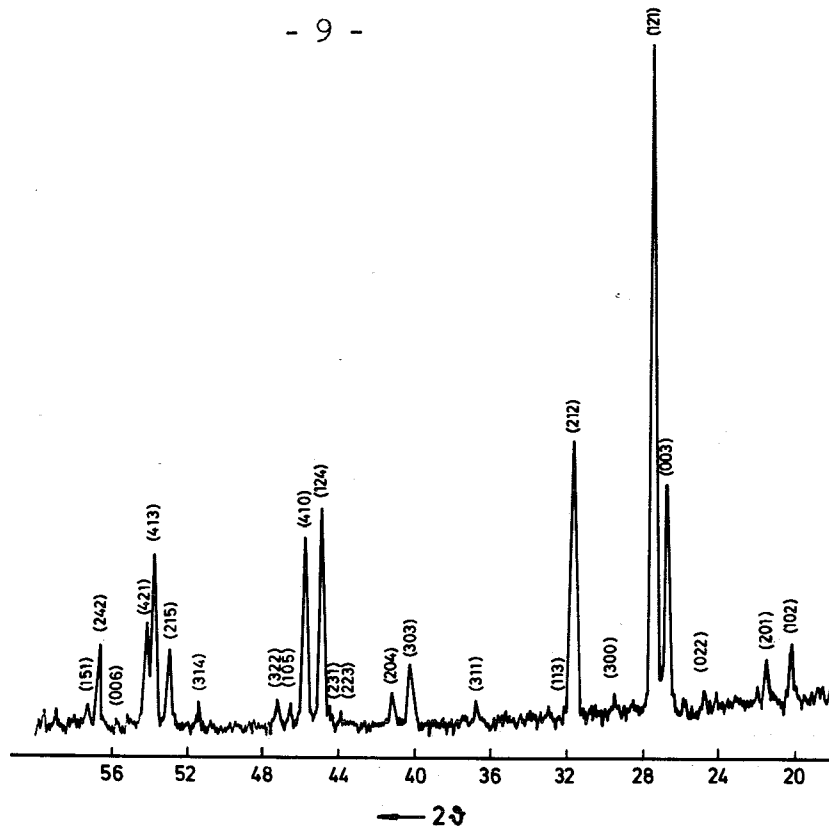


Abbildung 2: Goniometeraufnahme von $UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$
 (85,7 Mol-% $LaO_{1,5}$ + 14,3 Mol-% UO_3 , $T = 1400^\circ C$)

Tabelle 3: Im Röntgendiagramm festzustellende Phasen zwischen 80 und 84 Mol-% $LaO_{1,5}$ (1000° bis $1550^\circ C$, Reaktionszeit 0,75-100 h, 1 Atm O_2) (Mol-% $LaO_{1,5}$; Temperatur [$^\circ C$]; im Röntgendiagramm festzustellende Phasen)

81	1000	F ;	83	1000	RI + F ;
81	1100	F ;	83	1100	RI + F ;
81	1250	F ;	83	1250	RI + F ;
81	1400	F ;	83	1400	RI + F ;
81	1550	F ;	83	1550	RI + F ;
82	1000	F ;	84	1000	RI + F ;
82	1100	F ;	84	1100	RI + F ;
82	1250	F ;	84	1250	RI + F ;
82	1400	F ;	84	1400	RI + F ;
82	1550	F ;	84	1550	RI + F .

F = Fluorittyp, RI = rhomboedrische Phase I

Das Mischoxid mit einem Lanthangehalt von 85,7 Mol-% wurde auch auf der Thermowaage bei verschiedenen Temperaturen (1000°-1500°C) und Sauerstoffpartialdrücken (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 1 Atm) untersucht. Die Thermogramme zeigten jedoch keinerlei Gewichtsabnahmen der Proben, weder mit steigender Temperatur, noch mit sinkendem Sauerstoffgehalt des Gases. Demnach ist die rhomboedrische Phase I thermisch stabil und besitzt nur einen extrem geringen Sauerstoffpartialdruck, der kleiner als 10^{-4} Atm ist.

2.1.3. Die rhomboedrische Phase II

Bei ihren im Kapitel 2.1.2. erwähnten Untersuchungen fanden Bartram et al. (26,32) außer der rhomboedrischen Phase $UO_3 \cdot 6YO_{1,5}$ auch noch eine rhomboedrische Phase II zwischen $U_{2,5}^{Y_0}O_{13,5}$ und $U_{1,75}^{Y_{5,25}}O_{13,1}$ (71,5 bis 75 Mol-% $YO_{1,5}$). Diese Phase ist aber nur unterhalb 1000°C existent.

Košček et al. finden im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ beim molaren Verhältnis $La_2O_3:UO_3 = 1,5:1$ (75 Mol-% $LaO_{1,5}$) und einer Temperatur von 1000°C eine reine rhomboedrische Phase, der sie die Formel $2UO_3 \cdot 3La_2O_3$ ($U_2La_6O_{15} = Me_8O_{15}$) zusprechen (27). In einer anderen Arbeit (28) geben sie die ermittelten Gitterparameter an. Hier jedoch beobachteten sie bei der gleichen Zusammensetzung auch noch das Auftreten von schwachen Fluoritlinien. Außerdem wird hier eine Formulierung als Me_8O_{15} abgelehnt. Statt dessen empfehlen sie die Formel $U_2R_5O_{13}$. Um nun im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ das Auftreten einer rhomboedrischen Phase RII, ihre Phasengrenzen und deren Temperaturabhängigkeit aufzuklären, wurden von Präparaten verschiedener Temperaturen Goniometeraufnahmen gemacht. Um eine hinreichende Genauigkeit der Grenzen zu erreichen, mußten die Zusammensetzungs- und Temperaturintervalle sehr eng gewählt werden. Wegen der Vielzahl der so erhaltenen Proben wurden die Röntgenogramme nur für zwei Temperaturen (1100° und 1250°C) rechnerisch ausgewertet.

Die Phasengrenzen bei den übrigen Temperaturen und Zusammensetzungen wurden dadurch bestimmt, daß die Röntgenogramme auf das Auftreten bzw. Verschwinden einer Phase hin untersucht wurden.

Tabelle 4 bringt die ermittelten Gitterparameter. Die Indizierung der Reflexe erfolgte analog der rhomboedrischen Phase RI, wie sie auch von Aitken et al. (25,26) bei der Phase RII im System $UO_2-UO_3-YO_{1,5}$ angewandt wurde.

Tabelle 4: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter für RII und auftretende Phasen zwischen 70 und 77,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (1100 und 1250°C, Reaktionszeit 8-80 h, 1 Atm O_2)

Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$	Temp. [°C]	Hexag.Param.		Rhomboedrische Parameter			$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ [Å]	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
		a [Å]	c [Å]	a [Å]	α [°]	V_{Mol} [Å] ³		
70	1100	10,32	9,913	6,815	98,44	305,32	6,734	F + RII
71		10,32	9,912	6,815	98,44	305,32	6,734	F + RII
72,5		10,33	9,966	6,823	98,35	306,39	6,742	RII
75		10,36	9,986	6,843	98,30	309,09	6,761	RII
77,5		10,39	9,979	6,858	98,49	310,71	6,773	F + RII
72,5	1250	10,33	9,960	6,826	98,36	306,83	6,745	F + RII
73,5		10,34	9,962	6,832	98,34	307,58	6,750	RII
75		10,36	9,987	6,843	98,30	309,08	6,761	RII
76		10,37	9,994	6,851	98,36	310,18	6,769	RII
77,5		10,39	9,980	6,838	98,49	310,71	6,773	F + RII

RII = rhomboedrische Phase II, F = Fluorittyp

In Abbildung 3 ist der Parameter $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Die rhomboedrische Phase II erstreckt sich bei 1100°C also von 71,5 bis 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$. Bei 1250°C ist die Phasenbreite geringer und reicht von 73 bis 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$.

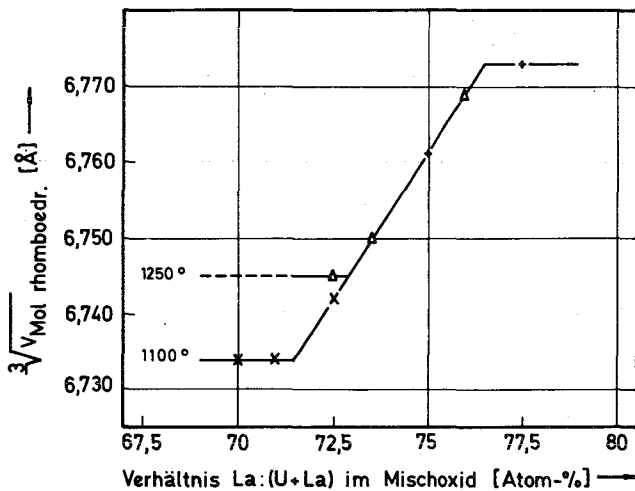


Abbildung 3:

Der Existenzbereich der rhomboedrischen Phase II im System $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ bei 1100°C und 1250°C (1 Atm O_2)

Tabelle 5: Auftretende Phasen zwischen 68 und 80 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$
 (1000° bis 1350°C, Reaktionszeit 48 bis 240 h, 1 Atm O_2)
 (Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$; Temperatur [°C]; im Röntgendiagramm fest-
 zustellende Phasen)

68	1000	RIII + F ;	73,5	1250	RII ;
68	1100	RIII + F ;	73,5	1300	F ;
68	1150	F ;	75	1000	RII ;
69	1000	RII + F ;	75	1100	RII ;
69	1100	RII + F ;	75	1150	RII ;
69	1150	RII + F ;	75	1250	RII ;
70	1000	RII + F ;	75	1300	F ;
70	1100	RII + F ;	75	1350	F ;
70	1150	RII + F ;	76	1000	RII ;
70	1250	F ;	76	1100	RII ;
70	1350	F ;	76	1250	RII ;
71	1000	RII + F ;	76	1300	RII + F ;
71	1100	RII + F ;	77,5	1000	RII + F ;
71	1150	RII + F ;	77,5	1100	RII + F ;
71	1250	F ;	77,5	1250	RII + F ;
72,5	1000	RII ;	77,5	1300	F ;
72,5	1100	RII ;	79	1000	RII + F ;
72,5	1150	RII ;	79	1100	RII + F ;
72,5	1250	RII + F ;	79	1250	F ;
72,5	1300	F ;	80	1000	F ;
72,5	1350	F ;	80	1100	F ;
73,5	1000	RII ;	80	1250	F .

RIII = rhomboedrische Phase III (siehe Kapitel 2.1.4.)

RII = rhomboedrische Phase II, F = Fluorittyp

Wie aus Abbildung 4 und aus Tabelle 6 hervorgeht, nimmt die Phasenbreite mit steigender Temperatur von 1150°C an ab und strebt der Grenzzusammensetzung 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ bei etwa $1310^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ zu. Darüber wandelt sich die rhomboedrische Phase RII in eine Phase höherer Symmetrie $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ mit den typischen Reflexen eines Gitters vom Fluorittyp um.

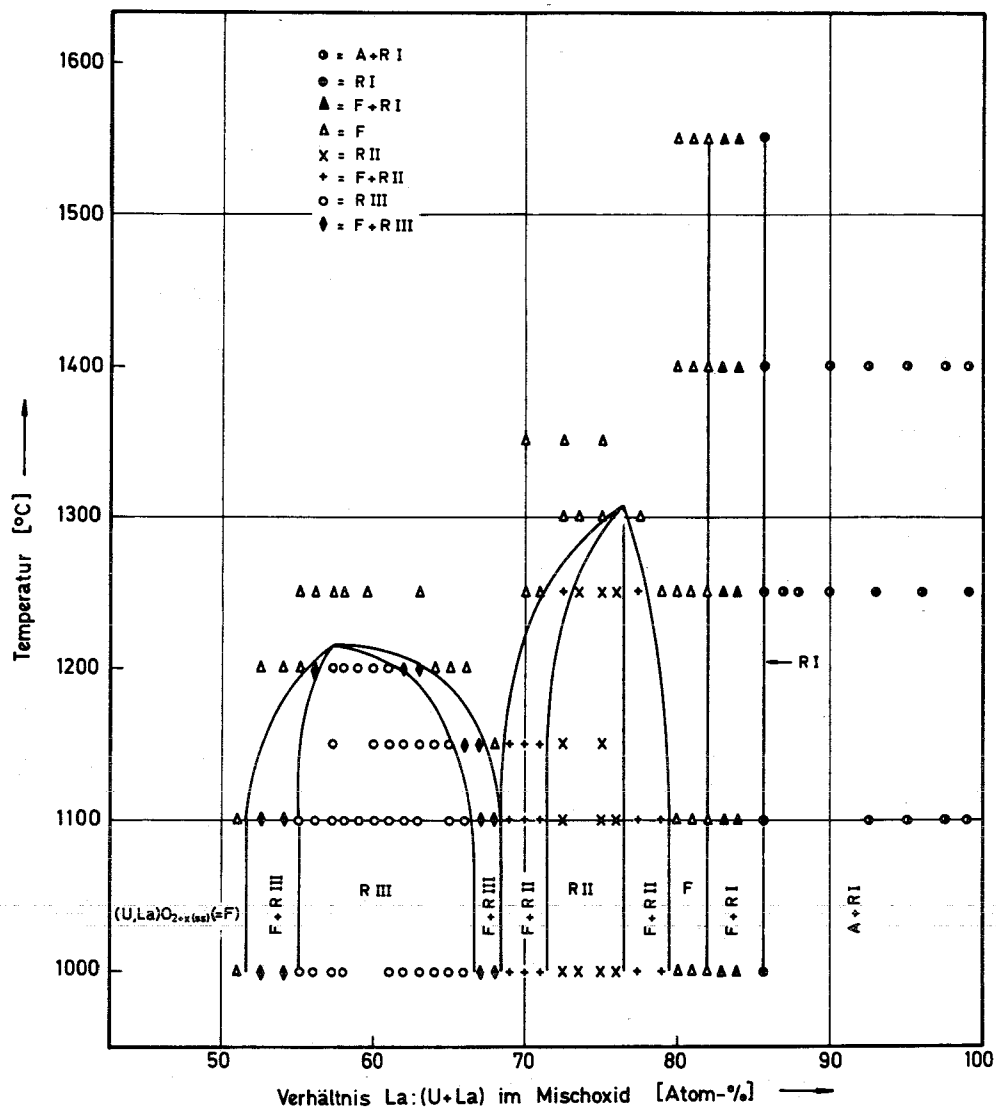


Abbildung 4: Die Phasenverhältnisse im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ im Bereich von 50 bis 100 Mol-% $LaO_{1,5}$

Die Präparate dieser Phase waren besonders charakteristisch gefärbt. So wurden mit steigendem $LaO_{1,5}$ -Gehalt folgende Farbabstufungen beobachtet:

braun (68 Mol-% $LaO_{1,5}$) hellbraun, rotbraun, rotorange, orange, gelb-orange (80 Mol-% $LaO_{1,5}$).

Tabelle 6: Die Grenzen der rhomboedrischen Phase II im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$
(1 Atm O_2)

Temperatur [$^{\circ}C$]	Breite der rhomboedrischen Phase II in Mol-% $LaO_{1,5}$
1000	71,5 - 76,5
1100	71,5 - 76,5
1150	71,5 - 76,5
1200	72 - 76,5
1250	73 - 76,5
1300	76,1 - 76,5

Um die Grenzzusammensetzungen der Phase genauer formulieren zu können, ist es notwendig, die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in den Mischoxiden dieser Phase zu bestimmen.

Tabelle 7: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in der rhomboedrischen Phase II des Systems $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ zwischen 1000° und $1250^{\circ}C$

Mol-% $LaO_{1,5}$	Temperatur [$^{\circ}C$]	\bar{W} Uran ($\pm 0,03$)	Verhältnis O:Me ($\pm 0,02$)
72,5	1000	5,98	1,91
73,5	1000	5,96	1,89
75	1000	5,97	1,87
75	1100	5,97	1,87
75	1250	5,99	1,87

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La)

Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen klar, daß das Uran in der rhomboedrischen Phase II über den ganzen Temperaturbereich hin sechswertig vorliegt.

Um die Zusammensetzung der Phase RII zu klären, wurde das Verhältnis der Molvolumina der rhomboedrischen Phase und der Fluoritphase bei gleichem Gehalt an Selten-Erd-Oxid untersucht. Die Gitterkonstante der bei 1400°C geglühten Probe mit 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ wurde zu $a_{\text{Fluorit}} = 5,614 \text{ \AA}$ bestimmt. Daraus resultiert ein Molvolumen von $176,93 (\text{\AA}^3)$. Da Z bei der Fluoritzelle vier ist, nimmt eine Formeleinheit (MeO_{2+x}) ein Volumen von $44,23 (\text{\AA}^3)$ ein. Das rhomboedrische Molvolumen der bei 1100°C geglühten Probe gleicher Zusammensetzung beträgt $309,09 (\text{\AA}^3)$ und ist somit um den Faktor sieben größer. So liegt der Schluß nahe, daß sieben Metallatome in der rhomboedrischen Zelle eingebaut sind. Die gleichen Verhältnisse ergeben sich für die Probe mit 72,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$. Die Grenzzusammensetzungen der rhomboedrischen Phase RII bei 1100°C können also als $\text{U}_2\text{La}_5\text{O}_{13,5}$ (71,5 Mol-% $\text{La}_{1,5}$, O:Me = 1,93) und $\text{U}_{1,65}\text{La}_{5,35}\text{O}_{13,0}$ (76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$, O:Me = 1,86) formuliert werden.

Eine bei 1550°C (0,75 h, 1 Atm O_2) vorbehandelte Probe der Zusammensetzung 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$, die unter diesen Bedingungen im Fluoritgitter kristallisiert, wurde nach einem anschließenden Tempern bei 1100°C (360 h, 1 Atm O_2) röntgenographisch untersucht. Die Reflexe der sonst bei dieser Temperatur und Zusammensetzung auftretenden rhomboedrischen Phase II blieben aus. Statt dessen zeigte die Goniometeraufnahme rein kubische Reflexe. Eine Umwandlung vom Fluorittyp in die Phase RII erscheint demnach nicht möglich.

Abbildung 5 zeigt die Goniometeraufnahme der rhomboedrischen Phase II bei der Zusammensetzung 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ und 25 Mol-% UO_3 bei 1100°C .

