

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

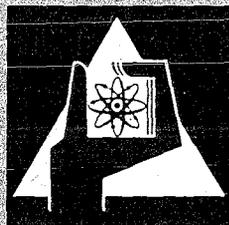
Juli 1972

KFK 1649

Institut für Radiochemie

**Thermodynamische Untersuchungen
zur Löslichkeit von Sauerstoff in ternären Metall-Uran-Oxiden
mit Hilfe galvanischer Festkörperketten**

E. Stadlbauer



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

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1972

K F K 1649

Institut für Radiochemie

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR LÖSLICHKEIT VON
SAUERSTOFF IN TERNÄREN METALL-URAN-OXIDEN MIT HILFE
GALVANISCHER FESTKÖRPERKETTEN +)

von

Ernst Stadlbauer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+) von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Zusammenfassung

Im ternären System Lanthan-Uran-Sauerstoff wurden in den ausgesuchten Bereichen $\text{La}:(\text{La}+\text{U}) = 0,05$ und $\text{O}:(\text{La}+\text{U}) = 2,00$ durch EMK-Messungen an galvanischen Festkörperketten, coulometrische Titrationsen und röntgenographische Methoden Phasengrenzen und thermodynamische Daten bei Temperaturen von 600 bis 1000°C bestimmt.

Unter Heranziehung der experimentell bestimmten molaren Lösungsentropie von Sauerstoff wurde für die Fluoritphase nichtstöchiometrischer Metall-Uran-Sauerstoff-Systeme eine statistische Methode zur Abschätzung der molaren Schwingungsentropie von Sauerstoff im Kristallgitter angegeben.

Abstract

In the selected regions $\text{La}:(\text{La}+\text{U}) = 0.05$ and $\text{O}:(\text{La}+\text{U}) = 2.00$ of the ternary system lanthanum-uranium-oxygen emf measurements on solid state galvanic cells, coulometric titrations, and X-ray diffraction techniques were used to obtain phase boundaries and thermodynamic data in the temperature range from 600°C to 1000°C.

On the basis of the experimental molar solution-entropy of oxygen a statistic method is given allowing to estimate for the fluorite phase of non-stoichiometric metal-uranium-oxygen-systems the molar vibration-entropy of oxygen in the crystal lattice.

	Seite
3.4. Die Versuchsanordnung	17
3.5. Die Versuchsdurchführung	22
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	23
4.1. EMK-Messungen an Uranoxiden im $UO_2-U_3O_8$ -Gebiet	23
4.1.1. Coulometrische Titrationsen an Uranoxiden im Gebiet $UO_2-U_3O_8$	25
4.2. Bestimmung thermodynamischer Größen im ternären Lanthan-Uran-Sauerstoff-System durch EMK-Messungen	28
4.2.1.1. EMK-Messungen und röntgenographische Untersuchungen an Proben mit einem Verhältnis $La:(La+U) = 0,05$	28
4.2.1.2. Bestimmung der thermodynamischen Größen von Präparaten mit einem Verhältnis $La:(La+U)=0,05$	33
4.2.2.1. EMK-Messungen und röntgenographische Untersuchungen an Proben mit einem Verhältnis $O:(La+U) = 2,00$	37
4.2.2.2. Bestimmung der thermodynamischen Größen der Präparate mit einem Verhältnis $O:(La+U)=2,00$	41
4.2.3.1. Statistische Berechnung der Entropie	53
4.2.4.1. Fehlerbetrachtung	59
5. ZUSAMMENFASSUNG	61
6. LITERATURVERZEICHNIS	63
7. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	67

1. EINLEITUNG

1.1. Übersicht

Durch die rasche Entwicklung der Brennstoffzellentechnik in den letzten Jahren hat die Untersuchung galvanischer Festkörperketten große Impulse erhalten. Im Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Festelektrolyten können billige Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von Kohlendioxid und Wasserdampf als Brennstoff eingesetzt werden. Die erzielten Leistungsdichten ermöglichen die Anwendung dieses Brennstoffzellentyps zur wirtschaftlichen Stromerzeugung (1).

Als brauchbares Nebenergebnis dieser Arbeiten ist die Entwicklung galvanischer Festkörperketten zur kontinuierlichen Überwachung des Sauerstoffgehalts in gasförmigen und flüssigen Medien, z.B. in Feuerungsanlagen oder Kühlkreisläufen von Kernreaktoren, zu nennen (2). Diese Meßverfahren ermöglichen auch die Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationen, die weit unter der den bisher bekannten analytischen Verfahren zugänglichen Nachweisgrenze von 0,02 ppm liegen (3).

Die großen Fortschritte in der technischen Entwicklung haben in der Grundlagenforschung zu speziellen Untersuchungen über die Kinetik und Thermodynamik von Elektrodenreaktionen geführt (4).

Beispiele für kinetische Anwendungen sind Arbeiten über die Kinetik der Bildung von Verbindungen (5) sowie über die Verdampfung (6,7) und über Phasengrenzreaktionen (8).

Thermodynamische Untersuchungen an galvanischen Ketten mit festen Elektrolyten dienen vor allem der Bestimmung von freien Reaktionsenthalpien und Aktivitäten sowie über deren Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien und -entropien (9-16).

1.2. Problemstellung

Im hiesigen Institut werden im Rahmen der systematischen Charakterisierung der Aktinidenelemente u.a. Eigenschaften und Phasenbeziehungen in nichtstöchiometrischen ternären Oxidsystemen von Aktiniden- und Seltenerdoxiden untersucht (17-21).

EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit Zirkon- bzw. Thoriumoxid als Festelektrolyt für Sauerstoffionen eröffnen Zugang zur Thermodynamik dieser Oxidsysteme - ein bislang noch weitgehend unbekanntes Gebiet der Festkörperchemie ternärer Oxidsysteme.

Der Vergleich thermodynamischer Größen ternärer Metall-Uran-Oxide mit jenen des nichtstöchiometrischen Urandioxids ermöglicht Aussagen über

- 1) den Effekt der Substitution von Uranatomen im Kristallverband des Urandioxids durch verschiedene Fremdmetallionen auf die thermodynamischen Größen des Oxidsystems;
- 2) die Beziehung zwischen der Struktur der Mischoxide und dem Verlauf der thermodynamischen Größen.

In diesem Zusammenhang werden in der vorliegenden Arbeit durch EMK-Messungen an galvanischen Ketten, coulometrische Titrations- und röntgenographische Methoden Phasengrenzen und thermodynamische Daten im System Uran-Sauerstoff bzw. Lanthan-Uran-Sauerstoff bestimmt. Unter Heranziehung der experimentell bestimmten Lösungsentropie wird eine statistische Methode zur Abschätzung der Schwingungsentropie von Sauerstoff angegeben.

1.3. Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$

Die Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurden von H. Diehl und C. Keller (21) bei 1250°C be-

stimmt und in einem isothermen Dreiphasendiagramm dargestellt (vergl. Abb. 1). Bei 1250°C treten neben den binären Oxiden drei Phasen auf: die Fluoritphase F und die beiden rhomboedrischen Phasen RI und RII. Die Fluoritphase F, die den größten Teil des Systems einnimmt, wird bei niedrigem Lanthangehalt durch das Zweiphasengebiet $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + (\text{U,La})\text{O}_{2+x}(\text{ss})$ und den Bereich mit $\text{O}_2(\text{g})$ begrenzt. Bei hohem Lanthangehalt stößt sie an ein zweiphasiges Gebiet, bestehend aus Fluoritphase und rhomboedrischer Phase RI. Die rhomboedrische Phase RII tritt im Bereich von 73-76,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$ (Verhältnis $\text{O:Me} = 1,9$ bzw. 1,86) auf.

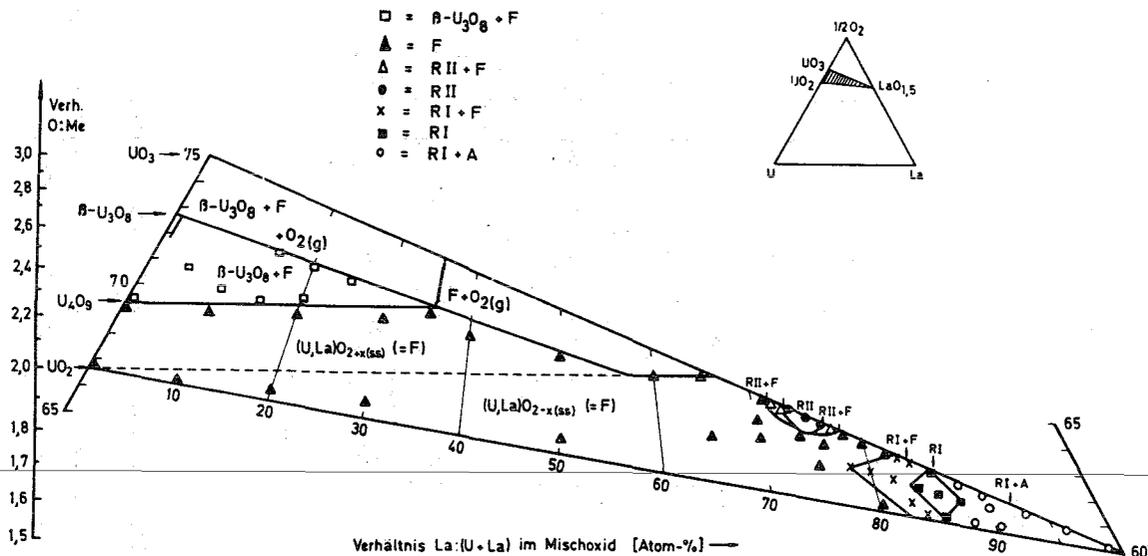


Abbildung 1: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des ternären Systems U-La- $\frac{1}{2} \text{O}_2$ bei 1250°C für den Bereich $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$

In der genannten Arbeit blieb die Frage der Temperaturabhängigkeit der Phasenbeziehungen unterhalb 1250°C offen. Im zugrunde liegenden binären Uran-Sauerstoff-System (22) wurden in Abhängigkeit von der Temperatur viele Phasenumwandlungen beobachtet (vergl. Abb. 2).

Bei diesem Sachverhalt bietet nun die Kombination von elektrochemischer Meßmethode und röntgenographischen Untersuchungen

die Möglichkeit der Vervollständigung der Kenntnis der Phasenbeziehungen und der Bestimmung von thermodynamischen Daten in diesem Bereich.

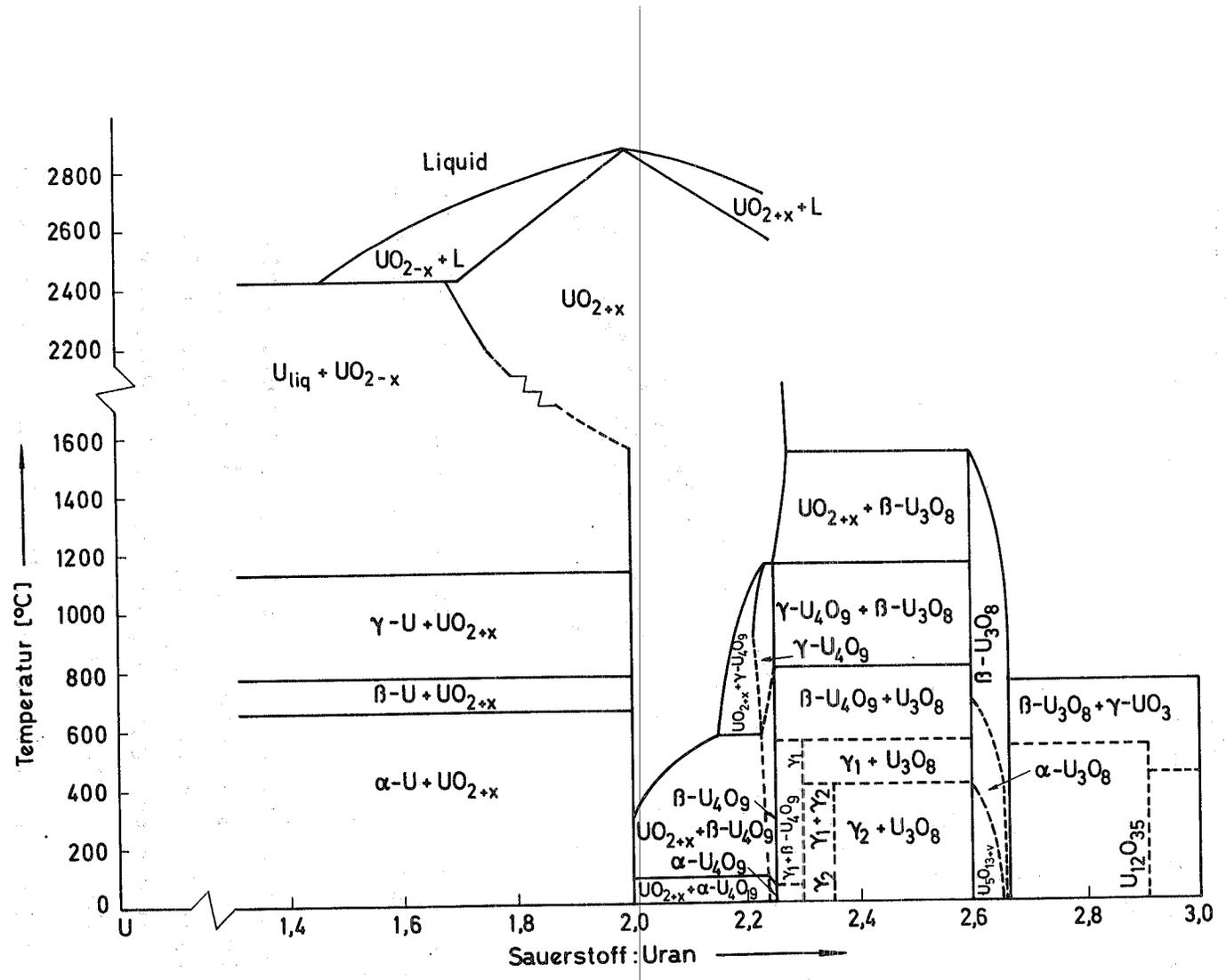


Abbildung 2: Die Phasenbeziehungen im Uran-Sauerstoff-System +)

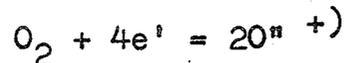
+) Eine detaillierte Diskussion der dargestellten Phasenbeziehungen wird von C. Keller in "Comprehensive Inorganic Chemistry" (22) gegeben.

2. DIE ELEKTROCHEMISCHE MEBMETHODE

2.1. Theoretische Grundlagen

2.1.1. Die EMK der galvanischen Zelle

An den Elektroden einer galvanischen Zelle mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten seien die Partialdrücke p_{O_2}' und p_{O_2}'' eingestellt (vgl. Abb. 3). Aufgrund der Differenz² der Sauerstoffpotentiale μ_{O_2}' und μ_{O_2}'' wird Sauerstoff von der Seite des höheren chemischen Potentials in das Gebiet niedrigeren chemischen Potentials, z.B. von Teilsystem II nach Teilsystem I, diffundieren. Pro abwanderndem Sauerstoffmolekül werden gemäß



4 Elementarladungen von Elektrode II nach Elektrode I transportiert. Durch Ausbildung einer Potentialdifferenz $E = \epsilon_{II} - \epsilon_I$ zwischen den beiden Teilsystemen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein.

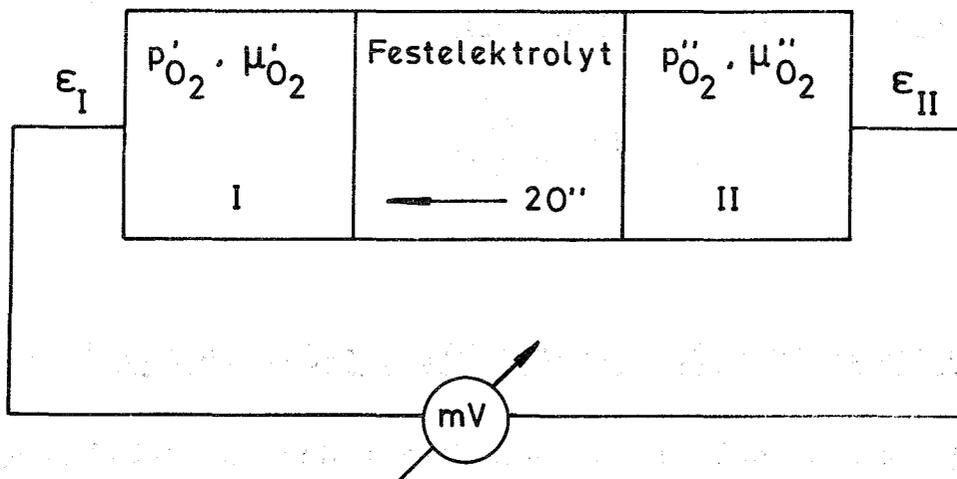


Abbildung 3: Prinzipskizze einer Festkörperzelle

+) Zur mathematischen Formulierung wird hier und im folgenden die Schottkysche Minimalsymbolik benutzt (Erklärung der Symbole auf Seite 67).

Die EMK E ist nach C. Wagner (23) gegeben durch

$$E = - \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2}, \quad +) \quad (1)$$

wobei der Faktor 4 im Nenner der Ladungszahl z entspricht und

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}^o} \quad (2)$$

das chemische Potential des Sauerstoffs bedeutet. F ist die Faraday- und R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und t_{ion} die Ionenüberführungszahl des Elektrolyten:

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}}.$$

Hierbei ist σ_{ion} die ionische, σ_{el} die elektronische Teilleitfähigkeit.

Durch Wahl eines geeigneten, im folgenden noch zu besprechenden Festelektrolyten ist mit hinreichend guter Näherung $t_{ion} = 1$.

Aus Gleichung (1) und (2) wird dann

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}^o}. \quad (3)$$

2.1.2. Thermodynamik der (reversiblen) galvanischen Zellen

Es sei angenommen, daß die beiden Elektroden aus Abbildung 3 von zwei Metalloxiden $Me'O_x$, und MeO_x gebildet werden. Im Gleichgewichtszustand gilt dann für das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen:

+) Bezüglich des Vorzeichens wird hier und im folgenden die Stockholmer bzw. Tokioter Konvention beachtet (24-26).

$$\eta'_{O''}(\text{Me}'O_{x'}) = \eta_{O''}(\text{Elektrolyt}), \quad (4)$$

$$\eta''_{O''}(\text{Me}O_x) = \eta_{O''}(\text{Elektrolyt}). \quad (5)$$

Damit ist

$$\mu'_{O''}(\text{Me}'O_{x'}) + |z|F\varphi'(\text{Me}'O_{x'}) = \mu_{O''}(\text{Elektrolyt}) + |z|F\varphi(\text{Elektrolyt}) \quad (6)$$

Hierin bedeuten φ das (Galvani-)Potential der betreffenden Phase und $\mu_{O''}$ das chemische Potential der Sauerstoffionen. Umformung von Gleichung (6) ergibt

$$\mu'_{O''}(\text{Me}'O_{x'}) - \mu_{O''}(\text{Elektrolyt}) = |z|F(\varphi(\text{Elektrolyt}) - \varphi'(\text{Me}'O_{x'})) \quad (7a)$$

oder

$$\Delta\mu_I = |z|F\varepsilon_I. \quad (7b)$$

Das Potential ε einer Halbzelle ist jedoch nicht meßbar, sondern nur die Differenz zweier Potentiale. Durch Kombination von Gleichung (7b) mit der Beziehung (5) folgt

$$\Delta\mu_{II} - \Delta\mu_I = -|z|F(\varepsilon_{II} - \varepsilon_I) \quad (8)$$

bzw.

$$\Delta G = -|z|FE, \quad (9)$$

wobei Konstanz von Druck und Temperatur vorausgesetzt wird.

Gleichung (9) ergibt den Zusammenhang zwischen der reversiblen EMK E und der Änderung der molaren freien Reaktionsenthalpie, die das chemische Geschehen charakterisiert.

Aus den Gleichungen (3) und (9) läßt sich ferner die Beziehung

$$p''_{O_2} = p'_2 \exp \frac{\Delta G}{RT} \quad (10)$$

ableiten.

Mit Hilfe von Gleichung (10) kann man aus der EMK E der galvanischen Kette, an deren einer Elektrode ein bekannter

Sauerstoffpartialdruck herrscht, den Sauerstoffpartialdruck der anderen Elektrode bzw. das dort vorhandene chemische Potential des Sauerstoffs sowie die molare freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion bestimmen.

Weiterhin lassen sich aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK die molare Reaktionsentropie ΔS und die molare Reaktionsenthalpie ΔH berechnen:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = 4F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, n_i} \quad (11)$$

Die Anwendung des Gibbs-Helmholzschen Satzes

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (12)$$

ergibt die molare Reaktionsenthalpie für die chemische Umsetzung, die in der Zelle abläuft:

$$\Delta H = -4F \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, n_i} \right] \quad (13)$$

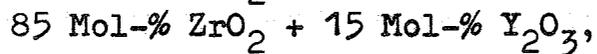
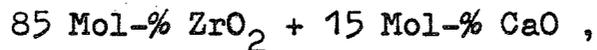
Die Messung der reversiblen EMK E einer Zelle bei verschiedenen Temperaturen liefert daher vollständige thermodynamische Information über die Zellreaktion bei großer elektrischer Meßgenauigkeit.

2.2. Auswahl des Festelektrolyten

An den Festelektrolyten werden vielfältige Anforderungen gestellt. Er soll eine möglichst reine Anionenleitfähigkeit besitzen. Seine spezifische Leitfähigkeit muß auch bei relativ niedrigen Temperaturen (600-800°C) noch ausreichend hoch sein. Schließlich darf er auch bei hohen Temperaturen seine mechanische Stabilität und chemische Beständigkeit nicht verlieren (27,28).

