

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

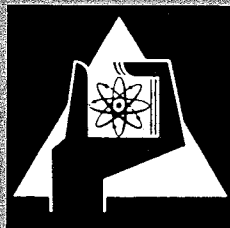
Januar 1971

KFK 1330

Institut für Radiochemie

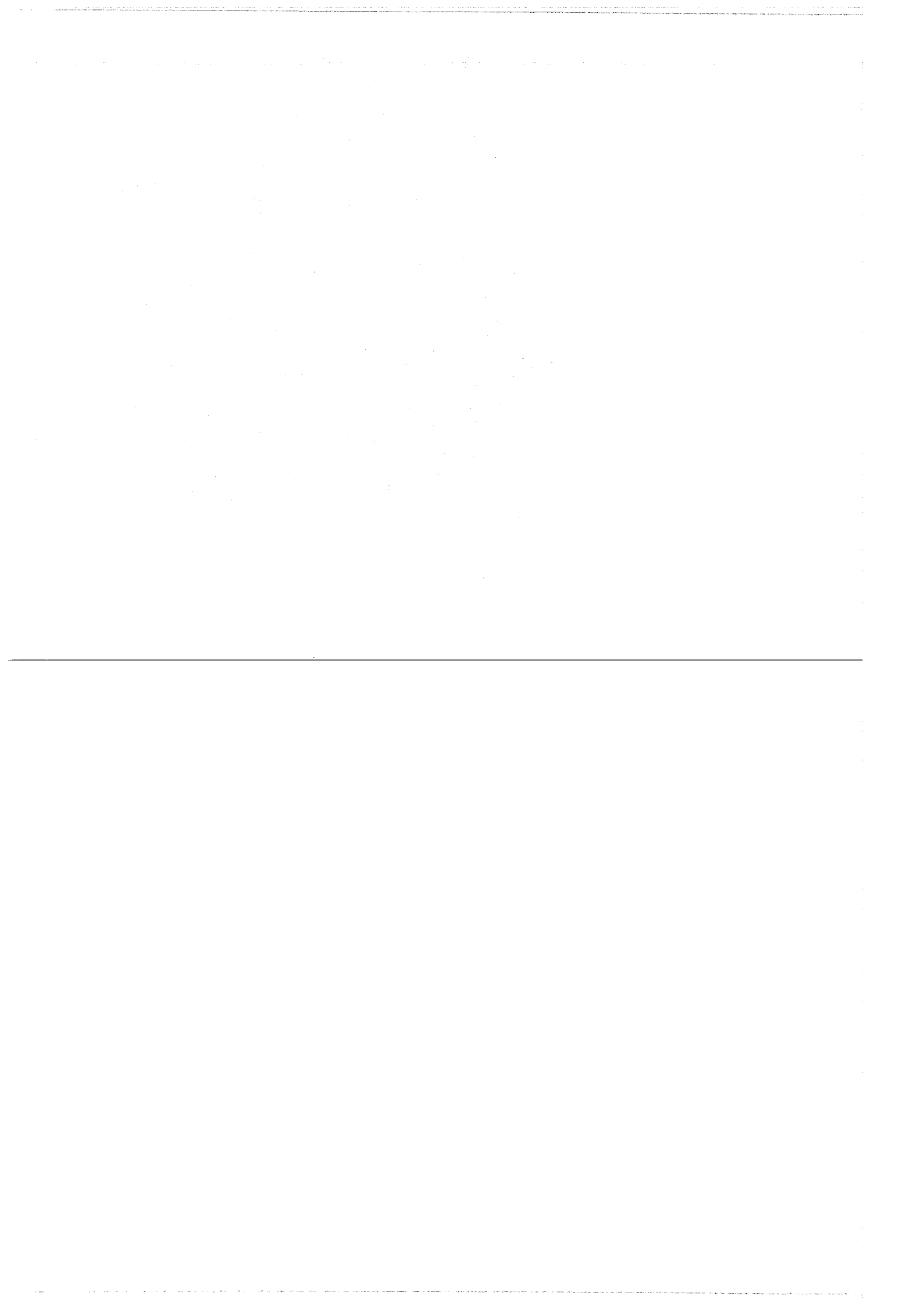
Phasengleichgewichte in den Systemen  
 $\text{UO}_2$  -  $\text{UO}_3$  -  $\text{NdO}_{1,5}$  und  $\text{NpO}_{2+x}$  -  $\text{NdO}_{1,5}$

A. Boroujerdi



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



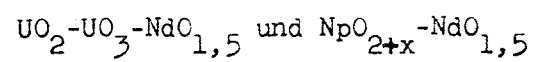
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Januar 1971

K F K 1330

Institut für Radiochemie

PHASENGLEICHGEWICHTE IN DEN SYSTEMEN



von

Abbasali Boroujerdi

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsübersicht

Das ternäre System U-Nd-O besitzt bei 1250°C im Bereich  $\text{UO}_3$ - $\text{UO}_2$ - $\text{NdO}_{1,5}$  vier Einphasengebiete und drei Zweiphasengebiete.

Die Einphasengebiete sind:

$\beta$ - $\text{U}_3\text{O}_8$ , das kein Neodymoxid in fester Lösung aufnimmt;  
eine Fluoritphase  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$ ; diese erstreckt sich über den größten Bereich des Systems. In ihr kann die Wertigkeit des Urans von +4 bis +6 variieren, d.h. hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie wird bei 1250°C die Fluoritphase durch die Sauerstoff:Metall-Verhältnisse  $\text{MeO}_{1,60}$  bis  $\text{MeO}_{2,25}$  begrenzt;

eine rhomboedrische Phase mit den Grenzwerten  $\text{UO}_2 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  und  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ ;  
eine U:Nd-Phasenbreite konnte nicht nachgewiesen werden, was dieses System charakteristisch von den entsprechenden Systemen mit Lanthan und den schweren Seltenen Erden Holmium bis Lutetium unterscheidet;

$\text{A-NdO}_{1,5}$ , das kein Uranoxid in fester Lösung aufnimmt.

Das quasibinäre Phasendiagramm des Systems  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ ) zeigt, daß die Breite der Fluoritphase  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$  mit steigender Temperatur zunimmt. Bei 1550°C liegt die Phasenbreite zwischen 13-81 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ .

Aus dem quasibinären Phasendiagramm des Systems  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ ) geht hervor, daß dieses System zwischen 1100°C und 1550°C aus vier Einphasengebieten (zwei Fluoritphasen  $F_1 + F_2$ ,  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  und  $\text{A-NdO}_{1,5}$ ) und drei Zweiphasengebiete aufgebaut ist.

Die thermische Stabilität der ternären Oxide  $(\text{Np}_{0,5}, \text{Nd}_{0,5})\text{O}_{2,00}$  und  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  ist beträchtlich geringer als die ihrer Uranhomologen.

Nach Ausweis der IR-Spektren liegt in keinem der untersuchten ternären Oxide eine Actinylgruppierung  $\text{MeO}_2^{n+}$  vor.

## Abstract

The ternary system  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1.5}$  at  $1250^\circ\text{C}$  was observed to consist of four single-phase regions and three two-phase regions.

The single-phase regions are:

$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ : No solubility of  $\text{NdO}_{1.5}$  in  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  could be detected;

a fluorite phase,  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$ , with an uranium valency ranging from +4 to +6. This phase covers a great part of the system. The limiting metal:oxygen compositions in this phase are  $\text{MeO}_{1.60}$  and  $\text{MeO}_{2.25}$ .

A rhombohedral phase: this phase occurs between the limiting compositions  $\text{UO}_2 \cdot 6\text{NdO}_{1.5}$  and  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1.5}$ . A U:Nd-phase width could not be observed. This fact exhibits a characteristic difference in comparison to the corresponding systems with lanthanum and the heavy rare earth elements holmium to lutetium.

$\text{A-NdO}_{1.5}$ : There is no solubility for uranium.

In the quasibinary system  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1.5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ ), the phase width of the fluorite phase  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$  increases with rising temperature.

In the quasibinary system  $\text{NpO}_{2+x}\text{-NdO}_{1.5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ ) four single-phase regions (two fluorite phases:  $\text{F}_1 + \text{F}_2$ ,  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1.5}$  and  $\text{A-NdO}_{1.5}$ ) and three two-phase regions were observed.

The thermal stability of  $(\text{Np}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{O}_{2.00}$  and  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1.5}$ , respectively, is considerably smaller than the stability of the corresponding ternary oxides of uranium.

The presence of the actinyl group  $\text{MeO}_2^{n+}$  ( $n = 1,2$ ) in the ternary oxides investigated could be excluded by means of IR-spectra.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	4
2.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$	4
2.1.1. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	4
2.1.2. Die Grenze der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	6
2.1.3. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$	9
2.1.4. Die $\text{NdO}_{1,5}$ -Phase	13
2.1.5. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$	14
2.1.6. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$	16
2.1.7. IR-Spektren der verschiedenen Phasen-gebiete	19
2.2. Das Phasendiagramm für das binäre System $\text{UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$	22
2.3. Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$	23
2.3.1. Auftretende Phasen im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$	23
2.3.2. Der nicht existente Bereich des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$	28
2.3.3. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	29
2.3.4. Die Grenzen der Fluoritphase	29
2.3.5. Die rhomboedrische Phase	29
2.3.6. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$	30
2.4. Das System Neptuniumoxid-Neodymoxid	32
2.4.1. Die Grenze der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit	32
2.4.2. Die Verbindung $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$	35
2.4.3. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System $\text{NpO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$	38
2.4.4. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System $\text{NpO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$	39
2.4.5. Die Löslichkeit des $\text{NdO}_{1,5}$ in $\text{NpO}_2$	40

	Seite
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	41
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	41
3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen	41
3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate	41
3.1.2.1. Darstellung durch Mischoxid- fällung	41
3.1.2.2. Darstellung in Quarzampullen	42
3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	42
3.3. Ausgangssubstanzen	43
3.4. Chemische Analysen	44
3.5. Thermogravimetrische Analysen	44
3.6. IR-Spektren	44
4. ZUSAMMENFASSUNG	45
5. LITERATURVERZEICHNIS	47



## 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß die ursprünglich von Goldschmidt (1) aufgestellten Kriterien für eine Mischkristallbildung (Gleichheit von Formel- und Strukturtyp, Differenz der Ionenradien  $\leq 15\%$ ) nicht mehr hinreichend sind. Während diese Bedingungen für Verbindungen von Elementen mit kleineren Ionenradien im allgemeinen dennoch gut erfüllt werden, liegen bei Verbindungen mit großen Ionenradien von  $\geq$  ca.  $0,80 \text{ \AA}$  gänzlich andere Verhältnisse vor. Besonders bei Verbindungen der Lanthaniden und Actiniden mit Sauerstoff ist sehr häufig eine Phasenbreite, d.h. eine Löslichkeit von  $AO_x$  bzw.  $BO_y$  in  $ABO_{x+y}$ , festzustellen, so daß eine exakte Stöchiometrie vielleicht mehr die Ausnahme als der Regelfall ist.

Ein Regelfall ist die Nichtstöchiometrie von oxidischen Lanthaniden- und/oder Actinidenverbindungen, deren Struktur mit dem Fluoritgitter identisch oder ihm nahe verwandt ist. Diese Nichtstöchiometrie, die bei binären Oxiden im Sauerstoff:Metallverhältnis und bei polynären Oxiden noch zusätzlich in den einzelnen Metallverhältnissen auftritt, macht die Festkörperchemie dieser Elementgruppen zu einem besonders interessanten Studienobjekt.

Derartige Fluoritphasen sind von ein- bis fünfwertigen Metallen bekannt, wobei man in erster Näherung sagen kann, daß die Löslichkeit von Metalloxiden im Fluoritgitter der Actinidendioxide mit der Wertigkeit des Metalls zunimmt. Die Aufnahme ein- bis dreiwertiger Metalloxide in das Fluoritgitter führt zu einer hinsichtlich des Sauerstoffs unterstöchiometrischen Phase, wobei die Fehlstellen stets im Anionenteilgitter zu finden sind. Besitzt das Fluoritwirtsgitter ein oxidierbares Kation (U, Np, Pu), so lassen sich diese Anionenfehlstellen leicht auffüllen. Am Beispiel des Urans kann diese Oxidation schon durch Luftsauerstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erfolgen, ein Zeichen für die Stabilität des stöchiometrischen Fluoritgitters. Nichtoxidierte Fluoritphasen des Urans sind nur unter extremem Sauerstoffausschluß zu untersuchen.

Ähnliche Eigenschaften wie binäre Oxide mit Fluoritstruktur zeigen auch ternäre Oxide desselben Strukturtyps, die sich aus binären Oxiden bilden, die andere Strukturen aufweisen. Dazu gehören z.B.  $(U, La)O_2$ , das sich aus  $U_3O_8 + La_2O_3$  bildet und  $(Pa_{0,5}La_{0,5})O_2$ , das bei der Festkörperreaktion

aus  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Pa}_2\text{O}_5$  entsteht.

Fluoritphasen mit einem Sauerstoff:Metall-Verhältnis größer zwei bilden sich sowohl durch Oxidation eines stöchiometrischen Oxids - bei uranhaltigen Verbindungen wie dem Dioxid z.T. schon bei Zimmertemperatur - als auch durch Ausbildung einer Lösung von z.B.  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  in  $\text{MeO}_2$ . In diesen überstöchiometrischen Fluoritphasen ist der Sauerstoff auf den oktaedrischen Leerstellen des Fluoritgitters zu finden, meist statistisch verteilt, in einzelnen Fällen ( $\text{M}_4\text{O}_9$ -Typ) ist allerdings auch eine Nahordnung vorhanden.

Den kubisch flächenzentrierten Fluoritphasen nahe verwandt sind die kubisch raumzentrierten Phasen des C-Typs der Selten-Erd-Oxide. So lösen sich z.B. geringe Mengen  $\text{ThO}_2$  oder  $\text{PuO}_2$  in  $\text{YO}_{1,5}$  oder  $\text{HoO}_{1,5}$  zu C-Typ-Phasen wie  $(\text{Th},\text{Y})\text{O}_{1,5+x}$ , bei denen der zusätzliche Sauerstoff auf Sauerstoffleerstellen des  $\text{SEO}_{1,5}$ -Gitters eingebaut wird.

Die in früheren Zeiten über dieses Spezialgebiet der anorganischen Festkörperchemie - bei dem hinsichtlich der Aufklärung des Gitteraufbaus, d.h. hier nur Bestimmung der Sauerstofflagen, Neutronenbeugungsuntersuchungen, Mößbauer- und andere spektroskopische Verfahren viel stärkere Beweiskraft haben als die schon klassische Strukturuntersuchung mittels Einkristallen - durchgeführten Arbeiten bezogen sich meist nur auf eine Temperatur, so daß keine Phasendiagramme bekannt sind. Häufig wurden dazu die Proben auch langsam abgekühlt, so daß das bei Raumtemperatur bestimmte Phasengleichgewicht für eine unbekannte Temperatur charakteristisch ist und man die aus ihm gezogenen Ergebnisse nicht für ein thermodynamisch einwandfreies Studium des entsprechenden Systems verwenden kann. Eingehende Untersuchungen im Arbeitskreis von C. Keller (2-6) in Karlsruhe haben gezeigt, daß die Ergebnisse von Hochtemperaturröntgenaufnahmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denjenigen identisch sind, die man aus rasch abgeschreckten Proben - und nur solchen - gewinnt. Die Verwendung der Abschrecktechnik gestattet daher auch das Studium von Phasengleichgewichten bei sehr hohen Temperaturen und von hochradioaktiven Proben.

An pseudobinären Phasendiagrammen des Urans sind bisher nur die Systeme mit Lanthanoxid und den Oxiden der schweren Seltenen Erden bekannt, vom System U-La-O ist auch das Phasendiagramm im Bereich  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{LaO}_{1,5}$  aufgeklärt. Die Systeme des  $\text{UO}_{2+x}$  mit  $\text{LaO}_{1,5}$  und  $\text{HoO}_{1,5}$ - $\text{LuO}_{1,5}$  unterscheiden

sich beträchtlich und charakteristisch, so daß ein genaues Studium des dazwischenliegenden Dreistoffsystems U-Nd-O im Bereich  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$  sinnvoll erschien. Zum Vergleich sollten noch erste Daten über das entsprechende quasibinäre System mit Neptunium als Actinidenkomponente erarbeitet werden.