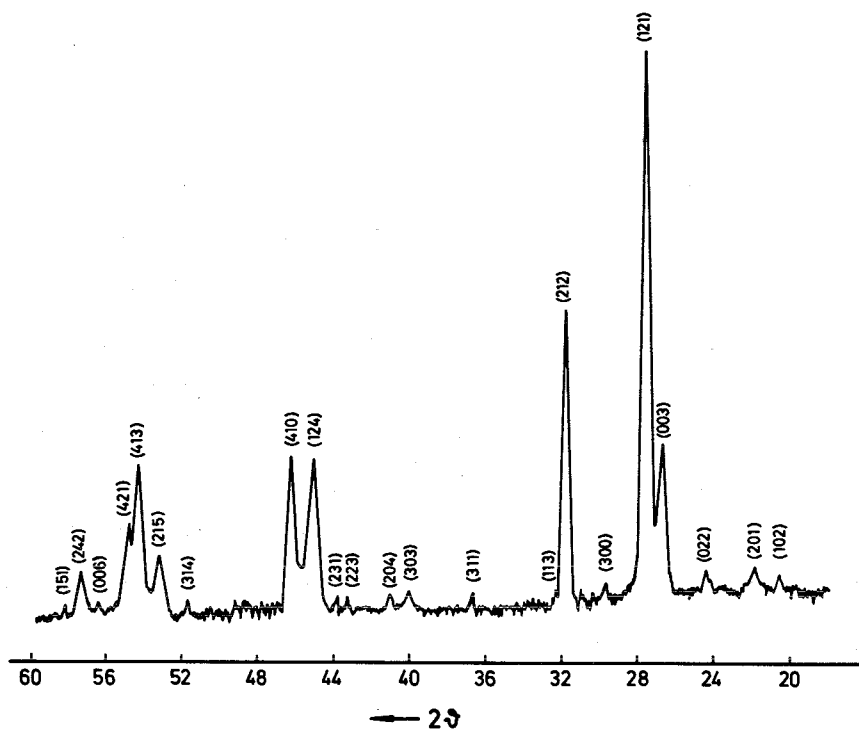


Abbildung 5: Goniometeraufnahme eines Präparates der rhomboedrischen Phase II (75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 25 Mol-% UO_3 , $T = 1100^\circ\text{C}$)

2.1.4. Die rhomboedrische Phase III

Košček und Kovba (28) finden im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1,5}$ bei 1100°C eine dritte rhomboedrische Phase, die sie als $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3$ bezeichnen. Die Überstruktur des Gitters konnte von den Autoren nicht bestimmt werden. Eine Indizierung wird nicht angegeben, wohl aber hexagonale Gitterkonstanten.

Die Phasenverhältnisse im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1,5}$ zwischen 50 und 70 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ unterhalb 1250°C wurden wieder mittels Goniometeraufnahmen untersucht und sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

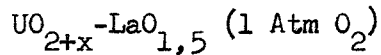
Die Ergebnisse aus Tabelle 8 sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt. Zwischen 1000° und 1100°C ist die Phasengrenze von der Temperatur unabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite der rhomboedrischen Phase III schnell ab. Bei etwa $1220^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ ist die Grenzzusammensetzung mit 57,2 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ erreicht. Darüber wandelt auch diese Phase RIII sich in eine solche vom Fluorittyp um (Ordnungs-Unordnungs-Übergang).

Tabelle 8: Auftretende Phasen zwischen 50 und 70 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$
 (1000° bis 1250°C, Reaktionszeit 48 bis 480 h, 1 Atm O_2)
 (Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$; Temperatur [°C]; im Röntgendiagramm fest-
 zustellende Phasen)

50	1000	F ;	60	1200	RIII ;
50	1100	F ;	61	1000	RIII ;
50	1250	F ;	61	1100	RIII ;
51	1000	F ;	61	1150	RIII ;
51	1100	F ;	61	1200	RIII ;
52,5	1000	RIII + F ;	62	1000	RIII ;
52,5	1100	RIII + F ;	62	1100	RIII ;
52,5	1200	F ;	62	1150	RIII ;
54	1000	RIII + F ;	62	1200	RIII + F ;
54	1100	RIII + F ;	63	1000	RIII ;
54	1200	F ;	63	1100	RIII ;
55	1000	RIII ;	63	1150	RIII ;
55	1100	RIII ;	63	1200	RIII + F ;
55	1200	F ;	63	1250	F ;
55	1250	F ;	64	1000	RIII ;
56	1000	RIII ;	64	1150	RIII ;
56	1100	RIII ;	64	1200	F ;
56	1200	RIII + F ;	65	1000	RIII ;
56	1250	F ;	65	1100	RIII ;
57,2	1000	RIII ;	65	1150	RIII ;
57,2	1100	RIII ;	65	1200	F ;
57,2	1150	RIII ;	66	1000	RIII ;
57,2	1200	RIII ;	66	1100	RIII ;
57,2	1250	F ;	66	1150	RIII + F ;
58	1000	RIII ;	66	1200	F ;
58	1100	RIII ;	67	1000	RIII + F ;
58	1200	RIII ;	67	1100	RIII + F ;
58	1250	F ;	67	1150	RIII + F ;
59	1100	RIII ;	68	1000	RIII + F ;
59	1200	RIII ;	68	1100	RIII + F ;
59	1250	F ;	68	1150	F ;
60	1100	RIII ;	69	1000	RII + F ;
60	1150	RIII ;	69	1100	RII + F ;
			69	1150	RII + F .

Wie aus Tabelle 8 und Abbildung 4 ersichtlich ist, stoßen zwischen 68 und 69 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ die Zweiphasengebiete der RII- und RIII-Phasen aneinander. Dazwischen muß noch das im Fluorittyp kristallisierende Einphasengebiet $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ liegen. Dieses war aber mit den angewandten Untersuchungsmethoden nicht faßbar.

Tabelle 9: Die Grenzen der rhomboedrischen Phase III im System



Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Breite der rhomboedrischen Phase III in Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$
1000	55 - 66,7
1050	55 - 66,7
1100	55 - 66,5
1150	55,5 - 65
1200	56,5 - 61,5
1220	57,2

Rüdorff, Erfurth und Kemmler-Sack (33) haben bei ihren Untersuchungen am System U_2O_5 - La_2O_3 oberhalb von 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ und Temperaturen zwischen 1100° und 1200°C ebenfalls eine rhomboedrische Phase gefunden. Zusammensetzung und Struktur konnten von den Autoren nicht endgültig geklärt werden. Ihnen fällt jedoch eine strukturelle Beziehung zum Fluoritgitter auf. So vermuten sie, daß in der rhomboedrischen Phase eine deformierte Pyrochlorstruktur vorliegt. Eine analoge Phase war von Kemmler-Sack und Rüdorff (34) auch im System PbO - U_2O_5 gefunden worden.

Eine Indizierung der Reflexe der rhomboedrischen Phase III im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1,5}$ analog den RI- und RII-Phasen war nicht möglich. Die mit den so gefundenen Gitterkonstanten berechneten $\sin^2\psi$ -Werte waren nicht mit den tatsächlich gefundenen in Einklang zu bringen. Auch eine Indizierung mit den von Koščeev (28) für die Verbindung $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3$ angegebenen Gitterkonstanten führte nicht zum Erfolg. Eine gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten $\sin^2\psi$ -Werten dagegen brachte die Indizierung gemäß den Angaben, die Rüdorff et al. (33) für die rhomboedrische Phase des Systems U_2O_5 - La_2O_3 machen.

Tabelle 10: Indizierung der rhomboedriscen Phase III (57,2 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$)
 im Bereich $2\vartheta = 20^\circ$ bis 50°
 (1000°C; Reaktionszeit 480 h; 1 Atm O_2)
 hexagonal: $a = 15,784 \text{ \AA}$, $c = 18,849 \text{ \AA}$
 rhomboedrisch: $a = 11,069 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,97^\circ$

Int. +)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		hexagonale Indizierung
	gef.	ber.	
s	52,5	52,6	041
sst	57,5	57,6	402
st	60,2	60,2	006
sss	----	69,7	116
st	77,5	77,6	044
sss	----	92,7	405
st	152,7	152,7	440
st	158,3	157,9	408

+) sss = sehr sehr schwach; s = schwach; st = stark; sst = sehr stark

Tabelle 11 bringt die mit dieser Indizierung ermittelten kristallographischen Daten für die rhomboedrische Phase III des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$. Eine endgültige Strukturklärung dieser Phase RIII steht noch aus, doch kann auch eine andere Struktur die Phasengrenzen nicht merklich verändern.

Die strukturelle Beziehung dieser rhomboedriscen Phase III zum Fluorittyp bzw. zum C-Typ der Selten-Erd-Oxide ist auch hier gegeben. Tabelle 11 zeigt, daß der Winkel α des rhomboedriscen Gitters $90,95^\circ (+ 0,08)$ beträgt, d.h. die kubische Grundzelle ist nur sehr schwach rhomboedrisch verzerrt. Vergleicht man die Werte $a_{\text{rhomb.}}/2$ mit den im nächsten Kapitel ermittelten Gitterkonstanten a_{Fluorit} der Präparate gleicher Zusammensetzung, so tritt diese Beziehung noch deutlicher zu Tage. Abbildung 6 zeigt, daß a_{Fluorit} und $a_{\text{rhomb.}}/2$ in diesem Bereich innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,004 \text{ \AA}$ übereinstimmen. In Abbildung 7 ist der Parameter $\sqrt[3]{V_{\text{Mol/Z}}}$ gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Beide Abbildungen zeigen, daß sich die rhomboedrische Phase III bei $T = 1000^\circ\text{C}$ von 55 bis 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ erstreckt.

Tabelle 11: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter im Bereich von 52,5 bis 66 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (1000°C, Reaktionszeit 480 h, 1 Atm O_2)

Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter				im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
	a [Å]	c [Å]	a [Å]	α [°]	V_{Mol} [Å] ³	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ [Å]	
52,5	15,758	18,796	11,050	91,00	1348,46	3,480	RIII + F
54	15,768	18,796	11,051	91,00	1348,92	3,480	RIII + F
55	15,774	18,790	11,053	91,03	1349,65	3,481	RIII
56	15,780	18,815	11,060	91,00	1352,22	3,483	RIII
57,2	15,784	18,849	11,069	90,97	1355,53	3,486	RIII
61	15,802	18,906	11,089	90,87	1362,89	3,492	RIII
62	15,820	18,940	11,104	90,87	1368,42	3,497	RIII
63	15,825	18,946	11,107	90,87	1369,53	3,498	RIII
64	15,839	18,952	11,115	90,87	1372,50	3,500	RIII
65	15,838	18,979	11,119	90,87	1373,97	3,501	RIII
66	15,846	18,979	11,123	90,89	1375,46	3,503	RIII

RIII = rhomboedrische Phase III, F = Fluorittyp

(die Gitterkonstanten gelten jeweils für die rhomboedrische Phase III)

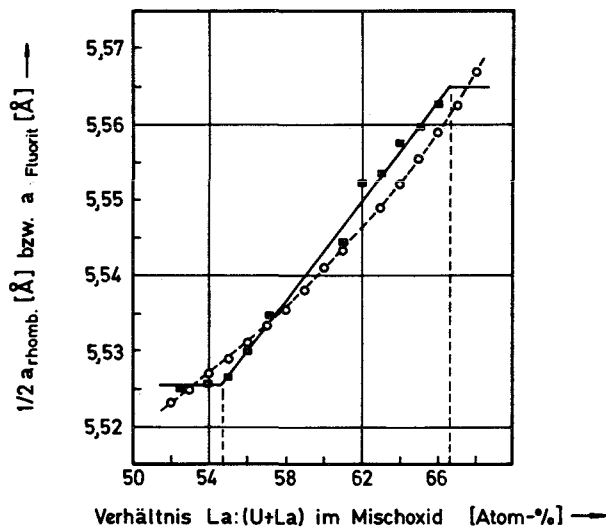


Abbildung 6: Vergleich des Parameters $a_{\text{rhom.}}/2$ (■) mit der Gitterkonstante a_{Fluorit} (○) im Bereich der rhomboedrischen Phase III

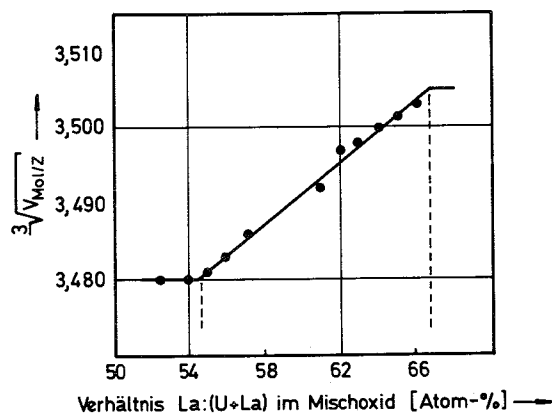


Abbildung 7: Der Existenzbereich der rhomboedrischen Phase III im System $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ bei 1000°C (1 Atm O_2)

Bezeichnend ist auch noch folgender Befund: Eine bei 1550°C geglühte Probe mit einem Gehalt von 60 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$, die bei der Temperatur im reinen Fluoritgitter kristallisiert, wandelt sich beim anschließenden Tempern bei 1100°C (240 h, 1 Atm O_2) in die reine rhomboedrische Phase III gleicher Zusammensetzung um, d.h. der Übergang Fluorittyp \rightleftharpoons RIII-Typ ist eindeutig reversibel im Gegensatz zur rhomboedrischen Phase II.

Abbildungen 8a-c zeigen, wie die rhomboedrische Struktur der Probe mit 56 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ mit steigender Temperatur in den Fluorittyp übergeht. Die bei 1100°C und 1 Atm O_2 geglühte Probe (Abb. 8a) zeigt alle Reflexe der reinen rhomboedrischen Phase III. Bei Erhöhung der Temperatur auf 1200°C tritt lediglich ein neuer Peak zwischen den rhomboedrischen Reflexen mit den Indizes (440) und (408) auf, es ist dies der Fluoritpeak [220] (Abb. 8b). Die übrigen Fluoritreflexe sind von den starken rhomboedrischen Reflexen überdeckt. Bei 1200°C tritt dann nur noch das reine Fluoritgitter auf (Abb. 8c).

Abbildung 9 zeigt die Goniometeraufnahme der bei 1100°C geglühten Probe mit 65 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$, die ebenfalls rein rhomboedrische Reflexe zeigt.

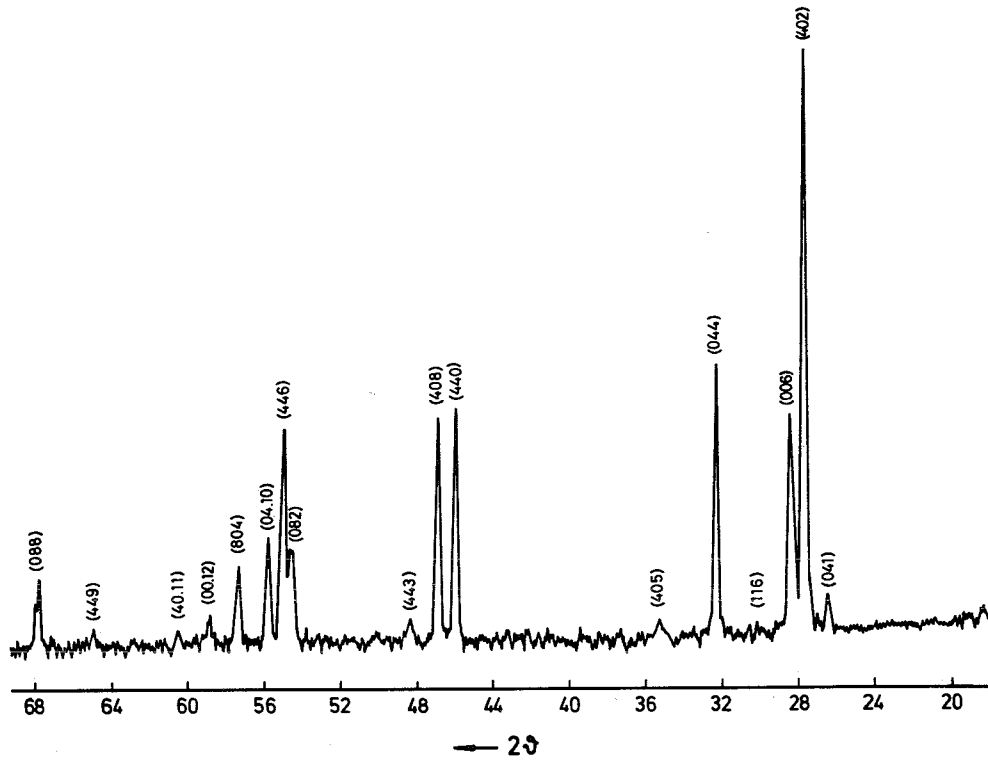


Abbildung 8a: Goniometeraufnahme des Präparates mit 56 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 44 Mol-% $\text{UO}_{2,63}$ bei 1100°C : rhomboedrische Phase RIII

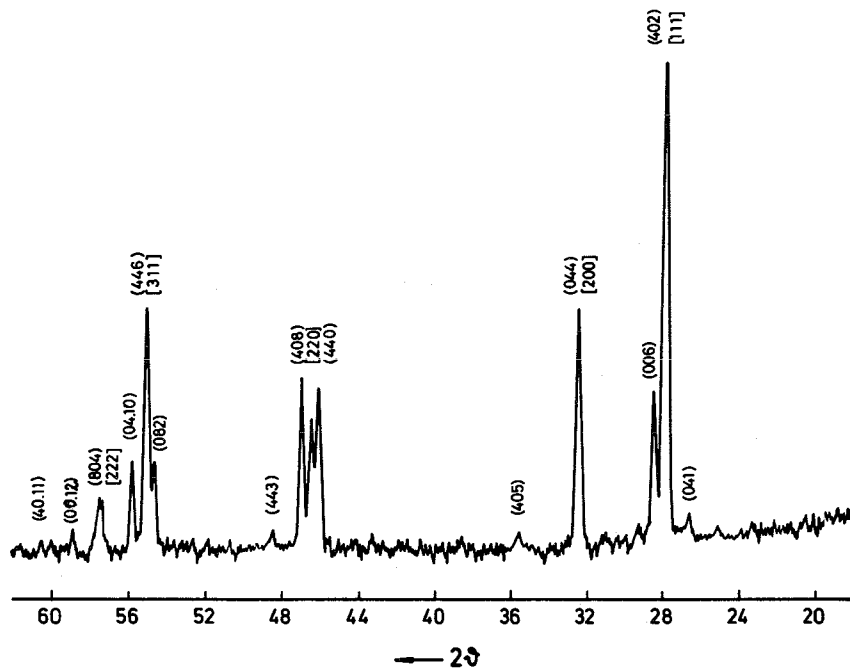


Abbildung 8b: Goniometeraufnahme des Präparates mit 56 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 44 Mol-% $\text{UO}_{2,63}$ bei 1200°C : RIII + F

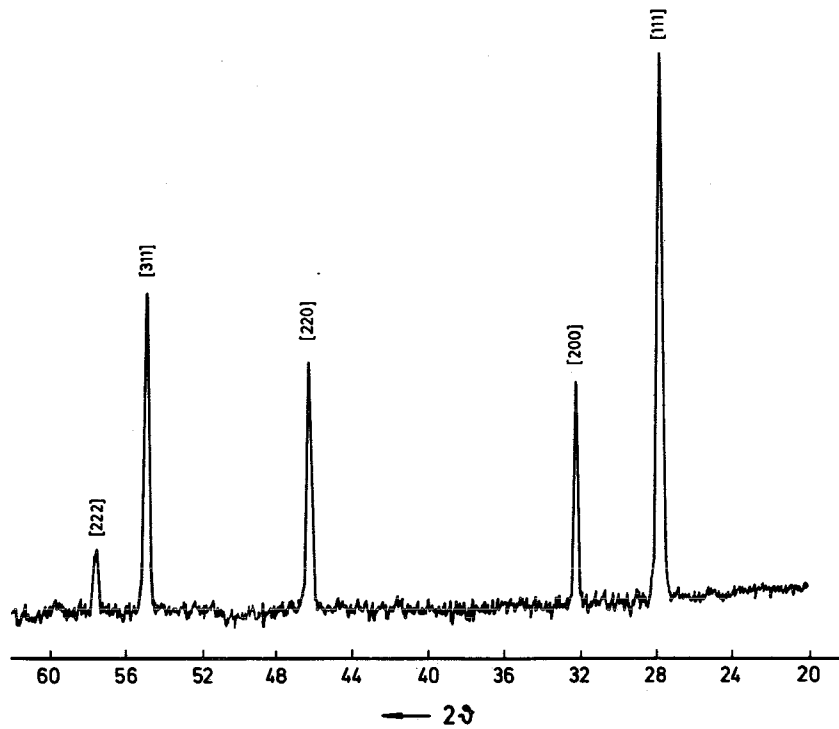


Abbildung 8c: Goniometeraufnahme des Präparates mit 56 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 44 Mol-% $\text{UO}_{2,63}$ bei 1250°C : Fluoritphase

