

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

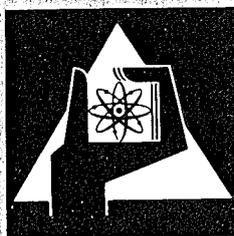
Februar 1974

KFK 1910

Institut für Radiochemie

Das System Uranoxid-Europiumoxid-Sauerstoff

R. Tanamas



**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

Dezember 1973

KFK 1910 +)

Institut für Radiochemie

DAS SYSTEM URANOXID-EUROPIUMOXID-SAUERSTOFF

von

Rykijanto Tanamas

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+.) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

ZUSAMMENFASSUNG

Im Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ -Sauerstoff, das unter Benutzung röntgenographischer und elektrochemischer Untersuchungsverfahren aufgestellt wurde, konnten bei 1250°C neben den binären Komponenten eine Fluoritphase $(\text{Eu},\text{U})\text{O}_{2+x}$, eine kubische $\text{C-(Eu,U)O}_{1,5+x}$ -Phase und eine rhomboedrische Phase beobachtet werden. Der Bereich der rhomboedrischen Phase erstreckt sich linear von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ bis zu $\text{UO}_2 \cdot 2\text{EuO}_{1,5}$ als Grenzzusammensetzungen.

EMK-Messungen mit einer galvanischen Festkörperkette haben eindeutig ergeben, daß im Bereich $800 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1050$ das kubische $\text{C-EuO}_{1,5}$ die thermodynamisch stabile Modifikation des Europiumoxids ist. $\text{C-EuO}_{1,5}$ geht bei $1050 \pm 20^\circ\text{C}$ in das monokline $\text{B-EuO}_{1,5}$ über. Durch Einbau von UO_{2+x} ($x < 0,3$) läßt sich $\text{C-EuO}_{1,5}$ bis mindestens 1250°C stabilisieren. $\text{B-EuO}_{1,5}$ nimmt kein UO_{2+x} in fester Lösung auf, was durch stark unterschiedliche Werte der molaren freien Lösungsenthalpie für Sauerstoff $\Delta G(\text{O}_2)$ in $\text{B-EuO}_{1,5}$ und $\text{C-EuO}_{1,5}$ zu erklären ist.

ABSTRACT

The phase diagram of the $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ -oxygen system at 1250°C has been established by means of X-ray diffraction and electrochemical methods. Besides the oxides of the corresponding binary metal-oxygen systems only three distinct ternary phases have been observed: a cubic fluorite phase $(\text{Eu},\text{U})\text{O}_{2+x}$, a cubic $\text{C-(Eu,U)O}_{1,5+x}$ -phase and a rhombohedral phase ranging from $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ to $\text{UO}_2 \cdot 2\text{EuO}_{1,5}$ as the limiting compositions. EMF measurements with a high temperature galvanic cell have proven, that in the temperature region $800 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1050$ the cubic $\text{C-EuO}_{1,5}$ is the stable modification of europium sesquioxide from the thermodynamic point of view. It transforms to $\text{B-EuO}_{1,5}$ at $1050 \pm 20^\circ\text{C}$. By the incorporation of UO_{2+x} ($x < 0.3$) $\text{C-EuO}_{1,5}$ can also be stabilized at higher temperatures to at least 1250°C . No solubility of UO_{2+x} in $\text{B-EuO}_{1,5}$ exists which is understandable by the very different molar free energies for the solubility of oxygen $\Delta G(\text{O}_2)$ in the different $\text{EuO}_{1,5}$ modifications.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMISCHEN MERMETHODE	3
3. GRUNDLAGEN DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNGSMETHODE	5
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	8
4.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$	8
4.1.1. Die Fluoritphase $(\text{U, Eu})\text{O}_{2+x}$	8
4.1.2. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	14
4.1.3. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$	16
4.1.4. Die $\text{EuO}_{1,5}$ -Phase	23
4.1.5. Versuche zur Untersuchung der Modifikations-Verhältnisse von $\text{EuO}_{1,5}$ mittels galvanischer Festkörperketten	26
4.1.6. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$	30
4.1.7. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$	32
4.2. Das Phasendiagramm des binären Systems für $\text{UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ für $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$	35
4.3. Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$	37
4.3.1. Die Bereiche mit O_2 als Komponente	44
4.3.2. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	46
4.3.3. Die Grenze der Fluoritphase	47
4.3.4. Überprüfung der Fluoritphasengrenzen durch Messungen mit der galvanischen Festkörperkette	49
4.3.5. Die rhomboedrische Phase	55
4.3.6. Der $\text{EuO}_{1,5}$ -Phasenbereich	59
4.4. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$	60
4.5. Vergleich der ternären Systeme $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-SEO}_{1,5}$ mit $\text{SE} = \text{La, Nd, Eu und Lu}$	60
4.6. Das ternäre System $\text{EuO-EuO}_{1,5}\text{-UO}_2$	62

	Seite
4.6.1. Die Herstellung von EuO	62
4.6.2. Herstellung der Mischoxide	63
4.7. Das System U-Eu-O bei 1250°C	64
5. ARBEITS- UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	65
5.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	65
5.1.1. Darstellung der Mischoxidpräparate	65
5.1.1.1. Präparate für das quasibinäre UO_{2+x} -EuO _{1,5} -System	65
5.1.1.2. Präparate für das ternäre System UO_2 - UO_3 -EuO _{1,5}	65
5.2. Chemische Analyse	66
5.3. Elektrochemische Untersuchung	67
5.3.1. Die Versuchsanordnung	67
5.3.2. Die Versuchsdurchführung	71
5.3.3. Meßfehlerbetrachtung	71
5.4. Röntgenographische Untersuchungsmethode	73
5.5. Ausgangssubstanzen	73
6. ZUSAMMENFASSUNG	74
7. LITERATURVERZEICHNIS	76

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Feste Lösungen zwischen Uranoxid und Oxiden einiger Seltenen Erden haben in den letzten Jahren in der Kerntechnik zunehmende Bedeutung erlangt. Wegen der hohen Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen werden Europium, Gadolinium und Samarium als "Burnable Poison" für Kernbrennstoffe diskutiert: die Reaktivität und somit die erreichbare Leistung ließe sich so über einen längeren Zeitraum nahezu konstant halten, was z.B. bei Schiffsreaktoren besonders wichtig ist. Dazu sind Sinterkörper, die aus einem Gemisch von angereichertem Urandioxid und den Oxiden der genannten Lanthaniden hergestellt werden, als Kernbrennstoffe vorgesehen.

Kristallchemische Überlegungen, die die Mischkristallbildung zwischen ähnlichen Gittertypen betrafen, führten zu ausgedehnten Untersuchungen der Phasenverhältnisse zwischen Selten-Erd-Oxiden des C-Typs mit den Actinidendioxiden, die im Fluoritgitter kristallisieren (53).

Untersuchungen der letzten Jahre, die auf Lanthanidenoxide des B- und des A-Typs ausgedehnt wurden, ergaben, daß auch zwischen diesen und den Actinidenoxiden ausgedehnte Mischkristallphasen auftreten. Es zeigte sich ferner, daß der Einbau von Selten-Erd-Oxiden in das Fluoritgitter das sehr oxidationsempfindliche UO_2 gegenüber Sauerstoff beträchtlich stabilisiert und eine Flüchtigkeit in Gegenwart von Sauerstoff herabsetzt.

In diesem Zusammenhang werden im hiesigen Institut Untersuchungen über chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften von UO_{2+x} -Selten-Erd-Mischoxid-Systemen bearbeitet. Bekannt sind die Phasendiagramme der Systeme $UO_2-UO_3-LaO_{1,5}$ (1) und $UO_2-UO_3-NdO_{1,5}$ (2) bei $1250^\circ C$ sowie die Phasengleichgewichte in einigen quasibinären Systemen mit schweren Seltenen Erden $UO_{2+x}-SEO_{1,5}$ (SE = Ho-Lu) für $p(O_2) = 1 \text{ atm}$ und Temperaturen von 1100° bis $1550^\circ C$ (3).

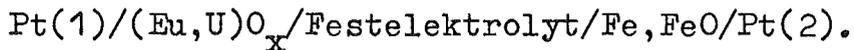
Hingegen gibt es nur wenige Untersuchungen mit ausschließlich Einzelwerten, die das reaktive Verhalten der Oxide des Urans

mit den im monoklinen B-Typ kristallisierenden Selten-Erd-Oxiden betreffen (siehe z.B. die zusammenfassende Arbeit (54)). Die vorliegende Arbeit über das System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ (EuO) soll dazu beitragen, diese Lücke zu schließen.

Ziel der Arbeit war die Aufstellung des Phasendiagramms des Systems Uranoxid-Europiumoxid-Sauerstoff mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen und EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit Zirkonoxid als Festem Elektrolyten. Die elektrochemische Meßmethode erlaubt zugleich die Bestimmung thermodynamischer Größen in interessierenden Zustandsbereichen.

2. GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMISCHEN MEßMETHODE

Grundelement der Versuchsanordnung ist eine galvanische Festkörperkette der Form:



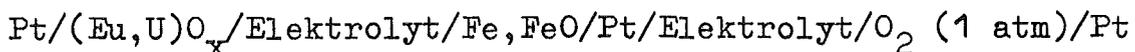
Als sauerstoffionenleitender Elektrolyt wurde mit 0,15 Mol-% CaO dotiertes Zirkondioxid benutzt (4). Für den Betrieb der Festkörperkette sind Temperaturen von 600°C notwendig. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyten zu klein.

Als Bezugs elektrode der Kette dient eine Mischung von Eisen und Wüstit, d.h. es liegen im Gleichgewicht Fe und FeO_α der Phasengrenzzusammensetzung nebeneinander vor (α ≈ 1). Dabei ist im Gleichgewichtszustand der Sauerstoffpartialdruck nur von der Temperatur abhängig:

$$p(\text{O}_2) = p^{\circ}(\text{O}_2) \exp \left(\frac{\Delta_{\text{B}}^{\text{G}}_{\text{FeO}}}{RT} \right).$$

$\Delta_{\text{B}}^{\text{G}}_{\text{FeO}}$ ist die molare freie Standardbildungsenthalpie von FeO, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Als Bezugsdruck $p^{\circ}(\text{O}_2)$ wurde Sauerstoff von 1 atm gewählt.

Die Meßelektrode wird durch das zu untersuchende Uran-Europium-Mischoxid mit definiert eingestellter chemischer Zusammensetzung gebildet. Die Beziehung zwischen der EMK E einer galvanischen Kette mit Fe, FeO als Gegenelektrode und der Standard-EMK E⁰ mit der Bezugs elektrode $p^{\circ}(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ ist durch folgende Erweiterung der Kette gegeben (33):



$$\psi = 0 \text{ ————— } \psi = E < 0$$

$$\psi = 0 \text{ - - - - - } \psi' = E'$$

$$\psi = 0 \text{ ————— } \psi = E^{\circ} > 0$$

$$\text{aus } E^{\circ} = E + E'$$

$$\text{und } E' = -\frac{1}{4 \cdot F} \Delta_B G_{\text{FeO}}^{\circ}$$

$$\text{folgt } E^{\circ} = E - \frac{1}{4 \cdot F} \Delta_B G_{\text{FeO}}^{\circ} .$$

In diesen Beziehungen ist Ψ das Galvani-Potential und $\Delta_B G_{\text{FeO}}^{\circ}$ die molare freie Standardbildungsenthalpie von FeO, die in Tabellenwerken (5) verzeichnet ist.

Aus den gemessenen EMK-Werten und ihren Temperaturkoeffizienten lassen sich die molare freie Standardenthalpie ΔG° , die molare Standardenthalpie ΔH° und die molare Standardentropie ΔS° der Zellreaktion berechnen. Die Standardgleichungen lauten:

$$\Delta G^{\circ} = -z \cdot F \cdot E^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T}\right) = z \cdot F \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T}\right)$$

$$\Delta H^{\circ} = -z \cdot F \left(E^{\circ} - T \left(\frac{\partial E^{\circ}}{\partial T}\right) \right)$$

z ist die Ladungszahl (ohne Vorzeichen) und F die Faradaykonstante.

Die Frage, ob eine Oxidprobe definiert eingestellter Zusammensetzung x innerhalb eines Ein- oder Zweiphasengebiets liegt, läßt sich durch den Vergleich der EMK-Werte benachbarter Zusammensetzungen x beantworten. Der experimentelle Befund $\frac{\partial E}{\partial x} = 0$ deutet auf ein Zweiphasensystem und $\frac{\partial E}{\partial x} \neq 0$ auf ein Einphasensystem hin (4).

3. GRUNDLAGEN DER RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNGSMETHODE

Im Gegensatz zur elektrochemischen Meßmethode, die Aussagen über Phasenverhältnisse und den Verlauf thermodynamischer Größen in den untersuchten Systemen erlaubt, ermöglicht die röntgenographische Untersuchungsmethode die Bestimmung von Kristallart, Kristallstruktur sowie der Phasenbeziehungen der Präparate.

Ein Kristall kann als ein aus Netzebenenscharen aufgebautes Gebilde aufgefaßt werden. Fällt ein kohärentes Röntgenstrahlenbündel unter einem bestimmten Winkel ϑ (Glanzwinkel) auf eine parallele Netzebenenschar (mit dem jeweiligen Abstand d), so findet zum Teil als Ergebnis der Beugung an den Atomen an jeder dieser Ebenen eine Reflexion statt (6).

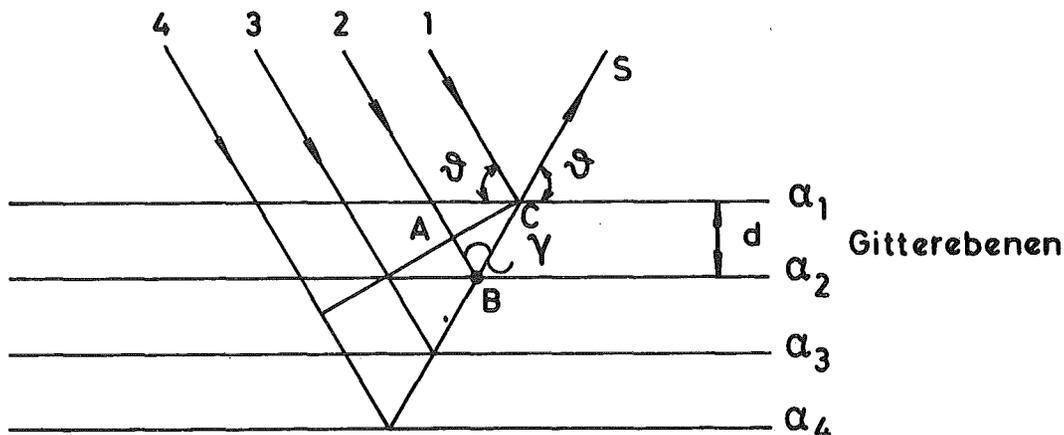


Abbildung 1: Die Beugung von Röntgenstrahlen an Gitterebenen (6).

Aus der Abbildung 1 ist ersichtlich, daß der Gangunterschied zwischen benachbarten Strahlen (z.B. 1 und 2) mit der Wellenlänge λ durch die Strecke $AB + BC$ gegeben ist.

Dabei gilt: $BC = \frac{d}{\sin \vartheta}$

$$AB = BC \cos \gamma = BC \cos (180^\circ - 2 \vartheta) = - BC \cos 2 \vartheta = \frac{d}{\sin \vartheta} (2 \sin^2 \vartheta - 1)$$

$$AB = 2 d \sin^2 \vartheta - \frac{d}{\sin \vartheta}.$$

Folglich ergibt sich für den gesamten Gangunterschied:

$$AB + BC = 2 d \sin \vartheta .$$

Daher ist ein Interferenz Maximum dann zu beobachten, wenn die Bedingung erfüllt ist (Braggsche Gleichung) $n\lambda = 2 d \sin \vartheta$. Hier ist n eine ganze Zahl und bezeichnet die Ordnung der Interferenz. Durch Quadrierung der Braggschen Gleichung folgt

$$\sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \cdot \lambda^2}{4 d^2} . \quad (1)$$

Die kristallographischen Beziehungen zwischen dem Netzebenenabstand d und den Indizes der Netzebenen (hkl) ist für verschiedene Kristallsysteme sehr unterschiedlich. Für ein rhomboedrisches Kristallsystem erhält man z.B.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

aus (1) und (2) ergibt sich

$$\sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \cdot \lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) ;$$

für ein kubisches Kristallsystem vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \cdot \lambda^2}{4 a^2} (h^2 + k^2 + l^2) .$$

Aus der Braggschen Gleichung ist ersichtlich, daß eine größere Anzahl von Interferenzreflexen nur dann zu erwarten ist, wenn entweder die Wellenlänge oder der Einfallswinkel des Röntgenstrahlbündels auf den Kristall variiert werden. Nach diesem Gesichtspunkt läßt sich damit die röntgenographische Untersuchungsmethode in zwei Gruppen unterteilen:

1. Das Verfahren, bei dem ein feststehender Einkristall von Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum durchstrahlt wird (Laue-Verfahren).
2. Das Verfahren, bei dem ein Einkristall oder auch die pulverisierte Probe in einem monoenergetischen Röntgenstrahl um eine feste Achse gedreht wird (Debye-Scherrer-Verfahren).

In der vorliegenden Arbeit wurde das Debye-Scherrer-Verfahren angewandt. Da die Kristalltypen der Mischoxide in dem zu untersuchenden System bereits bekannt waren, konnte die Indizierung der Reflexe nach Literaturangaben (7-10) vorgenommen werden.

Bei der Bestimmung von Phasengrenzen in Mischoxiden wurden die Gitterkonstanten der einzelnen Phasen als Funktion der Gitterkonstanten der Zusammensetzung bestimmt. In einem einphasigen Gebiet sind die Gitterkonstanten von der Zusammensetzung der Probe abhängig, in einem zweiphasigen Bereich dagegen nicht (bezüglich Einschränkungen dieser Aussagen siehe (32) sowie Kapitel 4.1.1. dieser Arbeit).

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Das quasibinäre System $UO_{2+x}-EuO_{1,5}$

Das System $UO_{2+x}-EuO_{1,5}$ wird im folgenden ersten Teil der Arbeit als sog. "quasibinäres" Zweistoffsystem behandelt, obwohl über den gesamten Phasenbereich mit UO_{2+x} und $EuO_{1,5}$ als Grenzglie der sich die Wertigkeit des Urans ändert, d.h. x nicht konstant ist und eine Betrachtung als Dreistoffsystem mit UO_2 , UO_3 und $EuO_{1,5}$ als Grenzglie der - wie in Kapitel 4.1.7. diskutiert - erfolgen müßte. Da die hier erwähnten Untersuchungen jedoch bei dem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1$ atm durchgeführt wurden, wurde die in der Literatur übliche vereinfachende Darstellung als quasibinäres Zweistoffsystem bei $p(O_2) = \text{const.}$ gewählt.

In den folgenden Unterkapiteln zu 4.1. werden die Phasenverhältnisse des quasibinären Systems $UO_{2+x}-EuO_{1,5}$ im einzelnen diskutiert, wobei die ermittelten Ergebnisse partiell auch zur Aufstellung des Dreistoffsystems $UO_2-UO_3-EuO_{1,5}$ mit herangezogen werden konnten.

4.1.1. Die Fluoritphase $(U, Eu)O_2$

In Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten kubisch kristallisierender Mischoxidproben dieses Systems zusammengestellt, die bei $p(O_2) = 1$ atm bis zur Gleichgewichtseinstellung (4-360 h) auf die angegebenen Temperaturen erhitzt wurden. Trägt man diese Werte in einem Diagramm als Funktion der Zusammensetzung auf (Abb. 2), so erkennt man deutlich die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung. Diese Geraden sind auch als Teilstücke von Vegardschen Geraden (11) entsprechender Teilsysteme aufzufassen. Die Schnittpunkte zwischen entsprechenden Geraden geben dann die jeweiligen Phasengrenzen der Ein- und Zweiphasenbereiche an (Abb. 2). Diese Phasengrenze ist auf der europiumreichen Seite von der Temperatur unabhängig, während auf der uranreichen

Tabelle 1: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$
 $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, Reaktionszeit 4 bis 340 Stunden; die angegebenen Gitterkonstanten
(Fehlergrenzen 0,001 bis 0,003 Å) beziehen sich auf die im Fluoritgitter (F)
kristallisierenden Proben

Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	a [Å] (1100°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1250°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1400°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1500°C)	Auftret. Phasen ⁺)
20	5,405	F + O	5,408	F + O	5,412	F + O	5,414	F + O
26	5,406	F + O	5,408	F + O	5,412	F + O	5,415	F + O
30	5,406	F + O	5,408	F + O	5,411	F + O	5,410	F
32	5,406	F + O	5,408	F + O	5,410	F	5,410	F
34	5,406	F + O	5,408	F + O	5,409	F	5,409	F
36	5,406	F + O	5,408	F + O	5,408	F	5,407	F
38	5,406	F + O	5,407	F	5,407	F	5,407	F
40	5,406	F + O	5,405	F	5,406	F	5,404	F
42	5,404	F	5,404	F	5,405	F	5,403	F
44	5,403	F	5,403	F	5,403	F	5,402	F
50	5,400	F	5,401	F	5,400	F	5,399	F
54	5,396	F	5,396	F	5,396	F	5,396	F
56	5,395	F	5,395	F	5,395	F	5,395	F
58	5,395	F	5,394	F	5,394	F	5,395	F
60	5,395	F	5,394	F	5,394	F	5,395	F
62	5,394	F	5,393	F	5,393	F	5,394	F
64	5,394	F	5,394	F	5,394	F	5,394	F
66	5,393	F	5,395	F	5,394	F	5,396	F
68	5,397	F	5,397	F	5,397	F	5,399	F

Tabelle 1: Fortsetzung

Mol-% EuO _{1,5}	a [Å] (1100°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1250°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1400°C)	Auftret. Phasen ⁺)	a [Å] (1500°C)	Auftret. Phasen ⁺)
70	5,406	F	5,414	F	5,410	F	5,414	F
72	5,425	F	5,424	F	5,424	F	5,423	F
73	5,424	F + R	5,423	F + R	5,423	F + R	5,424	F + R

+) F = Fluoritphase, O = orthorhombisches U₃O₈, R = rhomboedrische UO₃·6EuO_{1,5}-Phase

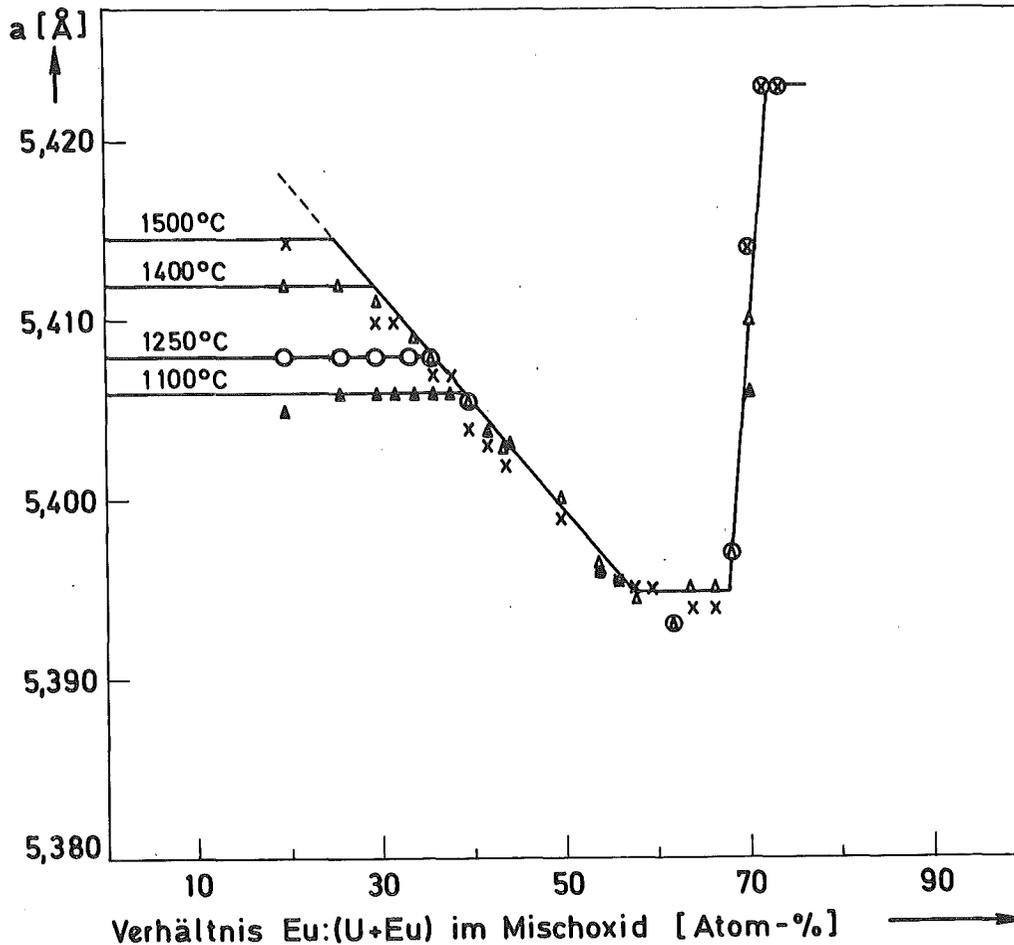


Abbildung 2: Änderung der Gitterkonstanten von im Fluoritgitter kristallisierenden Proben des quasi-binären Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur (Δ : 1100°C; o: 1250°C; Δ : 1400°C; x = 1550°C).

