

KfK 2849  
August 1979

**Festkörperchemische  
Untersuchungen zum System  
Uranoxid-Dysprosiumoxid und  
über Silikate der dreiwertigen  
Transurane (Pu, Am, Cm)**

I. B. de Alleluia  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 2849

Festkörperchemische Untersuchungen  
zum System Uranoxid-Dysprosiumoxid und über Silikate der  
dreiwertigen Transurane (Pu, Am, Cm)<sup>+</sup>

Irene B. de Alleluia

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Zentralbücherei

<b>Büroexemplar</b> Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. Karlsruhe	Nr. 2
--	----------

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

<sup>+</sup>) von der Fakultät für Chemie der Universität  
Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Untersuchungen über das System  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-DyO}_{1,5}$  bei  $T = 1250^\circ\text{C}$  haben gezeigt, daß das Phasendiagramm dieses Systems sehr ähnlich aufgebaut ist wie das der benachbarten Uranoxid-Lanthaniden-Systeme. Charakteristische Unterschiede liegen nur in der Breite der auftretenden Phasenbereiche. Folgende Phasen wurden nachgewiesen:

- eine Fluoritphase  $(\text{U,Dy})\text{O}_{2+x}$
- eine rhomboedrische Phase, die sich von  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  ableitet
- eine  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Phase ohne Löslichkeit für  $\text{DyO}_{1,5}$
- eine kubische C- $\text{DyO}_{1,5}$ -Phase mit geringer Löslichkeit für Uranoxid.

Im System Siliciumdioxid-Transuran(III)oxid ( $\text{An} = \text{Pu, Am, Cm}$ ) wurden folgende ternären Oxide nachgewiesen:

$\text{An}_{9,33}\text{O}_{67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6$ . Diese Verbindungen kristallisieren wie die polynären Oxide  $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  im hexagonalen Apatitgitter. Bemerkenswert ist hierbei die relativ leichte Bildung der Pu(III)- und Am(III)-Silikate.

Bedingt durch die hohe inhärente  $\alpha$ -Aktivität wird das Gitter der  $^{241}\text{Am}$ - und besonders das der  $^{244}\text{Cm}$ -Silikate rasch zerstört. Bei dieser Metamiktisierung spielt die Dichte der Kristallpackung eine wesentliche Rolle.

Solid State Investigations on the System Uranium Oxide-Dysprosium Oxide and on Silicates of Trivalent Transuranium Elements (Pu, Am, Cm)

Abstract

The phase diagram of the system  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-DyO}_{1.5}$  at  $1250^\circ\text{C}$  is very similar to that with the corresponding neighbouring lanthanide oxides. However, remarkable differences are to be seen when comparing the phase widths of the four existing phases

- the fluorite phase which covers most of the area of the diagram
- the rhombohedral phase with  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1.5}$  as the limiting stoichiometric composition
- the  $\text{U}_3\text{O}_8$ -phase without solubility for  $\text{DyO}_{1.5}$
- the cubic C- $\text{DyO}_{1.5}$  phase which takes up into solid solutions only small amounts of U-oxides.

$\text{An}_{9.33}\text{Si}_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{An}_8(\text{SiO}_6)_2$  are the two compositions which have been observed by solid state reactions in the An(III)-oxide- $\text{SiO}_2$ -system (An = Pu, Am, Cm). They crystallize in the hexagonal apatite type of structure as do the polynary oxides  $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Me}^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , respectively. The easiness of formation of the Pu(III)- and Am(III)-silicates is remarkable. The crystal lattice of the  $^{241}\text{Am}$ -silicates and especially that of the  $^{244}\text{Cm}$ -silicates is rapidly destroyed due to the high inherent  $\alpha$ -radioactivity. The packing density of the crystal lattice, however, has a remarkable influence on the metamictisation of the crystal lattice.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. PROBLEMSTELLUNG	1
2. DAS SYSTEM U-Dy-O	4
2.1. Einleitung	4
2.2. Phasenanalytische Untersuchungen	9
2.2.1. Experimentelles	9
2.2.1.1. Herstellung der Mischoxide	9
2.2.1.2. Analyse der Mischoxide	10
2.2.1.3. Röntgenographische Untersuchung	10
2.2.2. Das quasibinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$	11
2.2.2.1. Die $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -Phase (O-Phase)	12
2.2.2.2. Die $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$ -Phase (R-Phase)	15
2.2.2.3. Die C-DyO <sub>1,5</sub> -Phase (C-Phase)	15
2.2.2.4. Die Fluoritphase (F-Phase)	18
2.2.2.5. Phasendiagramm des quasibinären Systems	20
2.2.3. Das System U-Dy-O	22

2.3.	Thermodynamische Untersuchungen	29
2.3.1.	Elektrochemische Grundlagen	30
2.3.2.	Experimentelle Meßtechnik	33
2.3.2.1.	Eichung	36
2.3.3.	EMK-Messungen an Mischoxiden der Zusammensetzung $SE_{O,33}U_{O,67}O_x$ (SE=Eu,Gd,Tb,Dy,Ho)	38
2.3.3.1.	Messungen an $Gd_{O,31}U_{O,67}O_{2,17}$	39
2.3.3.2.	Messungen an $Tb_{O,33}U_{O,67}O_{2,17}$ und $Dy_{O,33}U_{O,67}O_{2,17}$	40
2.3.3.3.	Messungen an $Ho_{O,33}$ $U_{O,67}O_{2,17}$ und $Eu_{O,33}$ $U_{O,67}O_{2,17}$	43
2.3.4.	Abschließende Betrachtung	46
2.4.	Untersuchungen zur Bildung intermetallischer Legierungsphasen der Form $Dy-U-Me'_x$ (Me'=Pt, Rh, Ir)	46
2.4.1.	Untersuchungen am System Dy-U-Pt	48
2.4.2.	Untersuchungen an den Systemen Dy-U-Me' mit Me'=Pd, Rh, Ir	49
3.	DIE FESTKÖRPERREAKTION DER TRANSURANOXIDE MIT SILICIUMOXID	52
3.1.	Einleitung	52
3.2.	Experimentelle Untersuchungsmethoden	

	Seite
3.2.1. Versuchsdurchführung	54
3.2.2. Röntgenographische Untersuchung	55
3.2.3. Analytische Untersuchung	56
3.2.4. Verwendete Substanzen	56
3.3. Ergebnisse und Diskussion	56
3.3.1. Ternäre Actiniden (III)-Silikate	56
3.3.1.1. Verbindungen mit Apatitstruktur	56
3.3.1.2. Verbindungen des Typs $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	62
3.3.2. Polynäre Actiniden (III)-Silikate	63
3.3.2.1. Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	63
3.3.2.2. Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	64
3.3.2.3. Verbindungen des Typs $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{An}_6(\text{SiO}_4)_6$	74
3.3.3. Eigenstrahlungseffekte in Am(III)- und Cm(III)-Silikaten	74
4. ZUSAMMENFASSUNG	84
4.1. Untersuchungen über das System Uranoxid- Dysprosiumoxid	84
4.2. Untersuchungen über Transuran(III)-Silikate	85
5. LITERATUR	87

## 1. PROBLEMSTELLUNG

In der Reihe der Elementgruppen im Periodensystem kommt den f-Elementen insofern eine besondere Bedeutung zu, als beim Einbau von f-Elektronen "nur" die drittinnerste Elektronenschale aufgefüllt wird. Dies hat zur Folge, daß diese f-Elektronen durch die räumlich weiter außen angeordneten s-, p- und d-Elektronen abgeschirmt werden und daher das chemische Verhalten nur relativ wenig beeinflussen. Dies ist aus den chemischen Eigenschaften der Gruppe der 4f-Elemente, den Lanthaniden, auch deutlich zu erkennen.

Im Bereich der 5f-Elemente, der von Thorium ( $Z = 90$ ) bis zu Lawrencium ( $Z = 103$ ) reichenden Actinidenreihe, ist diese Monotonie der chemischen Eigenschaften nicht festzustellen, zumindest nicht in der ersten Hälfte dieser Gruppe. Dies ergibt sich augenfällig aus der Vielzahl der beobachteten Oxidationsstufen, die beim Americium ( $Z = 95$ ), dem f-Homologen des Europiums bei den Lanthaniden, von +2 (z.B. in  $\text{AmBr}_2$ ) bis zu +7 (wahrscheinlich als  $\text{AmO}_5^{3-}$  in alkalischer Lösung vorliegend) reicht (bei Europium existiert nur  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ ). Da auch bei Uran sowie bei Neptunium und Plutonium (Tabelle 1) eine ähnliche Vielfalt an Oxidationsstufen auftritt, ist das chemische Verhalten dieser 5f-Elemente nicht so sehr f-elementspezifisch als d-elementtypisch (1). Theoretisch begründet wird dieses Verhalten dadurch, daß die 5f-Elektronen dieser Elemente nur partiell abgeschirmt werden und daher am chemischen Geschehen teilhaben können. Dies trifft allerdings bei den schweren Actiniden nicht mehr zu - die 2. Hälfte der Actinidenreihe ähnelt in ihrem chemischen Verhalten der ersten Hälfte der Lanthanidenreihe (1).

Tabelle 1: Bekannte Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden  
(stabilste Oxidationsstufe ist unterstrichen) (2)

+ nur als verdünnte feste Lösung ( $\leq 0,5$  Mol-%) in Erdalkalihalogeniden

++ nur als verdünnte feste Lösung in KCl ( $\text{Sm}^+$ ,  $\text{Eu}^+$ )

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ordnungs- zahl	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Oxidations- stufen	$2^+$ <u>3</u>	$2^+$ <u>3</u> 4	$2^+$ <u>3</u> 4	$2^+$ <u>3</u> (4)	$2^+$ <u>3</u> (4)	$1^{++}$ 2 <u>3</u>	$1^{++}$ 2 <u>3</u>	$2^+$ <u>3</u>	$2^+$ <u>3</u> 4	$2^+$ <u>3</u> (4)	$2^+$ <u>3</u>	$2^+$ <u>3</u>	2 <u>3</u>	2 <u>3</u>	<u>3</u>

Actinide (+ Transactinide)

Element	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku (Rf)	Ha (Ns)
Ordnungs- zahl	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
Oxidations- stufen	(2) <u>3</u>	(2) <u>3</u> 4	(3) 4 <u>5</u>	2 3 4 <u>5</u> 6	3 4 <u>5</u> 6 7	3 4 5 6 7	<u>3</u> 4 5 6 7	(2) <u>3</u> 4 5 6 7	(2) <u>3</u> 4 5 6 7	2 <u>3</u> 4	2 <u>3</u> 4	2 <u>3</u> 4	1 <u>2</u> 3	<u>2</u> 3	3	4	(5)

Obwohl über die leichteren Actiniden allgemein - und speziell gilt dies für die Elemente Thorium und Uran wegen ihrer leichteren experimentellen Handhabung - umfangreiche Untersuchungen vorliegen, so existieren doch noch einige augenfällige Lücken, die zu schließen im Sinne einer Verbesserung der systematischen Kenntnis der 5f-Elemente notwendig erscheint. Gleichzeitig kommt den nachfolgend aufgeführten ersten beiden Teilthemen dieser Arbeit auch ein technologisches Interesse zu. Die Kenntnis über natürliches Plutonium auf unserer Erde (3. Teilthema) soll helfen, zumindest unter Wissenschaftlern die Sachdiskussion im Rahmen der Kernenergie-Kontroverse durch Bereitstellung von Fakten emotionsfreier zu gestalten.

Ziel der vorliegenden Arbeit soll sein

- die phasenanalytische Untersuchung des kerntechnisch wichtigen Systems U-Dy-O, ergänzt durch die thermodynamische Untersuchung ausgesuchter Teilbereiche,
- die festkörperchemische Untersuchung des Verhaltens von Pu- und Am-Oxiden in Gegenwart von SiO<sub>2</sub> durch Identifizierung der gebildeten Reaktionsprodukte und Bestimmung der inhärenten  $\alpha$ -Strahlenstabilität ausgesuchter Verbindungen,
- eine möglichst genaue Abschätzung über das natürliche Vorkommen von Plutonium (<sup>239</sup>Pu, <sup>244</sup>Pu) in der Erdkruste, um einen Vergleich mit dem zivilisatorisch erzeugten Plutonium zu erhalten.

