

KfK 2518
März 1978

Das Elektrochemische- und Hochtemperatur-Verhalten von Uran-Lanthaniden- Mischoxiden

W. G. Jocher
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 2518

DAS ELEKTROCHEMISCHE- UND HOCHTEMPERATUR-
VERHALTEN VON URAN-LANTHANIDEN-MISCHOXIDEN +)

W.G. Jocher

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Zusammenfassung

Unter Verwendung röntgenographischer - und elektrochemischer Methoden wurde das Phasendiagramm des Systems $\text{PrO}_{1,5}\text{-UO}_2\text{-O}_2$ im Temperaturbereich von 1073 bis 1573 K ermittelt.

Die erhaltenen Werte wurden zur Beschreibung eines Strukturmodells verwendet. Die folgenden Phasen wurden in diesem System bestimmt.

U_3O_8 , das keine Löslichkeit für $\text{PrO}_{1,5}$ aufweist, eine Fluorit-Phase; eine rhomboedrische Phase; $\text{UO}_3 \cdot 6 \text{PrO}_{1,5}$, eine C-Typ-Phase mit geringer Löslichkeit von UO_{2+x} in $\text{PrO}_{1,5}$. Eine neu entwickelte galvanische Zelle wurde zur elektrochemischen Messung verwendet.

Die mit dieser Technik erhaltenen Werte wurden zur Definition unter- und überstöchiometrischer Gebiete verwendet. Die Löslichkeit der beiden Komponenten ineinander wird durch die Komponente mit dem höheren Sauerstoffpartialdruck bestimmt.

Thermodynamische Werte wurden aus den elektrochemischen Messungen abgeleitet. Die auf diese Weise bestimmten Komponenten und Phasen enthalten das $\text{PrO}_{1,5}\text{-UO}_2$ -Gebiet, zusammen mit den unterstöchiometrischen Verbindungen $(\text{Pr}_{0,4}\text{U}_{0,6})\text{O}_{1,95}$, $\text{PrUO}_{3,50}$, $(\text{Pr}_{0,77}\text{U}_{0,33})\text{O}_{1,89}$, $(\text{UO}_3 \cdot 6 \text{PrO}_{1,5})$.

THE ELECTROCHEMICAL- AND HIGH TEMPERATURE BEHAVIOUR OF URANIUM-LANTHANIDE-MIXED OXIDES.

By using X-ray diffraction and electrochemical techniques, the phase diagram of the system $\text{PrO}_{1,5}\text{-UO}_2\text{-O}_2$ has been established for the temperature-region from 1073 to 1573 K.

The data obtained have been used to describe a defect structure model.

The following phases were detected in this system: U_3O_8 , which shows no solubility for $\text{PrO}_{1,5}$, a fluorite phase; a rhomboedral phase,

$\text{UO}_3 \cdot 6 \text{PrO}_{1,5}$, a C-typ phase with small solubility of UO_{2+x} in $\text{PrO}_{1,5}$.

A new developed galvanic cell has been used to perform the electrochemical measurements. The data obtained with this technique were used to define the regions of sub- und superstoichiometry. The solubility of the two components in each other is determined by the component which has the higher oxygen partial pressure.

Thermodynamic data, were derived from the electrochemical measurements.

The components and phases investigated in this way comprise the $\text{PrO}_{1,5}\text{-UO}_2$ -range, together with the substoichiometric compounds $(\text{Pr}_{0,4}\text{U}_{0,6})\text{O}_{1,95}$, $\text{PrUO}_{3,50}$, $(\text{Pr}_{0,77}\text{U}_{0,33})\text{O}_{1,89}$, $(\text{UO}_3 \cdot 6 \text{PrO}_{1,5})$.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINFÜHRUNG	1
1.1. Aufgabenstellung	7
2. APPARATUR UND MEßANORDNUNG	8
2.1. Das Meßverfahren - Elektrochemische Messungen	13
2.1.1. Die Festkörperkette	13
2.1.1.1. Die Bezugselektrode	15
2.1.1.2. Die Meßelektrode	16
2.1.1.2.1. Das Einphasengebiet	16
2.1.1.2.2. Das Zweiphasengebiet	17
2.1.2. Die elektromotorische Kraft der Festkörperkette	18
2.2. Schutzgasrohr und Ofen	20
2.2.1. Erläuterung der im Meßstand eingebauten Geräte	20
2.3. Ionenleitung	22
3. EXPERIMENTELLES	24
3.1. Die Versuchsanordnung	24
3.1.1. Herstellung der Mischoxide	24
3.1.2. Coulometrische Titration	24

	Seite
3.2. Analysendurchführung	25
3.3. Röntgenographische Untersuchungen	26
3.4. Versuchsbeschreibung	27
3.5. Versuchsdurchführung	29
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	30
4.1. Phasendiagramm Praseodym-Uran-Sauerstoff	30
4.1.0.1. Phasendiagramm PrO_α ; $\alpha = 1,5-2,0$	30
4.1.0.2. Phasendiagramm UO_α ; $\alpha = 0-2,67$	31
4.1.0.3. Phasendiagramm U-Pr	31
4.1.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2\alpha}\text{PrO}_{1,5}$	32
4.1.1.1. Die $\text{PrO}_{1,5}$ -Phase	35
4.1.1.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ (RI)	37
4.1.1.3. Die rhomboedrische Phase (R + F)II	40
4.1.1.4. Die Grenzen der Fluoritphase als Funktion der Temperatur	41
4.1.1.4.1. Röntgenographischer Befund	41
4.1.1.5. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase	49
4.1.1.6. Das Phasendiagramm für das quasi- binäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-PrO}_{1,5}$	50
4.1.1.7. Nachweis des Oxidationszustandes des Praseodymkations im System $\text{UO}_{2+x}\text{PrO}_{1,5}$	51
4.2. Das ternäre System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$	52
4.2.1. Auftretende Phasen im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$	52
4.2.2. Der Bereich $\beta\text{-U}_3\text{O}_8\text{+F+O}_2$ des Systems	57
4.2.3. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase + F	57
4.2.4. Die Grenzen der Fluoritphase	58
4.2.5. Die rhomboedrische Phase I + F	58
4.2.6. Die rhomboedrische Phase I	58
4.2.7. Die rhomboedrische Phase R	59
4.2.8. Die rhomboedrische Phase (R + C)II	59
4.2.9. Die rhomboedrische Phase C + R	59
4.2.10. Das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$	60

	Seite
4.3. Das Defektmodell $(U,Pr)O_{2+x}$	62
4.4. Elektrochemische Messungen im System Praseodym-Uran-Sauerstoff	72
4.4.1. Verlauf der gemessenen EMK von $Pr_{1-y}U_yO_{2,02}$ im Bereich $y = 1,00 - 0,70$	72
4.4.2. Thermodynamische Größe an Einzelkomponenten	77
4.4.3. Mischphasenthermodynamische Betrachtung im stöchiometrienahen Bereich von U-Pr-O mit geringem Urangehalt	78
4.4.4. Substöchiometrische Verbindung im Fluoritphasenbereich $(Pr_{0,4}U_{0,6})O_{1,95}$, $PrUO_{3,5}$	82
4.4.5. Messungen an den Verbindungen $LaUO_4$, $CeUO_4$, $PrUO_4$ und $NdUO_4$	89
4.4.6. Untersuchungen der Phasenumwandlung an $UO_3 \cdot 6PrO_{1,5}$	94
4.4.7. Zeitliche Abhängigkeit des Gleichgewichtes	96
4.4.8. Elektrische Widerstands-, Nullstrom-Überspannungsmessungen an der galvanischen Festkörperkette	98
4.5. Ausblick	102
5. ZUSAMMENFASSUNG	103
6. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	105
7. VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN	107
8. LITERATURVERZEICHNIS	108

1. EINFÜHRUNG

Das wissenschaftliche Interesse an nichtstöchiometrischen Verbindungen gewann in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung.

Bei kaum einem anderen Element wie bei Uran existieren derart ausgedehnte nichtstöchiometrische Oxidphasen, sowohl im Hinblick auf das jeweilige Uran:Metall-Verhältnis als auch hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie. Ternäre Oxide des Urans besitzen in der Kerntechnik überragende Bedeutung, beispielsweise (U,Th)O₂-Mischoxide in Hochtemperaturreaktoren bzw. von (U,Pu)O₂-Mischoxide in Schnellen Brutreaktoren (1). Auch entstehen ternäre Oxide des Urans während des Betriebs von Kernreaktoren durch Festkörperreaktionen von UO₂ mit Oxiden von Spaltprodukten. Fluoritphasen der Seltenerdoxide mit Uranoxiden vom Typ (SE,U)O_{2+x} sind von allen Lanthaniden bekannt.

Die Flußpatstruktur kann als eine kubisch-dichte Packung von Kationen beschrieben werden, in der alle Tetraederplätze durch Anionen besetzt sind. Jeder Anion ist tetraedrisch von Kationen umgeben und jedes Kation liegt im Zentrum eines aus acht Anionen gebildeten Würfels.

Allgemein ist diese Struktur zu erwarten bei ionogenen MX₂-Verbindungen (M = Kation, X = Anion), deren Radienverhältnis größer als 0,73 ist. Urandioxid (UO₂) bildet eine solche Fluorit- oder Flußpatstruktur aus. Ternäre Zusammensetzungen des Typs Seltenerd-Uran-Sauerstoff bilden ungeordnete Fluoritstrukturen, die durch den Einbau eines Fremdkations ihre geordnete Anordnung verlassen.

Eine geschlossene Einteilung möglicher Fluoritphasen wurde*erstmals von C. Keller (1) beschrieben. Als Ordnungskriterium dient das Anionen-Metallverhältnis. Es wird grundsätzlich in

- I überstöchiometrische
- II stöchiometrische
- III substöchiometrische Phase

unterschieden.

Damit ergibt sich für die Systeme des UO₂ mit Fluoritstruktur als Einteilung:

I. Fluoritphasen mit Sauerstoffüberschuß $(U_x^{4+m}, M_{1-x}^{n+})O_2 + \frac{(n-4)(1-x)}{2} + \frac{m \cdot x}{2}$

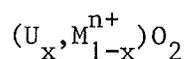
Derartige Phasen sind bekannt für n = 4,5,6

- A) mit geordneter Verteilung von U^{4+} und M^{n+} auf die Kationenplätze:
- a) mit geordneter Verteilung des das Verhältnis $O:(U+M)=2$ übersteigenden Sauerstoffs auf Zwischengitterplätze,
 - b) mit statistischer Verteilung des das Verhältnis $O:(U+M)=2$ übersteigenden Sauerstoffs auf Zwischengitterplätze.

Überstrukturphasen des Fluoritgitters mit Pyrochlorstruktur $U_2M_2O_7$, bei denen eine dreidimensionale Ordnung der Sauerstoffleerstellen vorliegt, sind für die Systeme mit U und M = Lanthanid nicht bekannt (1).

- B) mit geordneter Verteilung des überschüssigen Sauerstoffs ($O:(U+M)>2$) auf die Zwischengitterplätze
- a) mit geordneter Verteilung der Metallionen,
 - b) mit statistischer Verteilung der Metallionen. Beispiele für $(U_{0,5}SE_{0,5})O_{2+x}$ -Phasen (SE = Y, Ca, Nd, Ho, Lu),
- C) mit statistischer Verteilung der Metallionen auf die Kationenplätze und der überschüssigen Anionen auf die Zwischengitterplätze. Beispiele: $UO_{2+x}-LaO_{1,5}$ und $UO_{2+x}-EuO_{1,5}$.

II. Stöchiometrische Fluoritphasen



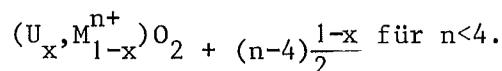
Derartige Phasen sind bekannt für $n = 3$ und 4 .

In diesen stöchiometrischen Gliedern sind - wie auch bei allen Fluoritphasen - die Kationen statistisch auf die Metallplätze des Fluoritgitters verteilt, während der Sauerstoff an den regulären Anionenplätzen sitzt:

- A) mit geordneter Verteilung von U^{4+} und M^{n+} auf die Kationenplätze.
- B) mit statistischer Verteilung von U^{4+} und M^{n+} auf die Kationenplätze.

Beispiele sind die lückenlosen Mischkristallreihen in den Systemen UO_2 - ThO_2 (NpO_2 , PuO_2) sowie die $(U_{0,5}SE_{0,5})O_2$ -Phasen (SE = Y, La, Nd, Ho, Lu).

III. Fluoritphasen mit Sauerstoffunterschluß



Derartige Phasen sind bisher bekannt für $n=3$ und für $n=2$ (CaO, SrO)

- A) mit geordneter Verteilung von U^{4+} und M^{n+} auf die Kationenplätze:
- a) mit geordneter Verteilung des das Verhältnis $O:(U+M) = 2$ unterschreitenden Sauerstoffs. Beispiele dafür sind noch nicht bekannt,
 - b) mit statistischer Verteilung der das Verhältnis $O:(U+M)$ unterschreitenden Sauerstoffs. Es sind keine Beispiele bisher veröffentlicht worden,
- B) mit geordneter Verteilung der Leerstellen im Anionengitter:
- a) mit geordneter Verteilung der Metallionen (entspricht Aa),
 - b) mit statistischer Verteilung der Metallionen.
Es sind keine Beispiele bekannt,
- C) mit statistischer Verteilung der Metallionen auf die Kationenplätze und statistischer Verteilung der Anionenfehlstellen.

Beispiele dafür sind die Fluoritphasen in den Systemen UO_2 - $SEO_{1,5}$ ($ScO_{1,5}$, $YO_{1,5}$, $AmO_{1,5}$). Der Grenzwert des Sauerstoffdefizits liegt bei $(U_{0,20}Nd_{0,80})O_{1,60}$.

Das Postulat "statistische Verteilung von überschüssigem Sauerstoff bzw. von Anionenfehlstellen" gilt nicht streng für besonders kleine Werte von y in $(U_xM_{1-x})O_{2+y}$ (1).

Der Aufbau eines Fluoritgitters mit statistischer Verteilung der Metallionen auf die Kationenplätze und statistischer Verteilung der Zwischengitterplätze ist in Abb.1 (S.4) gezeigt.

Der Radius des U^{5+} -Ions ist um 5% kleiner als der Radius des U^{4+} -Ions, deshalb nimmt die Gitterkonstante der Fluoritphase beim Übergang von U^{4+} zu $U(>4+)$ ab, obwohl die Oxidationen Zwischengitterplätze besetzen.

Nach Greenwood (15) berechnet sich die Gitterkonstante für die Verbindung $PrUO_4$ zu: $a(\text{Å}) = 5,457$. Der experimentell ermittelte Wert der Gitterkonstanten lautet für das Präparat $PrUO_4$: $a(\text{Å}) = 5,471$. Die Differenz zwischen berechneter und gemessener Gitterkonstante beträgt: $0,014 \text{ Å}$.

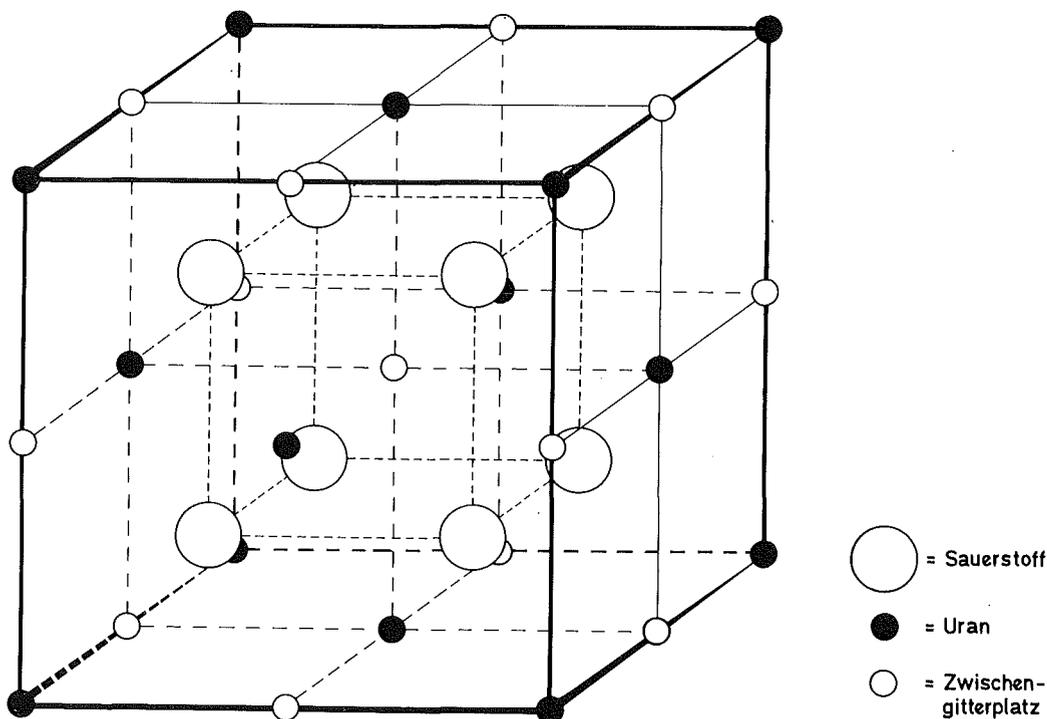


Abbildung 1: Anordnung der Zwischengitterplätze im vom Urandioxid aufgebauten Flußspatgitter

Dieses Forschungsgebiet ist vor allem aus folgenden Gründen von aktuellem Interesse:

- Die Lanthaniden besitzen zu einem großen Teil hohe Einfangsquerschnitte für thermische Neutronen.
Ihr Vorhandensein in Kernbrennstoffen, Reaktorwerkstoffen, Moderatoren und Kühlmittel ist deshalb nicht erwünscht. Daraus ergeben sich hohe Reinheitsanforderungen an die Materialien der Kerntechnik.
- Die Lanthaniden machen einen Großteil der Spaltprodukte aus.
Ihre Abtrennung und Weiterverarbeitung setzen ausreichende Kenntnisse ihrer chemischen Eigenschaften voraus (2).

Um ein möglichst vollständiges Bild über die Fluoritphasen der Systeme UO_{2+x} - $SEO_{1,5}$ zu erhalten, ist neben röntgenographischen und phasenanalytischen Untersuchungen auch die Kenntnis thermodynamischer Größen dieser Systeme nötig. Derartige thermodynamische Daten lassen sich für Festkörper u.a. durch Verwendung elektrochemischer Verfahren ermitteln, wobei sauerstoffionenleitende Festelektrolyte eingesetzt werden (5-8). Man hat nämlich festgestellt, daß einige Oxide, z.B. ZrO_2 und ThO_2 beim Einbau von Fremdoxiden, wie CaO , $YO_{1,5}$ und $LaO_{1,5}$, unter Ausbildung von Sauerstoffleerstellen die Fluoritstruktur beibehalten (5). Bei höheren Temperaturen werden diese so beweglich, daß ein Sauerstoffionentransport durch das Mischoxid möglich wird.

Diese Gruppe von Mischoxiden hat in den letzten Jahren eine große Anzahl von Einsatzmöglichkeiten gefunden. Sie werden benutzt für die Anordnungen in galvanischen Ketten, um Aussagen über die thermodynamische Stabilität von Verbindungen zu erhalten (9), zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken (10), zur Messung der Sauerstoffdiffusion (11), zur Verfolgung der Kinetik von Festkörperreaktionen (12) und möglicherweise in Zukunft auch zur großtechnischen Gewinnung von elektrischer Energie direkt aus chemischer Reaktionsenergie (8).

Seit etwa 15 Jahren benutzt man als Festelektrolyten dotiertes ZrO_2 , einen Sauerstoffionenleerstellenleiter (13). Während bei früheren Arbeiten hauptsächlich mit der Nernstmasse gearbeitet wurde (Zusammen-

setzung: 85 Gew.-% ZrO_2 und 15 Gew.-% $YO_{1,5}$), wird jetzt sehr häufig auch Kalziumoxid-stabilisiertes ZrO_2 (15 Mol-% CaO) angewandt.

Unter Benutzung gemessener Daten gestatten die thermodynamischen Beziehungen die Auswertung von Gleichgewichtsbedingungen stofflicher Systeme und die Berechnung von Zustandsgrößen im Gleichgewicht. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts bezüglich der Gitterschwingungen ist im allgemeinen wenig gehemmt (3), jedoch ist die Einstellung thermischer Punktfehlstellengleichgewichte oder die Einstellung von außen vorgegebener chemischer Potentiale der Komponenten, die bei festen Verbindungen mit Fehlstellengleichgewichten im Kristall gekoppelt sind, nur bei verhältnismäßig hohen Temperaturen zu erreichen. Voraussetzung für diese Gleichgewichtseinstellung ist eine genügende Beweglichkeit der atomaren Gitterbausteine. Damit wird verständlich, daß ein Fortschritt der experimentellen Festkörperthermodynamik unter anderem auch an die Entwicklung von Arbeitsmöglichkeiten bei hohen Temperaturen gebunden ist.

In diesem Zusammenhang muß der Materialauswahl der experimentellen Anordnung besondere Beachtung geschenkt werden.

Zusammensetzung und Gefüge eines Festkörpers gehören zu seiner Grundcharakterisierung, deshalb können die Methoden zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter dazu helfen, Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau dieser Substanzklasse zu vertiefen bzw. besser zu verstehen.

Größere Kenntnislücken auf dem Gebiet der polynären Metalloxidsysteme des Urans existieren besonders noch auf dem Gebiet der thermodynamischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Gleichzeitig liegen bisher wenig Untersuchungen über das spezielle System Uran-Praseodym-Sauerstoff vor (1). Bei den bisher vorliegenden Untersuchungen zu diesem System handelt es sich um keine umfassende Beschreibung von Phasengleichgewichten, sondern lediglich um die Darstellung einzelner Verbindungen wie z.B. $UO_3 \cdot 6PrO_{1,5}$. Über eine Phasenbreite dieser Verbindungen wird jedoch nichts ausgesagt.

1.1. Aufgabenstellung

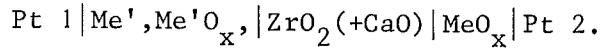
Ziel dieser Arbeit soll es sein, das elektrochemische und das Hochtemperatur-Verhalten von Uran-Lanthaniden-Mischoxiden zu untersuchen, wobei Detailfragen am bisher noch nicht beschriebenen System U-Pr-O behandelt werden sollen. Neben der Aufstellung des Phasendiagramms dieses Systems soll geklärt werden, ob Pr(>III) in den nichtstöchiometrischen Phasen dieses Systems stabilisiert werden kann.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollen neben röntgenographischen Untersuchungen bevorzugt Messungen mit galvanischen Festkörperketten eingesetzt werden. Es ist dazu notwendig, eine Meßkette zu entwickeln, die den erhöhten experimentellen Anforderungen angepaßt wird. Dazu spielt speziell die Lösung von Werkstoffproblemen eine bedeutende Rolle.

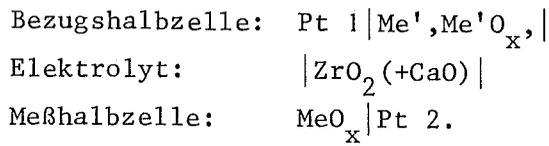
2. APPARATUR UND MEßANORDNUNG

Nachfolgend werden die verwendeten galvanischen Festkörperketten beschrieben:

A) Galvanische Festkörperkette vom Typ I (Abb. 2):



Die Anordnung läßt sich in zwei Halbzellen zerlegen, die Bezugs- und die Meßhalbzelle:



Die Bezugshalbzelle dieses Zellentyps enthält ein Metalloxid mit einem bekannten Sauerstoffpotential.

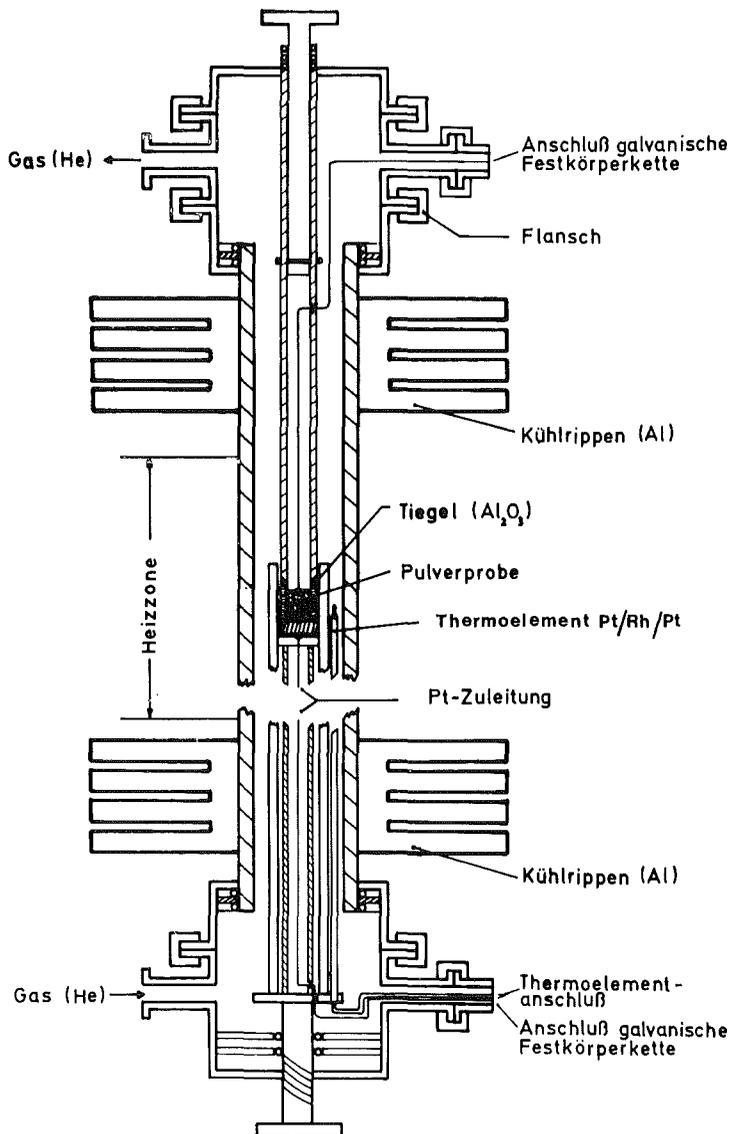


Abbildung 2:

Galvanische Festkörperkette vom Typ I mit eingesetztem Metalloxid und hoher Betriebsdauer (ca. 400 h)

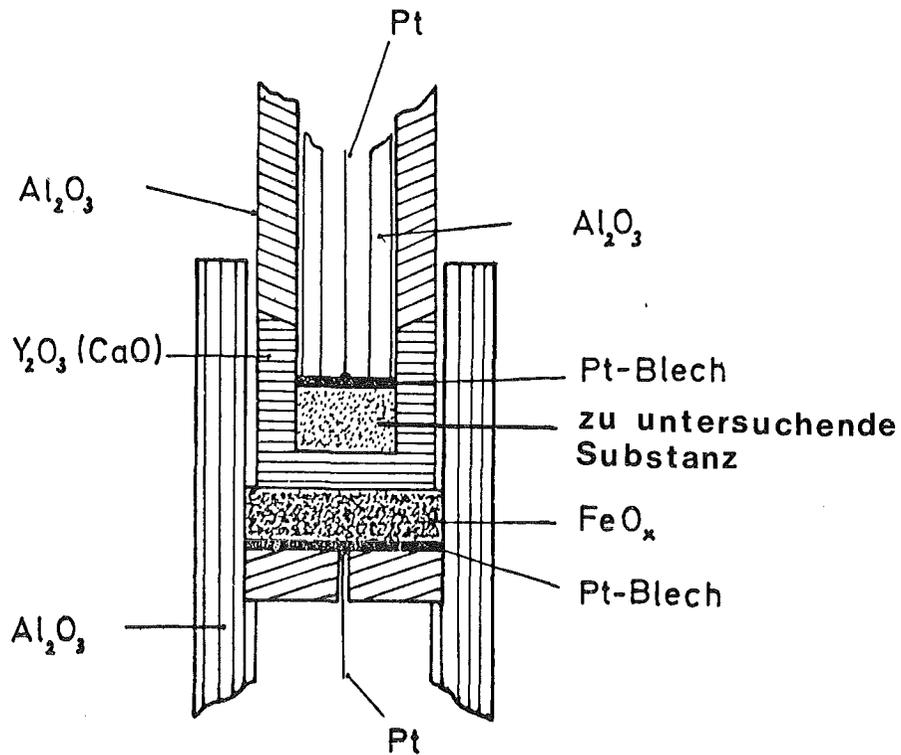


Abbildung 3: Meßraum der Meßzelle vom Typ I.

Die in Abbildung 3 beschriebene Form der Galvanischen Festkörperkette unterscheidet sich von der in Abbildung 4 beschriebenen Anordnung durch die Abdichtung des Meßraumes der Probe. In Abbildung 4 wurde eine von Lott (13) entwickelte Glasdichtung verwendet, die den Vorteil einer exakten Abdichtung der Probe gegen Sauerstoff aus dem Meßraum bietet, jedoch den Meßstempel mit einem Glasfluß überzieht und damit den Nachteil einer einmaligen Verwendung miteinschließt. Die Weiterentwicklung der Überlegung um eine wirksame Abdichtung führte zu der in Abbildung 3 beschriebenen Anordnung des Meßraumes. Hier wird der Probenstempel paßgenau mit einer Diamantsäge eingeschliffen. Dieses Verfahren besitzt den Nachteil einer an Zeit aufwendigeren Vorarbeit, von Vorteil jedoch ist die geringe Abnutzung der Stempelkeramik. Lediglich muß bei beiden Verfahren bei einem Probenwechsel das Platinkontaktblech (die Elektrode) erneuert werden.

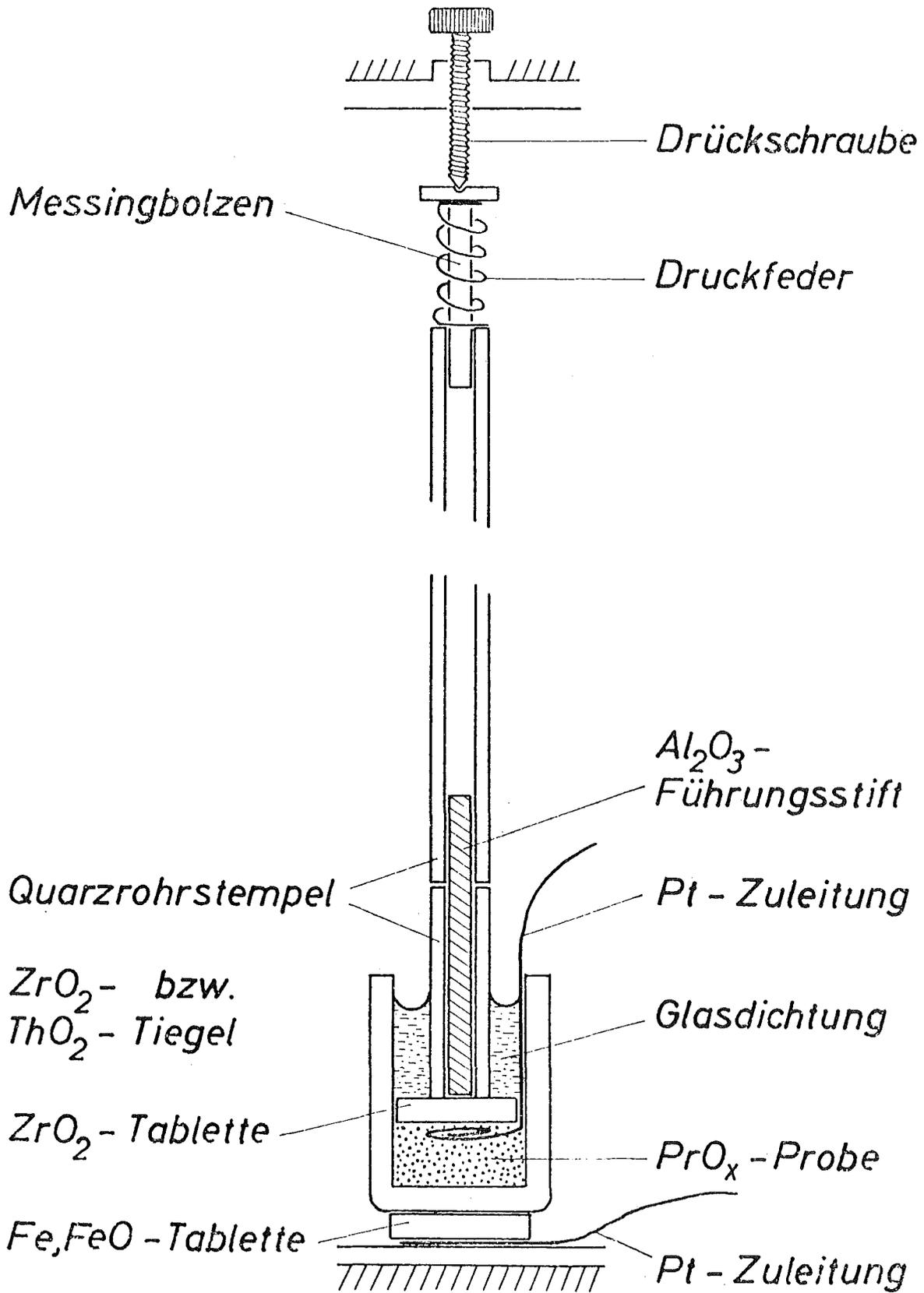
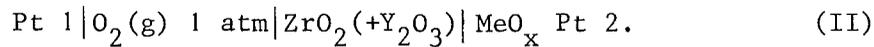


Abbildung 4: Galvanische Festkörperkette vom Typ (I)

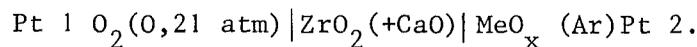
B) Galvanische Festkörperkette vom Typ II:

Für verschiedene Messungen im niederen Temperaturbereich (500-1000 K) dient die Festkörperkette:



Diese galvanische Festkörperkette verwendet als Sauerstoffpotential an der Bezugs elektrode gasförmigen Sauerstoff. Dies bietet den Vorteil eines genau einstellbaren Referenzpartialdruckes. Die Dichtigkeitsprobleme bei den großen Sauerstoffpotentialdifferenzen auf beiden Seiten des Elektrolyten nehmen allerdings bei steigender Temperatur zu. Deshalb wurde diese Festkörperkette nur für Untersuchungen bis 1000 K verwendet.

C) Galvanische Festkörperkette vom Typ III (Abb. 5):



Als Bezugs elektrode wird Luft ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$) verwendet.

Die Meßhalbzelle wird für jede Messung neu hergestellt, die Bezugshalbzelle kann 20-30 mal eingesetzt werden. Zuvor wird die Bezugshalbzelle jeweils erneut auf Dichtigkeit geprüft. Dies geschieht durch Messung des Druckabfalls über mehrere Stunden.

Meß- und Bezugshalbzelle werden im Versuch durch Federkraft aneinander gedrückt. Um einen möglichst geringen Innenwiderstand zu erreichen, wird die Verbindungsstelle mit einem Elektrolytpulver (Korngröße: 0,02-0,06 mm) versehen, das mit Glyzerin zu einem Brei angerührt wurde. Das Glyzerin verflüchtigt sich rasch beim Aufheizen.

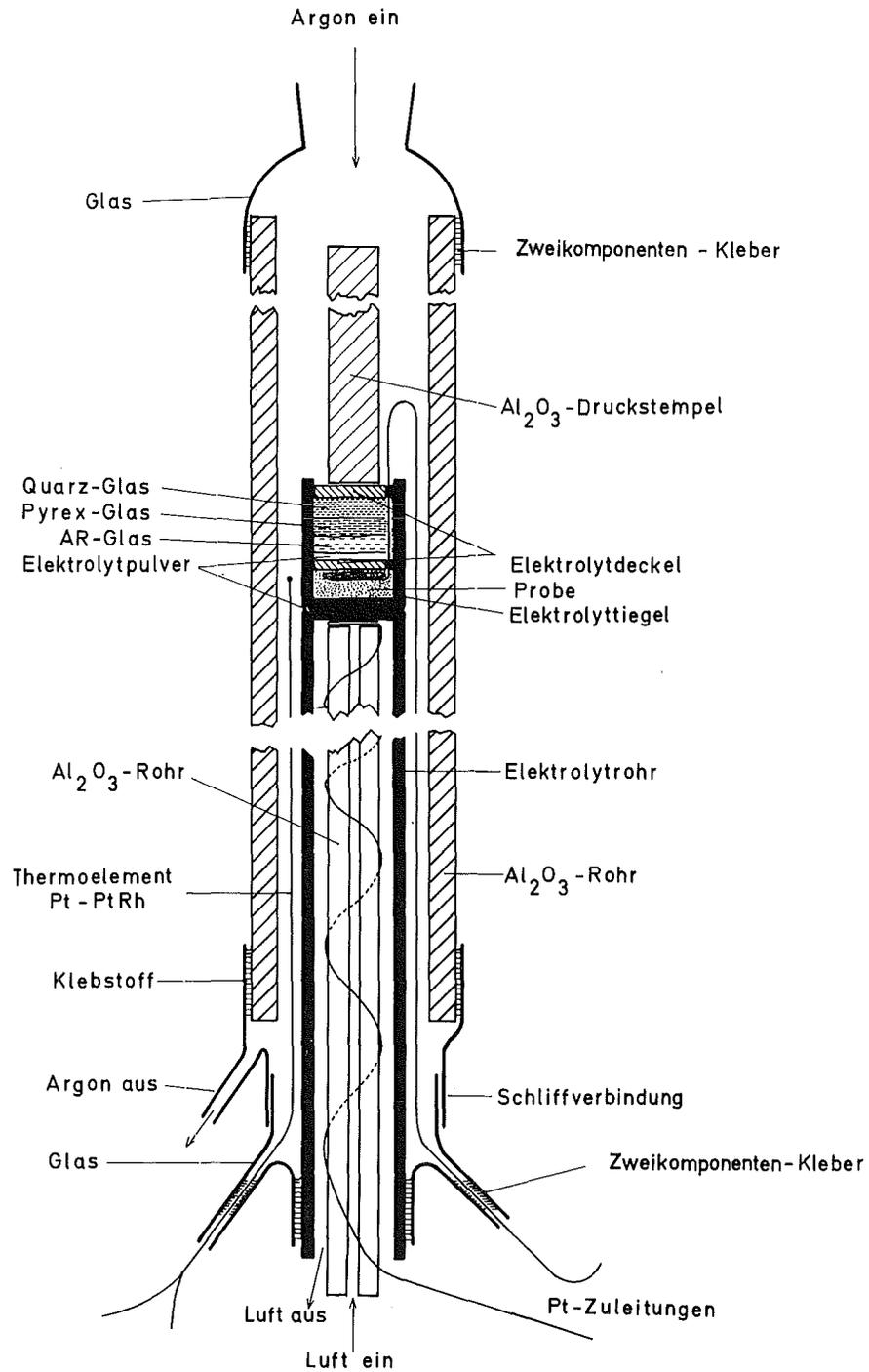
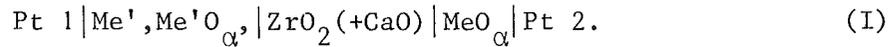


Abbildung 5: Typ III einer galvanischen Festkörperkette.