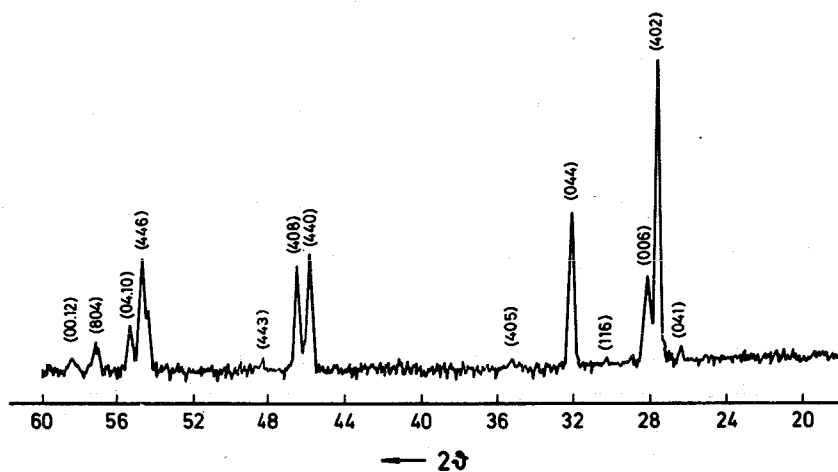


Abbildung 9: Goniometeraufnahme des Präparates mit 65 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 35 Mol-% $\text{UO}_{2,89}$ bei 1100°C : rhomboedrische Phase RIII

Tabelle 12: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in der rhomboedrischen Phase III des Systems $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ zwischen 1000° und $1200^{\circ}C$

Mol-% $LaO_{1,5}$	Temperatur [$^{\circ}C$]	\bar{W} Uran ($\pm 0,03$)	Verhältnis O:Me ($\pm 0,02$)
55	1000	5,19	1,99
57,2	1000	5,30	1,99
57,2	1100	5,28	1,99
57,2	1200	5,28	1,99
61	1000	5,51	2,00
63	1000	5,65	1,99
65	1000	5,80	1,99
65	1100	5,78	1,99
66	1000	5,84	1,98

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La)

In Abbildung 10 ist die mittlere Wertigkeit des Urans sowie das Verhältnis Sauerstoff:Metall gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Auffallendes Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß das Verhältnis O:Me bei allen Zusammensetzungen und Temperaturen innerhalb der Fehlergrenze den konstanten Wert von 2,00 hat. Die Phase RIII hat also die stöchiometrische Zusammensetzung MeO_2 , was normalerweise einem idealen Fluorittyp entspricht. Vermutlich liegen die Kationen jedoch bei niedrigerer Temperatur in einer geordneten Verteilung im Gitter vor, so kann sich hier diese rhomboedrische Überstruktur ausbilden. Für die Annahme eines solchen Ordnungsprozesses sprechen auch die extrem langen Glühzeiten, die zur Ausbildung der rhomboedrischen Phase nötig sind. Bei höherer Temperatur geht diese geordnete Kationenverteilung dann in eine statistische über. Das rhomboedrische Gitter bricht zusammen und geht in den Fluorittyp über.

Ein Vergleich der Molvolumina der rhomboedrischen Elementarzelle und der kubisch flächenzentrierten bei gleicher Zusammensetzung zeigt, daß die Rhomboederzelle das achtfache Volumen der Fluoritzelle besitzt. Da Z beim Fluorittyp vier ist, müssen in die rhomboedrische Zelle demnach 32 Formeleinheiten MeO_2 eingebaut sein.

Die Zahl Z lässt sich auch aus Dichtebestimmungen berechnen gemäß der Formel (35)

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_L}{A}$$

Dabei bedeuten ρ die Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], V das Molekularvolumen [cm^3], N_L die Loschmidtsche Zahl und A das Formelgewicht [g].

Es wurde jeweils die experimentelle Dichte einer bei 1000° bzw. 1400°C geglühten Probe der Zusammensetzung 60 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ nach der Biltzschen Methode bei 20°C mit Toluol als Sperrflüssigkeit bestimmt.

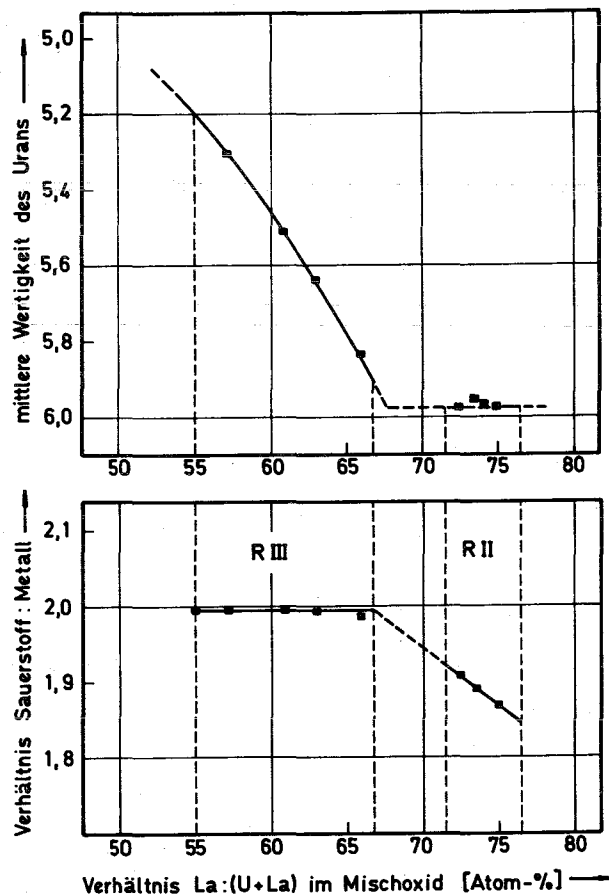


Abbildung 10: Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall im Bereich der rhomboedrischen Phase II und III des Systems $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ bei 1000°C (1 Atm O_2)

Tabelle 13: Experimentell und rechnerisch ermittelte Dichten ρ und Zahl Z der Formeleinheiten pro Elementarzelle von zwei Proben mit 60 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (1000° und 1400°C, 1 Atm O_2)

Herstellungs- temperatur [°C]	Phase	$\rho_{\text{exp.}}$ [g·cm ⁻³]	Z _{exp.}	Z _{theor.}	$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]
1000	RIII	8,03	31,31	32	8,21
1400	F	8,05	3,88	4	8,21

Nimmt man nun die Formeleinheit als Me_8O_{16} (statt MeO_2 für das Fluoritgitter) an, so enthält die rhomboedrische Elementarzelle in Analogie zu der des Fluorittyps vier Formeleinheiten. Die Grenzzusammensetzungen der rhomboedrischen Phase III sind dann als $\text{U}_{3,6}\text{La}_{4,4}\text{O}_{16}$ (55 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) und $\text{U}_{2,67}\text{La}_{5,33}\text{O}_{16}$ (66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) zu formulieren. Der Unterschied zu den Phasen RII und RI ist deutlich. Diese kristallisieren zwar auch im rhomboedrischen Gittertyp, jedoch ist ihre Zusammensetzung mit Z = 1 und 7 Metallatomen/Elementarzelle (Me_7O_{13} bzw. Me_7O_{12}) offensichtlich eine andere.

2.1.5. Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

Tabelle 14 bringt eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung der Phasengrenzen für $p(\text{O}_2) = 1$ Atm ermittelten kubischen Gitterkonstanten der verschiedenen Präparate.

Abbildung 11 zeigt den Verlauf dieser Gitterkonstanten im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$. Man sieht daraus deutlich, daß im Gebiet mittlerer $\text{LaO}_{1,5}$ -Gehalte die Gitterkonstante mit dem $\text{LaO}_{1,5}$ -Anteil zunimmt, während sie bei einem hohen bzw. niedrigen Gehalt an $\text{LaO}_{1,5}$ konstant bleibt. Der Schnittpunkt dieser Geraden ergibt die der jeweiligen Temperatur zugehörige Phasengrenze. Die Glühtemperatur der zu untersuchenden Proben im Bereich von 45-80 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ wurde so gewählt (1250° bzw. 1400°C), daß die rhomboedrischen Phasen RIII und RII nicht miterfaßt wurden.

Tabelle 14: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$
 zwischen 1000° und $1550^{\circ}C$
 (Reaktionszeit 0,75 bis 240 h, 1 Atm O_2)
 (Mol-% $LaO_{1,5}$; Temperatur [$^{\circ}C$]; Gitterkonstanten a [\AA]; auf-
 tretende Phasen)

15	,	1400,	5,465,	F + 0 ;		1250,	5,496,	F ;	
17,5,		1400,	5,465,	F + 0 ;		1400,	5,498,	F ;	
		1550,	5,464,	F + 0 ;	45	,	1250,	5,508,	F ;
20	,	1250,	5,470,	F + 0 ;		1400,	5,508,	F ;	
		1400,	5,466,	F + 0 ;	50	,	1250,	5,519,	F ;
		1550,	5,465,	F + 0 ;		1400,	5,520,	F ;	
22,5,		1250,	5,473,	F + 0 ;	55	,	1250,	5,532,	F ;
		1550,	5,463,	F + 0 ;		1400,	5,529,	F ;	
25	,	1000,	5,485,	F + 0 ;	57,2,		1400,	5,534,	F ;
		1100,	5,481,	F + 0 ;	59,2,		1400,	5,540,	F ;
		1250,	5,471,	F + 0 ;	60	,	1400,	5,514,	F ;
		1400,	5,468,	F ;	62,5,		1400,	5,548,	F ;
		1550,	5,466,	F ;	63,2,		1400,	5,551,	F ;
27,5,		1000,	5,483,	F + 0 ;	64,2,		1400,	5,554,	F ;
		1100,	5,479,	F + 0 ;	65	,	1250,	5,557,	F ;
		1250,	5,471,	F ;		1400,	5,557,	F ;	
		1400,	5,471,	F ;	66,3,		1400,	5,560,	F ;
		1550,	5,471,	F ;	67,4,		1400,	5,567,	F ;
30	,	1000,	5,484,	F + 0 ;	68,5,		1400,	5,572,	F ;
		1100,	5,479,	F + 0 ;	69,5,		1400,	5,557,	F ;
		1250,	5,474,	F ;	70	,	1400,	5,580,	F ;
		1400,	5,476,	F ;	70,5,		1400,	5,583,	F ;
		1550,	5,477,	F ;	71,5,		1400,	5,590,	F ;
32,5,		1000,	5,484,	F + 0 ;	72,5,		1400,	5,596,	F ;
		1100,	5,481,	F ;	75	,	1400,	5,613,	F ;
		1250,	5,480,	F ;	77,5,		1400,	5,626,	F ;
		1400,	5,483,	F ;	80	,	1400,	5,643,	F ;
		1550,	5,487,	F ;	81	,	1100,	5,648,	F ;
35	,	1000,	5,485,	F ;		1250,	5,647,	F ;	
		1100,	5,487,	F ;		1400,	5,646,	F ;	
40	,	1100,	5,498,	F ;		1550,	5,648,	F ;	

Tabelle 14: Fortsetzung

82	,	1100,	5,653,	F + RI;	83	,	1400,	5,651,	F + RI;
		1250,	5,652,	F + RI;	84	,	1400,	5,652,	F + RI.
		1400,	5,652,	F + RI;					

O = orthorhombisches β - U_3O_8 , F = Fluorittyp, RI = rhomboedrische Verbindung $UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$

(Die Gitterkonstanten gelten jeweils für den Fluorittyp F)

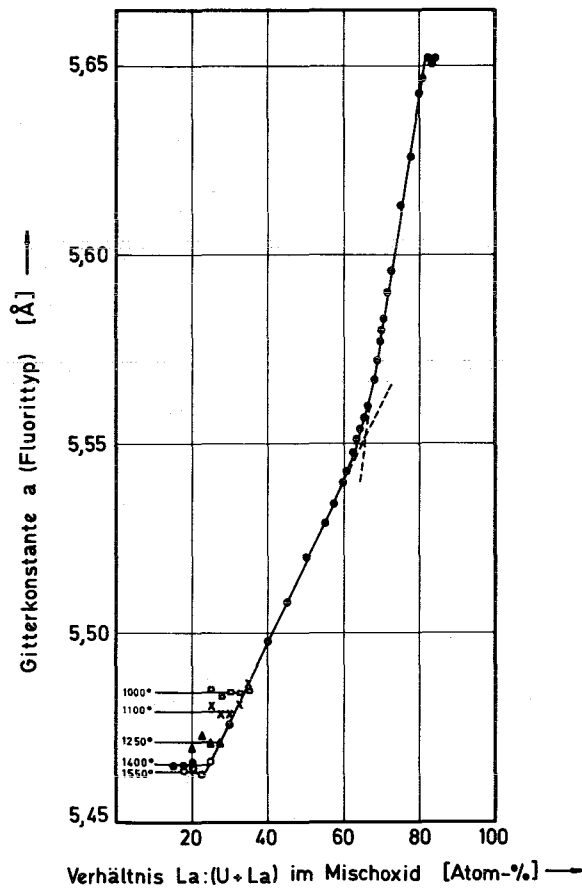


Abbildung 11: Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ (1 Atm O_2) für verschiedene Temperaturen

Aus Tabelle 14 geht hervor, daß die Fluoritphase oberhalb von $1300^\circ C$ in einem sehr großen Bereich des Systems $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ existiert und daß ihre

Breite mit steigender Temperatur zunimmt. Die Grenze zwischen Fluorit-
typ und dem zweiphasigen Gebiet $(U,La)O_{2+x(ss)} + 1:6$ -Verbindung ist
schon in Kapitel 2.1.2. untersucht worden und ergibt sich dort aus
Tabelle 3. Die Fluoritphase endet bei einem Sesquioxidgehalt von 82 Mol-%
 $LaO_{1,5}$ und ist hier von der Temperatur unabhängig (Abb. 4). Die Grenze
zwischen Fluoritgitter und anschließendem Zweiphasengebiet, bestehend
aus $\beta-U_3O_8 + (U,La)O_{2+x(ss)}$ und ihr Temperaturgang ist aus Abbildung 12
ersichtlich.

Tabelle 15: Grenzzusammensetzungen der Fluoritphase im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$
(1 Atm O_2) zwischen 1000° und $1550^\circ C$

Temperatur [$^\circ C$]	Breiten der Fluoritphasen (Mol-% $LaO_{1,5}$)
1000	34,5 - 51,5; 68,5 ; 79,5 - 82
1100	31,5 - 51,5; 68,5 ; 79,5 - 82
1200	28,5 - 55 ; 63,5 - 69,5; 79 - 82
1300	26,5 - 75 ; 77 - 82 ;
1400	25 - 82 ;
1550	24 - 82 ;

Die Mischoxide besaßen intensive charakteristische Färbungen; mit
steigender Temperatur war bei gleicher Zusammensetzung eine Farbver-
tiefung zu beobachten. Die bei $1400^\circ C$ geblühten Präparate besitzen
dabei folgendes Aussehen: Bis etwa 60 Mol-% $LaO_{1,5}$ sind die Proben
schwarz bis schwarzgrün gefärbt, dann geht die Färbung mit steigendem
Lanthanoxidgehalt von dunkelbraun, dunkelrot, hellrot, orange in
gelborange (80 Mol-% $LaO_{1,5}$) über. Sogar die Probe mit 99 Mol-% $LaO_{1,5}$
war noch deutlich gelb gefärbt, während reines Lanthanoxid weiß ist.

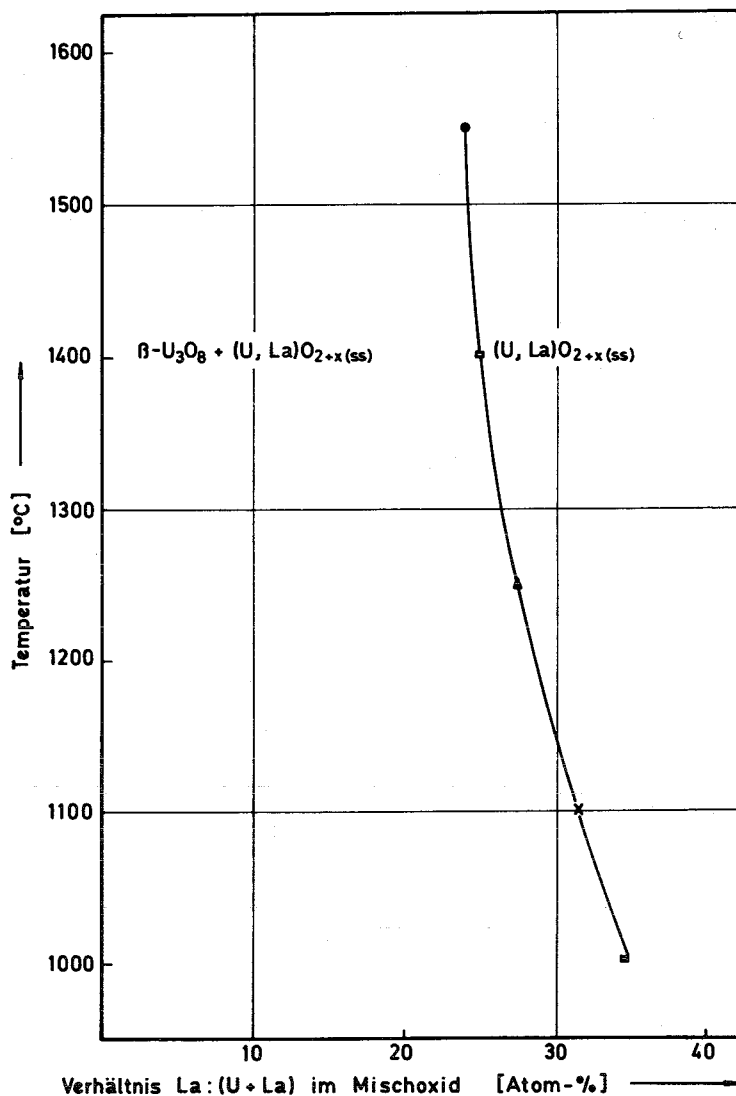


Abbildung 12: Die Grenzen der Fluoritphase auf der uranreichen Seite des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2)

2.1.6. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase

Hoekstra et al. (37) finden im System Uran-Sauerstoff ein Einphasengebiet zwischen $\text{UO}_{2,56}$ und $\text{UO}_{2,65}$. Es ist dieses die " $\text{UO}_{2,6}$ -Phase", auch $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ oder U_3O_{8-x} ($0,05 \leq x \leq 0,32$) genannt. Man erhält dieses $\text{UO}_{2,6}$ aus U_3O_8 ($\text{UO}_{2,67}$) durch längeres Glühen oberhalb 1000°C .