Seit eine starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist derart, daß die Phasenbreite mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt. Die Reaktionszeit zur Gleichgewichtseinstellung ist für verschiedene Glühtemperaturen und Zusammensetzungen sehr unterschiedlich, sie variiert besonders für europiumreiche Mischoxide zwischen vier Stunden bei einer Glüh-temperatur von 1500°C und 340 Stunden bei 1100°C. Nach diesen Reaktionszeiten waren auch bei weiterem Glühen der Präparate keine Änderungen der Gitterparameter mehr festzustellen.

Haug und Weigel (12) hatten zum erstenmal das System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ untersucht. Dabei stellten sie fest, daß die Mischoxidpräparate, die durch achtstündiges Vorglühen bei 1000°C , Pulverisieren und anschließendes Reagieren (8 h an Luft, also $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$) bei 1100°C hergestellt wurden, eine einphasige Mischkristallphase mit Fluoritstruktur von 38 bis 64 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ bilden. Oberhalb 64 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ fanden sie eine "gittergestörte" Fluoritphase und anschließend bei $\text{EuO}_{1,5}$ -Gehalten oberhalb 90 Mol-% das kubische $\text{EuO}_{1,5}$.

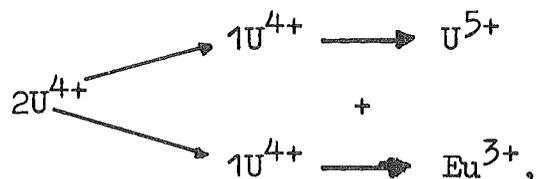
Eine genaue Untersuchung des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ bei verschiedenen Temperaturen und anschließender Bestimmung der Oxidationsstufe des Urans läßt zu, den Typ der Mischkristallbildung in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt zu unterscheiden. Unter Einbeziehung der im Kapitel 4.1.7. dargestellten analytischen Untersuchungen ergeben sich hinsichtlich der Breite folgende Befunde:

Sämtliche Röntgendiagramme der Proben zeigten bei höheren Urangehalten als dem jeweilig temperaturabhängigen Zweiphasengebiet ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ + Fluoritphase) entspricht, bis zu einem $\text{EuO}_{1,5}$ -Anteil von 72 Mol-% nur die scharf ausgeprägten Reflexe des Fluoritgitters. Daher ist bis zu dieser Zusammensetzung ein Einphasengebiet mit Fluoritstruktur (F-Phase) anzunehmen. Dafür spricht auch, daß erst oberhalb dieser Zusammensetzung die Reflexe des rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ (R-Phase) zu beobachten sind - und aus analogen Untersuchungen an verwandten Systemen ist bekannt, daß die Reflexe von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ im Zweiphasengebiet F+R etwa 1-2 Mol-% jenseits zur Grenze zum Einphasengebiet auftreten.

Diese Beobachtung widerspricht dem Verlauf der Gitterkonstanten von Abbildung 2, da die Konstanz der Gitterkonstanten zwischen $\text{Eu}:(\text{Eu}+\text{U}) = 57\text{-}67 \text{ Atom-\%}$ ein Zweiphasengebiet andeutet. Dieses ist aus folgenden Gründen nur vorgetäuscht:

Beim Einbau von $\text{EuO}_{1,5}$ ($r(\text{Eu}^{3+}) = 0,950 \text{ \AA}$ für $\text{KZ} = 6$) in das Fluoritgitter von UO_2 wird U^{4+} ($r = 0,93 \text{ \AA}$ für $\text{KZ} = 6$) gleich-

zeitig durch U^{5+} ($r = 0,89 \text{ \AA}$ für $KZ = 6$) ersetzt, was zu einer in etwa gleichbleibenden Gitterkonstanten führen würde:



da für den mittleren Kationenradius $1/2 r(U^{5+} + Eu^{3+}) \approx r(U^{4+})$ ist.

Die Änderung der Gitterkonstanten wird dadurch bewirkt, daß bei $p(O_2) = 1 \text{ atm}$ eine sauerstoffüberschüssige Fluoritphase MeO_{2+x} vorliegt, d.h. U^{4+} wird durch U^{5+} ersetzt, was zu einer Abnahme der Gitterkonstanten führen muß, die bis zum stöchiometrischen O:Me-Verhältnis reicht. Dies geht ganz klar aus Abbildung 10 und Tabelle 10 hervor.

Im Bereich oberhalb $Eu:(U+Eu) = 67 \text{ Atom-\%}$ liegt nach analytischen Befunden reines U(VI) in der Fluoritphase vor, so daß zwischen $67 \leq Eu:(U+Eu) \leq 72 \text{ Atom-\%}$ das relativ kleine U^{6+} ($r = 0,83 \text{ \AA}$ für $KZ = 6$) partiell durch das große Eu^{3+} ersetzt wird. Dies muß zu einem Anstieg der Gitterkonstanten führen.

Im dazwischen liegenden Bereich erfolgt teilweiser Ersatz von U(V) durch Eu(III) und U(VI). Damit ist zumindest partiell ein Übergang von der stöchiometrischen in die substöchiometrische Phase verbunden. Die gleichbleibende Gitterkonstante bedeutet, daß in diesem Bereich eine Oxidation des Urans von der mittleren Wertigkeit + 5 auf + 6 stattfindet: die Änderung des Ionenradius des Urans beim Übergang von U^{5+} nach U^{6+} ($\Delta_r = 0,89 - 0,83 = 0,06 \text{ \AA}$) entspricht genau der Differenz der Ionenradien von Eu^{3+} und U^{5+} . Die Effekte der Ionenradien auf die Gitterkonstanten müssen sich also genau ausgleichen. Dieser Sachverhalt wird durch die analytischen Daten gestützt (siehe Tab. 10 und Abb. 10 im Kapitel 4.1.7.).

Im Gegensatz zur Arbeit von Haug und Weigel wurde hier die Breite der Fluoritphase als bis zu 72 Mol-% $EuO_{1,5}$ reichend gefunden (Tab. 2).

Tabelle 2: Vergleich der eigenen Werte für die Breite der Fluoritphase mit den Werten von Haug und Weigel (12)

	Breite der Fluoritphase Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	Temperatur [°C]
	39-72	1100
Eigene Werte	36-72	1250
	30-72	1400
	25-72	1500
Werte nach (12)	38-64	1100

Die in dieser Arbeit festgestellte rhomboedrische $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ -Phase wurde von Haug und Weigel nicht als rhomboedrische Phase, sondern als "gestörte" Fluoritphase beschrieben, was wahrscheinlich durch schlechte Röntgenaufnahmen infolge ungenügender Gitterausbildung, bedingt durch die kurze Reaktionszeit bei der niedrigen Temperatur von 1100°C , hervorgerufen wird. Entsprechende Beobachtungen wurden in der vorliegenden Arbeit auch wiederholt gemacht.

Ein weiterer Unterschied unseres Befundes zu dem von Haug und Weigel liegt darin, daß wir ab einem $\text{EuO}_{1,5}$ -Gehalt > 86 Mol-% monoklines $\text{EuO}_{1,5}$ beobachteten. Dagegen fanden Haug und Weigel die "gittergestörte" Fluoritphase bis 90 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$, an die sich ohne ein Zweiphasengebiet die kubische $\text{EuO}_{1,5}$ -Phase anschloß (vergl. dazu Kapitel 4.1.5.).

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

Die Struktur von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ist trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht widerspruchsfrei geklärt (vgl. z.B. (13)). Es wurde aber sichergestellt, daß es sich bei der orthorhombischen Phase im System Uran-Sauerstoff, d.h. bei Proben, welche bei Tempe-

raturen oberhalb 1100°C gegläht wurden, nicht um reines U_3O_8 ($\text{UO}_{2,67}$) handelt, sondern um eine Phase, die weniger Sauerstoff enthält als es der Formel U_3O_8 entspricht. Dieses Einphasengebiet im System Uran-Sauerstoff U_3O_{8-x} ($0,05 < x < 0,20$) bezeichnet man auch als " $\text{UO}_{2,6}$ -Phase" oder als $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$.

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite des Systems Uranoxid-Europiumoxid wurden mit Hilfe von Goniometeraufnahmen untersucht, und die Reflexe des orthorhombischen U_3O_8 nach den Angaben von Haug (8) indiziert. Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenze in niedersymmetrischen Kristallgittern ist es sinnvoll, die Änderung des Molvolumens mit der Zusammensetzung zu verfolgen. Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, trägt man dann $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ gegen die Zusammensetzung auf, wobei Z die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle angibt ($Z = 2$ für $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$). Deshalb wurden die Volumina und $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ der Mischoxide in Tabelle 3 mit angegeben.

In Tabelle 3 sind die Gitterkonstanten der orthorhombischen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase zusammengestellt, die in Gegenwart verschiedener Mengen von $\text{EuO}_{1,5}$ ermittelt wurden. Die angegebenen Gitterkonstanten stimmen mit den von Paul (13) gefundenen Werten für die orthorhombische $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase gut überein. Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, daß bei Gegenwart von $\text{EuO}_{1,5}$ keine die Fehlergrenzen merklich übersteigende Änderung der Gitterkonstanten von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ festzustellen ist, so daß eine etwa 0,2 Mol-% übersteigende Löslichkeit von $\text{EuO}_{1,5}$ in $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ auszuschließen ist.

Tabelle 3: Orthorhombische Gitterparameter von $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ und auftretende Phasen im quasibinären System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ zwischen 0 und 10 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ von 1100°C - 1500°C (Reaktionszeit von 4 bis 192 Stunden, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Orthorhombische Gitterparameter($\pm 0,004$)					festge- stellte Phasen ⁺)
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	v_{Mol} [\AA^3]	$\sqrt[3]{v_{\text{Mol}}/Z}$ [\AA]	
0	1100	6,751	3,984	4,162	111,94	3,825	0
4	1100	6,753	3,986	4,165	112,11	3,827	0 + F
6	1100	6,752	3,984	4,164	112,01	3,826	0 + F
8	1100	6,753	3,984	4,162	111,97	3,825	0 + F
0	1250	6,751	3,986	4,165	112,07	3,826	0
2	1250	6,754	3,983	4,163	111,99	3,825	0 + F
6	1250	6,752	3,985	4,164	112,04	3,826	0 + F
10	1250	6,755	3,983	4,162	111,98	3,825	0 + F
0	1400	6,754	3,984	4,165	112,07	3,826	0
4	1400	6,753	3,984	4,164	112,03	3,826	0 + F
6	1400	6,753	3,983	4,166	112,05	3,826	0 + F
10	1400	6,755	3,983	4,166	112,08	3,826	0 + F
0	1500	6,752	3,987	4,165	112,12	3,827	0
4	1500	6,753	3,985	4,166	112,11	3,827	0 + F
6	1500	6,754	3,984	4,167	112,12	3,827	0 + F
8	1500	6,754	3,983	4,168	112,12	3,827	0 + F

+) 0 = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, F = Fluoritphase

4.1.3. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$

Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{YO}_{1,5}$ wurde von Chase (9) bei der Untersuchung des Systems U-Y-O nachgewiesen. Dabei wurde aus röntgenographischen Daten der $\text{UO}_3 \cdot 6\text{YO}_{1,5}$ -Verbindung

eine rhomboedrische Kristallstruktur zugeordnet. Aitken et al. (14) hatten bei Untersuchungen über Phasenbeziehungen des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen über 1000°C eine beträchtliche Phasenbreite dieser rhomboedrischen $\text{UO}_3\cdot 6\text{YO}_{1,5}$ Verbindung zur uranreichen Seite hin beobachtet. Die Breite dieser Phase erstreckt sich von 71,5 bis 85,7 Mol-% $\text{YO}_{1,5}$ (entsprechend einer stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{U}_2\text{Y}_5\text{O}_{12}$ bis UY_6O_{12}). Bei weiteren Untersuchungen über die Isotypie zwischen $\text{U}_m\text{Y}_{7-m}\text{O}_{12}$ ($1 \leq m \leq 3,4$) und der rhomboedrischen Phase der Lanthanidenoxide SE_7O_{12} (SE = Tb(15), Pr(16)) entdeckten Aitken et al. eine ganze Reihe von rhomboedrischen 1:6-Verbindungen in Lanthanidenoxid-Uranoxid-Systemen. Einige davon sind in Tabelle 4 und Abbildung 3 mit ihren Gitterparametern zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß sich die Gitterkonstanten der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung $\text{UO}_3\cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ gut in die Reihe der analogen Verbindungen der anderen Seltenen Erden einordnen lassen.

Tabelle 4: Hexagonale und rhomboedrische Gitterkonstanten für $\text{UO}_3\cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ -Verbindungen von der Ordnungszahl des Lanthanidenions M^{3+} (14).

Verbindungen	Hexagonale Parameter		Rhomboedrische Parameter
	a [Å]	c [Å]	Vol_{Mol} [Å ³]
$\text{UO}_3\cdot 6\text{LaO}_{1,5}$	10,473	9,984	316,13
$\text{UO}_3\cdot 6\text{PrO}_{1,5}$	10,301	9,800	300,16
$\text{UO}_3\cdot 6\text{NdO}_{1,5}$	10,254	9,748	295,86
$\text{UO}_3\cdot 6\text{SmO}_{1,5}$	10,148	9,630	286,31
$\text{UO}_3\cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ ^{+))}	10,117	9,595	283,48
$\text{UO}_3\cdot 6\text{GdO}_{1,5}$	10,076	9,529	279,26
$\text{UO}_3\cdot 6\text{TbO}_{1,5}$	10,013	9,465	273,92
$\text{UO}_3\cdot 6\text{HoO}_{1,5}$	9,935	9,568	266,93
$\text{UO}_3\cdot 6\text{TmO}_{1,5}$	9,853	9,283	260,17
$\text{UO}_3\cdot 6\text{YbO}_{1,5}$	9,826	9,248	257,74

^{+))} eigener Wert, Fehlergrenzen: $\pm 0,004$

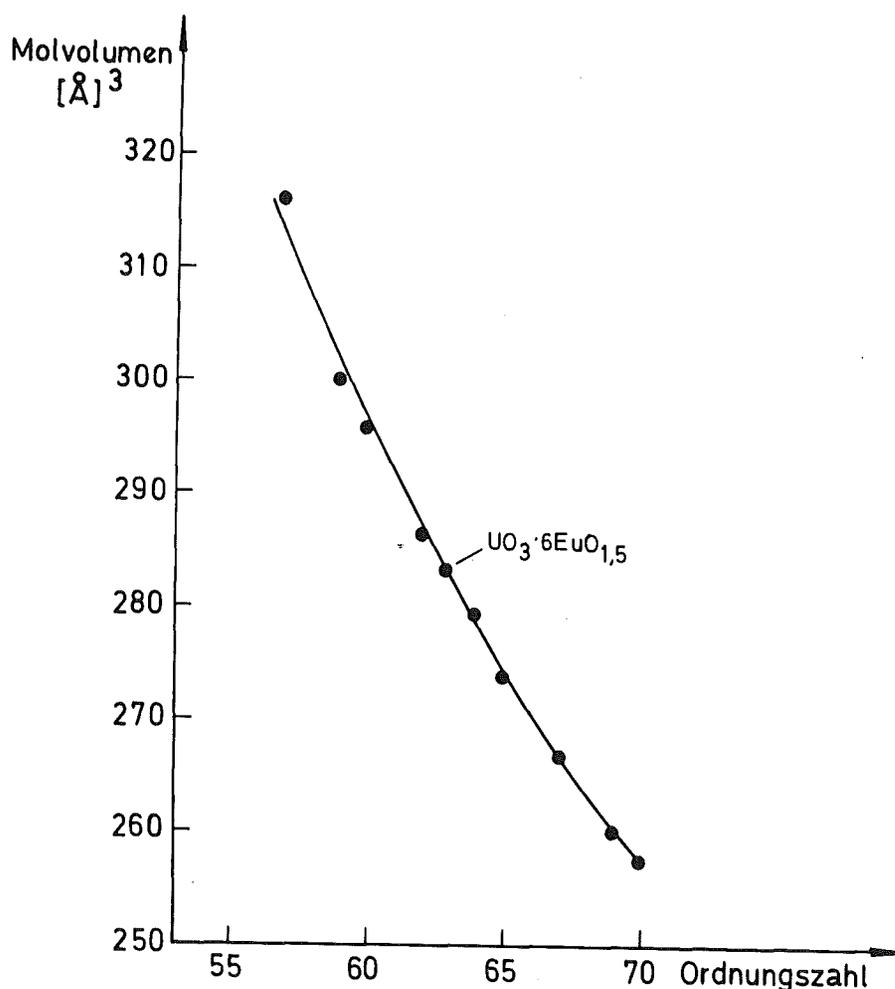


Abbildung 3: Die Abhängigkeit des Molvolumens von der Ordnungszahl der Lanthaniden für die 1:6-Verbindungen

Im hiesigen Institut wurden bisher - zumindest partiell - mehrere Uran-Selten Erd-Sauerstoff-Systeme untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Verbindungen des Typs $UO_3 \cdot 6SEO_{1,5}$ sich aufgrund ihres charakteristischen Verhaltens in zwei Gruppen einteilen lassen. So ist für SE = La-Eu ("leichte Lanthaniden"; "Cer-Gruppe" (17)) die Verbindung hinsichtlich des U:SE-Verhältnisses streng stöchiometrisch, d.h. die rhomboedrische Verbindung nimmt weder UO_3 noch $LaO_{1,5}$ ($NdO_{1,5}$) in fester Lösung auf (1,2).

Dagegen wurde für SE = Gd-Lu, Y ("schwere Lanthaniden; "Yttrium-Gruppe (17)) eine gewisse Löslichkeit des UO_3 in der rhomboedrischen Phase beobachtet. Eine Löslichkeit von $SEO_{1,5}$ in der rhomboedrischen Phase wurde bisher nicht beschrieben (3).

Die Phasenverhältnisse des Systems UO_{2+x} - $EuO_{1,5}$ zwischen 80 bis 90 Mol-% $EuO_{1,5}$ wurden mittels Goniometeraufnahmen (Gold als Eichsubstanz) untersucht, wobei die Indizierung der Reflexe hexagonal nach (9) erfolgte.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Ausschnitte aus den Röntgen-diagrammen von $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ und dem zweiphasigen Bereich mit 80 Mol-% $EuO_{1,5}$ + 20 Mol-% UO_{2+x} .

Aus den berechneten Gitterparametern bzw. der 3. Wurzel aus dem Volumen der Elementarzelle ($\sqrt[3]{V_{Mol}}$) im Bereich von 80 bis 90 Mol-% $EuO_{1,5}$ des Systems UO_{2+x} - $EuO_{1,5}$ bei verschiedenen Temperaturen wurde keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterparameter der $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ -Verbindung festgestellt (Tab. 5). Die Verbindung $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ besitzt also im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenbreite, das bedeutet, daß sich im rhomboedrischen $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ weder UO_3 noch $EuO_{1,5}$ löst. Demzufolge verhält sich die $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ -Verbindung unter oxydierenden Reaktionsbedingungen bei Temperaturen oberhalb $1000^\circ C$ wie die entsprechenden Verbindungen mit den leichten Lanthaniden. Hinsichtlich der Stabilität von $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ bei Sauerstoffdefizit ist jedoch ein im Vergleich zu den leichten Lanthaniden deutlich anderes, abgegrenztes Verhalten zu erkennen (siehe Kapitel 4.3.5.).