Über das System  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  liegen nur spärliche Informationen vor. Hund und Peetz (7-10) beschreiben eine Fluoritphase, die bei  $1200^\circ\text{C}$  und 1 Atm  $\text{O}_2$ -Partialdruck von 25 bis 60 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  reicht. Bei höheren  $\text{NdO}_{1,5}$ -Gehalten soll ein stark gestörtes Gitter vorliegen, welches in den C-Typ der Selten-Erd-Oxide übergehen soll. Bei ihren systematischen Untersuchungen über den Verbindungstyp  $\text{MeO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$  beschreiben Aitken et al. (11,12) auch das rhomboedrisch kristallisierende  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ , allerdings ohne Angaben einer Phasenbreite, die ja diesen Strukturtyp bei den schweren Lanthaniden auszeichnet. Weitere Ordnungsphasen sind in den zu untersuchenden Systemen nicht bekannt. Eine mehr qualitative Untersuchung von Wilson und Alexander (13) stellt im Ergebnis fest, daß die Wertigkeit des Urans in der Fluoritphase des Systems  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  mit steigendem  $\text{NdO}_{1,5}$ -Anteil zunimmt bei gleichzeitiger Abnahme der Flüchtigkeit des Urans in oxidierender Atmosphäre. In (14) wird ein vollständiges Schmelzdiagramm für das System  $\text{UO}_2$ - $\text{NdO}_{1,5}$  und Temperaturen oberhalb  $1800^\circ\text{C}$  aufgeführt. Wie die Autoren zu diesem Diagramm gelangt sind, ist nicht bekannt, es kann auch kaum die wahren Gegebenheiten wiedergeben.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

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

Das System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  wird im Folgenden als quasibinäres Zweistoffsystem bezeichnet. Korrekt müßte es als Dreistoffsystem  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  formuliert werden, da das Uran im Mischoxid mit wechselndem  $\text{NdO}_{1,5}$ -Anteil seine Wertigkeit mehr oder weniger stark ändert. Dennoch wird in diesem Falle die Behandlung des Systems als "quasibinär" 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 Dreistoffsystem U-Nd-O im Bereich  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  wird in Abschnitt 2.3. eingegangen.

Im folgenden sollen die Einphasengebiete und ihre Grenzen im einzelnen diskutiert und die so gewonnenen Ergebnisse danach zur Aufstellung der Gleichgewichtsdiagramme benutzt werden.

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

Hoekstra et al. (15) finden im System Uran-Sauerstoff ein Einphasengebiet zwischen  $\text{UO}_{2,56}$  und  $\text{UO}_{2,65}$ , die " $\text{UO}_{2,6}$ -Phase", auch  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  oder  $\text{U}_3\text{O}_{8-x}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,32$ ) genannt. Man erhält diese  $\text{UO}_{2,6}$  aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_{2,67}$ ) durch längeres Glühen oberhalb  $1100^\circ\text{C}$  an Luft.

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite des Systems  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen untersucht und die Reflexe des orthorhombischen  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  nach Angaben von Haug (16) indiziert. Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von nichtkubischen Gittern ist es sinnvoll, die Änderung des Molvolumens mit der Zusammensetzung zu verfolgen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$  gegen die Zusammensetzung auf, wobei z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle angibt. Im Fall des  $\text{UO}_{2,67}$  ist  $z = 2$ .

Da in Gegenwart von  $\text{NdO}_{1,5}$  keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung

der Gitterparameter des  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  zu beobachten ist, ist eine Löslichkeit von  $\text{NdO}_{1,5}$  in  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  auszuschließen, wie es auch für andere SE-Oxide, z.B.  $\text{LaO}_{1,5}$ ,  $\text{ThO}_{1,5}$ ,  $\text{HoO}_{1,5}$  und  $\text{LuO}_{1,5}$  der Fall ist. Auf den Röntgenaufnahmen sind die Reflexe der  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$ -Fluoritphase neben denen des orthorhombischen  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  schon bei einem  $\text{NdO}_{1,5}$  Anteil der Probe von 0,5 Mol-% festzustellen (Abb. 1).

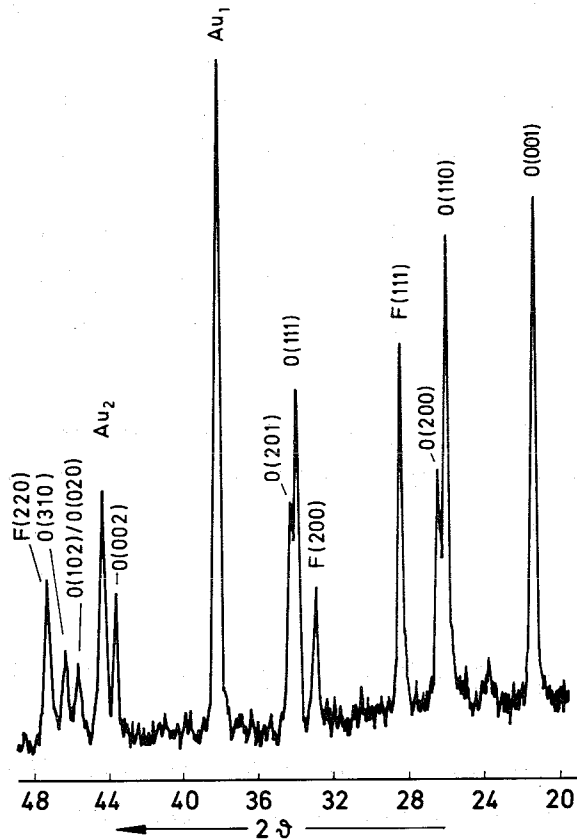


Abbildung 1: Goniometeraufnahme einer Probe der Zusammensetzung 0,5 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  + 99,5 Mol-%  $\text{UO}_{2+x}$  ( $T = 1400^\circ\text{C}$ )  
 $\text{Au}_1$  und  $\text{Au}_2$  sind Eichlinien (Gold)

Die in dieser Arbeit gefundenen Gitterkonstanten für das  $\text{U}_3\text{O}_{8-x}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,32$ ) stimmen annähernd mit den von Grönvold (17) für  $\text{UO}_{2,633}$  angegebenen Werten überein (Tab. 1).

Da das Strukturproblem " $\text{U}_3\text{O}_8$ " noch nicht einwandfrei gelöst ist, werden in dieser Arbeit die "älteren" Strukturangaben von Grönvold (17) verwendet. Eine andere Indizierung würde an der hier getroffenen Aussage über das Fehlen einer Löslichkeit von  $\text{NdO}_{1,5}$  in  $\text{U}_3\text{O}_8$  nichts ändern.

Tabelle 1: Orthorhombische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 0 und 4 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  (1250°C und 1550°C), Reaktionszeit 0,75 - 8 h, 1 Atm  $\text{O}_2$ )

Mol-% $\text{NdO}_{1,5}$	Temp. [°C]	Orthorhombische Gitterparameter					Im Röntgenogramm festzustellende Phasen +)
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	$V_{\text{Mol}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ [Å]	
0	1250	6,725	3,967	4,145	110,581	3,809	0
2	1250	6,725	3,967	4,146	110,607	3,810	0 + F
4	1250	6,725	3,968	4,144	110,582	3,809	0 + F
0	1550	6,727	3,966	4,145	110,587	3,809	0
2	1550	6,726	3,966	4,145	110,569	3,809	0 + F
4	1550	6,725	3,967	4,146	110,607	3,810	0 + F

+) (0 = orthorhombisches  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , F = Fluorittyp; die Gitterkonstanten gelten jeweils für das orthorhombische  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  und auf Raumtemperatur abgeschreckte Proben)

### 2.1.2. Die Grenze der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

In Tabelle 2 sind die Gitterkonstanten der untersuchten kubischen Mischoxide, die bei vier verschiedenen Temperaturen unter einer Atmosphäre Sauerstoff gegläht waren, zusammengestellt. Die aus Tabelle 2 abgeleitete Abbildung 2 zeigt den Verlauf dieser Gitterkonstanten im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$ . Im Gebiet mittlerer  $\text{NdO}_{1,5}$ -Gehalte nimmt die Gitterkonstante mit dem  $\text{NdO}_{1,5}$ -Anteil zu, während sie bei hohen bzw. niedrigen Gehalten an  $\text{NdO}_{1,5}$  konstant bleibt. Der Schnittpunkt dieser Geraden ergibt die der jeweiligen Temperatur zugehörige Phasengrenze.

Tabelle 3 zeigt die aus den Ergebnissen von Tabelle 2 und Abbildung 2 erhaltene Temperaturabhängigkeit der Breite der Fluoritphase  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$  im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von einer Atmosphäre. Aus ihr ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Temperatur die Phasenbreite ansteigt, ein Effekt, der auch von den anderen  $\text{UO}_{2+x}\text{-SEO}_{1,5}$ -Systemen her bekannt ist.

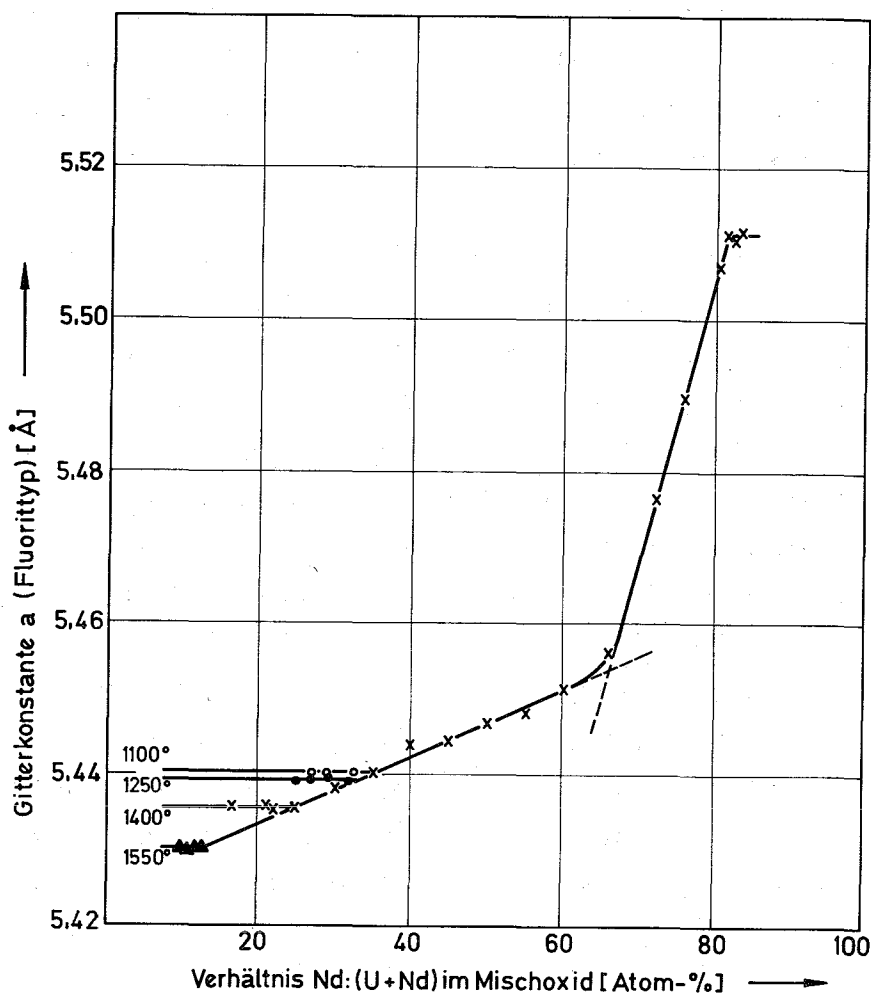
**Tabelle 2:** Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  zwischen  $1100^{\circ}C$  und  $1550^{\circ}C$  (Reaktionszeit: 40 min - 48 h, 1 Atm  $O_2$ ) (Mol-%  $NdO_{1,5}$ ; Temp. [ $^{\circ}C$ ]; Gitterkonstanten a [ $\text{\AA}$ ]<sup>+) ; auftretende Phasen <sup>++)</sup>):</sup>

10,0; 1550; 5,430; F + 0 ;	32,5; 1100; 5,440; F + 0 ;
11,0; 1550; 5,430; F + 0 ;	35,0; 1400; 5,440; F ;
12,0; 1550; 5,430; F + 0 ;	40,0; 1400; 5,444; F ;
12,5; 1550; 5,430; F + 0 ;	45,0; 1400; 5,445; F ;
17,0; 1400; 5,435; F + 0 ;	50,0; 1400; 5,447; F ;
21,0; 1400; 5,435; F + 0 ;	55,0; 1400; 5,448; F ;
22,0; 1400; 5,435; F + 0 ;	60,0; 1400; 5,451; F ;
25,0; 1400; 5,435; F + 0 ;	66,0; 1400; 5,456; F ;
1250; 5,439; F + 0 ;	72,5; 1400; 5,476; F ;
27,0; 1250; 5,439; F + 0 ;	75,5; 1400; 5,490; F ;
1100; 5,440; F + 0 ;	80,0; 1400; 5,506; F ;
29,0; 1250; 5,439; F + 0 ;	81,0; 1400; 5,511; F + R ;
1100; 5,440; F + 0 ;	82,0; 1400; 5,510; F + R ;
30,0; 1400; 5,438; F ;	83,5; 1400; 5,511; F + R .
32,0; 1250; 5,439; F ;	

+) Die Gitterkonstanten gelten für auf Raumtemperatur abgeschreckte Proben

++) (O = orthorhombisches  $\beta-U_3O_8$ ; F = Fluorittyp; R = rhomboedrische 1:6-Verbindung)

(die Gitterkonstanten gelten jeweils für den Fluorittyp F)



**Abbildung 2:** Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ ) für verschiedene Temperaturen

**Tabelle 3:** Grenzzusammensetzungen der Fluoritphase im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ ) zwischen 1100°C und 1550°C

Temperatur [°C]	Breite der Fluoritphase [Mol-% $\text{NdO}_{1,5}$ ]
1100	35,0 - 74,5
1250	33,0 - 81,0
1400	25,0 - 81,0
1550	13,0 - 81,0



Aus der Tabelle 3 ist leicht zu erkennen, daß die Fluoritphase in einem sehr großen Bereich des Systems  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  existiert und ihre Breite auf der uranreichen Seite mit steigender Temperatur zunimmt. Auf der neodymreichen Seite ist eine Zunahme der Phasenbreite nur zwischen  $1100^{\circ}C$  (74,5 Mol-%  $NdO_{1,5}$ ) und  $1250^{\circ}C$  (81 Mol-%  $NdO_{1,5}$ ) festzustellen. Oberhalb  $1250^{\circ}C$  ist die bei 81 Mol-%  $NdO_{1,5}$  gelegene Phasengrenze unabhängig von der Temperatur.

Die Mischoxide besitzen intensive charakteristische Färbungen. Bis etwa 60 Mol-%  $NdO_{1,5}$  sind die Präparate schwarz bis schwarzgrün gefärbt. Mit steigendem Neodymgehalt verändert sich die Farbe über braun, dunkelbraun, hellbraun in gelb (1:6-Verbindung). Sogar die Probe mit 99 Mol-%  $NdO_{1,5}$  ist noch ocker gefärbt, während reines Neodymoxid hellblau ist.

### 2.1.3. Die Verbindung $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$

Chase (18) sowie Aitken et al. (11) stellten durch ihre eingehenden Untersuchungen am System  $UO_2-UO_3-YO_{1,5}$  fest, daß eine rhomboedrische Phase 1 zwischen  $U_2Y_5O_{12}$  und  $UY_6O_{12}$  (71,5 bis 85,7 Mol-%  $YO_{1,5}$ ) existiert. Unterhalb  $1700^{\circ}C$  beobachteten sie ferner ein Zweiphasengebiet zwischen 66,6 und 71 Mol-%  $YO_{1,5}$ . Im Verlauf ihrer Untersuchungen fanden Aitken et al. (11) die ganze Serie der rhomboedrischen Verbindungen der Lanthaniden des Typs  $UO_3 \cdot 6MeO_{1,5}$  (Me = SE, Y). Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen am hiesigen Institut für die schweren Seltenen Erden Ho, Er, Tm, Yb und Lu bestätigt und erweitert. Ausführliche Untersuchungen über das System  $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$  hatten gezeigt (5), daß bei den in hexagonalen A-Typ kristallisierenden leichten Lanthanidenelementen etwas andere Verhältnisse vorliegen (kein zweiphasiges Gebiet zwischen 66,6 und 71 Mol-%  $LaO_{1,5}$ ; keine U:La-Phasenbreite der vollständig oxydierten 1:6-Verbindung). Man könnte nun erwarten, daß im System  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  die Phasenverhältnisse mehr dem System  $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$  als den Systemen mit den schweren Selten-Erd-Oxiden gleichen.

Die genaue Untersuchung der Phasenverhältnisse zwischen 76 und 99 Mol-%  $NdO_{1,5}$  erfolgte mittels Goniometeraufnahmen. Abbildung 3 zeigt, daß auf den Röntgenaufnahmen die Reflexe des Fluoritgitters neben denen der 1:6-Verbindung  $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$  noch bei 84 Mol-%  $NdO_{1,5}$  auftreten. Die Reflexe des

hexagonalen  $\text{NdO}_{1,5}$  erscheinen oberhalb einer Zusammensetzung von 87 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  neben denen der 1:6-Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot \text{NdO}_{1,5}$  (Abb. 4).