Diesen Ansprüchen genügen bislang am besten Zirkondioxid und Thoriumdioxid, die mit 10-20 Mol-% CaO bzw. Y_2O_3 dotiert sind

(29-32). Ein Optimum in dieser Hinsicht zeigen die in dieser Arbeit verwendeten Mischoxide der Zusammensetzung:



Der Transport von Sauerstoffionen wird in diesen im Fluorit-typ kristallisierenden Mischoxiden durch eine temperaturunabhängige, nur mit dem Mischungsverhältnis der Kationen variable Konzentration an Fehlstellen im Anionenteilgitter ermöglicht (33-36).

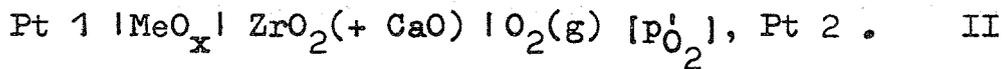
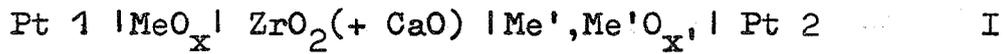
Bei sehr hohen wie auch bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken wird aufgrund der zunehmenden elektronischen Teilleitfähigkeit eine merkliche Abweichung der Ionenüberföhrungszahl t_{ion} von 1 beobachtet (31,37). Die dadurch gegebenen Grenzen der Verwendbarkeit von dotiertem Zirkondioxid liegen einerseits bei Partialdrücken von über 1 atm und andererseits bei ca. 10^{-20} atm (31). Zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken, die kleiner als 10^{-20} atm sind, ist noch dotiertes Thoriumdioxid geeignet (37).

Mit fallender Temperatur sinkt die Beweglichkeit der Sauerstoffionenleerstellen. Bei ca. 600°C erreicht der Innenwiderstand des verwendeten Festelektrolyten die Größenordnung des durch Isolation und Eingangswiderstand des angeschlossenen Meßinstruments vorgegebenen Außenwiderstands der Zelle. Damit ist hinsichtlich der Meßtemperatur eine Einschränkung der EMK-Messung gegeben.

2.3. Das Meßverfahren

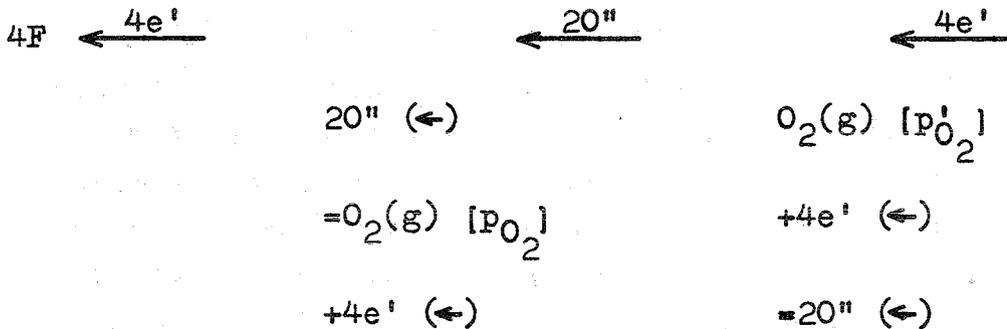
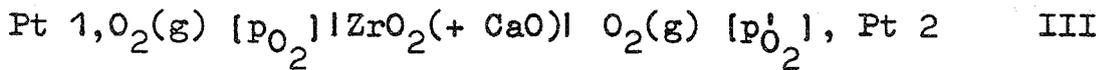
2.3.1. Die galvanische Festkörperkette

Für die Versuchsanordnung eignen sich galvanische Ketten der Form:



Dabei stellt MeO_x das als Meßelektrode eingesetzte zu untersuchende Präparat definiert eingestellter chemischer Zusammensetzung x dar. $\text{Me}', \text{Me}'\text{O}_x$, bzw. Sauerstoffgas von definiertem Druck dienen als Bezugselektrode.

Zur Bestimmung des Restsauerstoffpartialdrucks p_{O_2} im gereinigten Spülgas Stickstoff eignet sich folgende²Kette:



$$\text{O}_2(\text{g}) [p'_{\text{O}_2}] = \text{O}_2(\text{g}) [p_{\text{O}_2}] \dots \Delta G \quad (14)$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}} = -4FE \quad (15)$$

Daraus folgt

$$p_{\text{O}_2} = p'_{\text{O}_2} \exp \frac{-4FE}{RT} \quad (16)$$

Als Sauerstoffbezugsdruck ist aus praktischen Gründen der Standarddruck $p'_{\text{O}_2} = p^{\circ}_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ günstig.

2.3.1.1. Die Bezugselektrode

In jeder galvanischen Kette mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten muß der notwendige Sauerstoff-Vergleichs-

druck auf der einen Seite des Elektrolyten eindeutig definiert sein. In den Meßketten II und III wird diese Bedingung durch eine schwache Strömung von Sauerstoff unter 1 atm an der Zweiphasengrenze Platin/Elektrolyt hinreichend erfüllt. Der Bezugsdruck $p_{O_2}^I = p_{O_2}^0 = 1 \text{ atm}$ ist offensichtlich von der Temperatur unabhängig.

Die Bezugselektrode in der Meßkette I besteht aus einer Mischung eines Metalls Me' mit seinem sauerstoffärmsten Oxid $Me'O_x$. Wie in der Literatur schon beschrieben (16), stellt sich in einer solchen Mischung, in der im Gleichgewicht zwei Phasen nebeneinander vorliegen, ein nur von der Temperatur abhängiger Sauerstoffpartialdruck ein. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Mischung von Eisen und Wüstit hat bei 800°C einen Sauerstoffpartialdruck von ca. $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$.

2.3.1.2. Die Meßelektrode

Als zweite Elektrode dient in den Festkörperketten I und II das zu untersuchende Präparat MeO_x definiert eingestellter chemischer Zusammensetzung x . Der Verlauf der EMK E - und damit auch des chemischen Potentials des Sauerstoffs - in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Oxids steht in direkter Beziehung mit dem Vorhandensein eines Einphasen- oder Zweiphasengebietes.

2.3.1.2.1. Das Einphasengebiet

Für jede Zusammensetzung x innerhalb eines Einphasengebietes MeO_α , dessen Existenzbreite bei vorgegebener Temperatur x_2-x_1 sei, ist das chemische Potential des Sauerstoffs und damit auch der Sauerstoffpartialdruck von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängig.

Für $x_1 \leq x \leq x_2$
 gilt $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}(x, T)$
 und damit $p_{O_2} = p_{O_2}(x, T)$.

Nach Gleichung (1) kann dann in diesem Einphasengebiet die EMK E der Meßkette jeden Wert zwischen

$$E_1 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(x_1) - \mu_{O_2}'_2) \quad (17)$$

und

$$E_2 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(x_2) - \mu_{O_2}'_2) \quad (18)$$

annehmen.

Aus der Abhängigkeit der EMK E von der chemischen Zusammensetzung x des Oxids MeO_x kann gemäß Gleichung (9) die molare freie Lösungsenthalpie $\Delta_{L, MeO_x}^G(x)$ der Auflösung von gasförmigem Sauerstoff im Oxid MeO_x berechnet werden:

$$\Delta_{L, MeO_x}^G(x) = - 4FE(x). \quad (19)$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK E werden die molare Lösungsentropie und Lösungsenthalpie der Auflösung von gasförmigem Sauerstoff im Einphasenoxid MeO_x bestimmt:

$$\Delta_{L, MeO_x}^S(x, T) = 4F \left(\frac{\partial E(x, T)}{\partial T} \right)_{p, n_i}, \quad (20)$$

$$\Delta_{L, MeO_x}^H(x, T) = - 4F \left[E(x, T) - T \left(\frac{\partial E(x, T)}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right]. \quad (21)$$

2.3.1.2.2. Das Zweiphasengebiet

x bedeute eine Zusammensetzung innerhalb eines Zweiphasengebiets, dessen Existenzbreite bei vorgegebener Temperatur x_3-x_2 sei. Hier liegen die benachbarten Oxide MeO_α und MeO_β im Gleichgewicht vor.

Für $x_2 < x < x_3$
 gilt $\mu_{O_2}(x_2, T) = \mu_{O_2}(x_3, T) = \mu_{O_2}(T)$
 und $p_{O_2}(x_2, T) = p_{O_2}(x_3, T) = p_{O_2}(T)$.

Im Zweiphasengebiet ist das chemische Potential des Sauerstoffs unabhängig von der Zusammensetzung x in MeO_x ; es ist ausschließlich eine Funktion der Temperatur. Daher nimmt im Zweiphasengebiet die EMK E der Meßkette den von der Zusammensetzung x unabhängigen konstanten Wert

$$E = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') \quad (22)$$

an.

Aus der gemessenen EMK E kann die molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{MeO_{x_2} \rightarrow x_3}$ der Oxidation des Oxids MeO_{x_2} zum nächst sauerstoffreicheren Oxid MeO_{x_3} berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der EMK E liefert die molare Reaktionsentropie und die molare Reaktionsenthalpie.

Zusammenfassend ist in Abbildung 4 der diskutierte Verlauf der EMK E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x für ein Oxidsystem MeO_x mit Einphasen- und Zweiphasengebieten bei konstanter Temperatur dargestellt.

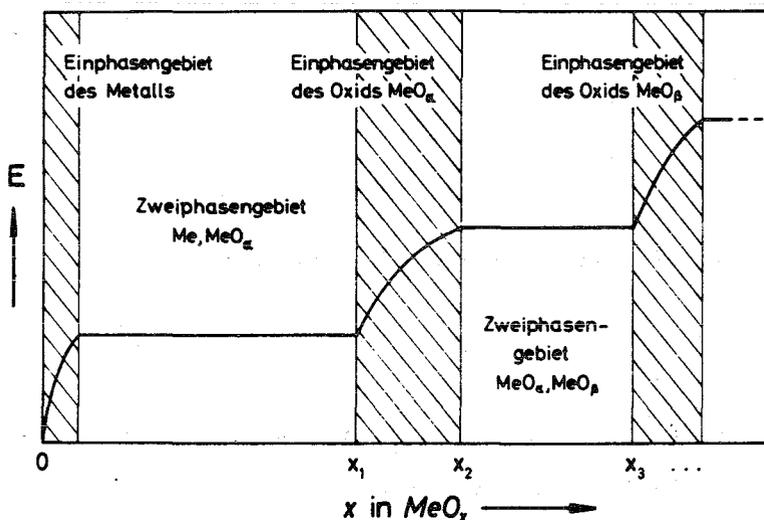
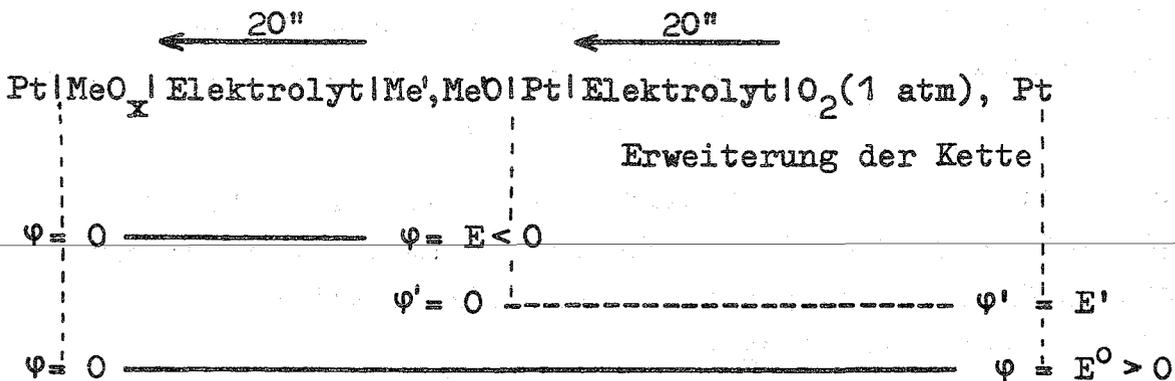


Abbildung 4:
 Verlauf der EMK E
 über der Zusammen-
 setzung x des
 Oxids MeO_x

Abbildung 4 kann prinzipiell als Eichkurve zur analytischen Bestimmung des Sauerstoff-Metall-Verhältnisses in den einzelnen Oxidsystemen verwendet werden. Danach ergibt sich der Sauerstoffgehalt des Oxids MeO_x aus der EMK einer galvanischen Kette mit dem Metalloxid MeO_x als Meßelektrode.

2.4. Umrechnung der EMK E in die Standard-EMK E°

Die Umrechnung der EMK E einer sauerstoffionenleitenden galvanischen Kette, die als Gegenelektrode eine $\text{Me}', \text{Me}'\text{O}$ -Tablette enthält, in die Standard-EMK E° mit der Standard-sauerstoffbezugselektrode $p_{\text{O}_2}^\circ = 1 \text{ atm}$ ergibt sich aus folgender gedanklicher Erweiterung der Kette:



$$\begin{aligned} \text{Aus} \quad E^\circ &= E + E' \\ \text{und} \quad E' &= -\frac{1}{2F} \Delta_B G^\circ_{\text{Me}'\text{O}} \\ \text{folgt} \quad E^\circ &= E - \frac{1}{2F} \Delta_B G^\circ_{\text{Me}'\text{O}} \end{aligned}$$

oder als zugeschnittene Größengleichung geschrieben:

$$E^\circ/\text{mV} = E/\text{mV} - 21,66 \Delta_B G^\circ_{\text{Me}'\text{O}}(T)/\text{kcal mol}^{-1} \quad (23)$$

$\Delta_B G^\circ_{\text{Me}'\text{O}}(T)$ ist die molare freie Standardbildungsenthalpie von $\text{Me}'\text{O}$ und ist in Tabellenwerken verzeichnet (38).

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Die Herstellung der Mischoxide

3.1.1. Die Herstellung in Quarzampullen

U_3O_8 , UO_2 und La_2O_3 werden in entsprechenden Mengen eingewogen und im Achatmörser innig verrieben. Nach dem Einfüllen des Gemenges in einen in einer Quarzampulle befindlichen Platintiegel wird die Ampulle mehrmals mit Argon gespült und schließlich bei einem Innendruck von 20-30 Torr abgeschmolzen. Bei diesem Innendruck weisen die Ampullen nach dreiwöchigem Glühen bei $1250^\circ C$ und anschließendem einwöchigem Tempern bei $850^\circ C$ im allgemeinen nur geringe Verformung auf. Durch Eintauchen in flüssige Luft werden die Proben abgeschreckt. Orientierende Untersuchungen mit Hilfe einer Unicam-Hochtemperaturröntgenkamera zeigten, daß dabei die Phasengleichgewichte eingefroren wurden.

3.1.2. Die Herstellung durch Mischhydroxidfällung

Die entsprechenden Mengen der jeweils 0,1 m Lanthan(III)-nitratlösung und 0,1 m Uranyl nitratlösungen, beide hergestellt aus den Oxiden durch Lösen in halbkonzentrierter HNO_3 , werden zusammengegeben und durch Rühren gut vermischt. Dann läßt man sie langsam in heiße, 25 %ige karbonatfreie Amoniaklösung einfließen. Das gefällte Produkt, welches aus Lanthanhydroxid und Amoniumdiuranat besteht, wird abfiltriert, getrocknet, verascht und vorgeglüht. Anschließend wird das Mischoxid fein verrieben und im Rohofen bis zur Einstellung des Phasengleichgewichts getempert und danach abgeschreckt. Durch Einleiten von reinem Sauerstoff, Luft oder Argon-Sauerstoff-Mischungen während des Temperns werden verschiedene Uranwertigkeitsstufen erzielt.

3.1.3. Die Herstellung durch coulometrische Titration

Die zum Teil recht langwierige Präparation der Mischoxide legt den Gedanken nahe, nur einige Zusammensetzungen wie in 3.1.1. und 3.1.2. beschrieben genau einzustellen und dann durch elektrochemische Titration die stöchiometrische Zusammensetzung gezielt zu ändern. Die hohe Dosiergenauigkeit des elektrischen Stromes und die Möglichkeit, durch Hin- und Rücktitration die Phasengrenzen exakt zu bestimmen, macht die Kombination von Einwiegen und coulometrischer Titration besonders vorteilhaft. Voraussetzung ist jedoch, daß die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung im MeO_x der betrachteten Zusammensetzung x nicht zu groß sind.

Der Zusammenhang zwischen der Verschiebung von x im MeO_x um Δx und der dazu notwendigen Strommenge ΔQ ist durch das Faradaysche Gesetz gegeben:

$$\begin{aligned} \text{Titration:} \quad & \text{MeO}_x \longrightarrow \text{MeO}_{x+\Delta x} \\ \text{Strommenge:} \quad & \Delta Q = I \Delta t = \frac{m_{\text{MeO}_x}}{M_{\text{MeO}_x}} \Delta x \cdot 2F \end{aligned} \quad (24)$$

I ist der Strom,

t ist die Zeit des Stromflusses,

m_{MeO_x} ist die durch Wägung bestimmte Masse des zu untersuchenden Präparats,

M_{MeO_x} ist die molare Masse des Präparats,

F ist die Faraday-Konstante.

Aus Polarisationsgründen ist die Verwendung möglichst kleiner Stromstärken angebracht.

3.2. Analysendurchführung

Zur Analyse der Mischpräparate wurden jeweils 10-20 mg der Probe in 20 ml einer Mischung aus 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 3 Teilen Wasser gelöst. Nach Reduktion im Jones-Reduktor

wird der Urangehalt durch Titration mit 10^{-2} m Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indikator bestimmt. Zur Ermittlung der formalen Oxidationsstufe des Urans werden ca. 40 mg Substanz bei 40-50°C in einem Überschuß von 10^{-2} m Cer(IV)-sulfatlösung gelöst. Die unverbrauchte Menge an Cer(IV)-sulfatlösung wird mit 10^{-2} m Eisen(II)-sulfatlösung zurücktitriert. Indikator ist Ferroin.

3.3. Röntgenographische Untersuchungen

Bei der röntgenographischen Untersuchung der Präparate wurden Goniometeraufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen herangezogen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (39) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug ca. 1,5 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (40) unter Verwendung des Rechenprogramms ROST des Kernforschungszentrums Karlsruhe herangezogen. Goniometerdiagramme wurden mit einem "Kristalloflex IV" der Firma Siemens aufgenommen.

3.4. Die Versuchsanordnung

Die Grundanordnung der benutzten elektrochemischen Meßmethode wurde erstmals 1957 in den Arbeiten von K. Kiukkola und C. Wagner (41,42) beschrieben. Dabei war die Elektrolyttablette sandwichartig zwischen der Fe,FeO-Bezugselektrode und der Meßelektrode angebracht. Die von U. Lott entwickelte Tiegeltechnik (16) gestattet darüberhinaus die Anwendung des Meßverfahrens auch bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken (bis 1 atm).

In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei Versuchsanordnungen

experimentiert. Der experimentelle Aufbau der Festkörperkette I ist halbschematisch in Abbildung 5 dargestellt.

In einem kleinen, als Festelektrolyt dienenden Tiegel aus dotiertem ZrO_2 befindet sich die zu untersuchende Oxidprobe. In diese als Meßelektrode verwendete Substanz ist ein zur Vergrößerung der Phasengrenze spiraling gewundener Platindraht eingebettet, über den die elektronische Zuleitung erfolgt.

Die Probe im Tiegel wird mit einem ZrO_2 -Deckel abgeschlossen, welcher durch eine Federkraft über einen Quarzrohrstempel auf das Oxidpulver gepreßt wird. Als Dichtungsmasse, welche den Sauerstoffaustritt aus der Probe verhindern soll, dient AR-Glaspulver. AR-Glas schmilzt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und bildet eine flüssige Dichtung.

Der Tiegel steht in einer Quarzrohrhalterung und wird durch den erwähnten Quarzrohrstempel auf die tablettenförmige Fe, FeO-Gegenelektrode gepreßt. Zwischen der Quarzhalterung und der Gegenelektrode ist - wiederum spiraling gewunden - die Platinzuführung der Bezugselektrode eingeklemmt.

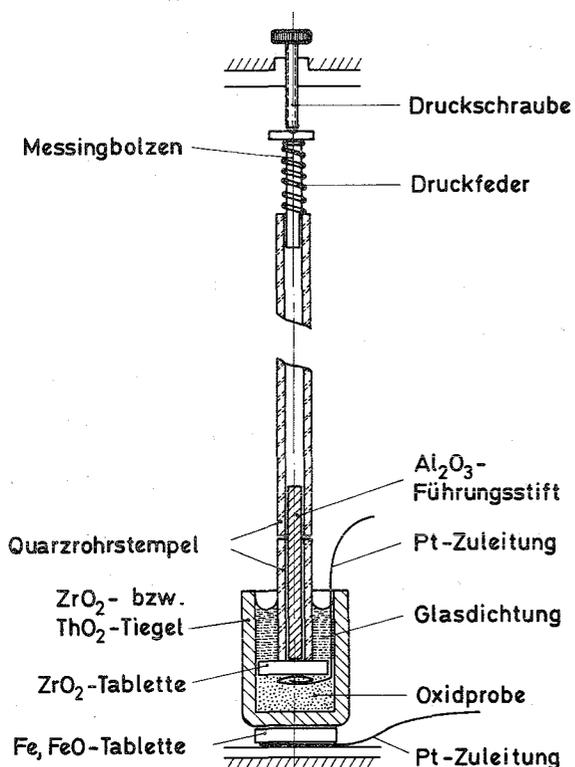


Abbildung 5:

Experimenteller Aufbau der Festkörperkette I

Zur Präparation der Gegenelektrode wurden Fe und Fe_2O_3 im Mengenverhältnis 4:1 miteinander verrieben und unter einem Druck von 5 t zu kleinen Tabletten gepreßt. Anschließend wurden die Tabletten kurze Zeit bei 800°C unter Stickstoff getempert.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein in der Höhe des ZrO_2 -Tiegels an der Außenseite der Quarzrohrhalterung angebrachtes PtRh-Pt-Thermoelement.