2.1. Das Meßverfahren-Elektrochemische Messungen

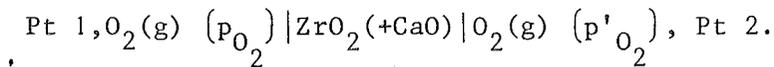
2.1.1. Die Festkörperkette

Als Grundelement der Versuchsanordnung eignet sich die galvanische Festkörperkette der Form



Hierin bedeutet MeO_{α} das als MeBelektrode eingesetzte zu untersuchende Metalloxid definiert eingesetzter chemischer Zusammensetzung α ; Me' , $\text{Me}'\text{O}_{\alpha}$ stellt die im folgenden näher erläuterte Bezugslektrode dar. Falls der Sauerstoffpartialdruck für eine Probe MeO_{α} in die Nähe von $\text{ca. } 10^{-20}$ atm kommt, so wird als Elektrolyt Yttrium-dotiertes Thoriumoxid als Ionenleiter verwendet.

Zur theoretischen Ableitung der thermodynamischen Grundlagen dieser Meßmethode läßt sich allgemein für alle galvanischen Ketten mit dem Sauerstoffionenleiter ($\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$) schreiben:



$$\text{O}_2(\text{g}) (p'_{\text{O}_2}) = \text{O}_2(\text{g}) (p_{\text{O}_2}) (\Delta G)_{p,T} = \Sigma \mu, dn;$$

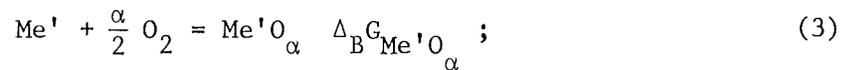
$$\text{damit wird } \Delta G = -RT \ln \frac{p'_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}} = -4FE. \quad (1)$$

Daraus folgt:

$$p_{\text{O}_2} = p'_{\text{O}_2} \exp \frac{-4FE}{RT}. \quad (2)$$

Aus meßtechnischen Gründen wird der Standarddruck von $p'_{O_2} = p_{O_2}^o = 1 \text{ atm}$ verwendet.

In einer Mischung $Me'O_x$, der Bruttozusammensetzung x' , lautet die Bildungsreaktion des Metalloxids $Me'O_\alpha$, (wobei $Me'O_\alpha$ das Oxid, das sich aus $Me'O_x$ bei definierter Temperatur mit einem bestimmten Sauerstoffgehalt bildet, darstellt)



dabei ist die Molare Freie Bildungsenthalpie $\Delta_B G_{Me'O}$ gegeben durch:

$$\Delta_B G_{Me'O_\alpha} = \sum_i v_i \mu_i = \mu_{Me'O} - \mu_{Me'} - \frac{\alpha}{2} \mu_{O_2} ; \quad (4)$$

v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metall und Metalloxid gilt im Gleichgewicht:

$$\Delta_B G_{Me'O_\alpha} = 0 , \quad (5)$$

daraus folgt mit (4):

$$0 = \mu_{Me'O} - \mu_{Me'} - \frac{\alpha}{2} \mu_{O_2} . \quad (6)$$

Wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des Metalls liegt das Metalloxid $Me'O$ in der innerhalb der stöchiometrischen Existenzbreite dieses Oxids niedrigstmöglichen (Phasengrenz-)Zusammensetzung vor. Definiert man den Standardzustand des Oxids an dieser Stelle,

$$\mu_{Me'O} = \mu_{Me'O_\alpha}^o , \quad (7)$$

so wird mit

$$\mu_{Me'} = \mu_{Me'}^o , \quad (8)$$

unter Einbeziehung der Gleichung

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln p_{O_2} / p_{O_2}^o , \quad (9)$$

der Temperaturfaktor T (absolute Temperatur) eingeführt.

R ist die Gaskonstante.

Gleichung (9) wurde für reale Gase abgeleitet, allerdings unter der Voraussetzung des Bezuges auf eine Komponente (10).

Mit Gleichung (5) erfolgt die Indizierung für den Bezugssauerstoffpartialdruck der Elektrode $Me'O_\alpha, = Me', Me'O$

$$p'_{O_2} = p_{O_2}^o \exp \frac{2}{\alpha} \frac{\Delta_B G_{Me'O_\alpha}^o}{RT} \quad (11)$$

2.1.1.1. Die Bezugselektrode

In jeder galvanischen Kette mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten muß der notwendige Sauerstoff-Vergleichsdruck auf der einen Seite des Elektrolyten eindeutig definiert sein. In den Meßketten II und III wird diese Bedingung durch eine Strömung im Sauerstoff unter 1 atm bzw. 0.21 atm an der Zweiphasengrenze Platin/Elektrolyt hinreichend erfüllt. Der Bezugsdruck $p'_{O_2} = p_{O_2}^o = 1 \text{ atm (0.21 atm)}$ ist von der Temperatur - innerhalb des Meßbereiches (700 K - 1650 K) - unabhängig.

Die Bezugselektrode in der Meßkette I besteht aus einer Mischung eines Metalls Me' mit seinem sauerstoffärmsten Oxid $Me'O_\alpha$. Wie bereits beschrieben (7), stellt sich in einer solchen Mischung, in der im Gleichgewicht zwei Phasen nebeneinander vorliegen, ein nur von der Temperatur abhängiger Sauerstoffpartialdruck ein. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Mischung von Eisen und Wüstit besitzt bei 1073 K einen Sauerstoffpartialdruck von $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$.

In einer kritischen Diskussion von 156 Meßdaten aus 8 voneinander unabhängigen Arbeiten stellten R.A. Giddings und R.S. Gordon (14) fest, daß für das Wüstit-(Fe-FeO_α) Phasenfeld gilt:

1. Die partielle Molare Freie Energie von Sauerstoff ändert sich linear mit der Phasenzusammensetzung.
2. Die partielle molare Enthalpie und Entropie von Sauerstoff ändern sich linear mit der Zusammensetzung und sind temperaturunabhängig.
3. Zusätzliche Phasen innerhalb der Wüstitphase sind nicht existent.
4. Im Temperaturbereich von 800 K bis 1476 K gilt für den Sauerstoffpotentialdruck von FeO_α der eisenreichen Phase die Gleichung:

$$\log p_{O_2} = (-27\,295/T) + 6,6115. \quad (12)$$

5. Zur sauerstoffreichen Seite der Wüstitphase hin, das heißt $\text{FeO}_\alpha / \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Wüstit/Magnetit), läßt sich der Sauerstoffpotentialdruck im Temperaturintervall wie folgt beschreiben:

$$\log p_{\text{O}_2} = 10,479 - (29\,477/T) + 6,7516 \log T. \quad (13)$$

Für das chemische Potential gilt:

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln x_i \quad (13a)$$

Darin ist:

$$\Delta_B G_{\text{Me}'\text{O}_\alpha}^{\circ} = \mu_{\text{Me}'\text{O}}^{\circ} - \mu_{\text{Me}'}^{\circ} - \frac{\alpha}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ} \quad (14)$$

die Molare Freie Standardbildungsenthalpie von $\text{Me}'\text{O}_\alpha$.

Der tabellierte Literaturwert $\Delta_B G^{\circ}$ des Oxids $\text{Me}'\text{O}$ ist innerhalb der stöchiometrischen Existenzbreite als konstant zu betrachten.

Eine ausführliche theoretische Begründung der Einführung einer derartigen Festkörperbezugselektrode erscheint deswegen erforderlich, weil sich auf diese Messung die Eichung der jeweiligen galvanischen Kette am genauesten praktisch bewerkstelligen läßt.

2.1.1.2. Die Meßelektrode

Die zweite Elektrode der Kette (I) bzw. (II) besteht aus dem zu untersuchenden Metalloxid MeO_α definiert eingestellter chemischer Zusammensetzung x . Dabei ist von vornherein nicht bekannt, ob diese Zusammensetzung innerhalb eines Einphasengebietes oder eines Zweiphasengebietes gelegen ist. Diese beiden Möglichkeiten müssen deshalb unterschieden werden.

2.1.1.2.1. Das Einphasengebiet

Für jede Zusammensetzung x innerhalb eines Einphasengebietes MeO_α , dessen Existenzbreite bei vorgegebener Temperatur T $\alpha_2 - \alpha_1$ sei, ist das chemische Potential des Sauerstoffs und damit auch der Sauerstoffpartialdruck von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängig.

Für
gilt

$$\alpha_1 \leq \alpha \leq \alpha_2$$

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}(\alpha, T)$$

und damit
$$p_{O_2} = p_{O_2}(\alpha, T) .$$

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

$$E_1 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(\alpha_1) - \mu_{O_2}') \quad (15)$$

und
$$E_2 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(\alpha_2) - \mu_{O_2}') \quad (16)$$

annehmen.

Aus der Abhängigkeit der EMK E von der chemischen Zusammensetzung α des Oxids MeO_α kann gemäß Gleichung (8) die Molare Freie Lösungsenthalpie $\Delta_L G_{MeO_\alpha}$ berechnet werden.

Die Molare Freie Lösungsenthalpie ist eine Funktion der Zusammensetzung α , somit erlaubt sie eine direkte Aussage über die Auflösung gasförmigen Sauerstoffs im Oxid MeO_α .

In der entsprechenden Formulierung gilt:

$$\Delta_L G_{MeO_\alpha}(\alpha) = - 4FE(\alpha) . \quad (17)$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK E werden die molare Lösungsentropie der Auflösung von gasförmigem Sauerstoff im Einphasengebiet MeO_α bestimmt:

$$\Delta_L S_{MeO_\alpha}(\alpha, T) = 4F \left(\frac{E(\alpha, T)}{T} \right)_{p, n_i} , \quad (18)$$

$$\Delta_L H_{MeO_\alpha}(\alpha, T) = -4F E(\alpha, T) - T \left(\frac{E(\alpha, T)}{T} \right)_{p, n_i} . \quad (19)$$

2.1.1.2.2. Das Zweiphasengebiet

α bedeutet eine Zusammensetzung innerhalb eines Zweiphasengebietes, dessen Existenzbreite bei vorgegebener Temperatur $\alpha_3 - \alpha_2$ sei. Hier liegen die benachbarten Oxide MeO_α und MeO_β im Gleichgewicht vor.

Für

$$\alpha_2 < \alpha < \alpha_3$$

gilt

$$\mu_{O_2}(\alpha_2, T) = \mu_{O_2}(\alpha_3, T) = \mu_{O_2}(T)$$

und
$$p_{O_2}(\alpha_2, T) = p_{O_2}(\alpha_3, T) = p_{O_2}(T) .$$

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

$$E = - \frac{1}{4F} (\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) \quad (20)$$

an.

Zusammenfassend ist in Abbildung 5 der diskutierte Verlauf der EMK E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung α für ein Oxidsystem MeO_α mit Einphasen- und Zweiphasengebieten bei konstanter Temperatur dargestellt.

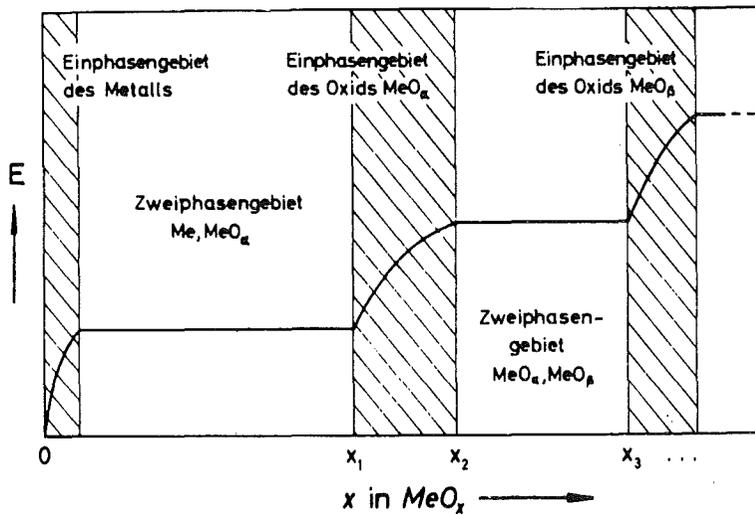


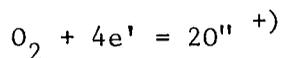
Abbildung 5: Verlauf der EMK E über der Zusammensetzung X des Oxids MeO_x

Abbildung 5 kann prinzipiell als Eichkurve zur analytischen Bestimmung des Sauerstoff-Metall-Verhältnisses in den einzelnen Oxidsystemen verwendet werden. Danach ergibt sich der Sauerstoffgehalt des Oxids MeO_α aus der EMK E einer galvanischen Kette mit dem Metalloxid MeO_α als Meßelektrode.

2.1.2. Die elektromotorische Kraft der Festkörperkette

An den Elektroden einer galvanischen Kette mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten sind die Partialdrücke p'_{O_2} und p''_{O_2} einge-

stellt (vgl. Abb. 6). Aufgrund der Differenz der Sauerstoffpotentiale $\mu_{O_2}^I$ und $\mu_{O_2}^{II}$ wird Sauerstoff von der Seite des höheren chemischen Potentials in das Gebiet niedrigen chemischen Potentials, z.B. von Teilsystem II nach Teilsystem I, diffundieren. Pro abwanderndem Sauerstoffmolekül werden entsprechend



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

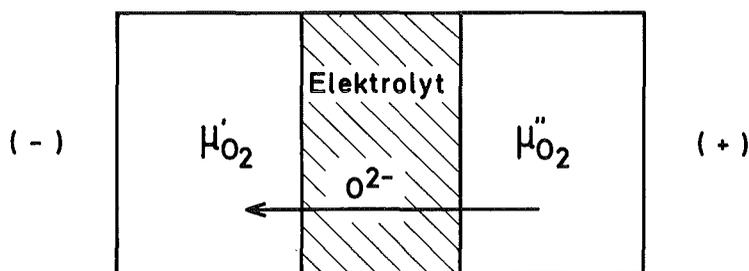


Abbildung 6: Prinzip einer Festkörperkette

Die Elektromotorische Kraft (EMK) E ist nach C. Wagner (3) gegeben durch

$$E = - \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{II}} t_{ion} d\mu_{O_2}, \quad (21)$$

wobei der Faktor 4 im Nenner der Ladungszahl z entspricht und

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln(p_{O_2}/p_{O_2}^o) \quad (22)$$

das chemische Potential des Sauerstoffs bedeutet.

F ist die Faraday- und R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und t_{ion} die Ionenüberführungszahl des Elektrolyten:

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}}. \quad (23)$$

+) Zur mathematischen Formulierung wird die Schottkysche Minimalsymbolik benutzt (Erklärung der Symbole auf Seite 99).

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

Durch Wahl eines geeigneten, im folgenden noch zu besprechenden Festelektrolyten ist mit hinreichend guter Näherung $t_{\text{ion}} = 1$. Aus Gleichung (21) und (23) wird dann

$$E_{\text{ion}} = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}''}{p_{\text{O}_2}'} . \quad (24)$$

2.2. Schutzgasrohr und Ofen

Der Rohrofen enthält als Heizelement ein Silrohr mit direktem Stromdurchgang. Die Ofentemperatur wird durch einen Thyristorregler auf $+ 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Ein Al_2O_3 -Rohr (800 mm Länge, 15 mm Durchmesser) ist durch das Heizrohr geführt und an den Enden mit Schliffen versehen. Die zweite Ausführung der Meßzelle und die weiteren sind an den Enden mit Metallflanschen ausgestattet, die bei gleicher Gasdichtigkeit rascheren Probenwechsel ermöglichen.

In dieses Rohr wird von unten die fertig präparierte Meßzelle eingeführt und das Ende mit dem Tiegel in die Heizzone gebracht. Ein Keramikstempel drückt den Tiegel fest auf das Elektrolytrohr.

Zur Regelung der Temperatur und zur Aufzeichnung der sich einstellenden EMK sind die elektronischen Geräte in einem Meßstand angeordnet. Abbildung 7 zeigt schematisch die Funktionsweise, Abbildung 8 eine Photographie der gesamten aufgebauten Apparatur.

2.2.1. Erläuterung der im Meßstand eingebauten Geräte

Die Beschreibung beginnt links oben, mit dem Spannungsmeßgerät für die Eingangsspannung am Heizelement. Die gemessene Spannung ist ein direktes Maß für die Langzeitstandfestigkeit des Silrohres.

Das Gerät rechts zeigt den Strom am Heizleiter des Ofens an. Eine ständige Kontrolle des Heizleiters ist deshalb notwendig, weil alle Versuche Langzeitversuche sind.

Darunter ist ein von Hand regelbarer Thyristorregler eingebaut. Rechts befindet sich der Schalter für die Einschaltspannung des Reglers.

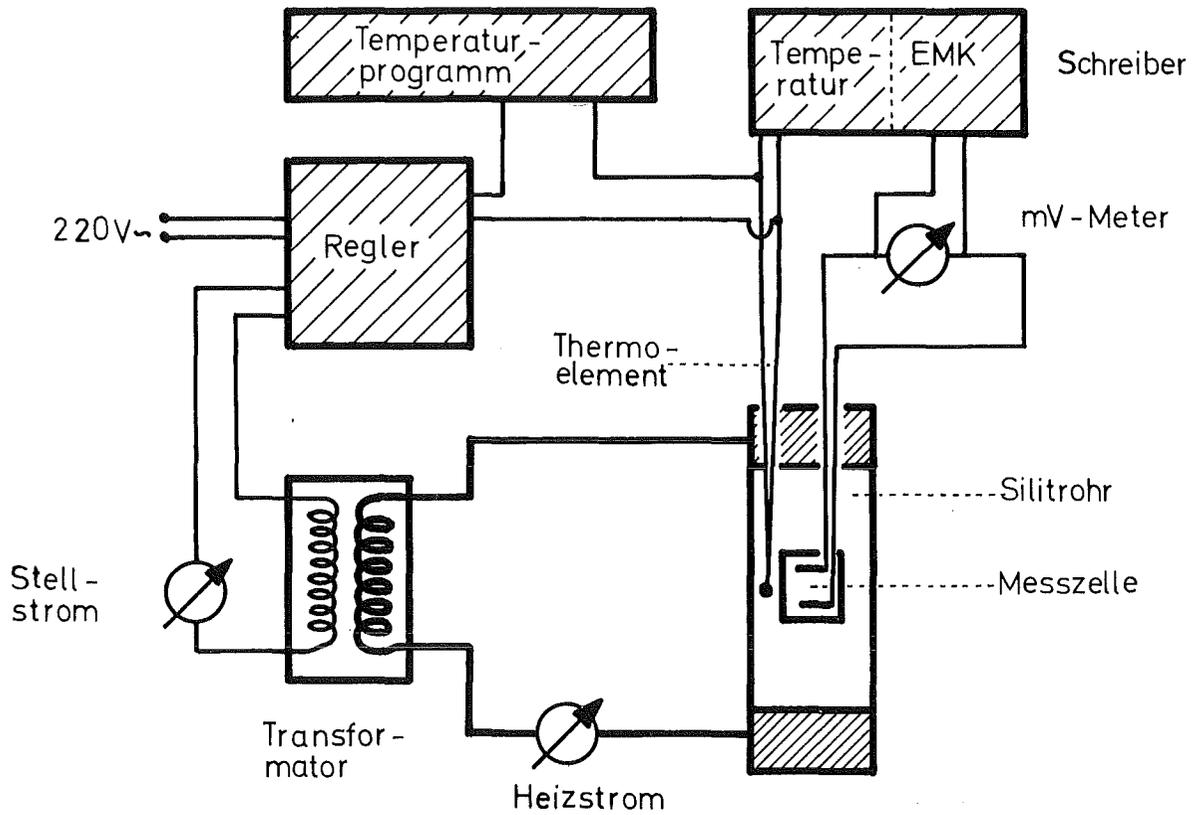


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Meßeinrichtung

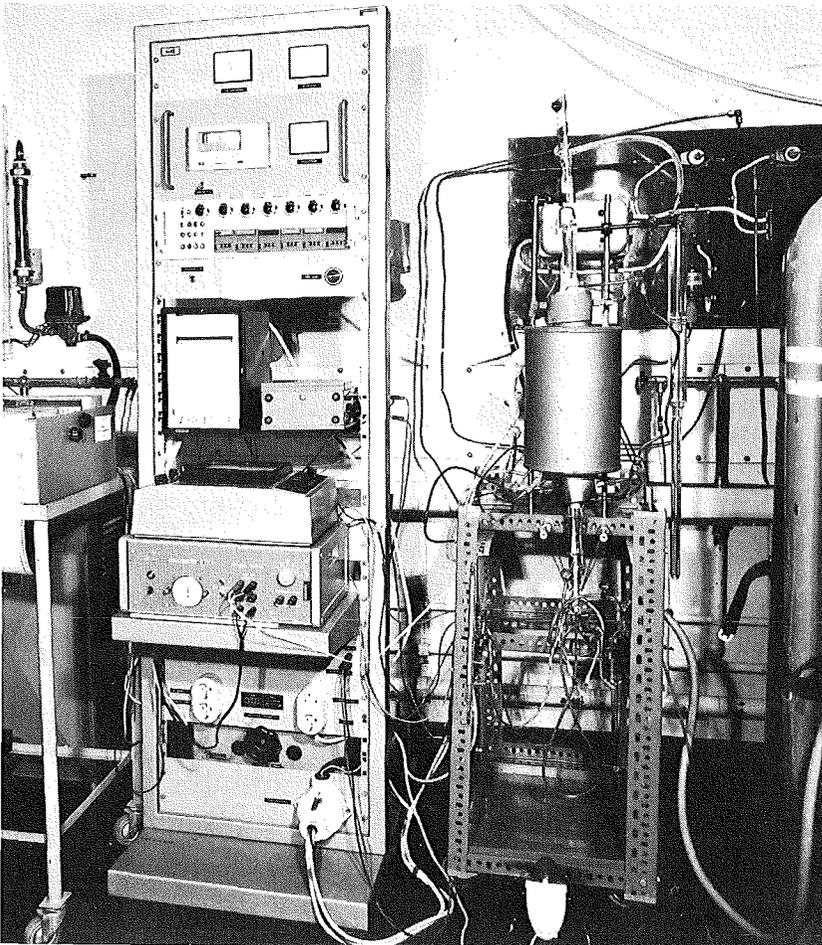


Abbildung 8:

Rechts: Gasflasche, Anschlüsse für Wasserkühlung. Auf der Halterung Ofen mit Meßzelle.

Links: Meßstand mit Temperaturregler, Spannungs- und Temperaturanzeige, Temperaturprogrammsteuergerät, Schreiber, Coulometer, Voltmeter,

Darunter befindet sich ein Programmsteuergerät, mit dem Temperatur und Zeit vorgegeben werden können. Damit wird ein automatischer Betrieb und genaues Einstellen der Anlage im Langzeitversuch ermöglicht. Die EMK wird mit Hilfe eines hochohmigen Präzisions-Transistor-Voltmeters ($5 \cdot 10^{12}$ Ohm) mit einer Genauigkeit von ± 1 mV gemessen und gleichzeitig mit der Temperatur durch einen Zweikanalschreiber, der sich ganz links befindet, aufgezeichnet.

Unter dem Voltmeter ist ein Coulometer angebracht, mit dem Titrationsen am Festkörper durchgeführt werden können. Regeltrafo und die elektrischen Anschlüsse, so wie die Erdung sind unterhalb des Coulometers, ganz unten im Meßstand eingebaut.

2.3. Ionenleitung

Zu Gleichgewichtsuntersuchungen thermodynamischer Größen mit Hilfe galvanischer Festkörperketten benötigt man zur Verbindung des Zweielektroden-systems einen Festkörper als Ionenüberführungsbrücke. Dieses Material mit der Zusammensetzung $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ besitzt eine im Bereich 10^0 - 10^{-22} atm vom Sauerstoffdruck unabhängige Ionenleitfähigkeit und kann außerdem im Temperaturbereich von 700-1725 K verwendet werden.

Wesentlich für die Verwendbarkeit des Elektrolyten ist vor allem eine vernachlässigbar kleine Elektronenleitfähigkeit, da sonst die mathematischen Voraussetzungen zur Berechnung von Gleichgewichtszuständen nicht gelten. Elektronentransport, also merklicher Stromfluß, löst chemische Reaktionen aus, die das Meßergebnis erheblich verfälschen. Außerdem ist es notwendig, daß das Material auch bei hohen Temperaturen gasdicht und mechanisch stabil ist.

Außer dem bereits erwähnten Ionenleiter wird in der Arbeit noch ThO_2 das mit $YO_{1,5}$ dotiert ist, verwandt. Dieses Material zeichnet sich besonders durch Gasdichtigkeit aus. Der Einsatz erfolgt besonders im Bereich kleiner Sauerstoffaktivitäten ($p < 10^{-23}$ atm bei 1000 K).

Die Abbildung 10 zeigt die Struktur von ZrO_2 , das mit 10 % CaO dotiert ist. Der Mechanismus der Ionenwanderung läßt sich so beschreiben:

Durch den Einbau des zweiwertigen Kalziums an Stelle des vierwertigen Zirkons entsteht zur Erhaltung der elektrischen Neutralität pro Fremd-atom jeweils ein leerer Platz für ein Sauerstoffion. Durch den Sprung

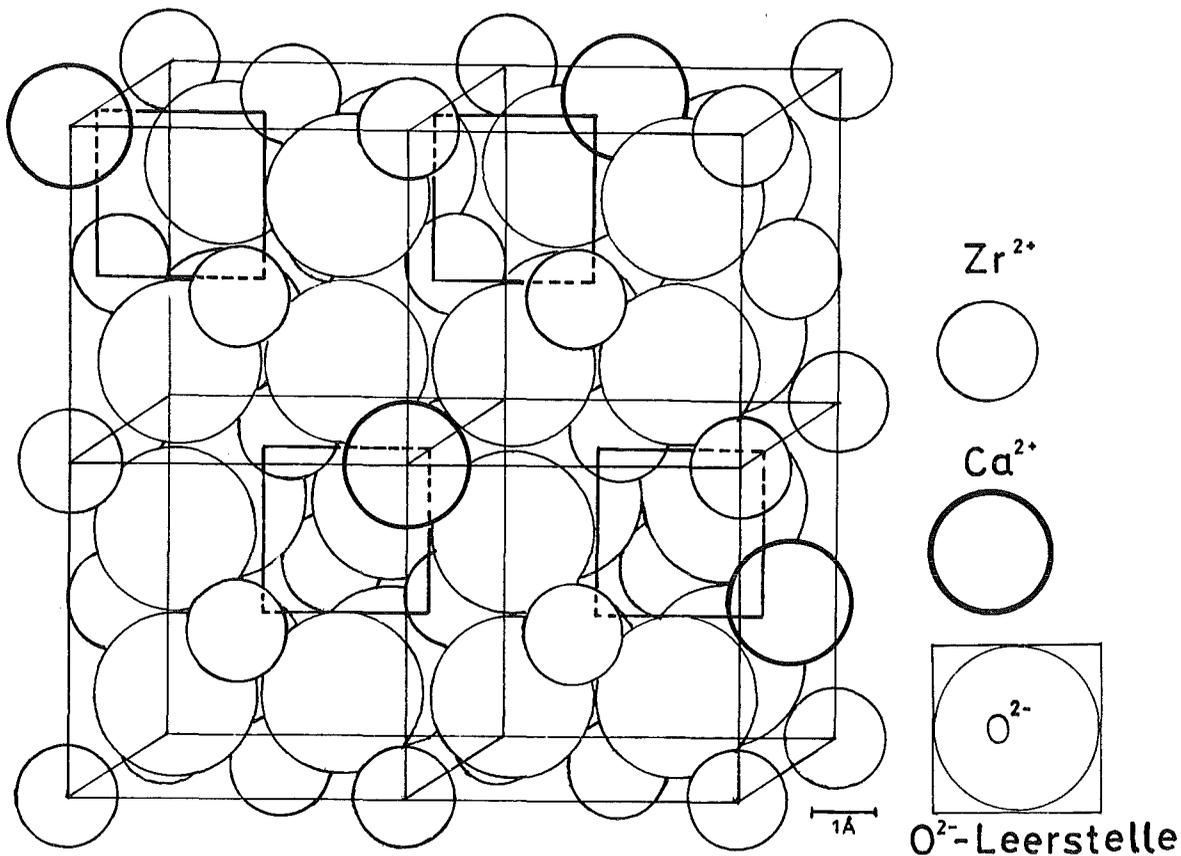
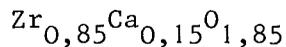


Abbildung 10: Strukturmodell eines Ionenleiters der Bruttoformel:



des benachbarten Sauerstoffs in diese Leerstelle wird dessen Platz für den nächsten Nachbarn frei. Unter Bewahrung der "natürlichen" Bauweise des Zirkondioxids mit kubischer CaF_2 -Struktur, können die eingebauten Oxide ($CaO, YO_{1,5}$) bei der Substitution von Zirkondioxid im Gitter nicht mehr alle Sauerstoffionenplätze besetzen. Das Yttrium- oder Kalziumion nimmt jeweils den Platz eines Zirkonions ein. Als überwiegend durch die Fremddotierung entstandene Defekte sind dann viele Sauerstoffionen-leerstellen vorhanden, die sich durch das Gitter bewegen und einen entgegengesetzten Materietransport ermöglichen.

Mit steigender Temperatur werden diese Leerstellen beweglicher. Unterhalb 873 K wird der Innenwiderstand so groß wie der Innenwiderstand des Voltmeters (ca. 10^{12} Ohm). Damit wird die zu messende Spannungsdifferenz so gering, daß die Potentialdifferenz auf gegebenem Meßverstärker als Null erscheint. Der unteren Meßgrenze entspricht damit die Beweglichkeit, die bei 873 K vorhanden ist.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Die Versuchsanordnung

Die in 2.1.1. beschriebene Anordnung für eine Festkörperkette vom Typ I wird für die Messungen am System PrUO_{4-x} ($x = 0,0-0,6$) benützt.

Die danach beschriebene Kette vom Typ II wird zur Überprüfung der erhaltenen Meßwerte eingesetzt.

Eine galvanische Festkörperkette vom Typ III diente der Eichung der Meßgeräte und wurde zwischen zwei Einzelmessungen mit einem festen Verlauf von Temperatur und EMK eingesetzt.

Der schematische Versuchsaufbau wurde in Abschnitt 2.3. beschrieben.

3.1.1. Herstellung der Mischoxide

Zur Darstellung der Präparate mit vorgegebener Sauerstoffstöchiometrie werden frisch reduziertes UO_2 und bis zur Wasserfreiheit erhitztes U_3O_8 und $\text{PrO}_{1,5}$ in den entsprechenden Mengen eingewogen, so daß die Gesamtmenge jeweils etwa 1 g beträgt. Im Achatmörser werden die Oxide innigst miteinander vermischt und in die in den Quarzampullen befindlichen Pt-Tiegel gebracht. Durch Anschließen der Ampulle an eine Vakuumpumpe, mehrmaliges Spülen mit Argon und Erhitzen mit einem Spiegelbrenner werden sämtliche Wasserspuren entfernt. Um beim Glühen bei 1473 K ein Schrumpfen oder Platzen der Ampullen zu vermeiden, wird ein Argondruck von 40 Torr vorgegeben. In einem Tiegelofen werden die Proben dann bei 1523 K zur Reaktion gebracht; die Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung betragen drei bis vier Wochen. Einige Zusammensetzungen reagierten allerdings auch schon nach 2 Tagen.

Das Einfrieren der Hochtemperaturphase zur metastabilen Phase bei Raumtemperatur geschieht durch rasche Entnahme der Proben und Abschrecken in flüssigem Stickstoff.

3.1.2. Coulometrische Titration

Die zum Teil recht aufwendige Präparation der Mischoxide legt den Gedanken nahe, nur einige Zusammensetzungen wie unter 3.1.1. beschrieben, genau ein-

zustellen und dann durch elektrochemische Reaktion die stöchiometrische Zusammensetzung gezielt zu ändern. Die hohe Dosiergenauigkeit des elektrischen Stromes und die Möglichkeit, durch Hin- und Rücktitration die Phasengrenzen exakt zu bestimmen, macht die Kombination von Einwiegen und coulometrischer Titration besonders vorteilhaft. Voraussetzung ist jedoch, daß die Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung im MeO_α der betrachteten Zusammensetzung α nicht zu groß sind (Reaktionszeiten < 8 Tagen).

Der Zusammenhang zwischen der Verschiebung von α im MeO_α um $\Delta\alpha$ und der dazu notwendigen Strommenge ΔQ ist durch das Faradaysche Gesetz gegeben:

$$\begin{array}{l} \text{Titration:} \quad \text{MeO}_\alpha \rightarrow \text{MeO}_{\alpha+\Delta\alpha} \\ \\ \text{Strommenge:} \quad \Delta Q = I\Delta t = \frac{m_{\text{MeO}_\alpha} \cdot (\Delta\alpha \cdot 2 \cdot F)}{M_{\text{MeO}_\alpha}} \end{array} \quad (25)$$

I ist der geflossene Strom,
 t Dauer des Stromflusses,
 m_{MeO_α} ist die durch Wägung bestimmte Masse des Präparats,
 M_{MeO_α} ist die molare Masse des Präparats,
 F ist die Faradaykonstante.

Aus Polarisationsgründen wird in der Literatur (16) empfohlen, die Stromstärken so niedrig als möglich zu halten.

Je nach Probe stellt sich nach 4 bis 12 Stunden nach der Titration wieder ein konstanter EMK-Wert ein. Der Verlauf der EMK über der Zeit ist bereits in der Literatur (16) beispielhaft beschrieben.

3.2. Analysendurchführung

Zur Analyse (16) der Mischpräparate werden jeweils 10-20 mg der Probe in 20 ml einer Mischung aus H_2SO_4 (0,5 n H_2SO_4) gelöst. Nach Reduktion in einem Jones-Reduktor wird der Urangehalt durch Titration mit 10^{-2} M Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin als Indikator bestimmt. Zur Ermittlung der formalen Oxidationsstufe des Urans werden ca. 40 mg Substanz bei $40-50^\circ\text{C}$ in einem Überschuß von 10^{-2} M Cer(IV)-sulfatlösung gelöst. Die unverbrauchte Menge an Cer(IV)-sulfatlösung wird mit 10^{-2} M Eisen(II)-sulfatlösung zurücktitriert. Indikator ist Ferroin. Die Analysengenauigkeit beträgt ± 1 %.

3.3. Röntgenografische Untersuchungen

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in quasibinären Oxidsystemen erwies sich die röntgenografische Untersuchung als wichtigste Methode. Für die Aufnahmen wurden die Präparate in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke eingeschmolzen. Die Debye-Scherrer Aufnahmen wurden mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der Methode von Straumanis (48) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden. Zum Nachweis der M₄O₉ Überstrukturlinien wurden bei 1523 K Aufnahmen mit einer Unicam-Hochtemperaturkamera mit einem Durchmesser von 190 mm gemacht. Die Belichtungszeit des Röntgenfilms betrug dabei etwa 4 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Fehlergrenze $\pm 0,001-0,003 \text{ \AA}$) wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (49) herangezogen und mit dem Rechenprogramm B 106 (Programm zur Auswertung von Röntgenspektren für kubische Substanzen) des Kernforschungszentrums Karlsruhe berechnet.

Goniometeraufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Untersuchung der Phasenverhältnisse in Bereichen mit orthorhombischer Struktur (U₃O₈). Diese Phasen wurden als Pulverproben, die auf einem Acrylobjektträger mit einem Klebstoff fixiert wurden, mit einem Zählrohrpulverdiffraktometer der Firma Siemens röntgenographisch vermessen.

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

Als Eichsubstanzen für die Goniometeraufnahmen wurden CaF₂ und NaCl (ultrarein, Fa. Merck) verwendet.