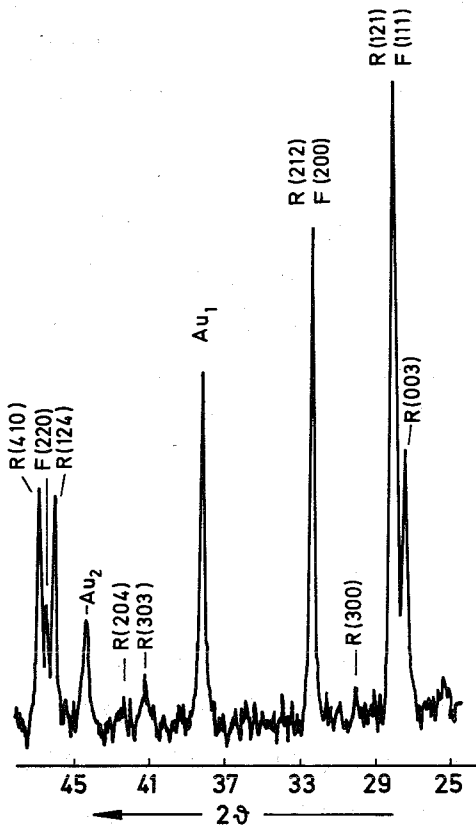


Abbildung 3:

Goniometeraufnahme einer Probe mit 84 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  und 16 Mol-%  $\text{UO}_3$  ( $T = 1400^\circ\text{C}$ )

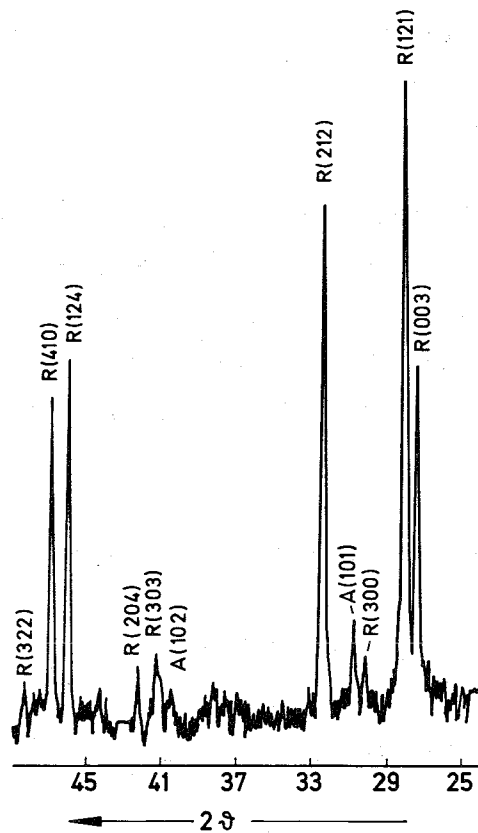


Abbildung 4:

Goniometeraufnahme einer Probe mit 87 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  und 13 Mol-%  $\text{UO}_3$  ( $T = 1400^\circ\text{C}$ )

Entsprechend ist auch keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterparameter der 1:6-Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  festzustellen, wie Tabelle 4 zeigt.

Die Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  besitzt demnach im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenbreite und tritt nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  in reiner Form auf. Analoge Verhältnisse waren auch im System U-La-O gefunden worden (5).

**Tabelle 4:** Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen von 84 bis 90 Mol-% NdO<sub>1,5</sub> (1100°C bis 1550°C, Reaktionszeit: 0,75 - 48 h, 1 Atm O<sub>2</sub>)

Mol-% NdO <sub>1,5</sub>	Temp. [°C]	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter ++)				Im Röntgenogramm festzustellende Phasen +)
		a [Å]	c [Å]	a [Å]	α [°]	V <sub>Mol</sub> [Å <sup>3</sup> ]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ [Å]	
85,7	1100	10,255	9,760	6,755	98,75	296,208	6,666	R
85,7	1250	10,256	9,762	6,756	98,75	296,341	6,667	R
85,7	1400	10,256	9,761	6,755	98,75	296,208	6,666	R
85,7	1550	10,255	9,761	6,756	98,75	296,341	6,667	R
84,0	1100	10,256	9,762	6,756	98,75	296,341	6,667	R + F
84,0	1250	10,255	9,760	6,755	98,75	296,208	6,666	R + F
84,0	1400	10,255	9,761	6,756	98,75	296,341	6,667	R + F
84,0	1550	10,256	9,762	6,756	98,75	296,341	6,667	R + F
90,0	1100	10,256	9,762	6,756	98,75	296,341	6,667	R + A
90,0	1250	10,256	9,762	6,756	98,75	296,341	6,667	R + A
90,0	1400	10,255	9,760	6,755	98,75	296,208	6,666	R + A
90,0	1550	10,255	9,761	6,756	98,75	296,341	6,667	R + A

+) (R = rhomboedrische Verbindung, F = Fluorittyp)

++) Die Gitterkonstanten gelten für auf Raumtemperatur abgeschreckte Proben

Die ermittelten kristallographischen Daten der Verbindung UO<sub>3</sub>·6NdO<sub>1,5</sub> stimmen relativ gut mit den von Aitken et al. (11) angegebenen Werten überein:

Werte nach Aitken et al.:

$$a_{\text{hex.}} = 10,254 \text{ \AA}; c_{\text{hex.}} = 9,748 \text{ \AA}; a_r = 6,753 \text{ \AA}; \alpha = 98,80^\circ$$

eigene Werte:

$$a_{\text{hex.}} = 10,255 \text{ \AA}; c_{\text{hex.}} = 9,760 \text{ \AA}; a_r = 6,755 \text{ \AA}; \alpha = 98,75^\circ$$

Abbildung 5 zeigt die Goniometeraufnahme der reinen rhomboedrischen Verbindung UO<sub>3</sub>·6NdO<sub>1,5</sub>; das durch Mischhydroxidfällung gewonnene Präparat war 12 h bei 1250°C im Sauerstoffstrom gegläht worden.

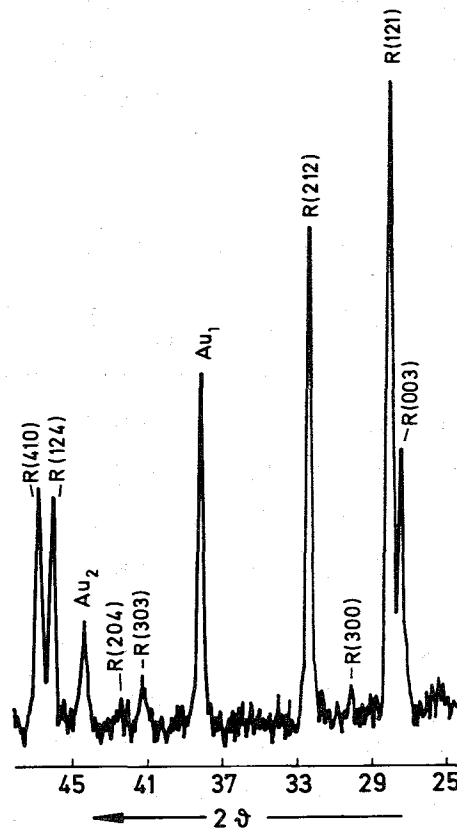


Abbildung 5: Goniometeraufnahme von  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  ( $T = 1250^\circ\text{C}$ )  
 $\text{Au}_1$  und  $\text{Au}_2$  sind Eichlinien (Gold)

Die Grenzen des Zweiphasengebietes  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x(\text{ss})}/1:6$ -Verbindung, das sich nach niederen  $\text{NdO}_{1,5}$ -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 Linienaufspaltung im Bereich von  $2\theta = 26^\circ - 28^\circ$  und  $45^\circ - 48^\circ$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Im System  $\text{UO}_{2+x}-\text{LaO}_{1,5}$  treten zwischen 55 und 76,5 Mol-%  $\text{LaO}_{1,5}$  bei Temperaturen bis  $1200^\circ\text{C}$  bzw.  $1300^\circ\text{C}$  noch zwei weitere Phasen mit rhomboedrischer Struktur (RII, RIII) auf (5). Um zu prüfen, ob diese Verhältnisse auch auf das System  $\text{UO}_{2+x}-\text{NdO}_{1,5}$  zutreffen, wurden eine Reihe von Mischoxiden mit einem  $\text{NdO}_{1,5}$ -Gehalt von 50 bis 75 Mol-% bei  $1000^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  getempert. Die Reaktionszeit lag bei 300 - 500 Stunden.

Tabelle 5: Festzustellende Phasen zwischen 70 und 84 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$   
 (1100°C - 1550°C, Reaktionszeit 0,75 - 100 h, 1 Atm  $\text{O}_2$   
 (Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ ; Temperatur [°C]; im Röntgenogramm fest-  
 zustellende Phasen)

70	1100	F ;	70	1400	F ;
73	1100	F ;	73	1400	F ;
75	1100	F + R ;	75	1400	F ;
78	1100	F + R ;	78	1400	F ;
80	1100	F + R ;	80	1400	F ;
82	1100	F + R ;	82	1400	F + R ;
84	1100	F + R ;	84	1400	F + R ;
70	1250	F ;	70	1550	F ;
73	1250	F ;	73	1550	F ;
75	1250	F ;	75	1550	F ;
78	1250	F ;	78	1550	F ;
80	1250	F ;	80	1550	F ;
82	1250	F + R ;	82	1550	F + R ;
84	1250	F + R ;	84	1550	F + R .

F = Fluorittyp, R = rhomboedrische Phase

Anschließend wurden die Proben röntgenographisch untersucht. Die Goniometeraufnahmen zeigten in allen Fällen nur die Reflexe der reinen Fluoritstruktur. Somit ist das Auftreten der beiden rhomboedrischen Phasen RII und RIII im System  $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{NdO}_{1,5}$  oberhalb 1000°C auszuschließen.

#### 2.1.4. Die $\text{NdO}_{1,5}$ -Phase

Die Verhältnisse auf der neodymreichen Seite des Systems  $\text{UO}_{2+x} \cdot \text{NdO}_{1,5}$  wurden ebenfalls mittels Goniometeraufnahmen untersucht. Die Indizierung der Reflexe des hexagonalen Neodymoxides erfolgte nach Angaben von Foex et al. (19). Im Falle des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  beträgt die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle  $z = 1$ , so daß man direkt den Gang von  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$  verfolgen kann.

**Tabelle 6:** Hexagonale Parameter und auftretende Phasen zwischen 96 und 100 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  (1100°C und 1550°C, Reaktionszeit 0,75 - 48 h, 1 Atm  $\text{O}_2$ )

Mol-% $\text{NdO}_{1,5}$	Temp. [°C]	Hexagonale Gitterparameter <sup>++)</sup>				Im Röntgenogramm festzustellende Phasen <sup>+) </sup>
		a [Å]	c [Å]	$V_{\text{Mol}}$ [Å <sup>3</sup> ]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ [Å]	
100	1100	3,823	5,996	75,891	4,234	A
99	1100	3,826	5,994	75,984	4,236	A + R
96	1100	3,822	6,001	75,914	4,234	A + R
100	1550	3,824	5,999	75,968	4,235	A
99	1550	3,822	5,998	75,876	4,234	A + R
96	1550	3,823	5,996	75,891	4,234	A + R

<sup>+)</sup>  (A = A- $\text{NdO}_{1,5}$ , R = rhomboedrische 1:6-Verbindung)

<sup>++)</sup> (Die Gitterkonstanten gelten für auf Raumtemperatur abgeschreckte Probe)

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, ist keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung des Parameters  $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$  von  $\text{NdO}_{1,5}$  festzustellen. Eine etwa 0,1 Mol-% übersteigende Löslichkeit des Uranoxides in Neodymoxid ist daher - ebenso wie im entsprechenden Lanthansystem (5) - zwischen 1100°C und 1550°C auszuschießen.

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

Abbildung 6 zeigt das Phasendiagramm des Systems  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$ , das durch Zusammenfassen der Ergebnisse der Abschnitte 2.1.1. bis 2.1.4. für den Temperaturbereich von 1100°C - 1550°C erstellt werden konnte. Eine Untersuchung dieses Systems für höhere Temperaturen ist wegen der leichten Flüchtigkeit des Urans als  $\text{UO}_3(\text{g})$  in Sauerstoffatmosphäre wenig sinnvoll.

Aus diesem Phasendiagramm ersieht man, daß  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  keine nachweisbaren Mengen an Neodymoxid in fester Lösung aufnimmt. Auf der uranreichen Seite des Systems existiert demnach ein Zweiphasengebiet, in dem neben orthorhom-

bischem  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  eine gesättigte Fluoritphase  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}(\text{ss})$  vorliegt. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite dieses zweiphasigen Gebietes ab, d.h. der Fluoritbereich nimmt auf der uranreichen Seite mit der Temperatur zu. An dieses Zweiphasengebiet schließt sich die reine Fluoritphase an bis zum temperaturabhängigen Grenzwert von etwa 75 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  bei der Temperatur  $1100^\circ\text{C}$ . Mit steigender Temperatur nimmt die Breite dieser Fluoritphase auf der neodymreichen Seite bis zu einer Zusammensetzung von 81 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  zu. Bei höherem Neodymoxidgehalt folgt darauf ein Zweiphasengebiet, bestehend aus einer festen Lösung  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}(\text{ss})$  und der rhomboedrischen 1:6-Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ . Dieses zweiphasige Gebiet ist relativ schmal.

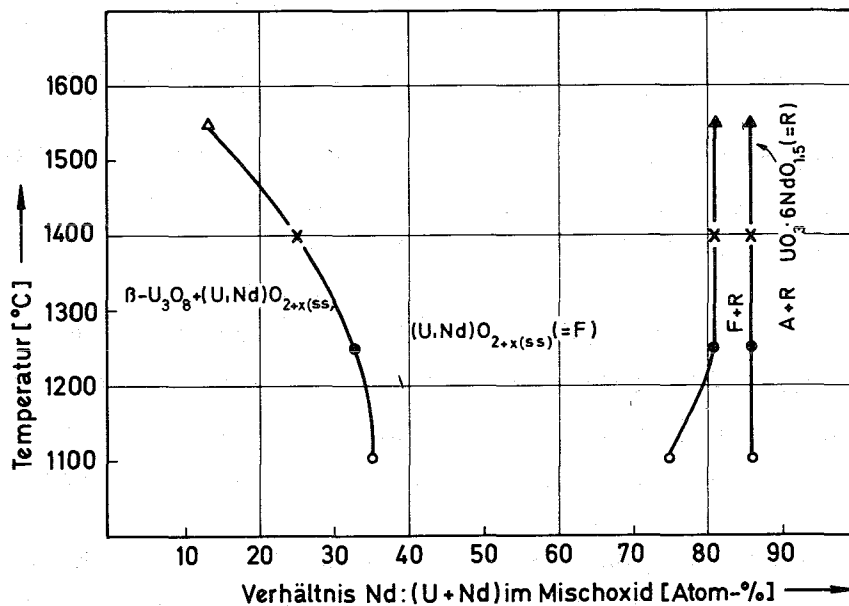


Abbildung 6: Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

Bei der Zusammensetzung 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ /14,3 Mol-%  $\text{UO}_3$  tritt die rhomboedrische 1:6-Verbindung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  auf. Sie besitzt im Gegensatz zu den 1:6-Verbindungen, die Uranoxid mit den schweren Selten-Erd-Oxiden bildet, keine Phasenbreite und ist wie diese im ganzen untersuchten Temperaturbereich stabil.

Zwischen 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  und reinem Neodymoxid liegt ein drittes zweiphasiges Gebiet (R + A). Auf der neodymreichen Seite dieses Systems ist weder eine Löslichkeit von  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  im hexagonalen  $\text{NdO}_{1,5}$  fest-

zustellen, noch löst sich Neodymoxid in  $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$ .

2.1.6. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System  $UO_{2+x} - NdO_{1,5}$

Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei bestimmten Temperaturen im Sauerstoffstrom geglüht und danach sehr rasch abgeschreckt wurden, wurden zur Bestimmung ihres Uran- und Sauerstoffgehaltes naßchemisch (ceri- und ferrometrisch) untersucht. Dabei ließen sich die Proben mit weniger als 60 Mol-%  $NdO_{1,5}$  in verdünnter  $H_2SO_4$  auch in der Wärme nur sehr schwer in Lösung bringen. Nach Wilson (20) sollte die mittlere Wertigkeit des Urans in den Fluoritphasen maximal 4,6 betragen. Tabelle 7 zeigt, daß dieser Wert auch im System  $UO_{2+x} - NdO_{1,5}$  bei allen untersuchten Mischoxidpräparaten mit Fluoritstruktur bedeutend höher liegt.

Es ist schon länger bekannt, daß  $U_3O_8$  in Sauerstoffatmosphäre oberhalb  $1200^\circ C$  einen erhöhten Dampfdruck zeigt, der auf die Flüchtigkeit von  $UO_3$  zurückzuführen ist (21,22).