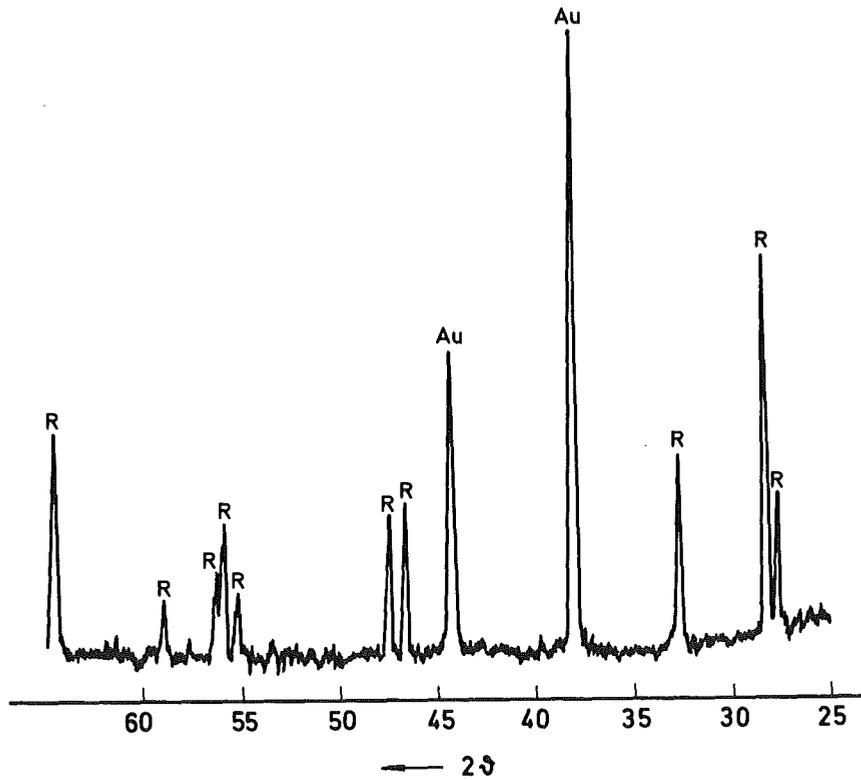


Abbildung 4: Ausschnitt aus dem Goniometerdiagramm von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ (Herstellungstemperatur 1400°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

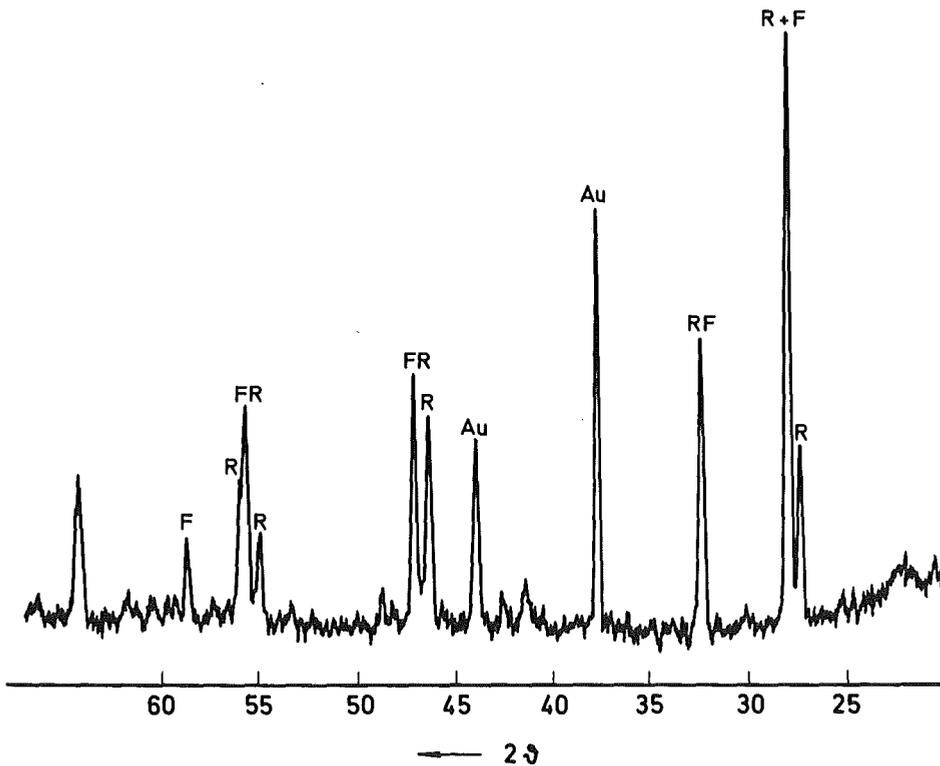


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem Goniometerdiagramm des zweiphasigen Bereichs mit 80 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ (R = $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$; F = Fluoritphase (Herstellungstemperatur 1250°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$))

Tabelle 5: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen im quasibinären System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ zwischen 80 und 90 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$), Temperaturen 1100° , 1250° , 1400° und 1500°C , Reaktionszeit 4 bis 340 Stunden)

Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Hexag. Param. ($\pm 0,004$)		Rhomboedrische Param. ($\pm 0,004$)				festge- stellte Phasen ⁺)
		a [\AA]	c [\AA]	a [\AA]	α [$^\circ$] ^x	v_{Mol} [\AA] ³	$\sqrt[3]{v_{\text{Mol}}}$ [\AA]	
80	1100	10,13	9,592	6,659	98,84	283,51	6,569	F + R
85,7	1100	10,12	9,590	6,657	98,88	283,14	6,566	R
87,7	1100	10,12	9,594	6,657	98,88	283,14	6,566	R + B
90	1100	10,12	9,595	6,658	98,87	283,29	6,569	R + B
80	1250	10,12	9,598	6,660	98,89	283,49	6,569	F + R
83,7	1250	10,13	9,602	6,660	98,89	283,49	6,569	F
85,7	1250	10,13	9,600	6,658	98,85	283,35	6,568	R
87,7	1250	10,13	9,603	6,660	98,85	283,63	6,570	R + B
80	1400	10,13	9,599	6,663	98,87	283,93	6,572	F + R
83,7	1400	10,12	9,596	6,658	98,81	283,18	6,566	F + R
85,7	1400	10,12	9,595	6,659	98,85	283,48	6,569	R
87,7	1400	10,11	9,597	6,656	98,83	283,15	6,566	R + B
90	1400	10,12	9,600	6,661	98,83	283,82	6,571	R + B

Tabelle 5: Fortsetzung

Mol-% EuO _{1,5}	Temp. [°C]	Hexag. Param. ($\pm 0,004$)		Rhomboedrische Param. ($\pm 0,004$)				festge- stellte Phasen ⁺)
		a [Å]	c [Å]	a [Å]	α [°] ^x	v_{Mol} [Å] ³	$\sqrt[3]{v_{\text{Mol}}}$ [Å]	
80	1500	10,12	9,595	6,657	98,85	283,22	6,567	F + R
83,7	1500	10,12	9,597	6,655	98,88	282,88	6,564	F + R
85,7	1500	10,12	9,596	6,656	98,89	282,98	6,565	R
87,7	1500	10,12	9,595	6,658	98,86	283,32	6,567	R + B
90	1500	10,12	9,592	6,657	98,88	283,14	6,566	R + B

+) R = rhomboedrische UO₃6EuO_{1,5}-Phase
 B = monoklines EuO_{1,5}, F = Fluoritphase

x) $\pm 0,05$

4.1.4. Die $\text{EuO}_{1,5}$ -Phase

Die Dimorphie von $\text{EuO}_{1,5}$, das in der kubischen Sesquioxidmodifikation (C-Typ) und in der monoklinen Sesquioxidmodifikation (B-Typ) beschrieben wurde, ist seit langen bekannt (18). Für die Angaben über die Umwandlungstemperatur des kubischen $\text{EuO}_{1,5}$ in das monokline $\text{EuO}_{1,5}$ wurden aber von verschiedenen Autoren sehr abweichende Werte angegeben (Tab. 6).

Tabelle 6: Umwandlungstemperaturen verschiedener Autoren für den Übergang C- $\text{EuO}_{1,5} \rightarrow$ B- $\text{EuO}_{1,5}$

Autor	Umwandlungstemperatur [°C]	Literatur
Goldschmidt et al.	800	(18)
Roth und Schneider	1075	(19)
Warshaw und Roy	1100	(20)
Bärnighausen	> 1100	(21)
eigene Messung	1050	

Noch ungeklärt war die Frage, ob C- $\text{EuO}_{1,5}$ unterhalb der in Tabelle 6 angegebenen Umwandlungstemperatur eine stabile oder nur eine metastabile Modifikation ist. Nach Bärnighausen (21) kann die kubische Form aufgrund der experimentellen Beobachtungen und thermodynamischer Daten (22) keine Tieftemperaturmodifikation sein. Sie wird vielmehr topochemisch gebildet und ist dann als metastabile Phase bis zu derjenigen Temperatur existent, die zum "Auftauen des eingefrorenen Zustands" ausreicht. Weiterhin wurde berichtet, daß das Auftreten der kubischen Form offenbar mit dem Dichteunterschied zwischen dem kubischen und dem monoklinen $\text{EuO}_{1,5}$ zusammenhängen würde. Diese Auffassung wurde durch Vergleich der Dichten verschiedener Europiumverbindungen belegt (Tab. 7). Danach wird die relativ voluminöse kubische Form intermediär immer dann gebildet, wenn die Ausgangssubstanz eine noch geringere Dichte als kubisches $\text{EuO}_{1,5}$ besitzt. Dies ist bei fast

Tabelle 7: Dichte der verschiedenen Europiumverbindungen
(21)

Verbindungen	Eu	C-Eu ₂ O ₃	LiEu ₃ O ₄	B-Eu ₂ O ₃	Eu ₃ O ₄	EuO	EuN
Dichte (g·cm ⁻³)	5,245	7,289	7,539	7,956	8,100	8,204	8,781

allen Europiumverbindungen der Fall, so daß bei der thermischen Zersetzung der meisten Europiumverbindungen bei tiefer Temperatur zunächst das kubische EuO_{1,5} entsteht. Umgekehrt müßten alle Europiumverbindungen mit einer Dichte über der des monoklinen EuO_{1,5} bei der thermischen Zersetzung schon bei tiefer Temperatur direkt zur stabilen B-Modifikation führen, was für die niederen Oxide des Europiums EuO und Eu₃O₄ bestätigt wurde.

Daß C-EuO_{1,5} keine stabile Tieftemperaturmodifikation sei, ist jedoch mit neuen thermodynamischen Untersuchungen nicht zu vereinbaren. Fitzgibbon, Huber und Holley (55) kommen aufgrund neuer Messungen mit sehr reinen Eu-Präparaten zum Schluß, daß ihre früheren Messungen (22) zu revidieren sind und daß der Übergang C-Eu₂O₃ → B-Eu₂O₃ mit $\Delta H_{298,15K} = (2,7 \pm 0,3) \text{ kcal/mol}$ endotherm ist. Daher ist C-Eu₂O₃ die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile und keine metastabile Form.

In Kapitel 4.1.5. wird gezeigt, daß C-EuO_{1,5} auch im Temperaturbereich 800-1050°C die thermodynamisch stabile EuO_{1,5}-Modifikation ist, d.h. die Temperatur von 1050°C ist ein echter Umwandlungspunkt.

Bei der Untersuchung der Phasenverhältnisse auf der europiumreichen Seite des Systems UO_{2+x}-EuO_{1,5} bei Reaktionstemperaturen von 1100°C bis 1500°C und 1 atm Sauerstoffdruck wurde nur die monokline EuO_{1,5}-Form beobachtet. Um die Löslichkeit von UO_{2+x} in B-EuO_{1,5} zu bestimmen, wurden die auf den Röntgenogrammen zu beobachtenden Phasen herangezogen (Abb. 6 und 7). Aus den Abbildungen 6 und 7 läßt sich erkennen, daß monoklines B-EuO_{1,5} analog die im hexagonalen Gitter kristallisierenden Oxide des A-Typs keine oder eine unterhalb einer Fehlergrenze von etwa 0,2 Mol-% liegende Löslichkeit aufweist.

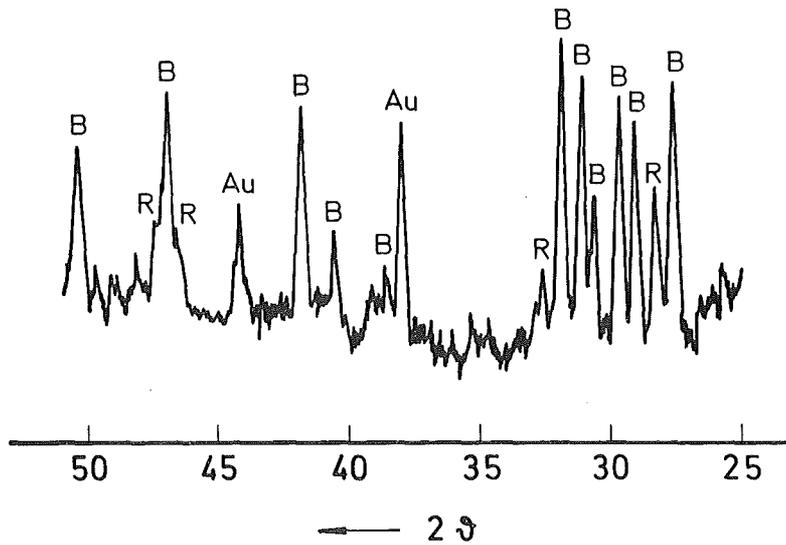


Abbildung 6: Goniometerdiagramm einer Mischoxidprobe mit 1 Mol-% UO_{2+x} ($\text{B} = \text{B-EuO}_{1,5}$; $\text{R} = \text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$) (Herstellungstemperatur 1500°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

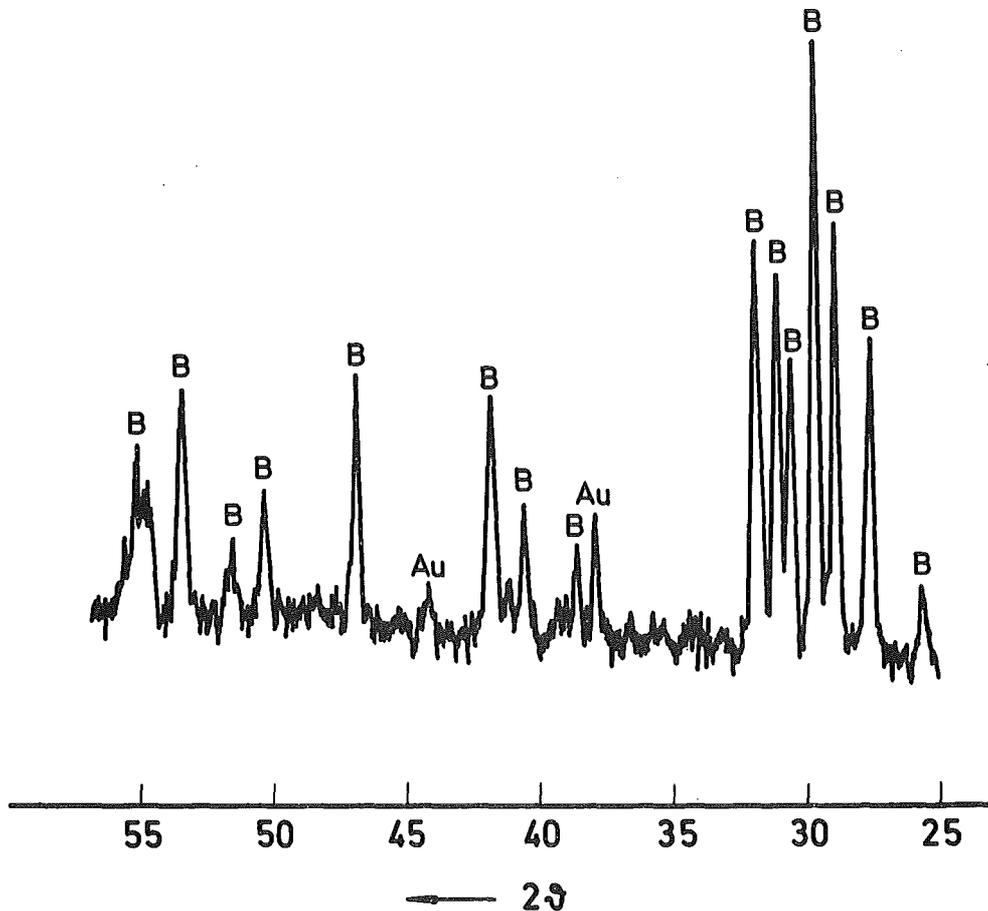


Abbildung 7: Goniometerdiagramm von $\text{B-EuO}_{1,5}$ (Herstellungstemperatur 1500°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

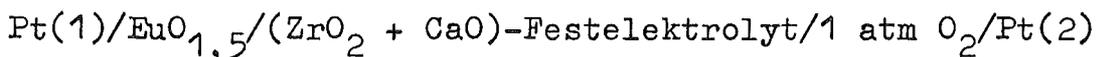
In der Tabelle 8 wurden die für B-EuO_{1,5} gemessenen Gitterparameter mit in der Literatur angegebenen Werten verglichen.

Tabelle 8: Vergleich der Gitterparameter des monoklinen B-EuO_{1,5} mit Literaturwerten

Gitterparameter	Eigene Werte mit einer Standardabweichung von 0,005 Å	Curtis u. Tharp (23)	Roth u. Schneider (19)
a [Å]	14,128	13,944	14,06
b [Å]	3,606	3,581	3,601
c [Å]	8,812	8,676	8,80
β [°]	100,03	98,5	100,15

4.1.5. Versuche zur Untersuchung der Modifikationsverhältnisse von EuO_{1,5} mittels galvanischer Festkörperketten

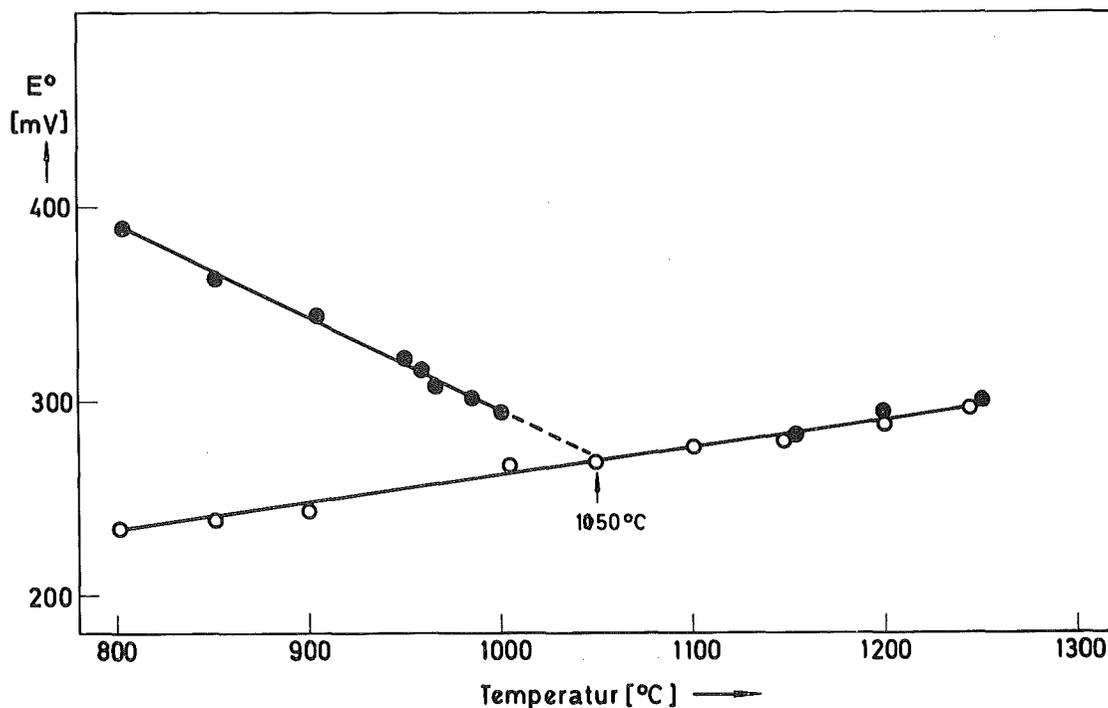
Um die Modifikationsverhältnisse von EuO_{1,5} zu untersuchen, wurde die EMK E^o der galvanischen Festkörperkette



bei Temperaturen zwischen 800° und 1250°C gemessen. Dabei wurden das eingesetzte kubische EuO_{1,5} bei 850°C und das monokline EuO_{1,5} bei 1250°C 2 Wochen getempert. Das Vorliegen von kubischem und monoklinem EuO_{1,5} ist durch röntgenographische Untersuchung bestätigt worden.

Die Messungen beruhen auf der Verfolgung der EMK E^o-Änderungen mit ansteigender Temperatur für kubisches EuO_{1,5} und sinkender Temperatur für monoklines EuO_{1,5}.

Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der E^o-Werte von kubischem und monoklinem EuO_{1,5}. Daraus läßt sich ablesen, daß bei der Temperaturerhöhung bis zu 1000°C die E^o-Werte des kubischen EuO_{1,5} sehr stark abnehmen, d.h. der Sauerstoffpartialdruck nimmt mit der Temperatur stark zu (s. Tab. 9).



●: Kubisch eingesetztes $\text{EuO}_{1,5}$ ○: Monoklin eingesetztes $\text{EuO}_{1,5}$

Abbildung 8: Die Abhängigkeit der EMK E° von der Temperatur für kubisches und monoklines $\text{EuO}_{1,5}$.

Oberhalb 1150°C sind die gemessenen E° -Werte des kubisch eingesetzten $\text{EuO}_{1,5}$ mit der des monoklinen eingesetzten $\text{EuO}_{1,5}$ identisch. Dies deutet darauf hin, daß oberhalb 1150°C das kubische $\text{EuO}_{1,5}$ bereits quantitativ in das monokline $\text{EuO}_{1,5}$ umgewandelt ist.

Unterhalb der Umwandlungstemperatur von 1050°C zeigen kubisches und monoklines $\text{EuO}_{1,5}$ voneinander stark abweichende E° -Werte, wobei die Unterschiede mit fallender Temperatur zunehmen.

Bei gleicher Temperatur besitzt das kubische $\text{EuO}_{1,5}$ den geringeren Sauerstoffpartialdruck als das monokline $\text{EuO}_{1,5}$. Dies besagt eindeutig, daß zwischen 800 und 1050°C C- $\text{EuO}_{1,5}$ die thermodynamisch stabile Modifikation ist und B- $\text{EuO}_{1,5}$ metastabil sein muß.

Innerhalb der Meßdauer von ca. 4 Stunden wurden im unter-

Tabelle 9:

BERECHNUNG THERMODYNAMISCHER DATEN AUS EMK-WERTEN GALVANISCHER FESTKOEPPERKETTE
Referenzelektrode: 1 atm O₂

kubisches EuO_{1,5}

T[°C]	E[mV]	dE°/dT[mV/K]	#G°[kcal/mol]	p[atm]	#S°[kcal/mol.K]	#H°[kcal/mol]
803	390	-.476	-35.95	.494426701391ex-07	-.0439	-83.19
851	365	-.476	-33.64	.284697126817ex-06	-.0439	-82.99
904	343	-.476	-31.61	.133615727325ex-05	-.0439	-83.29
950	321	-.476	-29.59	.512114790583ex-05	-.0439	-83.28
958	317	-.476	-29.22	.644531303022ex-05	-.0439	-83.26
976	309	-.476	-28.48	.103074333620ex-04	-.0439	-83.31
986	303	-.476	-27.93	.140869870950ex-04	-.0439	-83.20
1000	295	-.476	-27.19	.213225207207ex-04	-.0439	-83.08
1108	303	.150	-27.93	.377859651059ex-04	.0138	-8.83
1153	283	.150	-26.08	.999066387766ex-04	.0138	-6.36
1200	302	.150	-27.83	.736570676442ex-04	.0138	-7.46
1250	300	.150	-27.65	.106991746577ex-03	.0138	-6.59

monoklines EuO_{1,5}

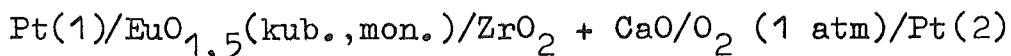
T[°C]	E[mV]	dE°/dT[mV/K]	#G°[kcal/mol]	p[atm]	#S°[kcal/mol.K]	#H°[kcal/mol]
800	235	.150	-21.66	.384965316869ex-04	.0138	-6.82
851	240	.150	-22.12	.496629728307ex-04	.0138	-6.57
900	245	.150	-22.58	.616421750077ex-04	.0138	-6.36
1050?	270	.150	-24.88	.769584164433ex-04	.0138	-6.59
1100	278	.150	-25.62	.829080699811ex-04	.0138	-6.63
1148	281	.150	-25.90	.103250174434ex-03	.0138	-6.25
1200	291	.150	-26.82	.104170884118ex-03	.0138	-6.45
1245	298	.150	-27.47	.110364977343ex-03	.0138	-6.47
1250	296	.150	-27.28	.120862694877ex-03	.0138	-6.22

suchten Temperaturbereich unterhalb 1000°C keine EMK-Änderung festgestellt, die eine Umwandlung der verschiedenen $\text{EuO}_{1,5}$ -Modifikationen andeuten könnte.

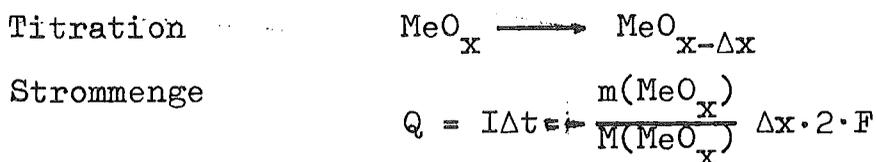
Aus der Abbildung 8 ist ersichtlich, daß sich die Potentialkurven $E^{\circ}(T)$ für die kubische und monokline Modifikation von $\text{EuO}_{1,5}$ bei einer Temperatur von $(1050 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ schneiden, so daß diese Temperatur als Umwandlungstemperatur angesehen werden kann.

In der Tabelle 9 wurde die Abhängigkeit der EMK- E° von der Temperatur für kubisches und monoklines $\text{EuO}_{1,5}$ zusammengestellt. Dabei wurde auch die freie Enthalpie, die Sauerstoffpartialdrücke, die Entropie und die Enthalpie für die Auflösung von 1 Mol O_2 in unendlichen Mengen von kubischem bzw. monoklinem $\text{EuO}_{1,5}$ mit angegeben. Aus diesen thermodynamischen Daten ist zu erkennen, daß bei der Sauerstoffaufnahme der $-\Delta G(\text{O}_2)$ -Wert beträchtlich höher ist als für das monokline Oxid, was anhand der relativ lockeren Struktur von C- $\text{EuO}_{1,5}$ und des festgepackten Gitters von B- $\text{EuO}_{1,5}$ auch verständlich ist.

Um die Änderungen der Zustandsfunktion der B-C-Phasenumwandlung zu erhalten, wurde versucht, mittels der galvanischen Festkörperzelle



$\text{EuO}_{1,5}$ durch coulometrische Titration auf $\text{EuO}_{1,495}$ zu reduzieren. Die für die Titration notwendige Strommenge ΔQ ist durch das Faradaysche Gesetz gegeben.