Zur Eichung benutzte Winkellagen des CaF₂ und NaCl zwischen $2\theta = 20-50^\circ$

	h k l	θ	2θ	Differenz der Glanzwinkel 2θ
CaF ₂	1 1 1	14,148 ₅	28,297	18,756
	2 2 0	23,526 ₅	47,053	
Au	1 1 1	19,109 ₅	38,219	6,215
	2 0 0	22,217	44,434	

3.4. Versuchsbeschreibung

In der vorliegenden Arbeit wird die von U. Lott entwickelte Tiegeltechnik (13) benutzt, weil sie für hohe Sauerstoffpartialdrücke (bis 1 atm) anwendbar ist.

Es wurde mit drei Anordnungen experimentiert. Der experimentelle Aufbau der Festkörperkette I ist halbschematisch in Abbildung 4 dargestellt.

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

Die Probe im Tiegel wird mit einem ZrO_2 -Deckel abgeschlossen, welcher durch eine Feder über einen Quarzrohrstempel auf das Oxidpulver gepreßt wird. Der Tiegel steht in einer Quarzrohrhalterung und wird durch den Quarzrohrstempel auf die tablettenförmige Fe, FeO_α -Gegenelektrode gepreßt. Zwischen der Quarzhalterung und der Gegenelektrode ist - als Spirale ausgebildet - die Platinzuführung der Bezugslektrode eingelegt.

Zur Präparation der Gegenelektrode wird Fe und Fe_2O_3 im Mengenverhältnis 4:1 miteinander verrieben und unter einem Druck von 5 t zu Tabletten (6 mal 2 mm, Durchmesser 8 mm) gepreßt. Anschließend werden die Tabletten kurze Zeit bei 800 K unter Argon 8 Stunden getempert.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein PtRh-Pt-Thermoelement. Die Perle des Thermoelementes ist in Höhe des Probenriegels außen angebracht.

Rohr und Meßzelle werden mit gereinigtem Argon (99,998%-ig) gespült. Die Zuleitungen der Elektroden und die Drähte des Thermoelementes werden durch die Quarzglashalterung gasdicht nach außen geführt (Abb. 2, S.8). Alle Zuleitungen sind aus abgeschirmtem Kupferdraht ausgeführt, damit jede Leitung geerdet werden kann.

Die Präparatelektrode ist ähnlich aufgebaut wie die Bezugselektrode der Festkörperkette I.

Die Bezugselektrode der Kette vom Typ I hat mit der Wüstit ($\text{FeO}_\alpha/\text{Fe}$) Tablette Kontakt. Das Sauerstoffpotential wird von dieser Phase bereitgestellt. Die Bezugselektrode (Typ II/III) ist jedoch die Standard-sauerstoffelektrode. Sie besteht aus einem ca. 30 cm langen, einseitig geschlossenen ZrO_2 -Rohr. Der Boden des dotierten ZrO_2 -Rohres ist inwendig platiniiert. Durch Federkraft wird eine Kapillare aus Quarz auf den Boden gedrückt, die als Zuführung für den Sauerstoffstrom dient. Durch diese Anordnung wird an der Phasengrenze Platin/Elektrolyt eine schwache Strömung von Sauerstoff von 1 atm aufrecht erhalten. Die Durchflußgeschwindigkeit wird durch zwei empfindliche Durchflußmesser geprüft, die nach dem Anströmprinzip arbeiten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffstromes wird vor und nach der Sauerstoffelektrode gemessen. Auch hier sind die V4A-Leitungen gasdicht über einen Metallflansch angebracht.

Diese Elektrode wird bevorzugt für Titrationsversuche benutzt, bei denen die Sauerstoffelektrode den Vorteil eines "unendlichen" Sauerstoffreservoirs bietet.

Die gesamte Meßzelle ist von einem Al_2O_3 -Rohr umgeben, das gasdicht gegenüber der Umgebung abgeschlossen ist. Hier strömt zwischen Al_2O_3 -Schutzrohr und Meßrohr, von oben nach unten gereinigter Stickstoff, der den Sauerstoff, der durch Kapillarrisse im Elektrolytmaterial entweicht, rasch abführt.

Der für beide Zellen gleiche Meß-Aufbau wurde unter 2.2.1. (S.8) bereits beschrieben. Er dient der Aufnahme der elektrochemischen Daten. Meßverstärkung, Meßkontrolle und Regelung werden digital erfaßt.

Die Datenauswertung geschieht durch ein selbsterstelltes Rechenprogramm auf einem Kleinrechner Typ Hewlett-Packard 98 30 A in der Programmiersprache BASIC.

3.5. Versuchsdurchführung

Nach dem Einbringen der Zelle in den Ofen und Anschluß von Elektroden und Thermolementzuleitungen wird zunächst die Luft aus dem Trägerrohr durch einen mäßigen Argonstrom verdrängt. Nach zwei Stunden wird rasch auf 1273 K aufgeheizt und eine Dichtigkeitsprüfung vorgenommen.

Eine undichte Zelle wird ersetzt. Ist die Zelle gasdicht, wird die Messung bei ca. 873 K begonnen. Erfahrungsgemäß dauert die Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen länger (bis zu 20 Stunden), deshalb wird das Temperaturprogramm entsprechend eingestellt. Nach Erreichen eines konstanten Endwertes kann die Temperatur erhöht werden.

In 50 K-Intervallen wird der Meßbereich zweimal durchfahren, zur Auswertung werden Daten herangezogen, die auf ± 5 mV übereinstimmen. Die Funktionsfähigkeit und die Reproduzierbarkeit werden jeweils durch Eichung der Apparatur an einem Fe/FeO-Gemisch getestet. Die Daten für definierte Gemische sind in der Literatur vielfach bestätigt (14).

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung beträgt ± 1 K.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Phasendiagramm Praseodym-Uran-Sauerstoff

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, den Teilbereich $UO_2-UO_3-PrO_{1.5(+x)}$ des Phasendiagramms Praseodym - Uran - Sauerstoff zu bestimmen. An Untersuchungen über das System Uran-Praseodym-Sauerstoff liegen 2 Arbeiten vor, die das System jedoch nicht vollständig beschreiben (17,18). In (17) wird die hexagonal-rhomboedrisch kristallisierende 6:1-Verbindung $UO_3:6PrO_{1,5}$ charakterisiert. Über eine Phasenbreite dieser Verbindung ist bisher jedoch nichts bekannt. In (18) wird der Nachweis geführt, daß die Oxidationsstufe 4+ des Praseodyms durch Mischoxidbildung mit Uran nicht stabilisiert wird.

4.1.0.1. Phasendiagramm PrO_{α} ; $\alpha = 1,5-2,0$

Vermittels elektrochemischer Untersuchungen wurden die Phasenbeziehungen zwischen den höheren Homologen der Reihe $Pr_{\alpha}O_{2\alpha-2}$ aufgeklärt (19). Ergebnis dieser Arbeit ist die Erkenntnis, daß außer den beiden Praseodymoxiden mit $\alpha=2$ und $\alpha=7$ oberhalb 1073 K keine anderen binären Oxide auftreten. Thermogravimetrische Messungen (20) bestätigen dies.

Das von Eyring (20) erstmals veröffentlichte Phasendiagramm Praseodym-Sauerstoff beschreibt den Bereich $PrO_{1,5}$ bis $PrO_{2,0}$. Dieses Phasendiagramm wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse ermittelt (Abb. 12, s.S. 32).

4.1.0.2. Phasendiagramm UO_{α} ; $\alpha = 0-2,67$

In Abbildung 13 sind die Phasenverhältnisse im System U-O dargestellt (21). Wie unter 1. bereits ausgeführt wurde, zeichnet sich das Uran-Sauerstoff-System durch Aufbau von Überstrukturen aus. Im Röntgendiagramm kann dies durch zusätzliche Reflexe festgestellt werden, die besonders deutlich zu erkennen sind.

Beispiel für eine solche Überstruktur ist U_4O_9 der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (22). Seine Elementarzelle besteht aus $4 \times 4 \times 4$ Elementarzellen des Fluoritgitters, enthält 256 Uran- und 576 Sauerstoffatome und hat mit $a = 4a_o = 21,77 \text{ \AA}$ eine vierfache Fluoritgitterkonstante (43). Bei hohen Temperaturen wird der Ordnungszustand wieder aufgehoben, die Sauerstoffatome verteilen sich unregelmäßig auf die Zwischengitterplätze. Für U_4O_8 findet der Übergang der geordneten in die ungeordnete Phase bei 1396 K statt (23).

Im Gebiet des $\gamma-U_4O_9$ fand Kiukkola (21) Unstetigkeiten in den EMK-Temperatur-Kurven. Durch seine elektrochemischen Studien konnte er zeigen, daß, falls die Umwandlungsenergie groß genug und der Vorgang reversibel ist, mit diesem Verfahren eine Phasenumwandlung geordnet-ungeordnet nachweisbar ist. Damit wird die Entscheidung möglich, ob sich auch nach partiellem Ersatz von Uran durch dreiwertige Metalle die Sauerstoffatome in einem Ordnungszustand befinden.

4.1.0.3. Phasendiagramm U-Pr

Nach Hoefling und Daane (22) hat das Phasendiagramm Uran-Praseodym das in Abbildung 14 angegebene Aussehen. Uran und Praseodym sind nur teilweise in flüssigem Zustand ineinander löslich. Vermutlich gibt es keine Verbindungen im Pr-U-System. Weitere Angaben anderer Autoren (22) über dieses System beziehen sich auf die dargestellten Werte des Phasendiagramms. Bestätigte Messungen für dieses System sind in der Literatur dort angegeben.

4.1.1. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+\alpha}\text{-PrO}_{1,5}$

Das System $\text{UO}_{2+\alpha}\text{-PrO}_{1,5}$ wird im folgenden als quasibinäres Zweistoffsystem bezeichnet. Eindeutig wäre jedoch die Darstellung als Dreistoffsystem $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$, da das Uran im Mischoxid mit wechselndem $\text{PrO}_{1,5}$ -Anteil seine Wertigkeit ändert. Vorteil dieser Art der Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen ist die anschauliche Beschreibung in einem Diagramm, während für ein Dreistoffsystem eine dreidimensionale Darstellung notwendig ist, oder es ist für jede Temperatur ein neues Phasendiagramm zu erstellen. Die Beschreibung als quasibinäres System ist jedoch insofern möglich, da $p(\text{O}_2)$ stets konstant gehalten wurde (=1 atm).

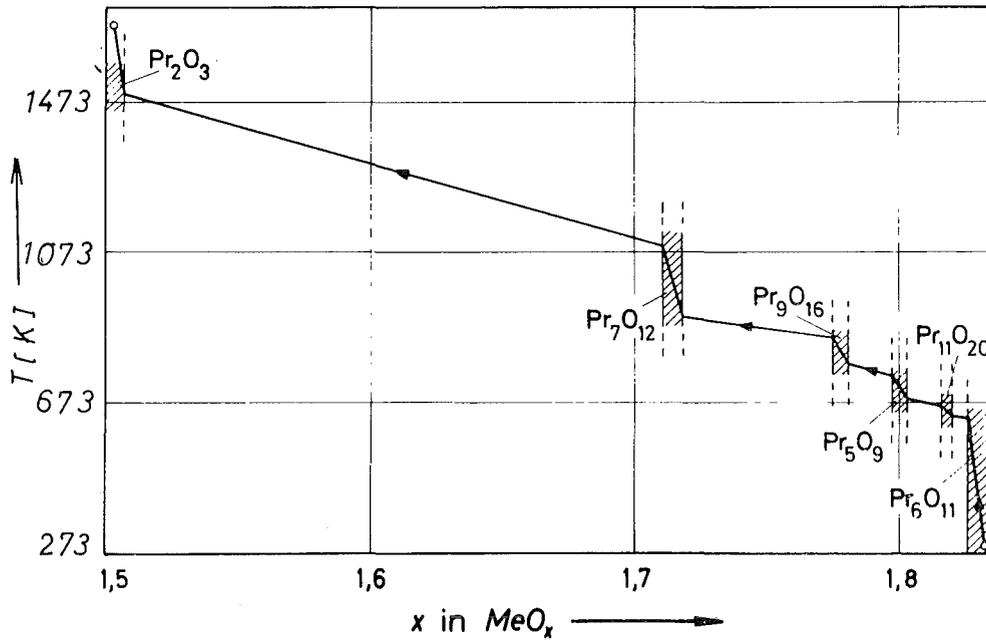


Abbildung 11: Zusammenhang zwischen Temperatur und stöchiometrischer Verschiebung bei thermogravimetrischen Messungen nach U. Lott (19)

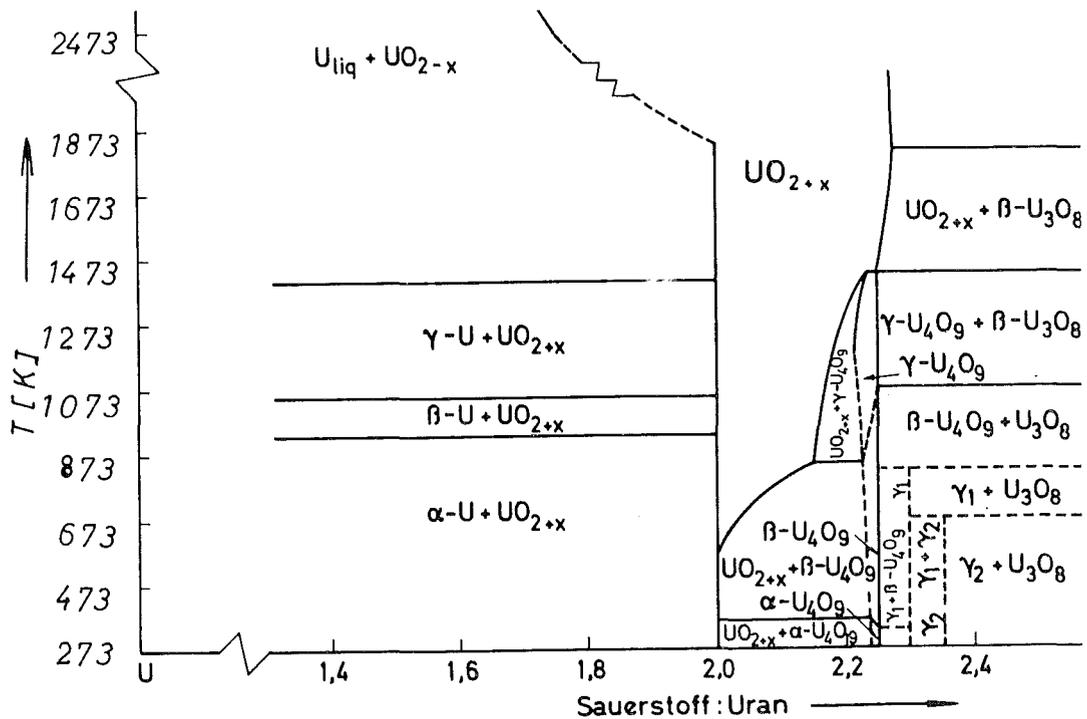


Abbildung 13: Phasenverhältnisse Uran-Sauerstoff nach K. Kinkkola (21)

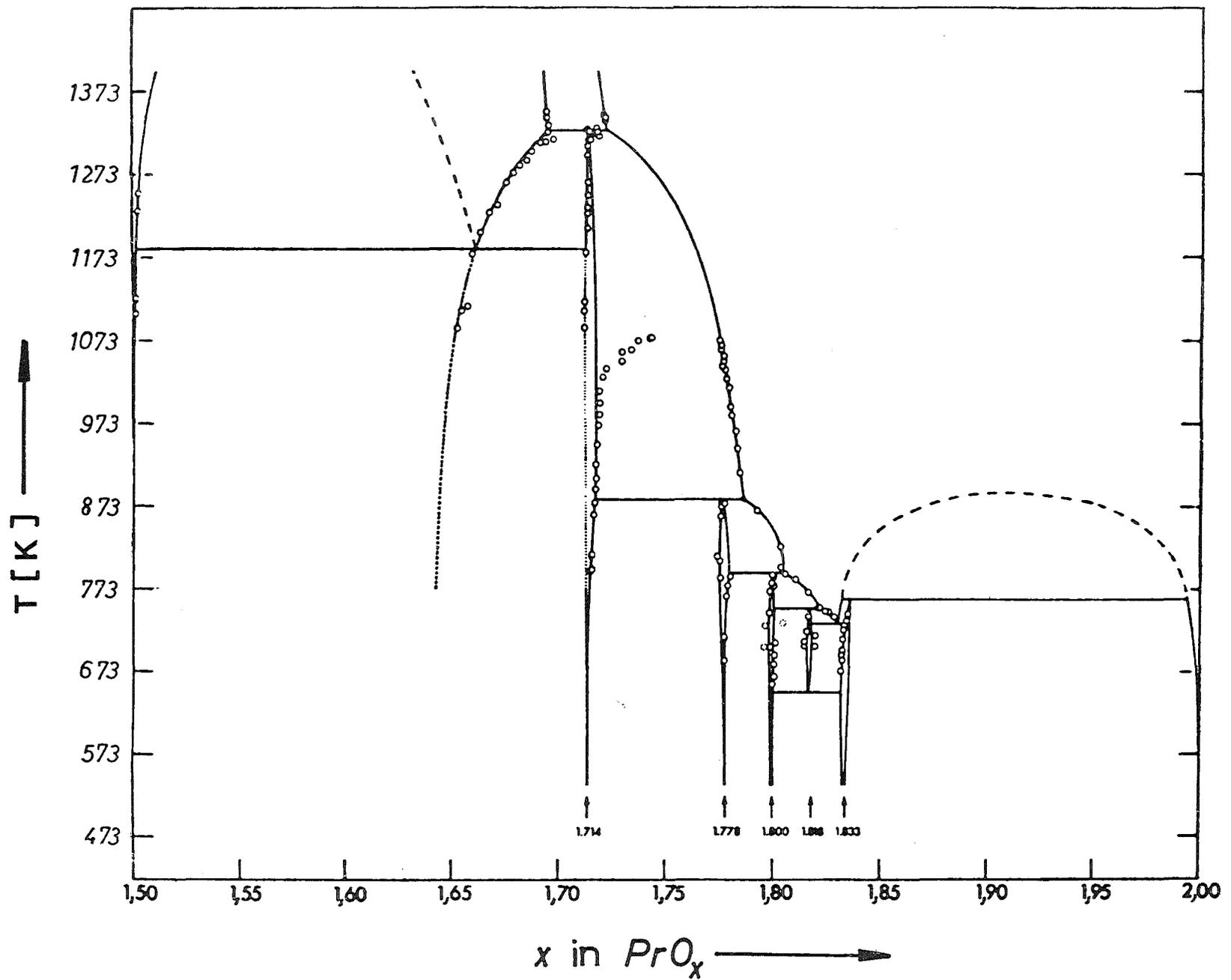


Abbildung 12: Phasenverhältnisse im Praseodym-Sauerstoff-Diagramm nach L. Eyring (20)

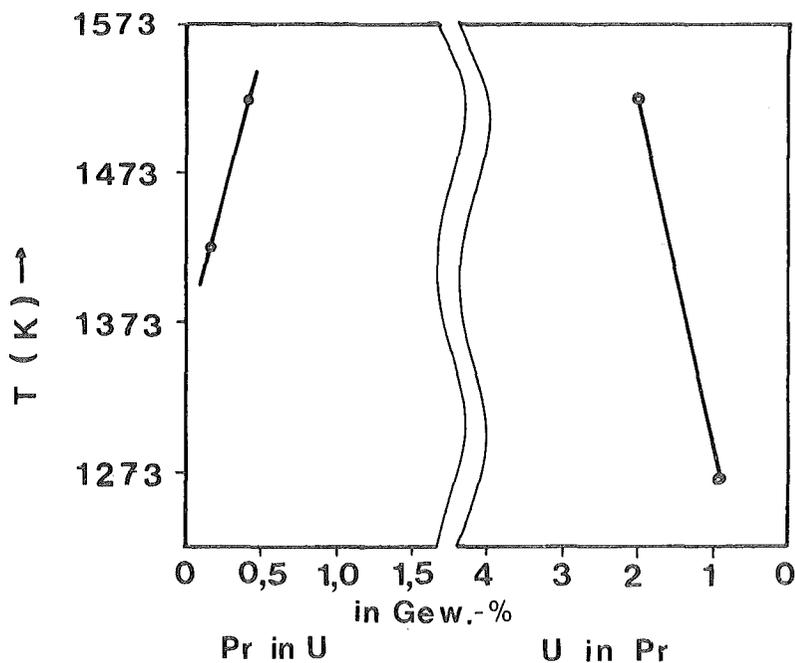
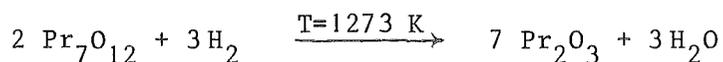


Abbildung 14: Phasendiagramm Uran-Praseodym nach Hoefling und Daane (22)

4.1.1.1. Die $\text{PrO}_{1,5}$ -Phase

Die Präparation des Sesquioxids des Praseodyms wurde gemäß folgender Reaktionsgleichung vorgenommen:



Das käufliche Pr_7O_{12} wurde im Wasserstoffstrom bei $T=1273 \text{ K}$ im Aluminiumoxidschiffchen reduziert. Nach ca. 12 h hat sich im H_2 -Strom "lauchgrünes" Pr_2O_3 gebildet. Dieses Praseodymoxid, das in der kubischen (C-)-Struktur kristallisiert, wird zusammen mit Urandioxid rasch weiterverarbeitet. Dazu wird die abgeschreckte Probe in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur abgekühlt.

An Luft verfärbt sich das reine Sesquioxid von "lauchgrün" nach "hellbraun".

Die Gitterkonstante des kubischen $\text{PrO}_{1,5}$ wird mit $a_0 = 5,526 \text{ \AA}$ bestimmt.

Die Phasenbreite für die Lösung von UO_3 in $\text{PrO}_{1,5}$ bestimmt sich bei 1273 K zu 1 Mol-%, bei 1573 K zu 1,3 Mol-% und 2,7 Mol-% bei 1773 K. Besseren Zugang zur Messung der Phasenbreite ermöglichen Messungen mit einer galvanischen Festkörperkette. Eine eingehendere Interpretation dieser Messungen erfolgt deshalb in Abschnitt 4.1.5.. Die Änderung des Gitterparameters deutet bereits auf eine Phasenänderung hin. Schwierigkeiten bei der Indizierung der Proben ergeben sich immer dann, wenn die Proben zwischen Abschrecken und röntgenographischer Vermessung längere Zeit aufbewahrt werden.

Tabelle 1:

Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$	Phase	Temp. (K)	kubische Gitterparameter ^{a)}	
			a (Å)	V_{Mol} (Å) ³
100	C ^{b)}	1273	5,526 (+ 0,0025)	168,745
99	C	1273	5,519 (+ 0,0030)	168,105
96	C+R ^{c)}	1273	5,507 (+ 0,0028)	167,011
100	C	1523	5,530 (+ 0,0010)	169,112
99	C	1523	5,526 (+ 0,0019)	168,745
96	C+R	1523	5,509 (+ 0,0030)	167,193
100	C	1773	5,535 (+ 0,0032)	169,571
99	C	1773	5,533 (+ 0,0031)	169,387
96	C+R	1773	5,510 (+ 0,0040)	167,284

a) Die Gitterkonstanten gelten für auf Raumtemperatur abgeschreckte Proben

b) C = C-Typ kubisch-flächenzentriertes $\text{Pr}_2\text{O}_3 = \text{PrO}_{1,5}$

c) R = Rhomboedrische 1:6-Verbindung

Eyring et al. (24) untersuchten die Entstehung von Zwischenphasen. Als Zwischenphasen werden Phasen bezeichnet, die einen kleinen Homogenitätsbereich aufweisen, in dem nichtstöchiometrisches Verhalten auftritt. Allerdings sind diese Bereiche sehr begrenzt, weil die Ordnungsvorgänge in einer Phase einen Einfluß auf das Entstehen der benachbarten Phase haben.

Nach diesen Untersuchungen (24) zeigt PrO_2 eine besondere Verhaltensweise. Bei 673 K ist keine Phasenbreite zu entdecken, mit steigender Temperatur bildet sich eine ungeordnete nichtstöchiometrische Phase, die alle Zwischenphasen bis hin zur Zusammensetzung $\text{PrO}_{1,75}$ enthält. Damit gehen die im Nahbereich geordneten Zwischenphasen alle mit steigender Temperatur in die stärker fehlgeordnete nichtstöchiometrische Flußspatphase über.

Ein dynamisches Modell zum Verständnis der nichtstöchiometrischen Phasen wurde von Ariya (15) vorgeschlagen. Er wies darauf hin, daß in einer homogenen Phase Mikrodomänen vorliegen können, deren örtliche Symmetrie praktisch der einer anderen Kristallstruktur entspricht. Auf Grund ihrer statistischen Verteilung können Sie keine Überstruktureflecke erzeugen. Die submikroskopisch heterogene Struktur soll sich im Kristall in einem dynamischen Gleichgewicht befinden, wobei die Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung nicht streng lokalisiert sind, sondern bei ständiger Änderung ihrer Gestalt und Größe im Gitter umherwandern.

Für die UO_{2+x} -Phase konnte anhand von thermodynamischen Daten gezeigt werden, daß bei zunehmender Temperatur und größerer Abweichung von der reinen Stöchiometrie sich bei 1403 K die Entropiewerte von UO_{2+x} und U_4O_9 immer ähnlicher werden. Durch Neutronenbeugungsuntersuchungen konnten hier für U_4O_9 pro Elementarzelle ein Defektkomplex nachgewiesen werden (15).

4.1.1.2. Die Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ (R I)

Von Aitken, Bartram und Juenke (17) wurden im Rahmen der Untersuchungen an 6:1-Verbindungen oberhalb 1523 K festgestellt, daß eine hexagonal-

rhomboedrische Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ mit der Gitterkonstanten $a = 10,301 \text{ \AA}$ und $c = 9,800 \text{ \AA}$ (hexagonale Aufstellung) existiert. Die Phasenbreite dieser Verbindung wurde bisher nicht untersucht.

Röntgenographisch wurden die in Tabelle 1 bestimmten Gitterparameter gemessen. In Abbildung 15 werden die nach Aitken et al. (17) angegebene Indizierung der Reflexe verwendet. Mit der Abschreckmethode wird für 1573 K eine rhomboedrische Phase erhalten, die nur in ihrer Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ ein reines rhomboedrisch indizierbares Phasendiagramm aufweist. Die thermodynamischen Untersuchungen ergeben keinen exponierten Entropiewert, der auf besondere Stabilität dieser Phase hinweisen könnte. Thermodynamisch kann eine temperaturabhängige Phasenbreite nachgewiesen werden.

Die ermittelten Daten stimmen gut mit den von Aitken et al. (17) angegebenen Werten überein.

Werte nach Aitken et al.:

$$a_{\text{hex}} = 10,301 \text{ \AA}; \quad c_{\text{hex}} = 9,800 \text{ \AA};$$

eigene Werte:

$$a_{\text{hex}} = 10,300 \text{ \AA}; \quad c_{\text{hex}} = 9,798 \text{ \AA}.$$

Tabelle 2: Hexagonale Gitterparameter und auftretende Phasen von 82 bis 97 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ (1350-1773 K)
Reaktionszeit 48 h, 1 atm O_2)

Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$	Temp. (K)	Hexagonale Parameter		Im Röntgenogramm festzustellende Phase
		a(\AA)	c(\AA)	
85,7	1350	10,300	9,798	R
85,7	1573	10,300	9,798	R
85,7	1771	10,302	9,799	R
82,0	1350	10,299	9,798	(R + R)II
82,0	1573	10,300	9,798	(R + R)II
82,0	1773	10,304	9,799	(R + R)II
97,0	1350	10,298	9,798	R + C
97,0	1573	10,298	9,798	R + C
97,0	1773	10,300	9,798	R + C

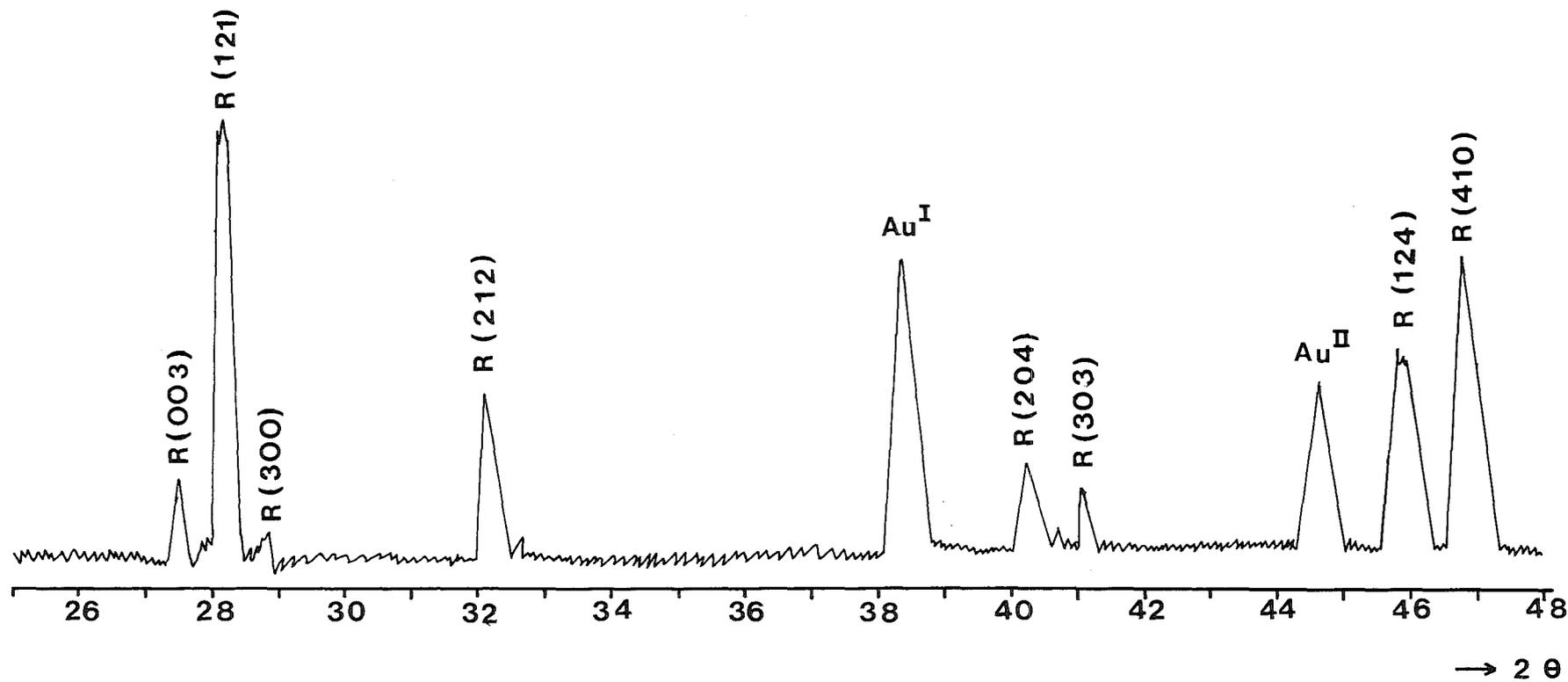


Abbildung 15: Röntgendiagramm der Probe mit 84 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ und 16 Mol-% UO_3

4.1.1.3. Die rhomboedrische Phase (R + F)II

Im Bereich von 73,5–85,7 Atom-% wurde röntgenographisch eine rhomboedrische Phase + Fluoritphase bei 1773 K – 1273 K festgestellt. Ihre Grenze zur uranreichen Seite liegt zwischen 64,5 Mol-% und 63,8 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ im Mischoxid. Die Phasengrenze auf der Seite höheren Praseodymgehaltes liegt bei 63,8 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ im Mischoxid und einem O:M-Verhältnis von 1,7. Die hergestellten Präparate haben eine hellgraue Färbung.

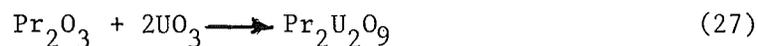
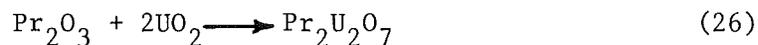
Tabelle 3: Hexagonale und rhomboedrische Gitterparameter und auftretende Phasen von 73,5 bis 81,5 Mol-% bei einem O:M-Verhältnis von 1,7 bis 2,0

Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$	Temp. (K)	Hexagonale Parameter		Rhomboedrische Parameter		Phasen
		a(Å)	c(Å)	a(Å)	$\alpha(^{\circ})$	
75	1350	10,280	9,790	6,555	99,0	(R + F)II
75	1573	10,282	9,790	6,556	99,0	(R + F)II
75	1733	10,282	9,791	6,556	99,0	(R + F)II
78	1350	10,320	9,791	6,558	98,8	(R + F)II
78	1573	10,320	9,792	6,558	98,8	(R + F)II
78	1733	10,321	9,792	6,557	98,8	(R + F)II
80	1350	10,324	9,793	6,564	98,9	(R + F)II
80	1350	10,325	9,794	6,565	98,9	(R + F)II
80	1733	10,326	9,794	6,565	98,9	(R + F)II

An der Phasengrenze (zur uranoxidreichen Seite hin) der rhomboedrischen Phase läßt sich eine starke Linienverbreiterung feststellen, die auf eine gestörte Gitterstruktur hindeutet. Eine scharfe Abgrenzung zum Gebiet der C- $\text{PrO}_{1,5}$ -Phase ist deshalb nicht festzulegen. Dieses Ergebnis wird von der thermodynamischen Messung unterstützt, wo ein allmählicher Übergang der rhomboedrischen in die $\text{PrO}_{1,5}$ - UO_3 -Mischphase festgestellt wird. Außerdem liegt dieses Ergebnis im Rahmen der Werte, die für Neodym- und Lanthan-Uranoxidmischphasen gefunden wurden (1,45).

4.1.1.4. Die Grenzen der Fluoritphase als Funktion der Temperatur

Nach den stöchiometrischen Umsetzungen



erwartet man das Produkt in Gleichung (26) als niedrigst reduzierte Form des Mischoxids und in Gleichung (27) das Produkt als höchstoxidierte Form des Mischoxids bei Normalbedingungen.

Die Verbindung $\text{Pr}_2\text{U}_2\text{O}_{7+x}$ soll die Möglichkeit bieten, Analogieschlüsse auf die Eigenschaften von PrO_{2-x} und UO_{2+x} zu ziehen. In Abbildung 16 sind die bisher bestimmten Werte von F. Hund und U. Peetz (18), A.T. Lowe (26) und eigene Messungen miteinander verglichen. Hierbei können die Messungen von Hund und Peetz (18) weitgehend bestätigt werden, die Messungen von A.T. Lowe (26) weichen jedoch im Bereich von 60 Mol-% UO_2 in $\text{Pr}_{1,833}$ erheblich von eigenen Werten ab. In (26) handelt es sich um thermogravimetrische Messungen mit eingestellten Sauerstoffpartialdrücken, während es sich bei Hund (18) um Mischnitratfällungen handelt, die anschließend zu den Oxiden verglüht wurden.

In dieser Arbeit wurden Festkörperreaktionen angewandt. Durch Glühen definierter Mischoxide in Ampullen erfolgte über 12 Wochen die Herstellung dieser Präparate.

4.1.1.4.1. Röntgenographischer Befund

Die in (18) angestellten Überlegungen werden nun auf die gemessenen Daten angewandt. Unter konstant gehaltenen Bedingungen wurden, wie unter 3.3 beschrieben, von allen Präparaten Goniometeraufnahmen mit Kupfer K_α -Strahlung hergestellt. In der Tabelle 3 sind die mit dem abgeänderten Programm B 106 (AD I) auf dem Rechner IBM 360/65 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechneten Gitterkonstanten angegeben.

In Abbildung 17 sind die Werte der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung der Präparate aufgetragen.