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ wurden wieder mittels Goniometeraufnahmen untersucht.

Die Indizierung der Reflexe des orthorhombischen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ erfolgte nach Angaben von Haug (36). Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten ($Z = 2$). Tabelle 16 zeigt keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterkonstanten des $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ in Gegenwart von $\text{LaO}_{1,5}$. Somit ist eine - etwa 0,1 Mol-% übersteigende - Löslichkeit von Lanthanesquioxid - analog den Oxiden der schweren Selten-Erd-Metalle - in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ auszusprechen.

Tabelle 16: Orthorhombische Gitterparameter von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ und auftretende Phasen zwischen 0 und 5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (1250° und 1550°C , Reaktionszeiten 0,75 und 8 h, 1 Atm O_2)

Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Orthorhombische Gitterparameter					im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V_{Mol} [\AA^3]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}/Z}}$ [\AA]	
0	1250	6,736	3,965	4,145	110,71	3,811	0
1	1250	6,738	3,965	4,145	110,74	3,811	0 + F
2	1250	6,736	3,966	4,141	110,63	3,810	0 + F
3	1250	6,743	3,965	4,143	110,77	3,812	0 + F
5	1250	6,743	3,966	4,144	110,82	3,812	0 + F
0	1550	6,741	3,965	4,144	110,76	3,812	0
1	1550	6,742	3,965	4,143	110,75	3,811	0 + F
2	1550	6,741	3,969	4,142	110,82	3,812	0 + F
3	1550	6,740	3,967	4,144	110,80	3,812	0 + F
5	1550	6,739	3,965	4,145	110,77	3,812	0 + F

0 = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, F = Fluorittyp
(die Gitterkonstanten gelten jeweils für das orthorhombische $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$)

Die in dieser Arbeit gefundenen Gitterkonstanten für das U_3O_{8-x} ($0,05 \leq x \leq 0,32$) stimmen gut mit den von F. Grönvold (38) für $\text{UO}_{2,633}$ angegebenen Werten ($a = 6,735 \text{ \AA}$, $b = 3,966 \text{ \AA}$, $c = 4,144 \text{ \AA}$) überein.

Die Struktur von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ist allerdings noch nicht einwandfrei geklärt. So geben Hoekstra et al. (39) eine Elementarzelle mit einer dreimal so großen b-Achse und doppelt so großen c-Achse an, während Herak (40)

aufgrund von Neutronenbeugungsaufnahmen und der revidierten Struktur von $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (41) für die Hochtempermodifikation von U_3O_8 - wahrscheinlich ist $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ gemeint - die Raumgruppe Amm 2 mit $a = 4,136 \text{ \AA}$, $b = 11,816 \text{ \AA}$ und $c = 6,822 \text{ \AA}$ ($Z = 2$) vorschlägt. Da das Problem " U_3O_8 " noch nicht einwandfrei gelöst ist, werden in dieser Arbeit die älteren Werte von Grönvold (38) verwendet. Eine andere Indizierung würde an der hier getroffenen Aussage über das Fehlen einer Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in U_3O_8 nichts ändern.

2.1.7. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abschnitten 2.1.1. bis 2.1.6. ermöglicht die Aufstellung eines quasibinären Phasendiagrammes für den Temperaturbereich von 1000° bis 1550°C (Abb. 13). Eine Untersuchung dieses Systems für höhere Temperaturen ist wegen der starken Flüchtigkeit des Urans als $\text{UO}_3(\text{g})$ in Sauerstoffatmosphäre wenig sinnvoll.

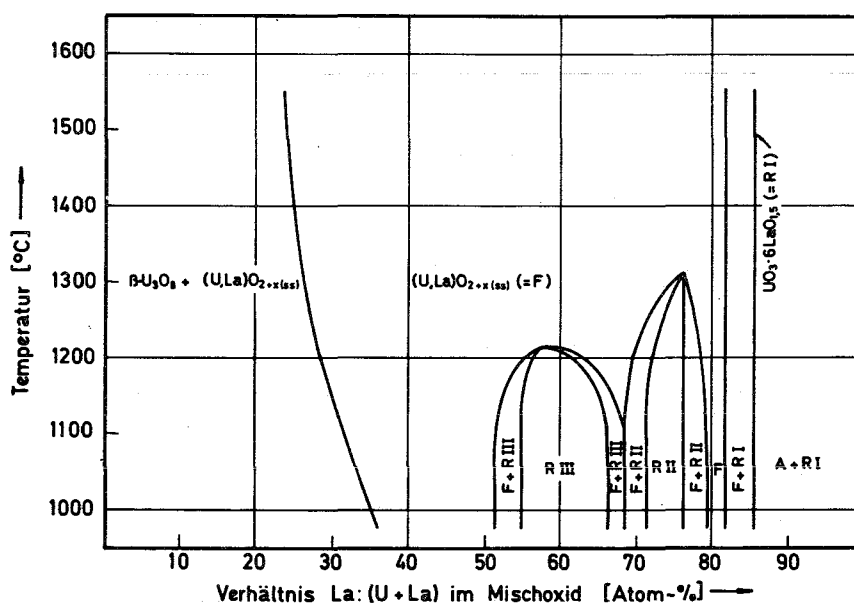


Abbildung 13: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2)

Aus dem vorhergehenden Abschnitt 2.1.6. geht hervor, daß $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ keine nachweisbaren Mengen an Lanthanoxid in fester Lösung aufnimmt. Auf der

uranreichen Seite des Systems liegt demnach ein Zweiphasengebiet vor, das sich aus orthorhombischem $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ und gesättigter Fluoritphase $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ zusammensetzt. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite dieses zweiphasigen Gebietes ab. An dieses zweiphasige Gebiet schließt sich die reine Fluoritphase an, die sich oberhalb von 1300°C bis zum temperaturunabhängigen Grenzwert von 82 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ erstreckt. Bei niederen Temperaturen existieren im Bereich der Fluoritphase zwei rhomboedrische Phasen mit ihren Zweiphasengebieten. So tritt unterhalb 1200°C zwischen 55 und 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ die rhomboedrische Phase III auf. Kennzeichen dieser Phase ist, daß hier bei allen Zusammensetzungen das gleiche Verhältnis Sauerstoff:Metall = 2,00 vorliegt. Nach niederen bzw. höheren Lanthangehalten hin schließen sich zwei enge Zweiphasengebiete an, in denen neben der Phase RIII die feste Lösung mit Fluoritstruktur vorliegt. Mit steigender Temperatur werden diese Gebiete schmaler und gehen knapp oberhalb 1200°C bei der Grenzzusammensetzung 57,2 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in die reine Fluoritphase über. Bei höherem Lanthanoxidgehalt liegt zwischen 71,5 und 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ das zweite im rhomboedrischen Gitter kristallisierende Gebiet. Es ist dies die schmalere Phase RII. Sie wird ebenfalls von zweiphasigen Gebieten flankiert. In diesen liegt neben der festen Lösung $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ die rhomboedrische Phase II vor. Auch diese Phasen werden mit steigender Temperatur schmaler und wandeln sich bei $1310^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ und der Grenzzusammensetzung $\text{U}_{1,65}\text{La}_{5,35}\text{O}_{13} = \text{Me}_7\text{O}_{13}$ (76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) in das höher symmetrische Gitter der Fluoritstruktur um.

Die beiden benachbarten zweiphasigen Gebiete der RIII- und RII-Phase werden durch eine sehr schmale Zone des Fluorittyps getrennt, die jedoch experimentell nicht faßbar ist.

Dieses Fluoritgebiet umschließt also die RIII- und RII-Phasen von drei Seiten und erstreckt sich, wie oben erwähnt, bis zu einem temperaturunabhängigen Grenzwert. Mit steigendem Sesquioxidgehalt folgt darauf ein Zweiphasengebiet, bestehend aus der festen Lösung $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ und der rhomboedrischen 1:6-Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$. Dieses Gebiet ist ebenfalls nur schmal. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung mit 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ tritt die rhomboedrische Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ (Me_7O_{12}) in reiner Form auf. Sie besitzt im Gegensatz zu den 1:6-Verbindungen, die U_3O_8 mit den Oxiden der schweren Selten-Erd-Metalle bildet, keine Phasenbreite, ist jedoch wie diese im ganzen untersuchten Temperaturbereich stabil.

Ein fünftes zweiphasiges Gebiet liegt zwischen 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ und dem

reinen Lanthanoxid vor. Hier ist weder eine Löslichkeit des UO_3 im hexagonalen Lanthanoxid festzustellen, noch löst sich das Lanthanoxid im rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$.

2.1.8. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LaO}_{1,5}$

Aus Abbildung 11 ist ersichtlich, daß sich die Abhängigkeit der Gitterkonstanten (Fluorittyp) von der Zusammensetzung im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LaO}_{1,5}$ zwischen 35 und 80 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ durch zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung darstellen läßt. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden liegt bei 66 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$.

Hill konnte zeigen (19), daß bei 1650°C unter oxidierenden Bedingungen ab dieser Zusammensetzung mit steigendem Lanthanoxid-Gehalt das Uran stets sechswertig vorliegt. Das Verhältnis Sauerstoff:Metall nimmt dabei von 2,00 (66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) linear ab bis zum Grenzwert 1,5 beim reinen $\text{LaO}_{1,5}$.

Wenn diese von Hill bei 1650°C gefundenen Verhältnisse auch für den Temperaturbereich von 1000° bis 1550°C zutreffen, dann liegt bei dem Schnittpunkt der Geraden eine bezüglich des Sauerstoffs genau stöchiometrische Zusammensetzung vor, nämlich $(\text{U}_{0,33}^{\text{VI}} \text{La}_{0,67}^{\text{III}}) \text{O}_2 = \text{MeO}_2$.

Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei Temperaturen zwischen 1000° und 1550°C gegläht worden waren, wurden zur Bestimmung ihres Uran- und Sauerstoffgehaltes naßchemisch (ceri- und ferrometrisch) untersucht. Dabei ließen sich die Proben mit weniger als 60 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in verdünnter H_2SO_4 nur sehr schwer und in der Wärme in Lösung bringen. Präparate mit höherem Lanthanoxidgehalt dagegen lösten sich schon bei Zimmertemperatur innerhalb kurzer Zeit.

Nach Wilson sollte die mittlere Wertigkeit des Urans in den Fluoritphasen maximal 4,6 betragen (42). Tabelle 17 zeigt, daß dieser Wert im System $\text{UO}_{2+x} - \text{LaO}_{1,5}$ bei allen untersuchten Präparaten mit Fluoritstruktur bedeutend höher liegt. Auch in den Systemen $\text{UO}_{2+x} - \text{C}$ -Typ der Selten-Erd-Oxide war im Fluoritbereich stets eine höhere Wertigkeit als 4,6 ermittelt worden (22-24).

Tabelle 17: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ zwischen 1000° und $1550^{\circ}C$

Mol-% $LaO_{1,5}$	Temperatur [$^{\circ}C$]	\bar{W} Uran ($\pm 0,03$)	Verhältnis O:Me ($\pm 0,02$)	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
30	1250	4,98	2,20	F
30	1550	4,97	2,19	F
40	1250	5,10	2,13	F
40	1550	5,08	2,12	F
50	1100	5,24	2,06	F
50	1250	5,23	2,06	F
50	1400	5,19	2,05	F
50	1550	5,20	2,05	F
60	1250	5,47	1,99	F
60	1550	5,51	2,00	F
65	1000	5,80	1,99	RIII
65	1100	5,78	1,99	RIII
65	1250	5,77	1,99	F
65	1550	5,78	1,99	F
75	1000	5,97	1,87	RII
75	1100	5,97	1,87	RII
75	1250	5,99	1,87	RII
75	1400	5,97	1,87	F
75	1550	5,98	1,87	F
80	1000	5,95	1,80	F
80	1100	5,97	1,80	F
80	1250	5,98	1,80	F
80	1400	5,97	1,80	F
80	1550	5,98	1,80	F
85,7	1000	5,96	1,71	RI
85,7	1250	5,98	1,71	RI
85,7	1440	5,97	1,71	RI
85,7	1550	5,96	1,71	RI

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La)

F = Fluorittyp, RIII-RI = rhomboedrische Phasen III, II und I

Seit längerem ist schon bekannt, daß Uranoxid in Sauerstoffatmosphäre oberhalb 1200°C flüchtig ist (43,44). Bei ihren Untersuchungen am System $\text{UO}_{2+x}-\text{La}_2\text{O}_3$ haben Wilson et al. nun festgestellt, daß die Flüchtigkeit des Urans in oxidierender Atmosphäre mit zunehmendem Gehalt an $\text{SEO}_{1,5}$ abnimmt. Die Gewichtsabnahme verschiedener Mischoxide des Systems $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ bei 1675°C - bedingt durch die Flüchtigkeit des UO_3 - wurde von Hill (18) für verschiedene Glühzeiten bestimmt. Der Autor stellte fest, daß diese Gewichtsabnahme um so größer war, je länger die Proben geglüht wurden. Mit steigendem $\text{LaO}_{1,5}$ Gehalt nahm der Gewichtsverlust stark ab. Proben mit mehr als 60 Mol-% Lanthanoxid erwiesen sich dabei als extrem stabil.

Diese thermische Stabilität der Präparate wird durch die eigenen Ergebnisse bestätigt. So ist aus Tabelle 17 ersichtlich, daß die mittlere Wertigkeit des Urans und damit auch das Verhältnis Sauerstoff:Metall innerhalb der Fehlergrenze von der Temperatur unabhängig ist.

Der Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses O:Me in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im System $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ ist für zwei Temperaturen (1250° und 1550°C) in Abbildung 14 und 15 dargestellt.

Aus diesen Darstellungen geht ganz klar hervor, daß im Uranoxid-Lanthanoxid-System das Fluoritwirtsgitter mit Additions- und Subtraktionssubstitution innerhalb des Phasenbereiches vorliegt. So werden auf der uranreichen Seite des Systems die über zwei hinausgehenden Anionen in den im Fluoritgitter vorhandenen größten Lücken (Oktaederlücken) untergebracht. Dies entspricht der Additionssubstitution. Die Fluoritphase kann hier mit der allgemeinen Formel $\text{MeO}_{2+x}(\text{ss})$ beschrieben werden. Im Bereich von 58-66 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ nimmt die Wertigkeit des Urans stärker zu. Das Verhältnis O:Me beträgt hier überall 2,00, was einem ideal besetzten Fluoritgitter der allgemeinen Formel $\text{MeO}_2(\text{ss})$ entspricht. Darüber hinaus kann das durch weiteren Einbau des dreiwertigen Lanthans entstehende Anionendefizit nicht mehr durch einen höheren Oxidationsgrad der Kationen des Wirtsgitters ausgeglichen werden, da das Uran bei 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ seine höchste Wertigkeitsstufe erreicht hat. Ab hier liegt also Subtraktionssubstitution vor, und das Fluoritgitter ist durch die Formel $\text{MeO}_{2-x}(\text{ss})$ zu beschreiben. Das O:Me-Verhältnis nimmt dabei linear ab und strebt dem Grenzwert 1,5 bei 100 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ zu.

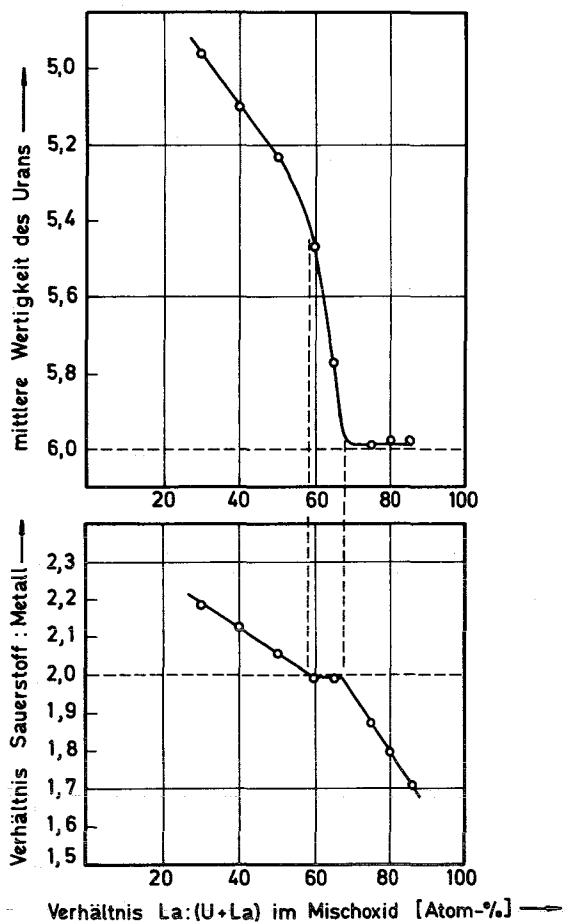


Abbildung 14:

Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ bei $1250^{\circ}C$ (1 Atm O_2)

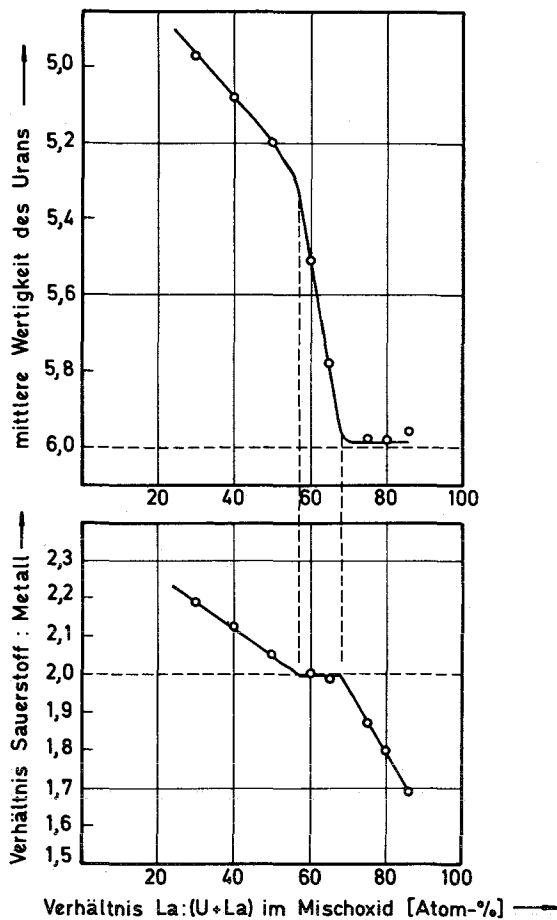


Abbildung 15:

Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall im System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ bei $1550^{\circ}C$ (1 Atm O_2)

Auch der unterschiedliche Anstieg der Gitterkonstanten des Fluorittyps läßt sich nun deuten. Wie aus Tabelle 17 ersichtlich ist, liegt das Uran in dem 30 Mol-% $LaO_{1,5}$ enthaltenden Mischoxid in der Wertigkeitsstufe 5,0 vor. Der Ionenradius des U^{5+} beträgt nach Zachariasen (45) $0,87 \text{ \AA}$. Mit steigendem $LaO_{1,5}$ -Gehalt wird das Uran sukzessiv durch das Lanthan ersetzt. Sein Ionenradius ist mit $1,06 \text{ \AA}$ (46) bedeutend größer als der des U^{5+} , so daß die Fluoritgitterkonstante ansteigen muß. Anfangs kann diese Gitteraufweitung dadurch gemindert werden, daß die übrigen Uranatome

mit steigendem Lanthangehalt im Mischoxid eine höhere Wertigkeitsstufe einnehmen und so ihren Ionenradius verkleinern. Bei 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ hat das Uran seine höchstmögliche Wertigkeit erreicht. Sein Ionenradius beträgt nun $0,83 \text{ \AA}$ (45). Ein weiterer Einbau der großen La^{3+} -Ionen in das Fluoritgitter bewirkt daher ab dieser Zusammensetzung eine stärkere Aufweitung des Gitters und damit einen rascheren Anstieg der Gitterkonstanten.