- I = Stromstärke A
 Δt = Zeit des Stromflusses sec
 $m(\text{MeO}_x)$ = Durch Wägung bestimmte Masse des zu untersuchenden Präparats mg
 $M(\text{MeO}_x)$ = Molekulargewicht des Meßpräparats

- F = Faraday-Konstante (A·sec/mol)
"- " = Zeichen deutet darauf, daß die Pt₁/EuO_{1,5} Teilkette an den negativen Pol der coulometrischen Stromquelle angeschlossen wurde.

Bei der Durchführung der Reduktion bei 1000°C und I = 0,03 mA steigt die EMK E⁰ der Kette bis über die Zersetzungsspannung des festen Elektrolyts (ZrO₂ + CaO) von 2,3 Volt (33), so daß eine eindeutige Bestimmung der EMK E⁰ nach der Reduktion nicht mehr möglich ist. Die Reduktion bei 1200°C und I = 0,03 mA führte zu keinem nennenswerten Anstieg der EMK E⁰. Nach der Titration ist der Innenwiderstand der Zelle größer als der Außenwiderstand des MeBinstruments, somit ist eine Messung der eigentlichen Änderungen von EMK E⁰ durch Reduktion nicht mehr möglich. Diese Vergrößerung des Innenwiderstands des Europiums sesquioxids wurde auch von Barrett und Barry (24) beobachtet.

Aus diesen Untersuchungen konnte somit kein quantitatives Bild der C-EuO_{1,5} → B-EuO_{1,5}-Phasenumwandlung gewonnen werden.

4.1.6. Das Phasendiagramm des quasibinären Systems UO_{2+x}-EuO_{1,5} für p(O₂) = 1 atm

Die Kenntnis der Grenzzusammensetzungen von U₃O₈, der Fluoritphase, der rhomboedrischen UO₃·6EuO_{1,5}-Phase und des monoklinen B-EuO_{1,5} ermöglicht, ein Phasendiagramm für das quasibinäre System UO_{2+x}-EuO_{1,5} für p(O₂) = 1 atm aufzustellen. Abbildung 9 zeigt dieses Phasendiagramm, das durch Zusammenfassen der Ergebnisse der Kapitel 4.1.1. bis 4.1.4. erhalten wurde.

Aus 4.1.2. geht hervor, daß β-U₃O₈ keine nachweisbaren Mengen an Europiumoxid in fester Lösung aufnimmt. Somit liegt auf der uranreichen Seite (s. Abb. 2) bis 25 Mol-% EuO_{1,5} bei 1500°C, bis 30 Mol-% EuO_{1,5} bei 1400°C, bis 36 Mol-% EuO_{1,5} bei 1250°C und bis 39 Mol-% EuO_{1,5} bei 1100°C ein Zweiphasengebiet vor, das sich aus orthorhombischem β-U₃O₈ und gesättigter Fluoritphase (U, Eu)O_{2+x} zusammensetzt.

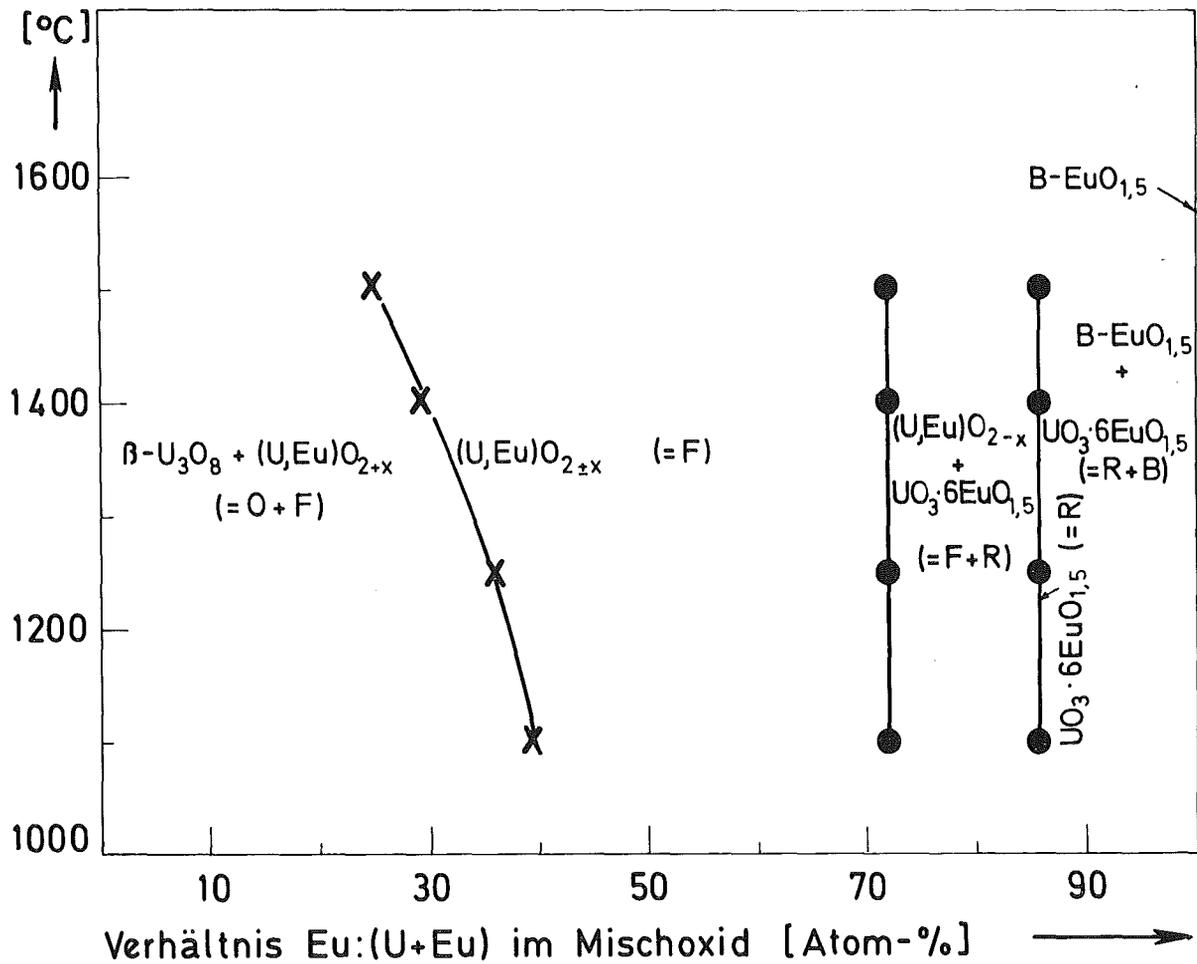


Abbildung 9: Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{UO}_{2+x}-\text{EuO}_{1,5}$ ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$)

Die Breite dieses Zweiphasengebiets nimmt mit abnehmender Temperatur zu. An dieses zweiphasige Gebiet schließt sich dann die reine Fluoritphase an, die sich bis zum temperaturunabhängigen Grenzwert von 72 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ erstreckt. Diese Fluoritphase ist auf der uranreichen Seite sauerstoffüberschüssig $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_{2+x}$, im mittleren Bereich stöchiometrisch $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_2$ und auf der europiumreichen Seite sauerstoffunterschüssig $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_{2-x}$.

Gemäß dem Befund von Kapitel 4.1.3., daß das rhomboedrische $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ keine nachweisbare Menge UO_{2+x} in fester Lösung aufnimmt, liegt zwischen der reinen Fluoritphase $(\text{U,Eu})\text{O}_{2+x}$

und $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ ein Zweiphasengebiet vor, das aus der gesättigten substöchiometrischen Fluoritphase $(\text{U}, \text{Eu})\text{O}_{2-x}$ und dem rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ besteht.

Bei 85,7 Mol-% liegt das Einphasengebiet des rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ vor. Da eine Löslichkeit von $\text{EuO}_{1,5}$ im rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ ebenfalls nicht nachzuweisen ist (Kapitel 4.1.4.), schließt sich oberhalb von 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ wieder ein Zweiphasengebiet an, das aus dem stöchiometrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ und monoklinem $\text{EuO}_{1,5}$ ohne Löslichkeit für Uranoxid besteht.

4.1.7. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_{2+x}-\text{EuO}_{1,5}$

Bei der Bestimmung der Oxydationsstufe des Urans von Mischoxidpräparaten in $\text{UO}_{2+x}-\text{SE}_2\text{O}_3$ Systemen (SE = La (25,26) (1); Y (27,28)) hat sich ergeben, daß die Oxidationsstufe des Urans in diesen Systemen einerseits vom Sauerstoffpartialdruck bei der Herstellung der Präparate, andererseits vom Verhältnis SE(III):U abhängt. Außerdem wurde auch mit zunehmendem SE(III):U-Verhältnis eine Verringerung der von Ackermann et al. (25) berichteten Flüchtigkeit des Urans in oxidierender Atmosphäre oberhalb 1200°C festgestellt.

Rüdorff et al. hatten eine Reihe von im Fluoritgitter kristallisierenden SE(III)U(V)O₄ Verbindungen durch Symproportionierung der Uranoxide bei $1000^\circ-1100^\circ\text{C}$ dargestellt. Dabei beobachteten sie, daß die Gitterkonstante von EuUO_4 -Präparaten, die unter nichtoxidierenden (Luftabschluß) und oxidierenden Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, unverändert blieben. Bei den relativ großen SE^{3+} -Ionen (La-Sm) bzw. den relativ kleinen SE^{3+} -Ionen (Y, Yb) bewirkt die Oxidation dagegen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Fluoritgitterkonstanten. Dies läßt sich als besonders große Stabilität des EuUO_4 -Fluoritgitters gegenüber anderen SE(III)U(V)O₄-Fluoritgittern deuten.

In Tabelle 10 sowie Abbildung 10 und 11 wurde die Änderung der mittleren Wertigkeit des Urans mit der Zusammensetzung im System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ bei 1250° und 1400°C zusammengestellt. Die mittlere Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ liegt stets oberhalb $\bar{W} > 4,6$, die von Wilson (25) als maximale mittlere Wertigkeit für die in der Fluoritphase kristallisierenden Uran-Lanthan-Mischoxide festgestellt wurde.

Tabelle 10: Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ für 1250 und 1400°C

Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	\bar{W} Uran ($\pm 0,02$)	Verhältnis O:(U+Eu)	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen
36	1250	5,00	2,14	F
40	1250	5,01	2,10	F
45	1250	5,01	2,05	F
50	1250	5,09	2,02	F
54	1250	5,16	2,00	F
56	1250	5,26	2,00	F
60	1250	5,48	2,00	F
64	1250	5,81	2,00	F
65	1250	5,82	2,00	F
70	1250	5,95	1,93	F
85,7	1250	5,97	1,71	R
90	1250	5,99	1,64	R + B
25	1400	5,00	2,28	F
40	1400	5,02	2,12	F
50	1400	5,01	2,02	F
54	1400	5,17	2,00	F
56	1400	5,26	2,00	F
60	1400	5,48	2,00	F
64	1400	5,81	2,00	F
65	1400	5,96	2,08	F
70	1400	5,98	1,948	F
85,7	1400	6,00	1,688	R
90	1400	5,99	1,65	R + B

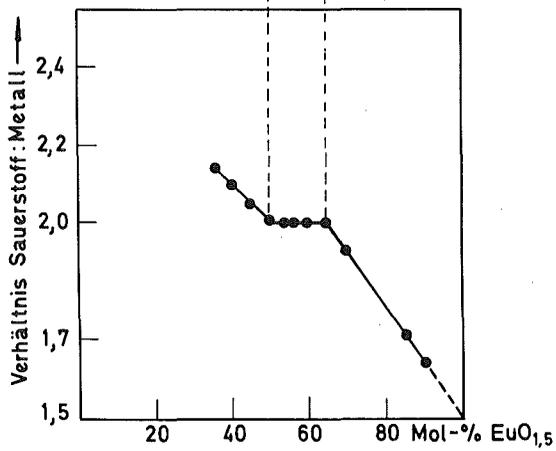
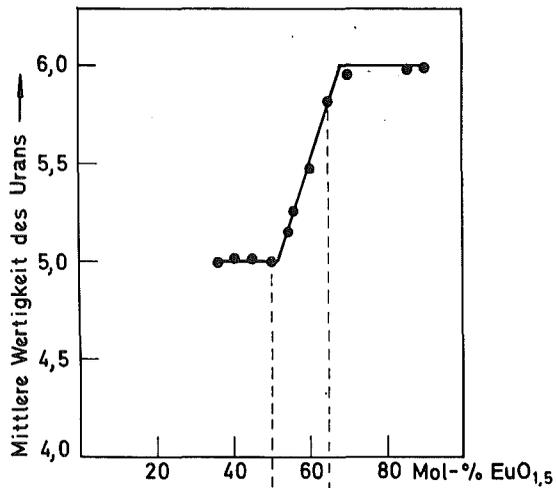


Abbildung 10:

Änderung der mittleren Wertigkeit des Urans bzw. des Sauerstoff:Metall ($\text{O}:(\text{U}+\text{Eu})$)-Verhältnisses für bei 1250°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ hergestellte Proben

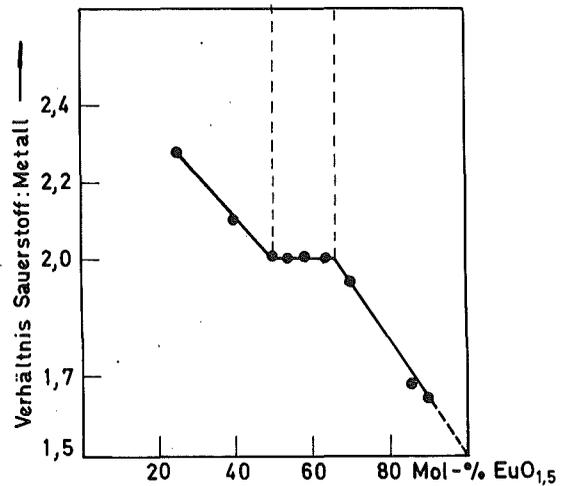
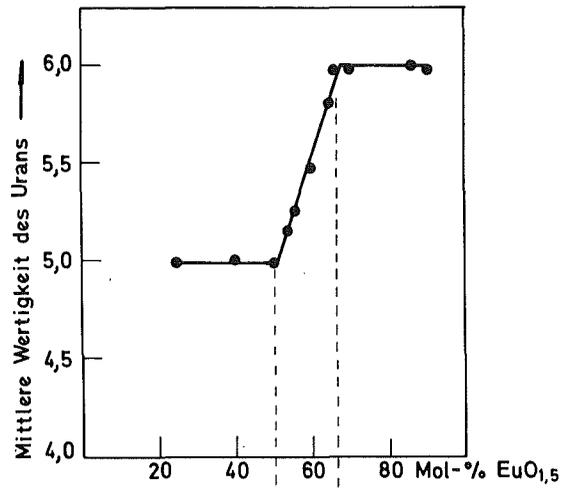


Abbildung 11:

Änderung der mittleren Wertigkeit des Urans bzw. des Sauerstoff:Metall ($\text{O}:(\text{U}+\text{Eu})$)-Verhältnisses für bei 1400°C und $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ hergestellte Proben

Im Fluoritgitter von SE(III)U(V)O_4 liegt nach eindeutigen Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen für $\text{SE} = \text{La, Nd, Ho und Lu}$ (25a) eine statistische Verteilung der SE(III)- und U(V)-Ionen auf die Metallgitterplätze des Fluoritgitters vor, ohne Störung des Sauerstoffteilgitters; entsprechendes ist daher auch im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-UO}_{2,5}$ anzunehmen. Ein derartiges "ideales" Fluoritgitter $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_2$ haben wir im System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ bei 1250°C für den Bereich zwischen 50-65 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ vorliegen. Im Bereich unterhalb 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ liegt eine Fluoritphase vor, bei der der nach der Formel $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ überschüssiger Sauerstoff auf die freien Oktaederplätze des Fluoritgitters verteilt ist. Ob dabei Sauerstoffcluster gebildet werden - wie es z.B. für UO_2 diskutiert wird -, kann nicht angegeben werden, da einmal die Angaben in der Literatur für UO_{2+x} nicht eindeutig sind und zum anderen die Neutronenbeugungsanalyse für z.B. $(\text{U}_y, \text{La}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ keine unzweideutige Interpretation zulässt (25a). Neutronenbeugungen an Eu-Präparaten sind wegen des extrem großen Einfangsquerschnitts für Neutronen praktisch kaum möglich.

Im Bereich oberhalb 65 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$, in dem das Uran bis zur Wertigkeitsstufe U(VI) oxidiert ist, liegt ein Sauerstoff-Subtraktionsmischkristall $(\text{U}_y, \text{Eu}_{1-y})\text{O}_{2-x}$ vor, wie er z.B. auch für reines UO_2 , d.h. UO_{2-x} und für PuO_2 , d.h. PuO_{2-x} sowie andere Selten Erd-Actiniden-Oxid-Fluoritphasen bekannt ist (35).

4.2. Das Phasendiagramm des binären Systems $\text{UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ für $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$

Die Kenntnis der mittleren Wertigkeit des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-EuO}_{1,5}$ und die Ergebnisse der Kapitel 4.1.1. bis 4.1.7. gestatten es, ein Phasendiagramm für das echte binäre System $\text{UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ aufzustellen (Abb. 12).

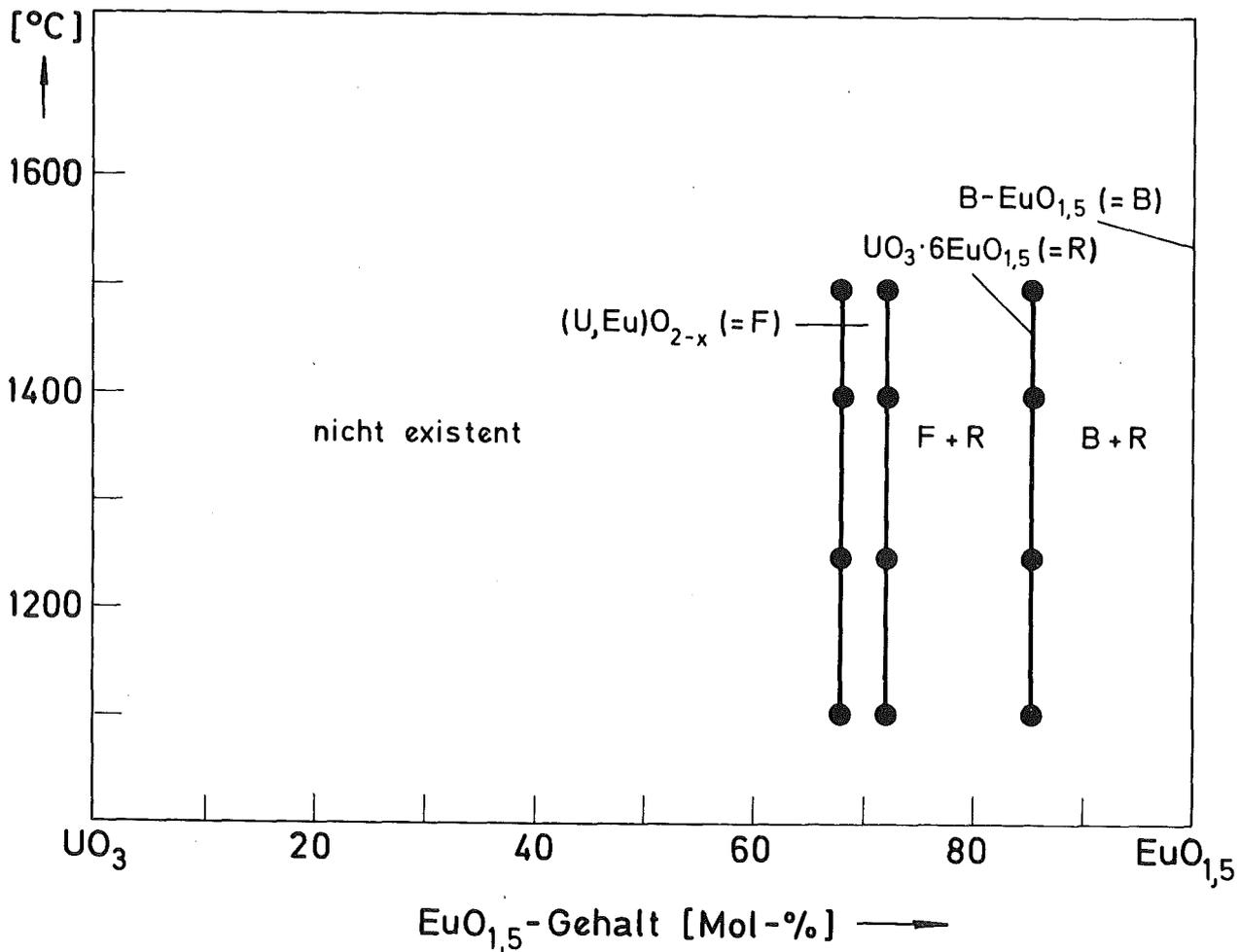


Abbildung 12: Phasendiagramm für das binäre System UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$

Da die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans zwischen 0 und 68 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ für $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ kleiner als sechs ist, ist das System bei diesen Zusammensetzungen nicht existent. Ab 68 Mol-% bis zu 72 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ liegt dann eine Fluoritphase vor. Anschließend folgt bis 85,7 Mol-% ein Zweiphasengebiet aus der gesättigten Fluoritphase und dem rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$.

Bei 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ liegt dann das stöchiometrische rhomboedrische $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ vor.

Oberhalb 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ schließt sich ein Zweiphasengebiet an, bestehend aus dem rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ und dem monoklinen $\text{B-EuO}_{1,5}$.

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

Die Phasenverhältnisse im System Uranoxid-Europiumoxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischoxide und vom Oxidationsgrad des Urans lassen sich exakt in einem isothermen Dreistoffsystem darstellen. Über ein solches ternäres System sind in der Literatur noch keine Angaben zu finden. Auf der Suche nach der möglichen Bildung einer intermediären Phase im System $\text{Eu-EuO}_{1,5}$ hatten Bedford und Catalano (34) ein $\text{Eu-Pt-EuO}_{1,5}$ -System bei 1500°C aufgestellt. Ein $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ -Teilsystem bei höherer Temperatur und inerte Atmosphäre wurde bereits von Grossmann, Lewis und Rooney (35) angegeben. Dabei wurde eine große Löslichkeit des $\text{EuO}_{1,5}$ in der UO_2 -Fluoritphase festgestellt. Eine Löslichkeit des UO_2 in monoklinem $\text{EuO}_{1,5}$ wurde dagegen nicht festgestellt. Eine Stabilisierung des kubischen $\text{EuO}_{1,5}$ durch UO_2 bis 1885°C wurde beschrieben und die Solidus- und Liquidustemperaturen wurden angegeben.

Bei der Aufstellung des Dreistoffdiagramms $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ wurde die Oxidationsstufe des Urans von U(IV) bis U(VI) variiert. Die gewünschte Oxidationsstufe des Urans wurde durch Symproportionierung von UO_2 und U_3O_8 erzielt. Mischoxidpräparate mit einer Oxidationsstufe $> 5,67$ lassen sich nur durch Tempern der Probe unter oxidierenden Reaktionsbedingungen darstellen. Der Oxidationsgrad wurde dann analytisch ermittelt.

Das isotherme Dreistoffdiagramm des $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ -Systems wurde für eine Temperatur von 1250°C aufgestellt. Diese Temperaturwahl wurde einmal aus dem Grund heraus getroffen, um das untersuchte System mit anderen Systemen zu vergleichen, über die Studien bei gleicher Temperatur vorlagen. Zum anderen ist diese Temperatur ein Kompromiß hinsichtlich der Reaktionsbedingungen. Bis zu dieser Temperatur kann für die Versuche in Ampullen Quarz verwendet werden. Andererseits verläuft die Reaktion bei niedrigen Temperaturen wesentlich langsamer als bei 1250°C , so daß extrem lange Reaktionszeiten von bis zu

mehreren Monaten in Kauf hätten genommen werden müssen, um Gleichgewichtseinstellung zu erreichen (selbst bei 1250°C sind Reaktionszeiten bis zu vier Wochen erforderlich). Wegen der leichten Aufoxidation von Mischoxidpräparaten, die $UO_{2,00}$ als Komponente enthielten (36,37), wurde die Aufarbeitung der abgeschreckten Ampullen in einer Glove-Box, die ständig mit reinem Argon gespült wurde, durchgeführt.