## 2. DAS SYSTEM U-Dy-O

### 2.1. Einleitung

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Elemente der Actinidenreihe ist die Tatsache, daß speziell die Oxide ausgedehnte Bereiche nichtstöchiometrischer Phasen bilden. Dies gilt speziell für die im Fluoritgitter kristallisierenden Dioxide  $\text{MeO}_2$ , die von den Elementen Thorium ( $Z = 90$ ) bis Californium ( $Z = 98$ ) bekannt sind. Man kann hierbei zwei Arten von Nichtstöchiometrie unterscheiden (2)

- überstöchiometrische Verbindungen  $\text{MeO}_{2+x}$ , bei denen der Excess-Sauerstoff statistisch in die grossen Oktaederlücken der Fluoritstruktur (Punktlagen  $1/2, 0, 0$  und  $1/2, 1/2, 1/2$ ) eingebaut wird. Derartige Phasen sind für  $\text{Me} = \text{Pa}$  (3,4) und besonders für  $\text{Me} = \text{U}$  bekannt. Die obere Phasengrenze reicht hier bis  $\text{MeO}_{2,25}$ ,
- substöchiometrische Verbindungen  $\text{MeO}_{2-x}$ , bei denen ein Teil der Anionen-Sauerstoffplätze im Fluoritgitter statistisch nicht besetzt wird. Derartige Dioxide mit Sauerstoffdefizit sind von  $\text{Me} = \text{Am}$ ,  $\text{Cm}$ ,  $\text{Bk}$  und  $\text{Cf}$  bekannt (2), sie treten allerdings auch bei  $\text{Me} = \text{Th}$  und  $\text{U}$  - vermutlich auch bei  $\text{Me} = \text{Np}$  - bei Temperaturen oberhalb  $1800^\circ\text{C}$  im Vakuum auf (5).

Sub- und superstöchiometrische Oxide  $\text{MeO}_{2+x}$  ( $x \neq 0$ ) sind nebeneinander bei keinem Actinidenoxid bekannt. Man kann ein derartiges System jedoch untersuchen, wenn man weg von einem binären Oxid hin zu einem ternären Oxid  $(\text{Me}'_y, \text{Me}''_{1-y})\text{O}_{2+x}$  übergeht, bei dem ein binäres Oxid den substöchiometrischen Bereich und das andere binäre Oxid den superstöchiometrischen Bereich abdeckt.

Im Bereich der Interactinidenelemente liegen darüber bisher nur relativ unvollständige Untersuchungen zum System U-Pu-O vor (6). Allerdings wird man auch in diesem System wegen der nicht sehr großen Phasenbreite des  $\text{PuO}_{2-x}$  keine allgemeinsystematischen Daten erhalten können. Diese Werte können sicher Systemen wie U-Am-O, U-Cm-O oder U-Bk-O entnommen werden, doch wird die Durchführung entsprechender Studien durch die hohe Radioaktivität der Transplutoniumelemente und die zum Teil geringe Verfügbarkeit über Gebühr erschwert.

Diese Schwierigkeiten können behoben werden, wenn man das Gebiet der reinen 5f-Elemente verläßt und zu Kombinationen von 5f- und 4f-Elementen übergeht. Hier lassen sich - nicht zuletzt wegen des nur vom Ionenradius des 4f-Elements abhängigen Verhaltens - systematische Werte über die Breiten nichtstöchiometrischer Phasen mit Fluoritstruktur erhalten, wie sie erstmals für das System  $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$  erarbeitet wurden (7). Dabei zeigte sich klar, daß die gegenseitige Löslichkeit von  $\text{ThO}_2$  und  $\text{SEO}_{1,5}$  bei konstanter Temperatur nur von der absoluten Differenz der Ionenradien abhängig ist (Abb. 1). Allerdings ist man auch hier auf den Bereich substöchiometrischer Phasen beschränkt.

Dies ist nicht mehr der Fall bei den Systemen U-SE-O. Das schon wissenschaftliche große Interesse an diesen Systemen wird dadurch noch gesteigert, daß neben den Fluoritphasen auch noch andere ternäre Oxide unterschiedlicher Phasenbreiten - z.B. der Typ  $\text{UO}_3 \cdot 6 \text{SEO}_{1,5}$  für alle Lanthaniden - vorkommen, an denen durch systematische Untersuchungen das Verständnis über nichtstöchiometrische Oxidphasen erweitert werden kann (8). Daneben kommt einigen dieser Systeme noch ein bedeutendes kerntechnisches Interesse zu. So entstehen die leichten Lanthaniden als Spaltprodukte der  $^{235}\text{U}$ -Spaltung in Kernreaktoren, und man möchte daher wissen, wie sich diese Elemente (die durch den bei der Spaltung des  $\text{UO}_2$  freiwerdenden Sauerstoff in Oxide übergeführt werden) während des Abbrands im Kernbrennstoff verhalten (30).

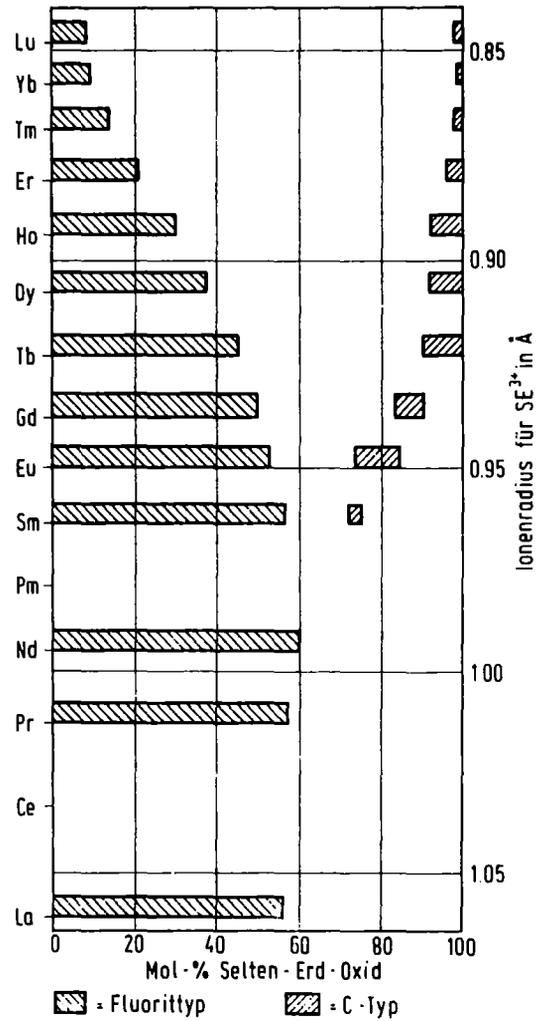


Abbildung 1: Gegenseitige Löslichkeit von Thoriumdioxid und Lanthaniden(III)-Oxiden bei 1550°C (29)  
(C-Typ = Kubische Modifikation der Lanthaniden(III)-Oxide)

Einige Lanthaniden (z.B. Eu, Gd, Dy) werden Kernbrennstoffen von vornherein als "burnable poison" zugesetzt, um während des Abbrands konstante Neutronenabsorptionen (und damit Neutronenflüsse) zu erzielen. Bisher liegen über diese Systeme mehrere Untersuchungen vor, die zusammenfassend in (8) diskutiert wurden. Im einzelnen sind zu erwähnen die Arbeiten zu den Systemen U-La-O (9-12), U-Pr-O (13), U-Nd-O (14,15), U-Eu-O (16,17), U-Ho-O (18-21), U-Tm-O (18-20,22) und U-Lu-O (18-20,23). (Hierbei ist zu bemerken, daß die in den wissenschaftlichen Publikationen enthaltenen Phasendiagramme maßgebend sind, da sie gegenüber den in den Dissertationen bzw. Reports enthaltenen Beziehungen im Einzelfalle noch geringere Korrekturen aufweisen). Als Beispiel für derartige Phasendiagramme sind in Abbildung 2 diejenigen der Grenz-Lanthaniden U-La-O (12) und U-Lu-O (19) für eine Temperatur von 1250°C angegeben. Es zeigt sich darin der allgemeine Trend, daß die Phasenbeziehungen bei den Systemen mit den leichten Lanthaniden wesentlich komplizierter - aber auch interessanter - sind als bei den schwereren Lanthaniden.

Neben phasenanalytischen Untersuchungen wurden von ausgewählten Proben dieser Systeme auch thermodynamische Daten bestimmt, die unter Verwendung einer galvanischen Hochtemperaturfestkörperkette ermittelt wurden.

Über Untersuchungen zum System U-Dy-O liegen nur sehr spärliche, punktuelle Untersuchungen vor (34-39), ein in (34) angegebenes, vorläufiges Phasendiagramm für eine nicht näher angegebene Temperatur dürfte von den wahren Verhältnissen sehr stark abweichen (z.B. wird hier  $\text{UO}_3$  als Phasenbestandteil angegeben, das bei den in dieser Arbeit angewandten Temperaturen in fester Form nicht existent ist).

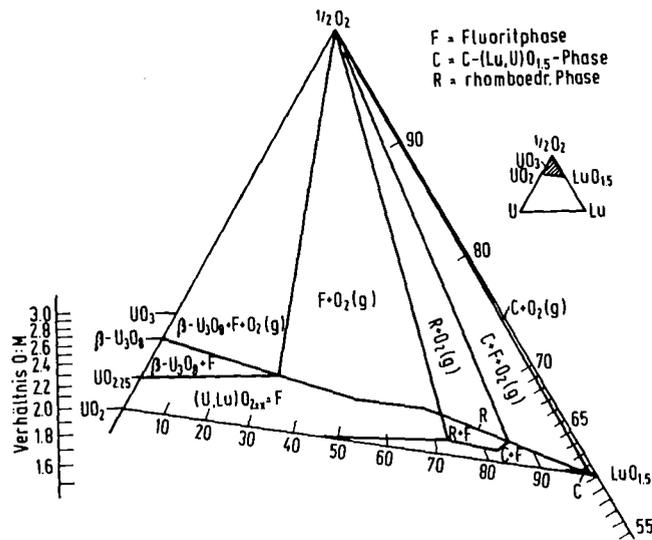
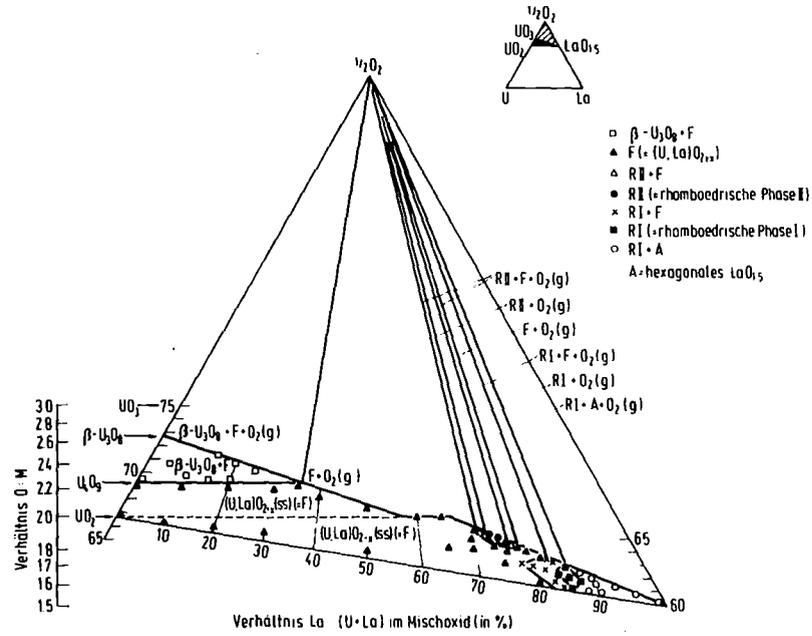


Abbildung 2: Phasendiagramme der Systeme U-La-O (a) und U-Lu-O (b), jeweils für  $T=1250^\circ\text{C}$  und den Teilbereich  $UO_2$ - $SeO_{1,5}$ - $1/2O_2$ .

## 2.2. Phasenanalytische Untersuchungen

### 2.2.1. Experimentelles

#### 2.2.1.1. Herstellung der Mischoxide

Zur Darstellung der Proben mit maximalem Sauerstoffgehalt, z.B. für die Aufstellung des quasibinären Phasendiagramms, wurden Mischhydroxidfällungen ( $\text{Dy}(\text{OH})_3 \cdot aq + (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  aus Nitratlösungen durch karbonatfreien Ammoniak erhalten) nach Trocknen bei ca.  $120^\circ\text{C}$  bis zur Gleichgewichtseinstellung auf die angegebenen Temperaturen erhitzt und danach abgeschreckt.