Die Quarzhalterung selbst hängt innerhalb eines äußeren Quarzrohres in einem senkrecht stehenden Rohrofen und ist außerhalb des Ofens durch Quarzrohrschliffe mit dem Rohr verbunden.

Rohr und Meßzelle werden mit gereinigtem Stickstoff gespült. Die Zuleitungen der Elektroden und die Drähte des Thermoelementes werden am oberen Ende der Quarzhalterung gasdicht nach außen geführt.

Der experimentelle Aufbau der Festkörperkette II geht aus der Abbildung 6 hervor.

Die Präparatelektrode ist identisch mit der in der Festkörperkette I beschriebenen. Die Bezugselektrode ist hier jedoch die Standardsauerstoffelektrode. Sie besteht aus einem ca. 30 cm langen, einseitig geschlossenen ZrO_2 -Rohr. Der Boden des ZrO_2 -Rohres ist innen platiniiert. Auf den Boden drückt durch Federkraft eine ca. 35 cm lange Quarzrohrkapillare. Diese dient einerseits zur Aufnahme der Platinzuführung; andererseits wird durch die Quarzrohrkapillare Sauerstoff geleitet. Durch diese Anordnung wird an der Phasengrenze Platin/Elektrolyt eine schwache Strömung von Sauerstoff unter 1 atm aufrechterhalten. Am anderen Ende ist das ZrO_2 -Rohr durch einen Metallflansch verschlossen. Dieser trägt Anschlüsse für die Zu- und Ableitung des Sauerstoffs und für die Platinzuführungen.

Der Boden des ZrO_2 -Rohres wird in die konische Verjüngung der Quarzhalterung der Präparatelektrode eingeführt. Durch

Federkraft werden Präparatelektrode und Standardsauerstoffelektrode aneinandergedrückt. Die Standardsauerstoffelektrode hat den Vorteil eines "unendlichen" Sauerstoffreservoirs für coulometrische Titrations.

Durch das äußere Quarzrohr strömt von oben nach unten gereinigter Stickstoff, um Sauerstoff, der eventuell durch Risse oder Poren in der Bezugselektrode frei werden kann, in jedem Fall von der Präparatelektrode wegzuführen.

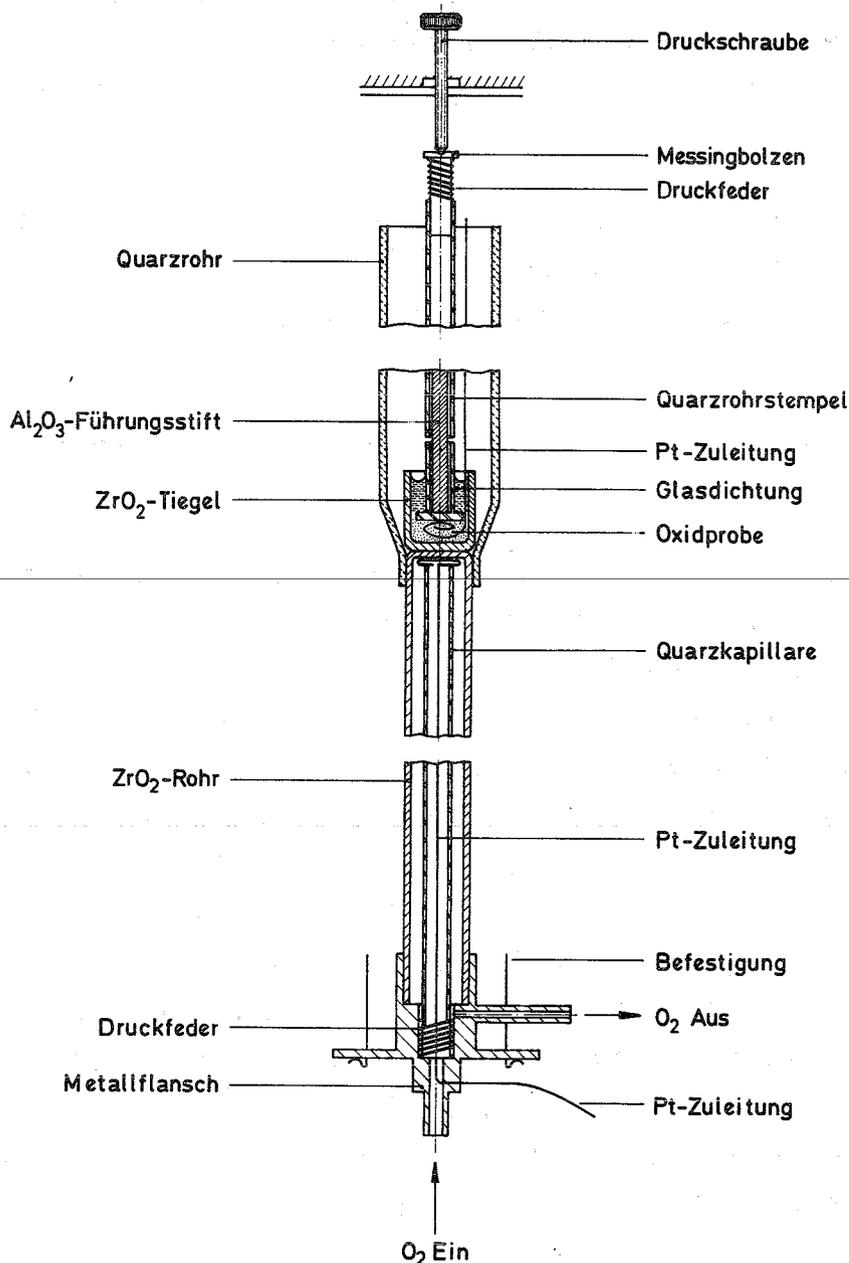


Abbildung 6: Experimenteller Aufbau der Festkörperkette II

Der im folgenden beschriebene übrige Versuchsaufbau ist für beide Ketten gleich.

Der Rohrofen enthält als Heizelement ein Silnitrohr mit direktem Stromdurchgang. Die Ofentemperatur wird durch einen Thyristor-Regler auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Ein im Meßstand (vergl. Abb. 7) eingebautes Programmsteuergerät führt die Temperatur des Ofens und ermöglicht den automatischen Betrieb der Versuchsanlage. Die Messung der EMK erfolgt mittels eines Präzisions-Transistorvoltmeters mit einem Eingangswiderstand von $5 \cdot 10^{12} \Omega$. EMK und Thermospannung werden mit Hilfe eines Zweikanalschreibers aufgezeichnet.

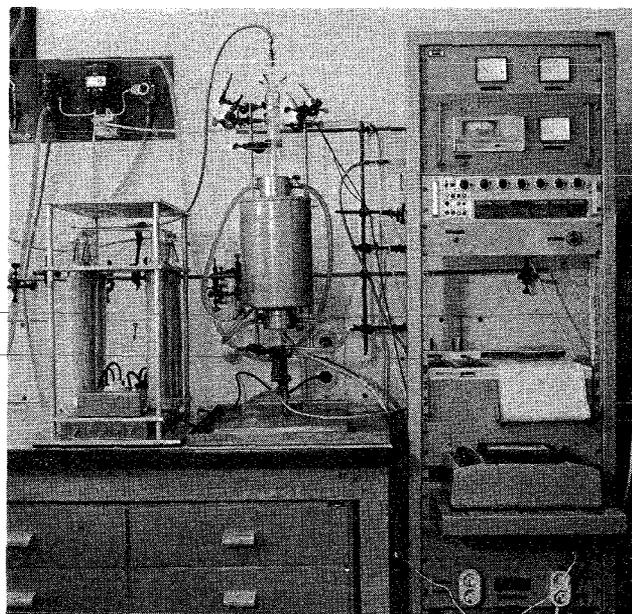


Abbildung 7: Links: Gasreinigungsanlage
Mitte: Senkrecht stehender Rohrofen mit Meßzelle
Rechts: Meßstand mit Strom- und Spannungssowie Temperaturanzeige, Programmsteuergerät, Schreiber, Voltmeter und Transformator

Zur Reinigung des zum Spülen der Meßzellen verwendeten "Dreiring-Stickstoffs" wurde eine Gasreinigungsanlage aufgebaut.

Dabei wird Stickstoff zunächst über oxydierten BTS-Katalysator, anschließend durch ein Molekularsieb und danach über reduzierten BTS-Katalysator geleitet (Katalysatortemperatur 350°C). Der Reinheitsgrad des so behandelten Stickstoffs wurde durch EMK-Messungen an der Kette III bestimmt. Der Restsauerstoffpartialdruck p_{O_2} beträgt ca. 10^{-10} atm.

3.5. Die Versuchsdurchführung

Zur EMK-Messung wurden 50 bis 200 mg Oxidpulver in die Meßzelle eingesetzt. Zur Abdichtung der Meßzelle wurde rasch auf ca. 1000°C aufgeheizt. Dann wurde das Programmsteuerggerät so eingestellt, daß etwa alle 6 Stunden die Ofentemperatur von 600°C an beginnend stufenweise um jeweils $50 - 100^{\circ}\text{C}$ anstieg. Durch coulometrische Titration konnte die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe gezielt verändert werden.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden mehrere Versuche mit ein und demselben Oxid in den Meßketten I und II durchgeführt.

Die Umrechnung der EMK E, gemessen gegen die Fe,FeO-Elektrode, in die Standard-EMK E° sowie die Berechnung der thermodynamischen Daten erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms auf der elektronischen Tischrechenmaschine Wang 700B.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. EMK-Messungen an Uranoxiden im $UO_2-U_3O_8$ -Gebiet

Die Phasenbeziehungen im Uran-Sauerstoff-System - zusammengestellt in Abbildung 2 - wurden durch röntgenographische Untersuchungen (43,44) tensimetrische Methoden (45,46) und elektrochemische Messungen (47-49) eingehend untersucht. Es lag daher nahe, dieses Phasensystem zur Prüfung der Festkörperketten I und II sowie der coulometrischen Titrationsanordnung heranzuziehen. In Abbildung 8 ist der Verlauf der EMK E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x in UO_{2+x} bei $800^\circ C$ dargestellt.

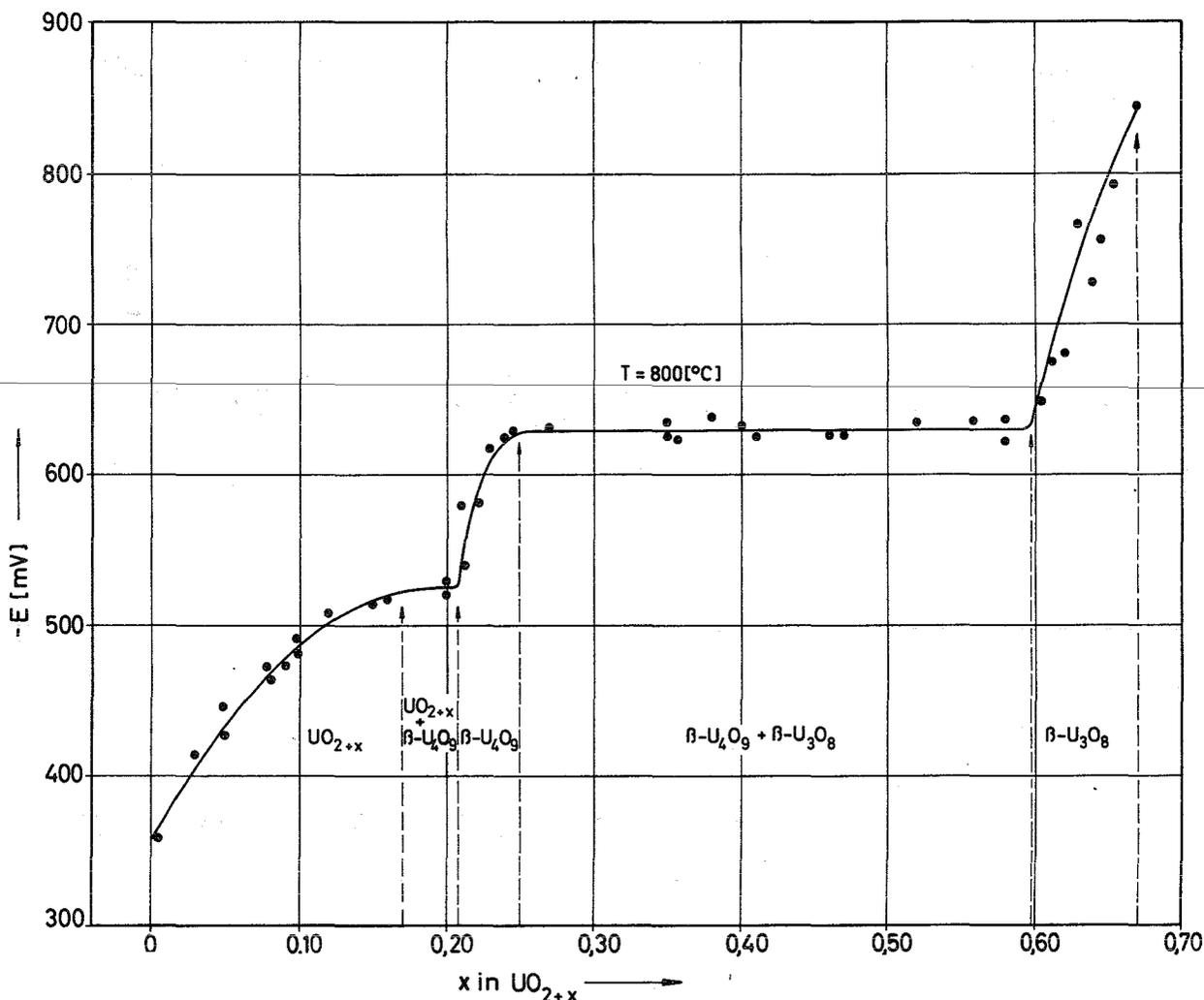


Abbildung 8: Verlauf der EMK E über der Zusammensetzung x für UO_{2+x} bei $800^\circ C$

In Übereinstimmung mit den oben angeführten Autoren wurden drei Bereiche gefunden, in denen sich die EMK E kontinuierlich mit der Zusammensetzung x in UO_{2+x} ändert. Nach den vorausgegangenen theoretischen Erörterungen liegen hier Einphasengebiete vor. In den Bereichen von $\text{UO}_{2,17}$ bis $\text{UO}_{2,22}$ und von $\text{UO}_{2,25}$ bis $\text{UO}_{2,59}$ ist die EMK E unabhängig von der Zusammensetzung x in UO_{2+x} . Hier liegen jeweils zwei Phasen nebeneinander vor.

Zum gleichen Ergebnis führt auch der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} über der Zusammensetzung x in UO_{2+x} (vergl. Abb. 9).²

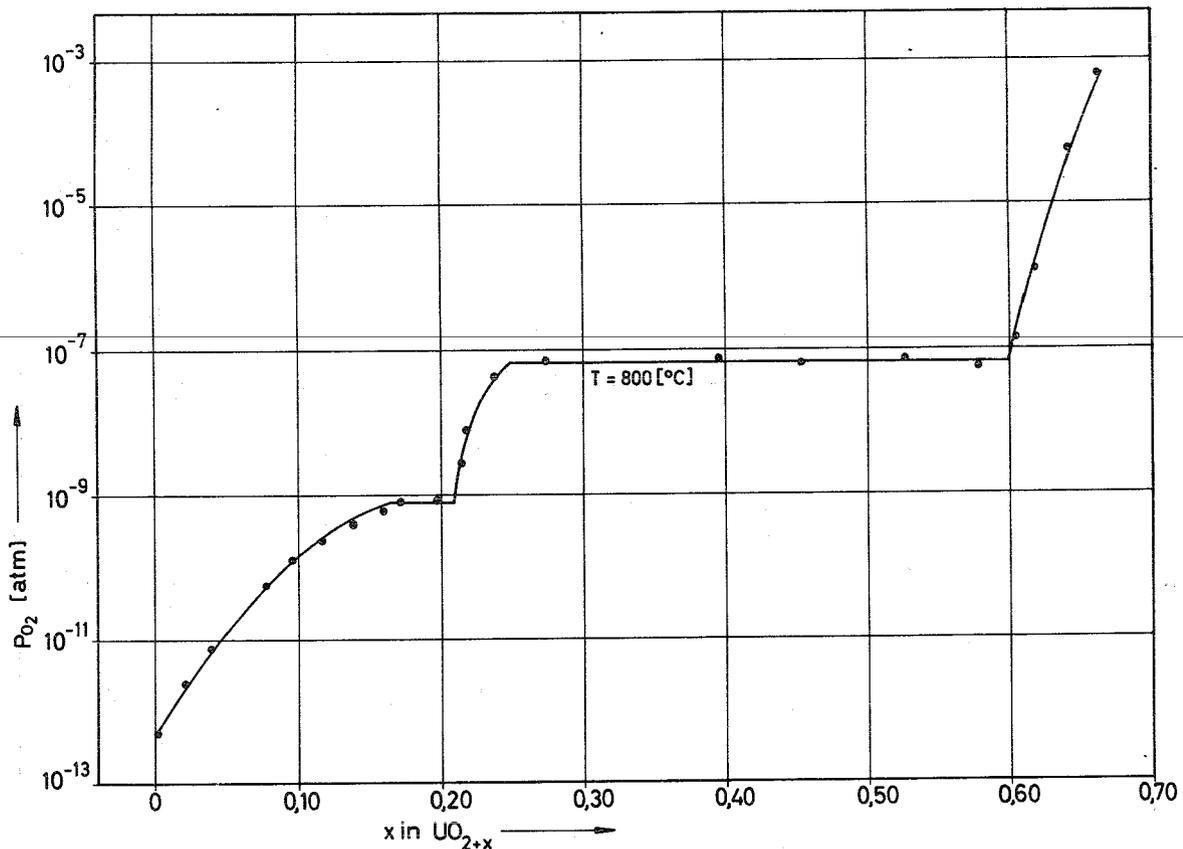


Abbildung 9: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} von der Zusammensetzung x in UO_{2+x} bei 800°C

4.1.1. Coulometrische Titrations an Uranoxiden im Gebiet UO₂-U₃O₈

Gemäß den Ausführungen in 3.1.3. wurden bei der Erstellung von Abbildung 8 einige Meßpunkte durch Einwiegen entsprechender Mengen UO₂ und U₃O₈, Glühen und möglichst exakte Analyse festgelegt. Die EMK dieser Präparate wurde gemessen und danach durch coulometrische Titration die stöchiometrische Zusammensetzung gezielt verschoben. In Abbildung 10 bzw. Abbildung 11 ist das Abklingen der Polarisationsspannung E⁰ bzw. E nach der Titration des Präparats UO_{2,09} zu UO_{2,10} in den Festkörperketten I und II aufgezeichnet.

Nach etwa 4 bis 7 Stunden stellt sich in beiden Ketten eine konstante EMK E bzw. E⁰ ein. Die Dauer bis zur Einstellung einer konstanten EMK steht im Zusammenhang mit der Diffusion von Sauerstoff aus der Gegenelektrode und der statistischen Verteilung des in die Meßelektrode hineinwandernden Sauerstoffs. Verarmung von Sauerstoffionen an der Grenzfläche Gegenelektrode/Festelektrolyt und Anreicherung von Sauerstoffionen an der Grenzfläche Festelektrolyt/Meßelektrode führen zur Ausbildung der Diffusionspolarisationsspannung. Gerade umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei der Rücktitration.