Tabelle 11: Auftretende Phasen im System $UO_2-UO_3-EuO_{1,5}$ bei $T = 1250^\circ C$ (Reaktionszeit: 14-21 Tage)

Verhältnis O:U	Mol-% $EuO_{1,5}$	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:(U+Eu)
2,00	0	F	2,00
	10	F	1,95
	25	F	1,875
	40	F	1,800
	50	F + R	1,75
	66	R	1,67
	70	C + R	1,65
	80	C + R	1,60
	85,7	B + R + C	1,571
	95	B + R + C	1,525
2,05	98	B + R + C	1,51
	50	F + R	1,775
	70	C + R	1,665
	80	C + R	1,61
	90	B + R + C	1,555
2,10	98	B + R + C	1,511
	10	F	2,04
	30	F	1,92
	43,5	F	1,839
	50	F + R	1,800
	55	F + R	1,77
	65	F + R	1,68
	75	C + R	1,65
78	C + R		

Tabelle 11: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% EuO _{1,5}	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:(U+Eu)
2,10	80	C + R	1,62
	82,6	C + R + B	1,604
	85,6	C + R + B	1,586
	87,6	C + R + B	1,574
	89,9	B + R + C	1,56
	95	B + R + C	1,53
2,20	6,9	F	2,152
	10	F	2,130
	30	F	1,99
	43,5	F	1,895
	45,0	F	1,885
	50	F + R	1,85
	70	F + R	1,71
	75	C + R	1,675
	76,7	C + R	1,663
	80	C + R	1,64
	82	C + R	1,626
	85,6	B + R + C	1,60
	87,6	B + R + C	1,586
	90	B + R + C	1,57
	95	B + R + C	1,535
98	B + R + C	1,514	
2,30	5	O + F	2,26
	12	F	2,204
	15	F	2,18
	70	R + F	1,74
	75	R	1,70
	80	R + B	1,66
	82,7	R + B	1,638
	85,7	R + B	1,614
	90	R + B	1,58
2,40	51	F + R	1,941
	55	F + R	1,905

Tabelle 11: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% EuO _{1,5}	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:(U+Eu)
2,40	75	R + F	1,725
	78	R	1,698
	85,7	R + B	1,628
	90	R + B	1,590
2,43	17	F + O	2,272
2,50	15	F + O	2,350
	31	F + O	2,19
	35	F + O	2,15
	45	F	2,05
	50	F	2,00
	55	F + R	1,95
	60	F + R	1,90
	70	F + R	1,80
	78	R	1,72
	82	R + B	1,68
	85,7	R + B	1,643
	87,7	R + B	1,623
	90	R + B	1,60
	99	R + B	1 51
	2,52	32,3	F
41,3		F	2,10
51,6		F	1,99
2,60	10	O + F	2,49
	20	O + F	2,38
	34	O + F	2,226
	36	O + F	2,204
	40	F	2,160
	50	F	2,05
2,67	6	O + F	2,599
	50	F	2,085
	55,9	F	2,016
	65	F + R	1,91
2,75	62	F + R	1,973

Tabelle 11: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% EuO _{1,5}	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen	Verhältnis O:(U+Eu)
2,83	68,6	R + F	1,917
	75,8	F + R	1,822
2,92	70,5	R + F	1,919
	75	R + F	1,855
2,96	82	R + F	1,763
	83,7	R + F	1,738
	90	B + R	1,646
	98	B + R	1,53
3,00	68	F	1,98
	70	F	1,95
	80	F + R	1,80
	83	F + R	1,755
	85,4	R + B	1,719
	90	R + B	1,65
	94	R + B	1,59
	98	B + R	1,53
	100	B	1,50

F = Fluoritphase

R = rhomboedrische UO₃·6EuO_{1,5}-Phase

O = orthorhombisches R-U₃O₈

B = monoklines EuO_{1,5}

C = kubisches EuO_{1,5}

Die durch Wägung vorgegebene Oxidationsstufe des Urans der in Quarzampullen hergestellten Mischoxidpräparate wurde nach der Reaktion stichprobenweise naßchemisch überprüft. Eine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung wurde jedoch nicht beobachtet.

Aus den Werten der Tabelle 12 wurden die Phasenverhältnisse des Systems UO₂-UO₃-EuO_{1,5} in den Abbildungen 13-15 zusammengefaßt, wobei in den Abbildungen 13 und 14 für die Teilge-

biete mit mehr (Abb. 14) bzw. weniger (Abb. 13) als 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ die Meßpunkte miteingezeichnet wurden, während Abbildung 15 eine Kombination von Abbildung 13 + 14 ohne Angabe von Meßpunkten ist. Das Teilsystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3$ wurde nach Literaturangaben (38,39) übernommen.

Nachfolgend werden die einzelnen Teilgebiete dieses Systems näher diskutiert.

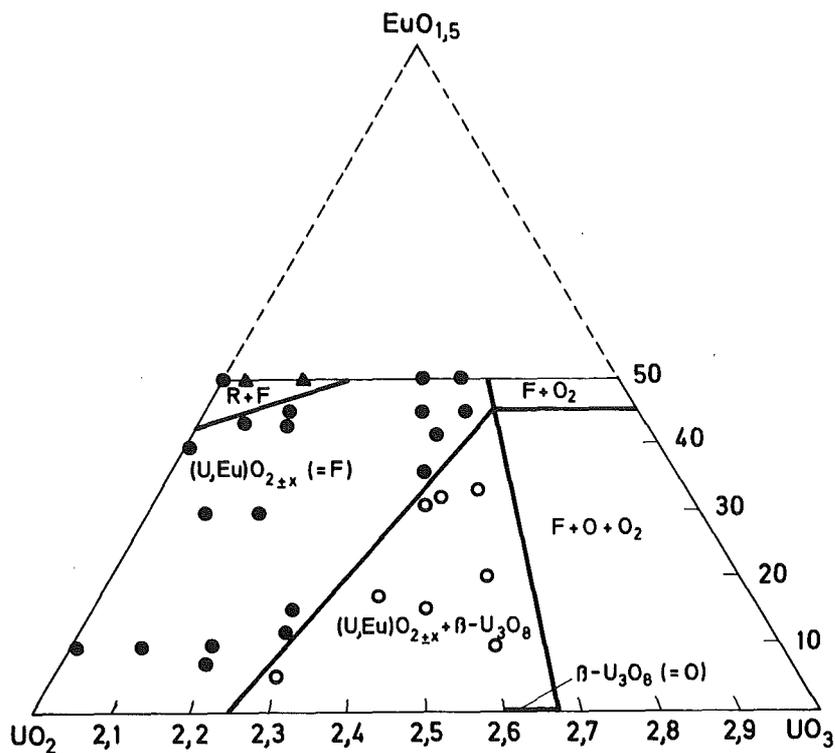


Abbildung 13: Ternäres System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ im Bereich von 0 bis 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1250°C

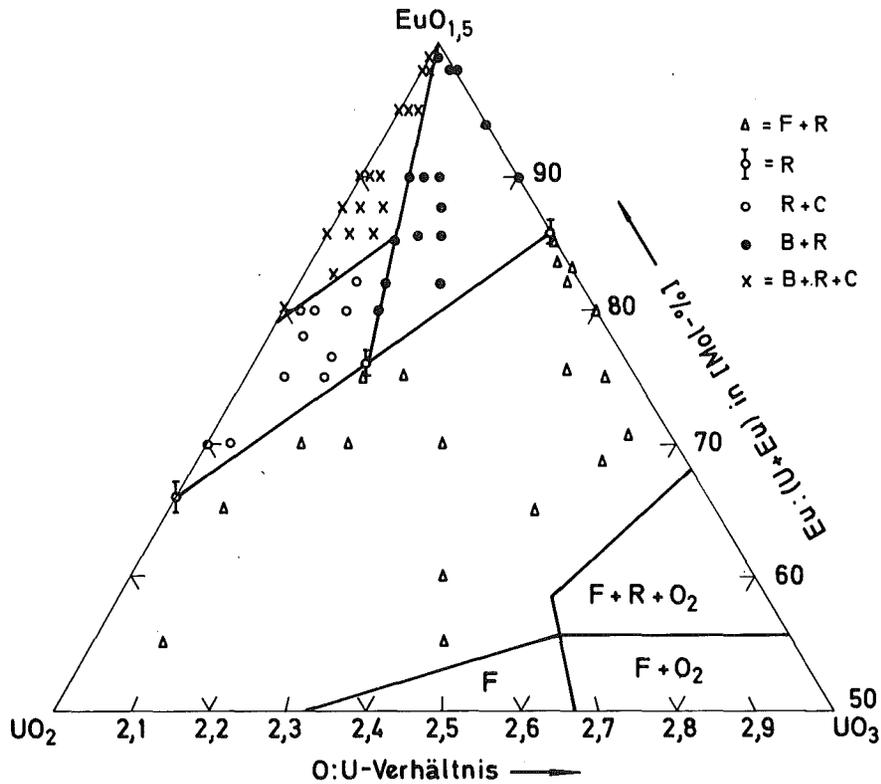


Abbildung 14: Das ternäre System UO_2 - UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$ im Bereich von 50-100 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1250°C

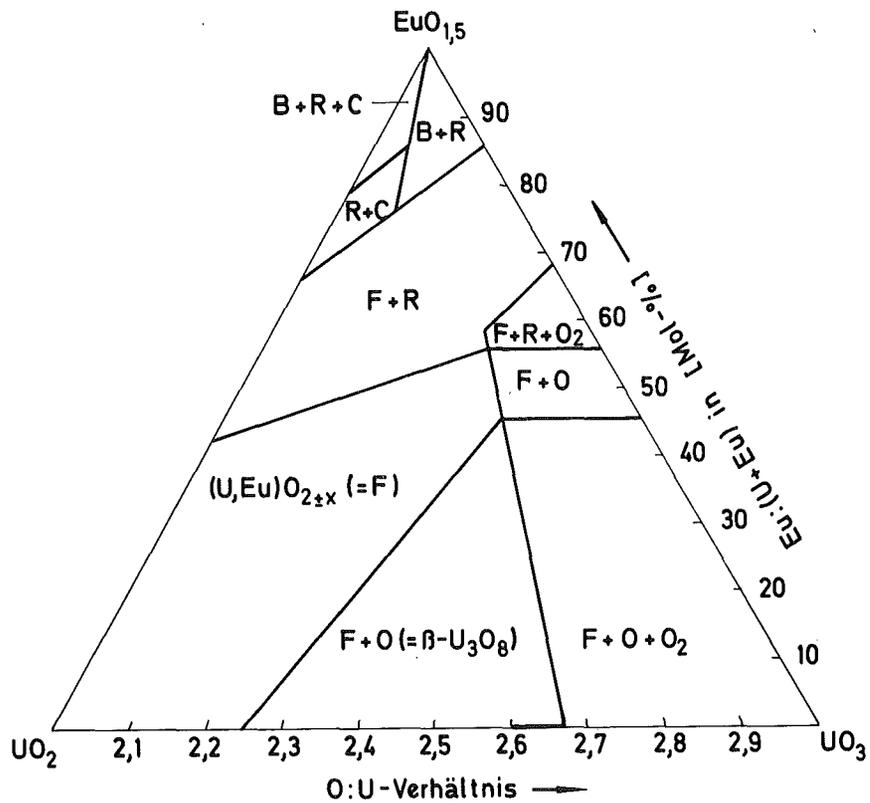


Abbildung 15: Das ternäre System UO_2 - UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$ bei 1250°C

4.3.1. Die Bereiche mit O₂ als Komponente

Für Untersuchungen in diesem Bereich wurden Gemische aus UO₃·6EuO_{1,5} und U₃O₈ mit variierendem Eu:(U+Eu)-Verhältnis in Quarzampullen unter 10 Torr Argongas (bei 25°C) bei 1250°C geglüht. Dabei zeigte sich eindeutig Freisetzung von Sauerstoff, was an einem "Aufblasen" der Quarzampullen zu beobachten war.

Tabelle 12: Die Änderung der Fluoritgitterkonstante (a) von Mischoxidpräparaten, die durch Tempern von UO₃·6EuO_{1,5} und U₃O₈ in der Quarzampulle für 21 Tage unter 10 Torr Argondruck (bezogen auf Z.T.) bei 1250°C dargestellt wurden

Atom-% $\frac{\text{Eu}}{\text{U+Eu}}$	analysiertes O:U-Verhältnis ($\pm 0,03$)	Gitterkonstante (a) [Å] mit Standardabweichung von $\pm 0,001$	festgestellte Phase
32,3	2,54	5,410	F
41,3	2,52	5,405	F
51,6	2,52	5,400	F
56,0	2,65	5,397	F
60,6	2,76	5,398	F
68,6	2,83	5,410	F + O
75,8	2,83		F + O

Die Werte der Tabelle sind in den Abbildungen 16 und 17 graphisch dargestellt.

Aus Tabelle 12 geht deutlich hervor, daß die Ausgangsverbindung UO₃·6EuO_{1,5} durch Reaktion mit U₃O₈ unter Freisetzung von Sauerstoff vollständig zu einer vollbesetzten Fluoritphase abgebaut wird. Aus der Abbildung 17 läßt sich ebenfalls durch Verlängerung der Linie auf O:U = 3,00 die Grenzlinie des Bereichs mit O₂ als Komponente durchziehen. Diese Linie stimmt mit der aus Kapitel 4.1.7. festgestellten Linie sehr gut überein.

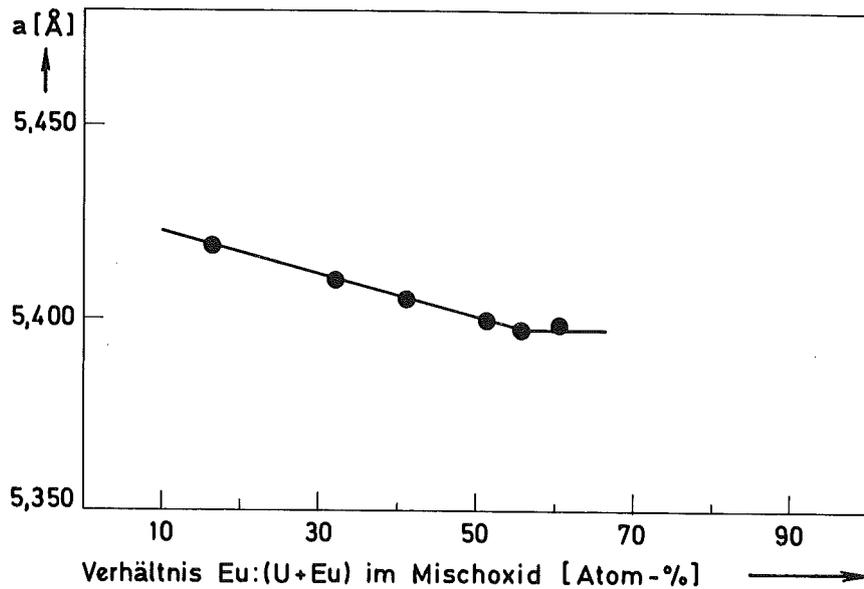


Abbildung 16: Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Eu:(U+Eu)-Verhältnis von Proben aus $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5} + \text{U}_3\text{O}_8$ -Ausgangsgemischen nach dreiwöchigem Tempern bei 1250°C

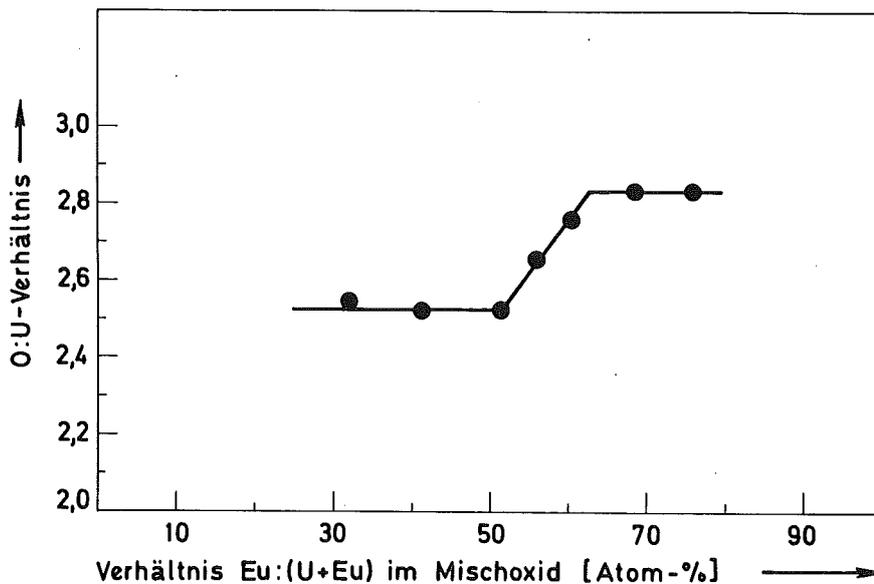


Abbildung 17: Die Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Urans vom Eu:(U+Eu)-Verhältnis von Proben aus $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5} + \text{U}_3\text{O}_8$ -Ausgangsgemischen nach dreiwöchigem Tempern bei 1250°C

4.3.2. Die β - U_3O_8 -Phase

Robert et al. (38,39) hatten bei der Untersuchung des Uran-Sauerstoff-Systems für die Temperatur $T = 1250^\circ C$ die Existenz von drei Phasenbereichen festgestellt. Dabei handelt es sich um ein Fluoritphasengebiet $UO_{2+x(ss)}$ in dem Grenzbereich $O:U = 2,00-2,25$, ein Zweiphasengebiet $UO_{2+x(ss)} + UO_{2,6}$ im Bereich $O:U = 2,25$ bis $2,59$ und die $UO_{2,6}$ -Phase zwischen $O:U = 2,59-2,65$.

Tabelle 13: Die Änderungen der Fluoritgitterkonstanten für Mischoxide mit $O:U = 2,60$ ($T = 1250^\circ C$)

Atom-% $\frac{Eu}{(U+Eu)}$	berechnete O:U- Verhältnisse	analysierte O:U-Verhält. ($\pm 0,03$)	Gitterkonstante [A] Stand. Abwch. $\pm 0,001$	festge- stellte Phasen
10	2,60	2,61	5,407	F + O
36	2,60	2,57	5,407	F + O
45	2,60	2,58	5,404	F
50	2,60	2,57	5,400	F

In der Abbildung 18 wurde der Verlauf der Änderungen der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung an Hand der Tabelle 13 für $O:U = 2,6$ zusammengestellt. Da in dieser Abbildung die Oxidationsstufe des Urans konstant bleibt (analytisch überprüft), kann die Unabhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung nur auf eine Zweiphasigkeit zurückgeführt werden. Daraus geht hervor, daß der Grenzpunkt des Zweiphasengebietes (F+O) gegen die einphasige Fluoritphase für $O:U = 2,6$ bei 41 Mol-% $EuO_{1,5}$ ist. Damit stellt die Linie durch den Punkt (41 Mol-% $EuO_{1,5} + 59$ Mol-% $UO_{2,6}$) und 100 Mol-% $UO_{2,25}$ (38,39) die Grenzlinie zwischen dem β - $U_3O_8 + (U,Eu)O_{2+x}$ -Zweiphasengebiet und der Fluoritphase dar.

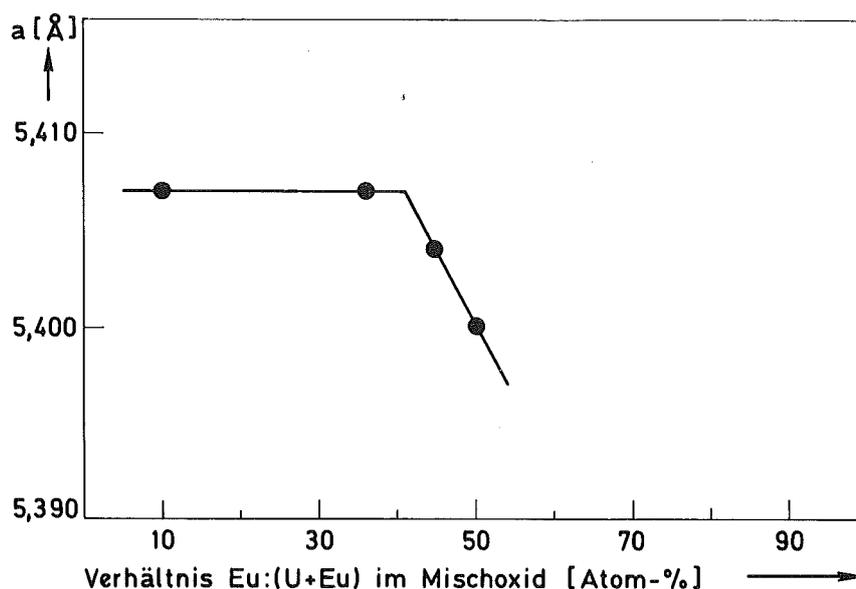


Abbildung 18: Zur Bestimmung der Phasengrenze F/O + F für O:U = 2,6

4.3.3. Die Grenze der Fluoritphase

Die Fluoritphase überstreicht den größten Bereich des isothermen Dreistoffdiagramms $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ ($T = 1250^\circ\text{C}$). Hier wurde die Grenzlinie gegen das Zweiphasengebiet ebenfalls über die Änderung der Fluoritgitterkonstanten bei variierendem $\text{EuO}_{1,5}$ -Gehalt, aber vorgegebenem Oxidationsgrad des Urans bestimmt.

Die Abbildung 19 ergibt die Grenzpunkte für O:U = 2,1 bei (45 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 55 Mol-% $\text{UO}_{2,1}$) und für O:U = 2,5 bei (53 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 47 Mol-% $\text{UO}_{2,5}$). Die Linie durch diese beiden Punkte stellt damit die Grenzlinie zwischen Fluoritphase und (Fluorit- + orthorhomboedr.)-Zweiphasengebiet im Dreistoff-Diagramm $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ dar. Damit wurde die Fluoritphase gegen die Zweiphasengebiete ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ + Fluorit)

Tabelle 14: Die Änderungen der Fluoritgitterkonstanten mit Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ bei O:U = 2,1 und 2,5

Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$	berechnetes O:U- Verhältnis	analysiertes O:U-Verhält. ($\pm 0,02$)	Gitterkonstante [Å] Stand. Abwch. $\pm 0,001$	festge- stellte Phasen
10	2,1	2,11	5,469	F
30	2,1	2,12	5,453	F
55	2,1	2,08	5,441	F + R
62	2,1	2,12	5,441	F + R
41	2,5	2,53	5,405	F
45	2,5	2,51	5,397	F + R
55	2,5	2,51	5,397	F + R
56	2,5	2,52	5,397	F + R

(Grenzlinie durch die Punkte ($\text{UO}_{2,25}$) und (41 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 59 Mol-% U_3O_8)) bzw. (rhomboedrische Phase + Fluoritphase)
 (Grenzlinie durch die Punkte (42 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 58 Mol-% UO_2) und (56 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 44 Mol-% $\text{UO}_{2,6}$)) abgegrenzt.