Wilson et al. (13) stellten bei ihren Untersuchungen am System  $UO_{2+x} - LaO_{1,5}$  fest, daß die Flüchtigkeit des Urans in oxidierender Atmosphäre mit zunehmendem Gehalt an Selten-Erd-Oxid abnimmt, d.h. ein Einbau von SE-Oxid in fester Lösung stabilisiert das Uranoxid gegen Verflüchtigung.

Durch die eigenen Ergebnisse wird diese thermische Stabilität der Präparate bestätigt. Aus der Tabelle 7 ist leicht zu erkennen, daß die mittlere Wertigkeit des Urans und damit auch das Verhältnis Sauerstoff: Metall innerhalb der Fehlergrenze von der Temperatur unabhängig ist.

Für die 1:1-Zusammensetzung 50 Mol-%  $NdO_{1,5}$  wurde unabhängig von der Temperatur die mittlere Wertigkeit des Urans zu  $+5,00$  - Fehlergrenzen maximal 1 % - und damit die Sauerstoffzahl von  $(U_{0,5}, Nd_{0,5})O_x$  zu  $2,00 \pm 0,02$  bestimmt. Diese thermische Stabilität von  $(U_{0,5}, Nd_{0,5})O_2$  läßt vermuten, daß auch hier das Uran, wie für die analogen Phasen mit La, Y, Lu und Sc magnetochemisch und z.T. spektroskopisch eindeutig bewiesen, fünfwertig und nicht je zur Hälfte vier- und sechswertig vorliegt, da bei den zwei Wertigkeitsstufen enthaltenden Zusammensetzungen mit steigender Temperatur eine Sauerstoffabnahme erfolgen sollte.

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen den Verlauf der mittleren Wertigkeit des



Urans und das Sauerstoff:Metall-Verhältnis in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für die Temperaturen 1100°C und 1400°C.

Tabelle 7: Die mittlere Wertigkeit  $\bar{W}$  des Urans im System  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  bei Temperaturen zwischen 1100°C bis 1550°C und 1 Atm  $O_2$

Mol-% NdO <sub>1,5</sub>	Temp. [°C]	$\bar{W}$ Uran (± 0,03)	Verhältnis O:Me (± 0,02)	Im Röntgenogramm festzustellende Phasen
20	1400	4,98	2,30	F + O
30	1100	4,99	2,20	F + O
30	1400	4,99	2,20	F + O
40	1100	4,99	2,10	F
40	1250	4,99	2,10	F
40	1400	4,98	2,09	F
40	1550	4,96	2,09	F
50	1100	5,02	2,01	F
50	1400	5,02	2,01	F
60	1100	5,56	2,01	F
60	1250	5,48	2,00	F
60	1400	5,47	1,99	F
60	1550	5,42	1,98	F
66	1100	5,99	1,99	F
66	1250	5,99	1,99	F
70	1100	5,99	1,94	F
70	1250	5,99	1,94	F
70	1400	5,99	1,94	F
70	1550	5,96	1,92	F
75	1400	6,00	1,87	F
85,7	1100	6,00	1,72	R
85,7	1250	6,00	1,72	R
85,7	1400	6,00	1,72	R
85,7	1550	5,98	1,71	R

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

F = Fluorittyp, O = orthorhombisches  $\beta-U_3O_8$ , R = rhomboedrische Phase

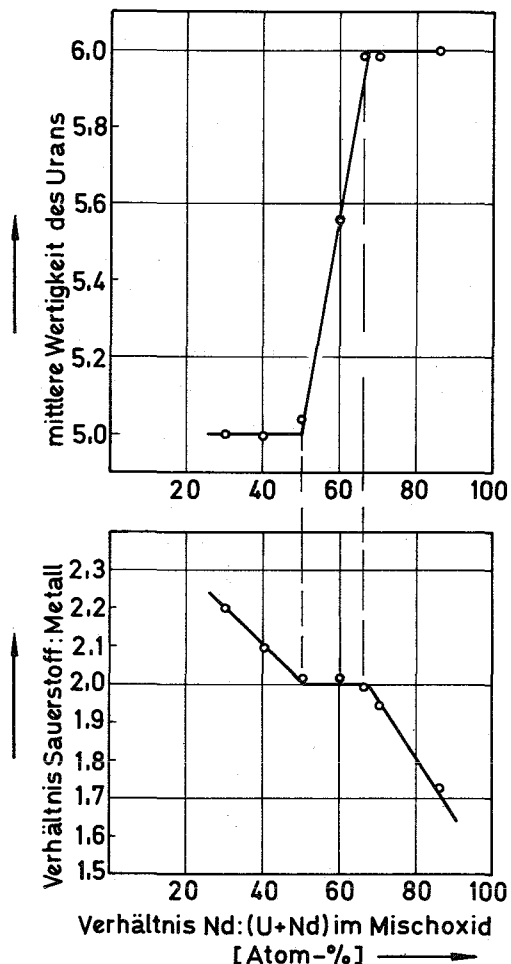


Abbildung 7:

Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall im System  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  bei  $1100^{\circ}C$  (1 Atm  $O_2$ )

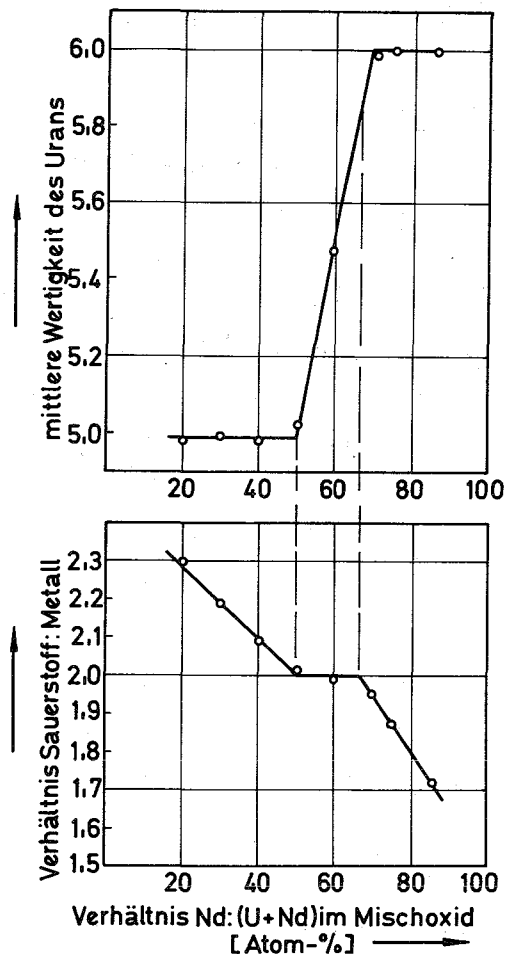


Abbildung 8:

Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff:Metall im System  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$  bei  $1400^{\circ}C$  (1 Atm  $O_2$ )

Aus diesen Darstellungen geht hervor, daß im Uranoxid-Neodymoxid-System innerhalb des Fluoritphasenbereiches das Fluoritgitter sowohl mit Additions- als auch mit Subtraktionssubstitution vorliegt.

Die über das O:Me-Verhältnis von zwei hinausgehenden Anionen (dieser Fall liegt auf der uranreichen Seite des Systems vor) werden in den im Fluoritgitter vorhandenen größten Lücken (Oktaederlücken) untergebracht. Dieses

entspricht der Additionssubstitution. Die Fluoritphase kann hier mit der allgemeinen Formel  $\text{MeO}_{2+x(\text{ss})}$  beschrieben werden. Die Wertigkeit des Urans nimmt von 50 - 66 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  stärker zu. Das Verhältnis Sauerstoff:Metall beträgt hier überall 2,00, was einem ideal besetzten Fluoritgitter der allgemeinen Formel  $\text{MeO}_2(\text{ss})$  entspricht. Darüberhinaus kann das durch weiteren Einbau des dreiwertigen Neodyms entstehende Anionendefizit nicht mehr durch eine höhere Wertigkeit der Kationen des Wirtsgitters ausgeglichen werden, da das Uran bei 66,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  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 Verhältnis Sauerstoff:Metall nimmt dabei linear ab und strebt dem Grenzwert 1,5 bei 100 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  zu.

Auch der unterschiedliche Anstieg der Gitterkonstanten des Fluorittyps in Abbildung 2 läßt sich nun deuten. Die Tabelle 7 zeigt, daß das Uran in den 20 - 50 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  enthaltenden Mischoxiden die Wertigkeit von 4,98 bis 5,00 besitzt. Nach Zachariasen (23) beträgt der Ionenradius des fünfwertigen Urans  $0,87 \text{ \AA}$ . Mit steigendem Neodymgehalt wird das Uran sukzessiv durch Neodym ersetzt. Sein Ionenradius ist mit  $0,99 \text{ \AA}$  bedeutend größer als der des fünfwertigen Urans, so daß die Gitterkonstante des Fluorittyps zunehmen muß. Anfangs kann diese Gitteraufweiterung dadurch gemindert werden, daß die übrigen Uranatome mit steigendem Neodymgehalt im Mischoxid eine höhere Wertigkeitsstufe einnehmen und so ihren Ionenradius verkleinern. Das Uran erreicht bei 66,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  seine höchstmögliche Wertigkeitsstufe, sein Ionenradius beträgt nun  $0,83 \text{ \AA}$  (23). Somit liegt beim Schnittpunkt der beiden Geraden eine bezüglich des Sauerstoffs genau stöchiometrische Zusammensetzung  $(\text{U}_{0,33}^{\text{VI}}, \text{Nd}_{0,67}^{\text{III}})_2\text{O}_2 = \text{MeO}_2$  vor. Ein weiterer Einbau der großen  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen in das Gitter des Fluorittyps bewirkt ab dieser Zusammensetzung eine stärkere Aufweitung des Gitters und damit einen rascheren Anstieg der Gitterkonstanten.

#### 2.1.7. IR-Spektren der verschiedenen Phasengebiete

Von den Oxiden  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$  sowie von je einer Mischung der verschiedenen Phasengebiete des Systems  $\text{UO}_{2+x} - \text{NdO}_{1,5}$  wurden IR-Spektren <sup>+) im Wellen-</sup>

<sup>+) Herrn Dr. Klee, Mineralogisches Institut der Universität Karlsruhe, danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.</sup>

zahlbereich zwischen 1000 und  $250\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Präparate waren bei  $1250^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm  $\text{O}_2$  gegläht worden.

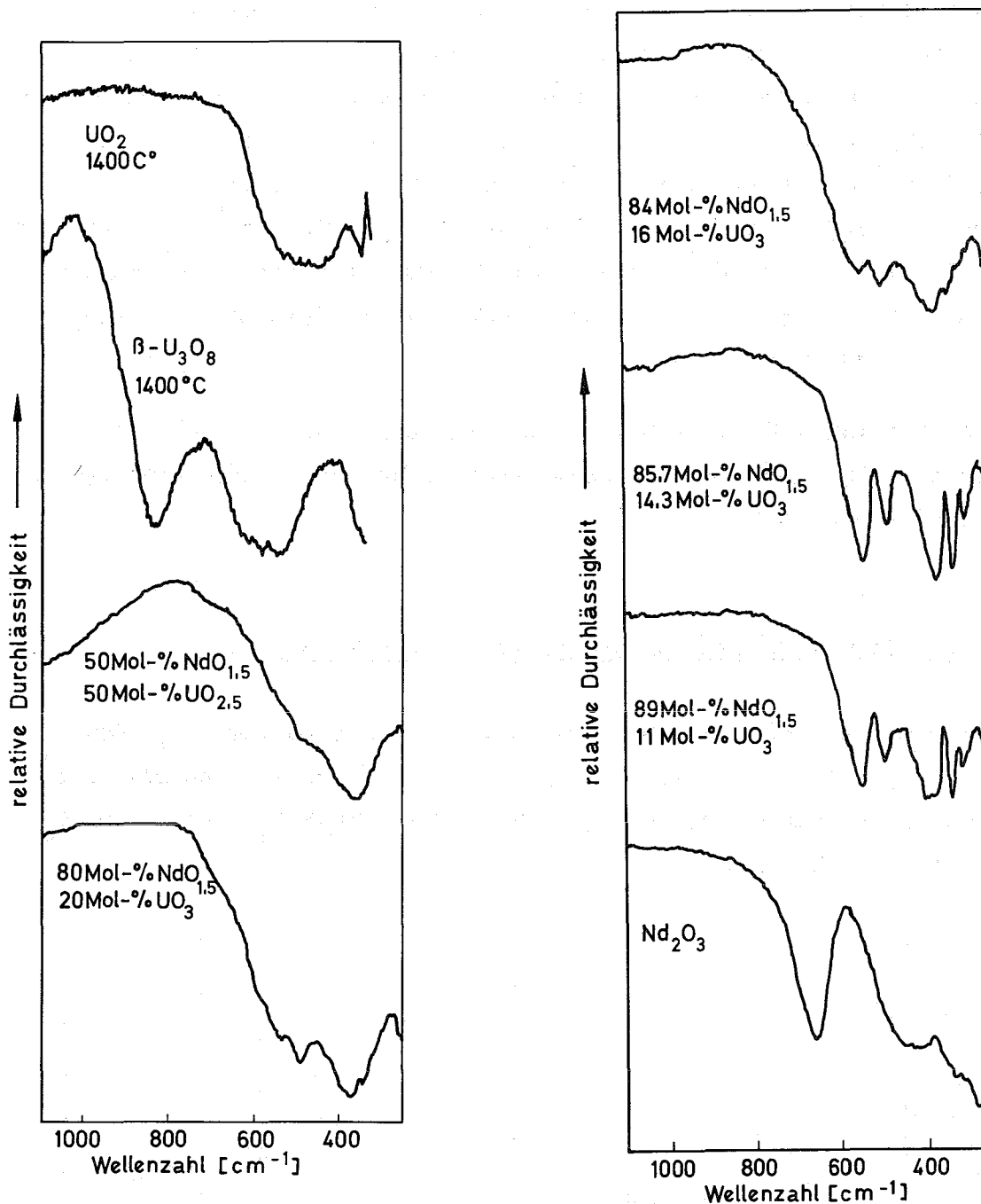
Man sieht aus der Abbildung 10, daß das reine im Fluoritgitter kristallisierende  $\text{UO}_2$  einen breiten Absorptionsbereich zwischen  $510$  und  $280\text{ cm}^{-1}$  und das reine orthorhombische  $\text{U}_3\text{O}_8$  zwei breite Absorptionsbereiche bei  $\bar{\nu} = 880 - 630\text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 570 - 320\text{ cm}^{-1}$  aufweisen.

Für das in Fluoritgitter kristallisierende  $\text{UO}_2$  ordnen Masamichi und Terada (24,25) den breiten Absorptionsbereich des  $\text{UO}_2$  einer Gitterschwingung zu. Da  $\text{UO}_2$  mit dem U-O-Abstand von  $2,37\text{ \AA}$  (25) ein Fluoritgitter besitzt, ist für ein solches Gitter nur eine infrarotaktive Gitterschwingung zu erwarten. Masamichi et al. (24) vermuten, daß die zwei breiten Absorptionsbereiche des  $\text{U}_3\text{O}_8$  bei  $\bar{\nu} = 880 - 630\text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 570 - 320\text{ cm}^{-1}$  durch die Streckschwingung der U-O-Bindung bzw. der Knickschwingung der ...-U-O-U...-Kette (mit einem U-O Abstand von  $2,08\text{ \AA}$ ) verursacht werden.

Das Mischoxidpräparat der Zusammensetzung  $50\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5} + 50\text{ Mol-}\% \text{UO}_{2,5}$ , das innerhalb der Fluoritphase liegt, hat ein Spektrum, das dem  $\text{UO}_2$  ähnlich ist. Bei  $780\text{ cm}^{-1}$  treten hier abweichend ein Durchlässigkeitsmaximum und innerhalb der Absorptionsbande zwischen  $440 - 500\text{ cm}^{-1}$  eine kleine Schulter auf.

Das Mischoxid der Zusammensetzung  $80\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5} + 20\text{ Mol-}\% \text{UO}_3$ , bei dem durch röntgenographische Untersuchung neben der Fluoritphase auch die rhomboedrische Phase festgestellt wurden, zeigt schon sehr stark den Einfluß der rhomboedrischen Phase im Spektrum. Es treten zwei Absorptionsbanden bei  $\bar{\nu} = 530\text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 460\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Mischoxidpräparate mit  $50\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5} + 50\text{ Mol-}\% \text{UO}_{2,5}$  und  $80\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5} + 20\text{ Mol-}\% \text{UO}_3$  weisen die gleiche Intensität der Absorptionsmaxima auf, jedoch tritt mit zunehmendem Neodymoxidgehalt eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen ein. Das Präparat mit  $80\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5}$  hat zum Unterschied vom Präparat mit  $50\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5}$  eine Absorption bei  $\bar{\nu} = 530\text{ cm}^{-1}$  anstelle von  $\bar{\nu} = 500 - 370\text{ cm}^{-1}$ .