2.2. Das Phasendiagramm für das binäre System UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$

Die Kenntnis des Verlaufes der mittleren Wertigkeit des Urans im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1,5}$ und die Ergebnisse der Abschnitte 2.1.1. bis 2.1.5. ermöglichen ohne weiteres, ein Phasendiagramm für das binäre System UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$ aufzustellen (Abb. 16).

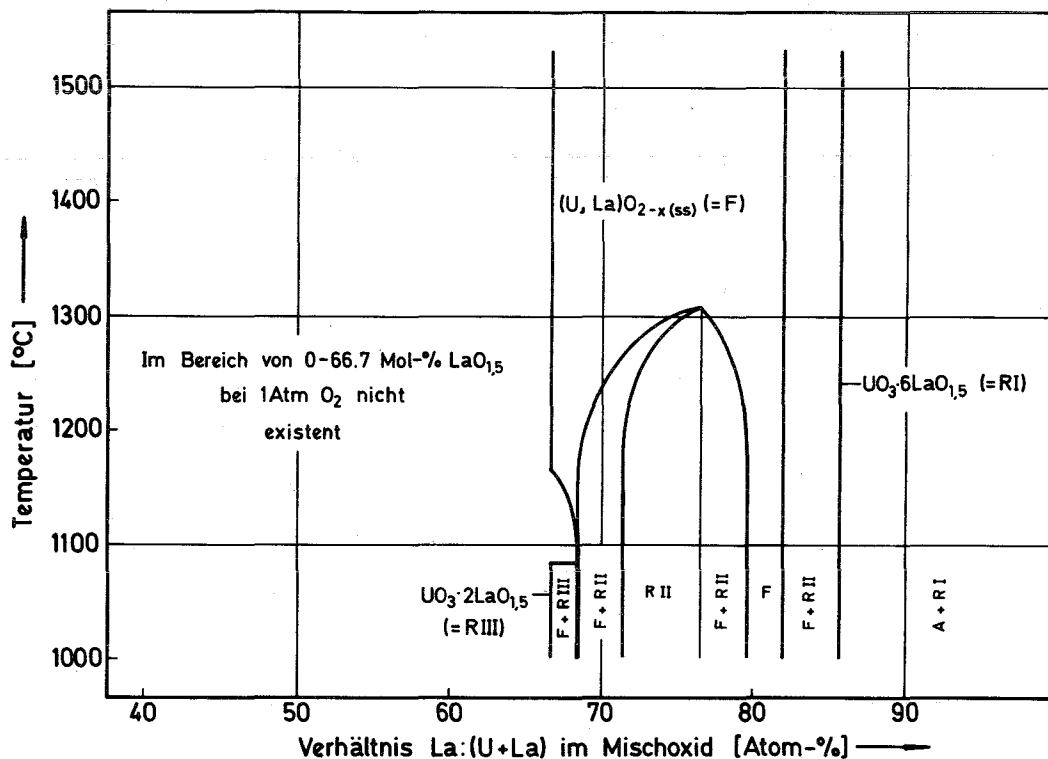


Abbildung 16: Phasendiagramm des binären Systems UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2)

Zwischen 0 und 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ ist das System nicht existent, da bei diesen Probenzusammensetzungen für $p(\text{O}_2) = 1 \text{ Atm}$ die mittlere Wertigkeit

des Urans stets kleiner als sechs ist. Bei der Existenzgrenzzusammensetzung von 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ tritt unterhalb der Temperatur von $1080^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ die rhomboedrische Phase III auf. Im Gegensatz zum quasi-binären System $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$ ist sie hier rein stöchiometrisch. Nach den Ausführungen im Abschnitt 2.1.4. ist diese RIII-Verbindung als $\text{U}_{2,67}\text{La}_{5,33}\text{O}_{16}$ (Me_8O_{16}) zu formulieren, wobei die Zahl Z der Formel-einheiten pro Elementarzelle vier beträgt. Nach höherem Lanthangehalt hin schließt sich ein Zweiphasengebiet an, in dem neben der Phase RIII die feste Lösung mit Fluoritstruktur vorliegt. Oberhalb von 1080°C liegt das Uran auch im Bereich von 66,7 bis 68,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ nicht rein sechswertig vor. Diese Ausbuchtung des nicht existenten Bereiches wird mit steigender Temperatur schmaler und stößt bei $1170^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ wieder auf die allgemeine Existenzgrenze des Systems bei 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$.

Zwischen 71,5 und 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt die rhomboedrische Phase II. Sie wird flankiert von zweiphasigen Gebieten, in denen neben der Phase RII die feste Lösung $(\text{U,L a})\text{O}_{2-x(\text{ss})}$ vorliegt. Die Breite dieser Phasengebiete nimmt mit steigender Temperatur ab. Oberhalb 1200°C wandelt sie sich bei der Grenzzusammensetzung von 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in den Fluorittyp um. Dieses Fluoritgebiet beginnt bei der Grenzzusammensetzung von 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ oberhalb $1170^\circ \pm 10^\circ\text{C}$, trennt die beiden benachbarten zweiphasigen Gebiete der RIII und RII Phase, umschließt die Gebiete der rhomboedrischen Phase II und endet bei dem temperaturunabhängigen Grenzwert von 82 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$.

Zwischen 82 und 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt ein Zweiphasengebiet bestehend aus der festen Lösung $(\text{U,L a})\text{O}_{2-x(\text{ss})}$ und der rhomboedrischen Phase I. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung mit 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ tritt die rhomboedrische Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ in reiner Form auf. Ein viertes Zweiphasengebiet schließt sich mit steigendem Sesquioxidgehalt daran an und erstreckt sich bis zum reinen Lanthanoxid. Eine Löslichkeit zwischen UO_3 und $\text{LaO}_{1,5}$ ist nicht festzustellen.

Das Sauerstoff:Metall-Verhältnis fällt von dem Wert 2,00 bei 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ mit steigendem $\text{LaO}_{1,5}$ -Gehalt linear bis zum Grenzwert 1,5 des reinen Lanthanoxides. Ein ideales Fluoritgitter liegt demnach nur beim Existenzgrenzwert vor. Darüber hinaus bildet sich der Fluorittyp durch Subtraktionssubstitution und ist als $(\text{U,L a})\text{O}_{2-x(\text{ss})}$ zu formulieren.

2.3. Das System Uranoxid-Lanthanoxid bei reduzierenden Bedingungen

Verschiedene Autoren (47,48) haben darüber berichtet, daß in Mischoxiden, die UO_2 als eine Komponente enthalten, das Uran schon bei Zimmertemperatur bei Anwesenheit von Spuren von O_2 zu einer Wertigkeit >4 aufoxidiert wird. So weist auch Hill, der das System Uranoxid-Lanthanoxid bei $1750^\circ C$ und 1 Atm H_2 untersuchte (19), ausdrücklich darauf hin, daß bei der Analyse der Verhältnisse die auftretenden Oxidationsprobleme nicht gelöst werden konnten, was eine Ungenauigkeit der Ergebnisse bedingt.

Bei der Darstellung der Mischoxidpräparate unter Wasserstoffatmosphäre mußte daher auf strengsten Sauerstoffausschluß geachtet werden. Um zu vermeiden, daß das Uran beim Abschrecken und Aufarbeiten der Präparate wieder oxidiert wird, war der Ofen in einer Glove-Box aufgestellt, die kontinuierlich mit reinstem Argon gespült wurde. So konnten alle Arbeiten in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt werden. Dennoch läßt sich eine geringfügige Oxidation des Urans durch die im Wasserstoff und Argon enthaltenen Spuren von Sauerstoff nicht ganz ausschließen.

Tabelle 18: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System Uranoxid-Lanthanoxid bei $1250^\circ C$ und 1 Atm H_2 (Reaktionszeit 24 h)

Mol-% $LaO_{1,5}$	Farbe der Mischoxide	Gitterkonstante a [Å]	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen
0	braun	5,470	F
10	olive	5,477	F
15	olivegrau	5,484	F
20	schiefergrau	5,487	F
30	schwarz	5,494	F
35	schwarz	5,499	F
40	schwarz	5,506	F
45	schwarz	5,514	F
50	schwarz	5,520	F
55	schwarz	5,537	F
60	olivegrau	5,563	F
75	braungrau	5,629	F
80	grau	5,633	F + RI

RI = rhomboedrische Phase I, F = Fluorittyp

Abbildung 17 zeigt den Verlauf dieser Gitterkonstanten. Zum Vergleich sind die bei 1 Atm Sauerstoff und 1250°C erhaltenen Werte (Abschnitt 2.1.5.) mit eingetragen.

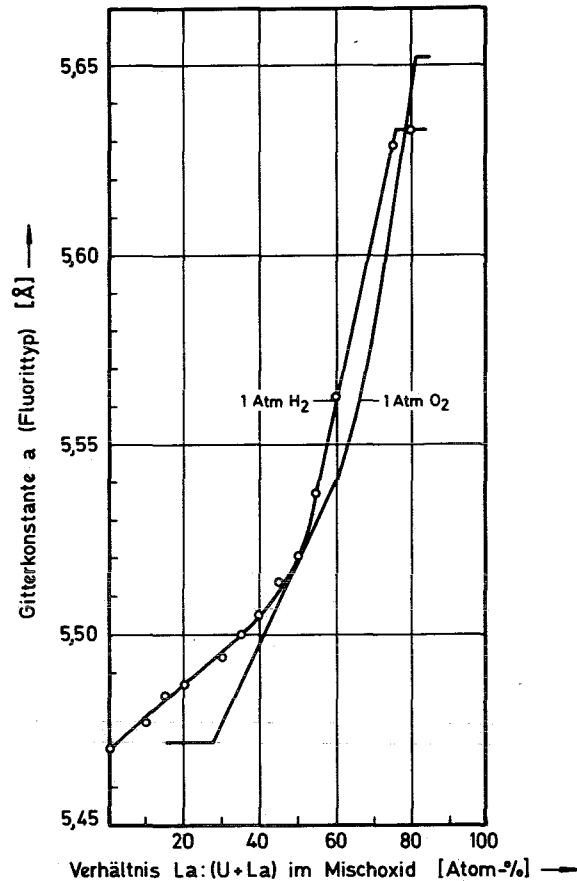


Abbildung 17: Vergleich der Gitterkonstanten des Fluorittyps bei 1250°C unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen im System Uranoxid-Lanthanoxid

Keller und Leitner (22) stellten bei der Bestimmung der mittleren Wertigkeit des Urans im System $UO_{2+x}-TmO_{1,5}$ fest, daß im H_2 -Strom keine vollständige Reduktion des Urans im Mischoxid erfolgt.

Hill bestimmte \bar{W} Uran in den unter reduzierenden Bedingungen getemperten Proben des Uranoxid-Lanthanoxid Systems (10). Selbst bei 1750°C wurde das Uran in den Mischoxiden nicht bis zur Wertigkeitsstufe 4 reduziert.

Tabelle 19: Mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans und das Verhältnis O:Me im System Uranoxid-Lanthanoxid bei 1250°C und 1 Atm H₂ (Reaktionszeit 24 h)

Mol-% LaO _{1,5}	\bar{W} Uran (± 0,05)	Verhältnis O:Me (± 0,03)
0	4,00	2,00
10	4,03	1,96
20	4,07	1,93
30	4,12	1,89
45	4,38	1,88
65	4,63	1,79
75	4,78	1,72

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La)

Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses O:Me von der Zusammensetzung. Daraus geht ganz deutlich hervor, daß das Uran sich um so weniger reduzieren läßt, je größer der Anteil von LaO_{1,5} im Mischoxid ist. Die hier gefundenen Werte für das Verhältnis O:Me sind deutlich kleiner als die von Hill (19) angegebenen. Das bestätigt die Vermutung des Autors, daß ihm trotz sorgfältigster Versuchsbedingungen ein vollständiger Ausschluß von Sauerstoff nicht gelungen ist.

Die eigenen Wertigkeitsuntersuchungen wurden zur Vermeidung dieses Problems in einer Glove-Box unter Argon durchgeführt. Ein Vergleich des Verlaufs des Verhältnisses O:Me mit der Gitterkonstanten im System Uranoxid-Lanthanoxid unter reduzierenden Bedingungen zeigt eine gewisse Parallele zu den in den Abschnitten 2.1.5. und 2.1.8. für das System UO_{2+x}-LaO_{1,5} (p(O₂) = 1 Atm) gefundenen Ergebnissen. Auch unter reduzierenden Bedingungen läßt sich der Anstieg der Gitterkonstanten durch zwei Geraden darstellen. Der Anstieg ist dabei um so stärker, je mehr das Verhältnis O:Me im gleichen Bereich abnimmt. Im Übergangsbereich der beiden Geraden ist dieses Verhältnis konstant.

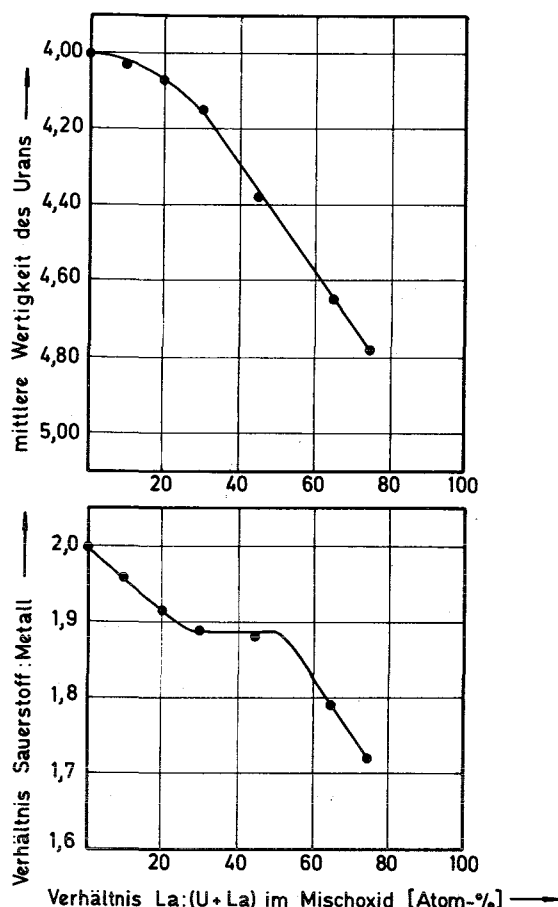


Abbildung 18: Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans (18a) und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall (18b) im System Uranoxid-Lanthanoxid bei 1250°C (1 Atm H₂)

2.4. Der Einfluß der Stöchiometrie auf die Gitterkonstante

Bei seinen Untersuchungen am System Uranoxid-Lanthanoxid (19,20) geht Hill auch auf die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Stöchiometrie einer Probe mit dem konstanten Metallverhältnis Uran:Lanthan = 1:1 ein. Durch Tempern der 50 Mol-% LaO_{1,5} enthaltenden Proben unter verschiedenen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen stellt sich jeweils ein verschiedenes Sauerstoff:Metall-Verhältnis ein. Die Glühtemperatur variiert dabei allerdings von 900° bis 1900°C. Der Autor findet, daß die Gitterkonstante bei dem Verhältnis O:Me = 2,00 (\bar{W} (Uran) = 5,00) den kleinsten Wert aufweist, während bei höheren bzw. niederen Oxidationsstufen des Urans

die Gitterkonstante jeweils ansteigt. Er deutet dies damit, daß ober- und unterhalb der idealen Fluoritzusammensetzung MeO_2 der Sauerstoffeinbau in das Fluoritgitter nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgt, über deren Art jedoch keine Angaben gemacht werden.

Um entscheiden zu können, ob dieses Ergebnis nur auf die unterschiedliche Stöchiometrie der Mischoxide zurückzuführen ist, oder ob auch die verschiedenen Glühtemperaturen einen Einfluß haben, war es nötig, die Proben bei stets der gleichen Temperatur zu behandeln.

Tabelle 20: Verhältnis O:Me und Gitterkonstanten bei der Zusammensetzung $(\text{U}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{O}_{2+x}$ ($T = 1250^\circ\text{C}$)

Darstellungsart	\bar{W} Uran	Verhältnis O:Me	Gitterkonstante $[\overset{\circ}{A}]$
1 Atm H_2	4,56	1,89	5,5201
Quarzampulle	4,60	1,90	5,5198
Quarzampulle	4,80	1,95	5,5186
0,09 Torr O_2	4,87	1,97	5,5175
7,6 Torr O_2	5,00	2,00	5,5162
760 Torr O_2 (Probe wurde abgeschreckt)	5,35	2,09	5,5178
760 Torr O_2 (Probe kühlte langsam ab)	5,56	2,14	5,5183

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La)

Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit der Fluoritgitterkonstanten vom Verhältnis O:Me bei der Zusammensetzung $(\text{U}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{O}_{2+x}$.

Wie aus Tabelle 20 und Abbildung 19 hervorgeht, tritt ein Unterschied in den gefundenen Gitterkonstanten erst in der dritten Stelle hinter dem Komma auf. Die größeren Differenzen in (19,20) sind daher offensichtlich auf die verschiedenen Glühtemperaturen zurückzuführen. Der Gang ist jedoch der gleiche wie dort, nämlich derart, daß beim Verhältnis O:Me = 2,00 die Gitterkonstante den geringsten Wert aufweist, während eine Vergrößerung bzw. Verringerung des Sauerstoff:Metall-Verhältnisses ein Ansteigen der Gitterkonstante bewirkt.

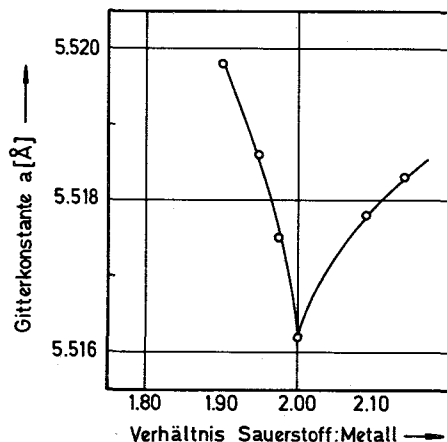


Abbildung 19: Der Einfluß des Verhältnisses Sauerstoff:Metall auf die Gitterkonstante bei der Zusammensetzung $(U_{0,5}La_{0,5})O_x$ ($1,90 \leq x \leq 2,14$) $T = 1250^\circ C$

2.5. Das ternäre System $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$

2.5.1. Auftretende Phasen im System $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$

Die Phasenverhältnisse im System Uranoxid-Lanthanoxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischoxide und vom Oxidationsgrad des Urans lassen sich exakt in einem isothermen Dreistoffsystem darstellen.