Die Proben mit vorgegebener Sauerstoffstöchiometrie wurden aus frisch reduziertem  $\text{UO}_{2,00}$  und bis zur Wasserfreiheit erhitztem  $\text{U}_3\text{O}_8$  bzw.  $\text{DyO}_{1,5}$  hergestellt. Die entsprechend eingewogenen Oxide wurden im Achatmörser innigst verrieben und in Pt-Tiegel eingefüllt, welche sich in entsprechenden Quarzampullen befanden. Durch mehrmaliges Evakuieren, verbunden mit einem Spülen durch Argon und Erhitzen mit einem Spiegelbrenner wurden Wasserspuren in der Ampulle entfernt. Damit beim Langzeittempern der Proben - zur Gleichgewichtseinstellung sind Reaktionszeiten bis zu sechs Wochen notwendig - kein Schrumpfen der Ampullen erfolgt, wird ein Argondruck von 0,05 bar vorgegeben. Nach dem Sintern bei  $1250^\circ\text{C}$  ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) wurden die Ampullen mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Nach allen bisherigen Erfahrungen bei analogen Systemen wird dabei das bei der Reaktionstemperatur vorliegende Gleichgewicht bei Raumtemperatur eingefroren (24).

#### 2.2.1.2. Analyse der Mischoxide

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben nach der Festkörperreaktion (9) werden jeweils 10-20 mg der Probe in 20 ml verdünnter Schwefelsäure (ca. 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°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  $\pm 1$  %.

#### 2.2.1.3. Röntgenographische Untersuchung

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse in quasibinären Oxid-systemen erwies sich die röntgenographische 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  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser nach der Methode von Straumanis (25) erhalten. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms Agfa-Texo-SH betrug durchschnittlich 1,5 Stunden.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Fehlergrenze  $\pm 0,001 - 0,003$  Å) wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (26) 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 ( $U_3O_8$ ). 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  $CaF_2$  und Au (ultrarein, Fa. Merck) verwendet. Zur Eichung benutzte Winkellagen des  $CaF_2$  und Au zwischen  $2\theta = 20 - 50^\circ$  sind:

	h k l	$\theta$	$2\theta$	Differenz der Glanzwinkel $2\theta$
$CaF_2$	1 1 1	14,148 <sub>5</sub>	28,297	18,756
	2 2 0	23,526 <sub>5</sub>	47,053	
Au	1 1 1	19,109 <sub>5</sub>	38,219	6,215
	2 0 0	22,217	44,434	

### 2.2.2. Das quasibinäre System $UO_{2+x}-DyO_{1,5}$

Unter dem quasibinären System  $UO_{2+x}-DyO_{1,5}$  versteht man die bei einem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck (hier  $p(O_2) = 1 \text{ bar}$ ) und vorgegebenem U:Dy-Metallverhältnis bei konstanter Temperatur sich einstellenden Phasenbeziehungen (8). Im Gegensatz zu einem echten binären System  $AO_x-BO_y$  mit vorgegebenem, konstantem O:(A+B)-Verhältnis ändert sich bei einem quasibinären System dieses Sauerstoff:Metall-Verhältnis mit dem A:B-Verhältnis.

Um dieses Phasendiagramm zu erhalten, wurden die in der Tabelle 2 aufgeführten Proben hergestellt und phasenanalytisch untersucht.

In diesem Phasendiagramm lassen sich die nachfolgend behandelten Einzelphasen erkennen, die durch entsprechende Zweiphasengebiete voneinander getrennt sind.

#### 2.2.2.1. Die $\beta$ - $U_3O_8$ -Phase (O-Phase)

Orthorhombisches  $\beta$ - $U_3O_8$ , dem mindestens ein Mol-%  $DyO_{1,5}$  zugesetzt wurde, zeigt nach Glühen im Sauerstoffstrom im Röntgendiagramm bereits die Reflexe der kubischen Fluoritphase. In Verbindung mit der Beobachtung, daß das Zellvolumen von  $\beta$ - $U_3O_8$  durch den  $DyO_{1,5}$ -Zusatz nicht verändert wird (Tabelle 3, Abbildung 3), ist zu folgern, daß  $\beta$ - $U_3O_8$  kein  $DyO_{1,5}$  in fester Lösung aufnimmt. Dieser Befund ist in qualitativer Übereinstimmung mit Angaben in (35).

Auch bei den anderen bisher untersuchten  $UO_{2+x}$ - $SEO_{1,5}$ -Systemen wurde keine Löslichkeit von  $SEO_{1,5}$  in  $\beta$ - $U_3O_8$  ( $\geq 0,5$  Mol-%) beobachtet +).

+ Die in dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitsangaben beziehen sich auf die Löslichkeit von  $UO_{2+x}$  bzw.  $DyO_{1,5}$  in  $DyO_{1,5}$  bzw.  $UO_{2+x}$  und werden im Mol-% angegeben (max. Löslichkeit von z.B. 1 Mol-%  $UO_{2+x}$  in  $C$ - $DyO_{1,5}$  bedeutet eine Zusammensetzung der Grenzphase von 1 Mol-%  $UO_{2+x}$  + 99 Mol-%  $DyO_{1,5}$ ). Die Angabe  $\beta$ - $U_3O_8$  bezieht sich nur auf den Strukturtyp, in dem die Löslichkeit erfolgt.

Tabelle 2: Gitterkonstanten und auftretende Phasen im System

$\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  bei  $1100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1550^{\circ}\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) =$

1 bar; Reaktionszeiten 2 h bis 7 d

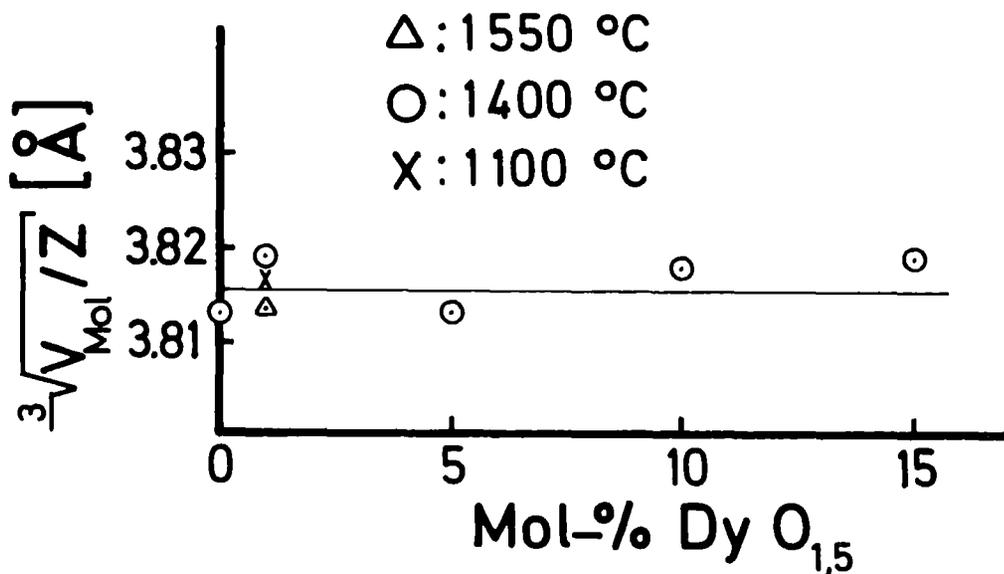
DyO <sub>1,5</sub> Mol-%	Temp. (°C)	Gitter- konst. a bzw. a/2 (Å)	auftre- tende Phasen ) ++)	DyO <sub>1,5</sub> Mol-%	Temp. (°C)	Gitter- konst. a bzw. a/2 (Å)	auftre- tende Phasen ) ++)
5	1550	5,409	<u>F</u> +O	60	1400	5,346	F
5	1400	5,375	<u>F</u> +O	60	1100	5,344	F
10	1550	5,407	<u>F</u> +O	65	1400	5,340	F
12,5	1550	5,406	<u>F</u> +O	65	1250	5,340	F
15	1550	5,403	F	70	1400	5,348	F
15	1400	5,382	<u>F</u> +O	75	1550	5,356	<u>F</u> +R
20	1550	5,401	F	75	1400	5,359	F
20	1400	5,379	<u>F</u> +O	75	1250	5,358	F
25	1400	5,380	<u>F</u> +O	77,5	1400	5,360	<u>F</u> +R
25	1250	5,366	<u>F</u> +O	77,5	1250	5,360	<u>F</u> +R
27,5	1550	5,388	F	77,5	1100	5,366	<u>F</u> +R
30	1400	5,379	<u>F</u> +O	80	1550	5,354	<u>F</u> +R
30	1100	5,361	<u>F</u> +O	80	1100	5,365	<u>F</u> +R
35	1400	5,378	F	86	1400	5,338	<u>C</u> +R
35	1250	5,367	<u>F</u> +O	88	1400	5,340	<u>C</u> +R
40	1400	5,371	F	90	1400	5,336	<u>C</u> +R
40	1250	5,367	<u>F</u> +O	90	1100	5,338	<u>C</u> +R
45	1400	5,366	F	92,5	1400	5,338	<u>C</u> +R
45	1100	5,361	<u>F</u> +O	92,5	1250	5,334	<u>C</u> +R
50	1400	5,358	F				
50	1100	5,360	F				
55	1400	5,353	F				

+) Unterstrichen ist diejenige Phase, die nach Analyse der Röntgendiagramme den Hauptbestandteil eines Mehrphasengebiets ausmachen.

++) O = orthorhomb.  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  
 F = Fluoritphase,  
 C = kubisches  $\text{C-DyO}_{1,5}$ ,  
 R = rhomboedr.  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$

**Tabelle 3:** Im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  bei  $\leq 15$  Mol-%  $\text{DyO}_{1,5}$  auftretende Phasen (O = orthorhombisches  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , F = Fluoritphase) mit Gitterkonstanten von  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  ( $1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1$  bar)

DyO <sub>1,5</sub> Mol-%	Temp. (°C)	Gitterkonstanten (Å)			Zellvolumen		auftretende Phasen
		a	b	c	V <sub>Mol</sub> (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ (Å)	
0	1400	6,741	3,969	4,145	110,85	3,813	O
1	1550	6,742	3,969	4,148	111,00	3,814	O+F
1	1400	6,742	3,978	4,154	111,41	3,819	O+F
1	1100	6,754	3,970	4,148	111,22	3,817	O+F
5	1400	6,734	3,969	4,146	110,89	3,813	O+F
10	1400	7,663	3,974	4,143	111,35	3,818	O+F
15	1400	6,753	3,971	4,153	111,37	3,819	O+F



**Abbildung 3:**  $\sqrt[3]{V/Z}$  von  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  in Gegenwart verschiedener Mengen  $\text{DyO}_{1,5}$

#### 2.2.2.2. Die $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$ -Phase (R-Phase)

Untersuchungen über eine mögliche Phasenbreite des  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  (hinsichtlich einer Löslichkeit von  $\text{DyO}_{1,5}$  und/oder  $\text{UO}_{2+x}$  in der rhomboedrischen Verbindung) zeigen, daß eine rein rhomboedrische Phase nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  auftritt (Tabelle 4). Bei geringerem  $\text{DyO}_{1,5}$ -Gehalt beobachtet man stets das gleichzeitige Auftreten der Fluoritphase, bei höherem  $\text{DyO}_{1,5}$ -Gehalt das Auftreten von C- $\text{DyO}_{1,5}$ . Gleichzeitig ändern sich in diesem Zweiphasengebiet die Gitterkonstanten von  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  nicht, was gegen eine Phasenbreite spricht (Abbildung 4).

Die Gitterkonstanten des hexagonal-rhomboedrischen  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  wurden gefunden zu  $a = 6,560 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,95 \pm 0,010 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem nach (33) durch Interpolation zu erwartenden Wert.

#### 2.2.2.3. Die C- $\text{DyO}_{1,5}$ -Phase (C-Phase)

C- $\text{DyO}_{1,5}$  zeigt keine etwa 0,2 Mol-%  $\text{UO}_{2+x}$  ( $x \leq 2,67$ ) übersteigende Löslichkeit. Dies ergibt sich aus der Konstanz der kubischen Gitterkonstanten von C- $\text{DyO}_{1,5}$  bei Zusatz von  $\text{UO}_{2+x}$  (Abb. 5) sowie aus dem Auftreten der rhomboedrischen  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$ -Phase schon nach Zusatz von ein Mol-%  $\text{UO}_{2+x}$  (Tabelle 5).