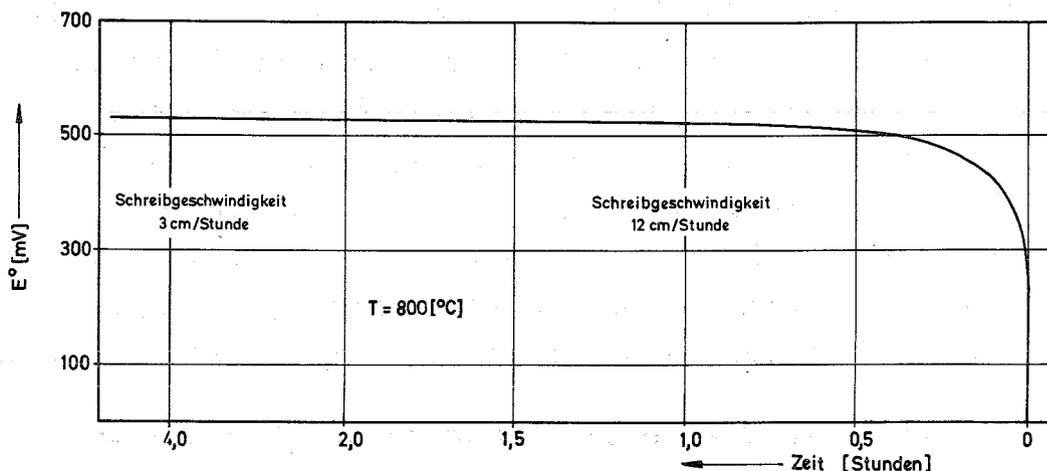


Abbildung 10: Abklingen der Polarisationsspannung E⁰ in Abhängigkeit von der Zeit nach coulometrischer Titration in Festkörperkette II mit gasförmigem Sauerstoff als Gegenelektrode bei 800°C

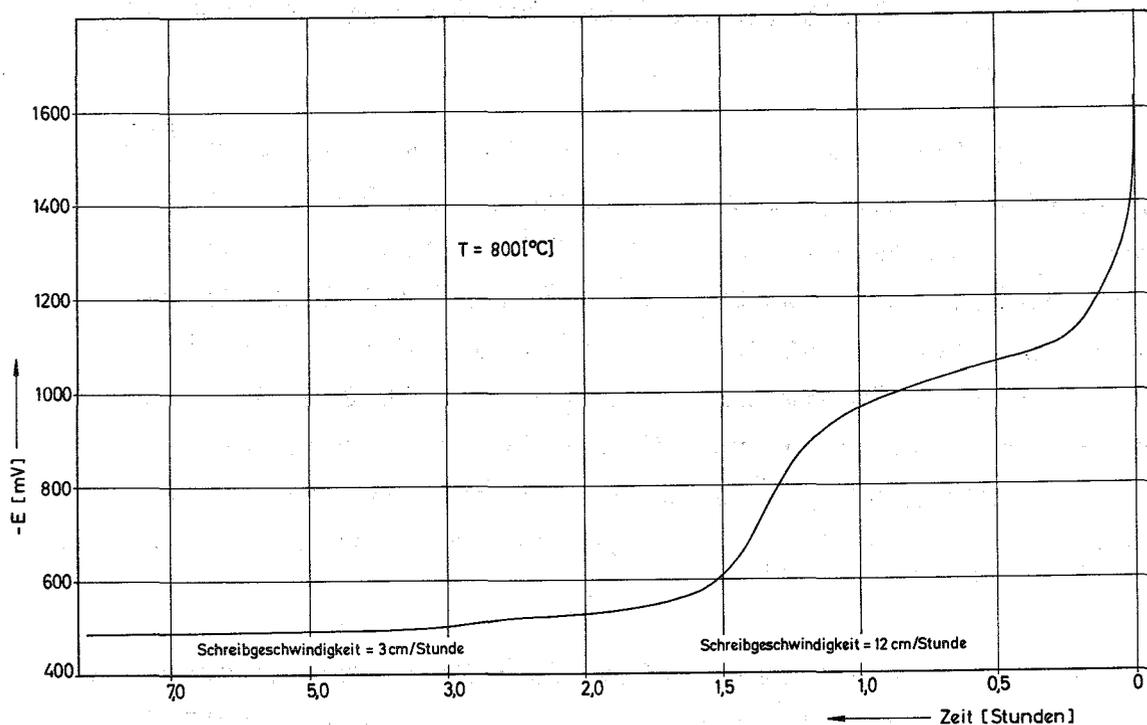


Abbildung 11: Abklingen der Polarisationsspannung E in Abhängigkeit von der Zeit nach coulometrischer Titration in Festkörperkette I mit Fe, FeO als Gegenelektrode bei 800°C

Der zusätzliche Knick in der Polarisationsabfallkurve der Festkörperkette I mit Fe, FeO als Gegenelektrode (vergl. Abb. 11) sowie die längere Einstellzeit sind dadurch erklärbar, daß hier nach der Titration sowohl in der Fe, FeO-Gegenelektrode als auch in der Meßelektrode eine Neuordnung im Sauerstoffionenteilgitter erfolgt. Die Verarmung von Sauerstoffionen an der Oberfläche der Fe, FeO-Tablette bzw. deren verzögerte Nachdiffusion kam auch in den mit dem Titrationsgrad immer länger werdenden Einstellzeiten zum Ausdruck. Bei dem "unendlichen" Sauerstoffreservoir der Standardsauerstoff-Gegenelektrode entfiel diese Beschränkung.

In beide Zellen diffundierte bei längeren Reaktionszyklen (von z.B. zwei Wochen) Uran bzw. Uran und Eisen in den Festelektrolyten ein. In Abbildung 12 ist das ins Zirkondioxid eindiffundierte Fremdmetall im Bereich der Uranprobe in der Meßzelle als Verfärbung deutlich erkennbar. Dieser

Diffusionseffekt führte jedoch zu keiner merklichen elektronischen Teilleitfähigkeit des Festelektrolyten.

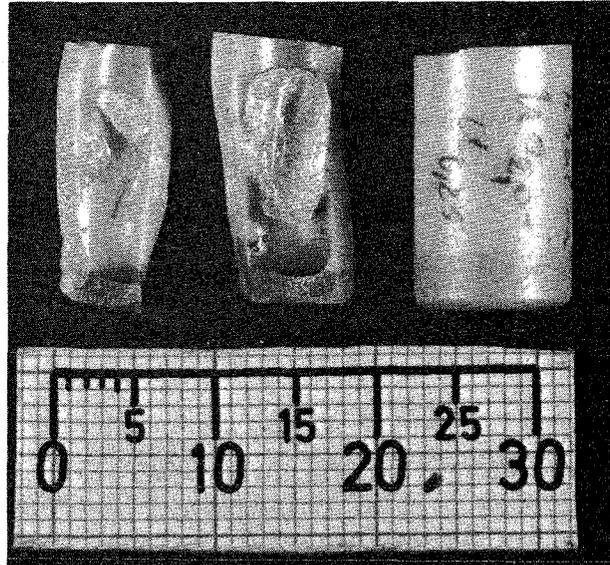


Abbildung 12: Eindiffusion von Fremdmetallionen in den Festelektrolyten ZrO_2

Im Mittel zeigten Titrations des Sauerstoffgehalts um $\Delta x = \pm 0,03$, ausgeführt in kleinen Schritten von $\Delta x' = \pm 0,01$, gute Übereinstimmung mit Proben, deren O:U-Verhältnis durch exakte Einwaage eingestellt wurde.

Die sich im Verlauf der Titration aufbauende Polarisationsspannung erreichte auch bei Titrationsströmen von maximal 1 mA nicht den Wert der Zersetzungsspannung von ZrO_2 . Aus

$$E = \frac{-\Delta_B G(Zr + O_2 = ZrO_2)}{4F}$$

folgt für $T = 800^\circ C$ und $\Delta_B G = -211,6$ kcal/mol (38) eine Zersetzungsspannung $E = 2,3$ V für ZrO_2 .

Die Hauptschwierigkeit bei der coulometrischen Titration lag in der Ermittlung der exakten Zusammensetzung des Ausgangspräparats. Hingegen ist die Konstanthaltung des Titrationsstromes durch geeignete elektronische Stabilisierungsschaltung des verwendeten Coulometers kein Problem.

4.2. Bestimmung thermodynamischer Größen im ternären Lanthan-Uran-Sauerstoff-System durch EMK-Messungen

Im Phasendiagramm des Systems La-U- $1/2 O_2$ (vergl. Abb. 1) wurden im Bereich von 600 bis $1000^\circ C$ EMK-Messungen und röntgenographische Untersuchungen entlang der Linien La:(La + U) = 0,05 sowie $O:(La + U) = 2,00$ durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden getrennt diskutiert. Eine Zusammenstellung der ermittelten thermodynamischen Daten erfolgt in Tabelle 2 auf Seite 46.

4.2.1.1. EMK-Messungen und röntgenographische Untersuchungen an Proben mit einem Verhältnis La:(La + U) = 0,05

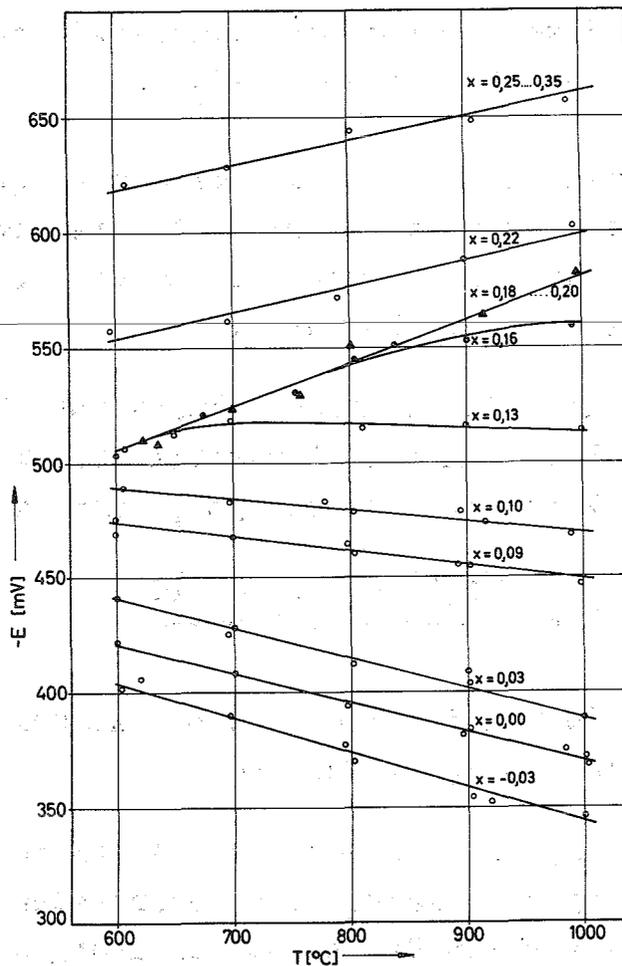


Abbildung 13: Abhängigkeit der EMK E von Temperatur und Zusammensetzung der Proben $La_{0,05}U_{0,95}O_{2+x}$

Abbildung 13 zeigt die EMK E für einige ausgewählte Zusammensetzungen von $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die EMK-Werte waren reproduzierbar auf ± 5 mV.

Die Auftragung der EMK E gegen die Zusammensetzung x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ für verschiedene Temperaturen führt zu den Abbildungen 14 und 15.

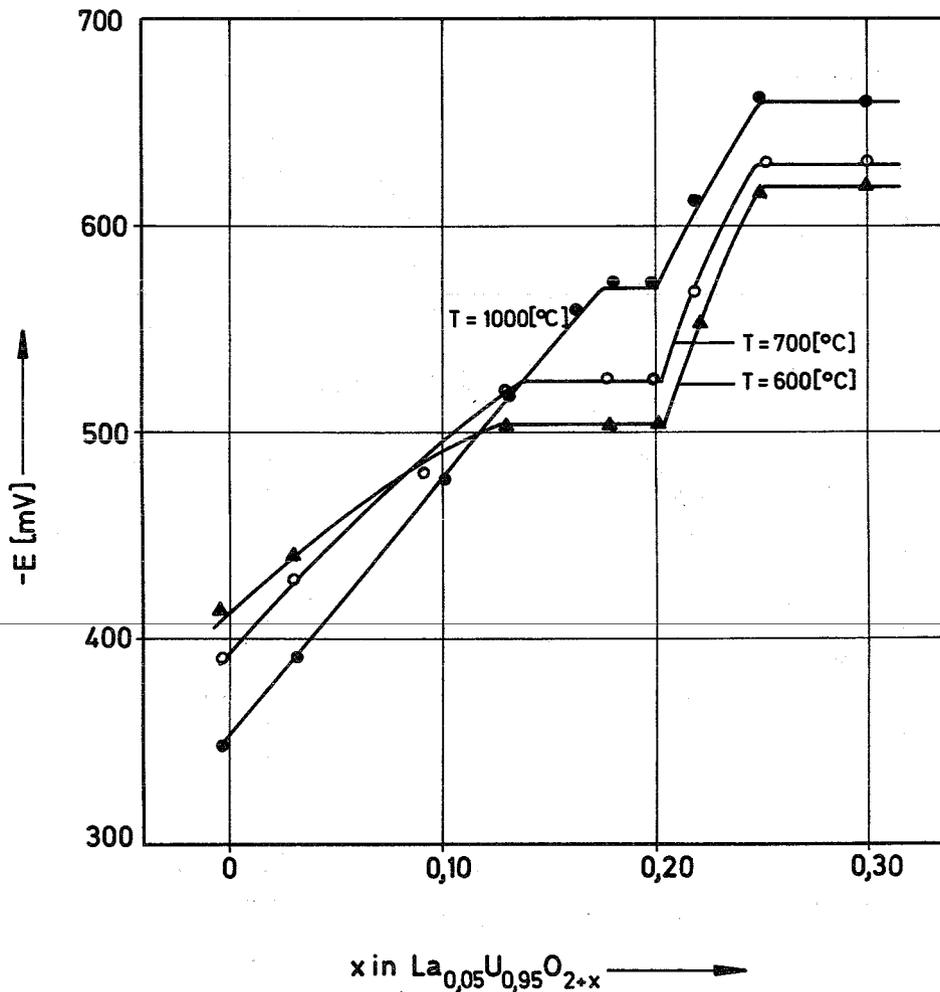


Abbildung 14: Verlauf der EMK E über der Zusammensetzung x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ für 600°C, 700°C, 1000°C

Der Verlauf der EMK E über der Zusammensetzung x der Proben $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ entspricht weitgehend den Gegebenheiten im binären System Uran-Sauerstoff (vergl. Abb. 8).

Daraus kann man schließen, daß mit zunehmendem x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ die Fluoritphase in Abhängigkeit von der Temperatur in ein zweiphasiges Gebiet, bestehend aus gesättigter Fluoritphase und $(\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95})_4\text{O}_9$, übergeht. Einphasiges $(\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95})_4\text{O}_9$ tritt mit kleiner Existenzbreite auf. An dieses Einphasengebiet grenzt bei $x = 0,25$ ein Zweiphasengebiet, in dem $(\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95})_4\text{O}_9$ und $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ nebeneinander vorliegen.

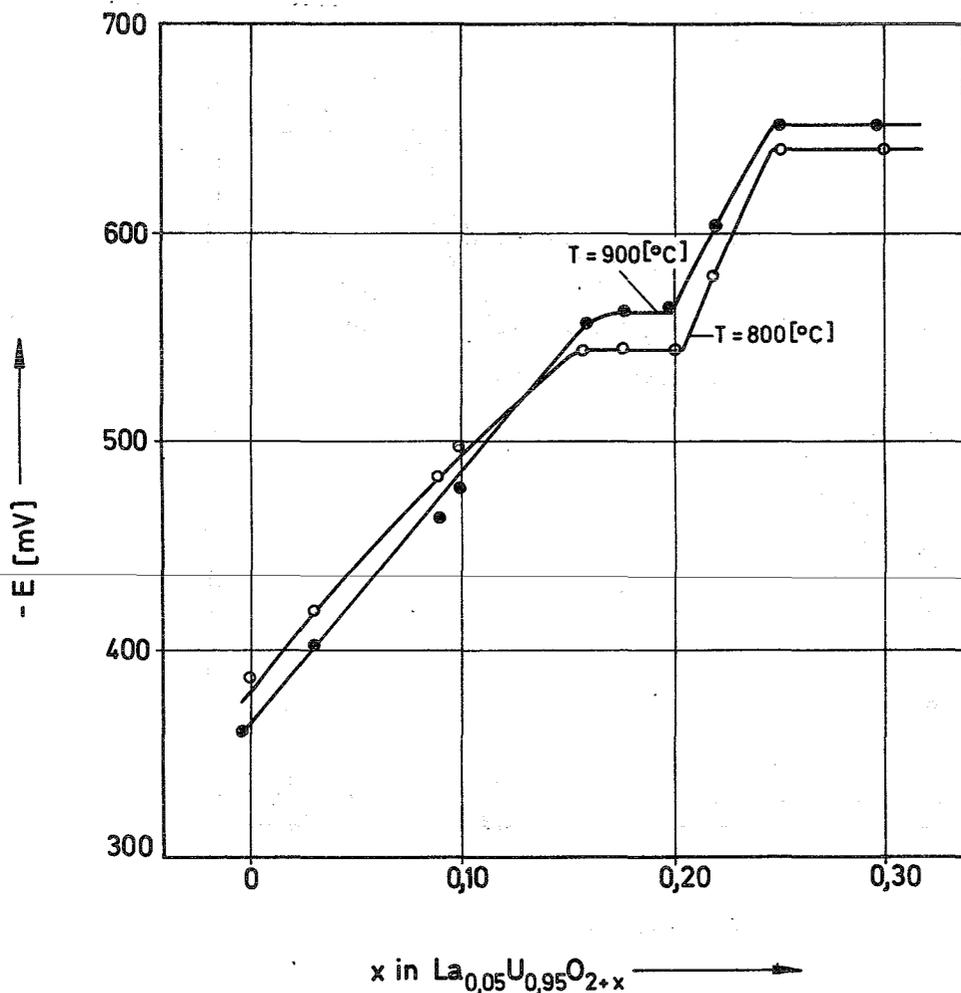


Abbildung 15: Verlauf der EMK E über der Zusammensetzung x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ für 800°C und 900°C

Auch der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} über der Zusammensetzung x der Proben $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ läßt die Ein- und Zweiphasengebiete erkennen (vergl. Abb. 16).

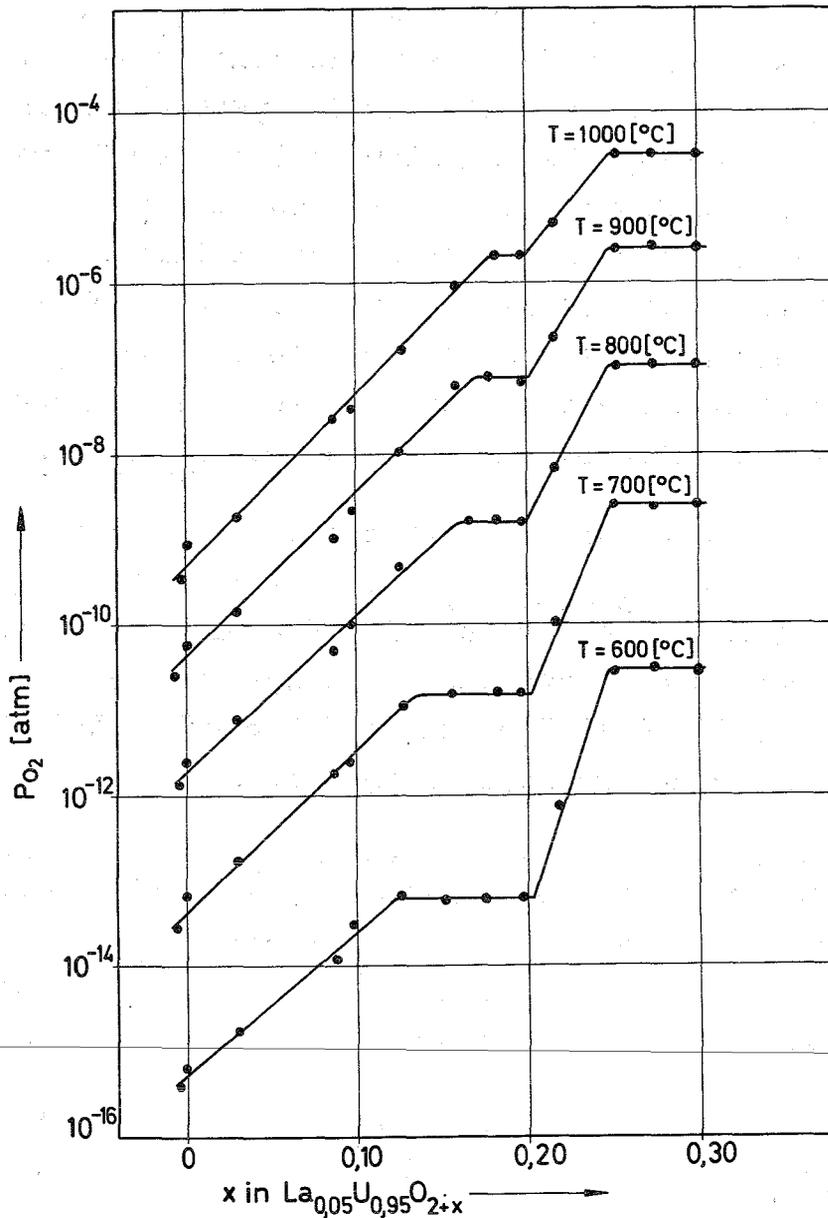


Abbildung 16: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} von der Zusammensetzung x in $La_{0,05}U_{0,95}O_{2+x}$

Das Auftreten von Ein- und Zweiphasengebieten könnte auch durch die Unlöslichkeit von Lanthanoxid in der Fluoritphase des nichtstöchiometrischen Urndioxids im angegebenen Temperaturbereich bedingt sein. Diese Deutung steht jedoch nicht in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen. Unter gleichen Bedingungen wurden Präparate der Zusammensetzung UO_{2+x} und $La_{0,05}U_{0,95}O_{2+x}$ (bestehend aus 95 Mol% UO_{2+x} + 5 Mol% $LaO_{1,5}$) hergestellt und die Gitterkonstanten

der Proben UO_{2+x} , mit denen von $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ verglichen. In Tabelle 1 sind einige Wertepaare zusammengestellt. Die Gitterkonstanten gelten jeweils für die pseudokubische Zelle (wahre Zelle $a' = n \cdot a_0$) bei Raumtemperatur. Der Einbau von Lanthanoxid in das Gitter des nichtstöchiometrischen Urandioxids führt zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten. Bei Unlöslichkeit von Lanthanoxid in der Fluoritphase des Urandioxids würden Proben der Zusammensetzung UO_{2+x} , die gleiche Gitterkonstante besitzen wie die entsprechenden Präparate der formalen Zusammensetzung $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$.

Tabelle 1: Vergleich der Gitterkonstanten von Proben UO_{2+x} und $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ gleicher mittlerer Oxidationszahl des Urans. Die Proben wurden bei 850°C hergestellt und das bei dieser Temperatur eingestellte Gleichgewicht durch rasches Abschrecken auf Raumtemperatur eingefroren

Zusammensetzung	Gitterkonstante a_0 Å	Standardabweichung
$\text{UO}_{2,00}$	5,4690	0,0031
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{1,97}$	5,4772	0,0022
$\text{UO}_{2,131}$	5,4463	0,0003
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,10}$	5,4709	0,0043
$\text{UO}_{2,16}$	5,4476	0,0004
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,127}$	5,4611	0,0007
$\text{UO}_{2,20}$	5,4453	0,0008
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,165}$	5,4605	0,0010
$\text{UO}_{2,25}$	5,4415	0,0009
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,212}$	5,4471	0,0022
$\text{UO}_{2,289}$	5,4420	0,0004
$\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2,25}$	5,4442	0,0002

4.2.1.2. Bestimmung der thermodynamischen Größen von Präparaten mit einem Verhältnis $\text{La}:(\text{La} + \text{U}) = 0,05$

Aus den gemessenen EMK-Werten lassen sich die thermodynamischen Größen des Oxidsystems errechnen. In Abbildung 17 ist die molare freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ für einige Zusammensetzungen x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die freie molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ zeigt in weiten Bereichen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Bei konstanter Zusammensetzung nimmt die molare freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten wurde auch für UO_{2+x} gefunden (47-49).