Die rhomboedrische  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ -Verbindung der Zusammensetzung  $85,7\text{ Mol-}\% \text{NdO}_{1,5} + 14,3\text{ Mol-}\% \text{UO}_3$  besitzt ihr charakteristisches eigenes Spektrum. Dieses zeigt erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit zu den IR-Spektren, die von 1:6-Verbindungen anderer Seltener Erden aufgenommen wurden (2,3,5,6).



**Abbildung 10:** IR-Aufnahmen verschiedener Phasengebiete im System  
 $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  ( $T = 1250$ )

Die charakteristischen Absorptionsbanden des Spektrums von  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  haben sich gegenüber den von 1:6-Verbindungen schwerer Seltener-Erd-Oxide nach niederen Wellenzahlen hin verschoben, wie dies auch bei vergleichbaren anderen Spektren zu beobachten ist. Sie treten hier bei  $\bar{\nu} = 520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} = 460 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 310 \text{ cm}^{-1}$  auf.

Aus der Abbildung 10 ist zu entnehmen, daß Neodymoxid charakteristische Absorptionsbanden bei  $\bar{\nu} = 490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} = 380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} = 340 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 300 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Baun et al. (26), die  $\bar{\nu} = 570 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} = 530 - 365 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu} = 337 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu} = 297 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Die für die Uranylgruppe charakteristischen Banden, die z.B. beim  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$  bei  $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3 = 1781 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_3 = 931$  und  $\bar{\nu}_1 = 856 \text{ cm}^{-1}$  liegen (27), konnten bei keinem der Spektren beobachtet werden. Somit liegt auch bei keiner Oxidphase des Systems  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  eine  $\text{UO}_2^{++}$ -Gruppierung vor.

Aus der Abbildung 10 erkennt man, daß auch anhand der IR-Spektren qualitative Aussagen über die Phasenverhältnisse im untersuchten System erhalten werden können.

## 2.2. Das Phasendiagramm für das binäre System $\text{UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$

Die Kenntnis der mittleren Wertigkeit des Urans im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-NdO}_{1,5}$  und die Ergebnisse der Abschnitte 2.1.2. - 2.1.4. machten es möglich, ein Phasendiagramm für das echte binäre System  $\text{UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  bei 1 Atm  $\text{O}_2$  aufzustellen (Abb. 9).

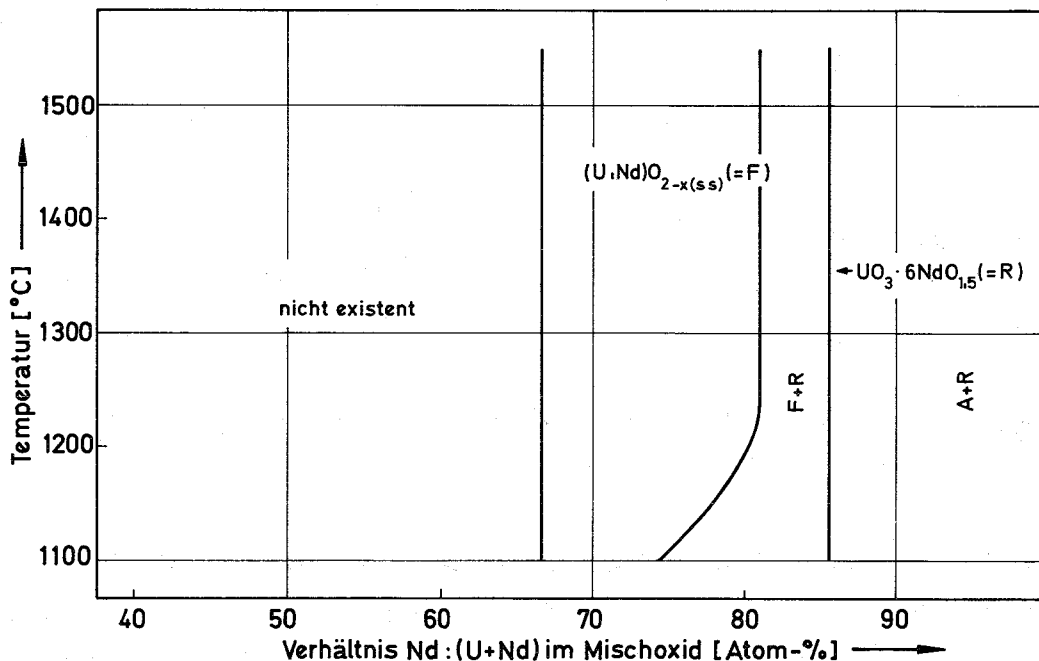


Abbildung 9: Phasendiagramm für das binäre System  $\text{UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

Da die mittlere Wertigkeit  $\bar{W}$  des Urans zwischen 0 und 66,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  für  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ Atm}$  kleiner als sechs ist, ist das System bei diesen Zusammensetzungen nicht existent. Bei der Grenzzusammensetzung von 66,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  - das Uran liegt ab diesem Wert mit steigendem Neodymgehalt stets sechswertig vor - beginnt das Fluoritgebiet.

Dieser Phasenbereich erstreckt sich auf der neodymreichen Seite bis zu einem Zweiphasengebiet, indem Fluorittyp und rhomboedrische Phase nebeneinander vorliegen. Die Grenze ist zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  temperaturabhängig und erstreckt sich von 74,5 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  ( $1100^\circ\text{C}$ ) bis 81 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  ( $1250^\circ\text{C}$ ). Von  $1250^\circ\text{C}$  bis  $1550^\circ\text{C}$  besitzt die Fluoritphase einen temperaturunabhängigen Grenzwert von 81 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ .

Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  - 14,3 Mol-%  $\text{UO}_3$  tritt die rhomboedrische 1:6-Verbindung in reiner Form auf. Sie besitzt keine Phasenbreite und ist im untersuchten Temperaturbereich stabil.

Ein weites Zweiphasengebiet schließt sich an die rhomboedrische Phase an und erstreckt sich bis zum reinen Neodymoxid. Eine Löslichkeit zwischen  $\text{UO}_3$  und  $\text{NdO}_{1,5}$  ist nicht festzustellen.

### 2.3. Das ternäre System $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$

#### 2.3.1. Auftretende Phasen im System $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$

Über ternäre Systeme  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ -Selten-Erd-Oxid sind in der Literatur nur sehr wenige Angaben zu finden (13,28). Ein vollständiges Dreistoffdiagramm des Systems  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{LaO}_{1,5}$  wurde am hiesigen Institut (5) für  $T = 1250^\circ\text{C}$  erstellt.

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

So mußte bei der Aufstellung des Dreistoffdiagramms  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$  der Oxidationsgrad des Urans zwischen  $\text{UO}_2$  und  $\text{UO}_3$  stark variiert werden. Ein Teil der Werte konnte erhalten werden, indem die Mischoxide mit ver-

schiedenem Neodymoxidgehalt unter oxidierenden Bedingungen bei 1250°C getempert wurden. Die anschließende Bestimmung der mittleren Wertigkeit des Urans ermöglichte eine Einordnung der Werte in das Dreistoffdiagramm. Da der Großteil der Präparate in evakuierten Quarzampullen dargestellt werden mußte, wurde die Temperatur 1250°C gewählt. Die Quarzampullen werden bei höherer Temperatur undicht, während bei niedrigerer Temperatur extrem lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Um die Oxidation des Urans nach dem Tempern zu vermeiden, wurden Ampullen, die Uran in niedriger Wertigkeitsstufe enthielten, in einer Glove-Box unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon aufgearbeitet.

Die Ergebnisse der Tabelle 8 sind in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt. Der Schnitt  $UO_2-UO_3$  wurde der Literatur entnommen (29,30), während der Schnitt  $UO_3-NdO_{1,5}$  sich aus der Isothermen ( $T = 1250^\circ C$ ) des binären Systems  $UO_3-NdO_{1,5}$  (Abb. 9) ergibt.

**Tabelle 8:** Im System  $UO_2-UO_3-NdO_{1,5}$  bei 1250°C auftretende Phasen (Reaktionszeit: bei Darstellung aus Mischoxiden 4-24 h, bei Darstellung in Ampullen 21 - 42 Tage)

Verhältnis O:U	Mol-% NdO <sub>1,5</sub>	Farbe	Im Röntgenogramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,00	0	braun	F	2,00
	10	oliv	F	1,95
	20	dunkelgrau	F	1,90
	30	dunkelgrau	F	1,85
	70	dunkelbraun	F	1,65
	80	dunkelbraun	F	1,60
	82	braun	F + R	1,59
	84	braun	F + R	1,58
	85,7	mittelbraun	R	1,57
2,10	20	schiefergrau	F	1,98
	60	schwarzbraun	F	1,53
	75	dunkelbraun	F	1,65
	84	braun	F + R	1,59
	85,7	gelbbraun	R	1,58



Tabelle 8: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% NdO <sub>1,5</sub>	Farbe	Im Röntgenogramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:Me	
2,10	87	hellbraun	R + A	1,58	
	90	hellbraun	R + A	1,56	
2,20	30	schwarz	F	1,99	
	50	schwarz	F	1,85	
	84	ocker	F + R	1,61	
	85,7	mittelbraun	R	1,60	
	87	hellbraun	R + A	1,58	
2,25	84	ocker	F + R	1,62	
2,30	5	grauschwarz	F + O	2,26	
	9	grauschwarz	F + O	2,23	
	11	schwarz	F	2,21	
	15	schwarz	F	2,17	
	18	schwarz	F	2,16	
	40	schwarz	F	1,98	
	50	schwarz	F	1,90	
	80	rotbraun	F	1,66	
	2,40	9	schwarz	F + O	2,32
		11	schwarz	F + O	2,32
14		schwarz	F + O	2,23	
16		schwarz	F + O	2,22	
20		schwarz	F	2,22	
25		schwarz	F	2,17	
30		schwarz	F	2,13	
50		schwarzgrau	F	1,95	
2,45	80	braun	F + R	1,68	
	33	schwarz	F	2,28	
2,50	17	grauschwarz	F + O	2,32	
	22	grauschwarz	F + O	2,28	
	28	grauschwarz	F	2,22	
	30	grauschwarz	F	2,20	
	42	grauschwarz	F	2,08	
	50	grauschwarz	F	1,90	
	74	rotbraun	F	1,76	

Tabelle 8: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% NdO <sub>1,5</sub>	Farbe	Im Röntgenogramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,50	76	rotbraun	F	1,74
	78	braun	F + R	1,72
	82	dunkelbraun	F + R	1,70
	84	braun	F + R	1,66
	85,7	ocker	R	1,64
	87	ocker	R + A	1,63
	90	gelbgrau	R + A	1,60
2,60	92	gelbgrau	R + A	1,58
	20	grauschwarz	R + O	2,68
	25	grauschwarz	R + O	2,32
	30	grauschwarz	F	2,27
2,65	50	grauschwarz	F	2,05
	20	grauschwarz	R + O	2,42
	23	grauschwarz	R + O	2,38
	30	grauschwarz	F + O	2,30
	33	grauschwarz	F + O	2,24
	36	grauschwarz	F	2,24
	40	grauschwarz	F	2,19
	45	grauschwarz	F	1,13
	50	grauschwarz	F	1,10
	82	gelbgrau	F + R	1,70
	84	gelbgrau	F + R	1,68
	85,7	gelbgrau	R	1,66
	87	gelbgrau	R + A	1,65
2,74	60	grauschwarz	F	1,99
2,99	66	dunkelbraun	F	2,00
3,00	80	braun	F	1,80
	82	gelbgrau	F + R	1,77
	84	gelbgrau	F + R	1,74
	85,7	gelbgrau	R	1,71
	87	hellbraun	R + A	1,70
	90	hellbraun	R + A	1,65

Zu Tabelle 8: F = Fluorittyp; R = rhomboedrische 1:6-Phase; O = orthorhombisches  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ; A = hexagonales  $\text{A-NdO}_{1,5}$

Verhältnis O:U = Verhältnis Sauerstoff:Uran

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

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

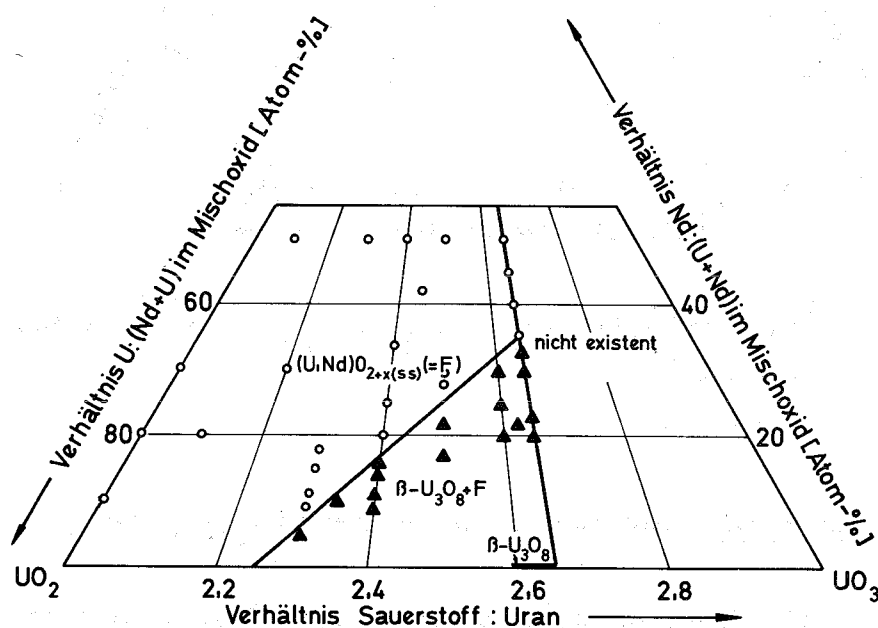
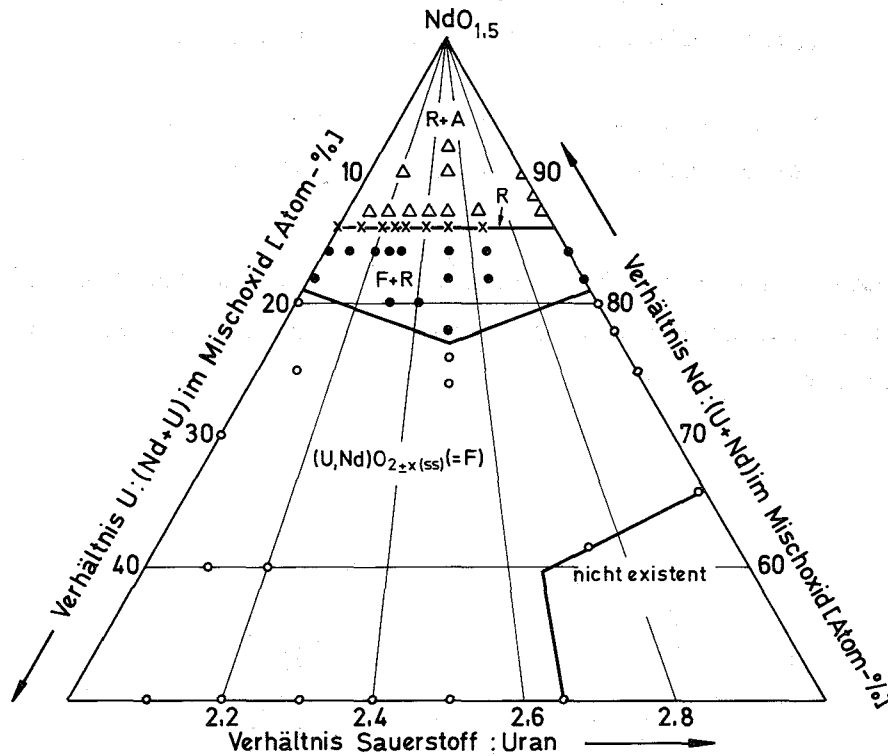


Abbildung 11: Das ternäre System  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$  im Bereich von 0 - 55 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  bei  $1250^\circ\text{C}$



**Abbildung 12:** Das ternäre System  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$  von 50 - 100 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  bei  $1250^\circ\text{C}$

### 2.3.2. Der nicht existente Bereich des Systems $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$

Roberts et al. (30) stellen fest, daß das System Uran-Sauerstoff bei  $1250^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 Atmosphäre nur bis zu dem Verhältnis  $\text{O}:\text{U} = 2,65$  existent ist.

Aus der analytischen Bestimmung der mittleren Wertigkeit des Urans im System  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  geht hervor, daß die mittlere Wertigkeit des Urans in Mischoxid mit steigendem Neodymgehalt zunimmt (Abschnitt 2.1.6.). Trägt man diese Wertigkeitsstufen in das Dreistoffdiagramm ein, so erhält man die obere Grenze des bei 1 Atmosphäre Sauerstoff nicht existentem Bereiches. Dieser endet bei der Zusammensetzung 66,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  + 33,3 Mol-%  $\text{UO}_3$ , da das Uran mit weiterem Einbau von Neodymoxid stets sechswertig vorliegt.