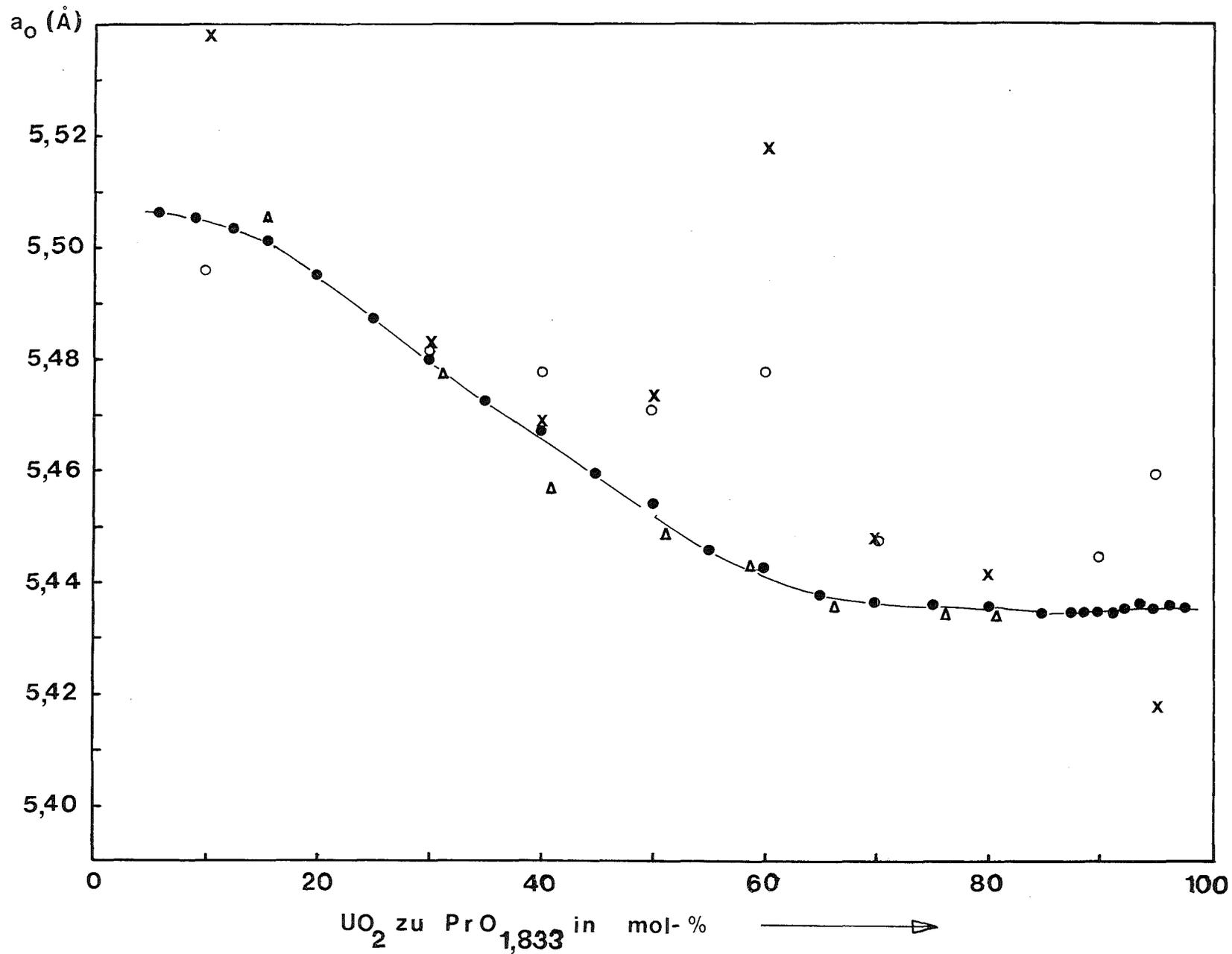


Abbildung 16: Gitterparameter der Fluoritphase gegen die Zusammensetzung im Mischoxid aufgetragen, es bedeuten:

- Eigene Messungen
- Oxidationsuntersuchungen (26) A.T. Lowe
- x Reduktionsuntersuchungen (26) A.T. Lowe
- Δ Hund'sche Untersuchungen (18)

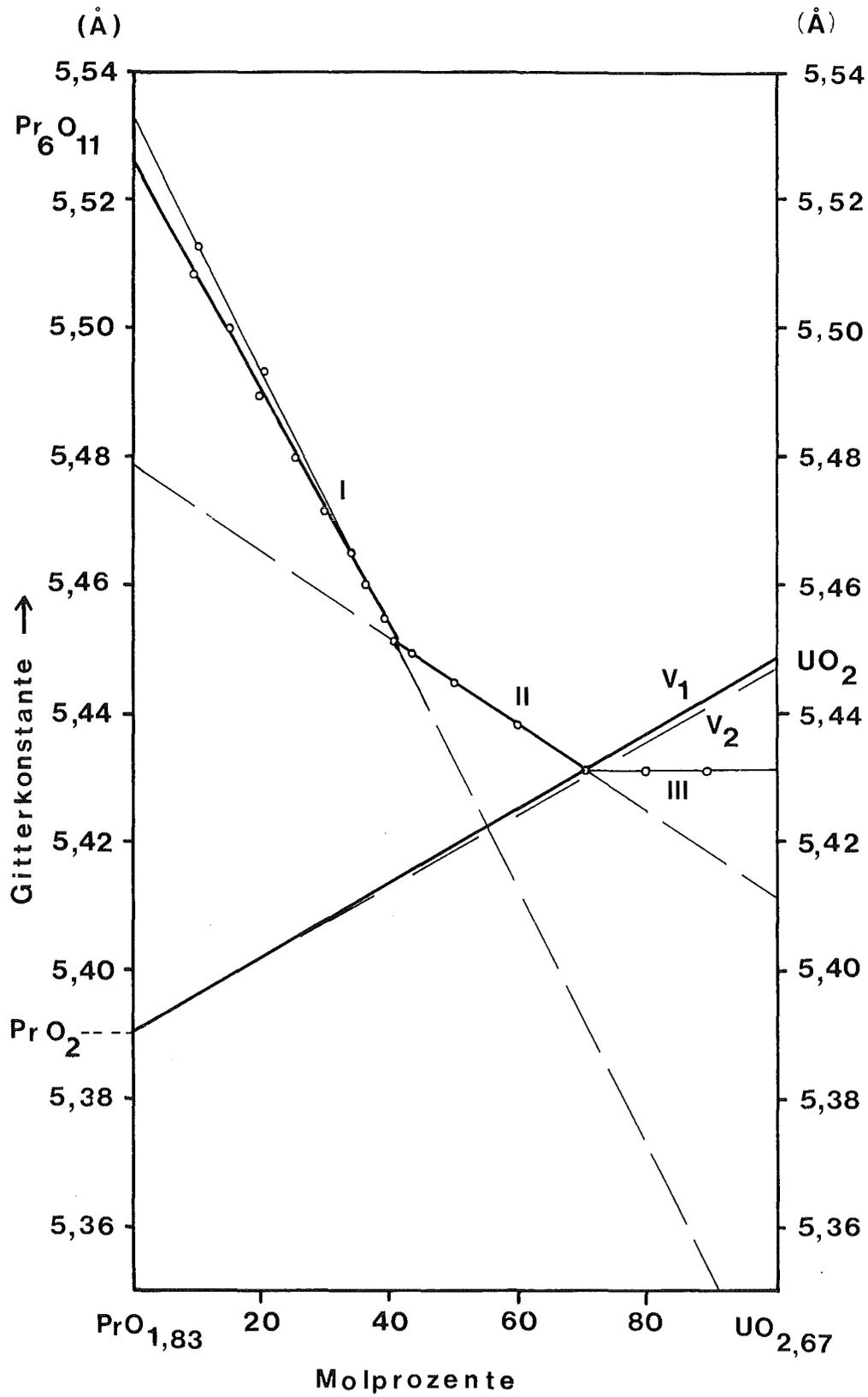


Abbildung 17: Werte der Gitterkonstanten in Å aufgetragen gegen die Zusammensetzung der Präparate.

Verbindet man diese beiden Werte durch die Vergardsche Gerade, so liegt der Schnittpunkt mit der Geraden der Gitterkonstanten der Phase II am Ende dieser Phase. Die Verlängerung der Gitterkonstantengeraden bis zu den Ordinaten ergibt einen Wert, der der halben Gitterkonstanten $a_0 = 5,500 \text{ \AA}$ (29) für den instabilen C-Typ von Pr_2O_3 entspricht. Mit der Zunahme des Praseodymanteiles oberhalb 70 Mol-% nimmt die Gitterstörung der Fluoritphase zu. Fehlende α_1 - α_2 -Aufspaltung und deutlicher Anstieg der Untergrundintensität deuten auf eine unvollkommene Gitterdurchbildung hin. Infolge von Diffusionshemmung könnte ein mangelhafter Gitteraufbau der Fluoritphase zum Vorschein kommen. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, weil die Proben jeweils 6 Wochen getempert werden. Hierdurch werden je nach den lokal gelösten Konzentrationen der heterovalenten Komponente Fehlstellen im Matrixkristall induziert, die für den Ladungsausgleich sorgen.

Der hier aufgeführte Befund stellt eine einfache Interpretation der experimentellen Daten dar. Eine weitere Einsicht in strukturelle Zusammenhänge dieses Systems wird in Abschnitt 4.3. mit Hilfe der Fehlstellenthermodynamik gegeben, die den Vorteil einer quantitativen Interpretation der gewonnenen Daten ermöglicht.

In dieser graphischen Darstellung (Abb.17) sind 4 Geraden abgebildet. Mit I wurde der Abschnitt von 10 bis 41 Mol-% bezeichnet. Die Gitterkonstante von reinem $\text{PrO}_{1,38}$ (Pr_6O_{11}) liegt bei $5,525 \pm 0,004 \text{ \AA}$ und nimmt dabei mit steigendem Einbau von Uranoxid linear (innerhalb der Fehlergrenzen) bis zum Wert von $5,452 \pm 0,002 \text{ \AA}$ des Präparates mit 41 Mol-% ab. Die Goniometeraufnahmen zeigen breite Linien ohne erkennbare α_1 - α_2 -Aufspaltung und steigendem anomalen Intensitätsabfall nach höheren Glanzwinkeln, wie dies für regelmäßige wärmeschwingungsartige Gitterstörungen charakteristisch ist.

Bei weiterem Einbau von Uranoxid tritt dann eine ungestörte reine Fluoritphase auf (Gerade II). Die Gitterkonstante ändert sich linear, aber mit anderer Richtung. Bei einem Urangehalt von 70 Mol-% beträgt der Wert der Gitterkonstante $5,432 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Oberhalb 70 Mol-% Uranoxid liegt ein Zweiphasengebiet vor. Es besteht aus reinem Mischkristall der Phase II und orthorhombischen U_3O_8 (32) als Komponenten (Gerade III). Die Gerade V_2 stellt die rechnerisch ermittelte Vergardsche Gerade dar und zeigt die Abweichung von der experimentell bestimmten Geraden V_1 der gittergestörten gequentschten Ausgangssubstanzen.

Eine feste Lösung mit Fluoritstruktur tritt bei der Kombination des sechswertigen Wirtsgitterkations mit dem dreiwertigen Praseodymkation auf. Von der Uranoxidseite herkommend, liegt zunächst Additionssubstitution mit Einbau überschüssiger Anionen in die Oktaederlücken vor. Im Bereich zwischen 50 und 80 Mol-% Praseodymoxid in Uranoxid ändert das Uranokation seine mittlere Wertigkeit im Gitter. Hier liegt ein normales Fluoritgitter mit statistischer oder geordneter Verteilung der Kationen vor. Auf der Seite des Praseodymoxids haben wir Subtraktionssubstitution mit statistisch verteilten Leerstellen im Anionengitter vorliegen (Gerade III).

Eine Bestätigung dieses allgemein für Fluoritphasen in (1) von C. Keller zusammengefaßten Befundes soll die Untersuchung der Dichte der geglühten Mischoxide in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung für den vorliegenden Fall erbracht werden. Durch Vergleich der röntgenographischen mit der pyknometrisch bestimmten Dichte läßt sich entscheiden, ob im Einzelfall ein subtraktionssubstituiertes Wirtsgitter oder ein additionssubstituiertes Wirtsgitter vorliegt.

Ein Vergleich der Molvolumina der rhomboedrischen Elementarzelle und der kubisch flächenzentrierten bei gleicher Zusammensetzung zeigt, daß die Rhomboederzelle das achtfache Volumen der Fluoritzelle besitzt. Da Z (= Zahl der Formeleinheiten) bei Fluorittyp vier ist, müssen in die rhomboedrische Zelle demnach 32 Formeleinheiten MeO_2 eingebaut sein. Die Zahl Z läßt sich aus Dichtebestimmungen gemäß der Formel berechnen:

$$Z = \frac{V \cdot \rho \cdot N_L}{A} \quad (28)$$

Es bedeutet:

- ρ die Dichte (g/cm^3),
- V das Molvolumen (cm^3),
- N_L die Lohschmidtsche Zahl und
- A das Formelgewicht in (g).

Es wird jeweils die experimentelle Dichte einer bei 1523 K geglühten Probe der Zusammensetzung 10-90 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ nach der Biltzschen Methode bei 293 K (20°C) mit Toluol als Sperrflüssigkeit bestimmt. Unter Verwendung einer mechanischen Kugelmühle wurden alle Proben 1 h lang homogenisiert, so daß der Anteil an Hohlporen im Kristall gering ist.

Tabelle 4: Oxidierte Proben im Bereich von 10-90 Mol-% Praseodymoxid in Uranoxid

Mol-% PrO _{1,5}	Temp. (K)	\bar{W} Uran (\pm 0,03)	Verhältnis O:M (\pm 0,02)	im Röntgenogramm fest- zustellende Phasen	
10	1523	4,96	2,51	β -U ₃ O ₈ + F	
20	1523	4,98	2,42	β -U ₃ O ₈ + F	
30	1523	5,00	2,30	β -U ₃ O ₈ + F	
40	1523	5,00	2,15	F	
50	1523	5,02	2,00	F	
60	1523	5,65	2,00	(R + F)II	
70	1523	5,68	2,00	(R + F)II	
80	1523	6,00	1,88	(R + F)I	
90	1523	6,00	1,67	(R + F)I	

				Fluorit- gitterkonst. \mathcal{S} ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) (\pm 0,04)	$V_{\text{Mol}} = a_o^3 \sqrt[3]{\frac{V_{\text{Mol}}}{Z}}$ (Å)
10	1523	5,518	6,85	168,013	4,37
20	1523	5,493	7,45	165,74	4,35
30	1523	5,478	7,80	164,38	4,34
40	1523	5,460	8,23	162,77	4,34
50	1523	5,450	8,50	161,87	4,33
60	1523	5,439	8,72	160,90	4,32
70	1523	5,428	9,31	159,92	4,30
80	1523	5,421	9,89	159,30	4,30
90	1523	5,420	10,32	159,20	4,30

Tabelle 5: Dichte für die reinen Substanzen

	Mol-%	T (K)	\mathcal{S} (g/cm ³)
UO ₂	100	293	10,82
U ₃ O ₈	100	293	8,34
PrO ₂	100	293	6,82
Pr ₆ O ₁₁	100	293	6,70

Die für bestimmte Phasenzusammensetzungen gemessenen Röntgendiagramme der in Abschnitt 4.1. erläuterten charakterisierten Gitter (Abb. 18-21).

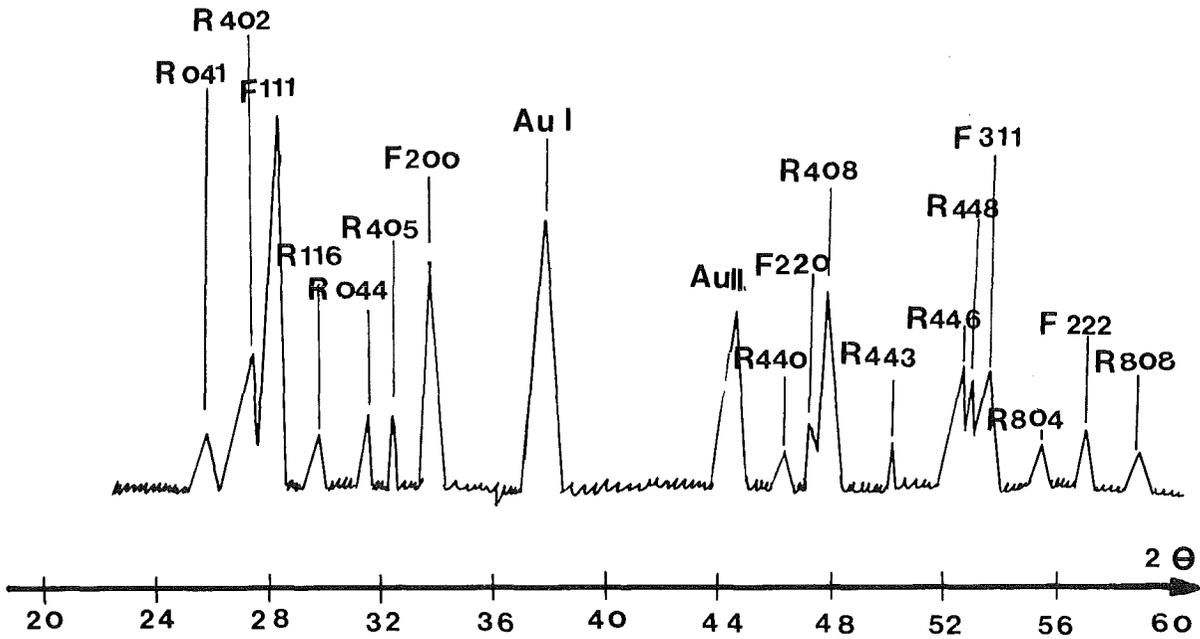


Abbildung 18: Goniometeraufnahme des Präparates mit 75 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ + 25 Mol-% $\text{UO}_{2,67}$ bei 1573 K; (R + F)II

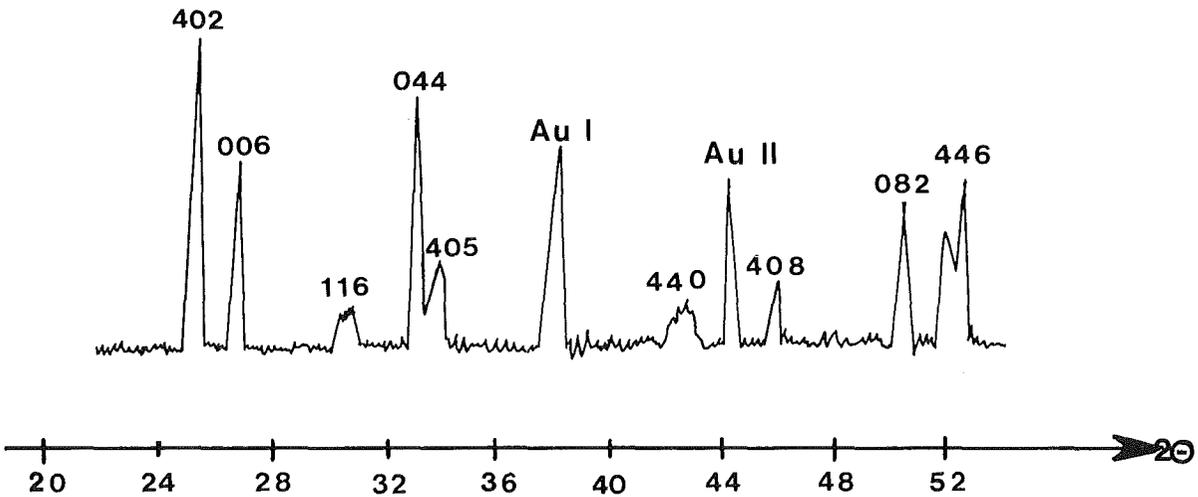


Abbildung 19: Orthorhombisches Kristallsystem. Probe der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5} = \text{R}$

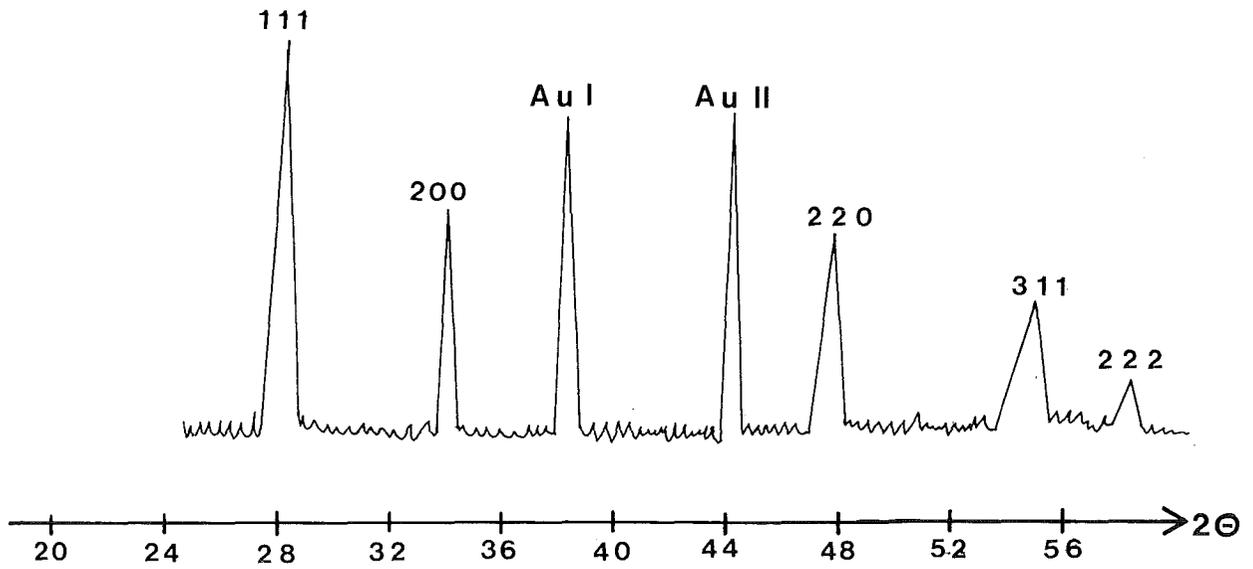


Abbildung 20: Fluoritgitter: Goniometeraufnahme des Präparates mit
50 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ + 50 Mol-% $\text{UO}_{2,67}$ bei 1573 K

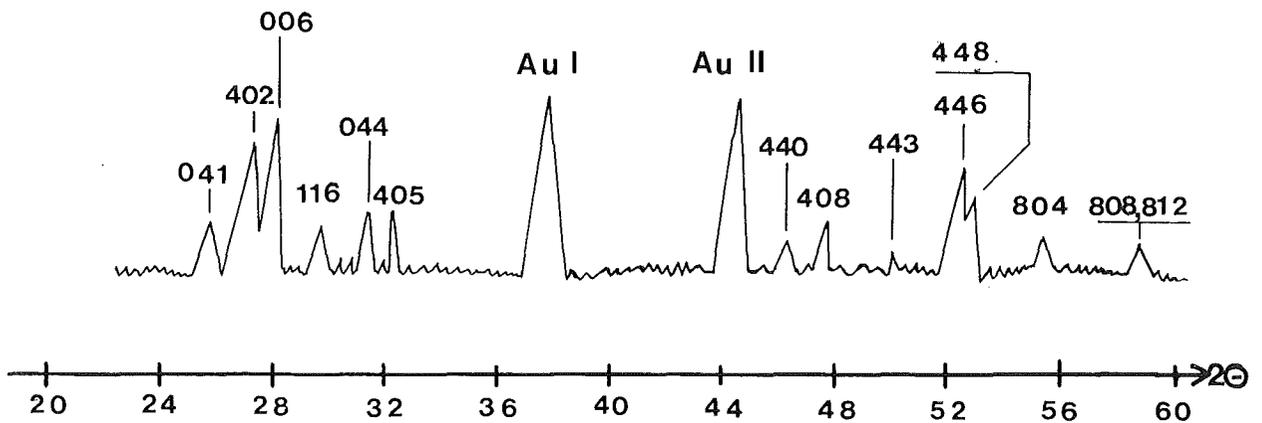


Abbildung 21: Orthorhombisches System der Probe (R II mit Au als Eich-
substanz) mit 67,5 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ + 32 Mol-% $\text{UO}_{2,67}$

4.1.1.5. Die β - U_3O_8 -Phase

Hoekstra et al. (30) finden im System Uran-Sauerstoff ein Einphasengebiet zwischen $UO_{2,56}$ und $UO_{2,65}$. Es ist dieses die " $UO_{2,6}$ -Phase", auch β - U_3O_8 oder U_3O_{8-x} ($0,05 \leq x \leq 0,32$) genannt. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung erhält man durch längeres Glühen ober 1273 K aus U_3O_8 ($UO_{2,67}$).

Die Phasenverhältnisse auf der uranreichen Seite des Systems UO_{2+x} - $PrO_{1,5}$ wurden mittels Goniometeraufnahmen untersucht. Die Indizierung erfolgte nach den Angaben von Haug (31).

Tabelle 6: Orthorhombische Gitterparameter von β - U_3O_8 und auftretende Phasen zwischen 0 und 5 Mol-% $PrO_{1,5}$ (1573 K und 1773 K, 1 atm O_2 , Reaktionszeiten 10 h)

Mol-% $PrO_{1,5}$	Temp. (K)	Orthorhombische Gitterparameter					$\frac{3\sqrt{V_{Mol}}}{Z}$	im Röntgendiagramm festzustellende Phasen
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	V_{Mol} (Å) ³			
0	1573	6,730	3,968	4,145	110,690	3,810	0	
1	1573	6,730	3,968	4,145	110,690	3,810	0 + F	
2	1573	6,730	3,967	4,141	110,598	3,809	0 + F	
3	1573	6,730	3,967	4,144	110,636	3,810	0 + F	
4	1573	6,730	3,967	4,143	110,609	3,809	0 + F	
5	1573	6,730	3,967	4,143	110,609	3,809	0 + F	
0	1773	6,732	3,967	4,145	110,695	3,811	0	
1	1773	6,733	3,967	4,145	110,694	3,810	0 + F	
2	1773	6,733	3,967	4,144	110,692	3,810	0 + F	
3	1773	6,732	3,968	4,144	110,691	3,810	0 + F	
4	1773	6,732	3,968	4,143	110,609	3,809	0 + F	
5	1773	6,731	3,967	4,143	110,609	3,809	0 + F	

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten ($Z=2$). Tabelle 6 zeigt keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterkonstanten des β - U_3O_8 in Gegenwart von $PrO_{1,5}$. Somit ist eine - 0,1 Mol-% übersteigende - Löslichkeit von Praseodymsequiooxid - analog den Oxiden der schweren Selten-Erd-Metalle - in β - U_3O_8 auszuschließen.

Eine neuere Arbeit von Chang et al. (32) über das U_3O_{8-x} Phasengebiet gibt für den Temperaturbereich von 1148 bis 1473 K die Existenz einer pseudoorthorhombischen Elementarzelle an. Mit dem Umwandlungspunkt von der hexagonalen - in die pseudorhombische Elementarzelle findet eine leichte Kontraktion der Elementarzelle des reinen U_3O_8 statt. Durch Einbau eines Selten-Erd-Kations (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) wird dieser Effekt etwas abgeschwächt, jedoch die Tendenz bleibt offenbar bestehen. Beim Vergleich verschiedener Daten wird hierbei festgestellt, daß eine Übereinstimmung nur bei gleicher Präparation der Proben zu erbringen ist.

4.1.1.6. Das Phasendiagramm für das quasibinäre System $UO_{2+x}-PrO_{1,5}$

Die Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1.1.1. bis 4.1.1.5. ermöglicht die Aufstellung eines quasibinären Phasendiagrammes für den Temperaturbereich von 1273 bis 1773 K (Abb. 22). Eine Untersuchung dieses Systems für höhere Temperaturen ist wegen der hohen Flüchtigkeit von UO_3 nicht reproduzierbar möglich.

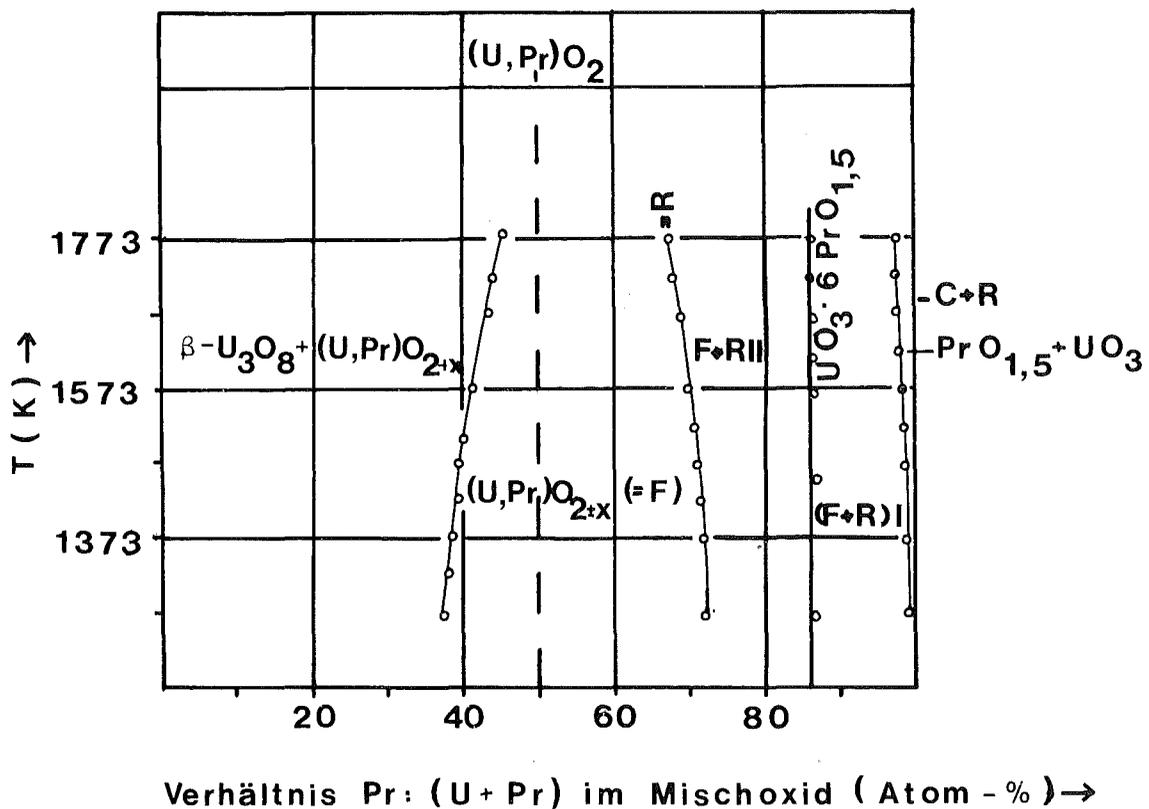


Abbildung 22: Phasendiagramm des quasibinären Systems $UO_{2+x}-PrO_{1,5}$ bei $p(O_2) = 1 \text{ atm}$

Abschnitt 4.1.1.5. zeigt, daß keine nachweisbaren Mengen $\text{PrO}_{1,5}$ von $\beta\text{-UO}_{2,67}$ ($\beta\text{-U}_3\text{O}_8$) aufgenommen werden. Deshalb haben wir ein Zweiphasengebiet vorliegen, das sich aus orthorhombischen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ und gesättigter Fluoritphase $(\text{U,Pr})\text{O}_{2+x}$ zusammensetzt. Die Breite dieses Gebietes nimmt mit steigender Temperatur zu. An dieses zweiphasige Gebiet angeschlossen findet man eine reine Fluoritphase $(\text{U,Pr})\text{O}_{2+x}$ vor. Diese Phasengrenze deutet mit ihrem Verlauf auf die Ausbildung eines geordneten Substitutionsmischkristalles hin. Bezeichnend für einen solchen Verlauf ist die Ausbildung einer Mischkristallphase (F + R)II zwischen 71 und 85,5 Atom-%. Bei 83 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ findet sich eine rhomboedrisch induzierbare Phase. Dieser Phase entspricht die Zusammensetzung $\text{UO}_3\text{-6PrO}_{1,5}$. Diese 1:6 Verbindung besitzt eine temperaturunabhängige Phasenbreite (2 Mol-%) innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches.

An die Phasengrenze zur praseodymreichen Seite der rhomboedrischen Phase hin, schließt sich der Mischphasenbereich (F + R)I an, der eine temperaturabhängige Phasengrenze bei der praseodymreichen Seite besitzt (Abb. 22). Diese Phase (F + R)I ist isostrukturell mit (F + R)II, besitzt jedoch auf Grund der Sauerstoffpartialdruckdaten andere Entropiewerte. Daher ergibt sich eine schematische Zuordnung zu der Mischphase (F + R)I. Die Unterscheidung der beiden Mischphasen läßt sich aus den thermodynamischen Berechnungen heraus rechtfertigen.

Es wird eine geringe, temperaturabhängige Löslichkeit von UO_3 in $\text{PrO}_{1,5}$ festgestellt. Die Phasenbreite beträgt bei 1773 K 3 Mol-%. Der Existenzbereich liegt zwischen 97 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ und Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$.

4.1.1.7. Nachweis des Oxidationszustandes des Praseodymions im System $\text{UO}_{2+x}\text{-PrO}_{1,5}$

Eine weitere wichtige Fragestellung im System $\text{UO}_{2+x}\text{-PrO}_{1,5}$, die diese Arbeit zu beantworten sucht, ist die Frage, ob Praseodym (>+III) in Gegenwart von U(>+IV) stabilisiert wird.

Zur Beantwortung dieser Frage wird das Mischoxidpräparat bei definierten Temperaturen im Sauerstoffstrom geglüht und danach in flüssigem Stickstoff in geschlossenen Tiegel abgeschreckt. Sofort danach wird

die Probe naßchemisch (ceri- und ferrometrisch) untersucht. Die Proben lösen sich über Nacht bei ca. 50°C im Trockenschrank in verdünnter H_2SO_4 auf.

Die experimentelle Bestätigung dieser Beobachtung wird mit EMK-Untersuchungen durchgeführt. Weiterhin ergibt sich keine Temperaturabhängigkeit der mittleren Wertigkeit des Urans und damit des Sauerstoff zu Metall-Verhältnisses.

Für die 1:1-Verbindung 50 Mol-% $PrO_{1,5}$ kann eine mittlere Wertigkeit des Urans von 5,00 ($\pm 0,03$) festgestellt werden. Damit liegt die Zahl der Sauerstoffatome in der Mischphase fest; zu $(U_{0,5}Pr_{0,5})O_\alpha$ wobei $\alpha = 2,00 (\pm 0,02)$ ist. Aus Analogbetrachtungen der Mischphasen von La, Na, Ld, Sc (33) wird zum Teil mit magnetochemischen und spektroskopischen Messungen bewiesen, daß Uran fünfwertig und nicht je zur Hälfte vier- und sechswertig vorliegt.

Die Abbildung 23 zeigt den Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und das Sauerstoff:Metallverhältnis in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für 1523 K. In der Abbildung 24 unterhalb, ist das Sauerstoff zu Metallverhältnis gegen das Pr:(U+Pr)-Verhältnis im Mischoxid in Atom-% bei derselben Temperatur zusammengestellt.

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

4.2. Das ternäre System $UO_2-UO_3-PrO_{1,5}$

Für das $UO_2-UO_3-PrO_{1,5}$ -System existiert bisher noch kein ternäres Phasendiagramm.

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

4.2.1. Auftretende Phasen im System $UO_2-UO_3-PrO_{1,5}$

Es wird bei der Aufstellung des Dreistoffdiagramms $UO_3-UO_2-PrO_{1,5}$ der Oxidationsgrad des Urans zwischen UO_2 und UO_3 variiert. Ein Teil der Werte kann dadurch erhalten werden, daß die Mischoxide mit verschiedenem Praseodymgehalt unter oxidierenden Bedingungen bei 1523 K

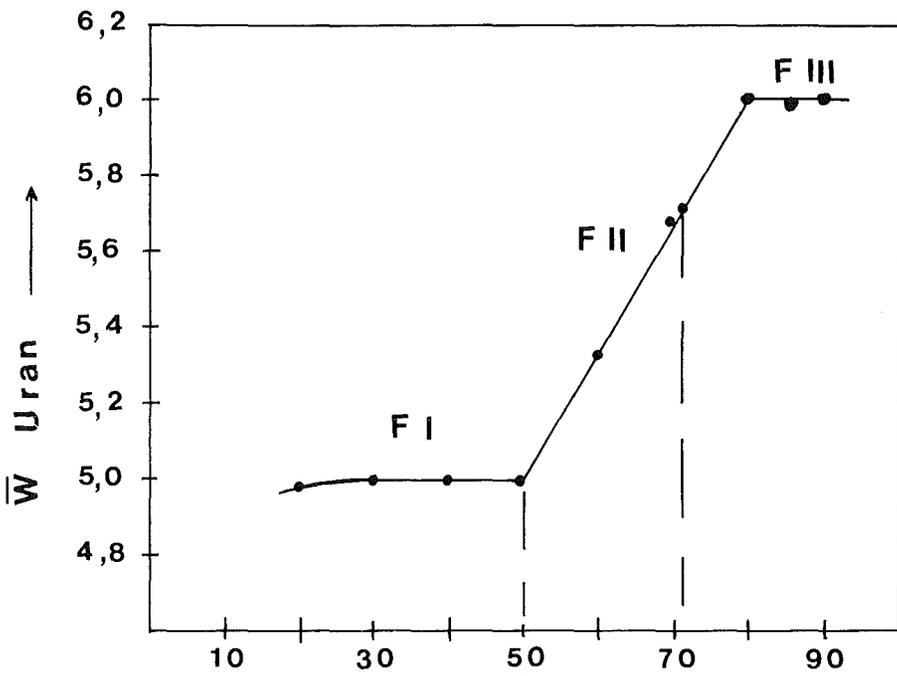


Abbildung 23:

Die mittlere Wertigkeit des Urans aufgetragen gegen den Anteil an Praseodym im Mischoxid

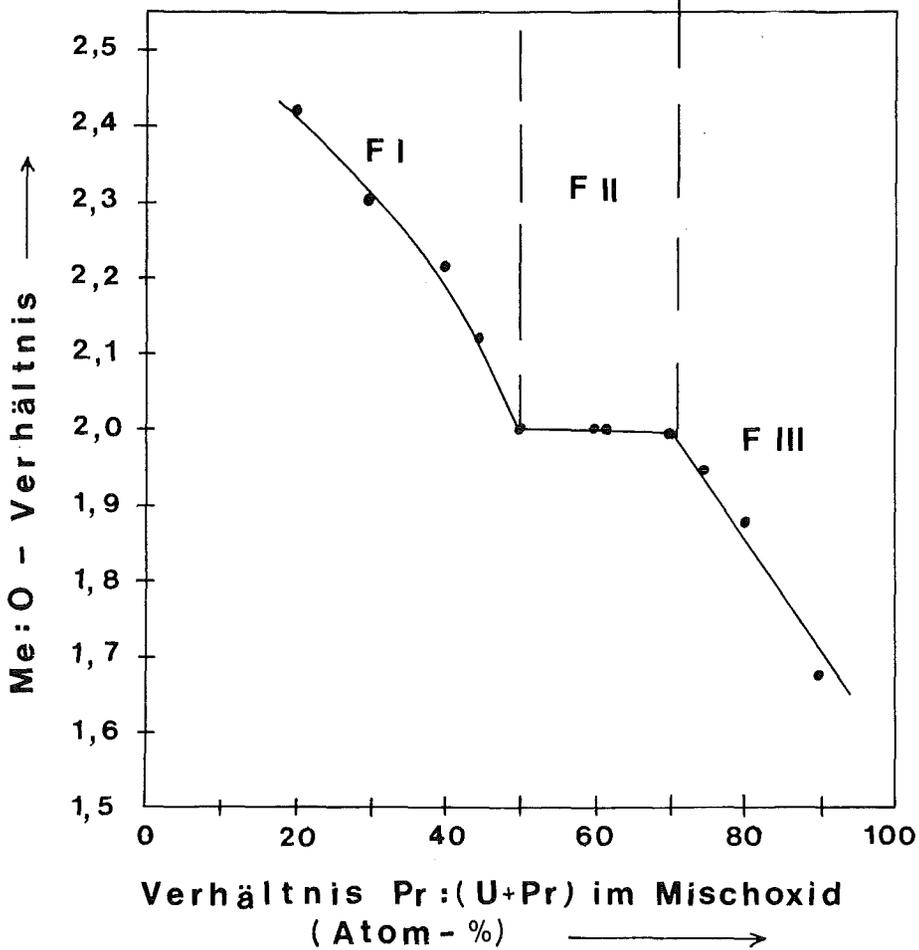


Abbildung 24:

Metall:Sauerstoffverhältnis gegen den Anteil an Praseodym im Mischoxid aufgetragen

getempert werden. Die anschließende Bestimmung der mittleren Valenz des Urans ermöglicht eine Einordnung der Werte in das Dreistoffdiagramm. Da der Großteil der Präparate in evakuierten Quarzampullen dargestellt werden muß, um eine genaue Einstellung des Oxidationsgrades zu ermöglichen, wurde $T = 1523 \text{ K}$ als Reaktionstemperatur gewählt. Es ist bekannt, daß bis zu dieser Temperatur die Quarzampullen bei eingestelltem Edelgasinnendruck dicht bleiben. Bei niedrigerer Temperatur sind zu lange Reaktionszeiten erforderlich. Uranoxidpräparate niedriger Wertigkeitsstufen werden in einer Schutzgasbox aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Tabelle 7 sind in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt. Der Schnitt $\text{UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$ ergibt sich aus der Isothermen ($T = 1523 \text{ K}$) des binären Systems $\text{UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$.