Tabelle 4: Auftretende Phasen im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  zwischen 80 und 99 Mol-%  $\text{DyO}_{1,5}$  ( $1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ ) mit Gitterparametern der rhomboedrischen Phase R (F = Fluoritphase, C = C- $\text{DyO}_{1,5}$ )

DyO <sub>1,5</sub> Mol-%	Temp. (°C)	Gitterkonstanten		Zellvolumen		auftretende Phasen
		a (Å)	α (°)	V <sub>Mol</sub> (Å <sup>3</sup> )	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ (Å)	
80	1550	6,562	99,076	275,570	6,508	<u>R</u> +F
80	1400	6,560	99,050	275,274	6,505	<u>R</u> +F
82	1400	6,557	98,991	275,070	6,504	<u>R</u> +F
84	1400	6,557	98,987	275,076	6,504	<u>R</u> +F
84	1250	6,561	98,984	275,584	6,508	<u>R</u> +F
84	1100	6,560	98,969	275,439	6,506	<u>R</u> +F
85,7	1400	6,560	98,936	275,531	6,507	R
85,7	1250	6,560	98,970	275,396	6,506	R
86	1400	6,558	98,914	275,270	6,505	<u>R</u> +C
88	1400	6,557	99,020	274,942	6,502	<u>R</u> +C
88	1250	6,558	98,954	275,168	6,504	<u>R</u> +C
88	1100	6,559	98,993	275,319	6,506	<u>R</u> +C
90	1400	6,559	98,931	275,413	6,506	<u>R</u> +C
92,5	1550	6,560	98,930	275,456	6,506	<u>R</u> +C
92,5	1400	6,556	98,920	275,052	6,503	<u>R</u> +C
92,5	1250	6,559	98,948	275,387	6,506	<u>R</u> +C
95	1550	6,559	99,086	275,135	6,504	<u>R</u> +C
95	1400	6,559	98,976	275,303	6,505	<u>R</u> +C
95	1250	6,560	98,999	275,351	6,506	<u>R</u> +C
97,5	1550	6,557	99,014	274,993	6,503	<u>R</u> +C
97,5	1400	6,562	99,070	275,537	6,508	<u>R</u> +C
97,5	1100	6,555	99,053	274,724	6,501	<u>R</u> +C

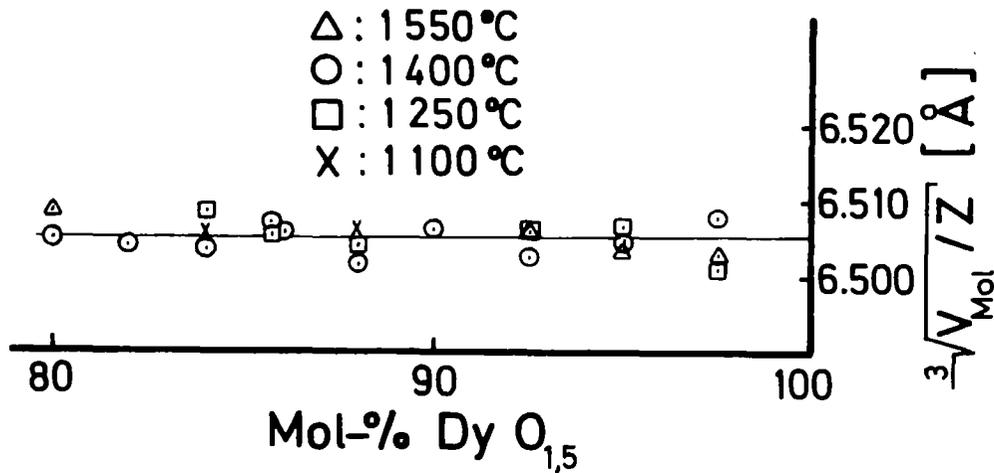


Abbildung 4:  $\sqrt[3]{V/Z}$  von  $UO_3 \cdot 6DyO_{1,5}$  (R-Phase) in Gegenwart verschiedener Mengen  $UO_{2+x}$  bzw.  $C-DyO_{1,5}$

Tabelle 5: Im System  $UO_{2+x}-DyO_{1,5}$  bei  $\geq 95$  Mol-%  $DyO_{1,5}$  auftretende Phasen (C =  $C-DyO_{1,5}$ ; R = rhomboedrische Phase) mit Gitterkonstanten (a/2) des kubischen  $C-DyO_{1,5}$  ( $1100^\circ C \leq T \leq 1550^\circ C$ ,  $p(O_2) = 1$  bar)

DyO <sub>1,5</sub> (Mol-%)	Temp. (°C)	Gitterkonstante a/2 (Å)	auftretende Phasen
95	1550	5,340	C+R
95	1400	5,336	C+R
95	1250	5,336	C+R
95	1100	5,337	C+R
97,5	1550	5,336	C+R
97,5	1400	5,340	C+R
97,5	1250	5,335	C+R
97,5	1100	5,336	C+R
99	1550	5,337	C+R
99	1400	5,338	C+R
99	1250	5,336	C+R
99	1100	5,333	C+R
100	1400	5,336	C

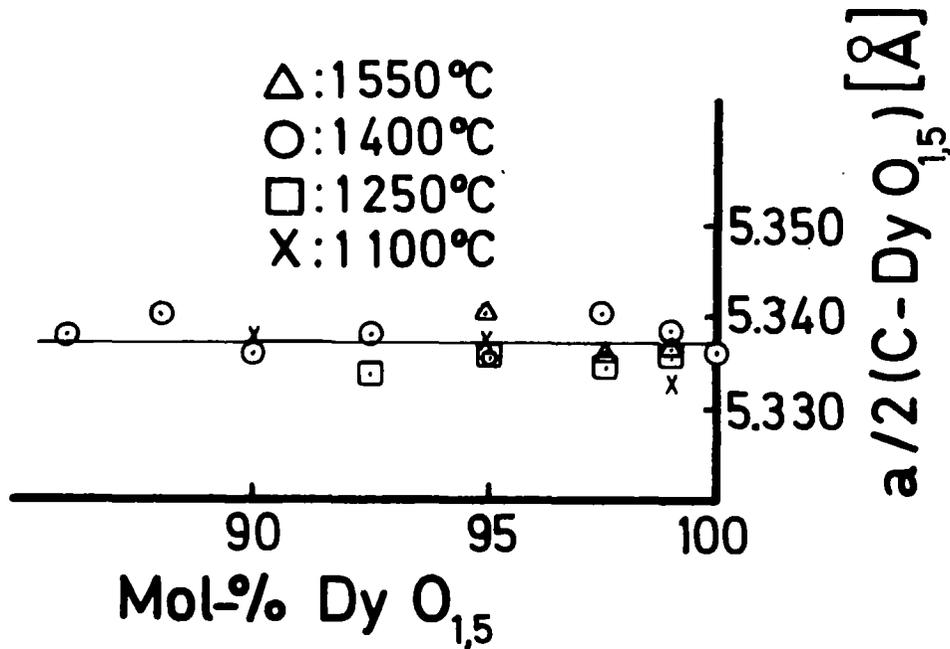


Abbildung 5: Gitterkonstanten ( $a/2$ ) des kubischen  $C-DyO_{1,5}$  in Gegenwart von  $UO_{2+x}$

#### 2.2.2.4. Die Fluoritphase (F-Phase)

Genauere Werte über die Breite der Fluoritphase als durch die rein qualitative Auswertung der Röntgendiagramme erhält man durch eine quantitative Auswertung, in dem man die Gitterkonstante der Fluoritphase gegen die Zusammensetzung aufträgt. Die temperaturabhängige Phasengrenze ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden, die das Zweiphasengebiet anzeigt (d.h. konstanter Wert der Gitterkonstante), mit der Geraden, die durch eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung den Einphasenbereich anzeigt (Abb. 6).

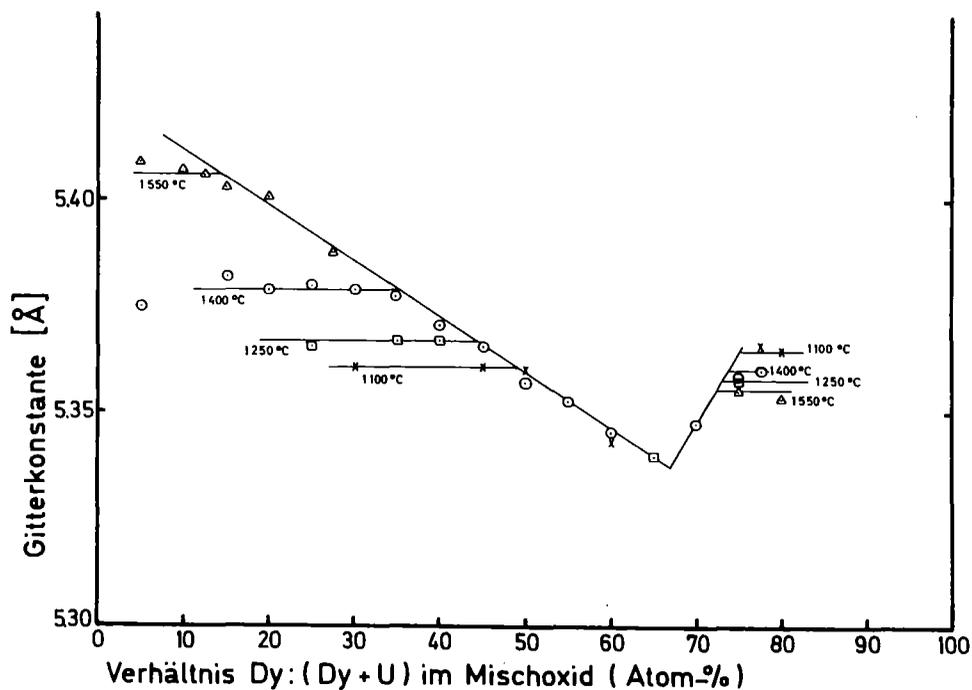


Abbildung 6: Verlauf der Gitterkonstanten der Fluoritphase im System  $UO_{2+x}-DyO_{1,5}$  als Funktion der Zusammensetzung für  $1100^{\circ}C \leq T \leq 1550^{\circ}C$

Aus Abbildung 6, in der die in Tabelle 2 aufgeführten Werte graphisch dargestellt sind, ergeben sich folgende Phasenbreiten:

Temperatur	Phasenbereich (in Mol-% $DyO_{1,5}$ )
$1100^{\circ}C$	48 - 75
$1250^{\circ}C$	44 - 73
$1400^{\circ}C$	35 - 73
$1500^{\circ}C$	14 - 72

Man erkennt, daß die Breite der Fluoritphase mit steigender Temperatur stark zunimmt, ein Verhalten, das auch bei den anderen quasibinären Systemen  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  zu beobachten ist, wenngleich in quantitativ deutlich unterschiedlicher Weise.

### 2.2.2.5. Phasendiagramm des quasibinären Systems

Aus den in den Abschnitten 2.2.2.1. bis 2.2.2.4. aufgeführten Bestimmungen der Phasenbreiten der Einzelphasen im System  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  bei  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$  läßt sich für dieses System das quasibinäre Phasendiagramm für  $1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$  aufstellen (Abb. 7). Die Einphasengebiete  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , Fluoritphase,  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  und  $\text{C-DyO}_{1,5}$  wurden durch die entsprechenden Zweiphasengebiete getrennt.