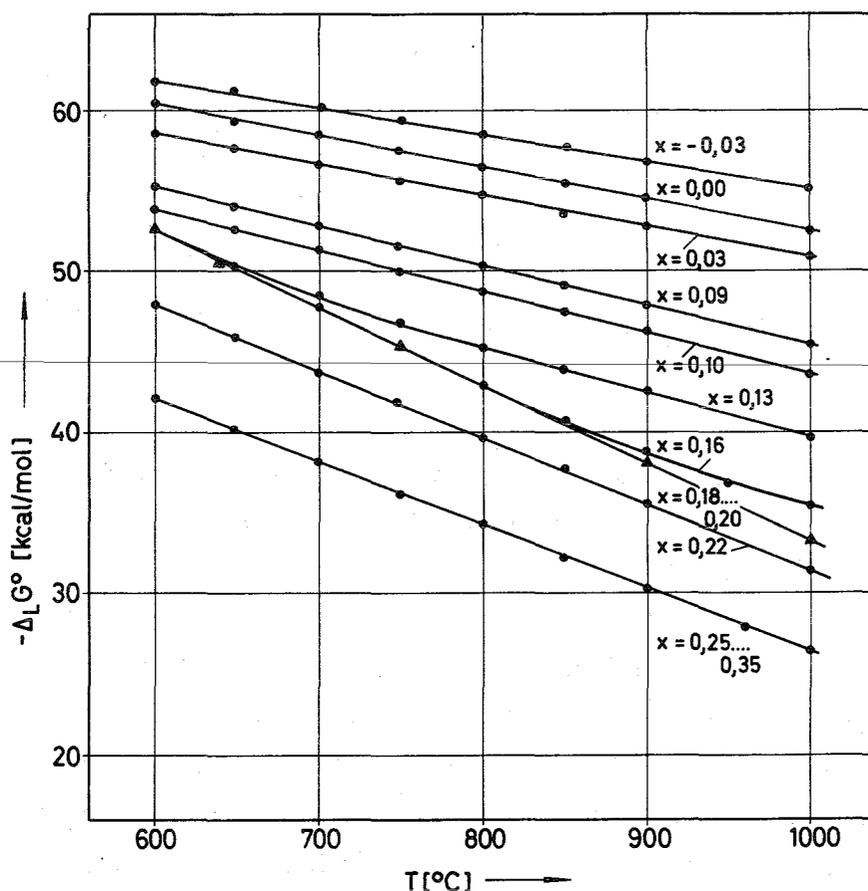


Abbildung 17: Abhängigkeit der molaren freien Standardenthalpie $\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ von der Temperatur und Zusammensetzung der Proben $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$

In Abbildung 18 ist die freie molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ gegen die Zusammensetzung x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ bei konstanter Temperatur aufgetragen. $\Delta_L G^\circ$ steigt im Einphasengebiet mit zunehmendem Wert von x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ und ist im Zweiphasengebiet konstant.

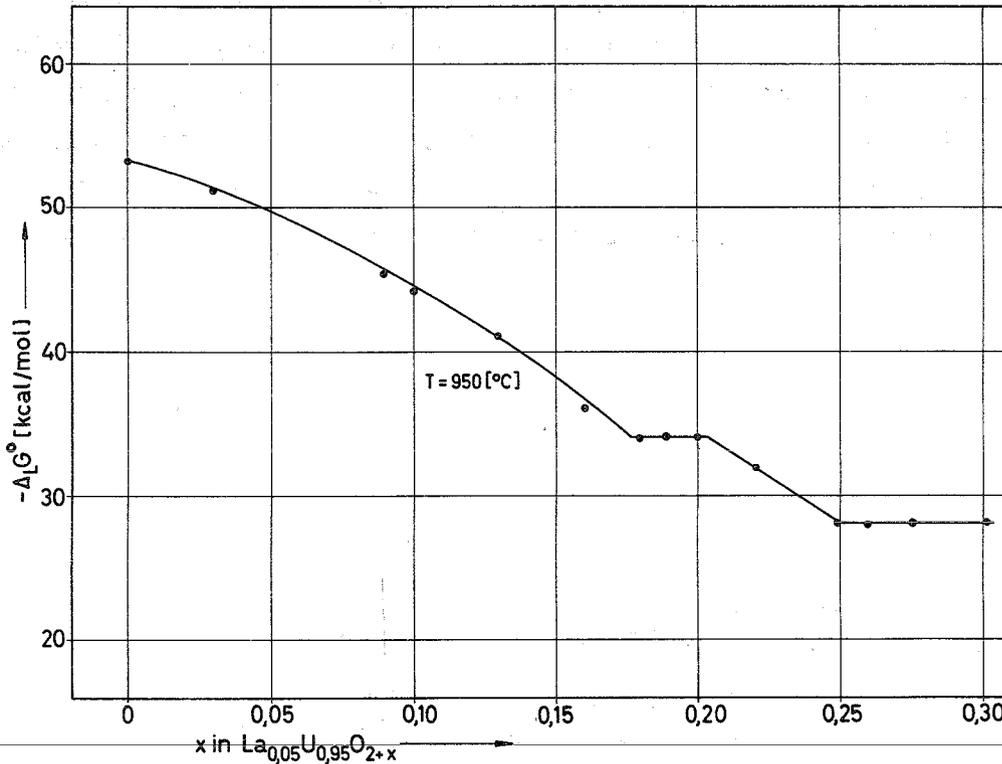


Abbildung 18: Abhängigkeit der molaren freien Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ von x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ bei 950°C

Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen der molaren freien Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ und der Temperatur erweisen sich die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ und die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ als von der Temperatur unabhängig. In Abbildung 19 ist die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ und in Abbildung 20 die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ gegen die Zusammensetzung x in $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ aufgetragen. Die Sprünge in den Darstellungen charakterisieren Phasenumwandlungen. In den Zweiphasengebieten sind die molare Standard-Lösungsentropie

$\Delta_L S^\circ$ und die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ konstant. Dem Verlauf der molaren Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ entspricht eine Zunahme des Ordnungszustandes beim Auflösen von Sauerstoff in der Fluoritphase von $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$.

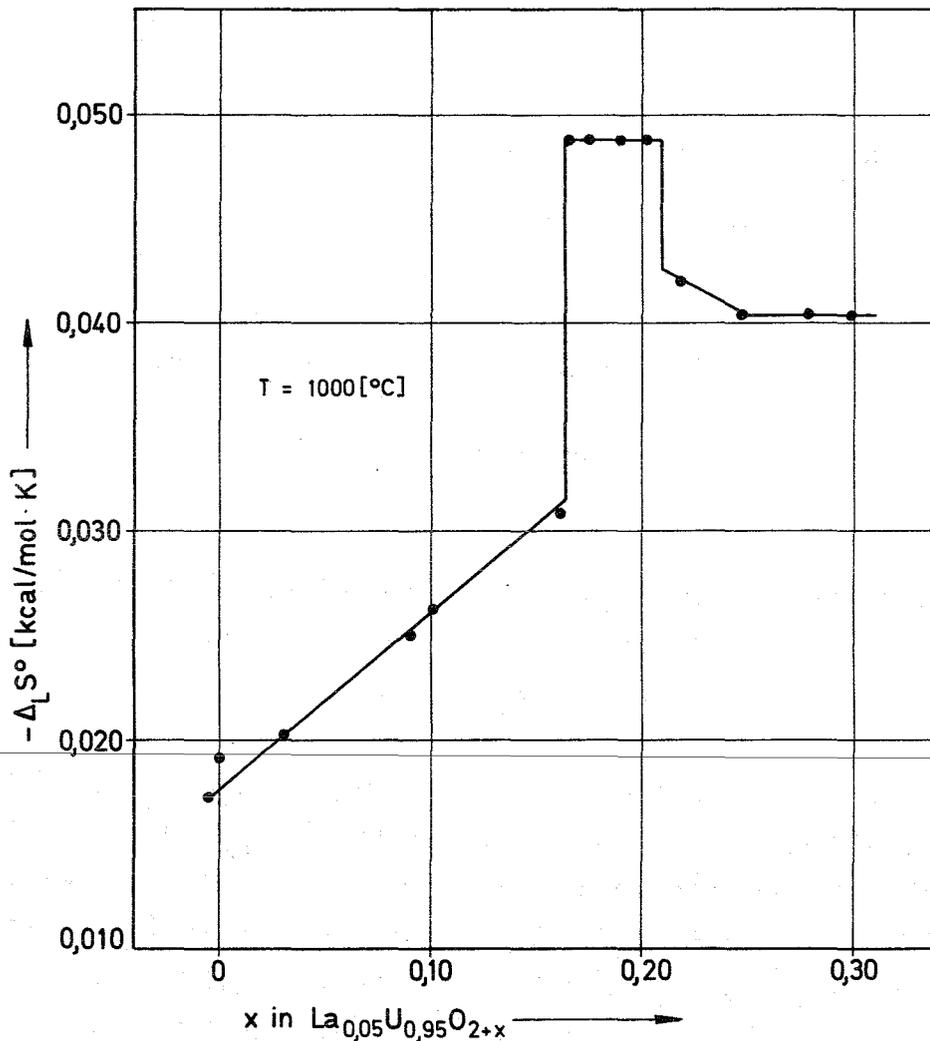


Abbildung 19: Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ der Präparate $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x bei 1000°C

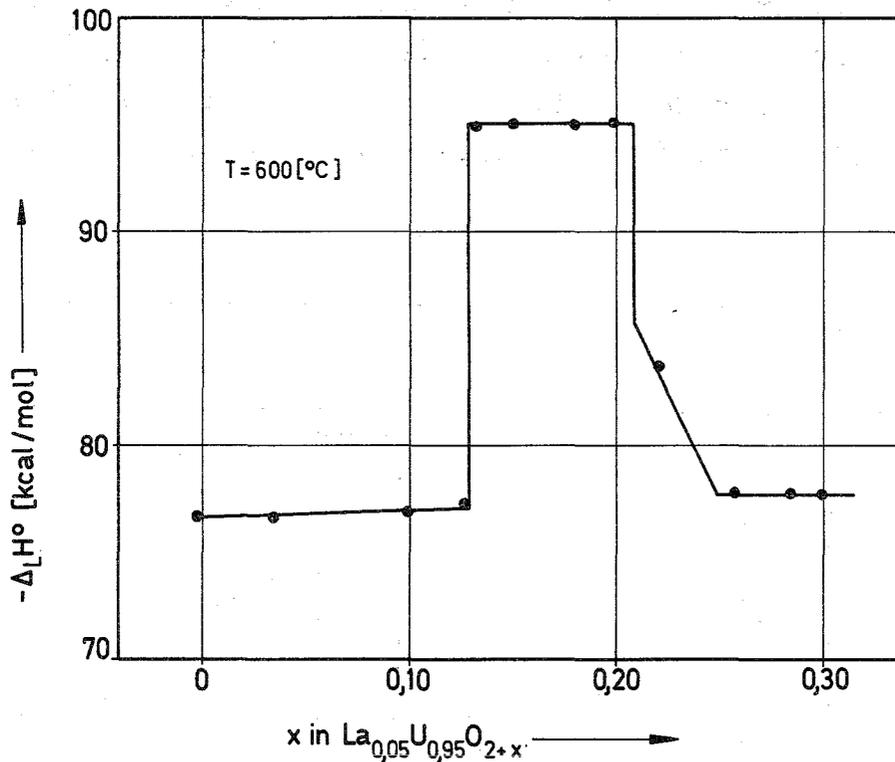


Abbildung 20: Abhängigkeit der Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ von der Zusammensetzung x der Proben $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ bei 600°C

Die thermodynamischen Größen von $\text{La}_{0,05}\text{U}_{0,95}\text{O}_{2+x}$ zeigen einen ähnlichen Verlauf wie jene von UO_{2+x} (47-49). In beiden Oxidsystemen werden im Bereich der Fluoritphase die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ und die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ mit steigendem Sauerstoffgehalt kleiner, während die molare freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ zunimmt. Die numerischen Werte sind jedoch etwas unterschiedlich. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Bindungsverhältnisse zwischen Uran und eingelagerten Sauerstoffionen bei kleiner Fremdmetallkonzentration nur geringfügig verändert werden.

4.2.2.1. EMK-Messungen und röntgenographische Untersuchungen an Proben mit einem Verhältnis $O:(La+U) = 2,00$

In Abbildung 21 ist die EMK E gegen die Temperatur für einige Proben mit einem Verhältnis $O:Me = 2,00$ sowie für Präparate der Zusammensetzung $La_{0,50}U_{0,50}O_{2+x}$ im Bereich $-0,06 \leq x \leq 0,06$ aufgetragen.

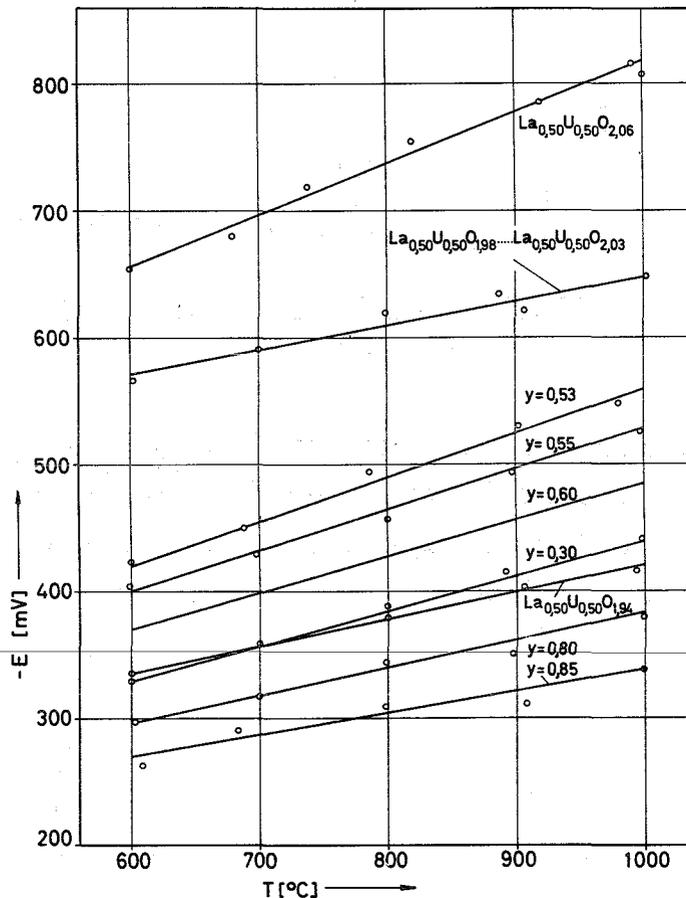


Abbildung 21: Abhängigkeit der EMK E von der Temperatur und Zusammensetzung der Proben $La_{1-y}U_yO_{2,00}$ und $La_{0,50}U_{0,50}O_{2+x}$ für $-0,06 \leq x \leq 0,06$

An dem Präparat der Zusammensetzung $La_{0,50}U_{0,50}O_{2,00}$ wurden zusätzlich coulometrische Titrations ausgeführt. Wie aus Abbildung 21 ersichtlich, stellte sich bei kleinen Titrations-schritten nach dem Abklingen der Polarisierungseffekte der EMK-Wert des Ausgangspräparats wieder ein. $La_{0,50}U_{0,50}O_{2,00}$

muß daher in einem Zweiphasengebiet liegen. Goniometeraufnahmen führten zu folgendem Ergebnis:

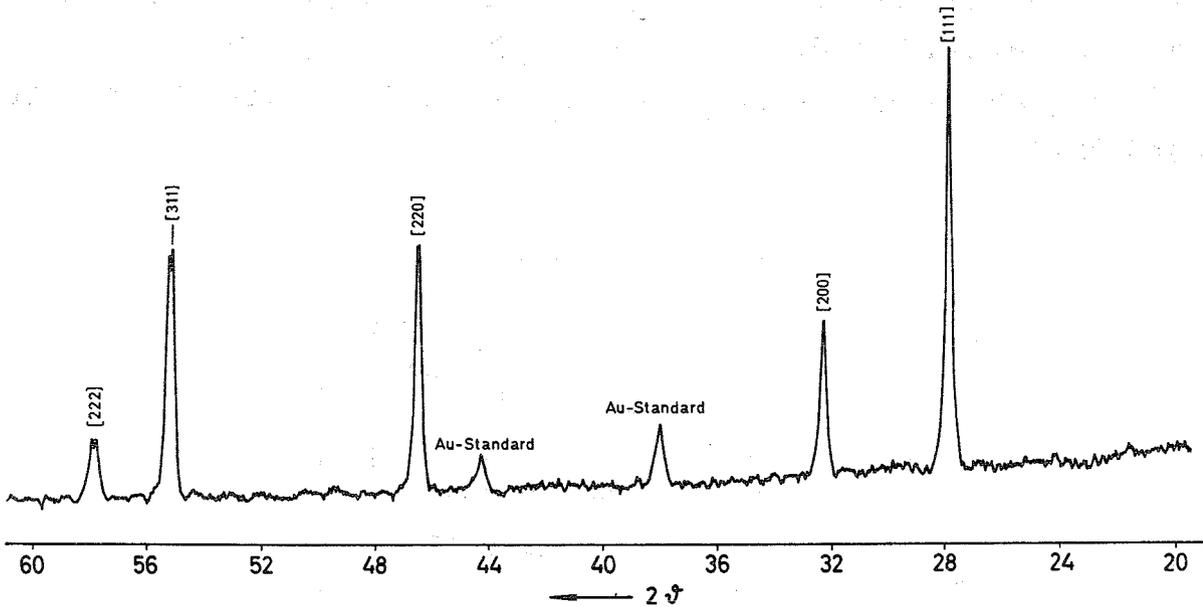


Abbildung 22: Goniometeraufnahme von $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$. Das Präparat wurde bei 1250°C hergestellt und auf Raumtemperatur abgeschreckt: Fluoritphase

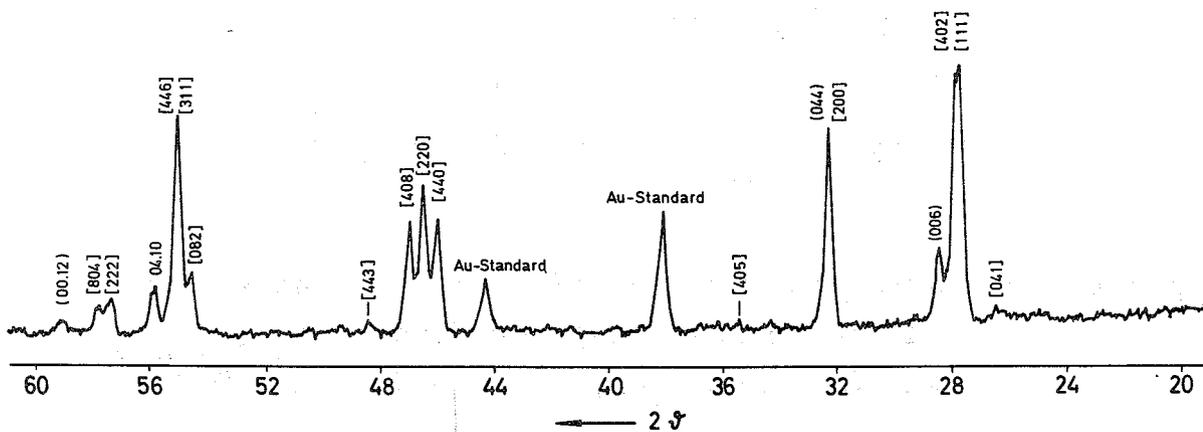


Abbildung 23: Goniometeraufnahme von $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$. Das Präparat wurde bei 850°C hergestellt und auf Raumtemperatur abgeschreckt: Fluoritphase und rhomboedrische Phase

Abbildung 22 zeigt, daß $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ bei 1250°C im reinen Fluoritgitter kristallisiert. Beim Erniedrigen der Temperatur traten bei $(1130 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ zusätzliche Reflexe auf (vergl. Abb. 23). Dies bestätigt, daß unterhalb $(1130 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ ein Präparat der formalen Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ einem Punkt in einem Zweiphasengebiet zugeordnet ist. Die Indizierung der zusätzlichen Reflexe erfolgte gemäß den Angaben von Rüdorff et al. (50) für eine von ihnen im System $\text{U}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ zwischen 1100°C und 1200°C beobachtete rhomboedrische Phase.

Die Umwandlung der Fluoritphase in Fluoritphase und rhomboedrische Phase ist bei $(1130 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ reversibel und erfolgt rasch. Untersuchungen (51), die Präparate der formalen Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ unterhalb 1100°C als einphasig beschrieben, können nach den Ergebnissen der EMK-Messungen und der Goniometeraufnahmen nicht bestätigt werden.

Das zweiphasige Gebiet, bestehend aus Fluoritphase und rhomboedrischer Phase, ist bezüglich des Sauerstoffgehalts von geringer Existenzbreite und reicht unterhalb $(1130 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ von $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{1,98}$ bis $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,03}$. Auch $\text{La}_{0,47}\text{U}_{0,53}\text{O}_{2,00}$ zeigt reine Fluoritstruktur.