### 2.3.3. Die $\beta$ - $U_3O_8$ -Phase

Bei ihren Untersuchungen über das System Uran-Sauerstoff fanden die Autoren (29,30) bei der Temperatur  $T = 1250^\circ\text{C}$  drei Phasenbereiche: ein einphasiges Fluoritgebiet  $UO_{2+x}$  mit den Grenzen  $O:U = 2,00 - 2,25$ , ein Zweiphasengebiet  $UO_{2+x} + UO_{2,6}$  im Bereich  $O:U = 2,25 - 2,59$  und die  $UO_{2,6}$ -Phase mit dem Verhältnis  $O:U = 2,59 - 2,65$ . Diese  $UO_{2,6}$ -Phase entspricht dem  $\beta$ - $U_3O_8$ . Eine Löslichkeit von Neodymoxid in  $\beta$ - $U_3O_8$  ist gemäß Abschnitt 2.1.1. auszuschließen. Daher ist die Existenz der  $UO_{2,6}$ -Phase auf den Schnitt  $UO_2$ - $UO_3$  beschränkt. Aus der Abbildung 11 ist ersichtlich, daß das Zweiphasengebiet, in dem  $\beta$ - $U_3O_8$  neben einer gesättigten Fluoritphase  $(U,Nd)O_{2+x(ss)}$  vorliegt, mit steigendem Neodymgehalt schmaler wird und bei der Grenzzusammensetzung 35 Mol-%  $NdO_{1,5} + 65$  Mol-%  $UO_{2,65}$  in den Fluorittyp übergeht.

### 2.3.4. Die Grenzen der Fluoritphase

Die Fluoritphase nimmt den größten Teil des Systems  $UO_2$ - $UO_3$ - $NdO_{1,5}$  ein. Sie wird bei niederem Neodymgehalt durch die Grenzen des Zweiphasengebietes  $\beta$ - $U_3O_8 + (U,Nd)O_{2+x(ss)}$  und den nicht existenten Bereich begrenzt. Weiterhin stößt sie bei hohem Neodymgehalt an ein weiteres Zweiphasengebiet, bestehend aus Fluorit- und rhomboedrischer Phase. Die Grenze liegt hier bei zwei Geraden, die durch die Punkte 81 Mol-%  $NdO_{1,5} + 19$  Mol-%  $UO_2$ , 77 Mol-%  $NdO_{1,5} + 23$  Mol-%  $UO_{2,5}$  und 81 Mol-%  $NdO_{1,5} + 19$  Mol-%  $UO_3$  gegeben sind.

### 2.3.5. Die rhomboedrische Phase

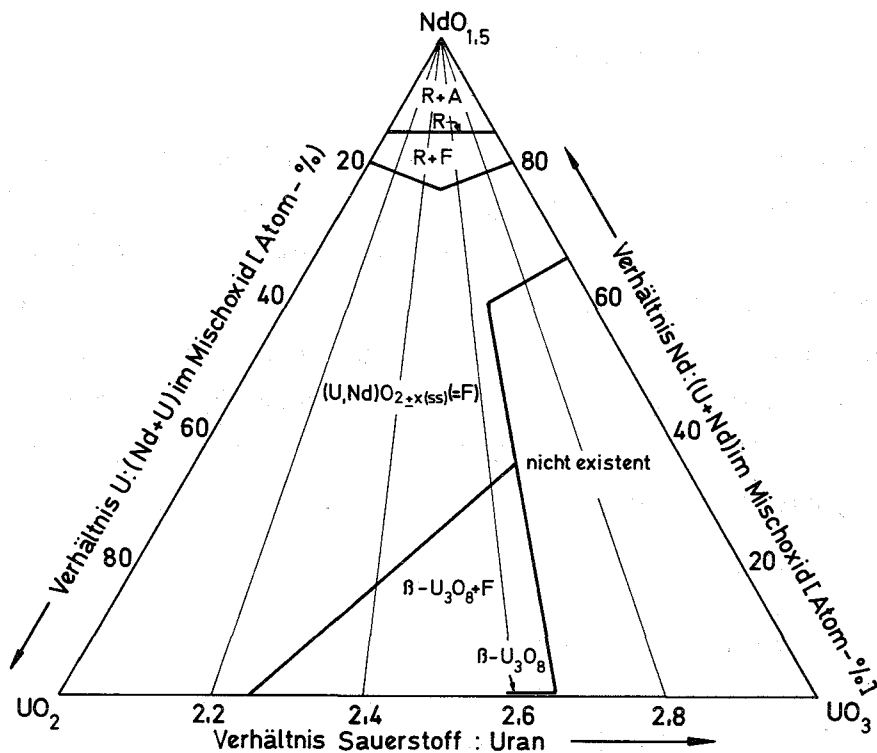
Aus den Untersuchungen im System  $UO_{2+x}$ - $NdO_{1,5}$  her ist bekannt, daß  $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$  hinsichtlich des U:Nd-Verhältnisses streng stöchiometrisch aufgebaut ist. Dieser Befund blieb auch beim Übergang  $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5} \rightleftharpoons UO_2 \cdot 6NdO_{1,5}$  erhalten, d.h. die 1:6-Verbindung ist wohl hinsichtlich des O:Me-Verhältnisses in den Grenzen  $11/7 \leq O:Me \leq 12/7$  beständig, tritt aber nur bei der Zusammensetzung  $U:Nd \equiv 1:6$  auf. Dies zeigt einen charakteristischen Unterschied zum entsprechenden Lanthansystem auf. Bei niedrigerem Neodymoxidgehalt wird diese Phase durch ein zweiphasiges Gebiet begrenzt, in

dem rhomboedrische und Fluoritphase nebeneinander vorliegen.

Bei höherem Neodymoxidgehalt treten die Reflexe des hexagonalen A-Typs neben rhomboedrischen auf. Dieses Gebiet ist demnach auch zweiphasig. Eine Löslichkeit des Uranoxids im Neodymoxid ist auszuschließen (Abschnitt 2.1.3.).

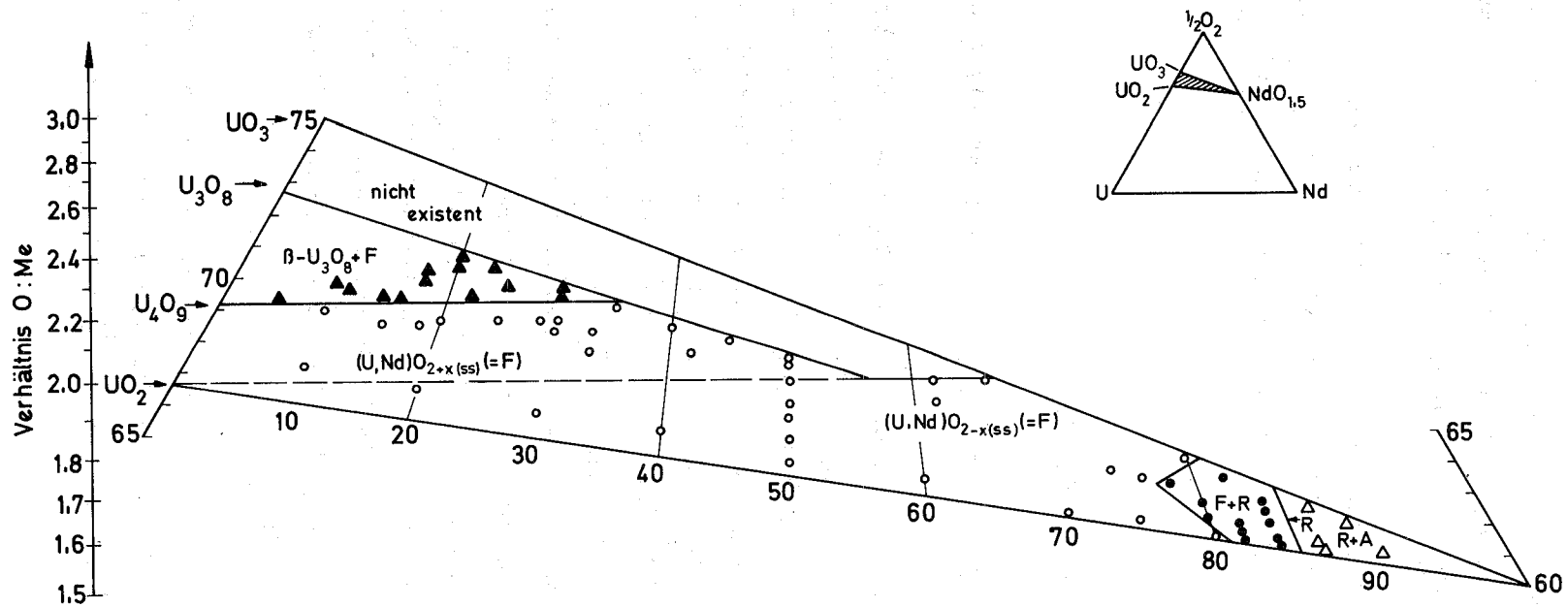
### 2.3.6. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Abschnitte 2.3.1. bis 2.3.5. zusammengestellt. So können die Phasenverhältnisse bei den verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Urans festgestellt werden.



**Abbildung 13:** Phasendiagramm des ternären Systems  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$  bei  $1250^\circ\text{C}$

Aus den gefundenen Ergebnissen wurde das Dreistoffdiagramm auch mit den Endpunkten U-Nd- $1/2 \text{O}_2$  erstellt (Abb. 14).



**Abbildung 14:** Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des ternären Systems U-Nd-1/2 O<sub>2</sub> für den Bereich UO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>-NdO<sub>1,5</sub> bei 1250°C

Diese Darstellungsweise ermöglicht es, die Phasenverhältnisse auch in Abhängigkeit vom Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U+Nd) ohne weiteres ablesen zu können.

Wie aus diesem Diagramm ersichtlich ist, ist der Fluorittyp im System  $UO_2-UO_3-NdO_{1,5}$  in Analogie zum System Uran-Sauerstoff nur bei einem Verhältnis Sauerstoff:Metall  $\leq 2,25$  existent. Die Grenze zwischen dem Zweiphasengebiet  $\beta-U_3O_8+(U,Nd)O_{2+x(ss)}$  findet 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.

#### 2.4. Das System Neptuniumoxid-Neodymoxid

##### 2.4.1. Die Grenze der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit

Über die Systeme Neptuniumoxid - Oxide der dreiwertigen Seltenen Erden sind bisher in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen zu finden. Rand und Jackson (31) stellten im System  $NpO_2-YO_{1,5}$  - im Vakuum - bei  $1400^\circ C$  eine Fluoritphase fest, die von reinem  $NpO_2$  ausgehend sich bis zur Zusammensetzung  $(Np_{0,4}Y_{0,6})O_{1,70}$  erstreckt. Haug et al. (32) beobachtet, daß sich im System  $NpO_2-EuO_{1,5}$  bei  $1150^\circ C$  und Glühen an der Luft eine Fluoritphase bildet, die zwischen 43 und 50 Mol-%  $EuO_{1,5}$  liegt. Auf der neptuniumreichen Seite werden zwei Phasen festgestellt ( $NpO_2$ - und Fluoritphase). Weiterhin wird von den Autoren auf der  $EuO_{1,5}$ -reichen Seite - wie übrigens auch für die Systeme  $UO_{2+x}-EuO_{1,5}$  und  $PuO_2-EuO_{1,5}$  - eine stark gittergestörte Fluoritphase beschrieben. Sehr ausführlich haben Keller et al. die Phasenverhältnisse in den Systemen  $NpO_{2+x}-SEO_{1,5}$  (SE = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) bei verschiedenen Temperaturen untersucht (2-4,33,34).

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Systems  $NpO_{2+x}-NdO_{1,5}$  sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die aus der Tabelle 9 abgeleitete Abbildung 15 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten im System  $NpO_{2+x}-NdO_{1,5}$ .



Tabelle 9: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System

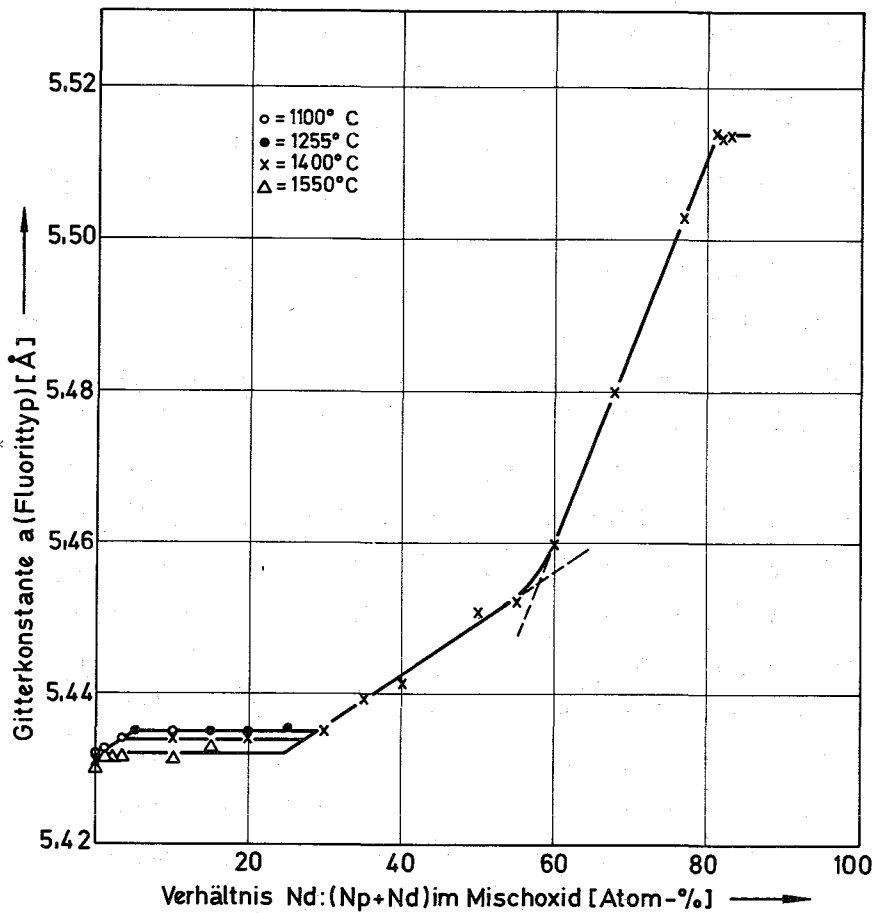
$\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1550^\circ\text{C}$  (Reaktionszeit  
1 - 48 Stunden, 1 Atm  $\text{O}_2$ ) (Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ ; Temp. [ $^\circ\text{C}$ ];  
Gitterkonstanten  $a$  [ $\text{\AA}$ ] <sup>†</sup>); auftretende Phasen <sup>††</sup>):

0,0; 1100; 5,432; $\underline{F}_1$	;	15,0; 1550; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
0,0; 1400; 5,431; $\underline{F}_1$	;	20,0; 1250; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
0,0; 1550; 5,430; $\underline{F}_1$	;	20,0; 1400; 5,433; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
1,0; 1100; 5,433; $\underline{F}_1$	;	25,0; 1100; 5,434; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
1,0; 1550; 5,432; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	25,0; 1250; 5,434; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
2,0; 1400; 5,434; $\underline{F}_1$	;	25,0; 1400; 5,434; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
2,0; 1550; 5,432; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	30,0; 1400; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;
3,0; 1100; 5,434; $\underline{F}_1$	;	35,0; 1400; 5,439; $\underline{F}_2$	;
3,0; 1400; 5,433; $\underline{F}_1$	;	40,0; 1400; 5,441; $\underline{F}_2$	;
3,0; 1550; 5,432; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	50,0; 1400; 5,451; $\underline{F}_2$	;
5,0; 1100; 5,435; $\underline{F}_1$	;	55,0; 1400; 5,452; $\underline{F}_2$	;
5,0; 1400; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	60,0; 1400; 5,460; $\underline{F}_2$	;
10,0; 1250; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	68,0; 1400; 5,482; $\underline{F}_2$	;
10,0; 1400; 5,434; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	77,0; 1400; 5,503; $\underline{F}_2$	;
10,0; 1550; 5,431; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	81,0; 1400; 5,514; $\underline{F}_2 + \text{R}$	;
15,0; 1250; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	82,0; 1400; 5,513; $\underline{F}_2 + \text{R}$	;
15,0; 1400; 5,435; $\underline{F}_1 + \underline{F}_2$	;	83,0; 1400; 5,414; $\underline{F}_2 + \text{R}$	.