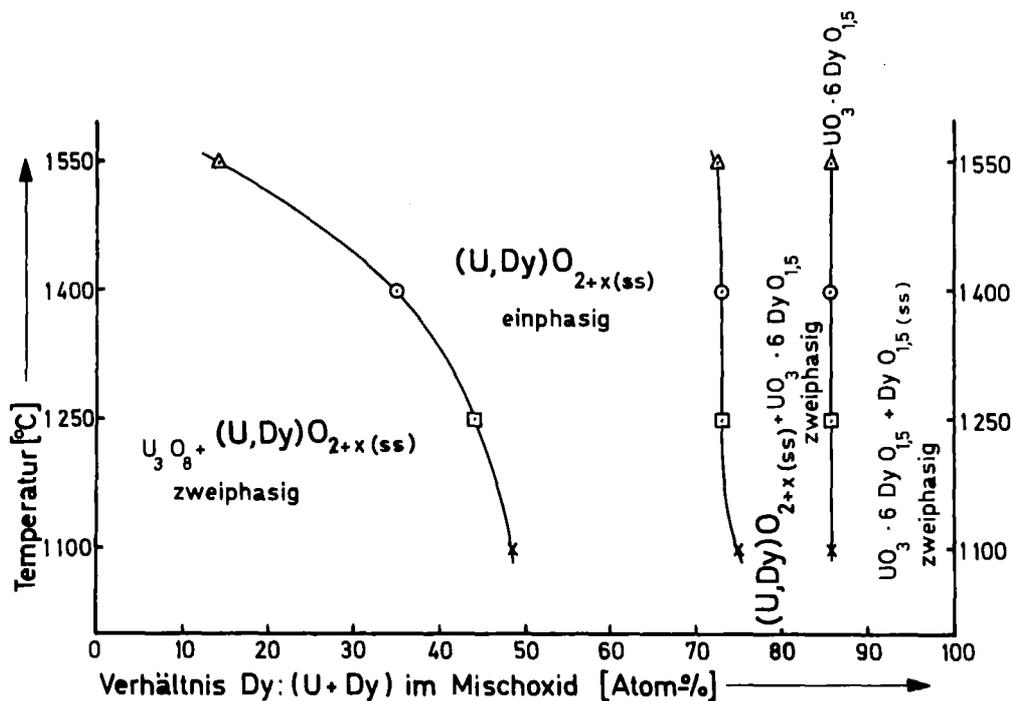


Abbildung 7: Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ )

In Abschnitt 2.2.2.1. wurde gezeigt, daß keine nachweisbaren Mengen  $\text{DyO}_{1,5}$  von  $\beta\text{-UO}_{2,67}$  ( $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ ) aufgenommen werden. Deshalb haben wir ein Zweiphasengebiet vorliegen, das sich aus orthorhombischem  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$  und gesättigter Fluoritphase  $(\text{U,Dy})\text{O}_{2+x}$  zusammensetzt. Die Breite dieses Gebietes nimmt mit steigender Temperatur zu. An dieses zweiphasige Gebiet angeschlossen findet man eine reine Fluoritphase  $(\text{U,Dy})\text{O}_{2+x}$  vor. Diese Phasengrenze deutet mit ihrem Verlauf auf die Ausbildung eines ungeordneten Substitutionsmischkristalles hin. Bei 85,5 Mol-%  $\text{DyO}_{1,5}$  findet sich eine rhomboedrisch indizierbare Phase. Dieser Phase entspricht die Zusammensetzung  $\text{UO}_3\text{-6DyO}_{1,5}$ . Diese 1:6 Verbindung besitzt keine Phasenbreite innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches. An die Phasengrenze zur dysprosiumreichen Seite der rhomboedrischen Phase hin, schließt sich der Mischphasenbereich (F + C) an, der eine temperaturabhängige Phasengrenze bei der dysprosiumreichen Seite besitzt.

Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb  $1550^\circ\text{C}$  ließen sich wegen der leichten Flüchtigkeit von  $\text{UO}_3$  als  $\text{UO}_3(\text{gas})$  nicht durchführen, da eine Gleichgewichtseinstellung nicht zu erzielen ist. Entsprechende Untersuchungen bei  $T < 1100^\circ\text{C}$  sind zwar möglich, doch stellen sich hier die festkörperchemischen Gleichgewichte so langsam ein, daß - wie Vorversuche ergaben - experimentell nicht vertretbare Reaktionszeiten bis zu hundert Tagen erforderlich sind. Qualitative Vorversuche ergaben auch, daß für  $800^\circ\text{C} \leq T < 1100^\circ\text{C}$  keine anderen Phasen zu beobachten sind als im detailliert untersuchten Temperaturbereich.

Untersuchungen über die Oxidationsstufe des Urans zeigen, daß in der Fluoritphase bis etwa 50 Mol-%  $\text{DyO}_{1,5}$  das Uran als U(V) vorliegt, der U:Dy = 1:1-Fluoritphase kommt damit die Zusammensetzung  $(\text{U}_{0,5}\text{Dy}_{0,5})\text{O}_{2,00}$  (oder  $\text{DyUO}_4$ ) zu. Mit steigendem  $\text{DyO}_{1,5}$  nimmt dann die mittlere Oxidationsstufe

bis zur Phasengrenze auf der  $\text{DyO}_{1,5}$ -reichen Seite bis auf U(VI) zu - im Bereich 50 bis 65 Mol-%  $\text{DyO}_{1,5}$  besitzt die Fluoritphase im quasibinären Bereich für die untersuchten Temperaturen die O:(U+Dy)-Stöchiometrie von 2,00. In diesen O:Me = 2,00-Fluoritphasen existiert die echte Fluoritstruktur mit statistischer Verteilung der (U+SE)-Metallatome auf die Kationenplätze, wie Neutronenbeugungsuntersuchungen bewiesen haben (31). Entsprechend konnte mittels magnetochemischer Untersuchungen sichergestellt werden, daß in der  $(\text{U}_{0,5}, \text{SE}_{0,5})\text{O}_{2,00}$ -Fluoritphase das Uran als U(V) und nicht als je zur Hälfte U(IV) + U(VI) vorliegt (32).

### 2.2.3. Das System U-Dy-O

Für das System U-Dy-O existiert noch kein Phasendiagramm. Entsprechend der Gesamtübersicht über dieses System (Abb. 8) liegen nur für die binären Randsysteme dieses ternären Systems einige Informationen vor. Ziel dieser Studie sollte die Aufklärung der Phasenverhältnisse im sauerstoffreichen Teilgebiet  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{DyO}_{1,2}$  sein, was dann die Extrapolation auf das Teilgebiet  $\text{UO}_2$ - $\text{DyO}_{1,5}$ - $\text{O}_2$  ermöglicht.

Während man für die Aufstellung des Phasendiagramms für das quasibinäre System  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{DyO}_{1,5}$  nur die Phasenverhältnisse auf der extrem sauerstoffreichen Seite des Systems  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{DyO}_{1,5}$  (die aber mit in das Gesamtsystem übernommen werden) erhält, benötigt man hier auch die Phasengleichgewichte auf der sauerstoffärmeren Seite des Systems. Die Herstellung derartiger Proben mit vorgegebenem O:(U+Dy)-Verhältnis ist nur im abgeschlossenen System (Vakuum-Am-

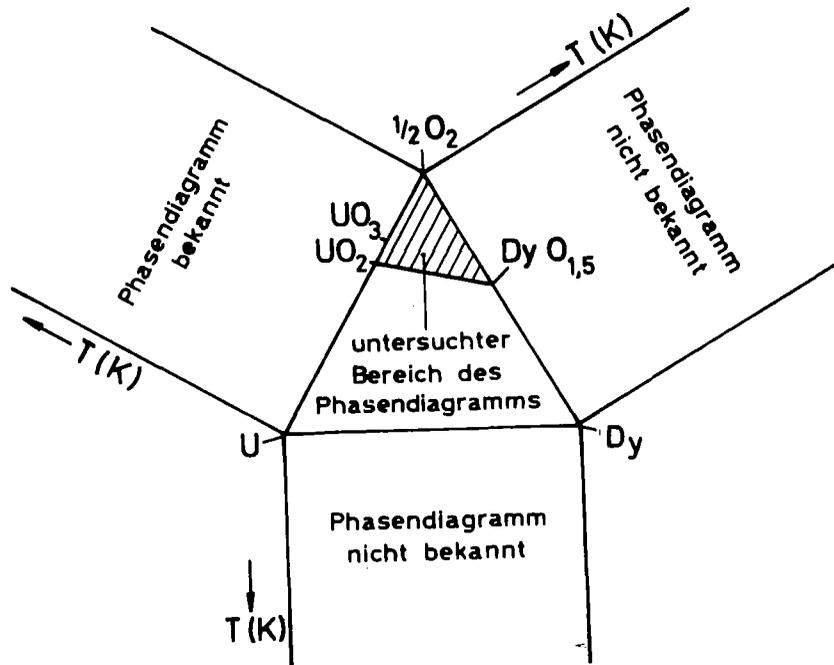


Abbildung 8: Phasenverhältnisse des Systems U-Dy-O  
(qualitative Übersicht)

pullen) möglich, wenn während der Festkörperreaktion - mit Zeiten für die Gleichgewichtseinstellung bis zu drei Monaten - sich dieses Verhältnis nicht ändern soll.

Um besonderen experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Vielzahl der notwendigen Proben auszuweichen, wird die Präparation in Quarzampullen vorgezogen. Dies bedingt aber eine obere Reaktionstemperatur von  $1250^{\circ}\text{C}$  ( $1523\text{ K}$ ), da bei höheren Temperaturen die Langzeitdichtigkeit der Quarzampullen nicht mehr geeignet ist (auch bei  $1250^{\circ}\text{C}$  sind Ausfälle von bis zu über 50 % nicht unüblich,

z. B. durch Entglasung). Niedrige Temperaturen sind wegen der starken Zunahme der notwendigen Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung wenig sinnvoll.

Die so hergestellten Proben wurden analytisch (O:U-Verhältnis) und röntgenographisch (Feststellung der vorliegenden Phasen) untersucht, wobei die Präparate mit hohem  $\text{UO}_2$ -Anteil wegen schneller Oxidation bei Raumtemperatur in einer Schutzgasbox aufgearbeitet werden mußten.

Die zur Aufstellung des Phasendiagramms herangezogenen Proben sind zusammen mit den erhaltenen analytischen und röntgenographischen Daten in Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus den Daten der Tabelle 6 wurde das in Abb. 9 aufgeführte Phasendiagramm des Systems  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{DyO}_{1,5}$  für  $1250^\circ\text{C}$  konstruiert, dessen Einbettung in das Phasendiagramm des ternären Systems U-Dy-O für  $1250^\circ\text{C}$  sich aus Abb. 10 ergibt.

Man erkennt aus dem Phasendiagramm des Systems  $\text{UO}_2$ - $\text{UO}_3$ - $\text{DyO}_{1,5}$ , daß nur diejenigen Phasen auftreten, die bereits bei der Untersuchung des quasibinären Systems  $\text{UO}_{2+x}$ - $\text{DyO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ ) für  $1250^\circ\text{C}$  beobachtet wurden.

Die Genauigkeit der angegebenen Phasengrenzen dürfte bei  $\pm 2 \text{ Mol-\%}$  Metalloxid liegen. Größere Schwierigkeiten bei der Festlegung der Phasengrenzen traten besonders im  $\text{DyO}_{1,5}$ -reichen Teil des untersuchten Systems auf, da  $\text{UO}_{2,00}$  sich in den festen Lösungen mit  $\text{DyO}_{1,5}$  (Schnitt  $\text{UO}_2$ - $\text{DyO}_{1,5}$ ) auch bei Raumtemperatur rasch oxidiert - z. T. sind die erhaltenen Proben sogar pyrophor. Trotz Arbeitens unter Schutzgas ließ sich daher eine geringfügige Oxidation dieser Proben nicht verhindern. In dieser Beziehung gleicht das hier untersuchte System den analogen Systemen mit den anderen Lanthaniden.

Tabelle 6: Zusammensetzung, auftretende Phasen und Gitterparameter für Proben des Systems  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-DyO}_{1,5}$  (bei  $T = 1250^\circ\text{C}$  hergestellt und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt; die Gitterparameter gelten jeweils für die unterstrichene Phase).

Verhältnis O:U	Mol-% $\text{DyO}_{1,5}$	auftretende Phasen	Gitterkonstanten (a [ $\text{\AA}$ ] ; $\alpha$ [ $^\circ$ ] )
2,00	20	F	5,468
2,03	40	F	
2,04	58	F	
	90	C	
	93	C	
2,10	10	C	
2,20	10	F	
	25	F	5,413
	30	F	5,402
	35	F	5,376
	65	F + <u>R</u>	6,571 ; 99,27
	70	F + <u>R</u>	6,568 ; 99,22
	75	F + <u>R</u>	6,565 ; 99,12
	80	<u>C</u> + R	10,666
	85	<u>C</u> + R	10,665
2,30	20	F	
2,36	65	F	
2,40	5	F + O	
	35	F	5,382
	40	F	5,377
	45	F	5,369
	50	F	5,363
	65	<u>F</u> + R	5,356
	70	<u>F</u> + R	5,358

Tabelle 6: Fortsetzung

Verhältnis	Mol-% DyO <sub>1,5</sub>	auf tretende Phasen	Gitterkonstanten (a [Å] ; α [°] )
	75	<u>F</u> + R	
	80	C + <u>R</u>	6,553 ; 99,19
	85	C + R	10,660
2,50	10	F + O	
	35	F + O	
	40	F + O	
	45	F	
	50	F	
	55	F	
	70	F + R	
2,60	15	F + O	
	55	F	5,43 F
	60	F	5,344
	75	F + R	
	80	R	
2,70	85	R + C	
2,80	60	F	
	90	R + C	

Aus phasenanalytischen Gründen ist zwischen den beiden Zweiphasengebieten (R + C) und (R + F) ein Einphasengebiet (R) oder ein Dreiphasengebiet (R + C + F) zu erwarten. Aus Analogiegründen zum benachbarten System UO<sub>2</sub>-UO<sub>3</sub>-HoO<sub>1,5</sub> (19) ist ein Dreiphasenbereich wahrscheinlicher, da die rhomboedrische Phase sich nicht bis in den so stark sauerstoffunterschüssigen Bereich ausdehnen dürfte. Trotz zahlreicher Versuche gelang es aus den zuvor genannten Gründen nicht, Proben in diesem Phasenbereich zu erhalten.