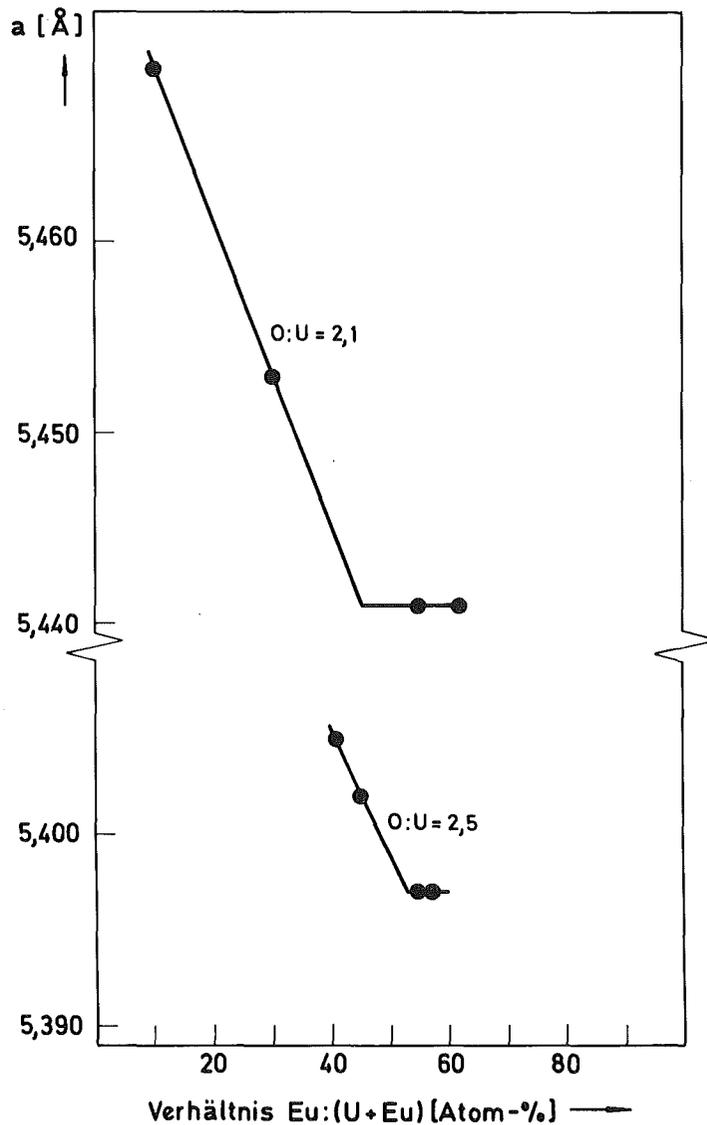
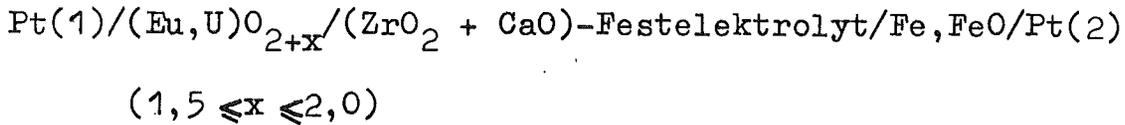


Abbildung 19: Die Änderung der Fluoritgitterkonstanten für Proben im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ mit dem $\text{Eu}:(\text{U}+\text{Eu})$ -Verhältnis (Atom-%) bei $\text{O}:\text{U} = 2,1$ und $2,5$

4.3.4. Überprüfung der Fluoritphasengrenzen durch Messungen mit der galvanischen Festkörperkette

Zu diesem Zweck wurden die EMK E der Mischoxidpräparate mit 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ und variierenden $\text{O}:\text{U}$ -Verhältnissen ($\text{O}:\text{U} = 2,0$ bis $2,5$) durch die folgende galvanische Festkörperkette



gemessen.

In der Tabelle 15 wurden die erhaltenen Meßwerte nach Umrechnung von EMK E in EMK E^0 sowie einige thermodynamische Daten für die Lösung von Sauerstoff in den Mischoxidpräparaten zusammengestellt.

In Abbildung 20 ist die Abhängigkeit der EMK E von der Temperatur dargestellt.

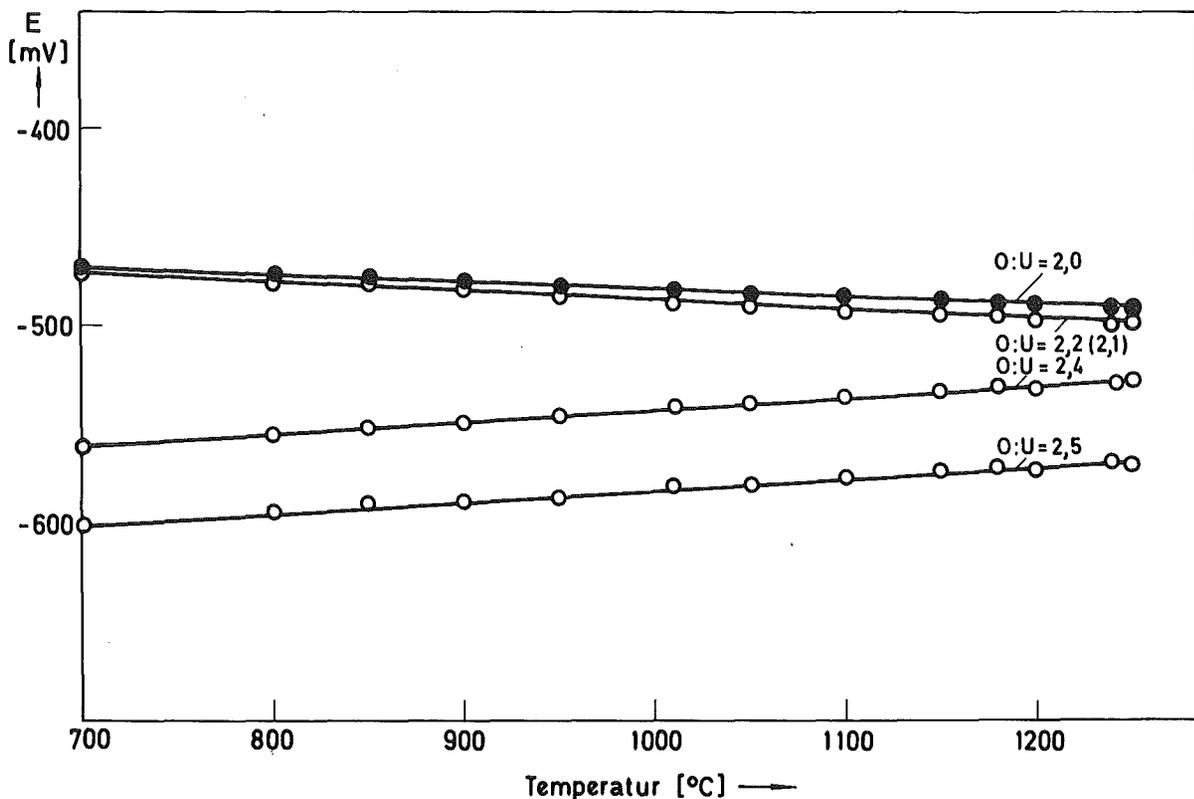


Abbildung 20: Experimentelle EMK E -Werte für Mischoxide mit 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ für konstante O:U-Verhältnisse (Fe + FeO) als Gegenelektrode)

Aus der Abbildung 20 wurden die isothermen Abhängigkeiten der EMK E^0 von den O:U-Verhältnissen entnommen und für die Abbildung 21 verwendet.

Tabelle 15:

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

Gegeben: T, E, dE/dT Berechnet: E°, #G°, p, #S°, #H° (Standardwerte)

I.	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]
	700	-471	-.04	-48.0	570	-52.6	.149217721642ex-11	-.03	-86.2
	800	-475	-.04	-46.4	533	-49.1	.956985125382ex-10	-.03	-86.2
	850	-477	-.04	-45.6	514	-47.4	.580444506795ex-09	-.03	-86.2
	900	-478	-.04	-44.9	496	-45.7	.290195708758ex-08	-.03	-86.3
	950	-481	-.04	-44.1	477	-43.9	.137226662013ex-07	-.03	-86.2
	1010	-482	-.04	-43.2	455	-42.0	.686851995285ex-07	-.03	-86.3
	1050	-484	-.04	-42.6	440	-40.6	.194186082029ex-06	-.03	-86.3
	1100	-485	-.04	-41.8	422	-38.9	.621449059610ex-06	-.03	-86.4
	1150	-486	-.04	-41.0	404	-37.3	.183270006130ex-05	-.03	-86.5
	1180	-488	-.04	-40.6	392	-36.2	.353842688982ex-05	-.03	-86.4
	1200	-489	-.04	-40.2	385	-35.5	.534886852176ex-05	-.03	-86.4
	1242	-490	-.04	-39.6	370	-34.1	.118864339580ex-04	-.03	-86.5
	1250	-490	-.04	-39.5	367	-33.8	.136904266923ex-04	-.03	-86.5
II.	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]
	700	-474	-.05	-48.0	567	-52,3	.172176878395ex-11	-.03	-86.8
	800	-478	-.05	-46.4	530	-48.8	.108959983466ex-09	-.03	-86.9
	850	-481	-.05	-45.6	510	-47.0	.684800262017ex-09	-.03	-86.9
	900	-483	-.05	-44.9	491	-45.3	.353687058932ex-08	-.03	-86.9
	950	-486	-.05	-44.1	472	-43.5	.165902784285ex-07	-.03	-86.9
	1010	-489	-.05	-43.2	448	-41.3	.884807021163ex-07	-.03	-86.9
	1050	-494	-.05	-42.6	434	-40.0	.239685085280ex-06	-.03	-86.9
	1100	-493	-.05	-41.8	414	-38.2	.814448573621ex-06	-.03	-86.9
	1150	-494	-.05	-41.0	396	-36.5	.237915313133ex-05	-.03	-87.1
	1180	-496	-.05	-40.6	384	-35.4	.456879098310ex-05	-.03	-87.0
	1200	-498	-.05	-40.2	376	-34.6	.710283107749ex-05	-.03	-86.9
	1242	-500	-.05	-39.6	360	-33.1	.161477735419ex-04	-.03	-86.9
	1250	-499	-.05	-39.5	358	-33.0	.180112103359ex-04	-.03	-87.1

I : (UEu)O_{3,5}

II : (UEu)O_{3,6}

Tabelle 15: Fortsetzung

BERECHNUNG THERMODYNAMISCHER DATEN AUS EMK-WERTEN GALVANISCHER FESTKOERPERKETTEN

Referenzelektrode: Fe,FeO (#G*)

Gegeben: T, E, dE/dT Berechnet: E°, #G°, p, #S°, #H° (Standardwerte)

III.	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]
	700	-473	-.06	-48.0	568	-52.4	.164155972377ex-11	-.03	-87.8
	800	-478	-.06	-46.4	530	-48.8	.108959983466ex-09	-.03	-87.9
	850	-479	-.06	-45.6	512	-47.2	.630466930412ex-09	-.03	-88.1
	900	-482	-.06	-44.9	492	-45.4	.339964471598ex-08	-.03	-88.1
	950	-485	-.06	-44.1	473	-43.6	.159724169857ex-07	-.03	-88.1
	1010	-487	-.06	-43.2	450	-41.5	.823046100066ex-07	-.03	-88.3
	1050	-489	-.06	-42.6	435	-40.1	.231421582207ex-06	-.03	-88.3
	1100	-491	-.06	-41.8	416	-38.4	.761200621247ex-06	-.03	-88.4
	1150	-493	-.06	-41.0	397	-36.6	.230279893855ex-05	-.03	-88.5
	1180	-494	-.06	-40.6	386	-35.6	.428601339736ex-05	-.03	-88.5
	1200	-496	-.06	-40.2	378	-34.8	.666899623352ex-05	-.03	-88.5
	1242	-499	-.06	-39.6	361	-33.2	.156605331556ex-04	-.03	-88.4
	1250	-498	-.06	-39.5	359	-33.1	.174705543376ex-04	-.03	-88.6
IV.	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]
	700	-561	.05	-48.0	480	-44.3	.109257977604ex-09	-.02	-69.4
	800	-554	.05	-46.4	454	-41.8	.291810113342ex-08	-.02	-69.5
	850	-551	.05	-45.6	440	-40.6	.123628936766ex-07	-.02	-69.5
	900	-548	.05	-44.9	426	-39.3	.463111490240ex-07	-.02	-69.5
	950	-545	.05	-44.1	413	-38.0	.155722993219ex-06	-.02	-69.5
	1010	-541	.05	-43.2	396	-36.5	.580607886560ex-06	-.02	-69.6
	1050	-539	.05	-42.6	385	-35.5	.133740040395ex-05	-.02	-69.6
	1100	-536	.05	-41.8	371	-34.2	.348498670394ex-05	-.02	-69.6
	1150	-533	.05	-41.0	357	-32.9	.849006524049ex-05	-.02	-69.6
	1180	-531	.05	-40.6	349	-32.3	.139761383778ex-04	-.02	-69.7
	1200	-531	.05	-40.2	343	-31.6	.200933902236ex-04	-.02	-69.6
	1242	-528	.05	-39.6	332	-30.6	.380788340297ex-04	-.02	-69.6
	1250	-527	.05	-39.5	330	-30.4	.422821295530ex-04	-.02	-69.7

Tabelle 15: Fortsetzung

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

Gegeben: T, E, dE/dT Berechnet: E°, #G°, p, #S°, #H° (Standardwerte)

V. 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]
700	-601	.10	-48.0	440	-40.6	.736510300795ex-09	-.02	-61.7
800	-595	.10	-46.4	413	-38.0	.171940757504ex-07	-.02	-61.3
850	-591	.10	-45.6	400	-36.9	.645880626594ex-07	-.02	-61.2
900	-589	.10	-44.9	385	-35.5	.234583067991ex-06	-.02	-60.9
950	-587	.10	-44.1	371	-34.1	.766726043319ex-06	-.02	-60.7
1010	-582	.10	-43.2	355	-32.8	.255907554974ex-05	-.02	-60.6
1050	-580	.10	-42.6	344	-31.7	.563617767069ex-05	-.02	-60.4
1100	-577	.10	-41.8	330	-30.4	.139371524638ex-04	-.02	-60.2
1150	-574	.10	-41.0	316	-29.2	.323394336225ex-04	-.02	-60.0
1180	-572	.10	-40.6	308	-28.4	.517864798743ex-04	-.02	-59.9
1200	-572	.10	-40.2	302	-27.8	.731406822747ex-04	-.02	-59.7
1242	-569	.10	-39.6	291	-26.8	.133731594423ex-03	-.02	-59.7
1250	-569	.10	-39.5	288	-26.5	.152081988964ex-03	-.02	-59.6

III. : (UEu)O_{3,7}

IV. : (UEu)O_{3,9}

V. : (UEu)O_{4,0}

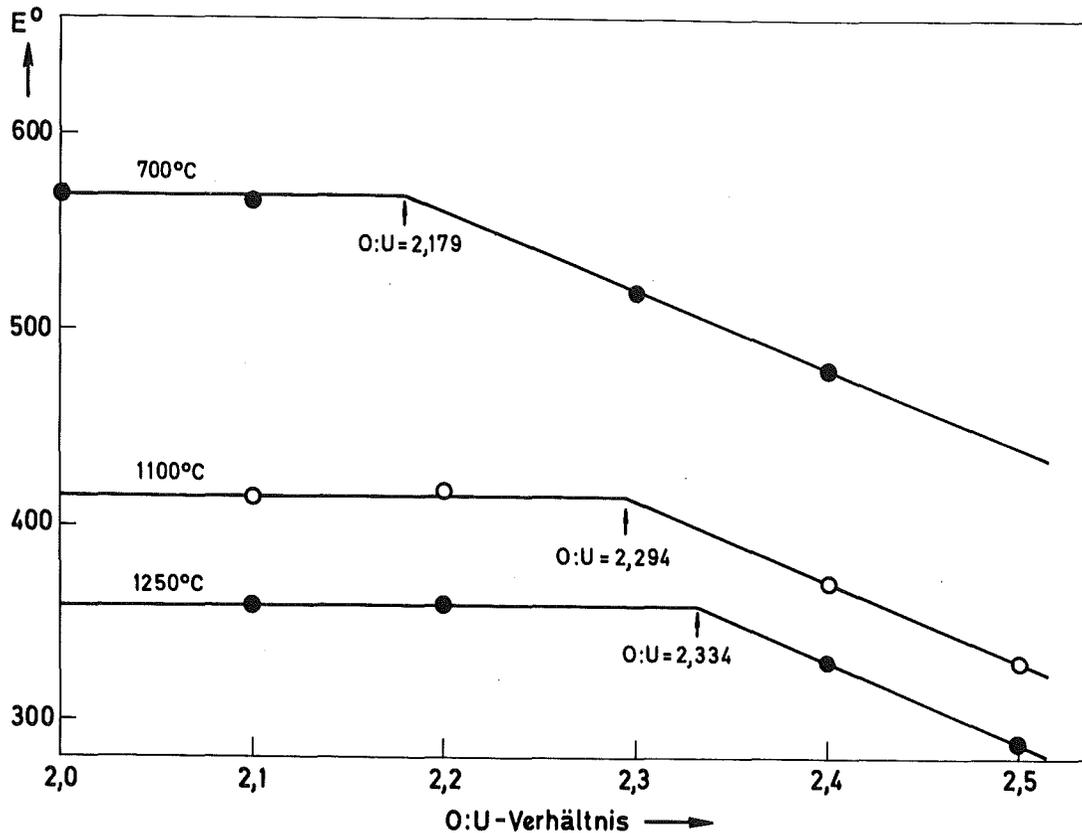


Abbildung 21: EMK- E° -Werte für U-Eu-Mischoxide mit 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ als Funktion des O:U-Verhältnisses für verschiedene Temperaturen

Daraus ergab sich für 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ ($T = 1250^{\circ}\text{C}$) der Grenzpunkt zwischen ein- und zweiphasigem Gebiet bei einem O:U-Verhältnis von 2,334. Für niedrigere Temperaturen verschiebt sich die Grenze zwischen Fluorit- und (Fluorit- + $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$)-Phase zu niedrigeren Werten des O:U-Verhältnisses. Beim Vergleich dieses Grenzpunkts mit dem Wert, der aus der Änderung der Gitterkonstanten der Mischoxidpräparate bestimmt wurde (s. Abb. 22, O:U = 2,333), zeigte sich trotz der unterschiedlichen Untersuchungsmethode eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Werte.

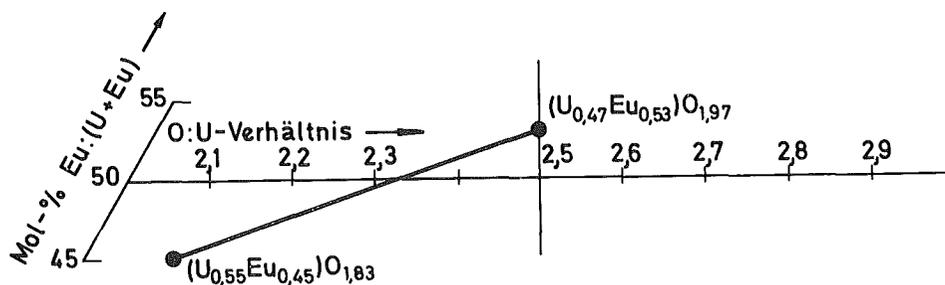


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ -Systems bei 50 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$

4.3.5. Die rhomboedrische Phase

Aitken et al. beobachteten bei der Untersuchung des $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-YO}_{1,5}$ -Systems (42) bei Temperaturen zwischen 1000°C - 1700°C in trockener Luft und unter reduzierenden Bedingungen eine rhomboedrische Phase bei konstantem O:Metall-Verhältnis = 12:7, d.h. einer Stöchiometrie von $\text{U}_m\text{Y}_{7-m}\text{O}_{12}$ ($1 \leq m \leq 3,4$). Außerdem wurde bei dieser Untersuchung über die Abhängigkeit der rhomboedrischen Phase vom Verhältnis der Ionenradien $\text{M(VI)}:\text{SE(III)}$ berichtet. Dabei wurde das Verhältnis $r(\text{M}^{6+}):r(\text{M}^{3+}) = 0,67$ als unterste Grenze zur Bildung einer rhomboedrischen Phase angegeben, so daß $\text{M(VI)O}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ mit $r(\text{M}^{6+}):r(\text{M}^{3+}) < 0,67$ nicht existiert.

Bei der Untersuchung des $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ -Systems wurde auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ eine rhomboedrische Phase der Zusammensetzung 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ + 14,3 Mol-% $\text{UO}_3 = \text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ in reiner Form beobachtet. Mit abnehmender Wertigkeit des Urans tritt keine reine rhomboedrische Phase mehr auf, sondern es existiert ein Zweiphasengebiet aus rhomboedrischer Phase und monoklinem $\text{EuO}_{1,5}$. Dieser Befund eines Zweiphasengebiets wurde

nicht nur an Hand der röntgenographischen Untersuchung beobachtet, sondern auch durch die elektrochemische Untersuchung mittels galvanischer Festkörperketten bestätigt. Abbildung 23 zeigt die Abhängigkeit der EMK E° von der Temperatur für $\text{Eu}:(\text{U}+\text{Eu}) = 6:7$ bei variierenden O:U-Verhältnissen.

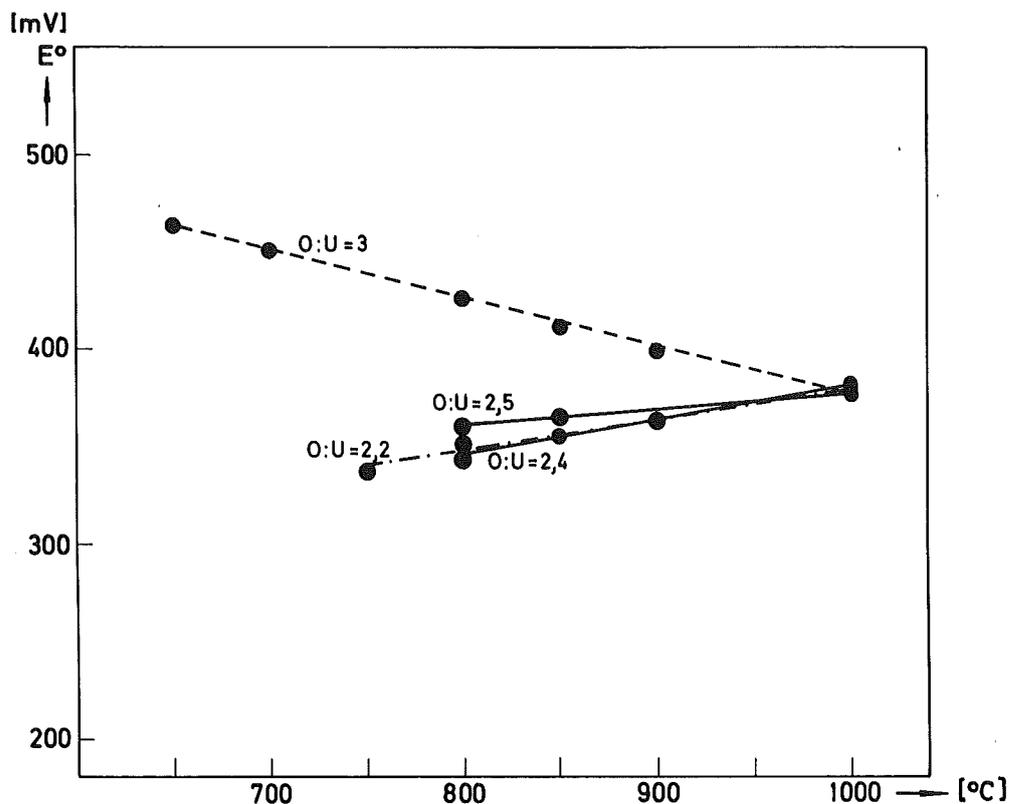


Abbildung 23: EMK E° -Werte für $\text{UO}_{3-x} \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ -Proben bei verschiedenen Temperaturen ($0 \leq x \leq 0,8$)

Mit variierenden $\text{Eu}:(\text{U}+\text{Eu})$ -Verhältnissen entlang der UO_2 - UO_3 -Abschnitte wurde dagegen eine sich linear ausdehnende rhomboedrische Phase beobachtet, die durch die Grenzzusammensetzungen $\text{U}^{4+}\text{Eu}_2\text{O}_5(\text{M}_3\text{O}_5) \text{ --- } \text{U}^{6+}\text{Eu}_6\text{O}_{12}(\text{M}_7\text{O}_{12})$ beschrieben werden kann.

Da sich aus den röntgenographischen Untersuchungen keine eindeutigen Aussagen über die Reinheit der Phasen ergaben, wurden auch hier mittels EMK E° Messungen unter Verwendung galvanischer Festkörperketten die Phasengrenzen bestimmt.