<sup>†</sup>) Die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase,  
nach Abschrecken auf Raumtemperatur untersucht

<sup>††</sup>)  $\underline{F}_1$  (=  $\text{NpO}_{2+x}(\text{ss})$ ) bzw.  $\underline{F}_2$  (=  $\text{Np,NdO}_{2+x}(\text{ss})$ ) = Fluorittyp;  
R = rhomboedrische Phase

Im Bereich mittlerer  $\text{NdO}_{1,5}$ -Gehalte nehmen die Gitterkonstanten mit steigendem Neodymoxid-Anteil zu, während sie bei hohen Gehalten an  $\text{NdO}_{1,5}$  konstant bleiben. Bei niedrigen Gehalten an Neodymoxid bleiben sie zuerst bis zu einer Zusammensetzung von 5 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  konstant. Bei geringeren  $\text{NdO}_{1,5}$ -Gehalten nimmt die Gitterkonstante weiter ab bis zum Wert von reinem Neptuniumoxid. Daraus folgt eine Löslichkeit des Neodymoxids in Neptuniumoxid zwischen 0 - 5 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  bei Temperaturen von  $1100^\circ\text{C}$  bis  $1550^\circ\text{C}$  für eine Atmosphäre Sauerstoffpartialdruck.



**Abbildung 15:** Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps im System  $\text{NpO}_{2+x}-\text{NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ ) für verschiedene Temperaturen

Tabelle 10 zeigt die aus Tabelle 9 und Abbildung 15 erhaltene Temperaturabhängigkeit der Breiten der Fluoritphasen  $F_1$  und  $F_2$ .

Aus der Abbildung 15 ist ersichtlich, daß auch im System  $\text{NpO}_{2+x}-\text{NdO}_{1,5}$  der Anstieg der Gitterkonstanten mit wachsendem Anteil an  $\text{NdO}_{1,5}$  aus zwei Geraden besteht, deren Schnittpunkte hier jedoch bei etwa 58 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  liegt. Weiterhin erkennt man, daß die Fluoritphase  $F_2$  in einem sehr großen Bereich des Systems  $\text{NpO}_{2+x}-\text{NdO}_{1,5}$  existiert und daß ihre Breite mit steigender Temperatur zunimmt. Sie endet bei einer temperaturunabhängigen Grenze von 81 Mol-% Neodynoxid und 19 Mol-% Uranoxid.

Bei niedrigem Neodymoxidgehalt existiert eine weitere Fluoritphase. Die Phasenbreite dieses  $\text{NpO}_{2+x(\text{ss})}$  ( $= F_1$ )-Gebietes nimmt mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 10: Bereich der Fluoritphasen  $F_1$  bzw.  $F_2$  im System  $NpO_{2+x}-NdO_{1,5}$   
(1 Atm  $O_2$ )

Temp. [°C]	Breite der Fluoritphasen in Mol-% $NdO_{1,5}$ (± 1,0)	
	$NpO_{2+x(ss)} = F_1$	$(Np,Nd)O_{2+x(ss)} = F_2$
1100	0,0 - 5,0	30,0 - 81
1250	0,0 - 5,0	30,0 - 81
1400	0,0 - 3,5	28,0 - 81
1550	0,0 - 0,5	25,0 - 81

Die Mischoxide besaßen intensive charakteristische Färbungen. Bis etwa 58 Mol-%  $NdO_{1,5}$  sind die Präparate schwarz bis schwarzgrün gefärbt. Mit steigendem Neodymoxidgehalt verändert sich die Farbe über braun, dunkelbraun, hellbraun in gelb (1:6-Verbindung  $NpO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$ ). Ab 87 wird die Farbe dunkelocker, ocker und hellocker. Sogar die Farbe mit 99 Mol-%  $NdO_{1,5}$  war hellocker gefärbt, während reines Neodymoxid hellblau ist.

#### 2.4.2. Die Verbindung $NpO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$

Keller et al. (3,4,33,34) stellten durch eingehende Untersuchungen an den Systemen  $NpO_{2+x}-SEO_{1,5}$  fest, daß Neptuniumoxid mit Selten-Erd-Oxiden eine Verbindung  $NpO_3 \cdot 6SEO_{1,5}$  bildet. Die Röntgenaufnahme von  $NpO_{2+x}-NdO_{1,5}$ -Präparaten, die zwischen 81 und 90 Mol-%  $NdO_{1,5}$  enthielten, zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Mischoxidpräparaten entsprechender Zusammensetzung des Systems  $UO_{2+x}-NdO_{1,5}$ , die dort in den Bereich der rhomboedrischen Phase fallen. Um nun zu prüfen, ob im System  $NpO_{2+x}-NdO_{1,5}$  ebenfalls eine rhomboedrische 1:6-Verbindung  $NpO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$  mit einer Phasenbreite auftritt, wurden die Phasenverhältnisse zwischen 84 bis 88 Mol-%  $NdO_{1,5}$  mittels Goniometeraufnahmen (Au-Pulver als Eichsubstanz) untersucht. Die Indizierung der Reflexe erfolgten analog der Verbindung  $NpO_3 \cdot 6HoO_{1,5}$  (3).

**Tabelle 11:** Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen zwischen 84 und 88 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  ( $1100^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  bzw.  $1550^\circ\text{C}$ ; Reaktionszeiten 6 - 72 Stunden; 1 Atm  $\text{O}_2$ )

Mol-% $\text{NdO}_{1,5}$	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Hexag. Param.		Rhomboedrische Parameter <sup>+) </sup>				Im Röntgenogramm festzustellende Phasen
		a [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	a [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$V_{\text{Mol}}$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/z}$ [ $\text{\AA}$ ]	
84	1250	10,235	9,744	6,743	98,73	294,69	6,655	R + F
84	1400	10,236	9,744	6,743	98,73	294,69	6,655	R + F
85,7	1100	10,236	9,744	6,743	98,73	294,69	6,655	R
85,7	1250	10,238	9,741	6,744	98,75	294,82	6,655	R
85,7	1400	10,236	9,730	6,743	98,75	294,63	6,654	R
85,7	1550	10,236	9,744	6,743	98,73	294,69	6,655	R
88	1100	10,238	9,741	6,744	98,75	294,82	6,655	R + A
88	1550	10,235	9,744	6,743	98,73	294,69	6,655	R + A

<sup>+)</sup>  R = rhomboedrische Phase, F = Fluorittyp, A = hexagonales A- $\text{NdO}_{1,5}$  (die Gitterkonstanten gelten jeweils für die auf Raumtemperatur abgeschreckte rhomboedrische Phase)

Tabelle 11 zeigt, daß die Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  keine nachweisbare Phasenbreite besitzt, d.h. sie existiert hier wie im entsprechenden Uransystem in reiner Form nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  - 14,3 Mol-%  $\text{NpO}_3$  und ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich stabil.

Abbildung 16 zeigt die Goniometeraufnahme eines Präparates mit 84 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ .

Abbildung 17 zeigt das Röntgenogramm der reinen 1:6-Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ .

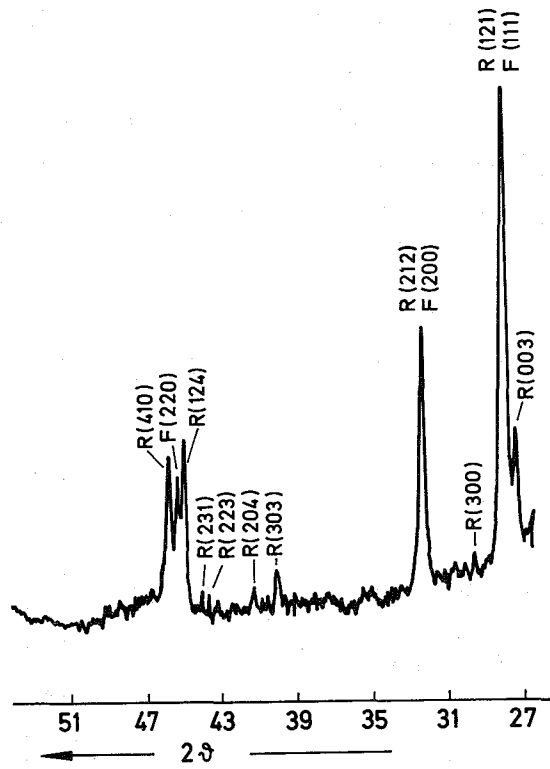


Abbildung 16: Goniometeraufnahme einer Probe mit 84 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  und 16 Mol-%  $\text{NpO}_3$  ( $T = 1550^\circ\text{C}$ )

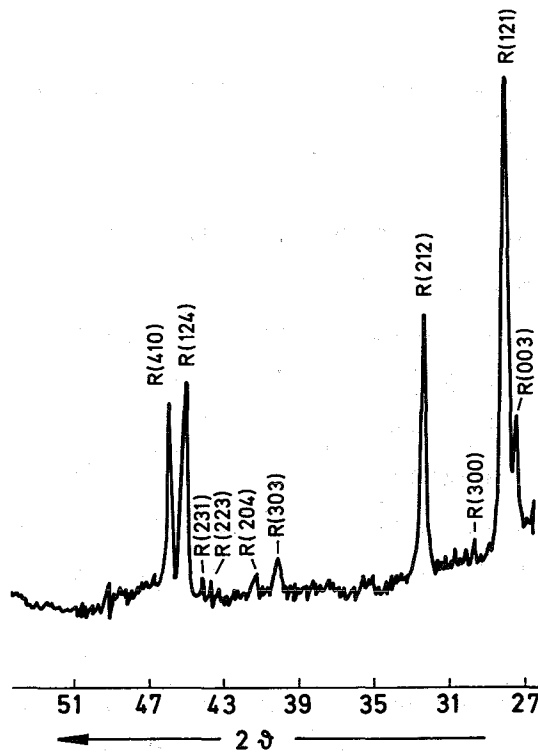


Abbildung 17: Goniometeraufnahme der reinen 1:6-Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  ( $T = 1400$ )

2.4.3. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$

In Abbildung 18 ist das Phasendiagramm des Systems  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  aufgeführt, das sich durch Zusammenfassung der Ergebnisse der Abschnitte 2.4.1. und 2.4.2. für den Temperaturbereich von  $1100^\circ\text{C}$  bis  $1550^\circ\text{C}$  aufstellen läßt.

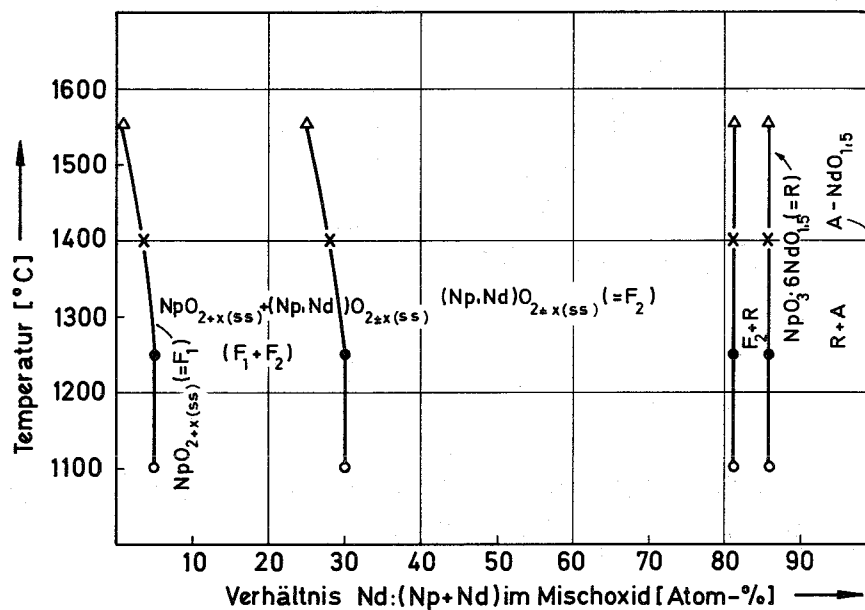


Abbildung 18: Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  (1 Atm  $\text{O}_2$ )

Aus diesem Phasendiagramm ersieht man, das Neptuniumoxid eine nachweisbare Menge an Neodymoxid in fester Lösung  $\text{NpO}_{2+x}(\text{ss}) (=F_1)$  aufnimmt. Die Phasenbreite nimmt mit steigender Temperatur ab und beträgt bei  $1550^\circ\text{C}$  nur noch 0,5 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ . Daran schließt sich bei höheren Neodymoxidgehalten eine Fluoritphase  $(\text{Np,Nd})\text{O}_{2+x}(\text{ss}) (=F_2)$  an, die sich bis zum temperaturunabhängigen Grenzwert von 81 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  erstreckt. Bei höheren Neodymgehalten schließt sich ein Zweiphasengebiet an, bestehend aus Fluoritphase und  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ . Dieses Zweiphasengebiet ist relativ schmal.

Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  + 14,3 Mol-%  $\text{NpO}_3$  tritt die rhomboedrische 1:6-Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  auf. Sie existiert hier in reiner Form, besitzt analog zu den 1:6-Verbindungen, die Neptuniumoxide mit den Oxiden der schweren Seltenen Erden bildet (3,4), keine

Phasenbreite und ist wie diese im ganzen untersuchten Temperaturbereich stabil.

Zwischen 85,7 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  und reinen Neodymoxid liegt ein drittes zweiphasiges Gebiet vor. Auf der neodymreichen Seite dieses Systems ist weder eine Löslichkeit von  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  im hexagonalen  $\text{NdO}_{1,5}$  festzustellen, noch löst sich Neodymoxid in  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$ .

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

Tabelle 12 enthält die thermogravimetrisch ermittelten Wertigkeiten des Neptuniums sowie das Sauerstoff:Metall-Verhältnis einiger Mischoxidpräparate des Systems  $\text{NpO}_{2+x} - \text{NdO}_{1,5}$ , die unter verschiedenen Bedingungen dargestellt worden sind.

Tabelle 12: Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums im System  $\text{NpO}_{2+x} - \text{NdO}_{1,5}$   
(1 Atm  $\text{O}_2$ )

Mol-% $\text{NdO}_{1,5}$	Temp. [°C]	$\bar{W}$ Np (± 0,03)	Verhältnis O:Me (± 0,02)	Bemerkungen
3,5	1250	4,04	2,47	schnell abgekühlt
50,0	1550	4,73	1,93	schnell abgekühlt
50,0	1400	4,78	1,94	schnell abgekühlt
50,0	1250	4,90	1,95	schnell abgekühlt
50,0	1250	5,00	2,00	langsam abgekühlt
85,7	1550	6,00	1,71	langsam abgekühlt

Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums wurde unter der Annahme ermittelt, daß  $\text{NdO}_{1,5}$  und  $\text{NpO}_2$  unter den gegebenen Reduktions- und Untersuchungsbedingungen (1 Atm  $\text{H}_2$ ,  $T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) weder oxidiert noch reduziert werden.

Im Gegensatz zu der 1:1-Zusammensetzung im System  $\text{UO}_{2+x} - \text{NdO}_{1,5}$  ist  $(\text{Np}_{0,5}, \text{Nd}_{0,5})\text{O}_2$  thermisch relativ instabil. Die mittlere Wertigkeit des Neptuniums nimmt mit steigender Temperatur schnell ab. Somit liegt bei einem Gehalt 50 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$  das Neptunium in der Fluoritphase bei hohen Temperaturen nicht rein fünfwertig.

2.4.5. Die Löslichkeit des  $\text{NdO}_{1,5}$  in  $\text{NpO}_2$

Zur Untersuchung der Löslichkeit von Neodymoxid in stöchiometrischem Neptuniumoxid wurden verschiedene Mischoxidfällungen bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  an der Luft verglüht und dann im Wasserstoffstrom bei  $1400^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei erfolgt Sauerstoffabgabe des  $(\text{Nd,Np})\text{O}_{2+x}$  unter Bildung einer Fluoritphase mit nichtoxydiertem  $\text{NpO}_2$ .

Abbildungen 19 und 15 zeigen, daß die Löslichkeit von  $\text{NdO}_{1,5}$  in  $\text{NpO}_2$  sowohl unter reduzierenden (1 Atm  $\text{H}_2$ ) als auch unter oxidierenden (1 Atm  $\text{O}_2$  Bedingungen für  $T = 1400^\circ\text{C}$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist.