Tabelle 7: Im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-PrO}_{1,5}$ bei 1523 K auftretende Phasen (Reaktionszeit: bei Darstellung aus Mischoxiden 10 h, bei Ampullendarstellung 6 Wochen)

Verhältnis O:U	Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$	Farbe	Im Goniometer fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,00	0	hellbraun	F	2,00
	5	braun	F	1,94
	10	braun	F	1,92
	15	dunkelbraun	F	1,92
	20	dunkelbraun	F	1,91
	25	dunkelbraun	F	1,90
	30	grau-braun	F	1,88
	35	grau	F	1,86
	40	grau	F	1,85
	45	hell-grau	F	1,80
	50	hell-grau	F	1,78
	55	mittel-grau	F	1,76
	60	dunkelgrau	F	1,70
	70	grüngrau	F	1,70
	80	grüngrau	F	1,60
	82,5	grüngrau	F	1,58
	85	grüngrau	F	1,56
	87,5	grüngrau	F	1,55

Tabelle 7: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% PrO _{1,5}	Farbe	Im Goniometer fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,00	90,0	hellgrüngrau	F	1,54
	95,0	hellgrüngrau	F	1,53
	97,5	grün	C + O	1,52
	100	grün	C	1,50
2,20	5	schwarzbraun	F	2,10
	35	schwarz	F	2,55
	40	schwarz	F	2,62
	80	grüngrau	(R + F)I	2,91
	90	grüngrau	(R + F)I	2,94
	95	grünlich	C + R	2,96
	97	grün	C + R	2,96
2,40	20	schwarzbraun	F	2,80
	40	schwarzbraun	F	2,68
	50	oliv-schwarz	F	2,68
	60	oliv	F	2,65
	78	grünlichgrau	(R + F)I	2,90
	80	grünlichgrau	(R + F)I	3,00
	2,60	40	schwarzbraun	F
60		schwarz	F	2,56
78		grünlichgrau	(R + F)I	2,75
85		grünlichgrau	RI	2,76
90		grünlichgrau	(R + C)II	2,81
95		grünlichgrau	(R + C)II	2,90
98		grün	C + R	2,98
2,80	60	grau	F	1,78
	70	grau	(R + F)I	1,82
	75	grünlichgrau	(R + F)I	1,76
	80	grünlichgrau	(R + F)I	2,00
	90	grünlichgrau	(R + C)II	1,84
	95	grün	(R + C)II	1,92

Tabelle 7: Fortsetzung

Verhältnis O:U	Mol-% PrO _{1,5}	Farbe	Im Goniometer fest- zustellende Phasen	Verhältnis O:Me
2,84	74	grünlichgrau	(R + C)II	1,78
2,91	83,5	grünlichgrau	R	1,90
	82,0	grünlichgrau	R	1,68
3,0	70	grünlichgrau	F	1,95
	75	grünlichgrau	(R + F)II	1,85
	80	grünlichgrau	(R + F)II	1,83
	85	grünlich	RI	1,82
	90	grün	(R + C)II	1,90
	95	grün	(R + C)II	1,64
	97	hellgrün	C + R	1,60
	100	hellgrün	A	1,50

F = Fluorittyp

R = rhomboedrische Phase

O = orthorhombisches β -U₃O₈

C = C-Typ Pr₂O₃ (stark fehlgeordnet)

A = Hexagonaler A-Typ (reines PrO_{1,5}) (Hochtemperaturform)

Unterschiedliche röntgenographische Ergebnisse über diesen Phasenbereich werden mit ungenügender Definition eingesetzter Proben erklärt.

In diesem Phasenbereich wird keine die Fehlergrenzen übersteigende Löslichkeit des Praseodymoxids in Urandioxid beobachtet.

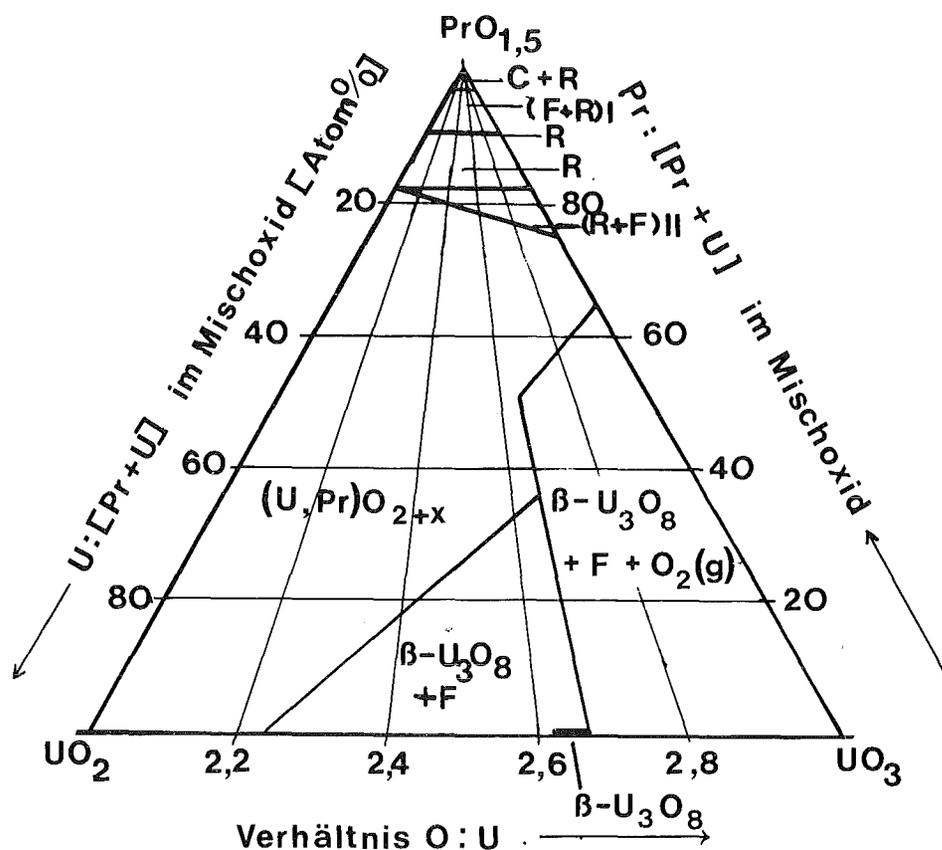


Abbildung 25: Das ternäre System UO_2 - UO_3 - $\text{PrO}_{1,5}$ bei 1523 K

4.2.2. Der Bereich $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F} + \text{O}_2$ des Systems

Das System Uran-Sauerstoff ist bei 1523 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 1 atm bis zum Verhältnis $\text{O}:\text{U} = 2,67$ bekannt (34). Aus den Untersuchungen am System UO_{2+x} - $\text{PrO}_{1,5}$ geht hervor, daß die mittlere Wertigkeit des Urans im Mischoxid mit steigendem $\text{PrO}_{1,5}$ -Gehalt unter sonst gleichen Bedingungen zunimmt (Abschnitt 4.1.1.4.). Trägt man die Wertigkeitsstufen der entsprechenden Zusammensetzungen in das Dreistoffdiagramm ein, so erhält man die obere Grenze des bei 1 atm O_2 existenten Bereiches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F} + \text{O}_2$. Dieser endet bei der Zusammensetzung 69 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ + 31 Mol-% UO_3 , da das Uran mit weiterem Einbau von Praseodymoxid stets sechswertig vorliegt.

4.2.3. Der Bereich $\beta\text{-U}_3\text{O}_8 + \text{F}$

A.T. Chang et al. (32) stellen bei ihren Untersuchungen über das System Uran-Sauerstoff für die Temperatur $T > 1373$ K fest: "Weitere Struktur-

untersuchungen an Luft erscheinen nicht besonders produktiv; jedoch könnte das Mehrphasenverhalten im U_3O_{8-x} -Gebiet bei niederen Temperaturen und bei niederen Sauerstoffpartialdrücken wertvoll zu studieren sein". Für die bisher publizierten Daten dieses Gebietes aus Quentschoperationen gibt der Autor keine gemessenen reproduzierbaren Werte einzelner Phasen an. Für durch langsames Erhitzen der Proben entstandene Röntgendaten geben sie jedoch für U_3O_8 (O/U-Verhältnis von 2,637 bei 1473 K) eine pseudo-orthorhombische Elementarzelle an.

4.2.4. Die Grenzen der Fluoritphase

Die Fluoritphase nimmt den größten Teil des Systems $UO_2-UO_3-PrO_{1,5}$ ein. Sie wird bei niederm Praseodymgehalt durch die Grenzen des Zweiphasengebietes $\beta-U_3O_8 + (U,Pr)O_{2+x}$ und den Bereich $\beta-U_3O_8 + F + O_{2(g)}$ begrenzt. Bei einem Praseodymoxidgehalt von 70 Mol-% stößt sie an ein weiteres zweiphasiges Gebiet, das aus rhomboedrischer Phase und Fluoritphase besteht. Die Grenze wird hier durch eine Gerade mit Anfangspunkt 76 Atom-% Pr:(U+Pr) im Mischoxid bei einem O:U-Verhältnis von 3,0 und Endpunkt 83,5 Atom-% Pr:(U+Pr) im Mischoxid mit U:O-Verhältnis 2,0 gegeben.

4.2.5. Die rhomboedrische Phase I + F

Diese Phase wird von der beschriebenen Phasengrenze F begrenzt. Nach der $PrO_{1,5}$ -Seite hin, schließt der Bereich mit einer Geraden bei 82,5 Atom-% Pr:(U+Pr) im Mischoxid ab.

4.2.6. Die rhomboedrische Phase I

Die rhomboedrische Phase ist die Phase mit einer Existenzbreite von 82,5 Atom-% Pr:(U+Pr) im Mischoxid bis zur 6:1-Verbindung $6PrO_{1,5} \cdot UO_3$ mit 85,7 Mol-% $PrO_{1,5}$ im Mischoxid. Diese Verbindung wird reine Phase R genannt und unterscheidet sich nur durch eine veränderte Gitterkonstante von RI.

4.2.7. Die rhomboedrische Phase R

Als diese Phase wird die 6:1-Verbindung mit 85,7 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ bezeichnet. Sie ist für alle untersuchten Temperaturbereiche stabil. Die chemische Zusammensetzung kann so formuliert werden: $\text{U}^{6+}\text{Pr}_6^{3+}\text{O}_{12}$. Dieser Formulierung entspricht auch der durch Wertigkeitsanalyse ermittelte Wert. Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von Pr(III) ergibt sich auch daraus, daß die Gitterkonstanten von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ auf der durch die anderen $\text{UO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ -Verbindungen gebildeten Geraden $a(c)=f(r_{\text{SE}^{3+}})$ liegen (Abb. 7).

4.2.8. Die rhomboedrische Phase (R + C)II

Diese Mischphase besteht aus rhomboedrischer Verbindung R und C- $\text{PrO}_{1,5}$ mit pseudokubischer Elementarzelle von C- $\text{PrO}_{1,5}$. Die Phasengrenzen liegen auf der uranreichen Seite am Existenzgebiet der 6:1-Verbindung. Sie erstreckt sich bis in die Gegend von 97 Mol-% $\text{PrO}_{1,5}$ im Mischoxid. Ein exakter Übergang ist sehr schwierig festzulegen, da die C- $\text{PrO}_{1,5}$ -Phase, die geringe Mengen Uranoxid gelöst enthält, besonders für niedrige Wertigkeitsstufen des Urans sich bei Raumtemperatur rasch oxidiert.

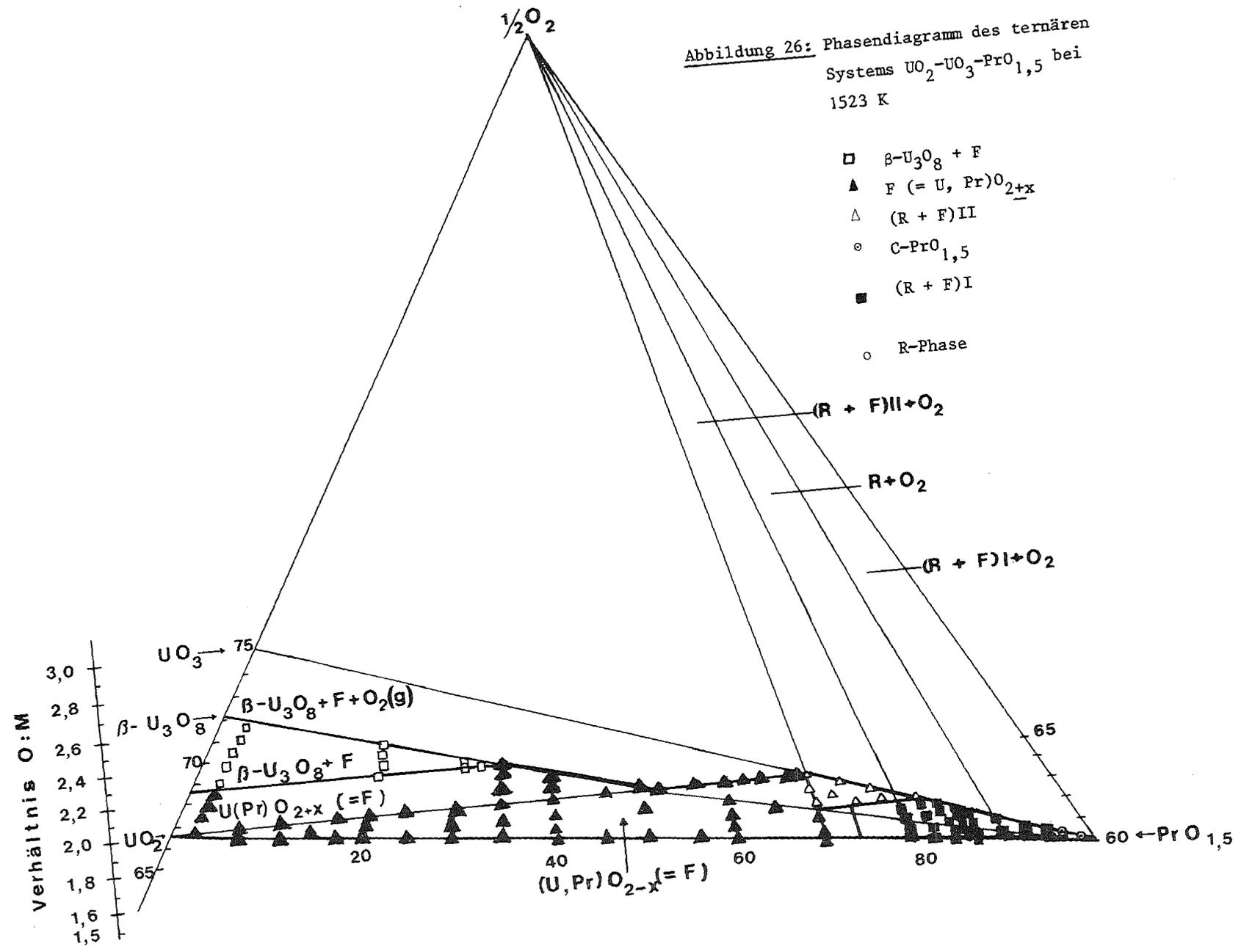
4.2.9. Die rhomboedrische Phase C

Von 97,5 Mol-% Praseodymoxid im Mischoxid bis 100 Mol-% findet man eine geringe, temperaturabhängige Löslichkeit von UO_3 in $\text{PrO}_{1,5}$. Dieses Ergebnis ist den thermodynamischen Messungen entnommen und beruht auf der Messung von Sauerstoffpartialdrücken (Abschnitt 4.4.1.).

4.2.10. Das Phasendiagramm des Systems $UO_2-UO_3-PrO_{1,5}$

In Abbildung 26 sind alle Ergebnisse der Abschnitte 4.2.1. bis 4.2.9. zusammengefaßt. Abbildung 27 gibt einen Gesamtüberblick über die in diesem Kapitel besprochenen Erkenntnisse für das Gebiet U/Pr/O. Diese Diagramme sollen die Zuordnung der im einzelnen besprochenen Phasen erleichtern. Die Vorzüge einer solchen Darstellung wurden bereits eingangs dieses Kapitels erwähnt. Sie liegen vor allem in der Möglichkeit Vergleiche zwischen Nachbarsystemen anstellen zu können.

Abbildung 26: Phasendiagramm des ternären Systems UO_2 - UO_3 - $\text{PrO}_{1,5}$ bei 1523 K



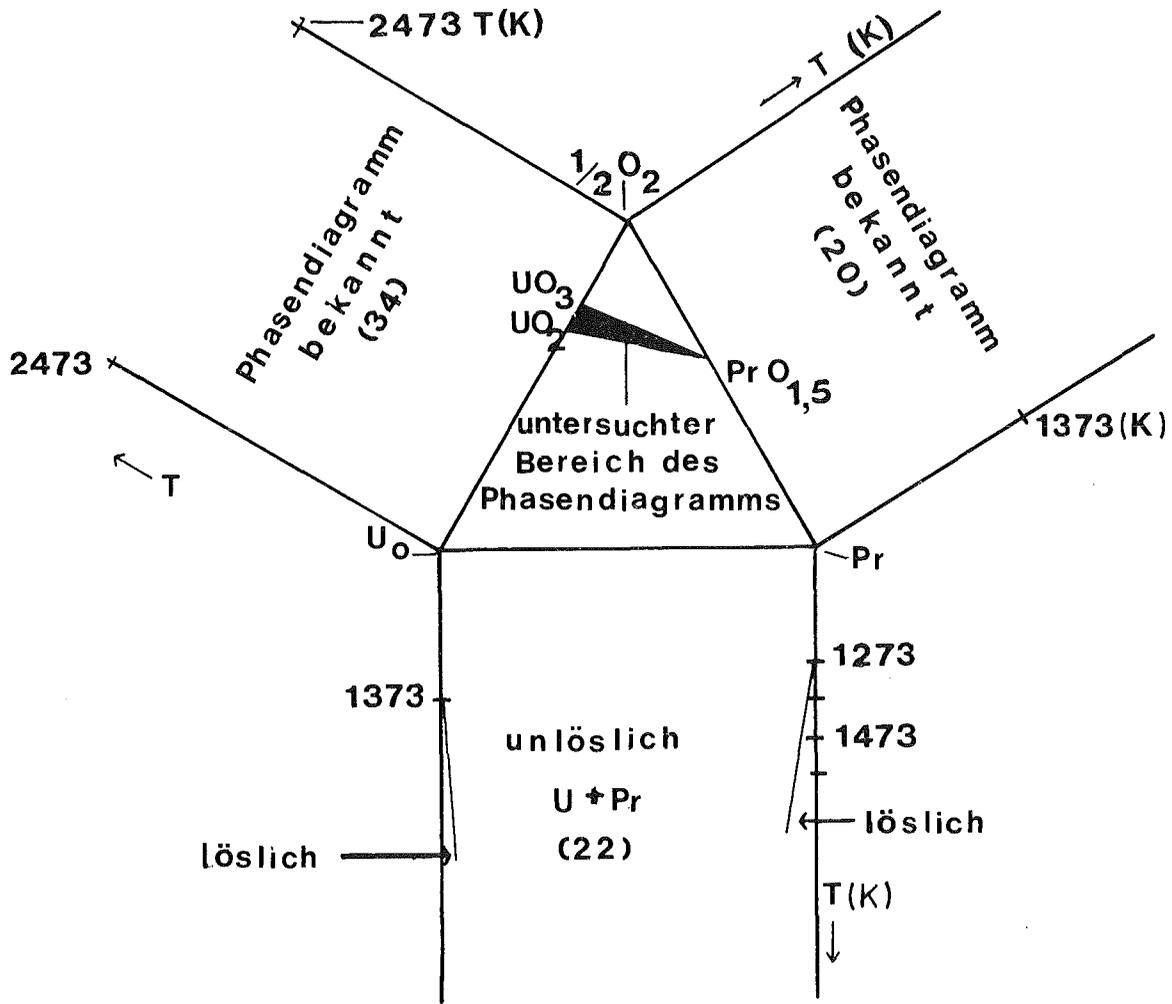


Abbildung 27: Gesamtübersicht der Phasenverhältnisse U-Pr-O

4.3. Das Defektmodell $(U,Pr)O_{2+x}$

Das binäre System $Pr_n O_{2n-2}$ ($n = 7, 9, 10, 11, 12$) ist im Sinne der Fehlstellen-thermodynamik ein solch interessantes System, weil hier die Fehlstellen-aggregate eine wichtige Rolle spielen. Zwischengitterkationen in Kationen-teilgittern mit oktaedrischer Koordination können sich hier in Zwischengit-terebenen anordnen und damit zu versetzten Struktureinheiten des Matrix-kristalls führen (29).

Eine Kationen- oder Anionen-Fehlstellenordnung im Innern des Kristalls mit gleichzeitiger Reaktion oder Scherung kann zu planaren Effekten, d.h. zu Kristallen mit versetzten Bereichen führen. Je nachdem, in wieviel Dimensionen diese ebenen Kristallfehler auftreten, ergeben sich plattenförmige, säulen-

förmige oder blockversetzte Bereiche. Das in diesen Ebenen zusammengerückte Gitter bildet eine versetzte Struktur, den sogenannten Wadsley-Defekt (2,3).

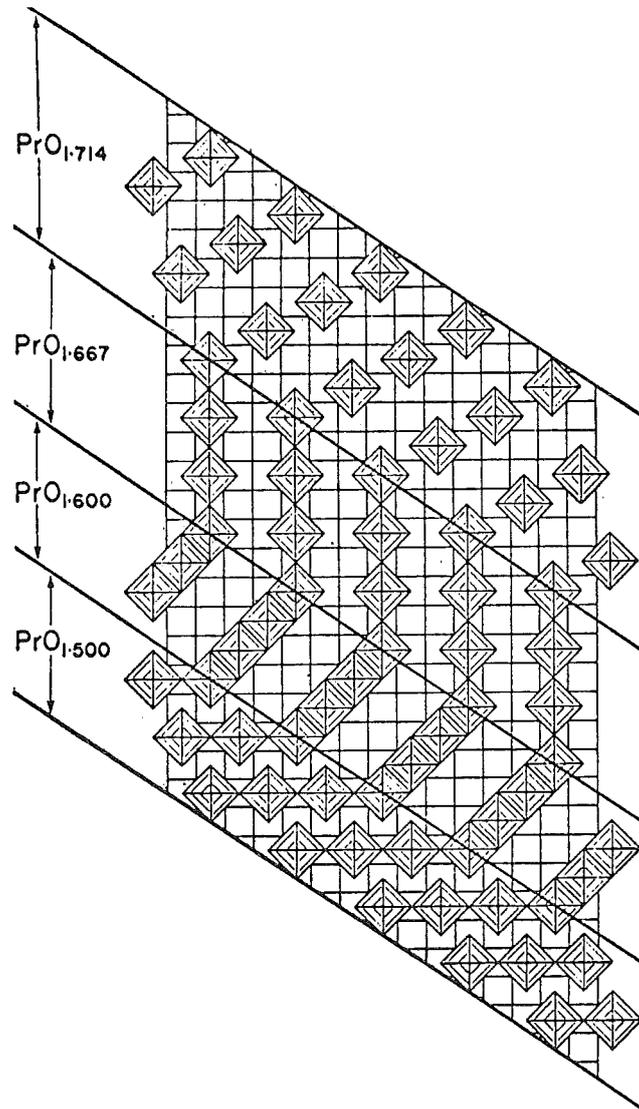


Abbildung 28: Darstellung Wadsley-Defekt bei PrO_{2+x} ($x = 0-0,214$)
(Modellvorstellung zur Erklärung der Gitteraufweitung,
thermodynamischer- und Röntgenbeugungsdaten)

Durch Verteilung und Größe der Wadsley-Defekt kann sich jede beliebige Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung einstellen, falls zur Ladungskompensation der überschüssigen Kationen bzw. der fehlenden Anionen die Kationen leicht ihre Wertigkeit ändern können.

Für das System UO_{2+x} gibt es erste experimentelle Befunde, wonach zur Ausbildung von Fehlstellenaggregaten die Bindungsenergie (3,36) ein

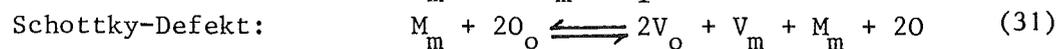
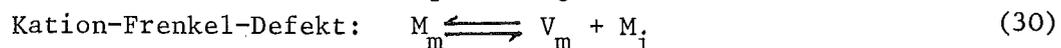
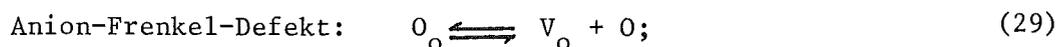
Maximum durchläuft und wieder abnimmt, weil jetzt die Bildungsenthalpie der Aggregate ins Gewicht fällt und frei wird (3).

Eine Kombination beider Stoffsysteme im Sinne moderner Fehlordnungstheorie ist deshalb äußerst reizvoll, weil hier die Grundlage für die mathematische Behandlung eines Systems mit beidseitiger Clusterbildung geschaffen wird.

Dieser Entwurf eines Defektmodelles wurde nach der kürzlich vorliegenden Veröffentlichung neu bearbeitet (36).

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das in Abschnitt 2.3. entwickelte allgemeine Strukturmodell eines Fluoritgitters. Im idealen ungestörten Kristall enthält eine Einheitszelle 8 Sauerstoffionen und 4 Metallionen, so daß der Idealkristall die stöchiometrische Zusammensetzung $(U,Pr)O_2$ besitzt. Solch ein idealer ungestörter Kristall ist am absoluten Nullpunkt thermodynamisch stabil. Bei allen Temperaturen oberhalb von 0 K treten nun spontan Gitterfehler auf, weil der Kristall seine freie Enthalpie $G = H - TS$ verringern kann und somit in die stabilere Konfiguration übergeht. Im Gleichgewicht stellt sich nun diejenige Defektkonzentration ein, bei der G ein Minimum aufweist.

In Ionenkristallen der Zusammensetzung MO_2 treten folgende Punktdefekte auf (23):



In diesen Defektgleichungen (29-31) beschreibt x_y ein Teilchen der Art x, das auf einem Platz y sitzt. Die vorkommenden Teilchenarten x sind:

O = Sauerstoffionen

M = Metallionen

V = Leerstellen.

Diese Teilchen können folgende Plätze y im Kristall einnehmen:

O = regulärer Platz im Sauerstoffgitter

m = regulärer Platz im Metallgitter

i = Zwischengitterplatz.

Für die Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Defekte im Kristall MO_2 gilt mit dem Massenwirkungsgesetz (36):

$$(\text{V}_o) \cdot (\text{O}_i) = K_{\text{FO}} = \exp. (-\Delta G_{\text{FO}}/RT) \quad (32)$$

$$(\text{V}_m) \cdot (\text{M}_i) = K_{\text{FM}} = \exp. (-\Delta G_{\text{FM}}/RT) \quad (33)$$

$$(\text{V}_m) \cdot (\text{V}_o)^2 = K_s = \exp. (-\Delta G_s/RT). \quad (34)$$

Hier sind K_{FO} , K_{FM} und K_s die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsgleichungen (32-34) und ΔG_{FO} , ΔG_{FM} und ΔG_s die Gibb'sche freie Energie der Ausbildung von Sauerstoff-Frenkel-, Metall-Frenkel- und Schottky-Defekten.

Handelt es sich hier um einen Anionen-Frenkel-Defekt, so läßt sich für das Mischoxid $(\text{U}_{1-y}\text{Pr}_y)\text{O}_{2+x}$ unter der Annahme einer idealen Lösung von U_2O_4 , U_2O_5 , PrO_2 und Pr_2O_3 formulieren:

$$(\text{U}_{1-y}\text{Pr}_y)\text{O}_{2+x} = (\text{U}_{1-y}\text{Pr}_y)\text{O}_{2+x} - \text{V}_o \quad (35)$$

$$= \text{V}_o \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3 + (y-2\text{V}_o) \text{PrO}_2 + \text{O}_i \cdot \text{U}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} (1-y-2\text{O}_i) \text{U}_2\text{O}_4 \quad (36)$$

O_i bzw. V_o ist die Zahl der Zwischengitter-Sauerstoffionen bzw. Sauerstoffleerstellen pro Metallion. Die Festkörperfehlstellenthermodynamik kann eine Erklärung für isolierte Defekte liefern. Damit ist der Gültigkeitsbereich bereits festgelegt bis etwa 30 Mol-% Uranoxid im Praseodymoxid und umgekehrt bis 30 Mol-% Praseodymoxid in Uranoxid (dem Bereich idealer Lösungen).

Für binäre Mischphasen ergibt die statistische Theorie für den einfachsten Fall, daß sich die Mischungen dann ideal verhalten, wenn das Molekül - und damit auch das Molvolumen der Komponenten A und B gleich groß sind und die Wechselwirkung zweier Moleküle A-B, bzw. der Paarbindungsenergien (E) gleich groß sind oder $E_{\text{AB}} = \frac{1}{2} (E_{\text{AA}} + E_{\text{BB}})$ ist.

Für eine realistischere Behandlung der Mischphasenthermodynamik sind zwei Voraussetzungen des Modells der streng regulären Lösung zu lokern (3):

1. Die Einführung der Paarwechselwirkung und ihre Abhängigkeit von der Mischkristallzusammensetzung.
2. Die Annahme der regellosen Verteilung von A und B, falls die Paarwechselwirkung nicht verschwindet.

Für das Modell reinen Sauerstoffdefektes im Mischkristall gilt näherungsweise:

$$0 \approx x \quad (37)$$

wobei x die stöchiometrische Abweichung darstellt. Aus der Gleichung (36) läßt sich ableiten:

$$\frac{2 O_i}{1 - y - 2 O_i} = K \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (38)$$

Damit ist eine Verknüpfung zwischen dem durch EMK-Messungen bestimmten Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} und der Konzentration interstitieller Sauerstoffatome erreicht. Die Reaktionskonstante K ergibt sich als graphische Lösung der logarithmischen Auftragung des Quotienten der linken Seite der Gleichung unter Einbeziehung der Bedingung (37):

$$\frac{2x}{1 - y - 2x} \text{ gegen } \log P_{O_2} \quad (39)$$

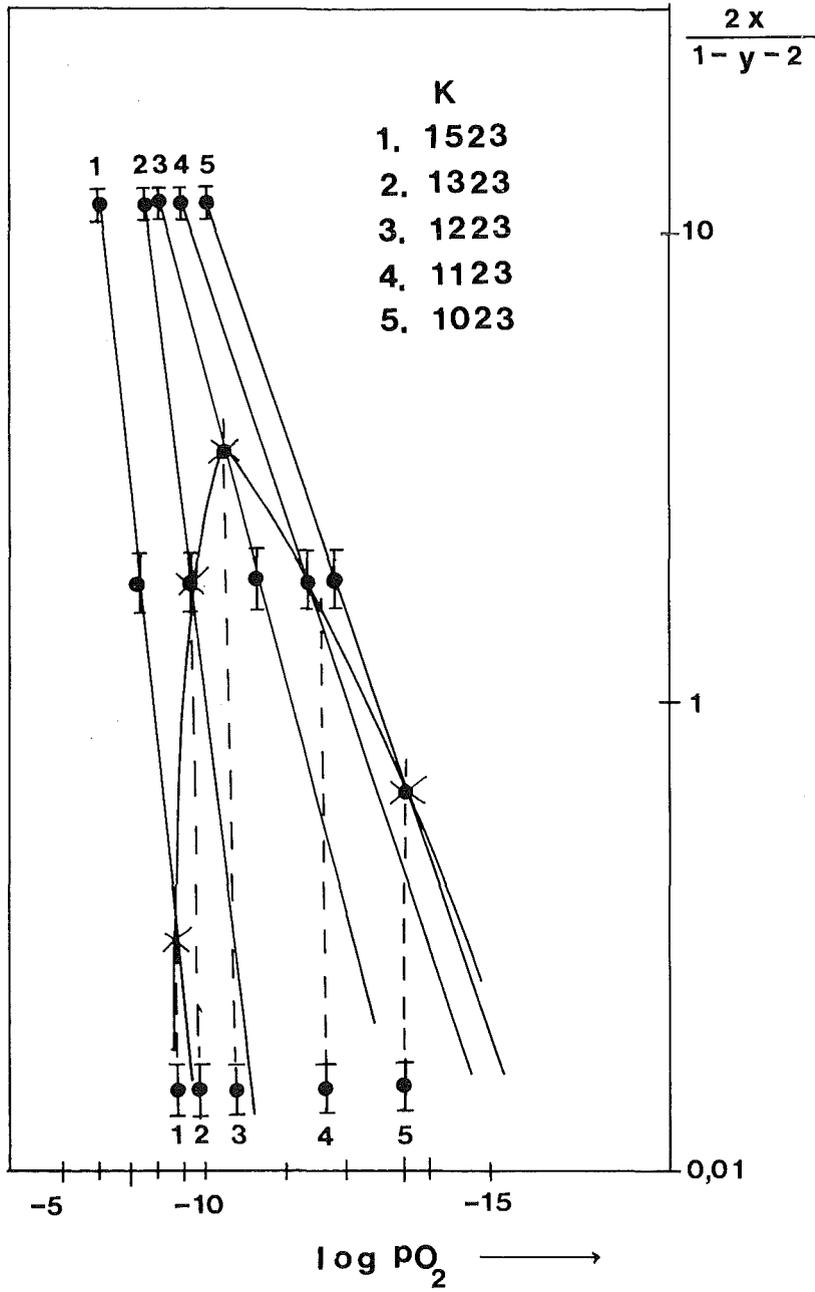


Abbildung 29: Darstellung gemessener Sauerstoffpotentiale von $(Pr,U)O_{2+x}$ in Form der Gleichung (39)

Tabelle 8: Darstellung gemessener Sauerstoffpotentiale von $(U,Pr)O_{2+x}$:

x = 0,02

x = 0,16

x = 0,23

	y	x	T(K)	p exp.	$\frac{2x}{1-y-2x}$	log K
1.	0,5	0,02	1023	$4,76 \cdot 10^{-12}$	0,086	4,80
	0,5	0,02	1123	$4,97 \cdot 10^{-11}$	0,086	4,46
	0,5	0,02	1223	$2,73 \cdot 10^{-10}$	0,086	4,22
	0,5	0,02	1323	$1,45 \cdot 10^{-9}$	0,086	(3,98) 5,66
	0,5	0,02	1523	$2,10 \cdot 10^{-8}$	0,086	(3,62) 5,05
2.	0,5	0,16	1023	$2,02 \cdot 10^{-11}$	1,777	3,27
	0,5	0,16	1123	$2,10 \cdot 10^{-10}$	1,777	2,94
	0,5	0,16	1223	$1,49 \cdot 10^{-9}$	1,777	2,66
	0,5	0,16	1323	$7,93 \cdot 10^{-8}$	1,777	(2,09) 3,44
	0,5	0,16	1523	$1,15 \cdot 10^{-7}$	1,777	(2,04) 3,35
3.	0,5	0,23	1023	$4,70 \cdot 10^{-10}$	11,5	2,01
	0,5	0,23	1123	$4,90 \cdot 10^{-9}$	11,5	1,68
	0,5	0,23	1223	$3,49 \cdot 10^{-8}$	11,5	1,40
	0,5	0,23	1323	$1,84 \cdot 10^{-8}$	11,5	(1,49) 2,96
	0,5	0,23	1523	$2,78 \cdot 10^{-6}$	11,5	(0,77) 1,82

Die graphische Darstellung (29) der in Tabelle 8 (S. 64) aufgelisteten Werte zeigt:

1. daß die bei steigender Temperatur, das Gleichgewicht der Defektbildungsreaktion (Gl.: 35,36) nach rechts verschoben wird, das heißt, es entstehen zunehmend mehr isolierte Defekte.
2. Für kleine stöchiometrische Abweichungen vom Idealkristall, also Werte von x , schneiden die Geraden nicht diese Punkte. Dies bedeutet, für sehr kleine stöchiometrische Abweichungen gilt das vorgeschlagene vereinfachte Mischphasenmodell nicht.
3. Die Zahl der Sauerstoffdefekte zeigt ein temperaturabhängiges Maximum, deren Verlauf durch die Parabel repräsentiert wird. Das bedeutet, daß die Sauerstoffdefekte bei höherer Temperatur zur Clusterbildung neigen. Bei tieferer Temperatur existieren sie als isolierte Defekte.