Aus den EMK E° Meßwerten der drei rhomboedrischen Proben (Abb. 27) läßt sich an Hand der konstanten Steigung eindeutig erkennen, daß die Gerade durch die Grenzpunkte $(U_{0,33}, Eu_{0,66})O_{1,67}$ ($= M_3O_5$) und $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ ($= M_7O_{12}$) im System U-Eu-O bei $1250^\circ C$ eine reine rhomboedrische Phase angibt.

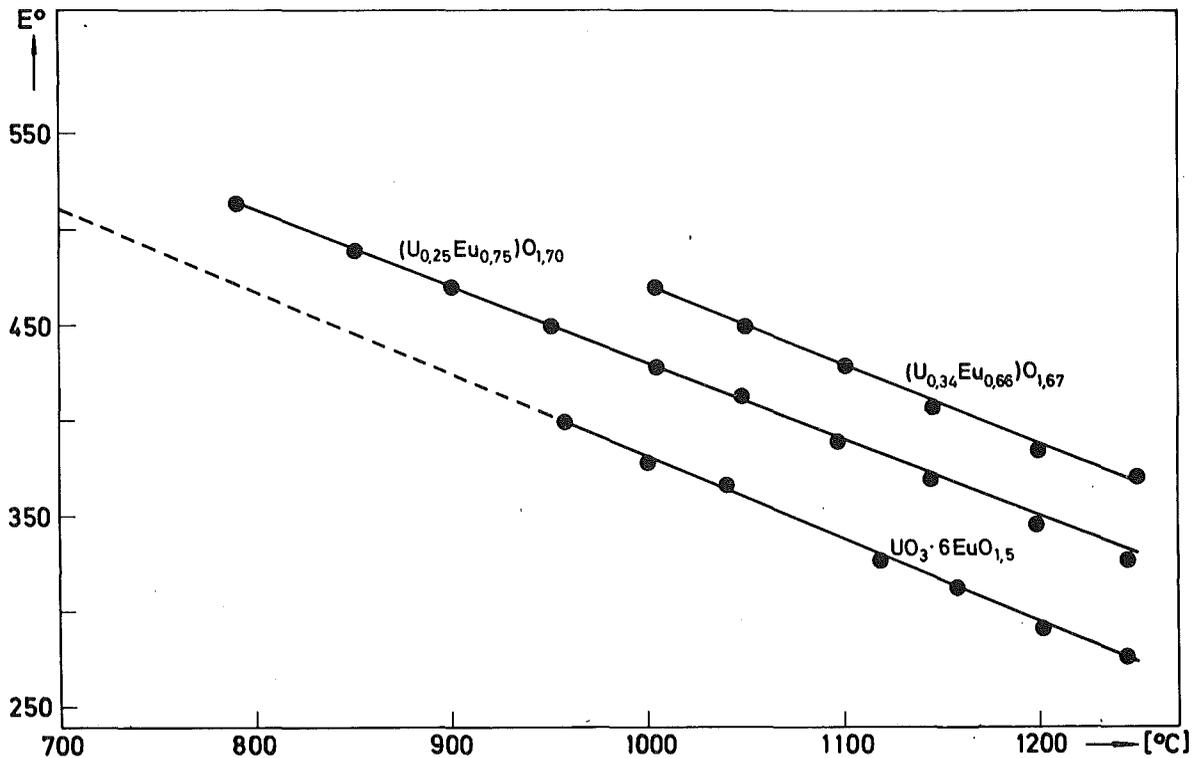


Abbildung 24: EMK E Werte für $(U_{0,33}^{4+}, Eu_{0,67})O_{1,67}$, $(U_{0,25}, Eu_{0,75})O_{1,70}$ und $UO_3 \cdot 6EuO_{1,5}$ in Abhängigkeit der Temperatur (Fe, FeO als Gegenelektrode)

Tabelle 16 stellt wieder die Umrechnung EMK E in EMK E° und einige thermodynamische Daten dar.

Tabelle 16:

BERECHNUNG THERMODYNAMISCHER DATEN AUS EMK-WERTEN GALVANISCHER FESTKÖRPERKETTEN

Referenzelektrode: Fe, FeO (#G*)

Gegeben: T, E, dE/dT

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

A.	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]
	1005	-469	-.09	-43.3	470	-43.3	.377870415634ex-07	-.03	-94.0
	1050	-473	-.09	-42.6	451	-41.6	.132010789748ex-06	-.03	-94.1
	1100	-477	-.09	-41.8	430	-39.7	.474184554148ex-06	-.03	-94.1
	1145	-482	-.09	-41.1	410	-37.8	.145267904929ex-05	-.03	-94.1
	1200	-489	-.09	-40.2	385	-35.5	.534886852176ex-05	-.03	-93.9
	1250	-488	-.09	-39.5	369	-34.0	.128808510663ex-04	-.03	-94.4
B.	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]
	850	-501	-.07	-45.6	490	-45.2	.156523654660ex-08	-.03	-87.3
	900	-504	-.07	-44.9	470	-43.3	.811928041383ex-08	-.03	-87.3
	950	-508	-.07	-44.1	450	-41.4	.382367037159ex-07	-.03	-87.3
	1004	-510	-.07	-43.3	429	-39.6	.163480359766ex-06	-.03	-87.4
	1048	-512	-.07	-42.6	413	-38.0	.495577689930ex-06	-.03	-87.6
	1100	-517	-.07	-41.8	390	-36.0	.183331909739ex-05	-.03	-87.4
	1145	-522	-.07	-41.1	370	-34.1	.538050151901ex-05	-.03	-87.3
	1200	-527	-.07	-40.2	347	-32.0	.177137777083ex-04	-.03	-87.2
	1243	-531	-.07	-39.6	328	-30.3	.424568915711ex-04	-.03	-87.1
C.	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]
	958	-555	-.08	-44.0	400	-36.9	.278143400623ex-06	-.03	-84.5
	1000	-563	-.08	-43.3	378	-34.8	.102375479105ex-05	-.03	-84.1
	1044	-569	-.08	-42.7	357	-32.9	.337219803338ex-05	-.03	-83.9
	1120	-574	-.08	-41.5	327	-30.1	.185138976666ex-04	-.03	-84.1
	1159	-572	-.08	-40.9	315	-29.1	.356671938765ex-04	-.03	-84.6
	1202	-580	-.08	-40.2	293	-27.0	.973341473843ex-04	-.03	-84.2
	1245	-582	-.08	-39.5	277	-25.5	.208872825894ex-03	-.03	-84.3

A. : O:U=2,0 66Mol%EuO_{1,5}B. : O:U=2,3 75Mol%EuO_{1,5}C. : O:U=3 85,7Mol%EuO_{1,5}

4.3.6. Der $\text{EuO}_{1,5}$ -Phasenbereich

Oberhalb des Schnittes, der durch die Grenzzusammensetzungen 33,3 Mol-% UO_2 + 6,67 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ und 14,3 Mol-% UO_3 + 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ gegeben ist, liegt neben der rhomboedrischen Phase $\text{EuO}_{1,5}$ vor. Dabei ist überraschend, daß bei 1250°C im Teilbereich mit $2,0 \leq \text{O}:\text{U} \leq 2,3$ eine kubische $\text{EuO}_{1,5}$ -Phase zu beobachten ist, obwohl reines kubisches $\text{EuO}_{1,5}$ oberhalb 1150°C nicht mehr - auch nicht in metastabiler Form - existieren kann.

Diese Beobachtung läßt sich an Hand des Vergleichs mit dem ThO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ -System (43-46) und unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten zur Sauerstofflöslichkeit in $\text{EuO}_{1,5}$ (Kapitel 4.1.5.) verstehen. Im System ThO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ wurde eine kubische $\text{EuO}_{1,5}$ -Phase gefunden, die sich durch Auflösung von ThO_2 in $\text{EuO}_{1,5}$ bildet und die bis zu Temperaturen von über 1800°C stabil ist. Dies bedeutet, daß der Einbau von ThO_2 das kubische Selten-Erd-Oxid stabilisiert, da kubische C-Typ- $(\text{SE,Th})\text{O}_{1,5+x}$ -Phasen auch für SE = Sm, Gd und Tb gefunden wurden. Auch für Uran trifft dies nach den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen zu, eine Postulation von Grossmann et al. (35) über die Stabilisierung von kubischem $\text{EuO}_{1,5}$ durch UO_2 bis gegen 1850°C bestätigend. Allerdings wird Uranoxid nur bis zu einem O:U-Verhältnis von $\text{O}:\text{U} < 2,3$ in das kubische $\text{EuO}_{1,5}$ -Gitter eingebaut, da im $\text{EuO}_{1,5}$ -reichen Gebiet oberhalb der rhomboedrischen Phase bei $\text{O}:\text{U} > 2,3$ B- $\text{EuO}_{1,5}$ auftritt. Für B- $\text{EuO}_{1,5}$ wurde keine die Meßgenauigkeit übersteigende Löslichkeit von Uranoxid festgestellt.

Diese Beobachtung, daß C- $\text{EuO}_{1,5}$ Actinidenoxide mit $\text{O}:\text{U} < 2,3$ in sein Gitter aufnimmt und B- $\text{EuO}_{1,5}$ nicht, läßt sich an Hand der thermodynamischen Daten (Kapitel 4.1.5. + 4.3.5.) verstehen. Beim Einbau von $\text{MO}_{2(+x)}$ in das $\text{EuO}_{1,5}$ -Gitter muß zusätzlicher Sauerstoff im Gitter untergebracht werden. Für C- $\text{EuO}_{1,5}$ ist dabei $|\Delta G(\text{O}_2)|$ höher als für B- $\text{EuO}_{1,5}$, d.h. der Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter und damit die Löslichkeit von Oxiden mit $\text{O}:\text{M} > 1,5$ ist für das kubische Oxid thermodynamisch begünstigter als für das monokline Oxid.

4.4. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$

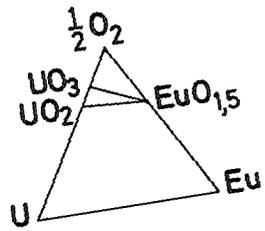
Die Ergebnisse der Kapitel 4.3.1. bis 4.3.5. ermöglichen eine Aufstellung eines isothermen Dreistoffdiagramms des $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ -Systems, bei der die Phasenverhältnisse bei den verschiedenen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Urans anschaulich wiedergegeben wird (Abb. 15).

Zeichnet man das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ in das Dreistoffdiagramm U-Eu-O ein (Abb. 25), so läßt sich aus dieser Darstellung die Art der Fluoritmischkristalle ansehen.

Oberhalb der Linie $\text{O}:(\text{U}+\text{Eu}) = 2,00$ liegt eine überstöchiometrische Fluoritphase $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_{2+x}$, darunter eine substöchiometrische Fluoritphase $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_{2-x}$. Das maximale x in der Fluoritphase ist $x = 2,25$, d.h. die $(\text{U}+\text{Eu})$ -Fluoritphase reicht hinsichtlich des Sauerstoff:Metall-Verhältnisses auch nicht über den Wert im reinem Uranoxid ($\text{UO}_{2,25}$) hinaus. Das minimale x der Fluoritphase liegt auf dem Schnitt $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ bei der Zusammensetzung 43 Mol-% UO_2 + 57 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$ entsprechend $(\text{U}_{0,43},\text{Eu}_{0,57})\text{O}_{1,71}$.

4.5. Vergleich der ternären Systeme $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-SEO}_{1,5}$ mit $\text{SE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ und Lu

Das System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$ weist einige Unterschiede gegenüber den Systemen $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ (1), $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$ (2), $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LuO}_{1,5}$ (40) auf. Im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ wurde auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ hinsichtlich des U:La-Verhältnisses keine Phasenbreite der 1:6-Verbindung festgestellt, dagegen zeigt sich aber hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie eine beträchtliche Breite der rhomboedrischen Phase, die durch die Grenzzusammensetzungen M_7O_{11} (U^{4+} , 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$), M_6O_{10} (U^{5+} , 83,3 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$), M_8O_{13} (U^{5+} , 87,5 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) und M_7O_{12} (U^{6+} , 85,7 Mol-% $\text{LaO}_{1,5}$) zu beschreiben ist. Im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1,5}$ dagegen existiert keine Phasenbreite der



- x = O + F
- = F
- △ = F + R
- ⊥ = R
- = R + C
- △ = R + C + B
- ▽ = B + R

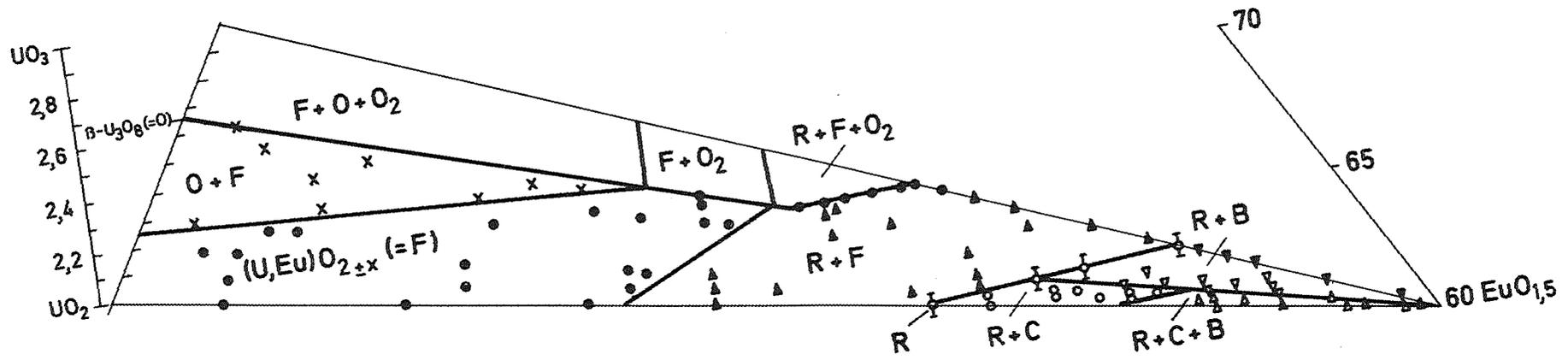


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des ternären Systems U-Eu-1/2 O₂ bei 1250°C für den Bereich UO₂-UO₃-EuO_{1,5}

rhomboedrischen Phase hinsichtlich des U:Nd-Verhältnisses dagegen kann im einphasigen Gebiet das O:(U+Nd)-Verhältnis von 11:7 ($\text{UO}_2 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$) bis 12:7 ($\text{UO}_3 \cdot 6\text{NdO}_{1,5}$) variieren. Das UO_2 - UO_3 - $\text{LuO}_{1,5}$ -System zeigt ferner nur auf dem Schnitt UO_3 - $\text{LuO}_{1,5}$ eine Phasenbreite von 73 Mol-% $\text{LuO}_{1,5}$ bis 85,7 Mol-% $\text{LuO}_{1,5}$, eine feste Lösung von UO_3 in der rhomboedrischen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LuO}_{1,5}$ -Phase angehend. Eine Phasenbreite zu O:U-Verhältnissen < 3 konnte nicht festgestellt werden.

Im System UO_2 - UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$ wurde hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie eine auf einer "Linie" liegende rhomboedrische Phase gefunden, die durch die Grenzzusammensetzungen M_3O_5 (U^{4+} , 66 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$) und (U^{6+} , 85,7 Mol-% $\text{EuO}_{1,5}$) verläuft.

4.6. Das ternäre System EuO - $\text{EuO}_{1,5}$ - UO_2

4.6.1. Die Herstellung von EuO

Die Ausgangskomponente EuO für dieses System wurde nach Shafer (41) durch Reduktion von $\text{EuO}_{1,5}$ mit metallischem Eu in einem Ta-Schiffchen in einem Nickelrohr (s. Abb. 26) unter Vakuum ($4 \cdot 10^{-6}$ torr) bei 1000°C dargestellt.

Nach der Reaktion und nach Abkühlung des Nickelrohrs und Trocknen des Kühlfingers wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, und das ganze Rohr in einer Glove-Box, die ständig mit reinem Argon gespült wurde, weiterbearbeitet. Das Vorliegen von durch Sublimation gereinigtem schwarzen EuO wurde durch Röntgenbeugung bestätigt.

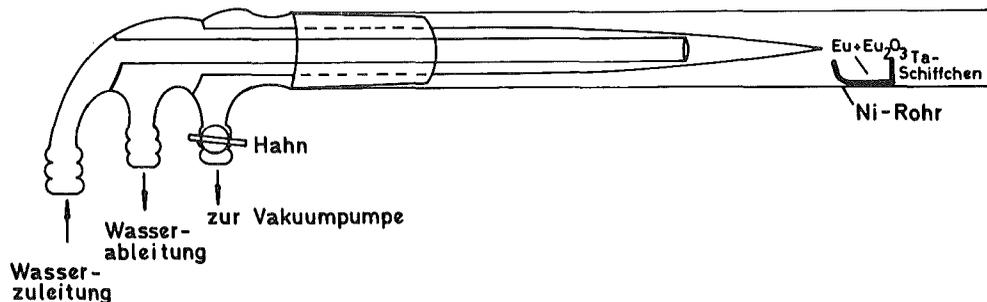


Abbildung 26: Apparative Anordnung zur EuO-Herstellung

4.6.2. Herstellung der Mischoxide

Die durch Differenzwägung bestimmte EuO-Menge wurde mit $\text{EuO}_{1,5}$ und UO_2 zusammengemischt (die Oxidationsstufe des Eu und $\text{Eu}:(\text{U}+\text{Eu})$ wurden nach der Wägung berechnet), in Pt-Tiegeln in Quarzampullen überführt unter 30 torr Argon-druck (bei 25°C) bei 1250°C drei Wochen lang gegläht. Dabei zeigte sich nach dem Abschrecken der Quarzampullen die Bildung einer schwarzen Schicht im Inneren der Ampullen, die eindeutig auf die Flüchtigkeit des EuO zurückzuführen ist. Da die Menge des verflüchtigten EuO nicht reproduzierbar ist, wurde die Untersuchung des Teilbereichs $\text{EuO}-\text{EuO}_{1,5}-\text{UO}_2$ verzichtet. Qualitative Untersuchung der Rückstände ergaben jedoch, daß der weitaus größte Teil des EuO verflüchtigt sein mußte und keine Reaktion mit UO_2 zu z.B. dem Perowskit EuUO_3 eingetreten ist. Die Präparation der Mischoxide im System $\text{EuO}-\text{EuO}_{1,5}-\text{UO}_2$ wäre nur sinnvoll, wenn durch großen Überdruck im Reaktionsbehälter die Flüchtigkeit des EuO ganz unterdrückt würde.

4.7. Das System U-Eu-O bei 1250°C

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen gestatten die Aufstellung der Phasenbeziehungen im Teilbereich $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1,5}$.

Die Erweiterung des Phasendiagramms auf den Teilbereich $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}\text{-}1/2 \text{ O}_2$ bereitet keine Schwierigkeiten. Das in Abbildung 27 aufgezeigte Diagramm ist das Ergebnis reiner topologischer Überlegungen.

Eine Aufstellung der Phasenbeziehungen auf der Metallseite ist z.Zt. nicht möglich, da zum einen Teil das Phasendiagramm des Systems Europium-Uran noch nicht beschrieben ist und zum anderen noch keine bzw. keine verlässlichen Daten über die Löslichkeit von Sauerstoff in Uran bzw. Europium bei 1250°C vorliegen. Bekannt ist nur eine Löslichkeit von 2,87 Atom-% Europium in Uranmetall bei 1250°C (50).

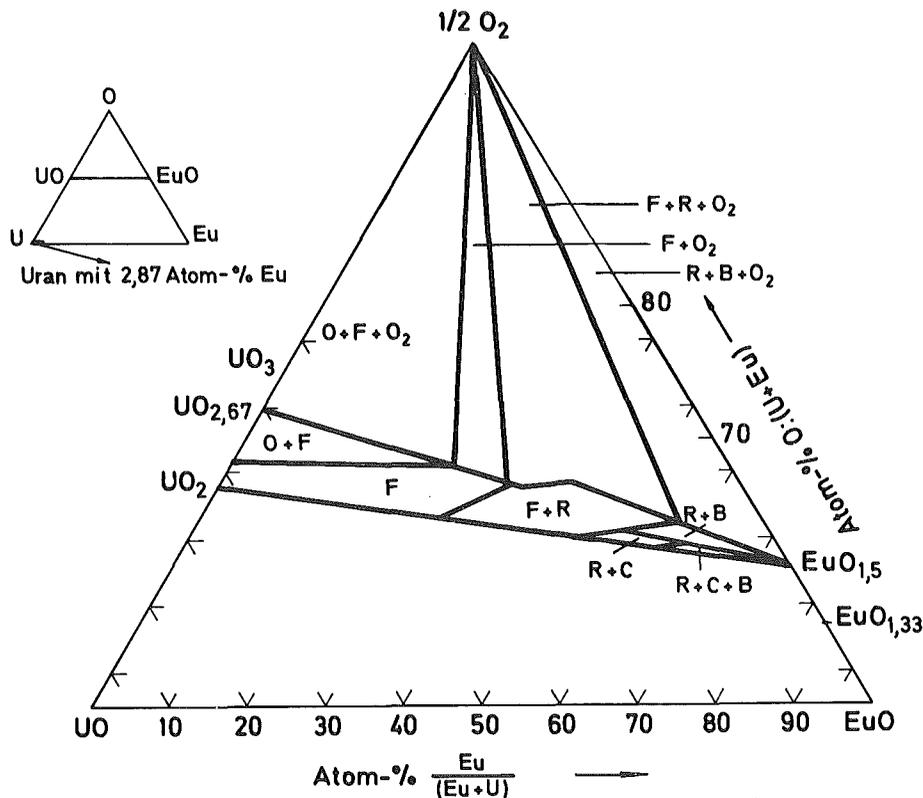


Abbildung 27: Isothermes Phasendiagramm des $\text{UO}_2\text{-EuO}\text{-}1/2 \text{ O}_2$ -Systems für 1250°C

5. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

5.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

5.1.1. Darstellung der Mischoxidpräparate

5.1.1.1. Präparate für das quasibinäre UO_{2+x} - $\text{EuO}_{1,5}$ -System

Die Darstellung der Präparate dieser Arbeit erfolgte durch Fällen der Mischhydroxide aus äquimolaren Lösungen. Dabei wurden die entsprechenden Mengen der jeweils 0,1 M Europium- und Uran-Lösungen zusammengegeben und gut vermischt. Um eine gemeinsame Fällung des Europiums und Urans zu gewährleisten, wurde die Mischung in kochende 25 %ige, karbonatfreie Ammoniaklösung gegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde durch ein Schwarzbandfilter filtriert, eine halbe Stunde lang an der Luft unter einer Quarzlampe erhitzt und anschließend im Achatmörser feinst pulverisiert. Zum Glühen bei den gewünschten Temperaturen 1100° , 1250° , 1400° und 1500°C (Genauigkeit $\pm 20^\circ\text{C}$) wurde ein Teil der jeweiligen Proben in einem kleinen Platintiegel in einem mit Wasser gekühlten Silitrohfen erhitzt, durch den ein Sauerstoff-Strom von 1 atm geleitet wurde.

Die Reaktionszeiten lagen zwischen 4 und 340 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Proben durch schnelles Herausziehen aus der heißen Reaktionszone des Ofens abgeschreckt, im Achatmörser nochmals fein pulverisiert und sofort röntgenographisch untersucht.