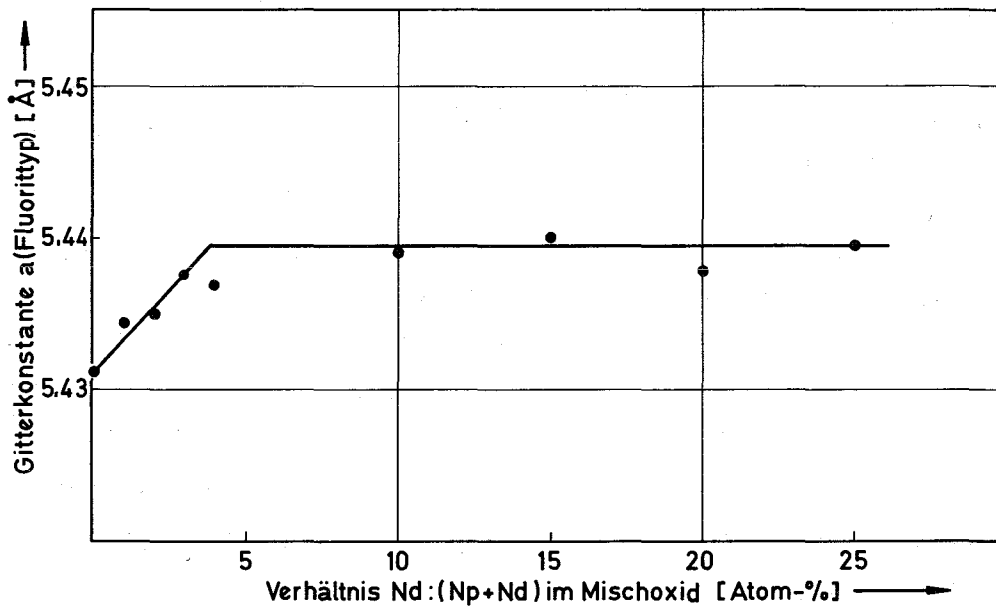


Abbildung 19: Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps im System  $\text{NpO}_2$ - $\text{NdO}_{1,5}$  bei 1 Atm  $\text{H}_2$  ( $T = 1400^\circ\text{C}$ )



### 3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

#### 3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

##### 3.1.1. Darstellung der Ausgangslösungen

Es wurden jeweils 0,1 M  $\text{Nd}^{3+}$  und 0,1 M  $\text{UO}_2^{++}$ -Lösungen hergestellt. Hierzu wurden die genau gewogenen Mengen  $\text{NdO}_{1,5}$  bzw.  $\text{U}_3\text{O}_8$  in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit karbonatfreiem Wasser aufgefüllt. Der Gehalt der Lösungen an den Metallen wurde anschließend nachchemisch überprüft.

##### 3.1.2. Darstellung der Mischoxidpräparate

###### 3.1.2.1. Darstellung durch Mischhydroxidfällung

Die Darstellung der meisten Präparate dieser Arbeit erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide aus äquimolaren Lösungen. Dabei wurden die entsprechenden Mengen der jeweils 0,1 M Neodym- und Uranlösungen zusammengegeben und durch leichtes Schwenken gut vermischt. Um eine gemeinsame Fällung des Neodyms und Urans zu gewährleisten, wurden die Lösungen in kochendes, 25 %iges karbonatfreies  $\text{NH}_4\text{OH}$  gegossen. Der Niederschlag wird an der Luft geglüht und im Achatmörser feinst pulverisiert. Die so hergestellte Gesamtmenge an Mischoxide einer bestimmten Zusammensetzung betrug etwa 200 - 300 mg.

Zum Glühen bei den gewünschten Temperaturen ( $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$ ,  $1550^\circ\text{C}$ , jeweils  $\pm 20^\circ\text{C}$ ) wurde ein Teil der jeweiligen Proben in einem kleinen Platintiegel bzw. - beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre - im Iridiumtiegel in einem mit Wasser gekühlten Silnitrohfen erhitzt.

Die Reaktionszeit lag zwischen 40 min und 22 Tage. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die Probe durch schnelles Herausziehen aus der heißen Reaktionszone abgeschreckt, im Achatmörser nochmals feinst pulverisiert und sofort röntgenographisch untersucht.

Die Arbeit mit Neptunium mußte in "Glove-Boxen" durchgeführt werden, um radioaktive Kontaminationen des Arbeitsplatzes und physiologische Schäden durch Inkorporation zu vermeiden.

Beim Neptunium wurde durch Auflösen von  $\text{NpO}_2$  in konzentrierter  $\text{HClO}_4$  eine Np(VI)-Lösung erhalten, die in dieser Form beständig ist. Um eine quantitative Fällung des Neptuniums als Np(IV)-Hydroxid zu erhalten, mußte jede Probe unmittelbar vor dem Ausfällen der Mischhydroxide mit Wasserstoff/Platinmohr reduziert werden. Die blaue Farbe des Np(III) erschien nach etwa zwei Stunden. Danach wurde einige Minuten lang Luft durch die Lösung geleitet, bis Oxidation zum grünen  $\text{Np}^{4+}$  erfolgte.

Durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums konnte festgestellt werden, daß zu diesem Zeitpunkt nur  $\text{Np}^{4+}$  in der Lösung vorhanden war. Aus dieser Lösung wurden sofort die Mischhydroxide ausgefällt.

### 3.1.2.2. Darstellung in Quarzampullen

Die gewünschten Mischoxidpräparate für das System  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{NdO}_{1,5}$  mußten in einer anderen Weise hergestellt werden. Zur Einstellung des bestimmten Sauerstoffgehaltes wurden  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{NdO}_{1,5}$  in entsprechenden Mengen eingewogen und im Achatmörser innigst miteinander verrieben. Dann wurden die Proben in evakuierten Quarzampullen bei  $1250^\circ\text{C}$  im Tiegelofen erhitzt. Um ein Schrumpfen oder Platzen der Ampullen zu vermeiden, wurde ein Argondruck von etwa 40 - 50 Torr vorgegeben. Auch hier betrug die so dargestellte Menge an Mischoxidpräparaten jeweils 200 - 300 mg. Die erforderlichen Reaktionszeiten betragen 21 bis 56 Tage. Die Anwendung einer höheren Temperatur war infolge eintretender Kristallisation des Quarzglases nicht möglich.

## 3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Als wichtigste Methode zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in den Oxidsystemen erweist sich die röntgenographische Untersuchung.

Für die Röntgenaufnahmen wurden die Proben in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit Ni-gelilterter  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (35) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgen-

films 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 (36) unter Verwendung des Rechenprogramms RØST herangezogen.

Für die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorhombischer, rhomboedrischer und hexagonaler Struktur wurden Goniometeraufnahmen herangezogen.

Im Bereich der neodymreichen Mischkristalle (85,7 - 100 Mol-%  $\text{NdO}_{1,5}$ ) wurden die Proben sofort nach dem Glühen in einer mit Argon gespülten Trocken-Box präpariert und danach geröntgt, um eine Hydrolyse bzw.  $\text{CO}_2$ -Aufnahme beim Neodymoxid möglichst zu unterbinden.

Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter betragen  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  bis  $\pm 0,010 \text{ \AA}$ . Die angegebenen Gitterparameter wurden aus je 4 - 8 geeigneten Beugungsreflexen ermittelt, die Fehler stellen Abweichungen vom Mittelwert dar. Eine neuere Überprüfung einiger Werte mit dem Rechenprogramm B 106 (37) ergab Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen, aber keine Verbesserung der numerisch ermittelten Werte. Bei den Goniometeraufnahmen wurde NaCl und Goldschwamm (Fa. Heraeus) als Eichsubstanz verwendet.

### 3.3. Ausgangssubstanzen

$\text{U}_3\text{O}_8$  (Fa. Merck) besaß einen Reinheitsgrad von 99,9 %, Neodymoxid war in einer Reinheit von 99,9 % erhältlich.

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

Von den Gasen wurden reinster im Handel erhältlicher Wasserstoff für die Reduktionsreaktionen, reinster Sauerstoff für die Oxidationsreaktionen und als Spül- bzw. Inertgas reinstes Argon verwendet.

### 3.4. Chemische Analysen

Alle Ausgangslösungen, die zur Herstellung der Mischoxidpräparate dienten, wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie mit einer Genauigkeit von mindestens  $\pm 1\%$  analysiert. Neodym wurde komplexometrisch, Uran wurde oxidimetrisch und mittels Röntgenfluoreszenz und Neptunium sowohl  $\gamma$ -spektrometrisch über die 0,31 MeV- $\gamma$ -Strahlung des Pa-233 als auch coulometrisch bestimmt.

Zur Analyse der  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$ -Mischoxide wurden jeweils 12 - 25 mg einer Probe in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Nach Reduktion im Jones-Reduktor wurde der Urangehalt durch Titration mit Ce(IV)-Sulfatlösung und Ferroin als Indikator bestimmt.

Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Urans wurden 30 - 50 mg Substanz bei  $40^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$  mit einem Überschuß von eingestellter Ce(IV)-Sulfatlösung in Lösung gebracht. Das unverbrauchte Ce(IV) wurde mit Fe(II)-Salzlösung zurücktitriert. Als Indikator wurde auch hier Ferroin verwendet. Analog wurde der in den Ampullen eingestellte Sauerstoffgehalt bei jeder Charge stichprobenweise kontrolliert.

### 3.5. Thermogravimetrische Analysen

Verschiedene Mischoxidpräparate des Systems  $\text{NpO}_{2+x}$ - $\text{NdO}_{1,5}$  wurden auf der Mettler-Thermowaage im Wasserstoffstrom untersucht. Aus den erhaltenen Gewichtsunterschieden konnten der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben und damit die mittlere Wertigkeitsstufe des Neptuniums ermittelt werden.

### 3.6. IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-Infrarotspektrometer im Wellenzahlbereich zwischen  $4000$  und  $250\text{ cm}^{-1}$ . Hierzu wurden etwa 1 mg der entsprechenden Probe homogen mit RbJ vermischt und anschließend ein Preßling hergestellt, der zur Aufnahme des Spektrums diente.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

- 4.1. Das ternäre System U-Nd-O (Abb. 14, Seite 31) besitzt bei 1250°C im Bereich  $UO_3$ - $UO_2$ - $NdO_{1,5}$  vier Einphasengebiete und drei Zweiphasengebiete. Die Einphasengebiete sind:
- $\beta$ - $U_3O_8$ , das kein Neodymoxid in fester Lösung aufnimmt;
  - eine Fluoritphase  $(U,Nd)O_{2+x}$ , die sich über den größten Bereich des Systems erstreckt und in welcher die Wertigkeit des Urans von +4 bis +6 variieren kann;
  - eine rhomboedrische Phase mit den Grenzwerten  $UO_2 \cdot 6NdO_{1,5}$  und  $UO_3 \cdot 6NdO_{1,5}$ ; eine U:Nd-Phasenbreite existiert über den ganzen Bereich nicht, was dieses System charakteristisch von den entsprechenden Systemen mit Lanthan und Ho-Lu unterscheidet;
  - A- $NdO_{1,5}$ , das kein Uranoxid in fester Lösung aufnimmt.
- 4.2. Die stöchiometrische Zusammensetzung  $MeO_2$  reicht bei 1250°C von  $UO_2$  bis  $(U_{0,33}, Nd_{0,67})O_2$ ; über weitere Bereiche sind unter- und überstöchiometrische Phasen  $(U,Nd)O_{2-x}$  bzw.  $(U,Nd)O_{2+x}$  existent. Der x-Wert in der überstöchiometrischen Phase  $(U,Nd)O_{2+x}$  überschreitet nie den Wert  $x = 0,25$ , derjenige in der unterstöchiometrischen Phase  $(U,Nd)O_{2-x}$  nie den Wert  $x = 0,40$ , d.h. hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie dehnt sich bei 1250°C die Fluoritphase von  $MeO_{1,60}$  bis  $MeO_{2,25}$  aus.
- 4.3. Für das quasibinäre Phasendiagramm des Systems  $UO_{2+x}$ - $NdO_{1,5}$  (Abb. 6, Seite 15) wurde die Temperaturabhängigkeit der Breite der Fluoritphase für den konstanten Sauerstoffpartialdruck von 1 atm bestimmt zu 35 - 74,5 Mol-%  $NdO_{1,5}$  bei 1100°C, 33,0 - 81,0 Mol-%  $NdO_{1,5}$  bei 1250°C, 25,0 - 81,0 Mol-%  $NdO_{1,5}$  bei 1400°C und 13,0 - 81,0 Mol-%  $NdO_{1,5}$  bei 1550°C. Die Phasenbreite nimmt somit mit der Temperatur sehr stark zu.
- 4.4. Aus den Phasenbeziehungen in U-Nd-O und  $UO_{2+x}$ - $NdO_{1,5}$  (Abbildung 13 und 6 (Seite 30 und 15)) läßt sich das in (Abbildung 9 (Seite 22)) aufgeführte Phasendiagramm des binären Systems  $UO_3$ - $NdO_{1,5}$  aufstellen.  $UO_3$  wird bei hohen Temperaturen dann stabilisiert, wenn im Präparat mindestens 66,7 Mol-%  $NdO_{1,5}$  vorliegen.

- 4.5. Aus dem quasibinären Phasendiagramm des Systems  $\text{NpO}_{2+x} - \text{NdO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ Atm}$ ) (Abb. 18, Seite 38) geht hervor, daß hier vier Einphasengebiete (zwei Fluoritphasen  $F_1 + F_2$ ,  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  und  $\text{A-NdO}_{1,5}$ ) und drei Zweiphasengebiete vorliegen.
- 4.6. Die thermische Stabilität der ternären Oxide  $(\text{Np}_{0,5}, \text{Nd}_{0,5})\text{O}_{2,00}$  und  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$  ist beträchtlich geringer als die ihrer Uran-Homologen.
- 4.7. Nach Ausweis der IR-Spektren liegt in keinem der untersuchten ternären Oxide eine Actinylgruppierung  $\text{MeO}_2^{n+}$  vor.
-

5. LITERATURVERZEICHNIS

1. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich,  
T. Barth  
Geochemisches Verteilungsgesetz IV,  
Skrifter Norske Videnskaps-Akad.  
Oslo I, Mat.Naturv. Kl.Nr. 5 (1925)
2. C. Keller, L. Leitner  
Diss. L. Leitner, TH Karlsruhe  
(1967) KFK-521
3. C. Keller, H. Engerer  
Diss. H. Engerer, TH Karlsruhe  
(1967) KFK-597
4. C. Keller, U. Sriyotha  
Diss. U. Sriyotha, Univ. Karlsruhe  
(1968) KFK-737
5. C. Keller, H.G. Diehl  
Diss. H.G. Diehl, Univ. Karlsruhe  
(1970) KFK-1235
6. C. Keller, R. Paul  
Diss. R. Paul, Univ. Karlsruhe  
(1970) KFK-1297
7. F. Hund, U. Peetz  
Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
8. F. Hund, U. Peetz  
Z.anorg.allg.Chem. 271, 6 (1952)
9. F. Hund, U. Peetz  
Z.Elektrochem. 56, 223 (1952)
10. F. Hund, U. Peetz,  
G. Kattenban  
Z.anorg.allg.Chem. 278, 184 (1955)
11. E.A. Aitken, S.F. Bartram,  
E.F. Juenke  
Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
12. E.A. Aitken  
J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
13. W.B. Wilson, C.A. Alexander,  
A.F. Gerds  
J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 242 (1961)
14. W.A. Lambertson, M.H. Mueller  
Report ANL-5312 (1954)
15. H.R. Hoekstra, S. Siegel,  
L.H. Fuchs, J.J. Katz  
J.Phys.Chem. 59, 136 (1955)

16. H. Haug, F. Weigel J.Nucl.Mat. 9, 355 (1963)
17. F. Grønkvold J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1955)
18. G.A. Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
19. M. Foex, J.P. Traverse Rev.Int. Hautes Tempér.et. Réfract 3, 429 (1966)
20. W.B. Wilson Report BMI-1318 (1959)
21. R.J. Ackermann, P.W. Gillis, R.H. Thorn J.Phys.Chem. 25, 1089 (1956)
22. R.J. Ackermann, R.J. Thorn, C.A. Alexander, M. Tetenbaum J.Phys.Chem. 64, 350 (1960)
23. W.H. Zachariasen Chapter 18 of "the Actinide Elements" Natl.Nucl.Energy Ser.Div. IV, 14 A (1954)
24. T. Masamichi, M. Terada, T. Schimanoughi J.Chem.Phys. 36, 1301 (1962)
25. M. Terada, T. Masamichi Bull.Chem.Soc.Jap. 37, 1080 (1964)
26. W.L. Baun, N.T. McDevitt, A.F. Anderson J.Am.Ceram.Soc. 46, 294 (1964)
27. L.H. Jones J.Chem.Phys. 23, 2105 (1955)
28. G.G. Koščeev, L.M. Kovba, V.J. Spicyn Dokl.Akad.Nauk.SSSR 175, 92 (1967)
29. L.E.J. Roberts Quart.Rev. 15, 442 (1961)
30. L.E.J. Roberts, A.J. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 213 (1961)
31. M.H. Rand, E.E. Jackson, zitiert bei L.E.J. Roberts, L.E. Russel, A.G. Adwick, A.J. Walter, M.H. Rand Proceeding of 2<sup>nd</sup> Geneva Conf. 28, 215 (1958)



32. H. Haug, F. Weigel, W. Oertel J.Nucl.Mat. 17, 73 (1965)
33. C. Keller, H. Engerer, L. Leitner, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 965 (1969)  
U. Sryotha
34. C. Keller, H. Engerer, H. Seiffert J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 2727 (1969)
35. M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Verlag, Berlin (1940)
36. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
37. J. Gvildys Programm B 106 zur Berechnung von Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Argonne Nat.Lab. 4-29-1964