Anlaß für die coulometrischen Titrations an dem Präparat $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ waren Untersuchungen von Hill et al. (52) und H.G. Diehl (21) über den Einfluß des Sauerstoffanteils auf die Gitterkonstante einer Probe mit konstantem Metallverhältnis $\text{U:La} = 1:1$. Die Arbeiten zeigten, daß beim Verhältnis $\text{O:Me} = 2,00$, entsprechend einer mittleren Wertigkeit des Urans von 5,0, die Gitterkonstante ein Minimum aufweist.

Die interessante Frage, ob das Minimum im Verlauf der Gitterkonstanten bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ durch eine energetisch besonders ausgezeichnete Fluoritstruktur erklärt werden kann, läßt sich durch Bestimmung der thermodynamischen Größen in diesem Bereich beantworten.

Die Forderung nach der reinen Fluoritphase (Einphasengebiet) bedingt eine Meßtemperatur von 1150 bis 1400°C, wofür jedoch die verwendete Quarzapparatur nicht geeignet ist. Die Frage, ob für $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2+x}$ bei $x = 0$ eine energetisch besonders ausgezeichnete Fluoritstruktur vorliegt, soll mit einer hochtemperaturbeständigen Keramikapparatur in einer folgenden Arbeit geklärt werden.

In Abbildung 24 ist der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} der Präparate $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y dargestellt.

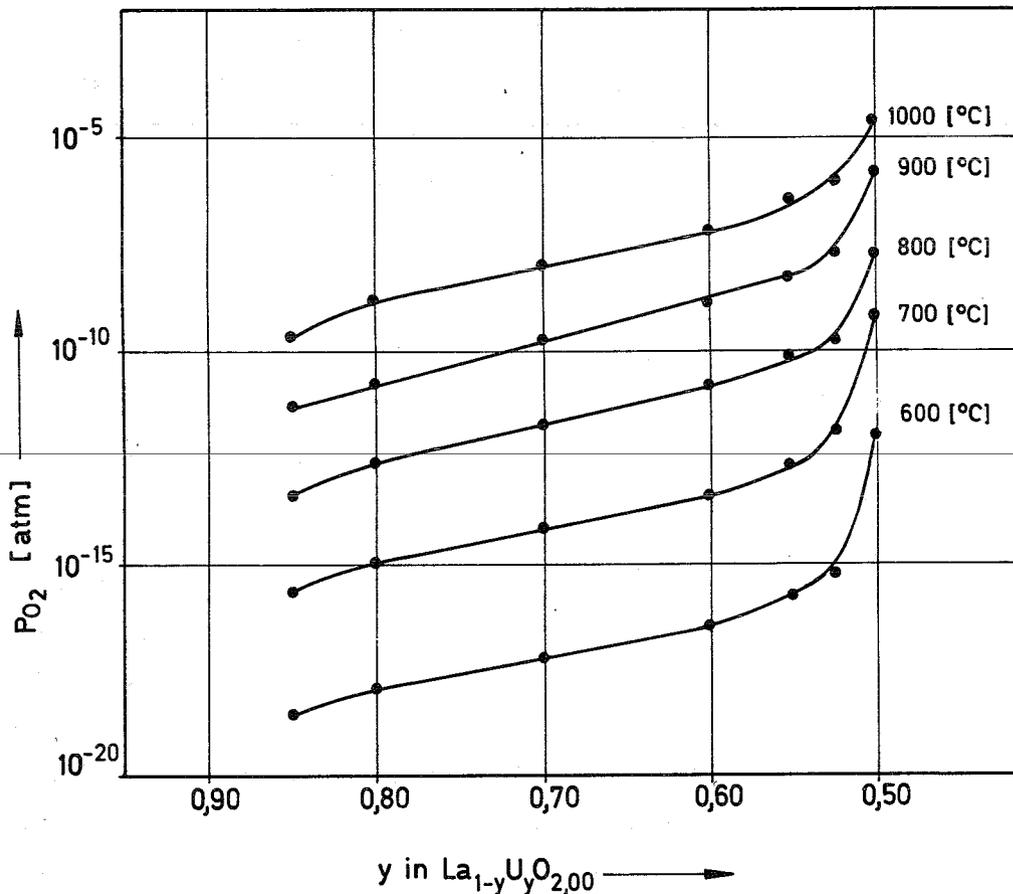


Abbildung 24: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} von der Temperatur und Zusammensetzung für Proben $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ im Bereich $0,50 \leq y \leq 0,85$

4.2.2.2. Bestimmung der thermodynamischen Größen der Präparate mit einem Verhältnis $O:(La+U) = 2,00$

Aus der Abhängigkeit der Standard-EMK von der Temperatur wurde bei konstanter Zusammensetzung der Probe die molare freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ der Lösung von Sauerstoff in der Probe ermittelt. In Abbildung 25 ist der Verlauf der molaren freien Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung der Proben $La_{1-y}U_yO_{2,00}$ dargestellt.

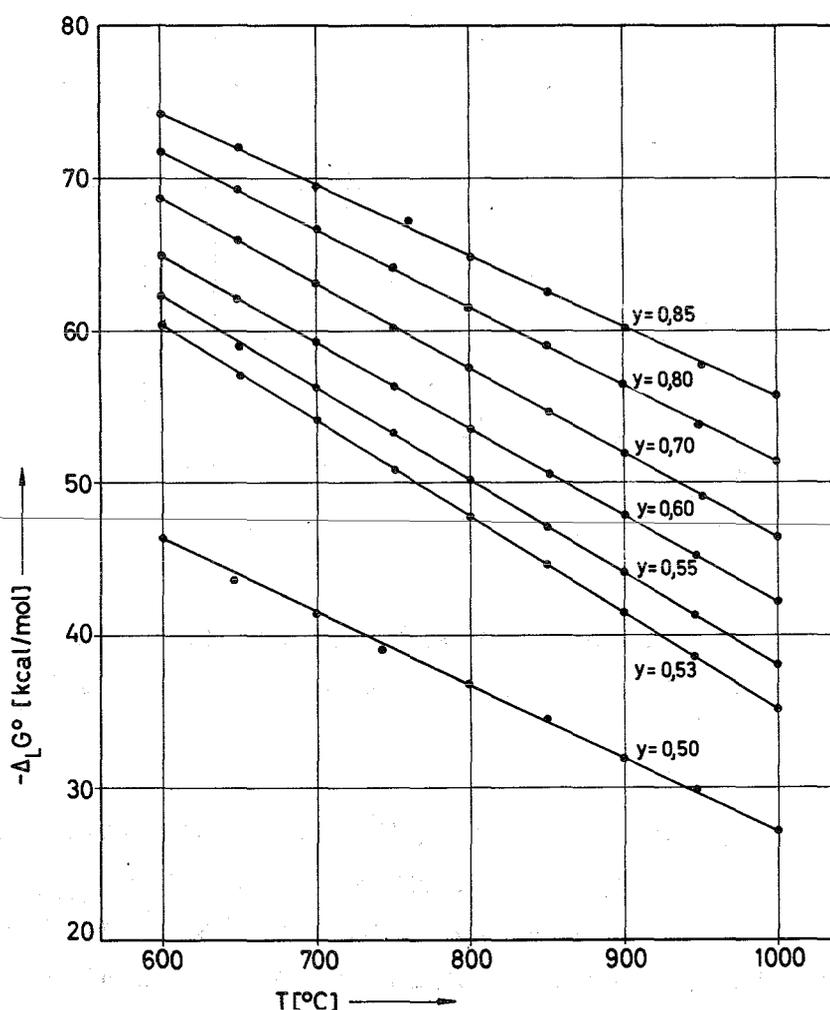


Abbildung 25: Abhängigkeit der molaren freien Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ von der Temperatur und Zusammensetzung der Präparate $La_{1-y}U_yO_{2,00}$

Abbildung 26 zeigt die molare freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ als Funktion der Zusammensetzung y in $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ bei konstanter Temperatur.

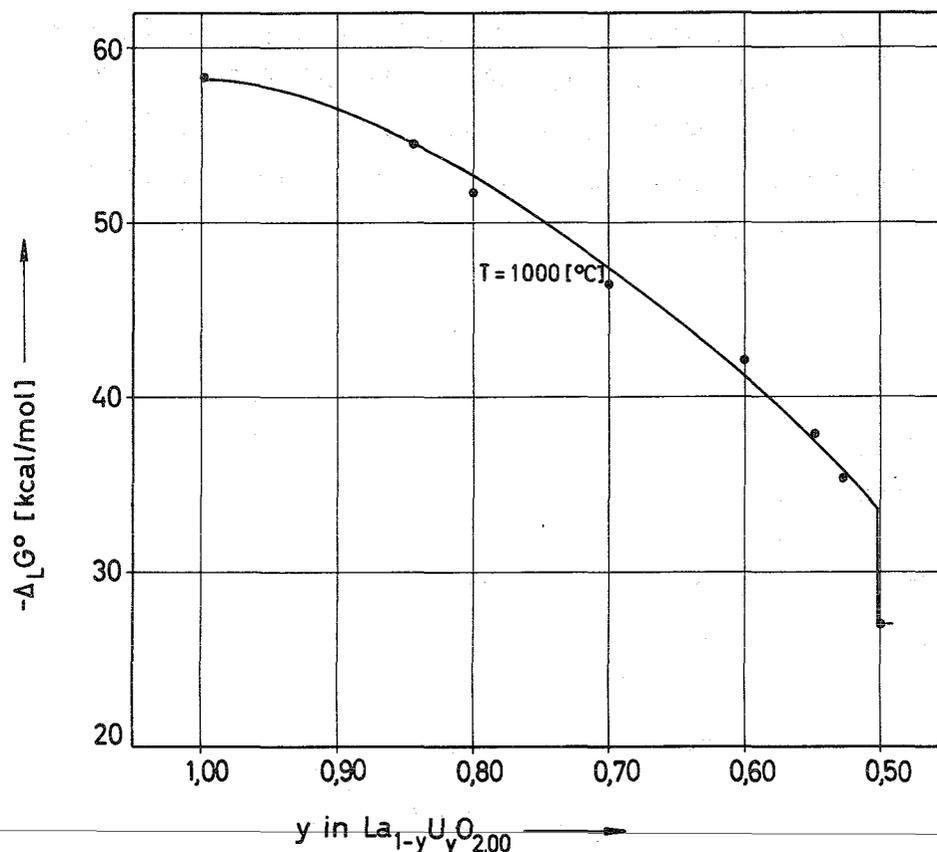


Abbildung 26: Molare freie Standard-Lösungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung y in $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ bei 1000°C

Die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ ist in Abbildung 27 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y in $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ aufgetragen. $\Delta_L S^\circ$ wird mit steigendem Lanthangehalt negativer. Die Umwandlung der Fluoritphase in Fluoritphase + rhomboedrische Phase bei der Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{U}_{0,50}\text{O}_{2,00}$ kommt durch einen Knick im Entropieverlauf zum Ausdruck. Die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ ist temperaturunabhängig. Die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ (vergl. Abb. 28) ändert sich mit steigendem Lanthangehalt zunächst sehr und bleibt bei größerem Lanthangehalt relativ konstant. Auch

hier ist die Phasenumwandlung durch einen Knick im Kurvenverlauf gekennzeichnet.

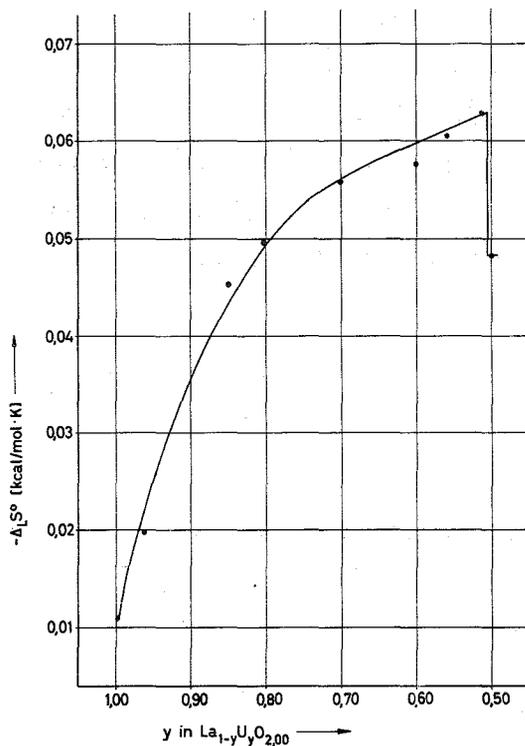


Abbildung 27: Molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_L S^\circ$ von Sauerstoff in $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y

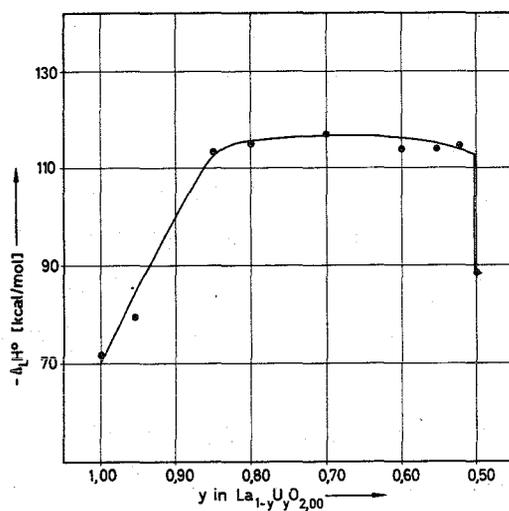


Abbildung 28: Molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ$ von Sauerstoff in $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung y

Der Vergleich der thermodynamischen Daten von $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$ mit jenen von $\text{UO}_{2,00}$ läßt erkennen, daß die zunehmende Substitution von Uranionen durch Lanthanionen einen großen Einfluß auf die thermodynamischen Größen hat. Die freie Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ wird größer, während die molare Standard-Lösungsentropie $\Delta_{\text{L}}S^{\circ}$ und die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}H^{\circ}$ kleinere Werte annehmen. Diese Änderung der thermodynamischen Größen steht im Zusammenhang mit einer starken Aufweitung des Kristallgitters (vergl. Abb. 29).

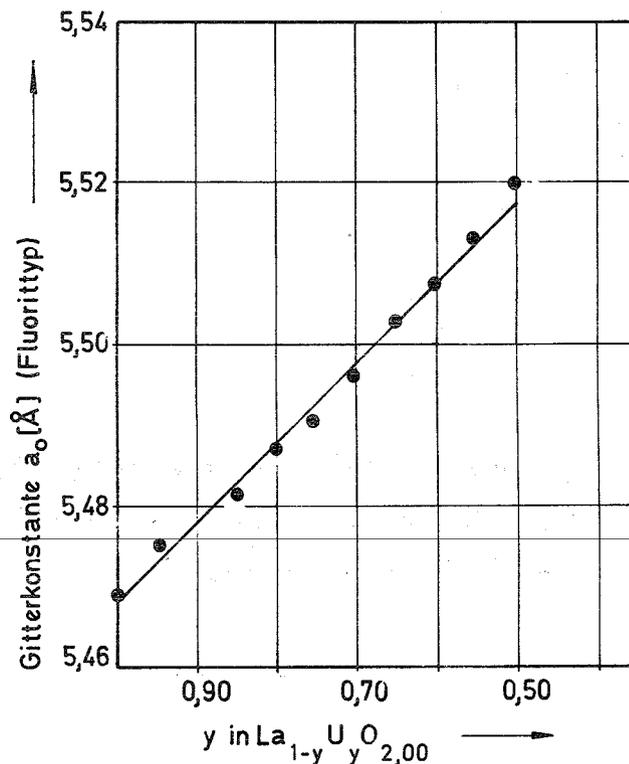


Abbildung 29: Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps für Proben der Zusammensetzung $\text{La}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,00}$. Die Präparate wurden bei 850°C hergestellt und auf Raumtemperatur abgeschreckt

In Tabelle 2 sind in Form des Maschinenausdrucks des Rechenprogramms "THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN", die thermodynamischen Daten, die Werte der EMK E und der Standard-EMK E° sowie die Partialdrücke sämtlicher Präparate aus Abschnitt 4.2. zusammengestellt. Die experimentell bestimmte Lösungsentropie

wird im folgenden zur Abschätzung der Schwingungsentropie und Schwingungsfrequenz des ins Kristallgitter eingelagerten Sauerstoffs herangezogen.

TABELLE: 2 BERECHNUNG THERMODYNAMISCHER DATEN AUS EMK-WERTEN GALVANISCHER FESTKOERPERKETTEN
Referenzelektrode: Fe,FeO (#G*)

Gegeben: T, E, dE/dT

Berechnet: E°, #G°, p, #S°, #H° (Standardwerte)

	T [°C]	E [mV]	dE/dT [mV/K]	#G* [kcal/mol]	E° [mV]	#G° [kcal/mol]	p [atm]	#S° [kcal/mol.K]	#H° [kcal/mol]
A	600	-404	.15	-49.5	671	-61.8	.314764763504ex-15	-.0170	-76.7
	650	-396	.15	-48.7	662	-61.0	.338131772657ex-14	-.0170	-76.8
	700	-389	.15	-48.0	652	-60.1	.298492061495ex-13	-.0170	-76.7
	750	-381	.15	-47.2	644	-59.3	.203524136818ex-12	-.0170	-76.8
	800	-374	.15	-46.4	634	-58.4	.121168537750ex-11	-.0170	-76.7
	850	-367	.15	-45.6	624	-57.5	.615421076398ex-11	-.0170	-76.7
	900	-359	.15	-44.9	615	-56.7	.261577398730ex-10	-.0170	-76.7
	950	-351	.15	-44.1	607	-55.9	.987742958650ex-10	-.0170	-76.8
	1000	-344	.15	-43.3	597	-55.0	.348492838452ex-09	-.0170	-76.7
	B	600	-420	.12	-49.5	655	-60.4	.736966539452ex-15	-.0198
650		-414	.12	-48.7	644	-59.4	.836015642307ex-14	-.0198	-77.7
700		-407	.12	-48.0	634	-58.5	.704464862302ex-13	-.0198	-77.8
750		-401	.12	-47.2	624	-57.5	.504343487813ex-12	-.0198	-77.9
800		-395	.12	-46.4	613	-56.5	.300554168194ex-11	-.0198	-77.8
850		-388	.12	-45.6	603	-55.6	.146601775603ex-10	-.0198	-77.9
900		-376	.12	-44.9	598	-55.1	.512573371771ex-10	-.0198	-78.4
950		-376	.12	-44.1	582	-53.6	.255105498077ex-09	-.0198	-77.9
1000		-370	.12	-43.3	571	-52.6	.899332179082ex-09	-.0198	-77.9

A = La U O
0,05 0,95 1,97

B = La U O
0,05 0,95 2,00

	T [°C]	E [mV]	dE/dT [mV/K]	#G* [kcal/mol]	E° [mV]	#G° [kcal/mol]	p [atm]	#S° [kcal/mol.K]	#H° [kcal/mol]
C	600	-440	.12	-49.5	635	-58.5	.213439525179ex-14	-.0198	-75.8
	650	-433	.12	-48.7	625	-57.6	.217361835850ex-13	-.0198	-75.9
	700	-427	.12	-48.0	614	-56.6	.182903564765ex-12	-.0198	-75.9
	750	-421	.12	-47.2	604	-55.6	.124978962040ex-11	-.0198	-75.9
	800	-414	.12	-46.4	594	-54.7	.683724406615ex-11	-.0198	-76.0
	850	-408	.12	-45.6	583	-53.7	.335085235417ex-10	-.0198	-76.0
	900	-402	.12	-44.9	572	-52.7	.143411043355ex-09	-.0198	-76.0
	950	-395	.12	-44.1	563	-51.8	.524683594023ex-09	-.0198	-76.1
	1000	-389	.12	-43.3	552	-50.9	.179803038577ex-08	-.0198	-76.1
	D	600	-475	.06	-49.5	600	-55.3	.137237320230ex-13	-.0253
650		-471	.06	-48.7	587	-54.1	.146933584600ex-12	-.0253	-77.5
700		-468	.06	-48.0	573	-52.8	.129320084436ex-11	-.0253	-77.5
750		-465	.06	-47.2	560	-51.6	.920195287226ex-11	-.0253	-77.5
800		-461	.06	-46.4	547	-50.4	.522255788084ex-10	-.0253	-77.6
850		-458	.06	-45.6	533	-49.1	.264664350306ex-09	-.0253	-77.6
900		-455	.06	-44.9	519	-47.9	.116794217558ex-08	-.0253	-77.6
950		-451	.06	-44.1	507	-46.7	.439488431471ex-08	-.0253	-77.7
1000		-448	.06	-43.3	493	-45.4	.154560658581ex-07	-.0253	-77.7
E		600	-490	.05	-49.5	585	-53.9	.304679010378ex-13	-.0262
	650	-487	.05	-48.7	571	-52.6	.328525102977ex-12	-.0262	-76.9
	700	-485	.05	-48.0	556	-51.3	.290987536902ex-11	-.0262	-76.9
	750	-482	.05	-47.2	543	-50.0	.199009553995ex-10	-.0262	-76.9
	800	-479	.05	-46.4	529	-48.7	.113776955643ex-09	-.0262	-77.0
	850	-477	.05	-45.6	514	-47.4	.580444506795ex-09	-.0262	-76.9
	900	-473	.05	-44.9	501	-46.2	.238101867943ex-08	-.0262	-77.0
	950	-471	.05	-44.1	487	-44.8	.938875808226ex-08	-.0262	-77.0
	1000	-469	.05	-43.3	472	-43.5	.332389353758ex-07	-.0262	-77.0