Über ein solches ternäres System sind in der Literatur nur sehr wenige Angaben zu finden. So stellen Wilson et al. (17) aus wenigen, bei verschiedenen Temperaturen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen erhaltenen Parametern sowie falsch übernommenen Literaturwerten ein "Pseudophasendiagramm" $UO_2-UO_3-La_2O_3$ zusammen.

Košćeev et al. (27) benutzen bei der Aufstellung ihres Dreistoffsystems ebenfalls Werte, die sie bei verschiedenen Temperaturen erhalten haben. Die von ihnen angegebenen Grenzen der Homogenitätsbezirke möchten sie daher als "erste Orientierung" aufgefaßt wissen.

Um solche Grenzen genau bestimmen zu können, war es bei der Aufstellung des Dreistoffdiagrammes $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$ nötig, den Oxidationsgrad des Urans

zwischen UO_2 und UO_3 stark zu variieren. Einige Werte konnten erhalten werden, indem Mischoxide mit verschiedenem $\text{LaO}_{1,5}$ -Gehalt unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen bei 1250°C getempert wurden. Die anschließende Bestimmung der mittleren Wertigkeit des Urans ermöglichte eine Einordnung der Werte in das Dreistoffdiagramm. Die Temperatur $T = 1250^\circ\text{C}$ wurde deshalb gewählt, weil der Großteil der Präparate in evakuierten Quarzampullen dargestellt werden mußte. Bei höherer Temperatur wären diese Ampullen undicht geworden, während niedrigere Temperaturen extrem lange Reaktionszeiten erfordert hätten. Um die Oxidation des Urans zu vermeiden, wurden Ampullen, die Uran in niedriger Wertigkeitsstufe enthielten, in einer Glove-Box unter Argon aufgearbeitet.

Tabelle 21: Auftretende Phasen im System UO_2 - UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$ bei $T = 1250^\circ\text{C}$
(Reaktionszeiten bei Darstellung aus Mischhydroxiden
4-24 h, bei Darstellung in Quarzampullen 21 Tage)

Verhältnis O:U	Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$	Farbe	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,00	0	braun	F	2,00
	10	oliv	F	1,95
	20	dunkelgrau	F	1,90
	50	dunkelbraun	F	1,75
	80	dunkelbraun	F	1,60
	82	braun-ocker	F	1,59
	84	ocker	F + RI	1,58
	85,7	ocker	RI	1,57
	88	hellgrau	RI + A	1,56
	90	hellgrau	RI + A	1,55
2,02	10	oliv	F	1,96
2,04	20	schiefergrau	F	1,93
2,06	30	schwarz	F	1,89
2,10	50	schwarz-braun	F	1,80
2,19	45	schwarz	F	1,88
2,20	5	dunkelbraun	F	2,17
	20	schwarz	F	2,06
	40	schwarz	F	1,92
	63,5	schwarz	F	1,66

Tabelle 21: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% LaO _{1,5}	Farbe	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,25	0		F	2,25
	80	graubraun	F	1,65
	83	graubraun	F + RI	1,63
	85,7	graubraun	RI	1,61
	88	gelbgrau	RI + A	1,59
	90	gelbgrau	RI + A	1,57
2,30	10	schwarz	F	2,22
	50	schwarz	F	1,90
2,32	65	oliv	F	1,79
2,39	75	grau	F	1,72
2,40	10	schwarz	F + O	2,31
	15	schwarz	F + O	2,26
	20	schwarz	F	2,22
	50	schwarz	F	1,95
2,46	5	schwarz	F + O	2,41
	20	schwarz	F + O	2,27
	95	hellgelb	RI + A	1,55
2,48	30	schwarz	F	2,19
2,50	15	schwarz	F + O	2,35
	20	schwarz	F + O	2,30
	50	schwarz	F	2,00
	70	rot	F	1,80
	73	orange	F	1,77
	76	gelboliv	F	1,74
	79	gelboliv	F + RI	1,71
	80	gelboliv	F + RI	1,70
	82	gelbgrau	F + RI	1,68
	84	gelbgrau	RI	1,66
	85,7	gelbgrau	RI	1,64
	88	gelbgrau	RI + A	1,62
	90	gelb	RI + A	1,60
2,55	40	schwarz	F	2,13

Tabelle 21: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% LaO _{1,5}	Farbe	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,63	8,5	schwarz	F + O	2,53
	15	schwarz	F + O	2,46
	20	schwarz	F + O	2,40
	25	schwarz	F + O	2,35
	35	schwarz	F	2,24
	40	schwarz	F	2,18
	50	schwarz	F	2,06
	70	oliv	F	1,84
	71	oliv	F	1,83
	72,5	oliv	F	1,81
	74	oliv	F	1,79
	76	oliv	F	1,77
	77	braunoliv	F	1,76
	79	braunoliv	F + RI	1,74
	80	gelb	F + RI	1,73
	83	gelb	F + RI	1,69
	85,7	ocker	RI	1,66
	87	ocker	RI	1,65
	88	ocker	RI + A	1,63
	90	hellgelb	RI + A	1,61
2,65	80	gelb	F + RI	1,73
2,72	71	oliv	F	1,85
	72,5	oliv	F	1,84
2,74	60	schwarz	F	1,99
2,76	74	oliv	F	1,83
	76	oliv	F	1,80
2,80	74	oliv	F + RII	1,78
	76	oliv	F + RII	1,81
2,82	72,5	oliv	F + RII	1,86
	77	oliv	F + RII	1,80
2,84	70	rotbraun	F	1,90

Tabelle 21: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% LaO _{1,5}	Farbe	im Röntgen- diagramm fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,86	78	oliv	F	1,80
2,89	65	schwarzbraun	F	1,99
2,91	85,5	gelbgrau	RI	1,71

F = Fluorittyp, RI = rhomboedrische Phase I, O = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$
 RII= rhomboedrische Phase II

Verhältnis O:U = Verhältnis Sauerstoff:Uran

Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U+La)

Das in den Quarzampullen vorgegebene Verhältnis O:U wurde jeweils durch Analysen überprüft. Eine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung wurde nicht beobachtet.

Die sich aus Tabelle 21 ergebenden Phasenverhältnisse sind in Abbildung 20 und 21 dargestellt. Der Schnitt $\text{UO}_2\text{-UO}_3$ wurde der Literatur entnommen (29,30), während der Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ sich aus der Isothermen ($T = 1250^\circ\text{C}$) des in Abschnitt 2.2. beschriebenen Phasendiagrammes für das binäre System $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ ergibt.

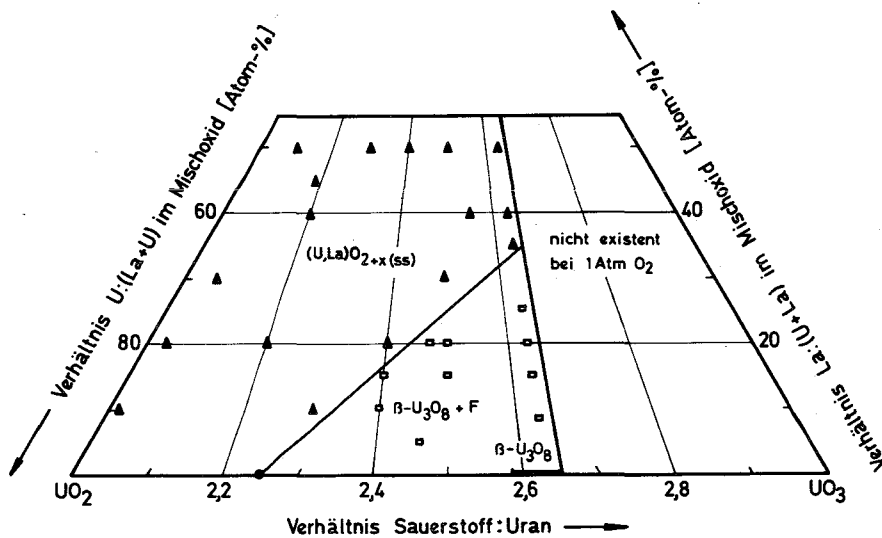


Abbildung 20: Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ im Bereich von 0-55 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ bei 1250°C

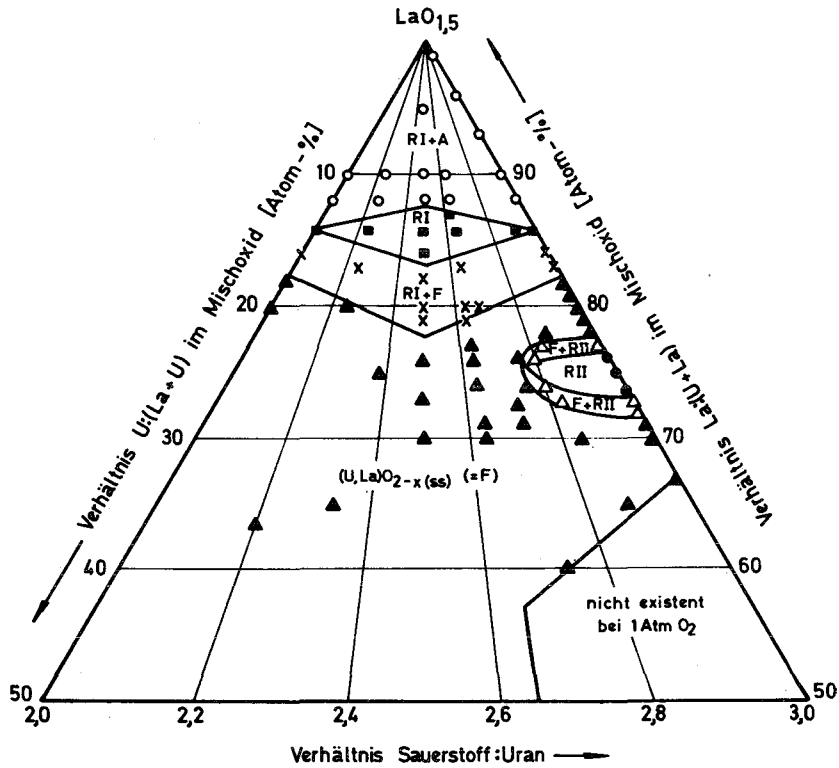


Abbildung 21: Das ternäre System $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$ im Bereich von 50-100 Mol-% $LaO_{1,5}$ bei $1250^\circ C$

2.5.2. Der nicht existente Bereich des Systems

Das System Uran-Sauerstoff ist bei $1250^\circ C$ und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Atm nur bis zu dem Verhältnis $O:U = 2,65$ existent (29,30). Aus den Untersuchungen am System $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ geht hervor, daß die mittlere Wertigkeit des Urans im Mischoxid mit steigendem Lanthanoxidgehalt zunimmt (Abschnitt 2.1.8.). Trägt man diese Wertigkeitsstufen in das Dreistoffdiagramm ein, so erhält man die obere Grenze des bei 1 Atm O_2 nicht existentem Bereiches. Dieser endet bei der Zusammensetzung 66,7 Mol-% $LaO_{1,5}$ + 33,3 Mol-% UO_3 , da das Uran mit weiterem Einbau von Lanthanoxid stets sechswertig vorliegt.

2.5.3. Die $\beta-U_3O_8$ -Phase

Roberts et al. (29,30) stellen bei ihren Untersuchungen über das System Uran-Sauerstoff für die Temperatur $T = 1250^\circ C$ drei Phasenbereiche fest:

ein Fluoritgebiet $\text{UO}_{2+x}(\text{ss})$ in den Grenzen $\text{O:U} = 2,00-2,25$, ein Zweiphasengebiet $\text{UO}_{2+x}(\text{ss}) + \text{UO}_{2,6}$ im Bereich $\text{O:U} = 2,25-2,59$ und die $\text{UO}_{2,6}$ -Phase zwischen $\text{O:U} = 2,59-2,65$. Diese $\text{UO}_{2,6}$ -Phase entspricht dem $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$. Eine Löslichkeit von Lanthanoxid in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ist gemäß Abschnitt 2.1.6. auszuschließen. Die Existenz der $\text{UO}_{2,6}$ -Phase ist daher auf den Schnitt $\text{UO}_2\text{-UO}_3$ beschränkt. Wie aus Abbildung 20 hervorgeht, wird das zweiphasige Gebiet, in dem $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ neben einer gesättigten Fluoritphase $\text{UO}_{2+x}(\text{ss})$ vorliegt, mit steigendem Lanthanoxidgehalt schmaler und geht bei der Grenzzusammensetzung 35 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 65$ Mol-% $\text{UO}_{2,65}$ in den Fluorittyp über.

2.5.4. Die Grenzen der Fluoritphase

Die Fluoritphase nimmt den größten Teil des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ ein. Bei niederem Lanthangehalt wird sie durch die Grenzen des Zweiphasengebietes $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{UO}_{2+x}(\text{ss})$ und den nicht existenten Bereich begrenzt. Bei hohem Lanthangehalt stößt sie an ein weiteres zweiphasiges Gebiet, bestehend aus Fluoritphase und rhomboedrischer Phase I. Die Grenze liegt hier bei zwei Geraden, die durch die Punkte 82 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 18$ Mol-% UO_2 , 77,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 22,5$ Mol-% $\text{UO}_{2,5}$ und 82 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 18$ Mol-% UO_3 gegeben sind. Beim Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ umschließt die Fluoritphase noch die schmale Zone der rhomboedrischen Phase II mit ihren Zweiphasengebieten.

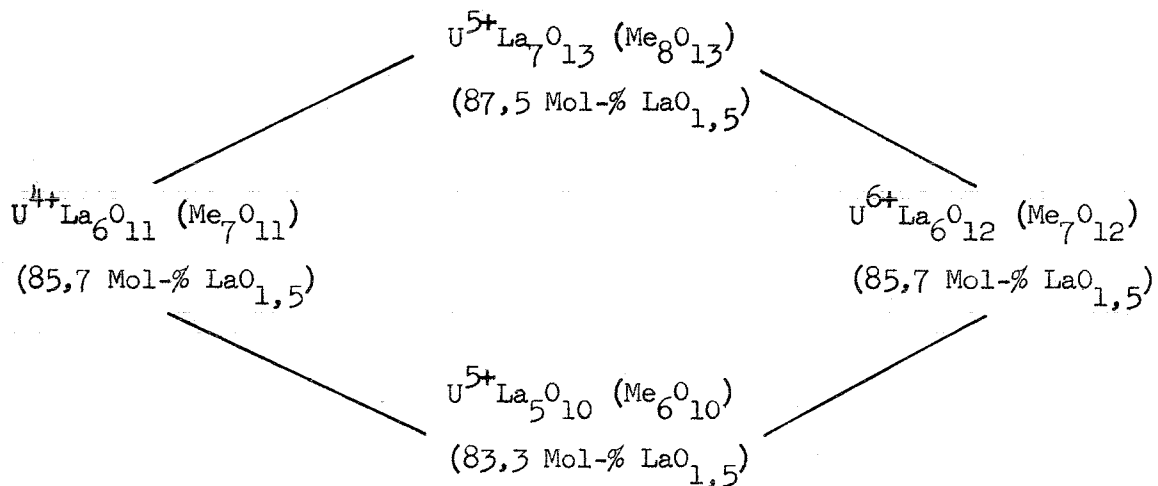
2.5.5. Die rhomboedrische Phase II

Untersuchungen am System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ hatten gezeigt (Abschnitt 2.1.3.), daß die rhomboedrische Phase II bei 1250°C eine Phasenbreite von 73-76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ besitzt. Das Uran ist in diesen Mischoxiden stets sechswertig. Diese Phase RII ist auch bei geringerem Oxidationsgrad des Urans existent. Dabei nimmt die Breite der ein- und zweiphasigen Gebiete mit sinkendem Sauerstoffgehalt ab. Beim Grenzwert 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 25$ Mol-% $\text{UO}_{2,76}$ geht die rhomboedrische Phase II dann in den Fluorittyp über. Dieser Grenzwert ist nach den Ausführungen im Abschnitt 2.1.3. als $\text{U}_{1,75}\text{La}_{5,25}\text{O}_{12,7}$ ($\text{O:Me} = 1,82$) zu formulieren.

2.5.6. Die rhomboedrische Phase I

Die rhomboedrische Phase I tritt auf dem Schnitt UO_3 - $LaO_{1,5}$ nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-% $LaO_{1,5}$ + 14,3 Mol-% UO_3 in reiner Form auf. Mit sinkender Wertigkeit des Urans besitzt diese 1:6-Verbindung $UO_3 \cdot 6LaO_{1,5}$ eine Phasenbreite, die bei U^{5+} ihre größte Ausdehnung erreicht hat. Die Grenzen liegen hier bei 83,3 und 87,5 Mol-% $LaO_{1,5}$. Sinkt die mittlere Wertigkeit des Urans weiter, so wird das Gebiet der RI-Phase wieder schmaler und strebt dem Grenzwert $UO_2 \cdot 6LaO_{1,5}$ (85,7 Mol-% $LaO_{1,5}$) zu.

Der Bereich der rhomboedrischen Phase I kann durch folgende vier Grenzzusammensetzungen beschrieben werden.



Vom Fluoritgebiet ist die rhomboedrische Phase I durch ein zweiphasiges Gebiet getrennt, in dem Fluorit- und RI-Phase nebeneinander vorliegen.

Bei höheren Lanthangehalten erscheinen auf den Röntgenogrammen die Reflexe des hexagonalen A-Typs neben den rhomboedrischen. Dieses Gebiet ist demnach auch zweiphasig. Eine Löslichkeit des Uranoxides im Lanthanoxid ist auszuschließen (Abschnitt 2.1.1.).

2.5.7. Das Phasendiagramm des Systems UO_2 - UO_3 - $LaO_{1,5}$

Die Ergebnisse der Abschnitte 2.5.1. bis 2.5.6. sind noch einmal in Abbildung 22 zusammengestellt. Diese Darstellungsweise ermöglicht es, die

Phasenverhältnisse bei den verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Urans anschaulich wiederzugeben.

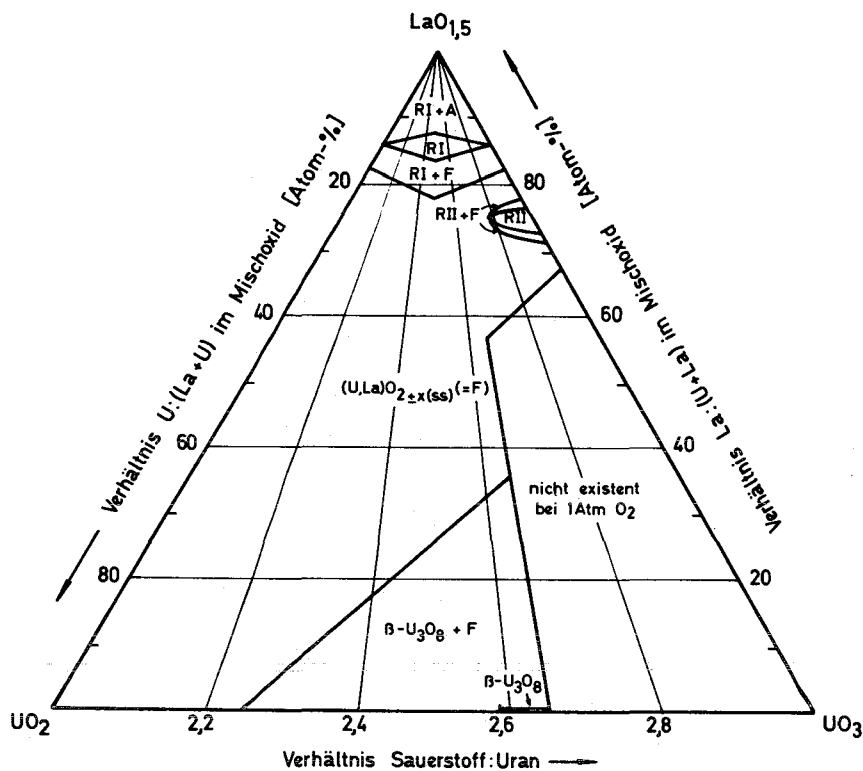


Abbildung 22: Phasendiagramm des ternären Systems $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$ bei $1250^\circ C$

Um diese Phasenverhältnisse auch in Abhängigkeit vom Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La) ohne weiteres ablesen zu können, wurden die gefundenen Ergebnisse in ein Dreistoffdiagramm mit den Endpunkten U-La- $1/2 O_2$ eingetragen (Abb. 23).