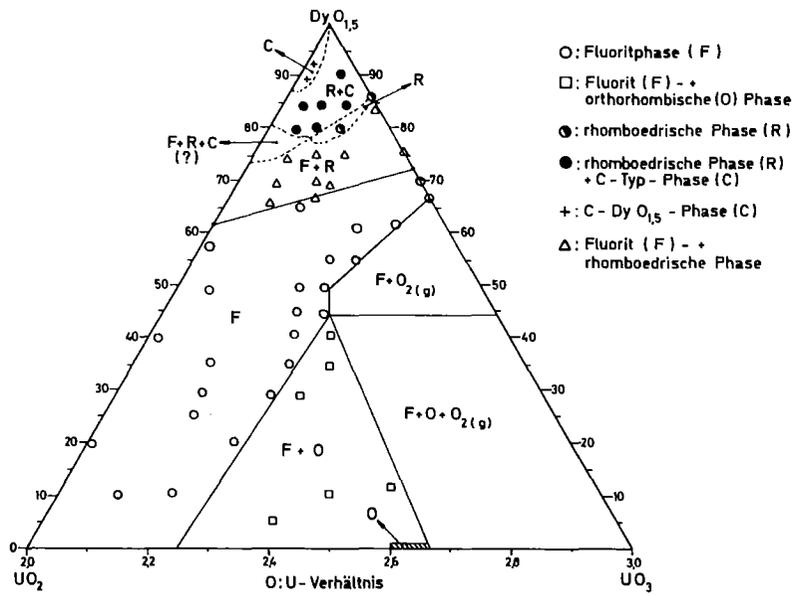


Abb. 9: Phasendiagramm des Systems  $UO_2-UO_3-DyO_{1,5}$  bei  $1250^\circ C$

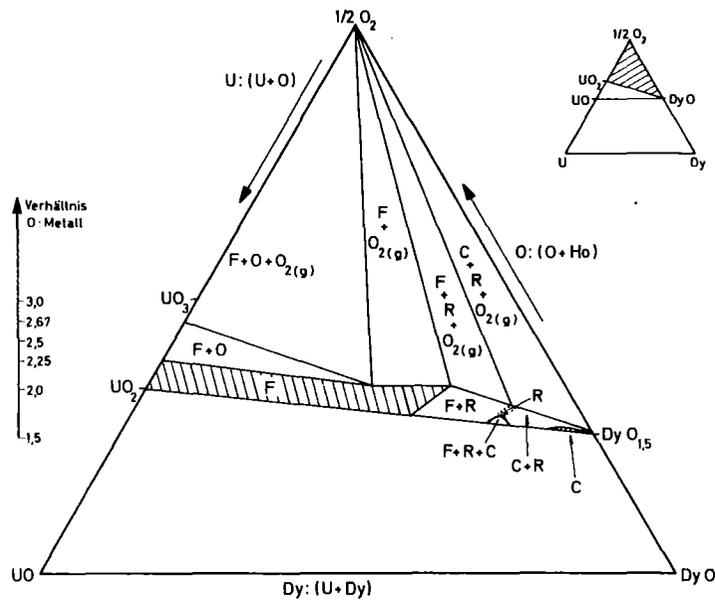


Abb. 10: Phasendiagramm des Systems U-Dy-O für den Bereich  $UO-DyO-O_2$  bei  $1250^\circ C$

Daher wurden die Grenzen dieses Phasenbereichs nur gestrichelt angegeben, zusammen mit den Phasengrenzen, in denen die R-Phase bei hohem  $\text{DyO}_{1,5}$ -Gehalt auftritt. Vergleicht man die angegebenen Phasengrenzen des hier untersuchten Systems mit denjenigen der analogen Nachbarsysteme, so ergibt sich ein hoher Grad an Wahrscheinlichkeit für das vorliegende Phasendiagramm.

Wie auch in allen anderen Systemen U-SE-O nimmt der Bereich der kubischen Fluoritphase  $(\text{U}_x, \text{SE}_{1-x})\text{O}_{2\pm y}$  den größten Teil des Phasendiagramms des Teilsystems  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-DyO}_{1,5}$  ein. Die Oxidationsstufe des Urans reicht auch hier von U(IV) (Schnitt  $\text{UO}_2\text{-DyO}_{1,5}$ ) bis U(VI) (Schnitt  $\text{UO}_3\text{-DyO}_{1,5}$ ), wobei aus dem Vorliegen der Fluoritphase das Fehlen der für sauerstoffhaltige U(VI)-Verbindungen typischen kovalenten  $\text{UO}_2^{2+}$ -Gruppe zu folgern ist. Das Sauerstoff:Metall-Verhältnis in der Fluoritphase überdeckt den Bereich  $1,69 \leq \text{O}:(\text{U} + \text{Dy}) \leq 2,25$ , reicht also vom stark sauerstoffunterschüssigen Gebiet bis zur oberen Grenze, die bei Fluoritphasen beobachtet wurde.

In Übereinstimmung mit anderen U-SE-O-Phasendiagrammen ist auch der Befund, daß C- $\text{DyO}_{1,5}$  nur geringe Mengen Uranoxid in fester Lösung aufnimmt. Der Bereich des einphasigen Gebiets grenzt dabei an den Schnitt  $\text{UO}_2\text{-DyO}_{1,5}$ , d. h. es wird nur Uranoxid niedriger Oxidationsstufe ( $\text{UO}_{<2,20}$ ) vom kubischen C- $\text{DyO}_{1,5}$  in fester Lösung aufgenommen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Befund aus dem quasibinären System  $\text{UO}_{2\pm x}\text{-DyO}_{1,5}$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ ), in dem keine Löslichkeit von  $\text{UO}_{2\pm x}$  (aus den Reaktionsbedingungen ist auf  $x \geq 0,6$  zu schließen) in C- $\text{DyO}_{1,5}$  festzustellen war.

Wie bei allen Systemen U-SE-O mit den schwereren Selten-Erd-Elementen ist bei  $T = 1250^{\circ}\text{C}$  der rhomboedrische Phasenbereich nur schmal und erstreckt sich für abnehmendes O:U-Verhältnis in das Gebiet geringerer  $\text{DyO}_{1,5}$ -Gehalte. Derartige nicht volloxidierte rhomboedrische Phasenglieder werden beim Lagern an Luft sehr rasch aufoxidiert, was die genaue Festlegung der Phasengrenzen dieses R-Bereichs sehr erschwert.

Über den Bereich U-Dy- $\text{UO}_2$ - $\text{DyO}_{1,5}$  des Systems U-Dy-O bei  $1250^{\circ}\text{C}$  liegen noch keine Untersuchungen vor. Da jedoch keine thermodynamisch stabilen niedrigeren Oxide des Urans und Dysprosiums bekannt sind und die Löslichkeit von Dy-Metall in U-Metall sehr gering ist (0,2 Gew.-% Dy in U(59)), werden in diesem Teil nur die phasenanalytisch zu fordernden Mehrphasenbereiche anzutreffen sein.

### 2.3. Thermodynamische Untersuchungen

Um thermodynamische Daten oxidischer Systeme bei hohen Temperaturen zu erhalten, bietet sich die Verwendung sauerstoffionenleitender Festelektrolyte in Kombination mit einer entsprechenden Festkörperkette an. Durch Messung der EMK E über der Zusammensetzung x des zu untersuchenden Metalloxids lassen sich gleichzeitig Ein- und Zweiphasengebiete unterscheiden (Abb. 11) und damit auch Phasenumwandlungen und Stabilitätsgrenzen festlegen.

Mit Hilfe der Hochtemperatur-EMK-Technik wurden in dieser Arbeit Phasenveränderungen einiger ausgewählter Uran-Selten-Erd-Mischoxide in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Über bekannte Bezugselektroden ( $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}_{\alpha}$  (Wüstit) (27) bzw. Luft- $\text{O}_2$ ) konnten Bildungsenthalpien und -entropien der SE-U-O-Phasen mit 33-Atom % SE bestimmt werden.

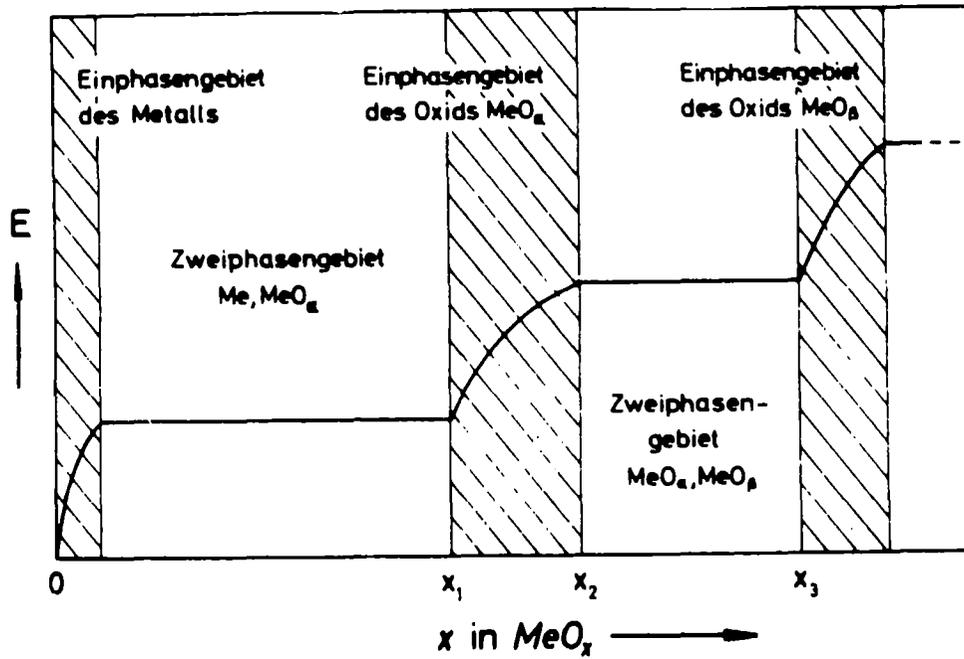
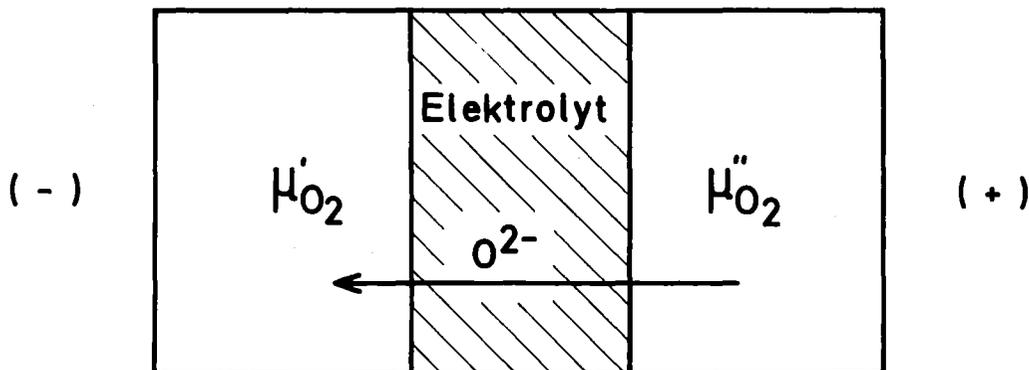


Abbildung 11: Verlauf der EMK  $E$  über der Zusammensetzung  $x$  des Oxids  $MeO_x$

### 2.3.1. Elektrochemische Grundlagen

Bietet man einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten, der in Form einer Platte vorliegen soll, auf der einen Seite ein Sauerstoffpotential  $\mu'_{O_2}$  und auf der anderen  $\mu''_{O_2}$  an, so werden sich Sauerstoffionen vom höheren zum niedrigeren Potential ( $\mu'_{O_2} > \mu''_{O_2}$ ) durch den Elektrolyten bewegen:



Dadurch tritt eine Ladungsverschiebung ein. Die Seite mit dem größeren Potential wird positiv, die andere negativ aufgeladen, bis sich ein Gleichgewicht in der Ionenwanderungstendenz einstellt zwischen den Differenzen der Sauerstoffpotentiale und der entstehenden elektrischen Potentiale.