C = La U O
0,05 0,95 2,03

D = La U O
0,05 0,95 2,09

E = La U O
0,05 0,95 2,10

	T[°C]	E[mV]	dE/dT[mV/K]	#G*[kcal/mol]	E°[mV]	#G°[kcal/mol]	p[atm]	#S°[kcal/mol.K]	#H°[kcal/mol]
F	600	-497	-.11	-49.5	578	-53.3	.442060807841ex-13	-.0410	-89.1
	650	-504	-.11	-48.7	554	-51.1	.772425343023ex-12	-.0410	-89.0
	700	-509	-.11	-48.0	532	-49.1	.914344357360ex-11	-.0410	-89.0
	750	-515	-.11	-47.2	510	-47.0	.889521080582ex-10	-.0410	-89.0
	800	-519	.00	-46.4	489	-45.1	.642015517629ex-09	-.0309	-78.2
	850	-518	.05	-45.6	473	-43.6	.316041149123ex-08	-.0262	-73.1
	900	-515	.05	-44.9	459	-42.3	.125475676164ex-07	-.0262	-73.2
	950	-510	.05	-44.1	448	-41.2	.412521431371ex-07	-.0262	-73.4
	1000	-509	.05	-43.3	432	-39.8	.142913134375ex-06	-.0262	-73.3
G	600	-504	-.19	-49.5	571	-52.6	.641388973735ex-13	-.0484	-94.9
	650	-513	-.19	-48.7	545	-50.2	.121456489807ex-11	-.0484	-94.9
	700	-523	-.19	-48.0	518	-47.8	.178305103108ex-10	-.0484	-94.9
	750	-532	-.19	-47.2	493	-45.4	.192375679315ex-09	-.0484	-94.9
	800	-542	-.19	-46.4	466	-42.9	.173641278329ex-08	-.0484	-94.9
	850	-551	-.14	-45.6	440	-40.6	.123628936766ex-07	-.0438	-89.8
	900	-555	-.14	-44.9	419	-38.6	.610920942985ex-07	-.0438	-90.0
	950	-558	-.01	-44.1	400	-36.8	.255054035048ex-06	-.0318	-75.7
	1000	-560	.00	-43.3	381	-35.1	.917675356623ex-06	-.0309	-74.4
H	600	-504	-.19	-49.5	571	-52.6	.641388973735ex-13	-.0484	-94.9
	650	-513	-.19	-48.7	545	-50.2	.121456489807ex-11	-.0484	-94.9
	700	-523	-.19	-48.0	518	-47.8	.178305103108ex-10	-.0484	-94.9
	750	-532	-.19	-47.2	493	-45.4	.192375679315ex-09	-.0484	-94.9
	800	-542	-.19	-46.4	466	-42.9	.173641278329ex-08	-.0484	-94.9
	850	-551	-.19	-45.6	440	-40.6	.123628936766ex-07	-.0484	-94.9
	900	-561	-.19	-44.9	413	-38.1	.774638064617ex-07	-.0484	-94.9
	950	-570	-.19	-44.1	388	-35.7	.402187546928ex-06	-.0484	-94.9
	1000	-580	-.19	-43.3	361	-33.2	.190283700585ex-05	-.0484	-94.9

F = La U O
0,05 0,95 2,13

G = La U O
0,05 0,95 2,16

H = La U O - La U O
0,05 0,95 2,18 0,05 0,95 2,20

	T [°C]	E [mV]	dE/dT [mV/K]	#G* [kcal/mol]	E° [mV]	#G° [kcal/mol]	p [atm]	#S° [kcal/mol.K]	#H° [kcal/mol]
I	600	-554	-.11	-49.5	521	-48.0	.915564994910ex-12	-.0410	-83.8
	650	-560	-.11	-48.7	498	-45.9	.129098952011ex-10	-.0410	-83.8
	700	-566	-.11	-48.0	475	-43.8	.138689590488ex-09	-.0410	-83.7
	750	-571	-.11	-47.2	454	-41.8	.112892641157ex-08	-.0410	-83.8
	800	-577	-.11	-46.4	431	-39.7	.789237638639ex-08	-.0410	-83.7
	850	-582	-.11	-45.6	409	-37.7	.445240877585ex-07	-.0410	-83.8
	900	-588	-.11	-44.9	386	-35.6	.225481557068ex-06	-.0410	-83.7
	950	-594	-.11	-44.1	364	-33.5	.100004941600ex-05	-.0410	-83.7
	1000	-598	-.11	-43.3	343	-31.6	.366811427018ex-05	-.0410	-83.8
	J	600	-618	-.10	-49.5	457	-42.1	.275128653879ex-10	-.0401
650		-623	-.10	-48.7	435	-40.1	.306811895987ex-09	-.0401	-77.1
700		-628	-.10	-48.0	413	-38.1	.267035284954ex-08	-.0401	-77.1
750		-634	-.10	-47.2	391	-36.0	.196840154001ex-07	-.0401	-77.0
800		-644	-.10	-46.4	364	-33.5	.143204140636ex-06	-.0401	-76.6
850		-644	-.10	-45.6	347	-32.0	.577490470100ex-06	-.0401	-77.0
900		-648	-.10	-44.9	326	-30.1	.242241880015ex-05	-.0401	-77.1
950		-654	-.10	-44.1	304	-28.0	.974997638540ex-05	-.0401	-77.0
1000		-658	-.10	-43.3	283	-26.1	.327024594061ex-04	-.0401	-77.1
K		600	-270	-.17	-49.5	805	-74.2	.253363878906ex-18	-.0465
	650	-278	-.17	-48.7	780	-71.9	.895180821037ex-17	-.0465	-114.9
	700	-287	-.17	-48.0	754	-69.5	.229975902740ex-15	-.0465	-114.8
	750	-296	-.17	-47.2	729	-67.2	.430176135153ex-14	-.0465	-114.8
	800	-304	-.17	-46.4	704	-64.9	.586516505965ex-13	-.0465	-114.8
	850	-313	-.17	-45.6	678	-62.5	.660433354139ex-12	-.0465	-114.8
	900	-321	-.17	-44.9	653	-60.2	.581495048752ex-11	-.0465	-114.8
	950	-330	-.17	-44.1	628	-57.8	.445143674270ex-10	-.0465	-114.8
	1000	-338	-.17	-43.3	603	-55.6	.280014229763ex-09	-.0465	-114.8

I = La U O
0,05 0,95 2,22

J = La U O
0,05 0,95 2,25

- La U O
0,05 0,95 2,35

K = La U O
0,15 0,85 2,00

	T[°C]	E[mV]	dE/dT[mV/K]	#G*[kcal/mol]	E°[mV]	#G°[kcal/mol]	p[atm]	#S°[kcal/mol.K]	#H°[kcal/mol]
L	600	-296	-.21	-49.5	779	-71.8	.100953155484ex-17	-.0502	-115.7
	650	-307	-.21	-48.7	751	-69.2	.384843661692ex-16	-.0502	-115.6
	700	-318	-.21	-48.0	723	-66.7	.100912444096ex-14	-.0502	-115.6
	750	-329	-.21	-47.2	696	-64.1	.192277573060ex-13	-.0502	-115.5
	800	-340	-.21	-46.4	668	-61.6	.278369938311ex-12	-.0502	-115.5
	850	-350	-.21	-45.6	641	-59.1	.304795613769ex-11	-.0502	-115.5
	900	-361	-.21	-44.9	613	-56.5	.283120613035ex-10	-.0502	-115.5
	950	-372	-.21	-44.1	586	-54.0	.219173316038ex-09	-.0502	-115.4
1000	-383	-.21	-43.3	558	-51.4	.144471862262ex-08	-.0502	-115.4	
M	600	-328	-.27	-49.5	747	-68.8	.553405179974ex-17	-.0557	-117.5
	650	-342	-.27	-48.7	716	-66.0	.223717889990ex-15	-.0557	-117.5
	700	-356	-.27	-48.0	685	-63.2	.618349635899ex-14	-.0557	-117.5
	750	-370	-.27	-47.2	655	-60.3	.123553527361ex-12	-.0557	-117.4
	800	-384	-.27	-46.4	624	-57.5	.186750885995ex-11	-.0557	-117.4
	850	-398	-.27	-45.6	593	-54.7	.221639550801ex-10	-.0557	-117.3
	900	-412	-.27	-44.9	562	-51.8	.213029114732ex-09	-.0557	-117.3
	950	-426	-.27	-44.1	532	-49.0	.170165522439ex-08	-.0557	-117.2
1000	-439	-.27	-43.3	502	-46.2	.111321314463ex-07	-.0557	-117.3	
N	600	-370	-.28	-49.5	705	-65.0	.516273792730ex-16	-.0567	-114.5
	650	-384	-.28	-48.7	674	-62.1	.184927017914ex-14	-.0567	-114.5
	700	-399	-.28	-48.0	642	-59.2	.480965806949ex-13	-.0567	-114.4
	750	-413	-.28	-47.2	612	-56.4	.869346109884ex-12	-.0567	-114.4
	800	-427	-.28	-46.4	581	-53.5	.119981898115ex-10	-.0567	-114.4
	850	-442	-.28	-45.6	549	-50.6	.136610033325ex-09	-.0567	-114.3
	900	-456	-.28	-44.9	518	-47.8	.121508589160ex-08	-.0567	-114.3
	950	-470	-.28	-44.1	488	-44.9	.903909839239ex-08	-.0567	-114.3
1000	-484	-.28	-43.3	457	-42.1	.574356439803ex-07	-.0567	-114.3	

L = La U O
0,20 0,80 2,00

M = La U O
0,30 0,70 2,00

N = La U O
0,40 0,60 2,00

	T [°C]	E [mV]	dE/dT [mV/K]	#G* [kcal/mol]	E° [mV]	#G° [kcal/mol]	p [atm]	#S° [kcal/mol.K]	#H° [kcal/mol]
O	600	-399	-.32	-49.5	676	-62.3	.241284453422ex-15	-.0603	-115.0
	650	-416	-.32	-48.7	642	-59.2	.924475357408ex-14	-.0603	-114.9
	700	-432	-.32	-48.0	609	-56.2	.232173622963ex-12	-.0603	-114.9
	750	-448	-.32	-47.2	577	-53.1	.425486791979ex-11	-.0603	-114.9
	800	-464	-.32	-46.4	544	-50.1	.594627654385ex-10	-.0603	-114.9
	850	-480	-.32	-45.6	511	-47.1	.657072232819ex-09	-.0603	-114.9
	900	-496	-.32	-44.9	478	-44.1	.591605832620ex-08	-.0603	-114.9
	950	-513	-.32	-44.1	445	-41.0	.462269905560ex-07	-.0603	-114.8
	1000	-528	-.32	-43.3	413	-38.0	.285725524044ex-06	-.0603	-114.9
	P	600	-418	-.35	-49.5	657	-60.5	.662620796821ex-15	-.0631
650		-436	-.35	-48.7	622	-57.3	.252757875999ex-13	-.0631	-115.6
700		-454	-.35	-48.0	587	-54.1	.663150338738ex-12	-.0631	-115.6
750		-472	-.35	-47.2	553	-50.9	.126420841962ex-10	-.0631	-115.5
800		-489	-.35	-46.4	519	-47.8	.175358617569ex-09	-.0631	-115.6
850		-506	-.35	-45.6	485	-44.7	.192457125578ex-08	-.0631	-115.6
900		-524	-.35	-44.9	450	-41.5	.179155553558ex-07	-.0631	-115.6
950		-542	-.35	-44.1	416	-38.3	.138964425950ex-06	-.0631	-115.5
1000		-559	-.35	-43.3	382	-35.2	.884816969735ex-06	-.0631	-115.6
Q		600	-572	-.19	-49.5	503	-46.3	.238414984912ex-11	-.0484
	650	-581	-.19	-48.7	477	-44.0	.371169722924ex-10	-.0484	-88.7
	700	-590	-.19	-48.0	451	-41.6	.435792013141ex-09	-.0484	-88.7
	750	-600	-.19	-47.2	425	-39.1	.420848567134ex-08	-.0484	-88.7
	800	-609	-.19	-46.4	399	-36.8	.315065435643ex-07	-.0484	-88.7
	850	-619	-.19	-45.6	372	-34.3	.205482454364ex-06	-.0484	-88.7
	900	-628	-.19	-44.9	346	-31.9	.109783353791ex-05	-.0484	-88.7
	950	-638	-.19	-44.1	320	-29.4	.531220716097ex-05	-.0484	-88.7
	1000	-648	-.19	-43.3	293	-27.0	.227103671545ex-04	-.0484	-88.6

O = La U O
0,45 0,55 2,00

P = La U O
0,47 0,53 2,00

Q = La U O
0,50 0,50 2,00

151

	T[°C]	E[mV]	dE/dT[mV/K]	#G*[kcal/mol]	E°[mV]	#G°[kcal/mol]	p[atm]	#S°[kcal/mol.K]	#H°[kcal/mol]
R	600	-655	-.41	-49.5	420	-38.7	.196750531431ex-09	-.0686	-98.7
	650	-676	-.41	-48.7	382	-35.2	.440978070811ex-08	-.0686	-98.6
	700	-696	-.41	-48.0	345	-31.8	.684545447401ex-07	-.0686	-98.7
	750	-717	-.41	-47.2	308	-28.3	.850495959310ex-06	-.0686	-98.6
	800	-737	-.41	-46.4	271	-25.0	.800152290649ex-05	-.0686	-98.7
	850	-758	-.41	-45.6	233	-21.5	.642593567918ex-04	-.0686	-98.6
	900	-778	-.41	-44.9	196	-18.1	.415319193313ex-03	-.0686	-98.7
	950	-798	-.41	-44.1	160	-14.7	.230441456568ex-02	-.0686	-98.7
	1000	-819	-.41	-43.3	122	-11.2	.115908743484ex-01	-.0686	-98.7
	S	600	-335	-.21	-49.5	740	-68.2	.802939265883ex-17	-.0502
650		-346	-.21	-48.7	712	-65.6	.273566293442ex-15	-.0502	-112.0
700		-357	-.21	-48.0	684	-63.1	.648563122768ex-14	-.0502	-112.0
750		-367	-.21	-47.2	658	-60.6	.107829744013ex-12	-.0502	-112.0
800		-378	-.21	-46.4	630	-58.1	.144058533203ex-11	-.0502	-112.0
850		-388	-.21	-45.6	603	-55.6	.146601775603ex-10	-.0502	-112.0
900		-400	-.21	-44.9	574	-52.9	.132498609913ex-09	-.0502	-111.9
950		-410	-.21	-44.1	548	-50.5	.927135073073ex-09	-.0502	-111.9
1000		-421	-.21	-43.3	520	-47.9	.577480146729ex-08	-.0502	-111.9
T		600	-397	.21	-49.5	678	-62.5	.216943495029ex-15	-.0115
	650	-386	.21	-48.7	672	-61.9	.204494344805ex-14	-.0115	-72.6
	700	-375	.21	-48.0	666	-61.4	.153066024164ex-13	-.0115	-72.6
	750	-365	.21	-47.2	660	-60.8	.984753480839ex-13	-.0115	-72.6
	800	-353	.21	-46.4	655	-60.4	.488491463134ex-12	-.0115	-72.7
	850	-342	.21	-45.6	649	-59.8	.218978909257ex-11	-.0115	-72.8
	900	-332	.21	-44.9	642	-59.2	.898644716172ex-11	-.0115	-72.7
	950	-320	.21	-44.1	638	-58.8	.304557890497ex-10	-.0115	-72.9
	1000	-310	.21	-43.3	631	-58.1	.100874773935ex-09	-.0115	-72.8

R = La U O
0,50 0,50 2,06

S = La U O
0,50 0,50 1,94

T = UO
2,00

4.2.3.1. Statistische Berechnung der Entropie

Zur statistischen Berechnung thermodynamischer Größen in nichtstöchiometrischen oxidischen Festkörpern werden in der Literatur hauptsächlich zwei Näherungsverfahren diskutiert.

Der eine Weg führt über die Aufstellung der allgemeinen Verteilungsfunktion für eine kanonische Gesamtheit von Fehlstellen (47, 53, 54). Die andere Betrachtungsweise geht von der Berechnung der Konfigurationsentropie der am Kristallaufbau beteiligten Spezies aus (55, 56). Das zweite Verfahren erfordert keine detaillierte Kenntnis der Elektronenstruktur des betrachteten Festkörpers. Es wird im folgenden zur Abschätzung der Schwingungsentropie und Schwingungsfrequenz von Sauerstoff in der Fluoritphase nichtstöchiometrischer ternärer Metall-Uran-Sauerstoff-Systeme angewandt.

Die Auflösung von Sauerstoff im nichtstöchiometrischen $\text{Me}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2+x}$ wird durch folgende Einbaugleichungen beschrieben:

$$\text{O}_2 = 2\text{O}'' + 4|\text{e}|' \quad (25)$$

$$4|\text{U}|^{4\cdot} + 4|\text{e}|' = 4|\text{U}|^{5\cdot} \quad (26)$$

Ferner wird vorausgesetzt:

- a) die Sauerstoffionen sind statistisch auf die energetisch gleichwertigen Zwischengitterplätze verteilt;
- b) alle Kationenplätze sind energetisch gleichwertig und für alle Kationen im gleichen Maße verfügbar;
- c) Kationen und Anionen beeinflussen sich gegenseitig nicht im Sinne einer Clusterbildung.

Die Änderung der Gesamtentropie des oxidischen Festkörpers beim Einbau von Sauerstoff setzt sich hauptsächlich zusammen aus der Änderung der Konfigurations- und Schwingungsentropie des Kristalls und der Änderung der Entropie der Gasphase:

$$\Delta s = \Delta s_{\text{Konf.}} + \Delta s_{\text{Vibr.}} + \Delta s_{\text{Gasph.}} \quad (27)$$

Die geringen Entropieterme aufgrund des Kernspins und der Mischung verschiedener Isotope werden vernachlässigt.

Aus der Boltzmann-Gleichung ergibt sich für die Konfigurationsentropieänderung:

$$\Delta s_{\text{Konf.}} = k \ln W_{O''} + k \ln W_K \quad (28)$$

Die Zahl der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze ist gegeben durch

$$W_{O''} = \frac{N!}{(N - N_{O''})! N_{O''}!} \quad (29)$$

N ist die Gesamtzahl der Zwischengitterplätze.

Analog berechnet sich die Zahl der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Kationen im Kationengitter:

$$W_K = \frac{N_K!}{\frac{N}{U|U|5}! \frac{N}{U|U|4}! \frac{N}{Me|Me|z}!} \quad (30)$$

N_K ist die Gesamtzahl der Kationengitterpositionen.

Setzt man die Beziehungen (29) und (30) in Gleichung (28) ein, so erhält man

$$\Delta s_{\text{Konf.}} = k \left[\ln N! - \ln (N - N_{O''})! - \ln N_{O''}! + \ln N_K! - \ln \frac{N}{U|U|5}! - \ln \frac{N}{U|U|4}! - \ln \frac{N}{Me|Me|z}! \right] \quad (31)$$

Mit der Stirling-Näherung in der Form $\ln N! = N \ln N - N$ folgt:

$$\begin{aligned}
 \Delta s_{\text{Konf.}} = & k[N \ln N - (N - N_{O''}) \ln (N - N_{O''}) - N_{O''} \ln N_{O''}] \\
 & + N_K \ln N_K - N_K - N_{U|U|5.} \ln N_{U|U|5.} + N_{U|U|5.} \\
 & - N_{U|U|4.} \ln N_{U|U|4.} + N_{U|U|4.} - N_{\text{Me|Me|Z.}} \ln N_{\text{Me|Me|Z.}} \\
 & + N_{\text{Me|Me|Z.}} \quad (32)
 \end{aligned}$$

Für die auf ein Molekül bezogene Lösungsentropie des Sauerstoffs im Kristall

$$\Delta S_i = \frac{\partial \Delta s(N_{O''}, N_{|\text{el}^\circ})}{\partial N_{O_2}} \quad \text{gilt} \quad (33)$$

$$\Delta S_i = \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{O''}} \left(\frac{\partial N_{O''}}{\partial N_{O_2}} \right)_{\text{Re}} + \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{|\text{el}^\circ}} \left(\frac{\partial N_{|\text{el}^\circ}}{\partial N_{O_2}} \right)_{\text{Re}}, \quad (34)$$

wobei die Nebenbedingung Re die bei der Differentiation weiterhin gültige Reaktionsbedingung

$$dN_{O_2} : dN_{O''} : dN_{|\text{el}^\circ} = 1 : (-2) : 4 \quad (35)$$

bedeutet.

Aus der Einbaugleichung (26) ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta s}{\partial N_{|\text{el}^\circ}} = \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{U|U|5.}} - \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{U|U|4.}} \quad (36)$$

Da nach Gleichung (35)

$$\left(\frac{\partial N_{O''}}{\partial N_{O_2}} \right)_{\text{Re}} = -2 \quad \text{sowie} \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial N_{\text{MeI}}}{\partial N_{\text{O}_2}} \right)_{\text{Re}} = +4 \quad \text{ist, folgt} \quad (38)$$

$$\Delta S_i = - 2 \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{O}''}} - 4 \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{U|U|}^{4.}}} + 4 \frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{U|U|}^{5.}}} \quad (39)$$

Im folgenden wird bei der Differentiation der Gesamtentropie nur der Anteil der Konfigurationsentropie (32) berücksichtigt. In diesem Fall läßt die Differenz zwischen der experimentell bestimmten Lösungsentropie von Sauerstoff im oxidischen Festkörper und der berechneten Lösungsentropie näherungsweise den Beitrag des auf Zwischengitterplätzen eingelagerten Sauerstoffs zur Schwingungsentropie abschätzen.