Diesem Diagramm läßt sich nun sofort entnehmen, daß der Fluorittyp im System $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$ in Analogie zum System Uran-Sauerstoff nur bei einem Verhältnis $O:Me \leq 2,25$ existent ist. Die Grenze zwischen dem Zweiphasengebiet $\beta-U_3O_8 + (U,La)O_{2+x(ss)}$ findet damit eine Erklärung.

Ebenso läßt sich nun einfach ablesen, bei welcher im Fluoritgitter kristallisierenden Zusammensetzung Additionssubstitution $MeO_{2+x(ss)}$, normaler Fluorittyp $MeO_{2,0(ss)}$ oder Subtraktionssubstitution $MeO_{2-x(ss)}$ vorliegt.

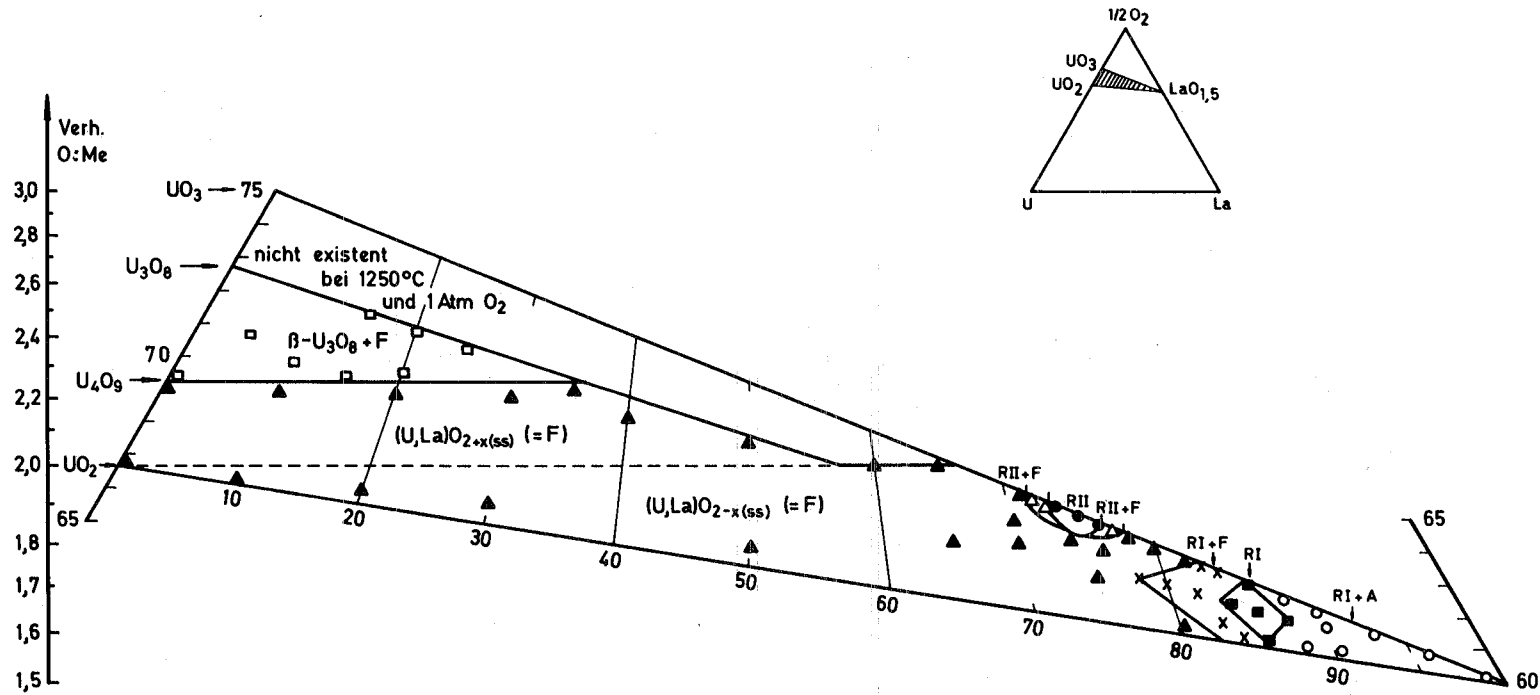


Abbildung 23: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des ternären Systems U-La-1/2 O₂ bei 1250°C für den Bereich UO₂-UO₃-LaO_{1,5}.

2.5.8. IR-Spektren verschiedener Phasengebiete im System UO_2 - UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$

Von den Oxiden UO_2 und U_3O_8 so wie von Mischoxiden verschiedener Phasengebiete wurden IR-Spektren im Wellenzahlbereich zwischen 1000 und 250 cm^{-1} aufgenommen (Abb. 24). Herrn Dr. Klee, Mineralogisches Institut der Universität Karlsruhe, danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

Für das im Fluoritgitter kristallisierende UO_2 (U-O-Abstand = $2,37 \text{ \AA}$) ist nur eine infrarotaktive Schwingung zu erwarten (49,50). Die breite und starke Bande, deren Absorptionsmaximum bei 412 cm^{-1} beobachtet wird, ist dieser U-O Schwingung zuzuordnen.

Die 745 und 430 cm^{-1} Banden des U_3O_8 werden von den gleichen Autoren auf die U-O Streckschwingung und auf die Knickschwingung der endlosen ...-O-U-O-U-...Kette (U-O Abstand = $2,08 \text{ \AA}$) zurückgeführt. Die anderen vier Banden ($\tilde{\nu} = 520 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 279 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 244 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 220 \text{ cm}^{-1}$) sind auf kompliziertere Gitterschwingungen zurückzuführen.

Die Mischoxide der Zusammensetzung 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 50 Mol-% $\text{UO}_{2,62}$ und 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 50 Mol-% $\text{UO}_{2,5}$, die bei 1250°C im Fluorittyp kristallisieren, haben ein Spektrum, das erwartungsgemäß dem des UO_2 entspricht. Das Absorptionsmaximum ist von 412 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen (~ 360 - 370 cm^{-1}) hin verschoben. Im Unterschied zum UO_2 treten ein Durchlässigkeitsmaximum bei 800 cm^{-1} und eine kleine Schulter zwischen 480 - 420 cm^{-1} auf.

Das Präparat mit 60 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt bei 1100°C innerhalb der rhomboedrischen Phase III. Auch dieses Spektrum weist eine große Ähnlichkeit zu dem der Fluoritphasen auf. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die in Abschnitt 2.1.4. dargelegte strukturelle Beziehung der rhomboedrischen Phase III zum Fluorittyp. Abweichend tritt in diesem Spektrum eine kleine Absorptionsbande bei 620 cm^{-1} auf.

Die gleiche Bande ist auch im Spektrum der 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ enthaltenen Probe zu beobachten, die bei 1550°C ebenfalls ein Fluoritgitter bildet. Ein drittes Absorptionsmaximum tritt hier bei 480 cm^{-1} auf, das in den vorhergehenden Spektren des Fluorittyps schon als Schulter angedeutet war.

Die für die Uranylgruppe charakteristischen Banden, die z.B. beim $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ bei $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3 = 1781 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 931 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_1 = 856 \text{ cm}^{-1}$ liegen (51), konnten bei keinem der Spektren beobachtet werden.

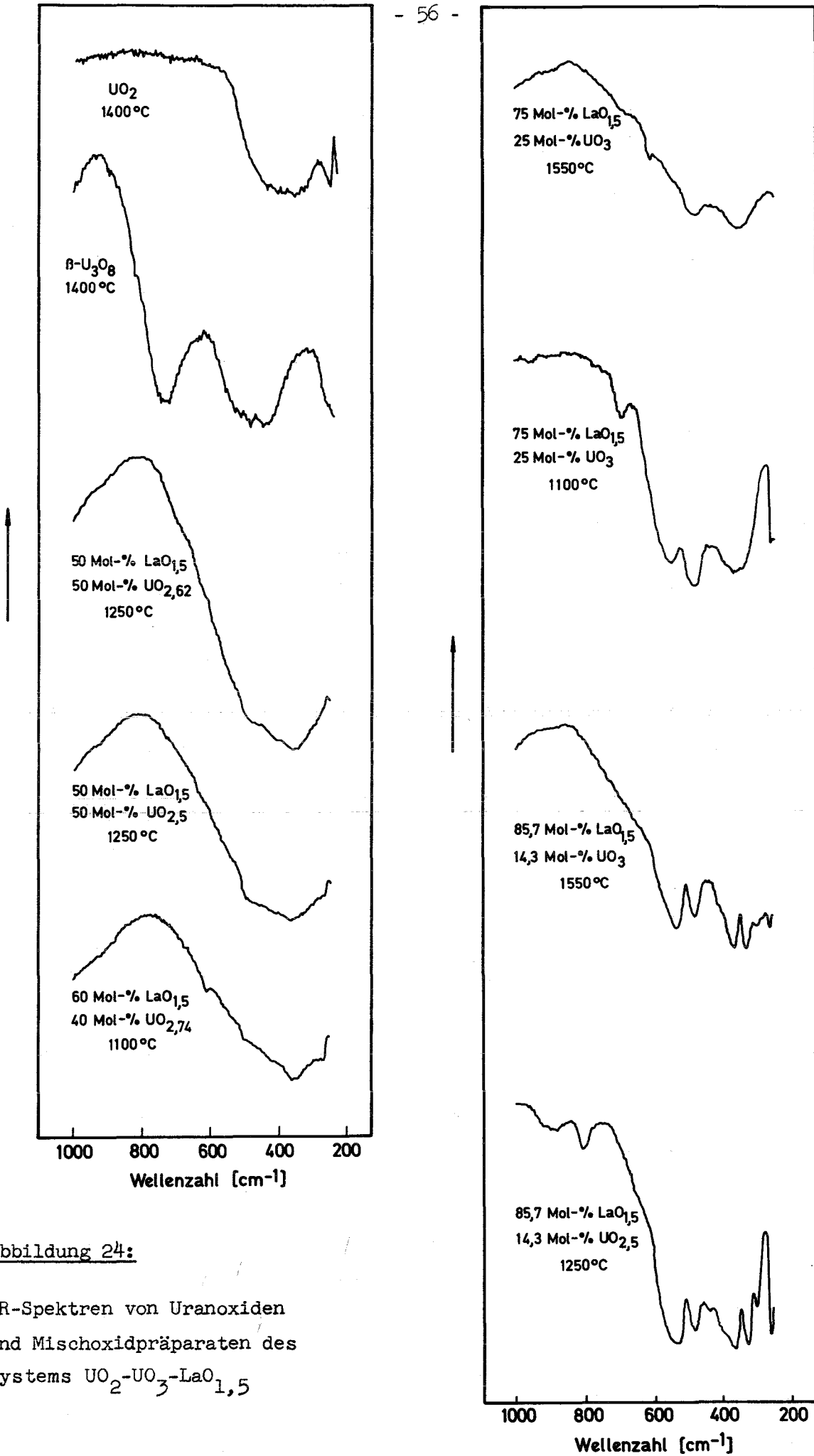


Abbildung 24:

IR-Spektren von Uranoxiden
und Mischoxidpräparaten des
Systems UO₂-UO₃-LaO_{1,5}

Da somit eine UO_2^{++} -Gruppierung auszuschließen ist, muß bei 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ - ab dieser Zusammensetzung ist das Uran sechswertig, das Verhältnis O:Me beträgt 2,00 - das Uranatom würfelförmig von acht Sauerstoffatomen umgeben sein. Ob ein regulärer oder verzerrter Kubus vorliegt, soll in einer anderen Arbeit im Zusammenhang mit thermodynamischen, magnetischen und ESR-Untersuchungen über das System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ durch Neutronenbeugungsstudien festgestellt werden.

Bei der Zusammensetzung 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ treten bei 1100°C auf dem Röntgenogramm die Reflexe der rhomboedrischen Phase II auf. Die IR-Aufnahme eines solchen Mischoxides zeigt dementsprechend deutliche Unterschiede zum Spektrum des Fluorittyps gleicher Zusammensetzung. Das Durchlässigkeitsmaximum bei 840 cm^{-1} ist verschwunden. Dafür treten Absorptionsmaxima bei $\tilde{\nu} = 690\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 550\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 480\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 370\text{ cm}^{-1}$ auf.

Die rhomboedrische $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ -Verbindung (85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ + 14,3 Mol-% UO_3 bei 1550°C) hat ihr eigenes Spektrum. Dieses weist erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit zu den IR-Aufnahmen auf, die von 1:6-Verbindungen schwerer Seltener Erden gemacht wurden (22,24). Beim Lanthan haben sich die charakteristischen Absorptionsbanden des Spektrums nach niederen Wellenzahlen hin verschoben, wie dies auch bei vergleichbaren anderen Spektren zu beobachten ist. Sie treten hier bei $\tilde{\nu} = 525\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 470\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 360\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 330\text{ cm}^{-1}$ auf.

Reduziert man das Uran in der 1:6-Verbindung zur Wertigkeitsstufe 5, so erhält man ein Spektrum, das dem der Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ sehr ähnlich sieht. Die Intensität des Durchlässigkeitsmaximums bei 270 cm^{-1} ist hier bedeutend gestiegen. Abweichend sind außerdem zwei neue Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 930\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 800\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

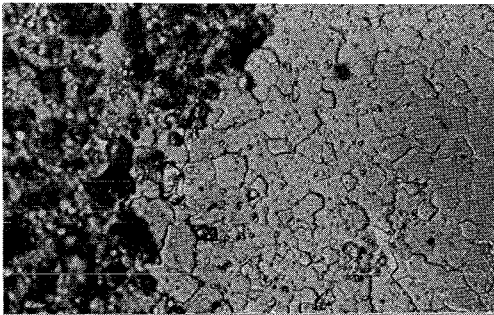
Die charakteristischen Absorptionsbanden des reinen Lanthanoxides liegen nach Angaben von Baun et al. (52) bei $\tilde{\nu} = 644\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 485\text{-}365\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 346\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 320\text{ cm}^{-1}$.

Aus den vorstehenden Ausführungen ist zu entnehmen, daß eine Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen Phasen, besonders der Ordnungs-Unordnungsübergänge durch IR-Spektren deutlich möglich ist. Entsprechendes wurde auch für das Beispiel der Übergänge Fluorittyp — Pyrochlortyp bei $\text{SE}_2\text{X}_2\text{O}_7$ -Ver-

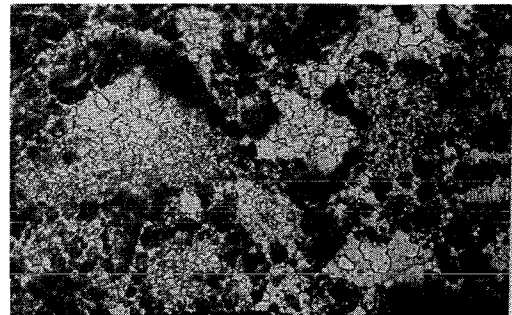
bindungen (X = Ti, Sn, Zr, Hf) von Klee und Weitz festgestellt (53).

2.5.9. Metallographische Untersuchungen

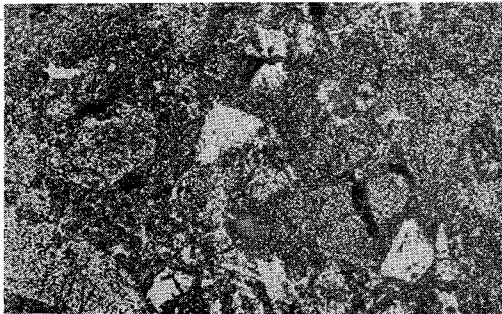
Von Mischoxiden verschiedener Phasenbereiche wurden Schliffbilder angefertigt (Abb. 25 und 26)⁺).



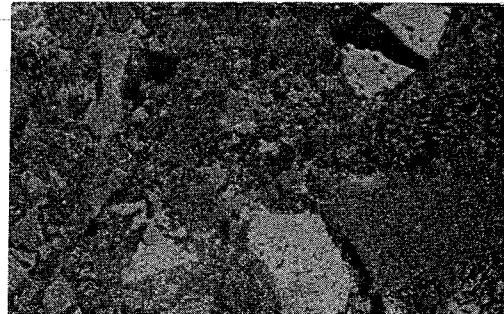
a) 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x500
50 Mol-% $\text{UO}_{2,62}$



b) 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x200
50 Mol-% $\text{UO}_{2,62}$



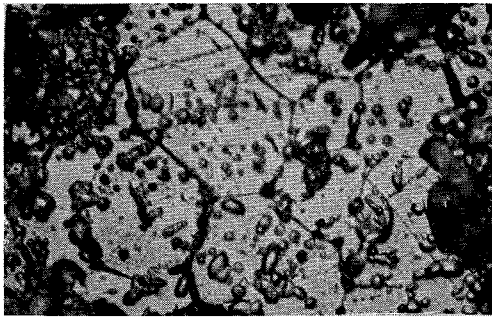
c) 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x200
25 Mol-% UO_3



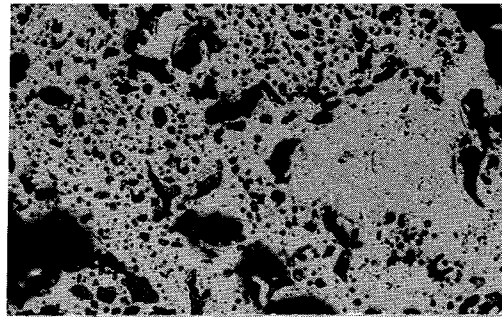
d) 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x200
14,3 Mol-% UO_3

Abbildung 25: Metallographien verschiedener Phasengebiete des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2 , $T = 1250^\circ\text{C}$, Reaktionszeit 15 h)

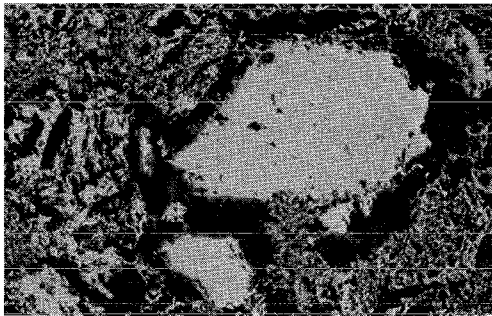
⁺) Herrn Dr. Sari, Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe, danke ich für die Anfertigungen der metallographischen Schliffbilder.