Überraschend ist die starke Abweichung der Werte vom angenommenen Gittermodell bei sehr geringer stöchiometrischer Abweichung vom Idealkristall $(U,Pr)O_2$. Zur Entstehung eines echten Gitterdefektes ist offenbar in diesem Stöchiometriebereich mehr Energie aufzuwenden, als zu einer Gitterverzerrung notwendig ist. In (37) werden am Beispiel von reinen UO_{2+x} Abweichungen des Sauerstoffpartialdruckverlaufes im nahen nichtstöchiometrischen Bereich folgendermaßen erklärt:

"Ein zusätzliches Sauerstoffion besetzt nicht, wie zu erwarten wäre, den Zwischengitterplatz im Zentrum der Einheitszelle, sondern ist etwas in Richtung auf die Ecken oder Seitenmitten des kubischen Sauerstoff-Untergitters vorgeschoben".

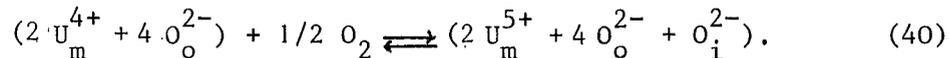
Daraus folgt: bei der Einlagerung von Zwischengitter-Sauerstoff werden auf Grund des Ionenradius von O^{2-} ($1,32 \text{ \AA}$) (38) Sauerstoffionen von regulären Gitterplätzen auf benachbarte Zwischengitterplätze verschoben.

Damit ist für den $(U,Pr)O_{2+x}$ Mischkristall ein Defektmodell anzunehmen, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. Der Defekt muß aus einer genügend großen Anzahl von Sauerstoffionen bestehen.
2. Die durch die Einlagerung bedingte Wertigkeitsverschiebung bewirkt eine Anhebung der Uranwertigkeit von 4+ auf 5+.
3. Die Zahl der Defekte im Gitter besitzt ein von der Temperatur abhängiges Maximum, wie aus der in Abbildung 29 eingetragenen Kurve hervorgeht. (Maximum bei 1123 K)

Die quantitative Auswertung der in Abbildung 29 eingetragenen Geraden führt für die Geraden 3, 4, 5 zu einer mittleren Steigung von 0,33. Die beiden anderen Geraden für Temperaturen von 1323 K und 1523 K fallen steiler mit 0,52 ab.

Einer Zusammenfassung vorliegender Modellvorstellungen genügt weitestgehend diese Gleichung:



Die Oxidation von überstöchiometrischem (U,Pr)-Mischoxid läuft so ab:

1. Auf 2 U^{4+} -Ionen und 4 O^{2-} -Ionen wird ein Sauerstoffion auf einem Zwischengitterplatz eingebaut.
2. Es entsteht ein Komplex aus 2 U^{5+} -Ionen und 5 O^{2-} -Ionen.

Mit der Voraussetzung, daß die Beziehung (37) gilt, ergibt sich

$$\log K = -1/3 \log P_{O_2} + \log \frac{2x}{1 - y - 2x} \quad (41)$$

$$\log K = -0,52 \log P_{O_2} + \log \frac{2x}{1 - y - 2x} \quad (42)$$

und für die Gleichgewichtskonstante:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (43)$$

damit allgemein:

$$\log K = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R \ln 10} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R \ln 10} \quad (44)$$

Durch Auftragen der Gleichgewichtskonstanten K über $1/T$ erhält man Geraden, falls das Sauerstoffpotential des Mischoxids von dem Gleichgewicht zwischen U_2O_4 und U_2O_5 -Komplexen bestimmt wird. Für einen festen Wert von $2x/(1-y-2x)$ erhält man für jede der Meßtemperaturen einen Wert für $\log K$ (Abb. 30).

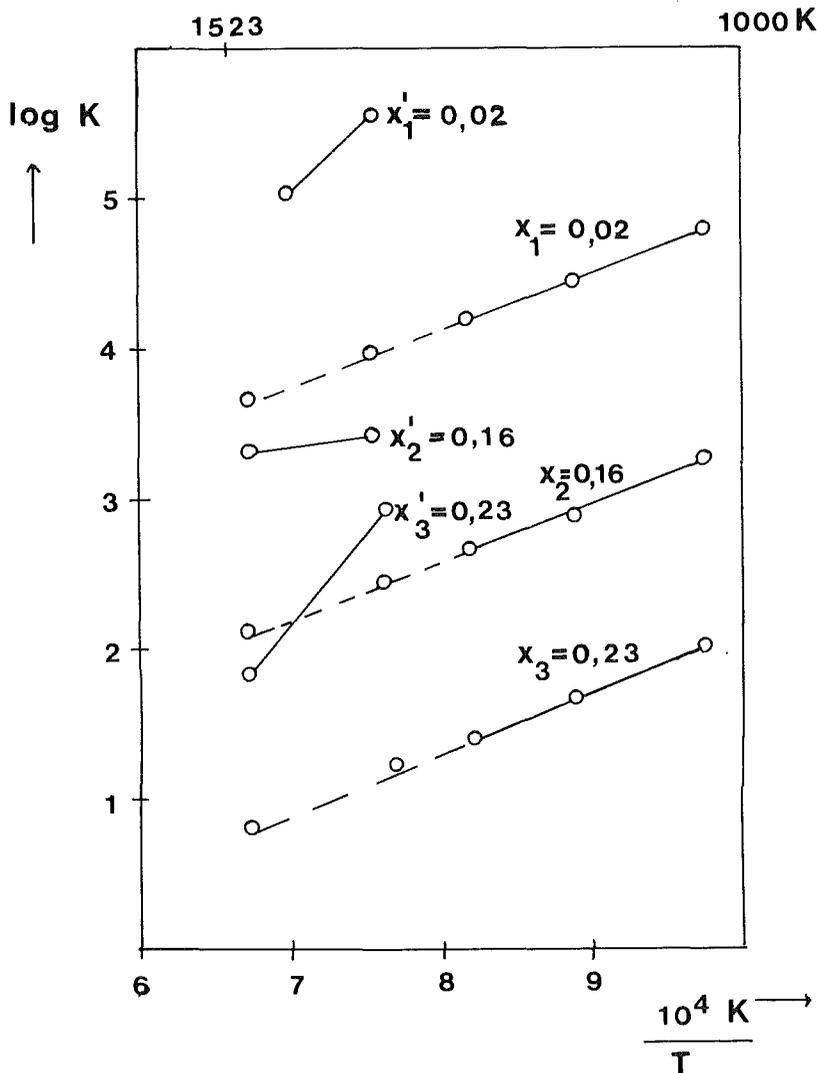


Abbildung 30: Gleichgewichtskonstante K der Defektbildungsreaktion (40) als Funktion der reziproken Temperatur

Die linearen Beziehungen stützen den Modellansatz für nichtstöchiometrisches Mischoxid, wonach der Sauerstoffpartialdruck $(U,Pr)O_{2+x}$ durch das Gleichgewicht der U_2O_4 und U_2O_5 -Komplexe bestimmt wird.

Die Geraden x'_1 , x'_2 , x'_3 zeigen den Verlauf der Gleichgewichtskonstanten für die stöchiometrischen Abweichungen an; unter der Annahme daß Gleichung (42) gilt. Die Steigung in Gleichung (42) wurde durch geometrische Mittelung der Geraden 1 und 2 aus Abbildung 29 berechnet.

Insgesamt hat dieses Modell den Nachweis erbracht, daß für den nahen überstöchiometrischen Bereich die Annahme gültig ist, daß bei der Formulierung zweier Komplexe von Uran die Löslichkeit des 2. Kations für die Sauerstoffpotentiale nicht entscheidend ist. Die vereinfachte Modellannahme der Gleichung (40) genügt über den stöchiometrischen Bereich (bis $x = 0,23$) den experimentell ermittelten Werten. Offenbar bestimmt hier der Partner mit dem größeren Sauerstoffpartialdruck auch das Lösungsverhalten.

4.4. Elektrochemische Messungen im System Praseodym-Uran-Sauerstoff

Wie in Abschnitt 2.1. aufgeführt, können zur Festlegung von Phasengrenzen in einem heterogenen System thermodynamische Messungen mit Hilfe galvanischer Festkörperketten herangezogen werden. Bei der Interpretation der so gewonnenen Daten wurden die zuvor erwähnten pyknometrischen und röntgenographischen Werte mit herangezogen.

4.4.1. Verlauf der gemessenen EMK von $\text{Pr}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,02}$ im Bereich $y = 1,00 - 0,70$

Im Fluoritphasengebiet wurden EMK-Messungen durchgeführt, um etwaige Zwei-Phasenbildungen im Bereich des Urandioxid aufzufinden. Außerdem wurden diese Messungen zur Erstellung des Defektmodells $(\text{PrU})\text{O}_{2+x}$ benötigt. Den gemessenen Verlauf der EMK in diesem stöchiometrisch definierten Bereich gibt Abbildung 31 wieder. Die Kurven zeigen den Verlauf der EMK in mV mit Wüstit ((FeO_x) , $x = 0,95$) als Referenzelektrode.

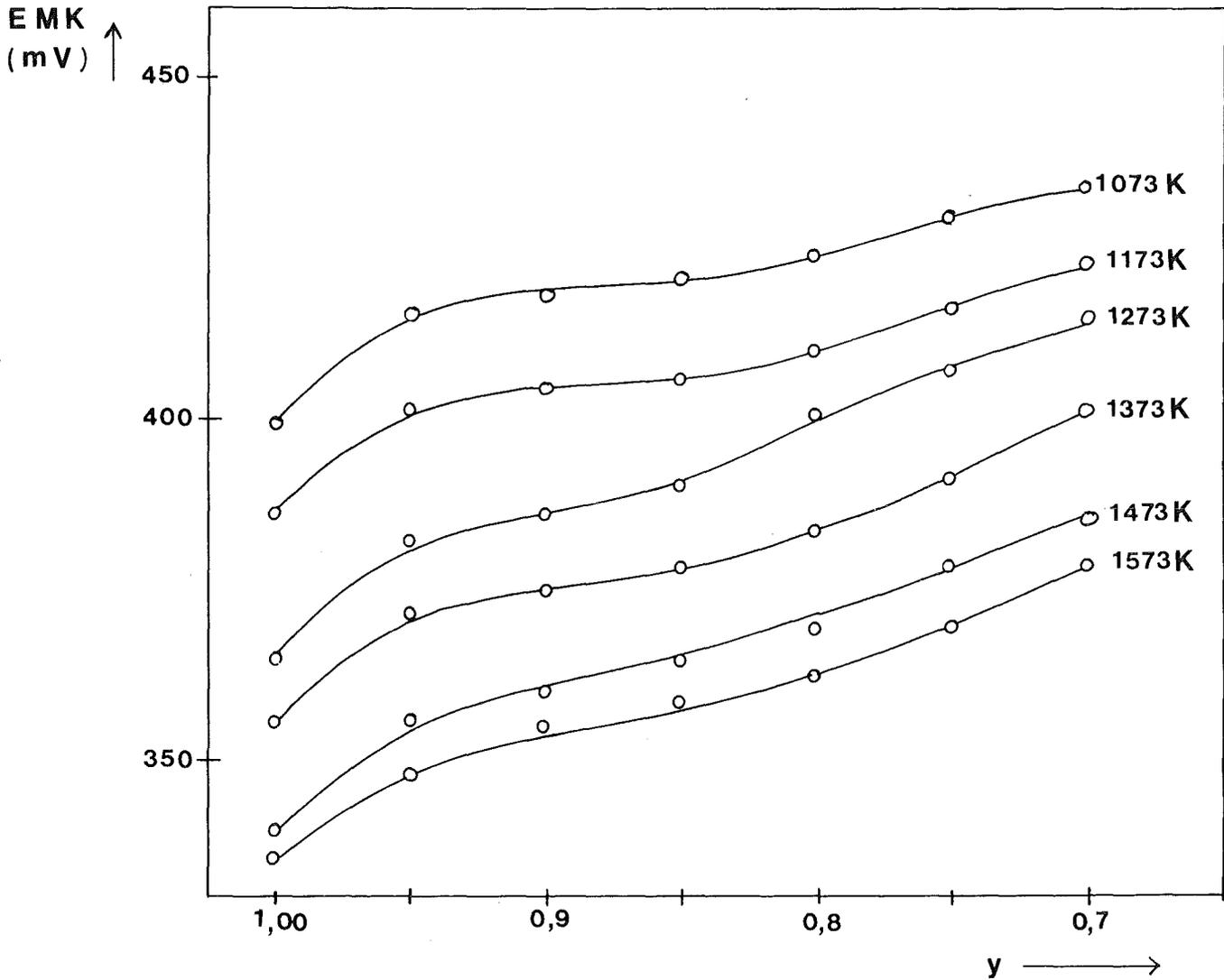


Abbildung 31: Verlauf der EMK bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen im Bereich $\text{Pr}_{1-y}\text{U}_y\text{O}_{2,02}$; $y = 0,7$ bis 1

Auf Grund der Definitionsgleichung ist

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i^m \quad (45)$$

wobei a_i^m die Aktivität des Stoffes i in der Mischphase darstellt. Die Aktivität kann nun durch das Verhältnis zweier Gasdrücke bestimmt werden:

$$a_i^m = \frac{p_i}{p_i^o} \quad (46)$$

p_i ist der Partialdruck des Stoffes i über der Mischphase p_i^0 ist der Gasdruck des reinen Stoffes.

Die Messung der Aktivität einer Komponente ist wegen Gleichung (45) gleichbedeutend mit der Bestimmung ihrer relativen Molaren Freien Enthalpie.

Tabelle 9:

a) $\text{UO}_{2,02} \hat{=} F$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_L G^0$ (kJ/mol)
1073	399,6	5,415	234,9
1173	386,0	4,903	226,6
1273	365,2	4,798	221,9
1373	355,5	4,707	212,6
1473	340,0	4,509	164,3

b) $\text{Pr}_{0,05}\text{UO}_{0,95}\text{O}_{2,02} \hat{=} F$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_L G^0$ (kJ/mol)
1073	415,2	5,413	160,245
1173	401,5	4,900	154,958
1273	382,4	4,797	147,586
1373	371,2	4,501	143,638
1473	356,0	4,471	140,211
1573	348,0	4,406	137,397

c) $\text{Pr}_{0,10}\text{U}_{0,90}\text{O}_{2,02} \hat{=} F$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_L G^0$ (kJ/mol)
1073	418,0	5,414	161,326
1173	404,2	4,900	156,000
1273	386,0	4,797	148,975
1373	375,0	4,500	144,730
1473	360,0	4,468	138,941
1573	355,0	4,406	137,011

d) $\text{Pr}_{0,15}\text{U}_{0,85}\text{O}_{2,02} \hat{=} \text{F}$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	420,2	5,413	162,098
1173	405,6	4,903	156,540
1273	390,0	4,798	150,519
1373	378,0	4,506	145,888
1473	364,3	4,469	140,600
1573	358,2	4,403	138,246

e) $\text{Pr}_{0,20}\text{U}_{0,80}\text{O}_{2,02} \hat{=} \text{F}$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	424,0	5,448	163,640
1173	410,0	4,901	158,238
1273	400,5	4,796	154,572
1373	383,3	4,509	147,933
1473	369,2	4,470	142,492
1573	362,1	4,402	139,517

f) $\text{Pr}_{0,25}\text{U}_{0,75}\text{O}_{2,02} \hat{=} \text{F}$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	429,8	5,413	165,880
1173	416,0	4,904	160,554
1273	407,0	4,797	157,080
1373	391,0	4,510	150,905
1473	378,2	4,473	145,965
1573	369,9	4,404	142,762

g) $\text{Pr}_{0,30}\text{U}_{0,70}\text{O}_{2,02} \hat{=} \text{F}$

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	434,0	5,413	165,880
1173	222,2	4,906	160,554

T(K)	EMK (mV)	$-\log p$ (atm)	$-\Delta_L G^0$ (kJ/mol)
1273	415,0	4,800	157,080
1373	401,0	4,514	150,905
1473	385,0	4,776	145,965
1573	378,0	5,405	142,762

Als Ergebnis dieser Messungen an der Grenze des Phasenbereichs

$(U,Pr)O_{2+x}$ ist festzuhalten:

1. Im Bereich des Mischoxids $(U_y Pr_{1-y})O_{2,02}$ ($\pm 0,02$) für $y = 1,00$ bis $0,87$ ($\pm 0,03$) ist durch den steilen Anstieg bei zunehmendem Einbau von Praseodymoxid in Uranoxid ein Einphasengebiet nachgewiesen worden. Dieses Einphasengebiet wurde röntgenographisch bestätigt.

2. Beim Verlauf der Meßkurven (in Abb. 31) $\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{p,n_i} \approx 0$ im Bereich $y = 0,87$ bis $0,84$ ist vor allem bei niedrigen Temperaturen der Phasenübergang vom unterstöchiometrischen in den überstöchiometrischen Bereich auszumachen. Im Temperaturbereich 1073 K liegt offenbar eine deutliche Trennung der beiden Phasen vor.

Diese scharfe Phasentrennung kann im Zweiphasenbereich röntgenographisch nicht festgestellt werden, jedoch konnte dieses Mischphasengebiet mit der Ampullenabschreckmethode bei Raumtemperatur nicht eingefroren werden.

Eine Erklärung dieser Beobachtung könnte die Überlegung liefern, wie sie von Dalton in (29) für $Pr_n O_{2n-2}$ -Phasen ($n = 4,7,9,10,11,12$ und (PrO_2)) angestellt wurde. Danach werden Phasengebiete durch Röntgenstrahlen erst nachgewiesen (39), falls sie eine Dimension von 100-200 Komplexen erreicht haben.

3. Im Existenzbereich $(Pr_{1-y} U_y)O_{2,02}$ $y = 0,84$ bis $0,70$ ist deutlich ein Anstieg der EMK-Kurve mit steigender Temperatur festzustellen.

Der Geradenverlauf deutet auf ein Einphasengebiet hin, die Zunahme der Geradensteigung mit ansteigender Temperatur auf eine raschere Gleichgewichtseinstellung.

4.4.2. Thermodynamische Untersuchungen an Einzelkomponenten

Mit dem in Abbildung 33 schematisch dargestellten Schutzgassystem können die experimentell problematischen Untersuchungen in der Nähe des leicht oxidierbaren Pr_2O_3 durchgeführt werden. Kleine Sauerstoffspuren im Schutzgas müssen beseitigt werden, um eine Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen. Restsauerstoffmengen werden mit flüssiger Luft an einem Zeolitmolekularsieb auskondensiert. Das gesamte Schutzgas wird in Edelstahlleitungen geführt.

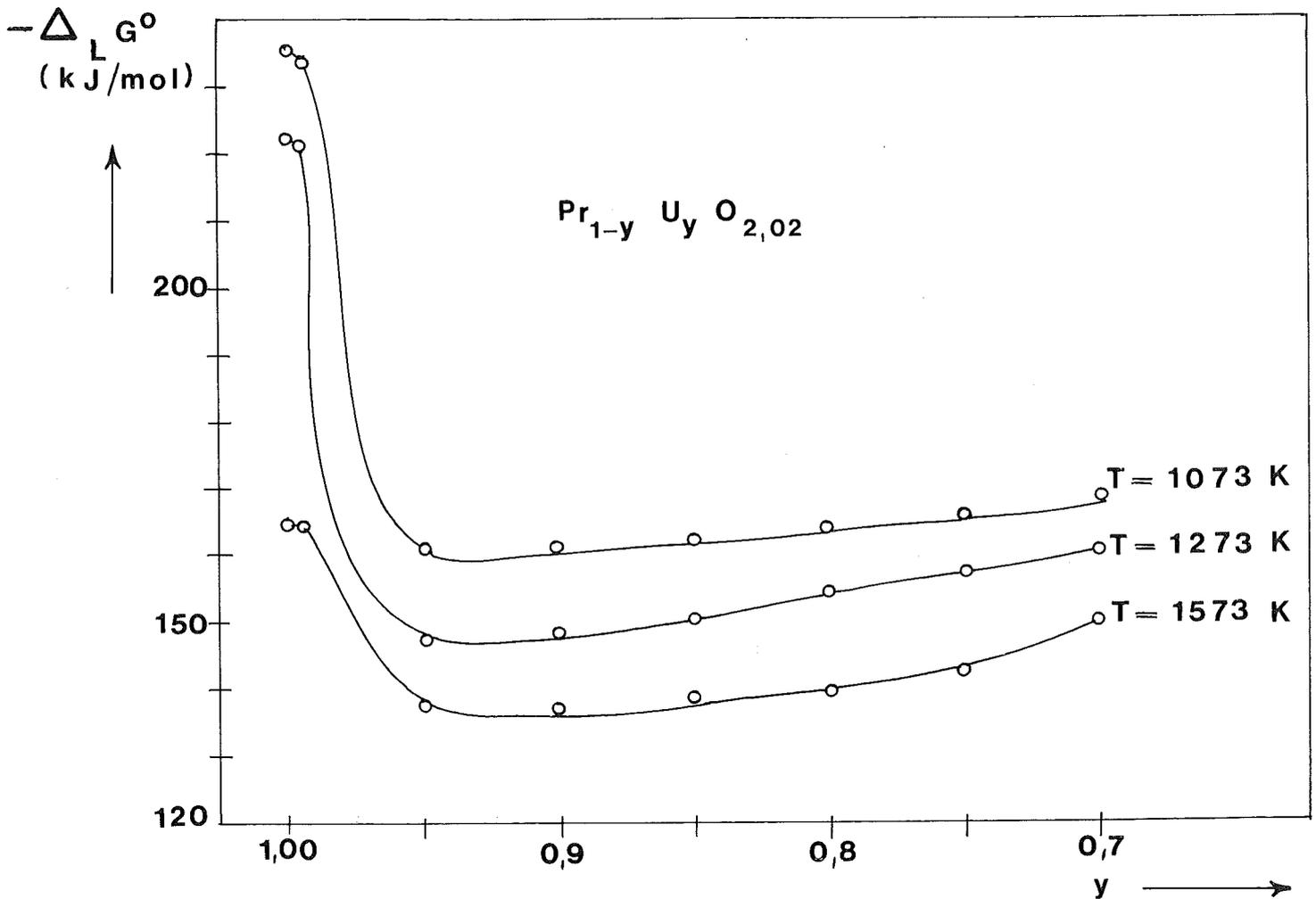


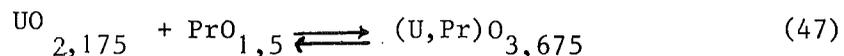
Abbildung 32: Gibbsche freie Lösungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung von $(\text{U,Pr})\text{O}_2$ bei ausgewählten Temperaturen aufgetragen (Werte Tab. 9)

Die Verbindungsstellen werden in Flanschbauweise mit Dichtungsringen hergestellt. Dosier- und Meßeinrichtungen bestehen aus Glas- und Metall mit Verbindungsstellen aus Keramik (Degussit). Das Verfahrensfließbild erläutert den zur Messung notwendigen Verlauf des Schutzgassystems und den dazu notwendigen regelungstechnischen Aufwand mit der dazugehörigen Meßtechnik.

4.4.3. Mischphasenthermodynamische Betrachtung im stöchiometrienahen Bereich von U-Pr-O mit geringem Urangehalt

Wiederholte Messungen im Bereich hoher $\text{PrO}_{1,5}$ -Gehalte ergeben die in Tabelle 10 angegebenen Meßwerte. Geringe stöchiometrische Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen lassen sich auf eine schwer vermeidbare Sauerstoffaufnahme aus dem Elektrolyten zurückführen.

Im übrigen zeigen die Werte bis 3 Mol-% Uran eine nur geringe Abweichung der Werte der Reaktion:



Stellt man experimentell fest, daß die Aktivität gleich groß ist wie der Molenbruch x_i , so spricht man von einer idealen Mischphase, die dem Raoultischen Gesetz gehorcht

$$\mu(x_i) = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (48)$$

Der Aktivitätskoeffizient beschreibt nun das abweichende Verhalten von der idealen Mischphase.

Aus
$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (49)$$

ergibt sich
$$f_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (50)$$

$f_i < 1$ bezeichnet man als negative Abweichung vom Idealverhalten, entsprechend $f_i > 1$ als positive Abweichung vom Idealverhalten.

In Tabelle 10 sind die entsprechenden Werte für f_i aufgeführt. Die Werte für die reine Komponente $\text{PrO}_{1,5}$ wurden der Veröffentlichung von Lott (19) entnommen.

VERFAHRENSFLIESSBILD EMK - MESSUNGEN

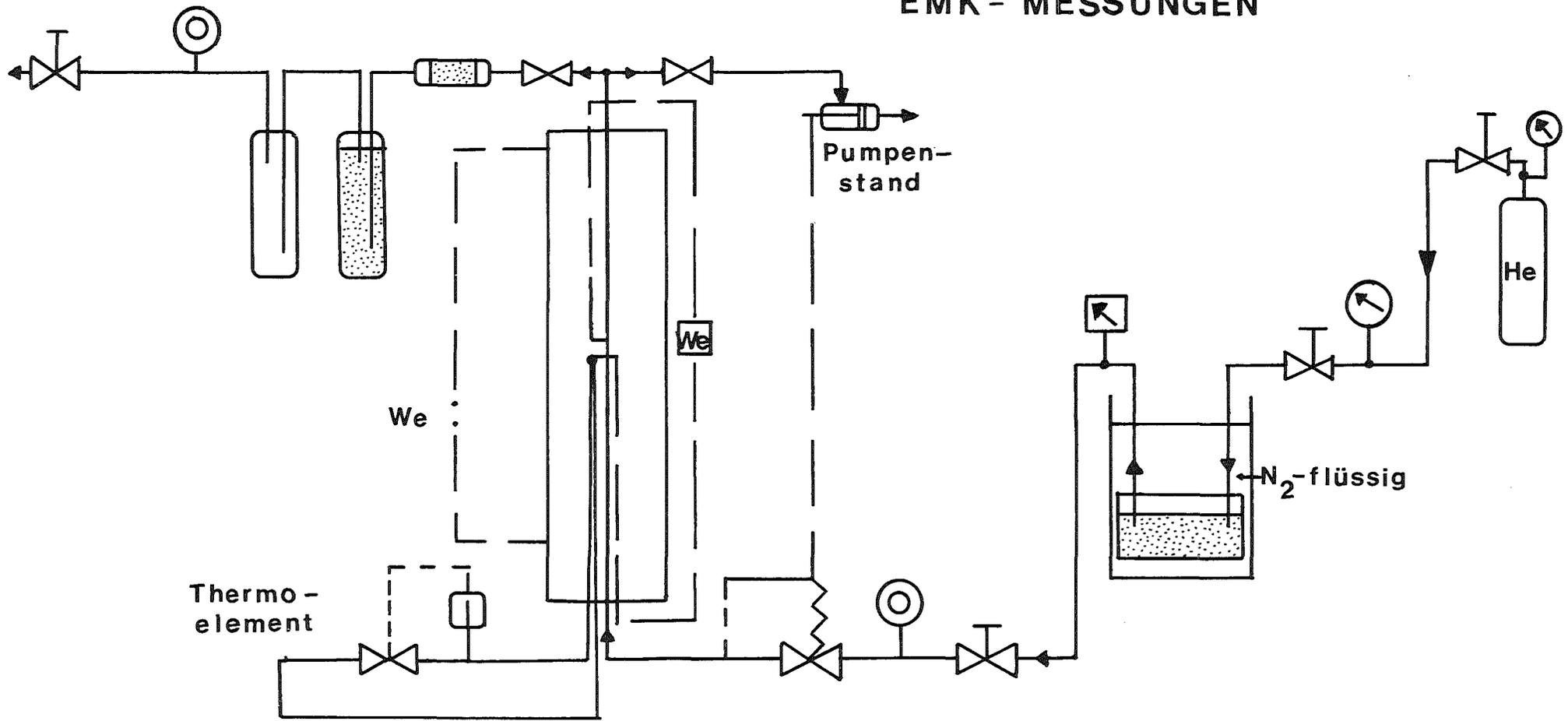


Abbildung 33: Schutzgassystem für EMK-Messungen im nichtstöchiometrischen Meßbereich

Aus diesen Daten lässt sich im Mischphasenbereich eine negative Abweichung vom Idealverhalten feststellen.

Die relative integrale molare Mischungsenthalpie einer idealen Mischphase mit i Komponenten lässt sich so formulieren:

$$G_m^M = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (51)$$

Aus der Maxwell'schen Beziehung für $\left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T}\right) = -S_m^M$ (52)

leitet sich für $S_m^M = -R \sum_i x_i \ln x_i$ ab . (53)

Für ideale Mischungen beruht ihre Stabilität lediglich auf dem Entropiegewinn beim Mischungsvorgang

$$(S_m^M > 0 !)$$
 (54)

Tabelle 10:

T(K)	p_i^o (atm)	$x_a) = 1$	$x_b) = 0,639$	$x_c) = 0,612$	Aktivitäten:		
		$-\log p_{i_a}$	$-\log p_{i_b}$	$-\log p_{i_c}$	a_{i_a}	a_{i_b}	a_{i_c}
1073	$1 \cdot 10^{-40}$	5,414	5,413	5,414	0,135	0,135	0,135
1173	$1 \cdot 10^{-37}$	4,903	4,900	4,900	0,132	0,132	0,132
1273	$1 \cdot 10^{-33}$	4,798	4,797	4,797	0,146	0,146	0,146
1373	$1 \cdot 10^{-30}$	4,707	4,501	4,500	0,159	0,150	0,150
1473 *	$1 \cdot 10^{-28}$	4,509	4,471	4,468	0,162	0,161	0,161
1573 *	$1 \cdot 10^{-25}$	4,406	4,401	4,406	0,176	0,176	0,176

* Eigene Werte, weil diese Werte bei Lott (19) nicht gemessen wurden

- a) Werte zu $U_{0,02}O_2$
- b) Werte zu $Pr_{0,05}U_{0,95}O_{2,02}$
- c) Werte zu $Pr_{0,10}U_{0,90}O_{2,02}$

Tabelle 10: Fortsetzung

T(K)	Aktivitätskoeff.			$-G_m^M$ (kJ/mol)			$-S_m^M$ (J/mol.grd)		
	f_{i_a}	f_{i_b}	f_{i_c}	a)	b)	c)	a)	b)	c)
1073	0,135	0,118	0,220	0	25,50	26,79	0	23,76	24,96
1173	0,132	0,026	0,026	0	27,88	26,79	0	24,82	22,83
1273	0,146	0,030	0,030	0	27,96	29,28	0	21,90	23,00
1373	0,159	0,033	0,033	0	32,63	34,27	0	23,76	24,96
1473	0,162	0,036	0,036	0	35,01	36,77	0	23,76	24,96
1573	0,176	0,039	0,039	0	37,38	39,27	0	23,76	24,96

Tabelle 11: Thermodynamische Messungen

a) $Pr_{0,98}U_{0,02}O_{1,55} = F$

T(K)	EMK (mV)	ber.: P_{O_2} (atm)	$-\Delta_L G^O$ (kJ/mol)
1073	170	1,31 exp (-14)	69,00
1173	145	1,04 exp (-7)	54,42
1273	110	2,37 exp (-5)	41,84
1373	70	4,02 exp (-3)	31,43
1473	45	1,24 exp (-2)	12,61
1573	28	5,96 exp (-1)	4,12

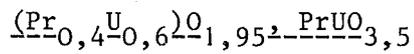
b) $Pr_{0,96}U_{0,04}O_{1,55}$

T(K)	EMK (mV)	ber.: P_{O_2} (atm)	$-\Delta_L G^O$ (kJ/mol)
1073	178	7,64 exp (-14)	68,63
1173	152	9,65 exp (-7)	58,73
1273	115	6,39 exp (-5)	44,38
1373	74	3,14 exp (-3)	28,47
1473	47	3,30 exp (-2)	18,11
1573	32	1,13 exp (-1)	12,32

c) $\text{Pr}_{0,94}\text{U}_{0,06}\text{O}_{1,55}$

T(K)	EMK (mV)	ber.: P_{O_2} (atm)	$-\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	280	4,67 exp (-13)	109,92
1173	244	2,20 exp (-10)	94,09
1273	205	3,34 exp (- 8)	79,03
1373	166	2,44 exp (- 6)	63,98
1473	122	1,42 exp (- 4)	46,99
1573	84	3,31 exp (- 3)	32,32

4.4.4. Substöchiometrische Verbindungen im Fluoritphasenbereich



Die Verbindung PrUO_4 und deren Phasenbreite wurde bereits in (4) mit Hilfe der galvanischen Festkörperkette gemessen (Tab. 12).

Tabelle 12: Thermodynamische Messungen an ausgesuchten Zusammensetzungen des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{PrO}_{1,5}$

a) $\text{Pr}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{1,95}$

T(K)	EMK (mV)	$\Delta_{\text{L}}G^{\circ}$ (kJ/mol)	P_{O_2} (atm)
1073	790	-305,21	0,45030 exp (-10)
1173	736	-284,31	0,17022 exp (-10)
1273	670	-258,58	0,95012 exp (-09)
1373	610	-235,48	0,67203 exp (-08)
1473	510	-196,83	0,62900 exp (-08)
1573	472	-182,16	0,24731 exp (-08)
1673	313	-121,00	0,92151 exp (-07)

T(K)	$\Delta_L S^{\circ}$ (J/mol K)	$\Delta_i H^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	48,3	-212,52
1173	36,2	-241,82
1273	68,6	-171,13
1373	53,3	-162,24
1473	14,9	-174,86
1573	10,7	-199,01

b) $\text{PrUO}_{3,50}$

T(K)	EMK (mV)	$-\Delta_L G^{\circ}$ (kJ/mol)
1073	670	-326,316
1173	615	-311,37
1273	556	-294,934
1373	552	-299,722
1473	402	-248,162
1573	328	-225,933

T(K)	P_{O_2} (atm)	$-\Delta_L H^{\circ}$ (kJ/mol)	$-\Delta_L S^{\circ}$ (kJ/mol·grd)
1073	$3,65 \cdot 10^{-5}$	39,588	0,267
1173	$3,19 \cdot 10^{-5}$	53,600	0,219
1273	$2,78 \cdot 10^{-5}$	48,221	0,193
1373	$2,62 \cdot 10^{-5}$	52,300	0,180
1473	$2,02 \cdot 10^{-5}$	57,493	0,129
1573	$1,72 \cdot 10^{-5}$	62,309	0,104

Tabelle 12: Fortsetzung c) $(\text{Pr}_{0,77}\text{U}_{0,33})\text{O}_{1,8}$

T(K)	EMK (mV)	$-\Delta_L G^\circ$ (kJ/mol)	$-\log p$ (atm)
750	511,1	197,5	4,5851
800	470,2	181,5	4,6481
900	373,1	144,0	4,7070
1073	342,0	132,0	4,7292
1173	323,8	125,0	4,7775
1273	306,2	118,2	4,8222
1373	303,4	117,1	4,2955

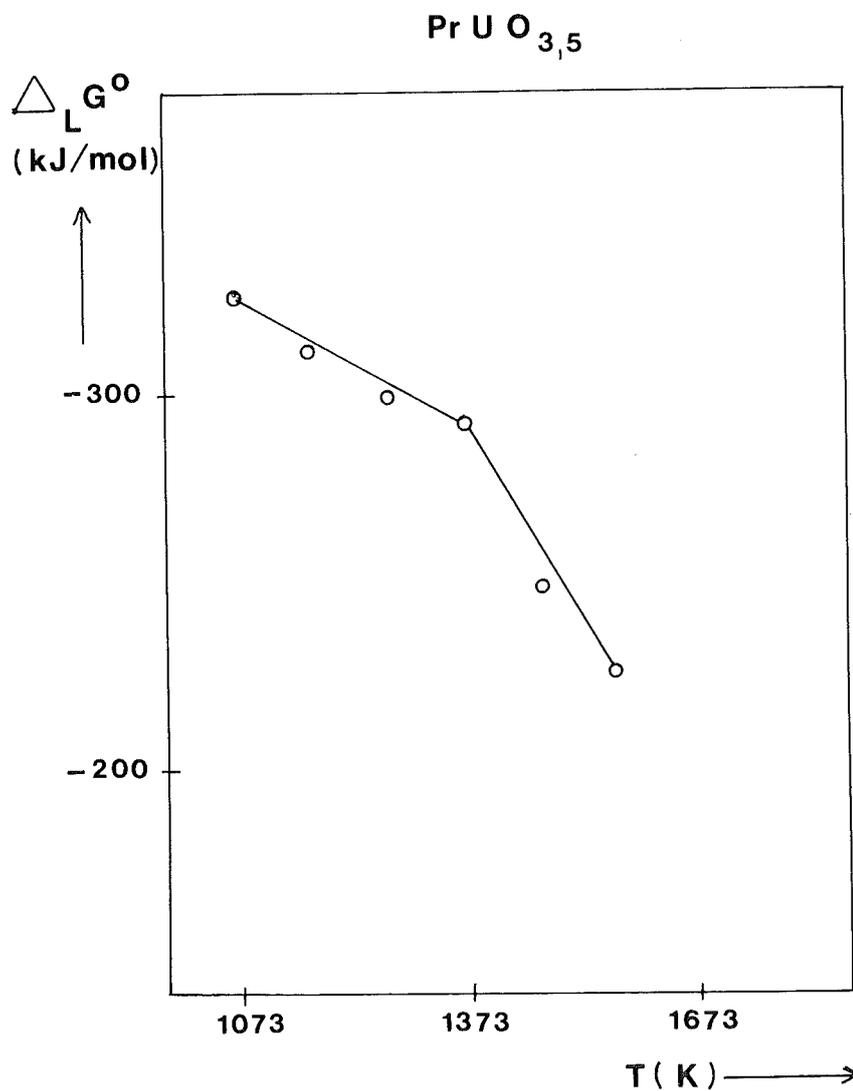


Abbildung 34: Gibbs'sche freie Lösungsenthalpie aufgetragen gegen die Temperatur in K

Weitere Verbindungen, die thermodynamisch untersucht wurden, waren $\text{Pr}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{1,95}$ und $\text{PrUO}_{3,5}$, deren Werte in der beigefügten Tabelle angegeben sind (Abb. 32-39).