Gemäß Gleichung (32) erhält man bei Zugrundelegung obiger Einschränkung für die Differentiation nach der Anzahl der Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen

$$\frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{O}''}} = - k \ln \frac{N_{\text{O}''}}{N - N_{\text{O}''}} \quad (40)$$

Unter Verwendung der Beziehung $N_{\text{K}} = N_{\text{U|U|}^{5.}} + N_{\text{U|U|}^{4.}} + N_{\text{Me|MeI}^{2.}}$

folgt aus Gleichung (32) durch Differentiation nach der Anzahl der Uran(IV)- bzw. Uran(V)-Ionen auf Kationengitterplätzen

$$\frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{U|U|}^{4.}}} = - k \ln \frac{N_{\text{U|U|}^{4.}}}{N_{\text{U|U|}^{5.}}} \quad (41)$$

und

$$\frac{\partial \Delta s}{\partial N_{\text{U|U|}^{5.}}} = k \ln \frac{N_{\text{U|U|}^{4.}}}{N_{\text{U|U|}^{5.}}} \quad (42)$$

Einsetzen der Gleichungen (40), (41), (42) in die Beziehung (39) führt zu

$$\Delta S_i = 2k \ln \frac{N_{O''}}{N - N_{O''}} + 8k \ln \frac{N}{|U|U|^4} \cdot \frac{1}{|U|U|^5}, \quad (43)$$

oder für die Fluoritphase:

$$\Delta S_i = 2k \left(\ln \frac{x}{1-x} + 4 \ln \frac{2x}{y-2x} \right), \quad \text{wobei} \quad (44)$$

die Werte von x und y den Koeffizienten in der Summenformel $La_{1-y}U_yO_{2+x}$ entsprechen.

Multiplikation mit der Loschmidt-Konstanten N_L ergibt schließlich die molare Lösungsentropie

$$\Delta_L S(\text{ber.}) = 2R \left(\ln \frac{x}{1-x} + 4 \ln \frac{2x}{y-2x} \right). \quad (45)$$

In der experimentell bestimmten molaren Lösungsentropie $\Delta_L S(\text{exp.})$ sind zusätzlich die bei obiger Berechnung vernachlässigten Terme der molaren Schwingungsentropie und der molaren Entropie der Gasphase enthalten:

$$\Delta_L S(\text{exp.}) = \Delta_L S(\text{ber.}) + \Delta S_{\text{Vibr.}} + \Delta S_{\text{Gasph.}} \quad (46)$$

Aus Gleichung (46) läßt sich näherungsweise der Beitrag der auf Zwischengitterplätzen eingebauten Sauerstoffionen zur molaren Schwingungsentropie des oxidischen nichtstöchiometrischen Festkörpers bestimmen, wenn man den Wert der molaren Entropie des gasförmigen Sauerstoffs kennt. Diese molare Entropie ist in Tabellenwerken verzeichnet und hat nach (58) bei 1250 K einen Wert von -60 Cl/mol.

In Tabelle 3 sind für einige nichtstöchiometrische ternäre Metall-Uran-Sauerstoff-Verbindungen die experimentell bestimmte molare Lösungsentropie und die berechnete molare Schwingungsentropie des Sauerstoffs zusammengestellt.

Tabelle 3: Molare Lösungs- und Schwingungsentropie des Sauerstoffs in einigen ternären Metall-Uran-Sauerstoff-Verbindungen

Zusammensetzung	Ref.	$\Delta_L S^0$ (exp.) Cl/mol	$\Delta S_{(vibr.)}$ Cl/mol
UO _{2,164}	(47)	-27	50
La _{0,05} U _{0,95} O _{2,16}		-31	46
Zr _{0,10} U _{0,90} O _{2,165}	(54)	-41	34
Zr _{0,20} U _{0,80} O _{2,165}	(54)	-48	24
Zr _{0,30} U _{0,70} O _{2,16}	(54)	-57	12
Zr _{0,30} U _{0,70} O _{2,085}	(54)	-45	42
La _{0,50} U _{0,50} O _{2,06}		-68	21
Th _{0,10} U _{0,90} O _{2,157}	(52)	-29	47
Th _{0,29} U _{0,71} O _{2,154}	(52)	-35	35
Th _{0,48} U _{0,52} O _{2,152}	(52)	-35	26

Wenn man die Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung für die Schwingungsentropie eines Festkörpers voraussetzt, kann man aus den berechneten molaren Schwingungsentropiewerten die Frequenz der auf Zwischengitterplätzen sitzenden Sauerstoffionen abschätzen. Nach dem Einsteinschen Modell berechnet sich die molare Schwingungsentropie von Sauerstoff zu (59)

$$\Delta S = 6 N_L k \left[\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \ln (1 - e^{-h\nu/kT}) \right]. \quad (47)$$

In Abbildung 30 wurde für 1273,15 K in Anwendung der Einsteinschen Beziehung die molare Schwingungsentropie gegen die Frequenz aufgetragen.

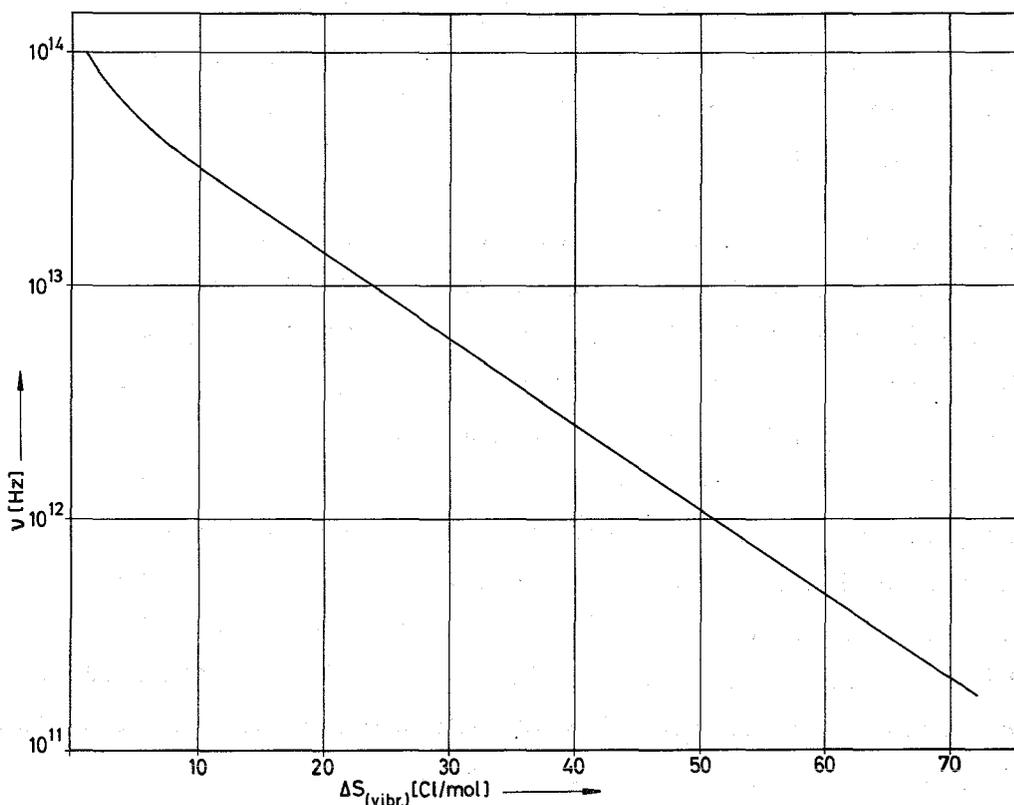


Abbildung 30: Graphische Darstellung der Einsteinschen Beziehung für $T = 1273,15 \text{ K}$

Der Vergleich mit Tabelle 3 zeigt, daß den berechneten Schwingungsentropien Frequenzen im Bereich von 10^{12} - 10^{13} Hz zugeordnet sind. Diese Größenordnung entspricht dem Bereich der Kristallschwingungen.

4.2.4.1. Fehlerbetrachtung

Bei der Interpretation der Meßergebnisse muß man sich über mögliche Fehlerquellen im klaren sein. Als Ursachen solcher Fehler kommen im wesentlichen in Frage:

- a) Ungenauigkeit der elektrochemischen Messung;
- b) Verdampfung von Sauerstoff aus der Meßzelle;
- c) Polarisierung an den Elektroden;
- d) Einfluß des Restsauerstoffpartialdrucks des Spülgases.

- zu a) Die elektrochemische Messung zeigte bei ein und derselben Probe maximal ± 5 mV Abweichung. Dies entspricht einer Streuung des ΔG -Wertes um ca. 0,5 kcal/mol.
- zu b) Zur Messung wurde die speziell im Hinblick auf Verdampfung von Sauerstoff entwickelte Tiegeltechnik benutzt. Der Effekt der Verdampfung von Sauerstoff tritt besonders beim erstmaligen Aufheizen der Probe auf, solange das AR-Glas noch keine flüssige Dichtung bildet. Es wurde daher möglichst rasch aufgeheizt. Durch Verwendung kleiner ZrO_2 -Tiegel ließ sich auch die Verdampfung von Sauerstoff durch Tiegelporen klein halten. Rißbildungen im Tiegel, die ziemlich unsystematisch auftraten, konnten im Einphasengebiet durch stetiges Abfallen der EMK erkannt werden.
- zu c) Mit Polarisierungseffekten ist bei dieser Art von elektrochemischen Messungen stets zu rechnen. Es wurden in zwei verschiedenen Meßketten jeweils mehrere Versuche mit einem Oxid gegebener Zusammensetzung durchgeführt. Der Mittelwert wurde dann zur Berechnung der thermodynamischen Größen verwendet.
- zu d) C. Wagner zeigte, daß der Einfluß des Restsauerstoffpartialdruckes des Spülgases beim Fehlen einer Dreiphasengrenze Sauerstoff/Elektrolyt/metallische Zuleitung vernachlässigbar ist.

5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, unter Verwendung coulometrischer Titrations bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 1100°C die genauen Phasengrenzen in binären und ternären Oxidsystemen zu bestimmen. Dieses elektrochemische Untersuchungsverfahren beruht auf der Grundlage von EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit dotiertem Zirkondioxid als Festelektrolyt für Sauerstoffionen. Der Verlauf der EMK als Funktion des Sauerstoff:Metall-Verhältnisses läßt Ein- und Zweiphasengebiete der einzelnen Systeme erkennen. Weiterhin lassen sich über entsprechende Eichkurven in den einzelnen Oxidsystemen analytische Bestimmungen des Sauerstoff:Metall-Verhältnisses durchführen.

5.2. Diese elektrochemische Meßmethode wurde in dem oben genannten Temperaturbereich zur Bestimmung von Phasengrenzen sowie thermodynamischer Größen auf die Systeme Uran-Sauerstoff im Bereich $UO_{2,00}$ bis $UO_{2,67}$ und Uran-Lanthan-Sauerstoff in den ausgesuchten Bereichen $La:(La+U) = 0,05$ und $O:(La+U) = 2,00$ angewandt.

Ergänzend wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, wobei in der Bestimmung der Phasengrenzen die beiden unterschiedlichen Methoden zu gleichen Ergebnissen führten. Folgende experimentelle Befunde wurden ermittelt:

5.2.1. Die Fluoritphase $La_{0,05}U_{0,95}O_{2+x}$ reicht unter 1000°C nicht bis zur Zusammensetzung $La_{0,05}U_{0,95}O_{2,25}$. Vielmehr baut U_4O_9 geringe Mengen $LaO_{1,5}$ in sein Gitter ein unter Bildung von $(La_{0,05}U_{0,95})_4O_9$; diese Phase hat eine geringe Sauerstoff:Metall-Phasenbreite, die mit steigender Temperatur zwischen 600 und 1000°C

geringfügig zunimmt. Ein Einbau dreiwertiger Metallionen in U_4O_9 wird in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

- 5.2.2. $(La_{0,05}U_{0,50})O_{2,00}$ kristallisiert erst oberhalb $(1130 \pm 20)^\circ C$ einphasig mit Fluoritstruktur; unterhalb dieser Temperatur existiert ein Gemisch aus gesättigter Fluoritphase und rhomboedrischer Phase. Die Phasenumwandlung ist reversibel bei $(1130 \pm 20)^\circ C$.

Bezüglich des Sauerstoffgehalts hat dieses Zweiphasengebiet im untersuchten Temperaturbereich eine geringe, von $La_{0,50}U_{0,50}O_{1,98}$ bis $La_{0,50}U_{0,50}O_{2,03}$ reichende Phasenbreite. Bei höheren Gehalten an Uran liegt $La_{1-y}U_yO_{2,00}$ ($0,5 < y \leq 1$) auch unterhalb $(1130 \pm 20)^\circ C$ einphasig mit Fluoritstruktur vor.

- 5.2.3. Für die zuvor genannten Zusammensetzungen $La:(La+U) = 0,05$ und $O:(La+U) = 2,00$ wurden die molaren freien Standard-Lösungsenthalpien $\Delta_L G^\circ$, die molaren Standard-Lösungsenthalpien $\Delta_L H^\circ$, die molaren Standard-Lösungsentropien $\Delta_L S^\circ$ sowie die Sauerstoffpartialdrücke ermittelt (vergl. Tabelle 2 auf Seite 46). Die erhaltenen Werte wurden im Zusammenhang mit den Phasenbeziehungen eingehend diskutiert und mit den thermodynamischen Größen des binären Systems Uran-Sauerstoff verglichen.

- 5.3. Unter Heranziehung der experimentell bestimmten molaren Lösungsentropie von Sauerstoff wurde für die Fluoritphase nichtstöchiometrischer Metall-Uran-Sauerstoff-Systeme eine statistische Methode zur Abschätzung der Schwingungsentropie von Sauerstoff im Kristallgitter angegeben. In Anwendung der Einsteinschen Beziehung für die Schwingungsentropie konnte die Schwingungsfrequenz der auf Zwischengitterplätzen sitzenden Sauerstoffionen abgeschätzt werden.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W. Fischer, H. Kleinschmager, Chemie-Ing.-Techn. 22, 1227
F.I. Rohr, R. Steiner, (1971)
H.H. Eysel
- 2) H. Wagner, H. Sundermann Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-819
(1968)
- 3) Nachrichten aus Chemie und Technik 16, Nr. 15 (1968) 260
- 4) W. Vielstich Brennstoffelemente,
Verlag Chemie, Weinheim
(1965)
- 5) H. Rickert Z.Phys.Chem.N.F. 23, 355
(1960)
- 6) H. Rickert Z. Elektrochem. 65, 463 (1961)
- 7) St. Mrowec, H. Rickert Z. Elektrochem. 66, 14 (1962)
- 8) H. Rickert, C.D. O'Briain Z.Phys.Chem.N.F. 31, 71 (1962)

- 9) C. Wagner Advances in Electrochemistry
and Electrochemical Energies,
V. 4 (Interscience, New York
1965)
- 10) H. Peters, H.H. Möbius Z.Phys.Chem. 209, 298 (1958)
- 11) R.A. Rapp, F. Maak Acta Met. 10, 63 (1962)
- 12) L.D. Yushina, S.F. Pal'guev, Zh.Fiz.Khim. 35, 342 (1961)
S.V. Karpachev
- 13) R.J. Rachfold, H. Rickert Z. Elektrochem. 66, 497 (1962)
- 14) N. Birks, H. Rickert Z. Elektrochem. 67, 97 (1963)
- 15) J. Weissbart J.Chem.Educ. 38, 267 (1961)

- 16) U. Lott, H. Rickert,
C. Keller J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 3427
(1969)
- 17) C. Keller Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-225,
76 (1964)
- 18) C. Keller, H. Engerer Diss. H. Engerer, TH
Karlsruhe (1967)
- 19) C. Keller, L. Leitner Diss. L. Leitner, TH
Karlsruhe (1967)
- 20) C. Keller, R. Paul Diss. R. Paul Universität
Karlsruhe (1970)
- 21) H.G. Diehl, C. Keller J.Solid State Chem. 3, 621
(1971)
- 22) C. Keller in "Comprehensive Inorganic
Chemistry" (A.F. Trotman-
Dickenson (ed.)), Pergamon
Press, London (1972)
-
- 23) C. Wagner Z.Phys.Chem. (B) 21, 42 (1933)
- 24) Proc. 17th Conference IUPAC, 82, Stockholm (1953)
- 25) P. van Rysselberghe Electrochim. Acta 9, 1343
(1964)
- 26) P. van Rysselberghe, R. Defay, (CITCE Commission on
N. Ibl, E. Lange, E. Levart, Electrochemical Nomenclature
G. Milasso, G. Valensi and Definitions):
Electrochim. Acta 12, 748
(1967)
- 27) F. v. Sturm Elektrochemische Stromer-
zeugung, Verlag Chemie,
Weinheim (1969)
- 28) W. Schottky Wiss.Veröff. Siemens-Werken
14, 1 (1935)

- 29) J. Weininger, P. Zemaný J.Chem.Phys. 22, 1469 (1954)
- 30) E. Baur, H. Preis Z. Elektrochem. 43, 727 (1937)
- 31) H. Schmalzried Z. Elektrochem. 66, 572 (1962)
- 32) B.C.H. Steele, C.B. Alcock Trans.Met.Soc. AIME 233, 1359 (1965)
- 33) C. Wagner Naturwissenschaften 31, 265 (1943)
- 34) W.D. Kingery, J. Pappis, M.E. Doty, D.C. Hill J.Amer.Chem.Soc. 42, 392 (1959)
- 35) C. Wagner, W. Schottky Z.Phys.Chem. (B) 11, 163 (1930)
- 36) H.H. Möbius Z.Chem. 2, 100 (1962)
- 37) M.F. Lasker, R.A. Rapp Z.Phys.Chem.N.F. 49, 198 (1966)
- 38) Elliott, Gleiser Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I, Addison-Wiley Publishing Co., Inc., Reading/Mass., USA; London
-
- 39) M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode", Springer Verlag, Berlin (1940)
- 40) J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
- 41) K. Kiukkola, C. Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 308 (1957)
- 42) K. Kiukkola, C. Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 379 (1957)
- 43) F. Gronvold J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1957)

- 44) H. Hoekstra, St. Siegel,
F.X. Gallagher J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3237
(1970)
- 45) W. Biltz, H. Müller Z.anorg.allg.Chem. 163, 257
(1927)
- 46) L.E.J. Roberts, A.J. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 221
(1961)
- 47) S. Aronson, J. Belle J.Chem.Phys. 29, 151 (1958)
- 48) K. Kiukkola Acta Chem.Scand. 16, 327 (1962)
- 49) T.L. Markin, R.J. Bones U.K.A.E.A. Report AERE-R 4042
(1962)
- 50) W. Rüdorff, H. Erfurth,
S. Kemmler-Sack Z.Anorg.Allg.Chem. 354, 273
(1967)
- 51) A. Breckner, C. Keller Diplomarbeit A. Breckner,
Universität Tübingen (1970)
- 52) D.C. Hill, I.H. Handwerk,
R.I. Beals Report ANL-6711 (1963)
-
- 53) L.M. Atlas J.Phys.Chem.Solids 29, 1349
(1967)
- 54) J.S. Anderson Proc.Roy.Soc. A. 185, 69 (1945)
- 55) S. Aronson, J.C. Clayton J.Chem.Phys. 32, 749 (1960)
- 56) D.G. Thomas J.Phys.Chem.Solids 3, 229 (1957)
- 57) S. Aronson, J.C. Clayton J.Chem.Phys. 35, 1055 (1961)
- 58) Ulich-Jost Kurzes Lehrbuch der physi-
kalischen Chemie, 16. Auflage,
Dr. Dietrich Steinkopff
Verlag, Darmstadt (1966)
- 59) W.J. Moore Physical Chemistry, Fourth
Edition, Longmans Green and
Co. Ltd., London (1964)

7. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

a_0	Gitterkonstante
e'	Überschußelektron
$ e ^\circ$	Defektelektron
E	Elektromotorische Kraft (EMK)
E°	Standard-EMK
F	Faraday-Konstante
$\Delta G, \Delta_R G$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_B G$	molare freie Bildungsenthalpie
$\Delta_B G^\circ$	molare freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_L G$	molare freie Lösungsenthalpie
$\Delta_L G^\circ$	molare freie Standardlösungsenthalpie
$\Delta_R G^\circ$	molare freie Standardreaktionsenthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
$\Delta H, \Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_L H$	molare Lösungsenthalpie
$\Delta_L H^\circ$	molare Standardlösungsenthalpie
I	Strom
i	Laufzahl der Komponenten
j	Laufzahl der Phasen
k	Boltzmann-Konstante
<hr/>	
$ K ^\circ$	Kation auf Gitterplatz
m	Masse
M	molare Masse
$Me Me ^{z\circ}$	Metallkation der Ladung z auf Gitterplatz
N	Gesamtzahl der Zwischengitterplätze
N_K	Gesamtzahl der Kationengitterplätze
N_L	Loschmidt-Konstante
O''	Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz
p	Druck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
$p_{O_2}^{\circ}$	Sauerstoffbezugspartialdruck
ΔQ^2	Strommenge
R	Universelle Gaskonstante
s	Entropie
S	molare Entropie
$\Delta S_{(vibr.)}$	molare Schwingungsentropie

$\Delta S, \Delta_R S$	molare Reaktionsentropie
$\Delta_L S$	molare Lösungsentropie
$\Delta_L S^\circ$	molare Standardlösungsentropie
t	Zeit
t_{ion}	Ionenüberföhrungszahl
T	absolute Temperatur
$U U ^{4\cdot}$	Uran(IV)-Kation auf Gitterplatz
$U U ^{5\cdot}$	Uran(V)-Kation auf Gitterplatz
$W_{O''}$	Zahl der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze
W_K	Zahl der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Kationen im Kationengitter
x	chemische Zusammensetzung bezüglich des Sauerstoffgehalts
y	chemische Zusammensetzung hinsichtlich des Metallgehalts
$x_1, x_2 \dots$	chemische Phasengrenzzusammensetzung
z	Ladungszahl (Elektrodenreaktionswertigkeit)
α, β	stöchiometrische Zusammensetzungen
δx	Zuwachs der chemischen Zusammensetzung x
η	elektrochemisches Potential
μ	chemisches Potential
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
ν	Frequenz
σ_{el}	elektronische Teilleitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Teilleitfähigkeit
φ	(Galvani-)Potential