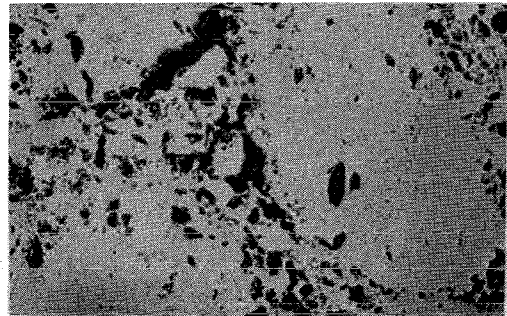
a) 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x500
50 Mol-% $\text{UO}_{2,62}$



b) 50 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x200
50 Mol-% $\text{UO}_{2,62}$



c) 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x200
25 Mol-% UO_3



d) 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ x500
14,3 Mol-% UO_3

Abbildung 26: Metallographien verschiedener Phasengebiete des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ (1 Atm O_2 , $T = 1550^\circ\text{C}$, Reaktionszeit 4 h)

Pellets mit einem Lanthanoxidgehalt von 50 Mol-%, 75 Mol-% und 85,7 Mol-% wurden bei 1250° und 1550°C bei 1 Atm O_2 getempert. Bei beiden Temperaturen war es nicht möglich, die gesinterten Proben in genügend großer Dichte zu erhalten. So sieht man nach dem Polieren neben vielen Poren nur einige gut gesinterte Bereiche. Exakte Angaben über die Mikrostruktur der einzelnen Phasen lassen sich daher aufgrund dieser Aufnahmen nur für die in Abbildung 25a und 25b aufgeführten Proben machen. Nach Anätzung dieser relativ gut gesinterten Probe mit HNO_3 tritt eine einphasige Struktur hervor. Es ist dies die Fluoritphase.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen

Es wurde jeweils eine 0,1M Lösung von La^{3+} und UO_2^{++} hergestellt. Hierzu wurden die genau gewogenen Mengen $\text{LaO}_{1,5}$ und U_3O_8 in halbkonzentrierter HNO_3 gelöst. Anschließend wurde mit karbonatfreiem Wasser aufgefüllt.

3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate

3.1.2.1. Darstellung durch gemeinsames Fällern

Die Präparate wurden durch Fällung der Mischhydroxide mit karbonatfreiem Ammoniak erhalten. Dabei wurde wie folgt verfahren: Die entsprechenden Mengen der jeweils 0,1M Lanthan- und Uran-Lösungen wurden zusammengegeben und durch leichtes Schwenken gut vermischt. Diese Lösungen wurden in kochendes, 25 %iges karbonatfreies NH_4OH gegossen, um eine gemeinsame Fällung des Lanthans und Urans zu gewährleisten. Der Niederschlag wurde an der Luft vorgeglüht und im Achatmörser feinst pulverisiert. Die so hergestellte Gesamtmenge an Mischoxid einer bestimmten Zusammensetzung betrug etwa 200-300 mg.

Ein Teil der jeweiligen Proben wurde dann im Platintiegel bzw. - beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre - im Iridiumtiegel in einem Silnitrohrenofen bei den entsprechenden Temperaturen (1000° , 1100° , 1250° , 1400° , 1550° , jeweils $\pm 20^\circ\text{C}$) geglüht. Die Reaktionszeit lag zwischen 0,75 und 480 Stunden. Anschließend wurden die Proben abgeschreckt, indem die Tiegel schnell aus der heißen Reaktionszone gezogen wurden, und sofort röntgenographisch untersucht.

3.1.2.2. Darstellung in Quarzampullen

Zur Einstellung des gewünschten Sauerstoffgehaltes eines Teils der Proben - vornehmlich im Bereich des ternären Systems UO_2 - UO_3 - $\text{LaO}_{1,5}$ - mußte eine andere Darstellungsart gewählt werden. So wurden UO_2 , $\text{LaO}_{1,5}$ und U_3O_8 in

entsprechenden Mengen eingewogen, im Achatmörser innigst miteinander verrieben und in evakuierten Quarzampullen bei 1250°C im Tiegelofen erhitzt. Auch hier betrug die so dargestellte Menge an Mischoxid jeweils 200-300 mg. Es waren Reaktionszeiten von 15 bis 20 Tagen erforderlich. Die Anwendung einer höheren Temperatur war infolge eintretender Kristallisation des Quarzglases nicht möglich. Um ein Schrumpfen oder Platzen der Ampullen zu vermeiden, wurde ein Argondruck von etwa 40-50 Torr vorgegeben.

3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Die Aufklärung der Phasenverhältnisse in diesem quasibinären Oxidsystem erfolgte mittels röntgenographischer Untersuchungen. Für die Aufnahmen wurden die Präparate in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterten Cu-K_{α} -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (54) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten-Fehlergrenzen $\pm 0,001 \text{ \AA}$ bis $\pm 0,003 \text{ \AA}$ wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley herangezogen (55).

Goniometeraufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorombischer, rhomboedrischer und hexagonaler Struktur. Die Proben im Bereich 90 bis 100 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ wurden nach dem Glühen in einer mit Argon gespülten Trockenbox präpariert und sofort geröntgt, um eine Hydrolyse bzw. CO_2 -Aufnahme beim Lanthanoxid weitgehend zu unterbinden.

Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter betragen $\pm 0,005 \text{ \AA}$ bis $\pm 0,010 \text{ \AA}$.

3.3. Ausgangssubstanzen

U_3O_8 (Fa. Merck) besaß einen Reinheitsgrad von 99,9 %, Lanthanoxid (Fa. Fluka) war in einer Reinheit von 99,997 % erhältlich.

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

3.4. Eichsubstanzen

Als Eichsubstanzen bei den Goniometeraufnahmen wurden NaCl, CaF₂ (ultra-rein, Fa. Merck) und Goldschwamm (Fa. Heraeus) verwendet.

Tabelle 22: Genaue Winkellagen der verwendeten Eichsubstanzen zwischen $2\vartheta = 20^{\circ}-50^{\circ}$

Substanz	(hkl)	$\vartheta [^{\circ}]$	$2\vartheta [^{\circ}]$	Diff. der Glanzwinkel $2\vartheta [^{\circ}]$
NaCl	200	15,867	31,734	13,759
	220	22,7465	45,493	
CaF ₂	111	14,148	28,297	18,756
	200	23,5265	47,053	
Au	111	19,1095	38,219	6,215
	200	22,217	44,434	

3.5. Chemische Analysen

Alle Ausgangslösungen, die zur Herstellung der Mischoxidpräparate dienten, wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ analysiert. Uran wurde oxidimetrisch und mittels Röntgenfluoreszenz, Lanthan komplexometrisch bestimmt.

Zur Analyse der UO_{2+x}-LaO_{1,5}-Mischpräparate wurden jeweils 10-20 mg einer Probe in verdünnter H₂SO₄ gelöst. Nach Reduktion im Jones-Reduktor wurde der Urangehalt durch Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indikator bestimmt. Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Urans wurden 30-50 mg Substanz bei 40^o-50^oC in einem Überschuß von eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung in Lösung gebracht. Das unverbrauchte Cer(IV) wurde mit

Eisen(II)-salzlösung zurücktitriert. Indikator war auch hier Ferroin. Analog wurde der in den Ampullen eingestellte Sauerstoffgehalt bei jeder Charge stichprobenweise kontrolliert.

3.6. Thermogravimetrische Analysen

Mit der Mettler-Thermowaage Nr. 10 wurde das 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ enthaltende Mischoxid bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen untersucht. Es konnten so Aussagen über die Stabilität der rhomboedrischen Phase I gemacht werden.

3.7. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckmann-Infrarot-spektrophotometer im Wellenzahlbereich zwischen $\tilde{\nu} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ und 250 cm^{-1} . Dabei wurde ungefähr 1 mg der entsprechenden Substanz homogen mit RbJ gemischt. Anschließend wurde ein Pressling hergestellt, der zur Aufnahme des Spektrums diente.

4. ZUSAMMENFASSUNG

- 4.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ wurde im Temperaturbereich 1000° bis 1550°C bei 1 Atm O_2 untersucht. Das zugehörige Phasendiagramm wurde aufgestellt und diskutiert. Es wurden verschiedene einphasige und zweiphasige Gebiete gefunden: oberhalb 1300°C waren es vier Einphasengebiete ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, Fluoritphase (F), rhomboedrische Phase I, $\text{LaO}_{1,5}$) und drei zweiphasige Gebiete ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F}$, $\text{F} + \text{RI}$, $\text{RI} + \text{LaO}_{1,5}$), unterhalb 1300°C wurden sechs Einphasengebiete (außer obigen die rhomboedrischen Phasen RII und RIII) und fünf Zweiphasengebiete (außer obigen die Gebiete RII + F und RIII + F) gefunden.
- 4.1.1. Eine etwa 0,1 Mol-% übersteigende Löslichkeit des Uranoxides in $\text{LaO}_{1,5}$ ist - im Gegensatz zu den Oxiden der schweren Seltenen Erden - auszuschließen.
- 4.1.2. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ (rhomboedrische Phase I) vor. Sie besitzt keine U:La-Phasenbreite und ist im ganzen Temperaturbereich stabil.
- 4.1.3. Die Grenzen der rhomboedrischen Phase II (71,5-76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ bei 1000°C) und ihre Temperaturabhängigkeit wurden bestimmt. Bei $1310^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ wandelt sich die RII-Phase bei der Zusammensetzung 76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (Me_7O_{13}) in den Fluorittyp um.
- 4.1.4. Zwischen 55 und 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt bei 1000°C die rhomboedrische Phase III vor. Die Breite dieser Phase nimmt wie diejenige der RII-Phase mit steigender Temperatur ab. Die RIII-Phase ordnet sich bei etwa 1200°C und 57,2 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ in das Fluoritgitter um. Das Verhältnis $\text{O}:\text{Me} = 2,0$ ist im gesamten Phasenbereich konstant (Me_8O_{16}).
- 4.1.5. Die Fluoritphase beginnt bei 34,5, 31,5, 27,5, 25 bzw. 24 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (1000° , 1100° , 1250° , 1400° bzw. 1550°C), umschließt und trennt die temperaturabhängigen Gebiete der rhomboedrischen Phase I und II und endet beim temperaturunabhängigen Grenzwert 82 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$.

- 4.1.6. Eine Löslichkeit von Lanthanoxid in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ wurde in Analogie zu den Oxiden der schweren Seltenen Erdmetalle nicht beobachtet.
- 4.1.7. Die Bestimmung der mittleren Wertigkeit \bar{W} des Urans und des Verhältnisses O:Me ergab, daß sich die feste Lösung mit Fluoritstruktur bei höheren Urananteilen durch Additionssubstitution bildet $((\text{U},\text{La})\text{O}_{2+x}(\text{ss}))$. Im Bereich von 58-66 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ liegt ein stöchiometrisches Fluoritgitter vor $((\text{U},\text{La})\text{O}_{2,0}(\text{ss}))$, das mit zunehmendem Lanthaneinbau in den Subtraktionssubstitutionstyp $((\text{U},\text{La})\text{O}_{2-x}(\text{ss}))$ übergeht.
- 4.2. Für das binäre System $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurde ein Phasendiagramm im Temperaturbereich 1000° bis 1550°C bei 1 Atm O_2 aufgestellt.
- Zwischen 0 und 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ ist das System nicht existent. Die rhomboedrische Phase III tritt nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 66,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ auf; sie ist mit dem zugehörigen Zweiphasengebiet RIII + F bis etwa 1080°C stabil. Bei Lanthangehalten 66,7 Mol-% liegen die für das System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1,5}$ beschriebenen Phasenverhältnisse vor, da das Uran ab dieser Zusammensetzung stets seine höchste Wertigkeitsstufe einnimmt.
- 4.3. Das System Uranoxid-Lanthanoxid wurde unter reduzierenden Bedingungen (1 Atm H_2) bei $T = 1250^\circ\text{C}$ untersucht. Eine Bezeichnung als "System $\text{UO}_2\text{-LaO}_{1,5}$ " ist nicht möglich, da das Uran im Mischoxid nur unvollständig reduziert wird. Zwischen Reduktionsstufe und Gehalt an $\text{LaO}_{1,5}$ im Mischoxid besteht ein direkter Zusammenhang.
- 4.4. Bei der Zusammensetzung $(\text{U}_{0,5}\text{La}_{0,5})\text{O}_{2+x}$ wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Stöchiometrie untersucht. Für $x = 0$ hat diese ihren kleinsten Wert und steigt mit $x \cong 0$ jeweils an.
- 4.5. Die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurden bei der Temperatur $T = 1250^\circ\text{C}$ bestimmt. Es wurden fünf Einphasengebiete ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, Fluoritphase, rhomboedrische Phase II, rhomboedrische Phase I und $\text{LaO}_{1,5}$) und vier zweiphasige Gebiete ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F}$, RII + F, RI + F und RI + $\text{LaO}_{1,5}$) festgestellt.

- 4.5.1. Die Grenze zwischen dem Zweiphasengebiet $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F}$ und der festen Lösung vom Fluorittyp verläuft im Mischoxid bei einem konstanten Verhältnis $\text{O:Me} = 2,25$.
- 4.5.2. Die rhomboedrische Phase II besitzt bezüglich von $\bar{\text{W}}$ (Uran) nur eine geringe Phasenbreite. Sie geht bei 75 Mol-% $\text{LaO}_{1,5} + 25$ Mol-% $\text{UO}_{2,76}$ in den Fluorittyp über.
- 4.5.3. Während die rhomboedrische Phase RI bei der exakten Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1,5}$ keine Breite hinsichtlich des U:La-Verhältnisses zeigt, ist bei Sauerstoffunterschuss eine solche festzustellen. Diese läßt sich durch die Grenzzusammensetzungen Me_7O_{11} (U^{4+} , 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$), Me_6O_{10} (U^{5+} , 83,3 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$), Me_8O_{13} (U^{5+} , 87,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) und Me_7O_{12} (U^{6+} , 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) beschreiben.
- 4.5.4. Von verschiedenen Phasenbereichen des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurden IR-Spektren einzelner Mischoxidpräparate aufgenommen. Aus diesen ergibt sich, daß in keiner der aufgeführten ternären Phase eine UO_2^{++} -Gruppe im Kristallgitter vorhanden ist. Die Ordnungs-Unordnungszustände der einzelnen Oxidphasen lassen sich in den IR-Spektren deutlich erkennen und zu ihrer Identifizierung heranziehen.
- 4.5.5. Einige Präparate aus verschiedenen Phasenbereichen des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurden metallographisch untersucht. Eine Aussage über ihre Mikrostruktur war nur bei einer Probe möglich, da die anderen gesinterten Präparate eine zu geringe Dichte aufwiesen.

5. LITERATUR

1. Y. Haven Recueil Trav.chim. Pays-Bas 69 1505 (1950)
2. E. Zintl, U. Croatto Z.anorg.allg.Chem. 242, 79 (1939)
3. F. Hund, W. Dürrwächter Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
4. G. Brauer, H. Gradinger Naturw. 38, 559 (1951)
5. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 276, 209 (1954)
6. R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger J.Am.Chem.Soc. 80, 2023 (1958)
7. L. Vegard Z.Phys. 5, 17 (1921)
8. F. Hund Ber.Dtsch.Keram.Ges. 42, 251 (1965)
und die dort zitierte ältere Literatur
9. H.G.F. Winkler Strukturen und Eigenschaften der
Kristalle
2. Auflage S. 180 u. 182, Springer,
Berlin 1955
10. R.S. Roth, S.I. Schneider J.Research NBS 64A, 309 (1960)
11. L. Eyring Ref. in J.F. Nachmann, L.E. Lundin
"Rare Earth Research", S. 339 N.Y. (1962)
12. K. Lönberg Z.phys.Chem. 28, 404 (1935)
13. M. Foex Z.anorg.allg.Chem. 337, 313 (1965)
14. M. Foex, J.P. Traverse Rev.Int.Hautes Tempér.et.Réfract.
3, 429 (1966)
15. F. Hund, U. Peetz Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
16. F. Hund, U. Peetz Z.anorg.allg.Chem. 271, 6 (1952)
17. W.B. Wilson, C.A. Alexander,
A.F. Gerds J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 242 (1961)

18. D.C. Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 143 (1962)
19. D.C. Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 258 (1962)
20. D.C. Hill, J.H. Handwerk,
R.J. Beals ANL-6711 (1963)
21. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 355 (1963)
22. C. Keller, L. Leitner Diss. L. Leitner, T.H. Karlsruhe 1967
KFK-521
23. C. Keller, H. Engerer Diss. H. Engerer, T.H. Karlsruhe 1967
KFK-597 und die dort zusammengestellte
Literatur
24. C. Keller, U. Sriyotha Diss. U. Sriyotha, Univ. Karlsruhe 1968
KFK-737
25. E.A. Aitken, S.F. Bartram,
E.F. Juenke Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
26. S.F. Bartram, E.F. Juenke,
E.A. Aitken J.Am.Ceram.Soc. 47, 171 (1964)
27. G.G. Koščeev, L.M. Kovba,
V.J. Spicyn Dokl.Akad.Nauk.SSSR 175, 92 (1967)
28. G.G. Koščeev, L.M. Kovba Izv.Akad.Nauk.SSSR, Neorg.Mat. 2, 1254
(1966)
29. L.E.J. Roberts Quaterly Review 15, 442 (1961)
30. L.E.J. Roberts, A.J. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 213 (1961)
31. G.A. Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
32. S.F. Bartram Inorg.Chem. 5, 749 (1966)
33. W. Rüdorff, H. Erfurth,
K. Kemmler-Sack Z.anorg.allg.Chem. 354, 273 (1967)
34. K. Kemmler-Sack, W. Rüdorff Z.anorg.allg.Chem 344, 23 (1966)

35. K. Sagel Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer Verlag, S. 8 (1958)
36. F. Weigel, H. Haug Diss. H. Haug, Univ. München (1963)
37. H.R. Hoekstra, S. Siegel, J.Phys.Chem. 59, 136 (1955)
L.H. Fuchs, J.J. Katz
38. F. Grønqvold J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1955)
39. H.R. Hoekstra, S. Siegel, J.Phys.Chem. 59, 136 (1955)
L.H. Fuchs, J.J. Katz
40. R. Herak Acta Cryst. B25, 2505 (1969)
41. B.O. Loopstra Acta Cryst. 17, 651 (1964)
42. W.B. Wilson BMI-1318 (1959)
43. R.J. Ackermann, P.W. Gillis, J.Phys.Chem. 25, 1089 (1956)
R.J. Thorn
44. R.J. Ackermann, R.J. Thorn, J.Phys.Chem. 64, 350 (1960)
C.A. Alexander, M. Tetenbaum
45. W.H. Zachariasen Chapter 18 of "The Actinide Elements"
Nat.Nucl.Energy Ser.Div. IV, 14 A (1959)
46. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)
47. J.S. Anderson, I.F. Ferguson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 340 (1955)
L.E.J. Roberts
48. E.A. Aitken J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
49. Masamichi Tsuboi, J.Chem.Phys. 36, 1301 (1962)
Minoru Terada
50. Minoru Terada, Bull.Chem.Soc.Jap. 37, 1080 (1964)
Masamichi Tsuboi
51. L.H. Jones J.Chem.Phys. 23, 2105 (1955)

52. W.L. Baun, McDevitt J.Am.Ceram.Soc. 46, 294 (1966)
53. W.E. Klee, G. Weitz J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 2367 (1969)
54. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Berlin (1940)
55. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)