Bei der ersten Verbindung interessierte speziell das Entropieverhalten der substöchiometrischen Verbindung, im zweiten Fall ging es darum, festzustellen, ob die Phasenumwandlung einen ausgeprägten Phasenumwandlungspunkt besitzt. Der Kurvenverlauf der Lösungsentropie der Verbindung $\text{Pr}_{0,4}\text{U}_{0,6}\text{O}_{1,95}$ zwischen 1173 und 1473 K zeigt eine deutliche Diskontinuität in diesem Temperaturintervall an. Dieser experimentelle Befund deutet auf eine Koexistenz beider Phasen an der Phasengrenzfläche hin. Mehrere Versuche, die Phasenumwandlungsgeschwindigkeiten reproduzierbar zu bestimmen, schlugen mit dem gegebenen Versuchsaufbau fehl.

Die $\Delta_L G^\circ$ -Kurve für die Zusammensetzung $\text{PrUO}_{3,5}$ zeigt eine Phasenänderung bei 1373 K an. Ein steileres Absinken der Gibbschen freien Lösungsenthalpie zeigt die Stabilitätsabnahme des Mischoxids bei höheren Temperaturen an. Ein Vergleich der beiden Enthalpiewerte dieser Mischoxide bestätigt die allgemeine Regel: die Stabilität eines Oxids mit niedrigerem Oxidationsgrad nimmt relativ zum gleichen Oxid mit höherem Oxidationsgrad zu. Der Kurvenverlauf in Abb. 34 deutet eine Phasenumwandlung an: 1 Phasen- \rightarrow 2 Phasenbereich.

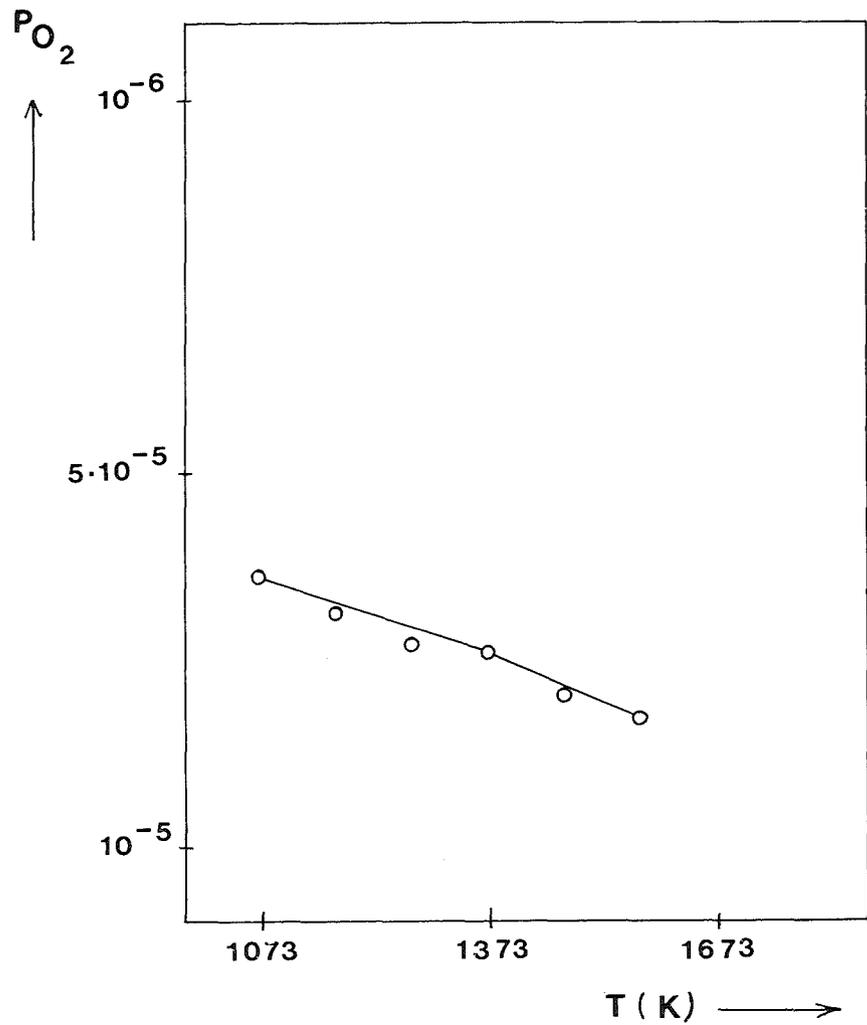


Abbildung 35: Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes der Verbindung $\text{PrUO}_{3,5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

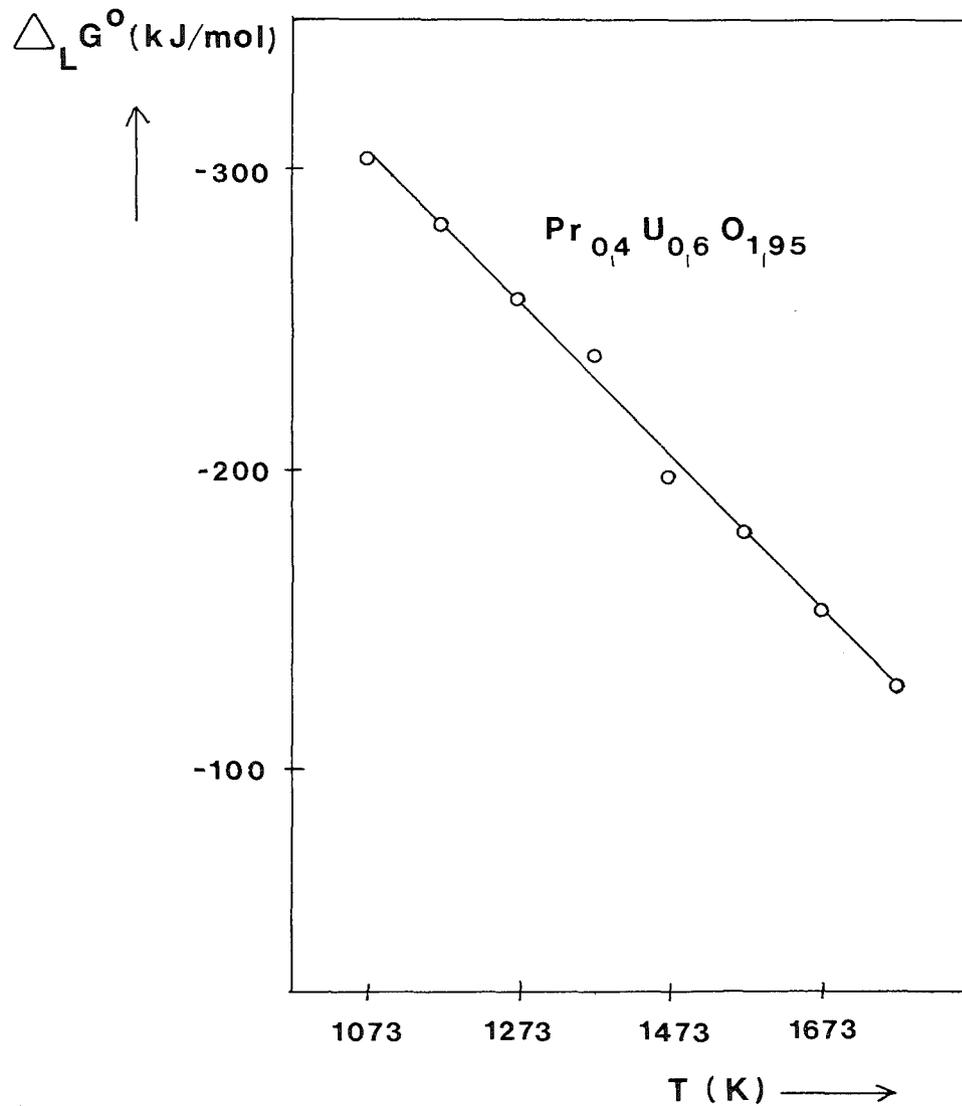


Abbildung 36: Gibbs'sche freie Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen

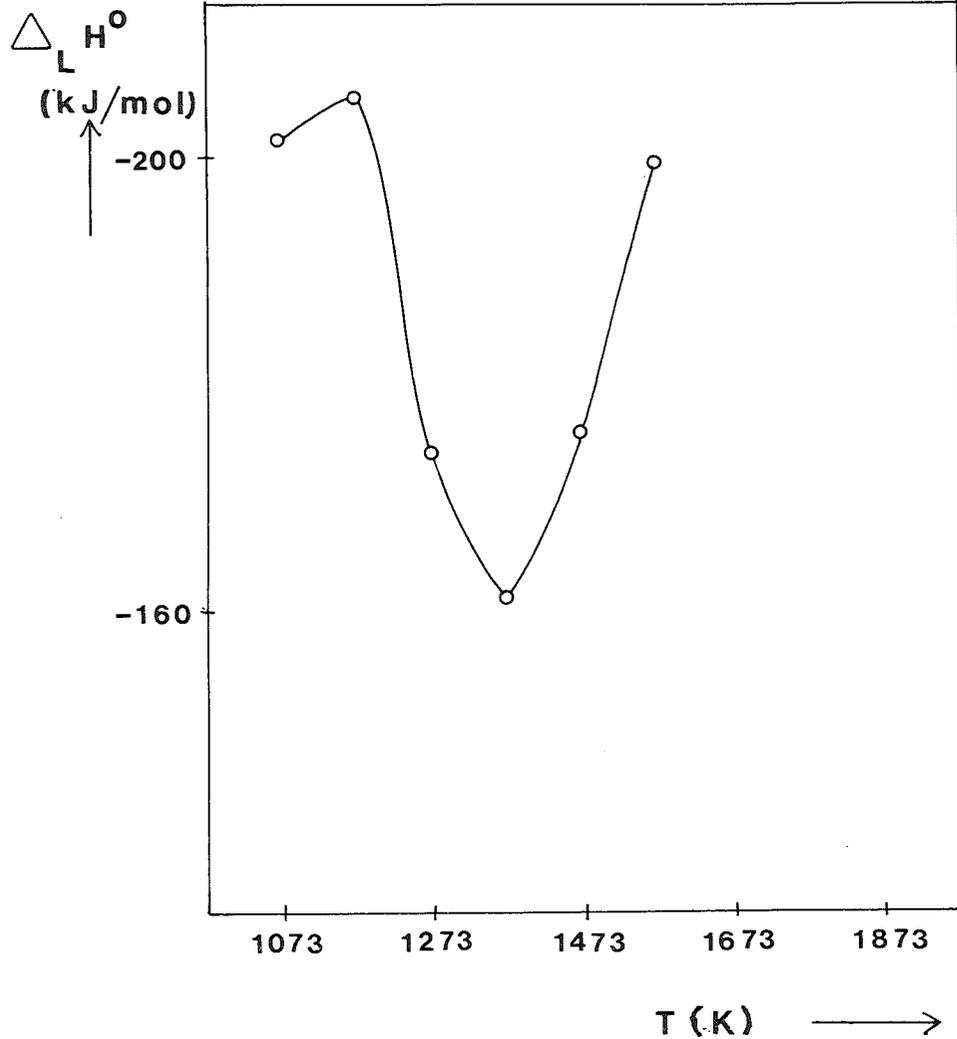
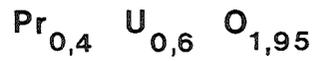


Abbildung 37: Freie Lösungsenthalpie der Verbindung $\text{Pr}_{0,4} \text{U}_{0,6} \text{O}_{1,95}$ als Funktion der Temperatur

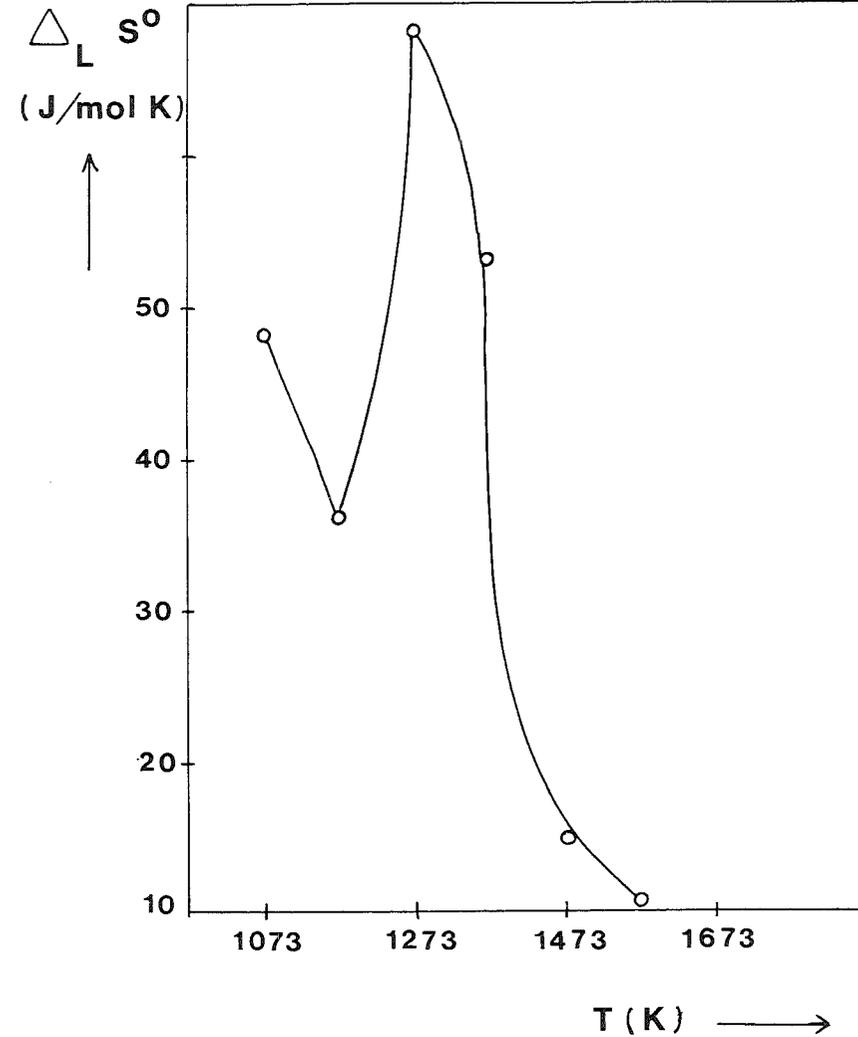
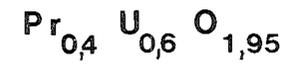


Abbildung 38: Verlauf der errechneten Lösungsentropie der Phasenzusammensetzung $\text{Pr}_{0,4} \text{U}_{0,6} \text{O}_{1,95}$ in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur aufgetragen

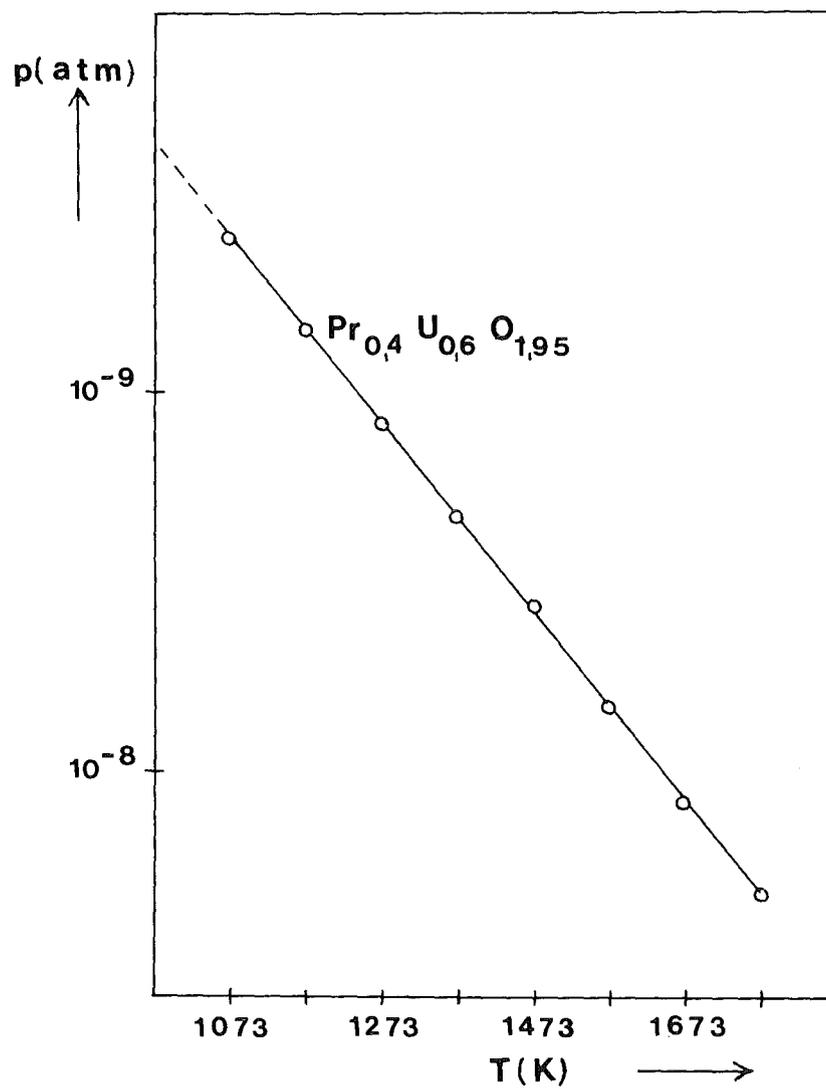


Abbildung 39: Sauerstoffpartialdruck gegen absolute Temperatur aufgetragen

Geradengleichungen zu Tabelle 12 c)

Temperaturbereich von 750 K bis 900 K

Geradengleichung: $\Delta_L G^O = 123,8 \text{ kJ/mol} + T (20,6) \text{ J/grd}\cdot\text{mol}$

Phasenumwandlungspunkt: bei 900 K (+ 2 K)

Temperaturbereich von 900 bis 1373 K

Geradengleichung: $\Delta_L G^O = 64,42 \text{ kJ/mol} + T (64,2) \text{ J/grd}\cdot\text{mol}$

d) $(\text{Pr}_{0,72}\text{U}_{0,28})_{1,8}$

T(K)	EMK (mV)	$-\Delta_L G^O$ (kJ/mol)	$-\log p_{O_2}$ (atm)
750	505,5	197,5	4,5851
800	470,2	181,5	4,6481
900	373,1	144,0	4,7070
1073	342,0	132,0	4,7292
1173	316,1	122,0	5,0636
1273	295,3	114,0	5,0484
1373	290,1	112,4	5,0281

Temperaturbereich von 750 K bis 915 K

Geradengleichung: $\Delta_L G^O = 123,8 \text{ kJ/mol} + T (20,6) \text{ J/grd}\cdot\text{mol}$

Phasenumwandlungspunkt: bei 915 K (+ 2 K)

Temperaturbereich: von 915 bis 1373 K

Geradengleichung: $\Delta_L G^O = 61,28 \text{ kJ/mol} + T (50,0) \text{ J/grd}\cdot\text{mol}$

Abbildung 40 zu den Tabellen c) und d) s. S.

4.4.5. Messungen an den Verbindungen LaUO_4 , CeUO_4 , PrUO_4 und NdUO_4

Die Phasenbeziehungen der Uran-Seltenerd-Mischoxide sind eingehend untersucht worden (42-45). Die stöchiometrischen SEUO_4 -Glieder ($(\text{SE}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_2$) kristallisieren bei hohen Temperaturen alle im Fluoritgitter. Bei einigen Phasen, z.B. LaUO_4 wird dieses Gitter bei niedrigen Temperaturen instabil und es bildet sich eine zweite Phase aus (49).

Mit Hilfe der Hochtemperatur-EMK-Technik wird nun versucht, die gemessenen SEUO_4 -Phasen durch eigene Messungen in die von Wichmann (44)

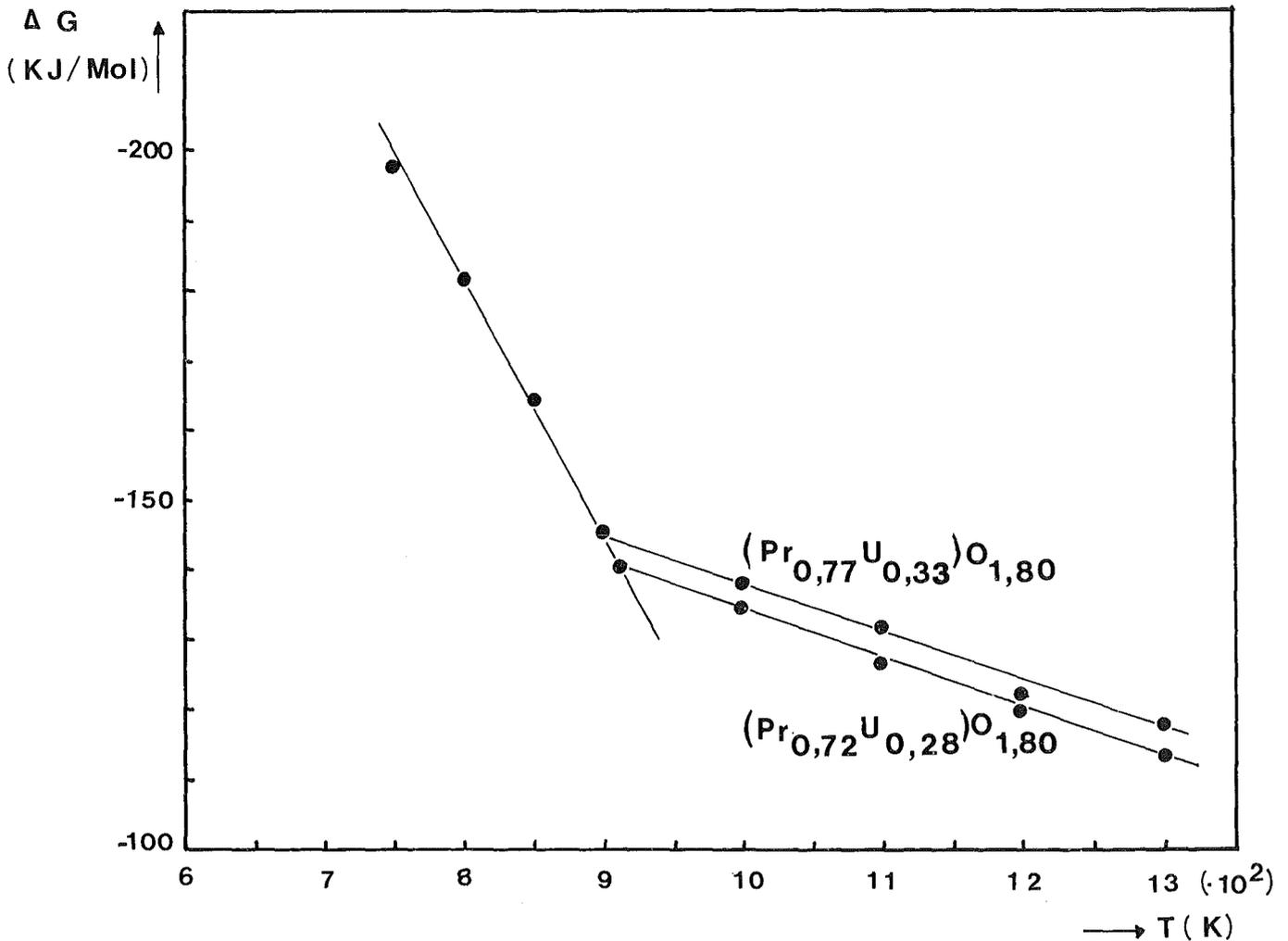


Abbildung 40: $(\text{Pr}_{0,77}\text{U}_{0,33})\text{O}_{1,8}$ geglüht bei 1573 K 14 d (Titrierte Probe)

gemessenen Werte der ersten Glieder der Lanthanid-Reihe einzuordnen. Neben der Anwendung verschiedener Typen galvanischer Festkörperketten werden auch verschiedene Festelektrolyten angewandt. Durch die Anwendung verschiedener Sauerstoffionenleiter sollen etwaige Überspannungen eliminiert werden. Durch diese Versuche entsteht die unter 2.3. beschriebene Meßordnung.

Die Herstellung der Proben erfolgt in Quarzampullen bei 1523 K durch Reaktion der eingewogenen Mengen $\text{SEO}_{1,5}$, UO_2 und U_3O_8 . In Abbildung 41 sind die aus den Meßdaten errechneten Werte der molaren freien Lösungsenthalpie (kJ/mol) gegen die absolute Temperatur aufgetragen. Die bereits bestimmten Werte stimmen im Verlauf mit den eigenen Werten weitgehend überein.

Sehr schwierig gestalten sich die Messungen mit CeUO_4 . Die gemessenen Werte weisen einen breiten Streubereich auf. Das eingesetzte Probenmaterial sintert rasch und verursacht dadurch Kontaktüberspannungen mit

der Platinelektrode. Vorgepreßte und vorgesinterte Proben werden deshalb in Tablettenform zur Messung herangezogen. Alle anderen Proben werden als Pulver zur Messung eingesetzt.

Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die aus den Meßdaten errechneten Werte der Geradengleichungen.

Tabelle 13: Thermodynamische Gleichungen für die untersuchten Systeme

Die Gleichungen für die $\Delta_L G^{\circ}$ -Werte der untersuchten Proben lautet:

LaUO₄:

Für 970 (+ 2) < T(K) ≤ 1400

$$\Delta_L G^{\circ} = (-370,0 \pm 1,4) \text{ kJ/mol} + T (201,4 \pm 1,5) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (55)$$

Für 1400 (+ 2) ≤ T(K) < 1673

$$\Delta_L G^{\circ} = (297,2 \pm 3,0) \text{ kJ/mol} + T (150,3 \pm 3,76) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (56)$$

CeUO₄:

Für 1073 (+ 2) < T(K) ≤ 1673

$$\Delta_L G^{\circ} = (319,2 \pm 31,4) \text{ kJ/mol} + T (200,5 \pm 12,8) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (57)$$

PrUO₄:

Für 1023 (+ 2) ≤ T(K) < 1143

$$\Delta_L G^{\circ} = (428,7 \pm 1,4) \text{ kJ/mol} + T (61,1 \pm 2,6) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (58)$$

Für 1143 (+ 2) ≤ T(K) < 1574

$$\Delta_L G^{\circ} = (167,8 \pm 2,2) \text{ kJ/mol} + T (209,3 \pm 4,1) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (59)$$

NdUO₄:

Für 1073 (+ 2) ≤ T < 1573

$$\Delta_L G^{\circ} = (-441,2 \pm 12,1) \text{ kJ/mol} + T (235,3 \pm 8,7) \text{ J/grd}\cdot\text{mol} \quad (60)$$

Das Cer-Uran-Mischoxid zeichnet sich durch besonders niedrige $-\Delta_L G^{\circ}$ -Werte auch dadurch aus, daß aus U(IV) + Ce(IV) aufgebaut wird und nicht aus U(V) + SE(III). Diesen Effekt könnte man als gehemmte Ausbildung der Gitterfehlstellen interpretieren (1). Demnach sind die Ordinatenwerte (im Sinne des Defektmodelles) ein Maß für die Fähigkeit des Gitters bei einer definierten Temperatur Sauerstoff-Frenkel-Defekte auszubilden.

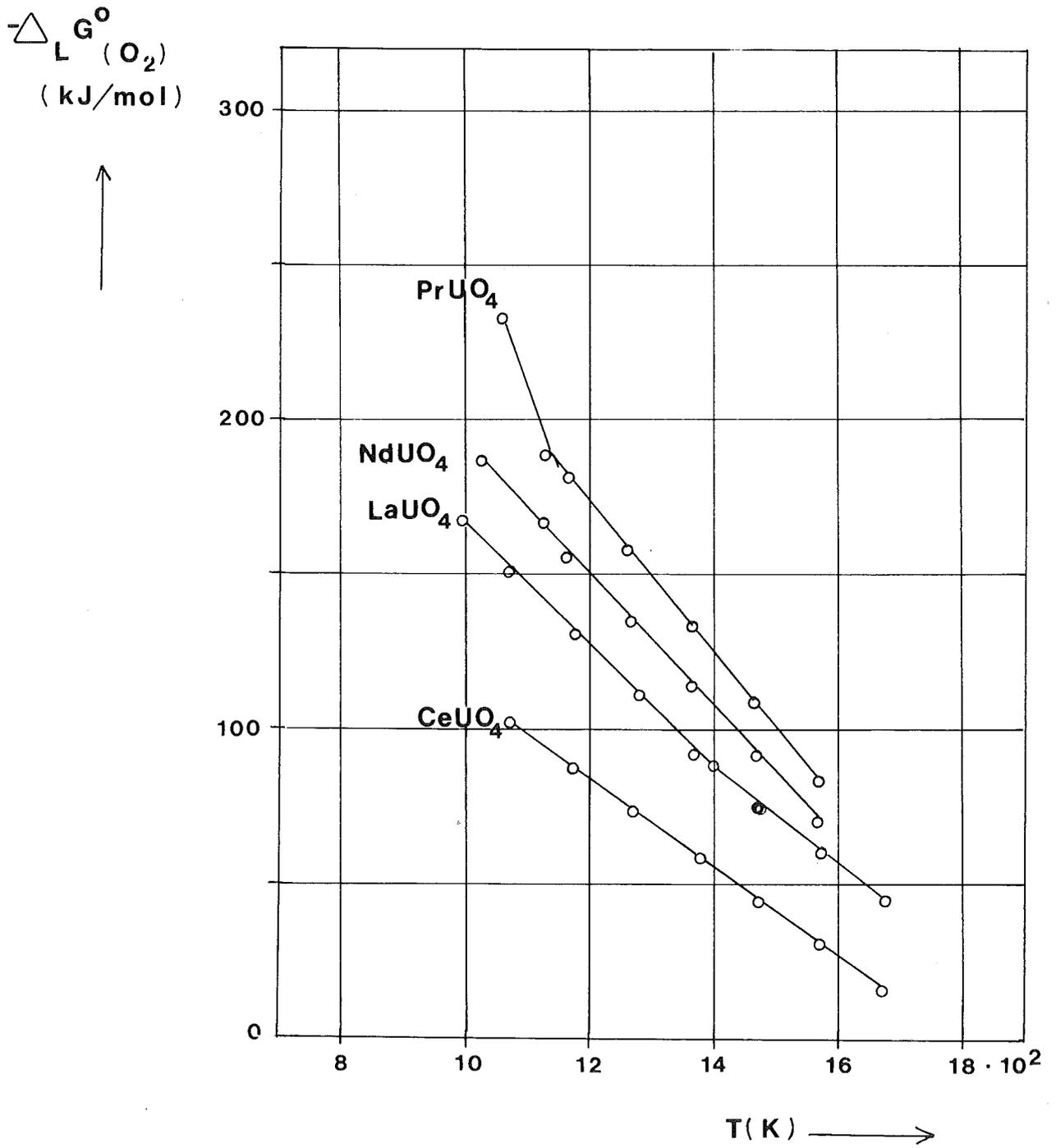


Abbildung 41: Die molaren freien Lösungsenthalpien der Verbindungen SEUO_4 (SE = La, Ce, Pr, Nd) sind gegen die Temperaturen (K) aufgetragen

Diese Beurteilung der Meßkurven ist jedoch rein qualitativer Art und beleuchtet nur einen Aspekt. Eine Analyse der integralen Mischungsenergie erfordert die Beachtung folgender Gesichtspunkte:

1.: Der Anteil der Umwandlungsenergie

Dieser Teil erfaßt die Energie, die notwendig ist, um eine Strukturumwandlung durchzuführen; ausgehend von beiden Ausgangsstoffen in der betrachteten festen Lösung.

2.: Der Kompressions- bzw. Dilatationsanteil (3)

Dieser Anteil ist erforderlich, um eine die Packungsdichte der Teilchen an die der festen Lösung anzugleichen.

3.: Der Anteil chemischer Wechselwirkungsenergie

Diesen Anteil bezeichnet man als die Attraktion der Teilchen untereinander, die bei gleicher Struktur und Gitterkonstante wirksam wird.

Die Summe dieser drei Anteile ergibt die Mischungsenthalpie der Lösung. Im vorliegenden Fall eines heteropolaren festen Systems dürfte bei der Beurteilung des thermodynamischen Verhaltens Punkt 3 den größten Anteil einnehmen. Bisher existiert jedoch in der Literatur (46) kein Ansatz zur detaillierten Beschreibung der Wechselwirkungsenergie bei Ionenkristallen.

Abschließend kann man feststellen, daß nun die stöchiometrischen Glieder der Seltenerd-Uran-Sauerstoff-Verbindungen von LaUO_4 , CeUO_4 , PrUO_4 , NdUO_4 , EuUO_4 , ErUO_4 , TmUO_4 , YbUO_4 thermodynamisch untersucht sind. Mit der verwendeten Untersuchungsmethode wird der Temperaturbereich von 1073 K bis 1673 K erfaßt. Damit können Phasenänderungen wie sie bei LaUO_4 und PrUO_4 auftreten bestimmt werden. Bei Phasen, die keine Phasenänderung zeigen (CeUO_4 , NdUO_4), liegt eine mögliche Umwandlungstemperatur unter 1073 K vor.

Es ist durchaus möglich, daß nicht sämtliche dem Zustandsdiagramm zu entnehmenden Gleichgewichtsphasen zwischen den Ausgangssubstanzen während der heterogenen Festkörperreaktion auftreten. Das liegt entweder an Verbindungsschwierigkeiten oder an Durchtrittshemmungen für die Teilchenströme beim Überschreiten bestimmter Phasengrenzen. Dies bedeutet, daß sich nur solche Phasen nachweisen lassen, die ein Sauerstoffpotential im thermischen Gleichgewicht aufbauen.

4.4.6. Untersuchungen der Phasenumwandlung an $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$

Ein weiterer interessanter Verbindungstyp in den Uran-Seltenerd-Sauerstoffsyste-men liegt bei den Mischoxiden U_6O_{12} vor. Bartram et al. (17) zeigten, daß diese 1:6-Verbindungen vom Typ $\text{UO}_3 \cdot 6\text{MeO}_{1,5}$ ($\text{Me} \hat{=} \text{Seltene Erden, Yttrium}$) wie in dieser Arbeit bestätigt, eine rhomboedrische Struktur besitzen.

Um zu untersuchen, ob eine Phasenumwandlung bei höherer Temperatur erfolgt, wurde die Verbindung $\text{Pr}_6\text{UO}_{12}$ zu EMK-Messungen herangezogen (Tab. 14).

Die Probenherstellung erfolgte durch Mischhydroxidfällung und Tempern der Proben im Ofen bei 1573 K unter Sauerstoff (1 atm). Bei der röntgenographischen Analyse zeigen sich nur Reflexe, die der rhomboedrischen Struktur zugeordnet werden können.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 in einem $-\Delta_L G^0$ -Temperaturdiagramm zusammengestellt. Wie aus dem Verlauf der Kurve zu ersehen ist, erfolgt keine Phasenumwandlung, auch nicht bei höherer Temperatur. Diese Verbindungen sind thermodynamisch recht stabil. Hierauf deuten unter anderem auch die Werte für die Sauerstoffpartialdrücke (Abb. 43).

Bezüglich der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes, die im allgemeinen einen parabolischen Verlauf der Gleichgewichtskonstanten aufwies, zeigte sich die 6:1-Verbindung als außerordentlich günstig, denn das Gleichgewicht wurde rasch (in etwa 10 Minuten) erreicht.