5.1.1.2. Präparate für das ternäre System UO_2 - UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$

Zur Darstellung von Präparaten mit gewünschtem Sauerstoffgehalt wurde frisch reduziertes UO_2 und zuvor geglühtes U_3O_8 bzw. $\text{EuO}_{1,5}$ in den entsprechenden Mengen eingewogen, so daß die Gesamtmenge jeweils etwa 350 mg betrug. Diese Oxide wurden im Achatmörser innigst miteinander vermischt und in die in

Quarzampullen befindlichen Platintiegel gebracht (für $O:U < 2,1$ wurden Ta-Tiegel benutzt). Durch Anschließen der Ampulle an eine Vakuumpumpe und Erhitzen wurden danach Wasserspuren aus der Ampulle entfernt. Um beim Glühen bei 1250°C ein Schrumpfen oder Platzen zu vermeiden, wurde ein Argondruck von 30 Torr vorgegeben. Um die Proben mit den gemischten Oxiden zur Reaktion zu bringen, erfolgte ein Erhitzen bei 1250°C in einem Tiegelofen; die Zeiten hierfür betragen 21 bis 30 Tage. Das Einfrieren der bei den hohen Temperaturen vorliegenden Gleichgewichte geschah durch rasche Herausnahme der Proben aus dem heißen Ofen und Eintauchen in flüssigen Stickstoff. Anschließend wurden röntgenographische Untersuchungen vorgenommen. Der Vergleich röntgenographischer und elektrochemischer Meßergebnisse - letztere ergeben "echte" Hochtemperaturwerte - bestätigte, daß bei diesem Abschrecken die Hochtemperaturphasengleichgewichte eingefroren wurden.

5.2. Chemische Analyse

Der in den Ampullen eingestellte Sauerstoffgehalt wurde stichprobenweise kontrolliert. Das Verhältnis $U(\text{IV}):U(\text{VI})$ ergab sich dabei folgendermaßen; in einem Überschuß von 0,01 molarer Schwefelsäure $\text{Ce}(\text{IV})$ -Sulfat-Lösung wurden 10-30 mg der Probe bei 40° bis 60°C aufgelöst. Das unverbrauchte $\text{Ce}(\text{IV})$ wurde mittels eingestellter 0,01 molarer $\text{Fe}(\text{II})$ -Lösung gegen Ferroin zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge $\text{Ce}(\text{IV})$ ergab sich dann der in der Probe vorhandene Anteil $U(\text{IV})$. Zur Bestimmung des Gesamt-Urans wurden 10 bis 20 mg derselben Probe in verdünnter H_2SO_4 gelöst, im Bleireduktor reduziert und der Urangehalt durch Titration mit $\text{Ce}(\text{IV})$ -Lösung und Ferroin als Indikator bestimmt. Aus der Gesamtmenge an Uran und dem Anteil von $U(\text{IV})$ ließ sich das $O:U$ -Verhältnis berechnen. Die Analysen der durch Mischhydroxidfällung dargestellten Präparate im quasi-binären System erfolgte auf analoge Weise.

5.3. Elektrochemische Untersuchung

5.3.1. Die Versuchsanordnung

Die Grundanordnung der benutzten elektrochemischen Meßmethode wurde erstmals 1957 in den Arbeiten von K. Kiukkola und C. Wagner (51,52) beschrieben. Dabei war die Elektrolyttablette sandwichartig zwischen der (Fe,FeO)-Bezugselektrode und der Meßelektrode angebracht. Die von Lott (4) entwickelte Tiegeltechnik gestattet darüber hinaus die Anwendung des Meßverfahrens auch bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken (bis 1 atm). Abbildung 28 zeigt halbschematisch die Versuchsanordnung der Festkörperkette I bei der ein Gemisch aus (Fe+FeO) als Gegenelektrode verwendet wird.

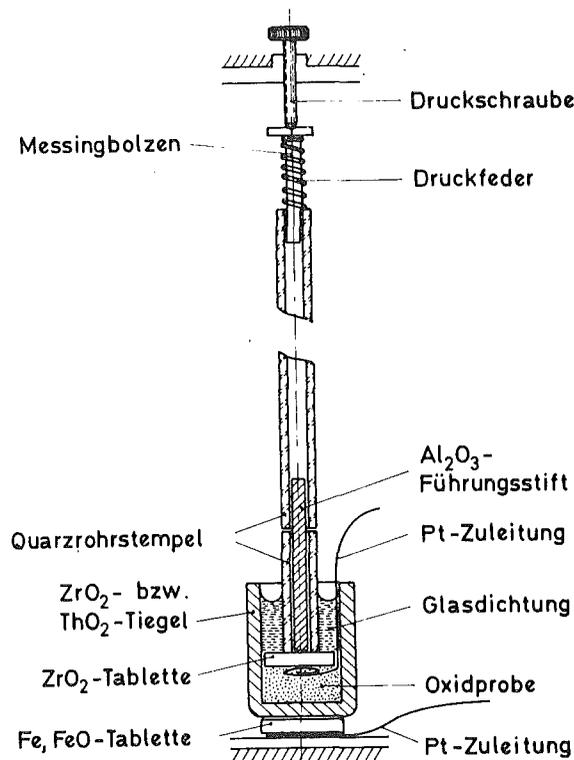


Abbildung 28: Experimenteller Aufbau der Festkörperkette I

In einem kleinen, als Festelektrolyt dienenden Tiegel aus CaO-dotiertem ZrO_2 befindet sich die zu untersuchende Oxidprobe. In diese als Meßelektrode verwendete Substanz ist ein spiralgewundener 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 die Platinzuführung der Bezugselektrode eingeklemmt.

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 $800^\circ C$ unter Stickstoff getempert.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein in der Höhe des ZrO_2 -Tiegels an der Außenseite der Quarzrohrhalterung angebrachtes (Pt,Rh-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 Argon gespült. Die Zuleitungen der Elektroden und die Drähte des Thermoelements werden am oberen Ende der Quarzhalterung gasdicht nach außen geführt.

Der experimentelle Aufbau der Festkörperkette II geht aus der Abbildung 29 hervor.

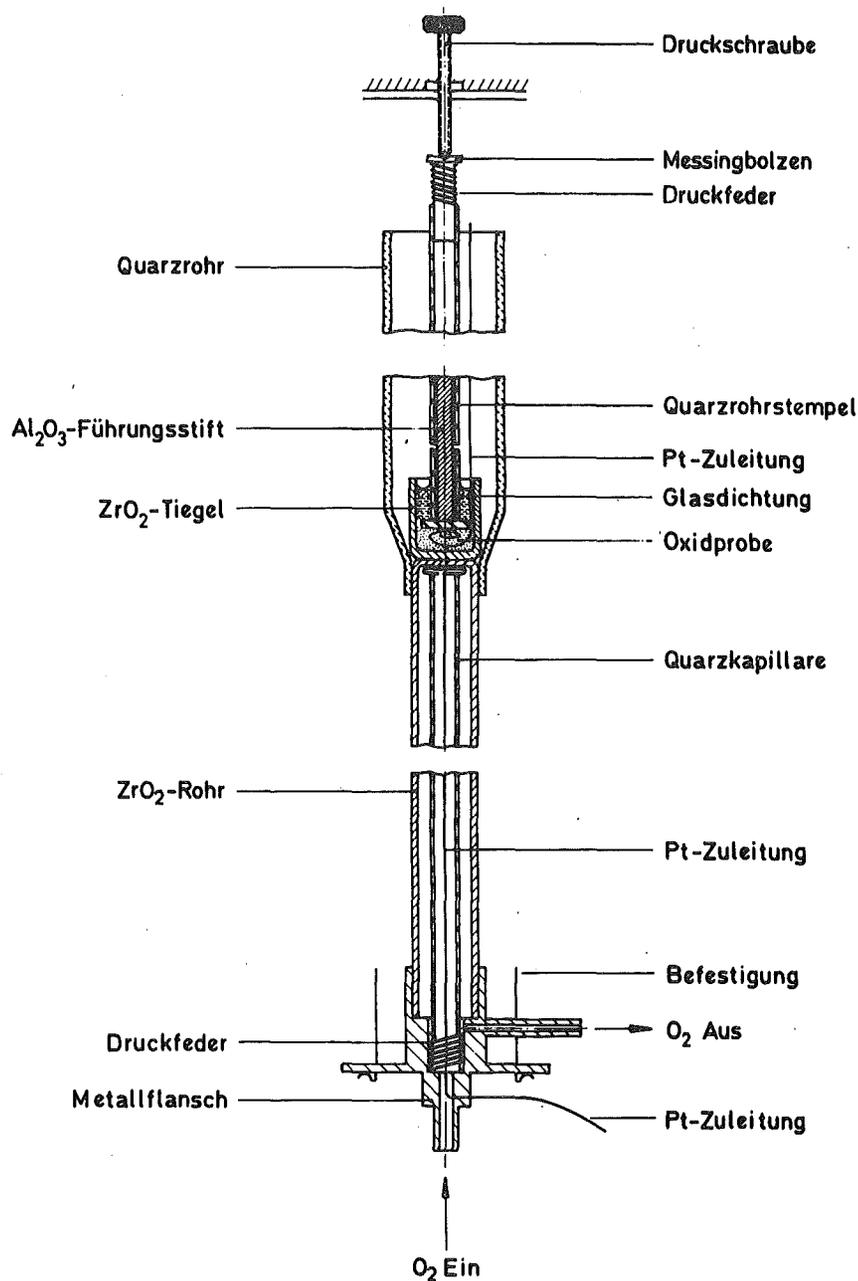


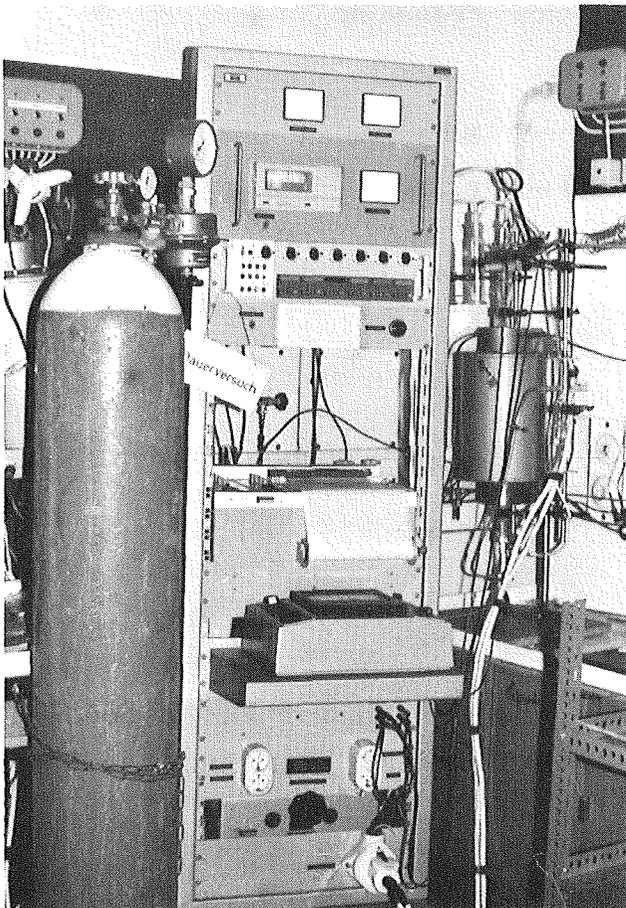
Abbildung 29: Experimenteller Aufbau der Festkörperkette II

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 ZrO₂-Rohr. Der Boden des ZrO₂-Rohres ist innen platinisiert. 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 ein schwacher Sauerstoffstrom von 1 atm aufrecht erhalten. 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 aneinander gepreßt. Durch das äußere Quarzrohr strömt von oben nach unten gereinigtes Argon. 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 $\pm 1^\circ C$ konstant gehalten. Ein im Meßstand (s. Abb. 30)



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 30

5.3.2. Die Versuchsdurchführung

Zur EMK-Messung wurden 50 bis 150 mg Oxidpulver in die Meßzelle eingesetzt. Zur Abdichtung der Meßzelle wurde rasch auf 1000°C aufgeheizt. Dann wurde das Programmsteuergerät so eingestellt, daß die Ofentemperatur sich stufenweise um jeweils 50 bzw. 100°C änderte. Die jeweilige Meßzeit bei der eingestellten Temperatur beträgt 2 h (1000-1250°C) bzw. 4 h (700-1000°C). Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden mehrere Versuche mit dem gleichen Oxid in den Meßketten I und II durchgeführt. Die Umrechnung der EMK E gemessen gegen die (Fe,FeO)-Elektrode in die Standard EMK E^0 , sowie die Berechnung der thermodynamischen Daten erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms auf der elektronischen Tischrechenmaschine WANG 700 B.

5.3.3. Meßfehlerbetrachtung

Die bei der Messung möglichen Fehler können auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

- a) Ungenauigkeit der elektrochemischen Messung.
- b) Verdampfung von Sauerstoff aus der Meßzelle und Oxidation der Proben.
- c) Polarisation 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 -Werts um ca. 0,5 kcal/mol.

zu b) Zur Messung wurde die speziell im Hinblick auf die Verdampfung von Sauerstoff entwickelte Tiegeltechnik benutzt. Die 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.

Bei der Anwendung von Kette II wurde von Lott (4) beobachtet, daß sich in den Zirkonoxidrohren bei Temperaturen oberhalb etwa $900^\circ C$ häufig Undichtigkeiten (Poren) bilden. Durch diese gelangte Sauerstoff (das Rohr ist von O_2 mit einem Druck von 1 atm umgeben) in das Innere der Meßzelle und oxidierte die Proben teilweise auf. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde die Außenseite des ZrO_2 -Tiegels ständig mit Argongas gespült.

- 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) Wie C. Wagner (52) bereits zeigte, bleibt der durch die unvermeidlichen Verunreinigungen des verwendeten Inertgases (Stickstoff, Argon) bedingte Restpartialdruck des Sauerstoffs selbst bei Ketten, deren beide als Tabletten vorliegenden Elektroden vom Inertgas umgeben sind, völlig ohne Einfluß auf die sich einstellende EMK. Der Grund hierfür liegt wohl im Fehlen der notwendigen Dreiphasengrenzen Sauerstoff/Elektrolyt/metallische Zuleitung. Lott (4) hatte zur Kontrolle EMK-Messungen an einer Kette Pt/Fe, FeO/ ZrO_2 (+ CaO)/Ni, NiO/Pt unter Verwendung der auch für die eigentlichen Messungen benutzten technisch reinen Inertgase vorgenommen. Die Ergebnisse stimmten bis auf 0,5 % mit den berechneten Werten überein.

5.4. Röntgenographische Untersuchungsmethode

Neben dem elektrochemischen Verfahren erwies sich die röntgenographische Untersuchung als wichtigste Methode zur Aufklärung der Phasenverhältnisse im untersuchten Oxidsystem.

Für die Röntgenaufnahmen wurden die Proben in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (47) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Fehlergrenzen von $\pm 0,001 \text{ \AA}$ bis $0,005 \text{ \AA}$) wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (48) unter Verwendung des Rechenprogramms KUGIKO des Instituts auf der Rechenanlage IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe herangezogen. Für die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorhombischer und rhomboedrischer Struktur wurden stets Goniometerdiagramme mit dem Gerät "Kristalloflex IV" der Fa. Siemens und Halske unter Verwendung von hochreinem Gold (99,999 %, Fa. Heraeus) als Eichsubstanz aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des abgeänderten Programms B 106 (48) ebenfalls auf der IBM 360/65 berechnet. Die Fehlergrenzen der unter Verwendung des Rechenprogramms ermittelten Gitterparameter betragen $\pm 0,001$ bis $0,007 \text{ \AA}$.

5.5. Ausgangssubstanzen

U₃O₈ (Fa. Merck) besaß einen Reinheitsgrad von 99,9 %.

EuO_{1,5} mit 99,9 % Reinheitsgrad wurde von der Firma Rasmus u. Co., Hamburg geliefert.

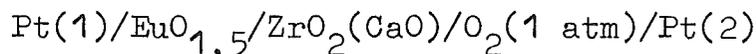
Eu-Metall war ebenfalls ein Produkt der Firma Kurt Rasmus u. Co. mit einem Reinheitsgrad von 99,9 %.

Ferner wurden im Handel erhältlicher reinsten Wasserstoff, Sauerstoff und Argon verwendet.

6. ZUSAMMENFASSUNG

6.1. Unter Verwendung röntgenographischer Untersuchungen und Messungen mit galvanischen Hochtemperatur-Festkörperketten wurden thermodynamische Daten und Phasenbeziehungen im Teilbereich UO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ -Sauerstoff des ternären Systems U-Eu-O bestimmt.

6.2. EMK-Messungen mit der galvanischen Festkörperkette



ergaben eindeutig, daß im Temperaturbereich $800 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1050$ das kubische C- $\text{EuO}_{1,5}$ die thermodynamisch stabile Modifikation und das monokline B- $\text{EuO}_{1,5}$ die metastabile Modifikation ist. Bei 1050°C geht C- $\text{EuO}_{1,5}$ in B- $\text{EuO}_{1,5}$ über.

6.3. Das Phasendiagramm des Systems UO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ - $1/2 \text{ O}_2$ für 1250°C und diejenigen des Systems UO_3 - $\text{EuO}_{1,5}$ bzw. des quasibinären Systems UO_{2+x} - $\text{EuO}_{1,5}$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ für den Temperaturbereich $1100 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1550$ wurden ermittelt. In diesen Phasendiagrammen konnten folgende Einphasengebiete nachgewiesen werden:

- a) B- U_3O_8 , das kein $\text{EuO}_{1,5}$ in fester Phase aufnimmt;
- b) eine Fluoritphase $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_{2+x}$, in der die Wertigkeit des Urans zwischen U(IV) und U(VI) liegen kann. Der maximale Sauerstoffgehalt in der Fluoritphase entspricht der Formel $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_{2,25}$ der minimale der Zusammensetzung $(\text{U},\text{Eu})\text{O}_{1,71}$. Unter oxidierenden Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) ist die Breite der Fluoritphase auf der Eu-reichen Seite im Bereich $1100 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1550$ temperaturunabhängig, während auf der U-reichen Seite eine mit der Temperatur steigende Phasenbreite zu bemerken ist;
- c) eine rhomboedrische Phase, deren Eu- und O-reichste Grenze der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ (Me_7O_{12}) entspricht. $\text{UO}_3 \cdot 6\text{EuO}_{1,5}$ nimmt weder UO_3 noch $\text{EuO}_{1,5}$ in

sein Gitter auf, noch tritt es bei U:Eu = 1:6 mit Sauerstoffüberschuß auf. Mit variierenden U:Eu-Verhältnissen ist jedoch eine linear sich ausdehnende Phasenbreite zu beobachten mit der Zusammensetzung $\text{UO}_2 \cdot 2\text{EuO}_{1,5}$ (Me_3O_5) als Eu- und o-ärmster Grenze.

- d) B-EuO_{1,5} bzw. C-EuO_{1,5}; B-EuO_{1,5} zeigt keine Löslichkeit für Uranoxid ($\text{UO}_2, \text{UO}_{2+x}, \text{UO}_3$). Dagegen ist für hohe Eu-Gehalte bei O:U < 2,3 eine uranhaltige C-EuO_{1,5}-Phase zu beobachten. Dieser Unterschied der Löslichkeit von Uranoxid in B-EuO_{1,5} bzw. C-EuO_{1,5} läßt sich durch die experimentell ermittelte größere freie molare Lösungsenthalpie für Sauerstoff $|\Delta G(\text{O}_2)|$ in C-EuO_{1,5} im Vergleich zu B-EuO_{1,5} erklären, da beim Einbau von $\text{UO}_{2(+x)}$ in $\text{EuO}_{1,5}$ zusätzliche Sauerstoffpunktlagen in den jeweiligen Gittern besetzt werden.

6.4. In einzelnen Fällen gleichzeitig durchgeführte EMK- und röntgenographische Messungen ergaben identische Phasengrenzwerte. Dies besagt, daß die von hohen Temperaturen abgeschreckten Oxidproben bei Raumtemperatur im metastabilen Zustand vorliegen und daß somit die bei Raumtemperatur erhaltenen röntgenographischen Daten die bei den hohen Reaktionstemperaturen vorliegenden Phasengleichgewichte und Phasengrenzen wiedergeben.

15. R.E. Ferguson, E.D. Guth, J.R. Holden, N.C. Baenziger, L. Eyring J. Am. Chem. Soc. 76, 3890, 5239, 5242 (1954)
16. L. Eyring, N.C. Baenziger J. Appl. Phys. 33, 428 (1962)
17. Shyama P. Sinha Europium, Band VIII
Anorg. u. allg. Chem. in Einzeldarstellung
Springer Verlag, Berlin (1967)
18. V.M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth Skrifter Norske Videnskap-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl. No. 5 (1925)
19. R.S. Roth, S.J. Schneider J. Res. Nat. Bur. Stand. 64A, 309 (1960)
20. I. Warshaw, R. Roy J. Phys. Chem. 65, 2048 (1961)
21. H. Bärnighausen J. Prakt. Chem. 34, 1 (1966)
22. E.J. Huber, G.C. Fitzgibbon, C.E. Holley J. Phys. Chem. 68, 2720 (1964)
23. C.E. Curtis, A.G. Tharp J. Amer. Ceram. Soc. 42, 152 (1959)
24. M.F. Barrett, T.I. Barry J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1483 (1965)
25. W.B. Wilson J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 242 (1961)
- 25a H. Weitzel, C. Keller private Mitteilung
26. D.C. Hill J. Amer. Ceram. Soc. 45, 258 (1961)
27. J.S. Anderson, J.F. Ferguson, L.E.J. Robert J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 340 (1955)

28. S.F. Bartram, E.F. Juenke, J.Amer.Ceram.Soc. 47, 171
E.A. Aitken (1964)
29. R.J. Ackermann, P.W. Gillis, J.Phys.Chem. 25, 1089 (1956)
R.J. Thorn
30. R.J. Ackermann, R.J. Thorn, J.Phys.Chem. 64, 350 (1960)
C.A. Alexander, M.
Tetenbaum
31. W.H. Zachariasen Chapter 18 of "The Actinide
Elements", Nat.Nucl.Energy Ser.
Div. IV, 14A (1954)
32. H.P. Breitinger Diplomarbeit Breitinger
"Phasengleichgewicht im System
 $\text{NpO}_{2+x}-\text{YO}_{1,5}$ ", Universität
Karlsruhe (1972)
33. E. Stadlbauer Dissertation Universität
Karlsruhe (1972) KFK-1649
34. R.G. Bedford, E. Catalano J.Solid.State 3, 112 (1971)
35. L.N. Grossman, J.E. Lewis, J.Nucl.Mat. 21, 502 (1967)
D.M. Rooney
36. J.S. Anderson, I.F. J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 340
Ferguson, L.E.J. Robert (1955)
37. E.A. Aitken J.Nucl.Mat. 19, 248 (1966)
38. L.E.J. Roberts Quart.Rev. 15, 442 (1961)
39. L.E.J. Roberts, A.J. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 213 (1961)
40. U. Wichmann private Mitteilung
41. H. Shafer J.Appl.Phys. 36, 1145 (1965)
42. S.F. Bartram, E.F. Juenke, J.Amer.Ceram.Soc. 47, 171 (1964)
E.A. Aitken

43. K.A. Gingerich in J.F. Nachman, C.E. Lundin
Proc. 2nd Conf. on Rare
Earth Research S. 321 (1961)
44. K.A. Gingerich TID-14808 (1961)
45. K.A. Gingerich, G. Brauer Z.Anorg.Allg.Chem. 324, 48
(1963)
46. C. Keller, U. Berndt,
H. Engerer, L. Leitner J.Solid.State 4, 453 (1972)
47. M. Straumanis, A. Jevins Die Präzisionsbestimmung von
Gitterkonstanten nach der
asymmetrischen Methode,
Springer Verlag, Berlin (1940)
48. J.B. Nelson, D.P. Rilley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
49. J. Gvildys Programm B 106 zur Berechnung
der Gitterkonstanten nach der
Methode der kleinsten Fehler-
quadrate, Argonne Nat.Lab.
4, 29 (1964), geändert von Haug
Kernforschungszentrum Karlsruhe
(1969)
50. J.F. Haefling, A.H. Daane AIME 215, 336 (1959)
51. K. Kiukkola, C. Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 308
(1957)
52. K. Kiukkola, C. Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 379
(1957)
53. G. Bauer, H. Gradinger Z.Anorg.Allg.Chem. 276, 209
(1954)
54. C. Keller "Lanthanide and Actinide Mixed-
Oxides of Face-Centred Cubic
Symmetry", MTP International
Review of Science, Inorganic
Chemistry, Second Series (to
be published in (1974))

55. G.E. Fitzgibbon, J.Chem.Thermodynamics
E.J. Hulmer, Jr., 4, 349 (1972)
Ch.E. Holley, Jr.