Die Spannung  $E$ , die man dann zwischen beiden Seiten messen kann, ist nach Wagner (28) gegeben durch

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

$t_{ion}$  ist hierbei die Ionenüberföhrungszahl des Elektrolyten,  $F$  die Faradaykonstante und  $z$  die Anzahl der Elementarladungen, die durch ein Molekül Sauerstoff übertragen werden, d.h.  $z = 4$ . Für  $t_{ion}$  gilt:

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}}, \text{ wobei } \sigma_{ion} \text{ die ionische}$$

und  $\sigma_{el}$  die elektronische Teilleitfähigkeit des Elektrolyten bedeuten.

Für den Fall, daß  $\sigma_{el}$  vernachlässigbar klein ist, wird  $t_{ion} = 1$ . Mit  $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln p_{O_2}/p_{O_2}^o$  ergibt sich aus (1):

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} . \quad (2)$$

Läuft der Vorgang am Elektrolyten reversibel bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ab, so gilt nach Helmholtz (28) für die Molare Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  einer solchen galvanischen Kette:

$$\Delta G = - zFE = - 4FE. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich dann:

$$p_{O_2}'' = p_{O_2}' \exp (\Delta G/RT). \quad (4)$$

Stellt man mit Hilfe des Elektrolyten eine galvanische Kette zusammen, die an einer Elektrode einen bekannten Sauerstoffpartialdruck aufweist, so kann man aus der bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Spannung (EMK)  $E$  den Partialdruck an der anderen Elektrode berechnen und damit die Molare Freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G$  bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl ergibt sich ferner aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Molare Reaktionsentropie:

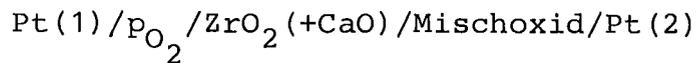
$$\Delta S = - \left. \frac{\delta \Delta G}{\delta T} \right|_{p, n_i}. \quad (5)$$

Damit läßt sich dann die Molare Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  berechnen nach

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (6)$$

### 2.3.2. Experimentelle Meßtechnik

Zur Bestimmung thermodynamischer Daten wurde eine galvanische Hochtemperaturfestkörperkette benutzt, die in (27) entwickelt und in dieser Arbeit weiter verbessert wurde. Die Kette bestand aus folgender Anordnung:



Als Festelektrolyt fand  $\text{ZrO}_2$  Verwendung, welches mit 15 Mol %  $\text{CaO}$  dotiert war. Es konnte gezeigt werden (40-44), daß dieses Material bei den verwendeten Temperaturen (973-1573K) sauerstoffionenleitend ist, ohne daß störende elektronische Leitfähigkeit auftritt.

Als Referenzelektrode diente sowohl Luft ( $p_{\text{O}_2}=0,21$  bar) als auch die Wüstitphase ( $\text{Fe}, \text{FeO}_\alpha$ ). In letzterer steht das Metall im thermodynamischen Gleichgewicht mit seinem sauerstoffärmsten Oxid. Über diesen beiden Phasen herrscht ein konstanter Sauerstoffpartialdruck, der nur von der Temperatur abhängig ist. Im Temperaturbereich von 800 - 1476 K gilt für den Sauerstoffpartialdruck von  $\text{FeO}_\alpha$  der eisenreichen Phase die Beziehung

$$\log p_{\text{O}_2} = (-27295/T)+6,6115.$$

Die Substanzproben wurden mit Hilfe eines Quarzstempels und Stahlfedern an den Innenboden des einseitig geschlossenen Rohres aus  $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$  gepreßt. Als Ableitelektrode diente Platindraht, dessen Ende jeweils zur Form einer Spirale geformt wurde. Die beschriebene Halbzellenanord-

nung war nach außen mit Hilfe von Gummimanschetten gasdicht abgeschlossen (Abbildung 12).

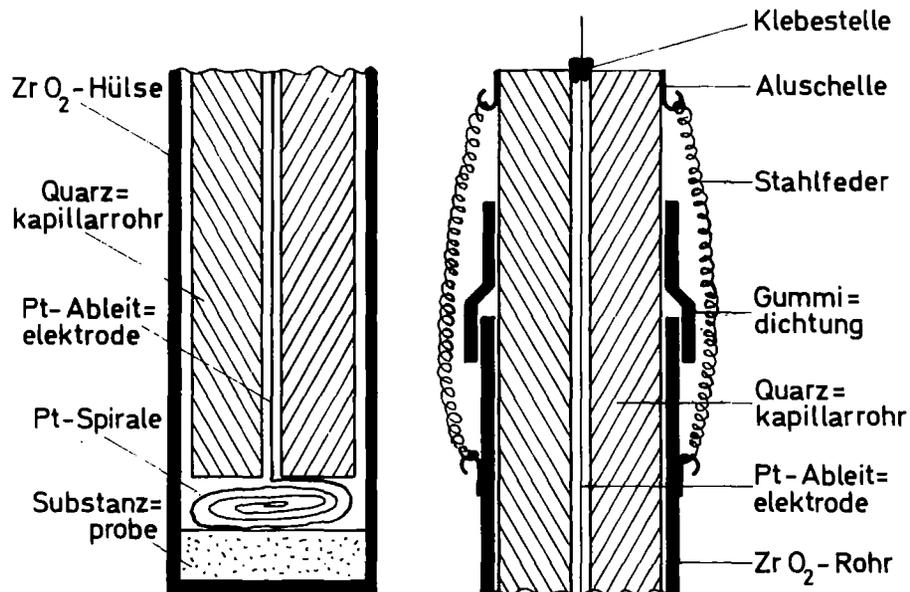


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Meßzelle

Jeweils zwei solcher Halbzellen (Meßhalbzelle und Referenzhalbzelle) wurden kombiniert, indem die Zellen über eine weitere Ableitelektrode mittels Federkraft aneinandergedrückt wurden. Zwecks besseren Kontakts wurden die Übergangsstellen mit Elektrolytpaste (gepulvertes  $ZrO_2$  (+CaO) wurde mit Glycerin verrieben) überzogen.

Zwischen dieser Elektrolytanordnung und einem aus Quarz oder Sinterkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bestehendem Schutzrohr wurde ein kontinuierlicher Gasstrom (Luft oder Edelgas) von ca. 1 Liter pro Stunde aufrecht erhalten (Abbildung 13)

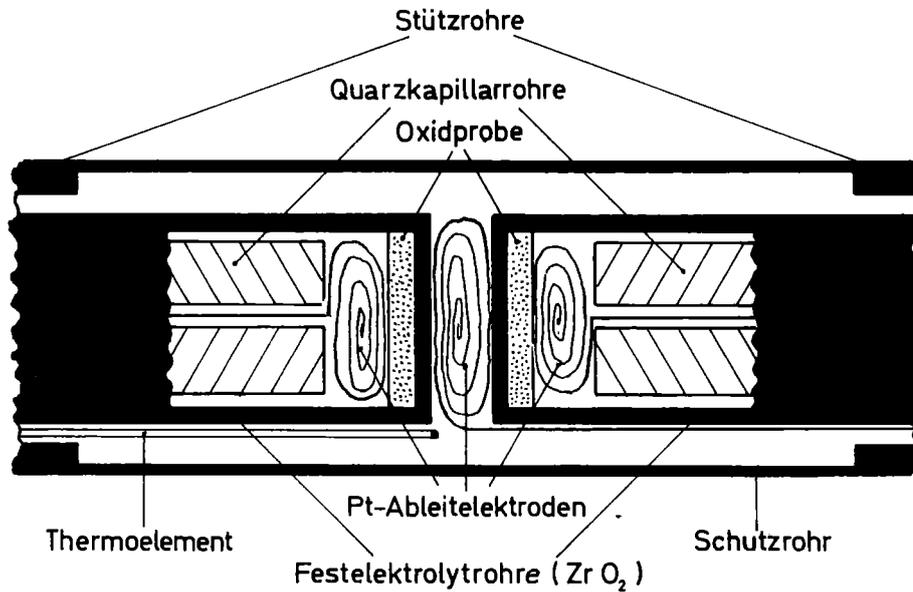


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Meßanordnung

Der verwendete Röhrenofen enthielt als Heizelement ein Silnitrohr mit direktem Stromdurchgang. Temperaturmessung (PtRh-Pt-Thermoelement) und -regelung erfolgte mit einer Gesamtgenauigkeit von  $\pm 5$  K. Alle Zuleitungen wurden aus abgeschirmtem Kupferdraht ausgeführt, damit jede Leitung geerdet werden kann.

Die Meßanordnung ist in Gesamtansicht und Detail in der Abbildung 13a wiedergegeben.



Abbildung 13a: Gesamtansicht (I) und Detail (II) der verwendeten Meßanordnung

#### 2.3.2.1. Eichung

Die Eichung der Meßanordnung erfolgte anhand von Systemen mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck (z.B. Fe/FeO<sub>α</sub>). Hierbei konnten mit der beschriebenen Anordnung in einem Versuch folgende EMK-Ketten ausgemessen werden:

Meßkette 1: Pt(1)/Fe, FeO<sub>α</sub> /ZrO<sub>2</sub> (+CaO) /p<sub>O<sub>2</sub></sub> (Gas) /Pt(2)

Meßkette 2: Pt(1)/Fe, FeO<sub>α</sub> /ZrO<sub>2</sub> (+CaO) /Mischoxid/Pt(2)

Meßkette 3: Pt(1)/p<sub>O<sub>2</sub></sub> (Gas) /ZrO<sub>2</sub> (+CaO) /Mischoxid/Pt(2)

Die Meßketten 2 und 3 dienen der Bestimmung thermodynamischer Daten des Mischoxids, während über Meßkette 1 die Funktionstüchtigkeit der Zelle kontinuierlich überprüft werden konnte.

Die Abweichungen zu den Literaturwerten als auch zu den Ergebnissen - in gemessenen EMK-Einheiten - waren ausnahmslos kleiner als  $\pm 20$  mV. Dies entspricht nach Gleichung (3) einem maximal möglichen Fehler von  $\pm 8$  kJ/Mol (Tabelle 7).

Temp. [K]	EMK (gemessen) [mV]	EMK (berechnet) [mV]
973	1006	1009,0
1073	967	972,5
1173	931	935,1
1273	895	898,8
1373	856	861,5
1473	817	825,2
1573	781	787,9

Tabelle 7: Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten EMK-Werten der galvanischen Kette Pt/Luft/ZrO<sub>2</sub> (+CaO)/Fe, FeO<sub>α</sub>/Pt

Eine zusätzliche Überprüfung erfolgte anhand von Messungen mit Wasserstoffatmosphäre vorgegebenen Wassergehalts und Fe, FeO<sub>α</sub> als Referenzelektrode. Hierzu wurde 3-Ring-Wasserstoff durch ein Wasserbad bestimmter Temperatur geschickt und der so mit Wasserdampf definiert beladene Gasstrom durch die Meßzelle geleitet (57). Auch hier konnte Übereinstimmung zu den berechneten Werten erzielt werden (Tabelle 8).

Meßtemperatur [K]	EMK (gemessen) [mV]	p <sub>O<sub>2</sub></sub> (berechnet) [bar]	T <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [K]	p <sub>O<sub>2</sub></sub> (tabelliert) [bar]
1073	800	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	283	1,2 · 10 <sup>-4</sup>
1073	762	3,1 · 10 <sup>-5</sup>	273	3,0 · 10 <sup>-5</sup>
1073	720	4,4 · 10 <sup>-6</sup>	263	5,4 · 10 <sup>-6</sup>
1473	541	2,3 · 10 <sup>-5</sup>	273	3,0 · 10 <sup>-5</sup>

Tabelle 8: Vergleich von gemessenem und tabelliertem Sauerstoffpartialdruck über Wasser bzw. Eis (46)

2.3.3. EMK-Messungen an Mischoxiden der Zusammensetzung SE<sub>0,33</sub>U<sub>0,67</sub>O<sub>x</sub> (SE=Eu,Gd,Tb,Dy,Ho)

Die Phasenbeziehungen vieler Uran-Seltenerd-Mischoxide sind eingehend untersucht worden (10-21). Die stöchiometrischen SEUO<sub>4</sub>-Glieder kristallisieren bei hohen Temperaturen im Fluorit-Gittertyp, wobei die Kationen die Ecken und Flächenmitten des Würfels statistisch verteilt besetzen. Bei einigen der bisher untersuchten Phasen wird dieses Gitter (SE=La,Pr,Gd, Ho,Tm,Yb,Lu) bereits bei niedrigen Temperaturen instabil, bei allen jedoch bildet sich bei Änderung des SE:U-Verhältnisses im Mischoxid eine zweite Phase aus (9-13).