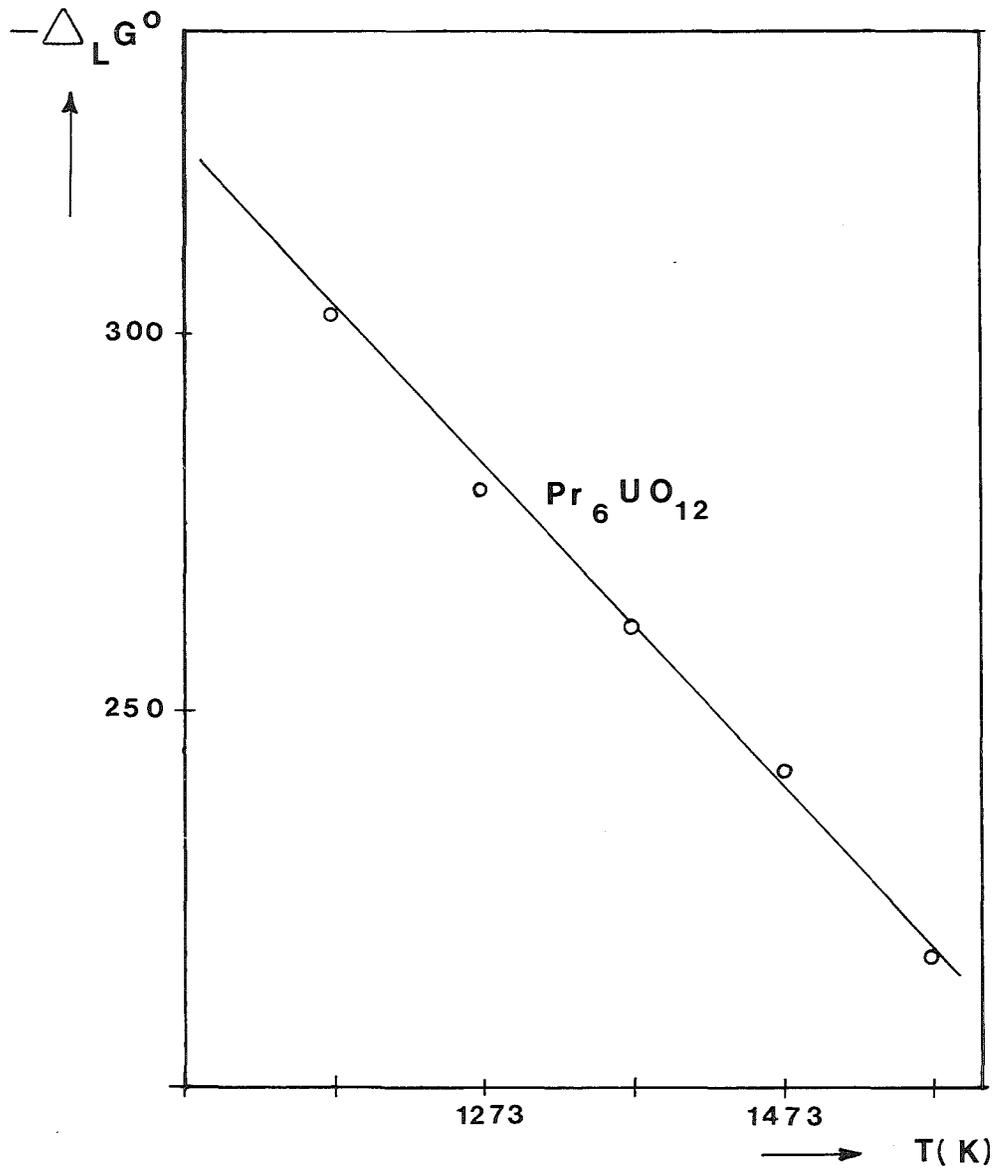


Abbildung 42: Gibb'sche freie Standardlösungsenthalpie für $\text{Pr}_6\text{UO}_{12}$ gegen Temperatur aufgetragen

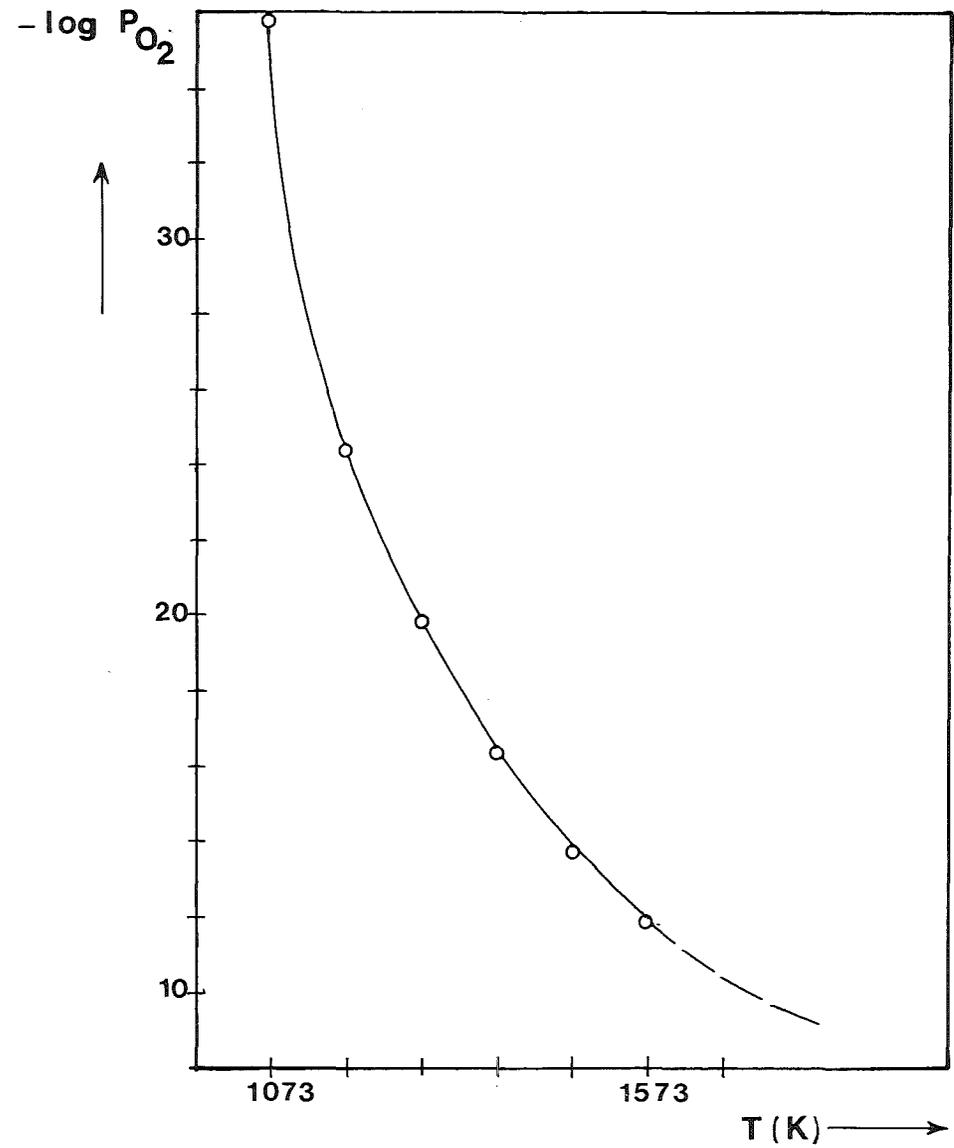


Abbildung 43: Verbindung $\text{Pr}_6\text{UO}_{12}$. Sauerstoffpartialdruck dieser Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt

Tabelle 14: Aus EMK-Messungen an $\text{Pr}_6\text{UO}_{12} \hat{=} \text{UO}_3 \cdot 3\text{Pr}_2\text{O}_3$ abgeleitete $\Delta_L G^\circ$ - und $p(\text{O}_2)$ -Werte

T(K)	EMK (mV)	$-\Delta_L G^\circ$ (kJ/mol)	$-\log p_{\text{O}_2}$
1073	843	325,286	-35,884
1173	783	-302,123	-24,399
1273	724	-279,346	-19,813
1373	679	-261,972	-16,326
1473	646	-249,229	-13,767
1573	563	-217,288	-11,910

Die molare freie Lösungsenthalpie lässt sich berechnen über:

$$\Delta_L G^\circ = (-23,437 \text{ (kJ/mol)}) + T (-0,211 \text{ (kJ/mol}\cdot\text{grad)}) \quad (62)$$

4.4.7. Zeitliche Abhängigkeit des Gleichgewichts

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist eine von der Zusammensetzung der Mischphase abhängige Größe. Mit der Zunahme des Praseodymoxidanteiles nimmt die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung ab. Ausnahme bildet die reine Phase $\text{PrO}_{1,5}$, die zur Einstellung des Gleichgewichtes wiederum längere Zeit benötigt. Ein Diagramm in Abbildung 44 veranschaulicht diese Beobachtungen. Die gewonnenen Daten wurden aus den Aufzeichnungsdiagrammen am EKM-Schreiber entnommen. Hierbei war $t = 0$, die Zeit, in der der Ofen auf einen höheren Temperaturbereich umgeschaltet wurde. Als Endwert der Phasenumwandlungsgeschwindigkeit wurde der Wert angenommen

$$\text{bei dem } \left(\frac{dE}{dt} \right)_{n_i, p_i} \cong 0 \text{ wird.} \quad (61)$$

Die Korngröße der einzelnen Proben wurde durch Verwendung einer mechanischen Kugelmühle über eine Zeitschaltuhr auf einen weitgehend konstanten Wert von 300 mesh gebracht. Alle Proben wurden zuerst von Hand im Achatmörser zerrieben und danach in Mengen zu 1,5 g in der mechanischen Achatkugelmühle 20 Minuten lang gemahlen. Somit kann von einer einheitlichen Korngröße der Proben zur Untersuchung der Phasenumwandlungsgeschwindigkeit ausgegangen werden.

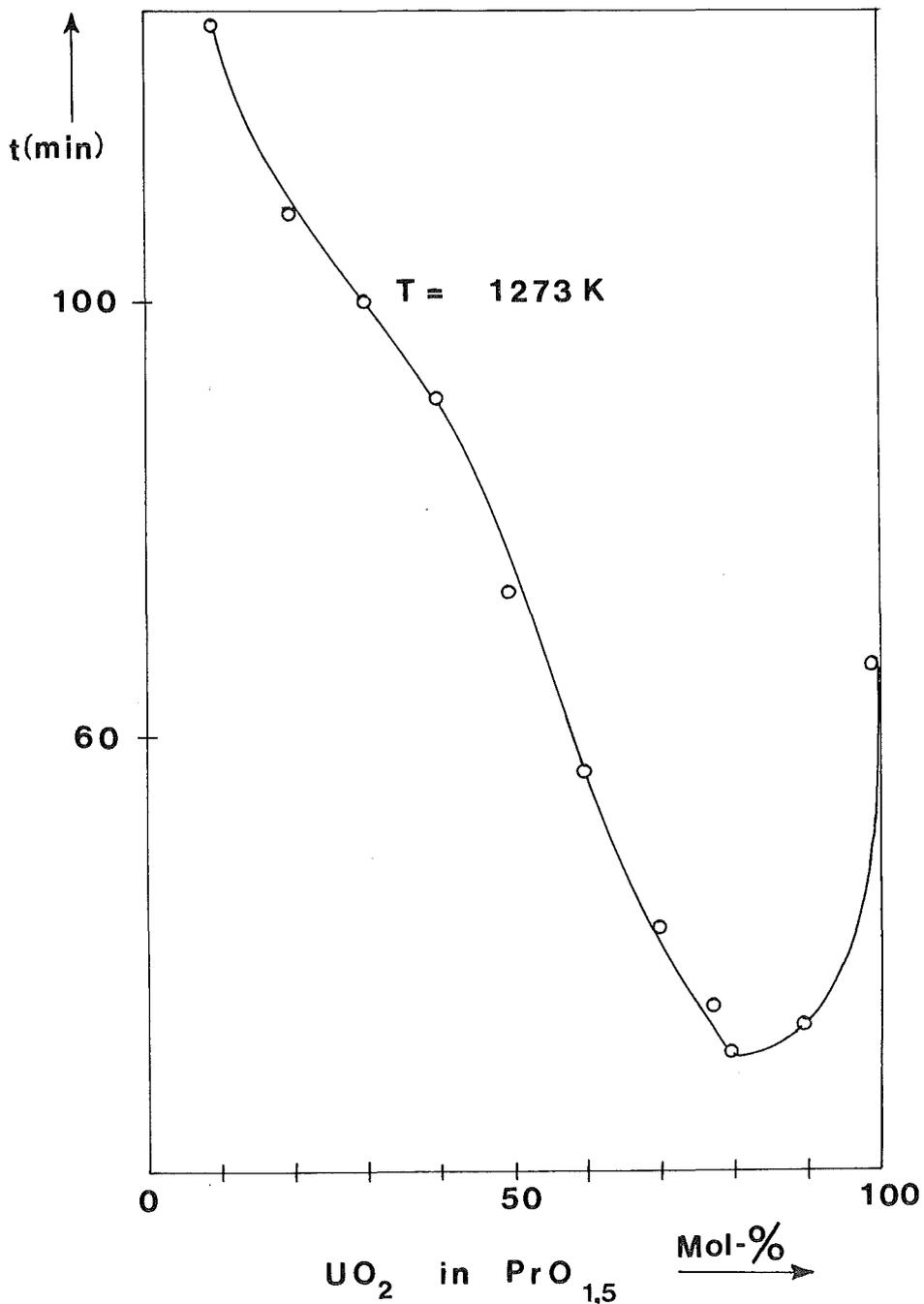


Abbildung 44: Gemessene relative Zeit zur Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphase aufgetragen

4.4.8. Elektrische Widerstands-, Nullstrom-Überspannungsmessungen an der galvanischen Festkörperkette

Jede Phasengrenzreaktion, also auch der Übertritt von Ionen und Elektronen aus der Elektrode in den Kristall MeO_x und umgekehrt, bedarf einer endlichen treibenden Kraft. Daher können Elektroden nie völlig reversibel sein.

Für die Messungen an der 6:1-Verbindung $\text{Pr}_6\text{UO}_{12}$ wurden Messungen an den Elektroden der Versuchsanordnung gemacht, um essentielle Parameter, die das Gesamtpotential beeinflussen, kennenzulernen. Die Messungen beziehen sich üblicherweise auf 1273 K. Mit der galvanischen Zelle vom Typ III mit einer Sauerstoffelektrode ($p = 0,21 \text{ atm}$) wurden folgende Messungen durchgeführt:

1. Vergleich verschiedener Platin-Rhodium-Legierungen als Elektrodenmaterial.
2. Messungen der inneren Widerstände einzelner Elektrolytmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur.
3. Messungen des Nullstromes in Abhängigkeit der Probenmenge.

Die Ergebnisse der aufgeführten Messungen sind in den Diagrammen 45, 46, 47 zu entnehmen.

Hiernach ist festzustellen:

1. Für Platin $\alpha_{293 \text{ K}} = 0,0019 \cdot 10^{-6} \Omega$ ist die geringste Überspannung bei 1273 K festzustellen (724 mV = EMK).
Alle anderen Legierungen und die des reinen Rhodiummetalles (99,99 % Rh) weisen Abweichungen im Kontakt mit der Mischoxidprobe vom Platin bis maximal 6 mV auf (Abb. 45).

Diese Ergebnisse wurden mit einem Digitalmillivoltmeter hohen Innenwiderstands gemessen. Außerdem wurde zu diesen Messungen ein Kathodenstrahloszillograph verwandt. Die Gleichgewichtsherstellung erfolgte in jeweils 5 h. Aufgrund dieser Messungen wurde die Platinelektrode bei allen Versuchen gewählt, da sie die geringsten EMK-Werte angibt. Vergleich der Pt-Elektrode mit einer noch zu findenden Inertelektrode, um den absoluten Wert der Überspannung zu ermitteln, könnte der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

2. Die 3 kommerziell erhältlichen Elektrolytmaterialien ZrO_2 (10% CaO), ZrO_2 (15% CaO), ThO_2 (10% Y_2O_3) weisen eine prinzipiell gleichförmig verlaufende Widerstandskennlinie auf. Interessant ist der geringe Elektrolytwiderstand erst oberhalb 1573 K. Den Widerstand bei tieferen Temperaturen zu messen erschien nicht sinnvoll, da hier der Innenwiderstand des Meßgerätes in denselben Größenordnungen liegt ($10^{12-14} \Omega$) und deshalb die Messungen mit großen Fehlern behaftet sind (Abb. 46).

3. Von einem weiteren Parameter der Meßmethode, auf den durch die Versuchsbedingungen direkt Einfluß auf die erhaltenen Werte genommen werden kann, ist im dritten Diagramm zu berichten:

Die Probenmenge beeinflusst das Nullpotential der Kette. Diese Werte wurden mit einem geeichten Oszillographen aufgenommen und über eine Skala am Bildschirm abgelesen. Bei $T = 1273$ K und $U = 724$ mV verändert sich das Nullpotential in der vorgezeichneten Weise (Abb. 47).

Untersuchungen über das Elektrolytsystem $CaO-ZrO_2$ wurden von Pul'gaev et al. (45) vorgenommen, jedoch keine Angaben über die dort benutzte quasistatische Meßmethode gemacht. Für höhere Frequenzen wurde eine Abhängigkeit der Kapazität der Platinelektroden festgestellt. Für niederfrequente Messungen geben diese Autoren einen Kapazitätswert von $100-300 \mu F/cm^2$ an. Von denselben Autoren wurden Elektroden-Polarisationsmessungen an der symmetrischen Zelle $Pt, O_2/CaO-ZrO_2/Pt, O_2$ gemacht, daß die Elektroden-Polarisation vernachlässigbar kleine Werte besitzt.

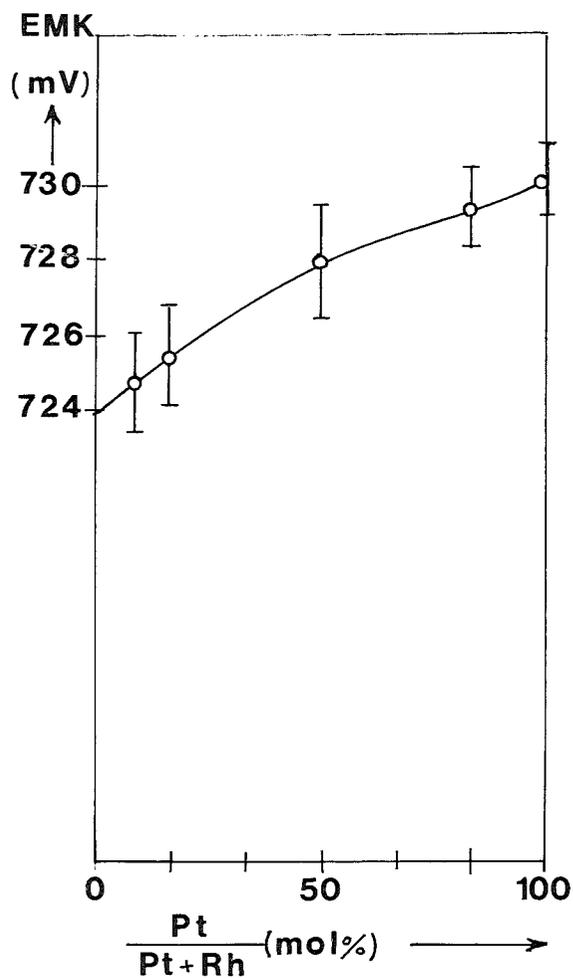


Abbildung 45: Gemessene Spannung einer Probe bei 1273 K, verschiedenen Elektrodenmaterial Pt-Rh

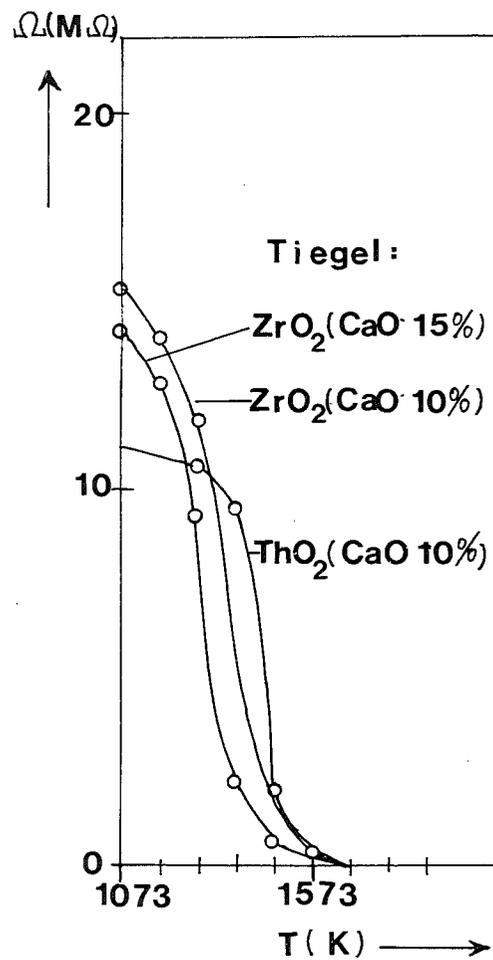


Abbildung 46: Elektrischer Widerstand verschiedener Tiegelmateriale gegen die Temperatur aufgetragen

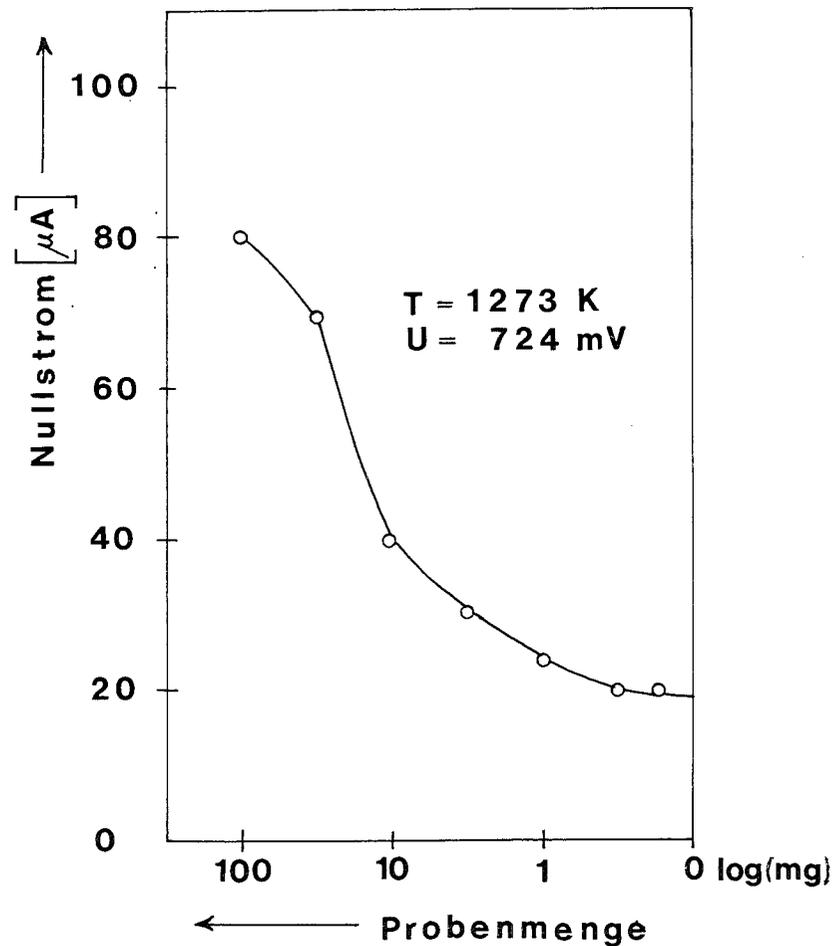


Abbildung 47: Ruhestrom als Funktion der Probenmenge in einem Tiegel

Diese Messungen lassen sich somit auch auf die vorgegebene Versuchsanordnung beziehen. Das reaktionsinerte Verhalten des Festkörperelektrolyten (ZrO_2 , 10% CaO) gegenüber Uran- und Seltenerd-kationen wurde analytisch untersucht.

Atomabsorptionsmessungen an pulverisierten Proben der Festkörperelektrolyten ergaben, daß nach 6-tägigem Kontakt bei 1273 K mit $UO_{2,67}$ ca. 300 ppm/mol des Mischoxids eingebaut wurden. Eine meßbare Menge an Praseodym bezogen auf das Ausgangsprodukt war nach einer Woche nicht festzustellen. Die Beeinflussung der elektrochemischen Messung ist mit dieser experimentellen Anordnung nicht festzustellen.

Allerdings vermindert der Einbau von Uran in das Gitter der Mischphase die mechanische Stabilität des Elektrolyttiegels. Konsequenz dieser Beobachtung ist ein für jede Probe neu verwendeter Sauerstoff-Elektrolyt. Trotz außerordentlich gut entwickelter experimenteller Methodik auf dem Gebiete der galvanischen Festkörperketten, fehlen bisher in vielen Arbeiten Angaben über die elektrischen und elektrochemischen Parameter. Dies würde vor allem die Einordnung der einzelnen Arbeiten in bisher untersuchte Gebiete erleichtern (46).

4.5. Ausblick

Nach weitgehender Untersuchung der Seltenerd-Uran-Sauerstoff-Systeme bezüglich ihrer Phasenbeziehungen sollten thermodynamische Studien eine Klassifizierung der Mischphasen ermöglichen. Bei der Anwendung verschiedener thermodynamischer Meßmethoden sollte bei ihrer Verfeinerung besonders das Augenmerk auf die Untersuchung der nichtstöchiometrischen Bereiche gelegt werden. Hier sind für die Theorie der Festkörper über das Gebiet polynärer Mischoxidphasen hinaus Ansatzpunkte für ein erweitertes Verständnis kondensierter Materie zu finden (46). Zur Untersuchung der Ionenleitung in den Oxidmischphasen (^{18}O) könnten radiochemische Untersuchungsmethoden zum Einsatz kommen. In diesem Zusammenhang kommt vor allem der kinetischen Untersuchung von Phasenumwandlungen eine besondere Bedeutung für das erweiterte Verständnis dieser Systeme zu. Vielfach fehlen noch physikalische Größen, die eine vergleichende Betrachtung der Lanthanid-Uran-Sauerstoffphasen erleichtern würden.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden unter Verwendung röntgenographischer und elektrochemischer Untersuchungsmethoden die Phasenverhältnisse des Systems U-Pr-O im Bereich UO_2 - $\text{PrO}_{1,5}$ -Sauerstoff bestimmt und thermodynamische Daten ausgewählter Proben dieses Systems ermittelt, die mit entsprechenden Phasen anderer UO_2 - $\text{PrO}_{1,5}$ -Sauerstoff-Systeme verglichen wurden. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 5.1 Durch Anwendung von Festkörperketten mit unterschiedlichen Referenzelektroden läßt sich der Anwendungsbereich elektrochemischer Methoden auf das Studium von Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen optimieren bzw. erweitern.
- 5.2 Im System UO_2 - $\text{PrO}_{1,5}$ - O_2 wurden für $1073 \text{ K} \leq T \leq 1573 \text{ K}$ neben den binären Komponenten dieser Systeme nur eine Fluoritphase $(\text{U}_y, \text{Pr}_{1-y})\text{O}_{2+x}$ und eine von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ sich ableitende rhomboedrische Phase festgestellt.
- 5.3 Unter Verwendung der für verschiedene Temperaturen ermittelten Breiten dieser Oxidphasen und der Bestimmung der Löslichkeit von UO_{2+x} in $\text{PrO}_{1,5}$ bzw. $\text{PrO}_{1,5}$ in UO_{2+x} wurden das Phasendiagramm des Systems U-Pr-O im Bereich UO_2 - $\text{PrO}_{1,5}$ - O_2 für 1523 K und das Phasendiagramm des quasibinären Systems UO_{2+x} - $\text{PrO}_{1,5}$ für $1073 \leq T(\text{K}) \leq 1873$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ aufgestellt.
- 5.4 Pr(>III) läßt sich durch Einbau in das Fluoritgitter nicht stabilisieren. Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen zeigen, daß z.B. in $(\text{U}_{0,5}, \text{Pr}_{0,5})\text{O}_2$ ($=\text{PrUO}_4$) und $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ ($\text{Pr}_6\text{UO}_{12}$) der Pr-Anteil als Pr(III) vorliegt.

- 5.5 Aus elektrochemischen Untersuchungen ist abzuleiten, daß LaUO_4 und PrUO_4 in untersuchten Temperaturbereichen eine Phasenumwandlung erleiden, CeUO_4 und NdUO_4 dagegen nicht. Das abweichende Verhalten von CeUO_4 läßt sich unter Annahme von $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_4$ im Gegensatz zu $\text{SE}^{\text{III}}\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_4$ erklären.
- 5.6 Für die Oxidphasen SEUO_4 (SE = La-Nd), $\text{UO}_3 \cdot 6\text{PrO}_{1,5}$ und einige weitere nichtstöchiometrische Zwischenglieder im Bereich der Fluoritphase wurden die molaren freien Standardlösungsenthalpien $\Delta_{\text{L}}\text{H}^\circ$ und die molaren Standardlösungsentropien $\Delta_{\text{L}}\text{S}^\circ$ bestimmt. Für die Mehrzahl der elektrochemisch untersuchten Proben wurden aus EMK-Werten auch noch die Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrücke berechnet.
- 5.7 Aus den erhaltenen Daten läßt sich ableiten, daß das Lösungsverhalten in einem Mischkristall von demjenigen Partner bestimmt wird, der den größeren Sauerstoffpartialdruck aufweist.
- 5.8 Die durch die weiter entwickelte galvanische Festkörperkette erhaltenen Daten werden benutzt, um ein Gitterfehlordnungsmodell näher zu beschreiben.

6. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

α	Zusammensetzung der Probe MeO_x bei definierter Temperatur (MeO_α)
a_o	Gitterkonstante
e'	Überschußelektron
$ e '$	Defektelektron
E	Elektromotorische Kraft (EMK)
E°	Standard-EMK
F	Faraday-Konstante
$\Delta G, \Delta_R G$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_L G$	molare freie Lösungsenthalpie
$\Delta_L G^\circ$	molare freie Standardlösungsenthalpie
$\Delta H, \Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_L H$	molare Lösungsenthalpie
$\Delta_L H^\circ$	molare Standardlösungsenthalpie
I	Strom
i	Laufzahl der Komponenten
j	Laufzahl der Phasen
m	Masse
M	molare Masse
O''	Sauerstoffion auf Zwischengitterplatz
p	Druck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{O_2}'	Sauerstoffbezugpartialdruck
Q^2	Strommenge
R	universelle Gaskonstante
s	Entropie
S	molare Entropie
ΔS	molare Reaktionsentropie
$\Delta_L S$	molare Lösungsentropie
$\Delta_L S^\circ$	molare Standardlösungsentropie
t	Zeit
t_{ion}	Ionenüberführungszahl
T	absolute Temperatur
x	chemische Zusammensetzung bezüglich des Gehaltes an Sauerstoff
y	chemische Zusammensetzung bezüglich des Metallgehaltes
x_1, x_2, \dots	chemische Phasengrenzzusammensetzung
z	Ladungszahl

Δx	Zuwachs der chemischen Zusammensetzung x
μ	elektrochemisches Potential
μ	chemisches Potential
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
σ_{el}	elektronische Teilleitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Teilleitfähigkeit
ϕ	(Galvani-)Potential

7. VERZEICHNIS DER LIEFERFIRMEN

7.1. Festsubstanzen:

Au, Pt, Rh	Fa. Heraeus,
U ₃ O ₈ (99,9 %)	Fa. Merck,
Pr ₂ O ₃ (99,9 %)	Fa. Rasmus & Co., Hamburg,
ZrO ₂ (+CaO) Tiegel	Fa. Coppers, Düsseldorf
YO _{1,5} (+CaO) Rohre	
AR-, Pyrex-, Quarzglaspulver	Fa. Schott & Gen., Mainz,

7.2. Gase:

H₂, Ar, O₂, N₂ (99,998 %) Fa. Messer, Griesheim/Köln,

7.3. Geräte:

Präzisions-Transistorvoltmeter, Eingangswiderstand $5 \cdot 10^{12}$ Ohm	Fa. Knick,
Temperatursteuergerät	Fa. Electronic, Rastatt
Rohröfen mit Kühlung	Z.-Werkstatt, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Röntengerät Kristalloflex IV	Fa. Siemens, Karlsruhe
Metallzubehörteile	Werkstatt IRCH/Zentrallager KFZ
Elektronisches Zubehör	Elektroniklager KFZ

8. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) C. Keller Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie,
8. Auflage, System-Nr. 55 "Uran" Erg.bd
T.C3 Verbindungen. Sept. 1975
- (2) K.H. Lieser Einführung in die Kernchemie,
Verlag Chemie, 1969
- (3) H. Schmalzried/A.Navrotsky Festkörperthermodynamik
Chemie des festen Zustandes,
Verlag Chemie Nov. 1974, S. 114ff.
- (4) W.G. Jocher Universität Karlsruhe, Diplomarbeit,
Thermodynamische Untersuchungen am System
Uran/Praseodym/Sauerstoff (1976)
- (5) W. Wepper Bild der Wissenschaft 10, 64 (1975)
- (6) H. Schmalzried Z. Elektrochem. 66, 572 (1962)
- (7) H.H. Möbius Z. Chem. 2, 100 (1962)
- (8) H. Rickert Nachrichten aus Chemie, Technik und Lab.
3, Vol. 25, März 1977
Feste Ionenleitergrundlagen und Anwendungen
- (9) S. Aronson Int.Conf. on Comp. of Interest,
Aime 10, 247 (1964)
- (10) R. Steiner Chemie Ing. Technik 44, 152 (1973)
- (11) H. Rickert, R. Steiner Z. physik. Chem. 49, 127 (1966)
- (12) H. Rickert in Schwab "Activity of Solids",
Amsterdam (1965)
- (13) C. Keller, U. Lott, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3427 (1969)
H. Rickert
- (14) R.A. Giddings, R.S. Gordon J. Amer. Ceram. Soc. März 1973, Vol. 56,
No. 3

- (15) N.N. Greenwood Ionenkristalle, Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen, Verlag Chemie 1973
- (16) E. Stadlbauer Diss. Univ. Karlsruhe (IRCH) Juli 1972
KfK-Ber. 1649 (1972)
- (17) E.A. Aitken, S.F. Bartram, Inorg. Chem. 3 ((1964) 949/54)
E.F. Juenke
- (18) F. Hund, U. Peetz Z. Elektrochem. (56 (1952) 223/8),
Chim. Acta ((1972) 241, 50)
- (19) U. Lott, C. Keller KfK-Ext. 10/68-1
- (20) J. Kordis, L. Eyring J. Phys. Chem. 72, 2044 (1968)
- (21) K. Kiukkola Acta Chem. Scand. 16, 327 (1962)
- (22) J.F. Hoefling, A.H. Daane Trans. Aime 215 (1959), S. 336-338
- (23) E. Stadlbauer Diss. Univ. Karlsruhe, Juli 1972
KfK-Bericht Nr. 1649
- (24) D.A. Burnham, L. Eyring J. Phys. Chem. 72, 4415 (1968)
- (25) Handbook of Chem. a. Phys. 56th ed. 1976
- (26) A.T. Lowe Diss. Arizona State Univ. Jan. 1974
- (27) J.S. Anderson Solid State Chemistry, US. Nat. Bureau Standards Special Publication No. 364 (Washington), 1972 p. 265
- (28) Rundle et al. J. amer. chem. Soc. 70 (1948) p. 99-105
- (29) J.C.S. Dalton Acta Cryst. 1972, 4/576-588
- (30) Hoekstra et al. J. Phys. Chem. 59, 136 (1955)
- (31) F. Weigel, H. Haug Diss. H. Haug, Univ. München (1963)
- (32) R.J. Ackermann, A.T. Chang J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, Vol. 39, pp. 75-85
- (33) A. Boroujerdi Diss. Univ. Karlsruhe, KfK-Bericht 1330 (1970)

- (34) L.E.J. Roberts, A.J. Walter J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 213 (1961)
- (35) A.D. Wadsley, in L. Mandelcorn: "Non stoichiometric Compounds",
Ac. Press New York
- (36) W. Breitung Ber. KFK Nr. 2363, Oktober 1976
- (37) R.E. Blackburn J. Phys. Chem. Sept. 3, 1958, 62
- (38) H. Schmalzried Festkörperreaktionen
Verlag Chemie 1971, S. 5ff.
- (39) L. Eyring, L. Tai Rev. Phys. Chem. 1973, 24, 189
- (40) H.G. Diehl Diss. Univ. Karlsruhe (1970),
Bericht KFK-1235 (1970)
- (41) C. Keller, A. Boroujerdi J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1187 (1972),
Bericht KFK-1330 (1971)
- (42) C. Keller, H. Engerer,
L. Leitner, U. Sriotha J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 965 (1969)
- (43) B. Belboch, C. Piekarski,
P. Perio Acta Cryst. 14, 837 (1961)
- (44) C. Keller in: "Comprehensive Inorganic Chemistry"
(A.F. Trotman-Dickenson (ed)), Vol. 5,
p. 219-276, Perg. Press, London (1973)
- (45) U. Wichmann Bericht KFK-1924 (1974)
- (46) A.T. FilYaev, S.F. Palg'uev Dokl. Akad. Nauk. SSR 149, 909 (1963)
- (47) Tagung Jülich KFA 1976 "Radiochemische Methoden in der
Festkörperchemie (Diskussionsbeitrag)"
- (48) M. Straumanis, A. Ievins "Die Präzisionsbestimmung von Gitter-
konstanten nach der asymmetrischen
Methode", Springer Berlin (1940)
- (49) J.B. Nelson, D.P. Riley Proc. Phys. Soc. 57, 160 (1945)