Mit Hilfe der zuvor beschriebenen Meßtechnik wurden die Umwandlungspunkte bestimmter Mischoxid-Phasen ermittelt und aus der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks gleichzeitig Lösungsenthalpien und -entropien bestimmt.

Die Herstellung der Proben erfolgte in Quarzampullen bei 1250<sup>o</sup> C durch Reaktion der entsprechend eingewogenen Mengen SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub> und U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### 2.3.3.1. Messungen an $\text{Gd}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$

Für das stöchiometrische Glied  $\text{GdUO}_4$  existiert eine Fluoritphase, deren genaue Breite und Temperaturabhängigkeit bisher nicht bekannt sind.

Unter oxidierenden Bedingungen ( $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{GdO}_{1,5}$ , 4 h bei 1973 K an Luft erhitzt) scheint unterhalb 33 Atom-% Gd ein Zweiphasengebiet vorzuliegen (47).

Die aus den EMK-Messungen berechneten Molaren Freien Lösungsenthalpien sind in Abbildung 13 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Bei 1460 K ist eine Änderung der Steigung im EMK-Temperaturdiagramm erkennbar. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt eine Umwandlung der bei tieferen Temperaturen instabileren Fluoritphase in ein Zweiphasengebiet, das aus Analogiebeziehungen zu den anderen  $\text{SE}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_x$ -Systemen aus  $\text{U}_3\text{O}_8$ +Fluoritphase bestehen wird.

Die thermodynamischen Beziehungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in den einzelnen Temperaturbereichen lauten:

Für  $973 \leq T [\text{K}] \leq 1460$

$$\Delta_{\text{L}}G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -295,7 + 187,2 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 7,1)$$

und für  $1460 \leq T [\text{K}] \leq 1573$

$$\Delta_{\text{L}}G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -140,1 + 81,6 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 7,5)$$

Der Unterschied der Molaren Lösungsentropie ergibt sich aus der Differenz der beiden Geradensteigungen zu

$$\Delta(\Delta_{\text{L}}S^{\circ}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 105,5, \text{ der der Lösungsenthalpie}$$

zu  $\Delta(\Delta_L H^{\circ}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -155,6$

Die Umwandlungstemperatur wurde aus dem geometrischen Schnittpunkt beider Geraden errechnet und beträgt 1460 K.

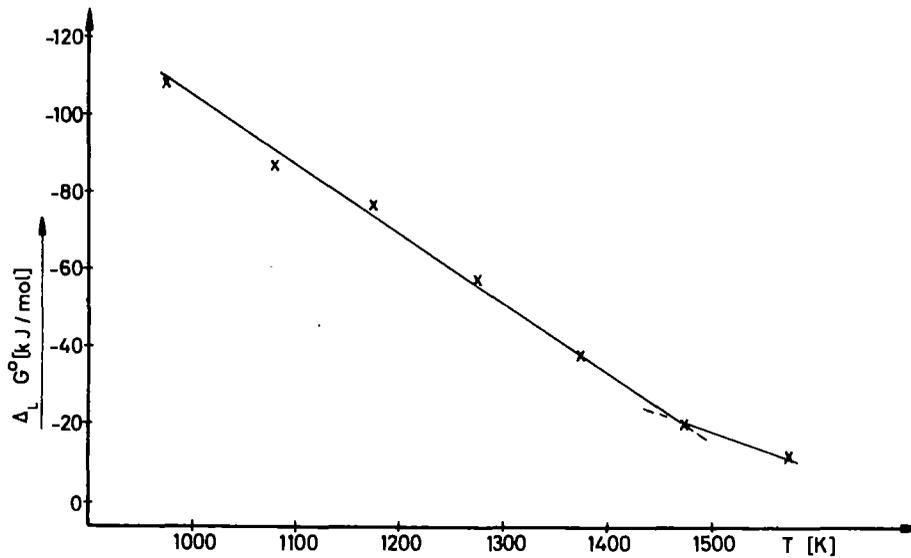


Abbildung 13b: Abhängigkeit der Molaren Freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L G^{\circ}$  in  $\text{Gd}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  von der Temperatur

2.3.3.2. Messungen an  $\text{Tb}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  und  $\text{Dy}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$

Im System  $\text{UO}_2$ - $\text{TbO}_{1,5}$ -Sauerstoff wurde bisher nur die rhomboedrische Verbindung  $\text{UO}_{3-6}\text{TbO}_{1,5}$  nachgewiesen. Aus den Ergeb-

nissen von Untersuchungen an analogen Systemen anderer Lanthaniden ist jedoch anzunehmen, daß eine Fluoritphase  $(U,Tb)O_{2\pm x}$  existiert, die sich bei zunehmendem Ersatz von Tb durch U bei tieferen Temperaturen in ein zweiphasiges System umwandelt.

Elektrochemische Untersuchungen an dem bei 1523 K in Quarzampullen hergestellten Mischoxid  $Tb_{0,33}U_{0,67}O_{2,17}$  zeigten die in Abbildung 14 dargestellten Ergebnisse.

Die höheren Sauerstoffpartialdrücke, die beim erstmaligen Aufheizen der Probe auftraten (gestrichelte Linie) lassen annehmen, daß sich die primäre Zusammensetzung des Systems ändert - möglicherweise Vergrößerung oder Verkleinerung des Sauerstoffanteils - und in einen insgesamt stabileren Zustand übergeht (negativere Lösungsenthalpien). Exakte Bestimmungen des Sauerstoffgehalts sowie Strukturuntersuchungen im Verlauf der Messungen müssen durchgeführt werden, um genaueren Aufschluß über mögliche Probenveränderungen zu geben.

Die thermodynamischen Daten der stabilisierten Verbindung berechnen sich aus Abbildung 14 zu

$$\Delta_L G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -303,8 + 195,5 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 8,0)$$

für den Temperaturbereich  $973 \leq T(\text{K}) \leq 1373$  und

$$\Delta_L G^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -199,4 + 117,0 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 8,5)$$

für  $1323 \leq T \text{ K} \leq 1573$ .

Die Umwandlungstemperatur wurde aus dem Knick im Kurvenverlauf zu 1323 K bestimmt.

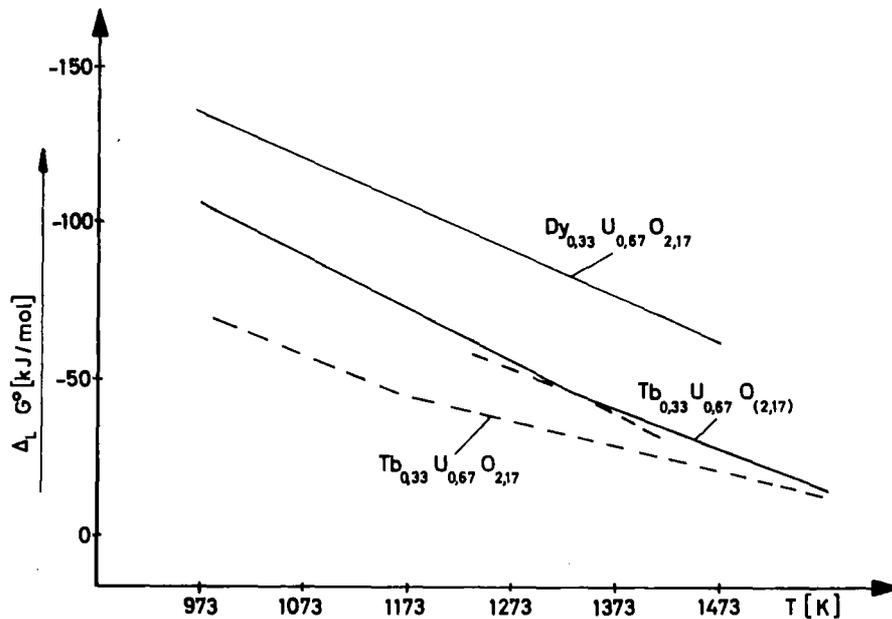


Abbildung 14: Abhängigkeit der Molaren Freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L G^0$  für  $Tb_{0,33}U_{0,67}O_{2,17}$  und  $Dy_{0,33}U_{0,67}O_{2,17}$  von der Temperatur

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das Phasendiagramm des quasibinären Systems  $UO_{2+x} \cdot DyO_{1,5}$  in Abhängigkeit von der Temp. bei  $p(O_2)=1\text{bar}$  erstellt (Abb.7). Während das stöchiometrische  $DyUO_4$  mit Fluoritstruktur bei höheren Temperaturen ( $T \geq 1373\text{ K}$ ) einphasig vorliegt, erfolgt bei abnehmendem Dy-Gehalt ein zunehmender Übergang in  $U_3O_8$  + Fluoritphase. Aus dem Phasendiagramm ist für die Probe mit 33,3 Atom-% Dy im Mischoxid mit U für den hier untersuchten Temperaturbereich zwischen  $973 \leq T [\text{K}] \leq 1573$  keine Phasenumwandlung zu erwarten.

Dies konnte durch elektrochemische Messungen bestätigt werden (Abbildung 14).

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_L G^\circ$  berechnet sich die Molare Freie Enthalpie zur Auflösung von Sauerstoff zu

$$\Delta_L G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -298,0 + 160,3 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 7,6)$$

mit  $\Delta_L H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -298$

und  $\Delta_L S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -160,3$

### 2.3.3.3. Messungen an $\text{Ho}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$ und $\text{Er}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$

Die quasibinären Systeme  $\text{HoO}_{1,5}\text{-UO}_{2+x}$  und  $\text{ErO}_{1,5}\text{-UO}_{2+x}$  sind von Engerer (20) und Sriyotha (23) zwischen 1373 und 1823 K bei 1 bar Sauerstoff eingehend untersucht worden. In Übereinstimmung mit den Phasendiagrammen (Abbildung 15 und 16) konnte Wichmann (18) durch thermodynamische Messungen für das stöchiometrische  $\text{HoUO}_4$  eine Phasenumwandlung bei 1127 K feststellen, während  $\text{ErUO}_4$  im untersuchten Temperaturbereich einphasig vorliegt (Abb. 17).

EMK-Messungen am Mischoxid der primären Zusammensetzung  $\text{Ho}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  ergaben streuende Werte, wobei bei wiederholten Messungen mit der gleichen Zelle die Lösungsenthalpie zunahm. Dies ließe sich (analog  $\text{Tb}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$ ) mit einer allmählichen Stabilisierung des Mischoxids durch Veränderung der Phasenzusammensetzung oder des Sauerstoffgehalts erklären, allerdings war eine Bestimmung der Zusammensetzung nach den EMK-Messungen nicht möglich.

Bei Temperaturen oberhalb 1473 - 1523 K deutet sich eine Phasenveränderung an. Wegen der stark streuenden Werte lassen sich jedoch keine zuverlässigen thermodynamischen Werte angeben.

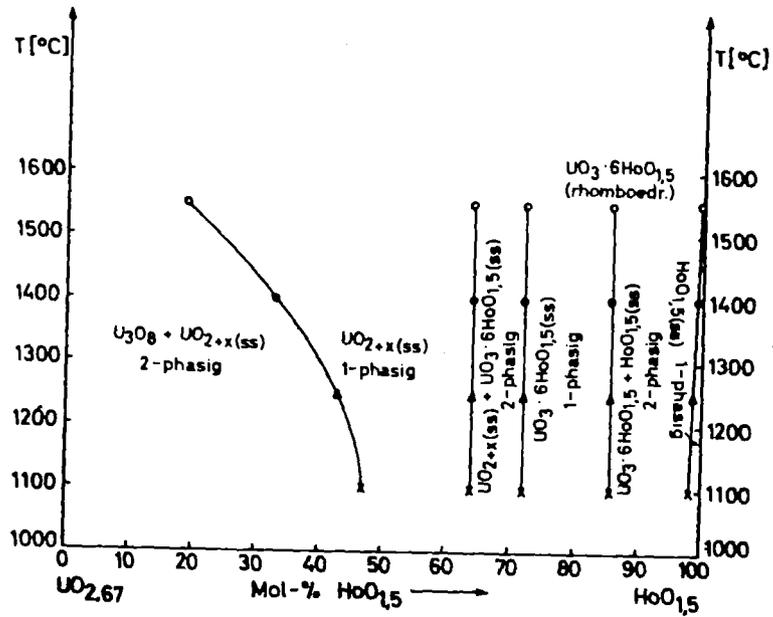


Abb. 15: Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{UO}_{2+x} - \text{HoO}_{1,5}$

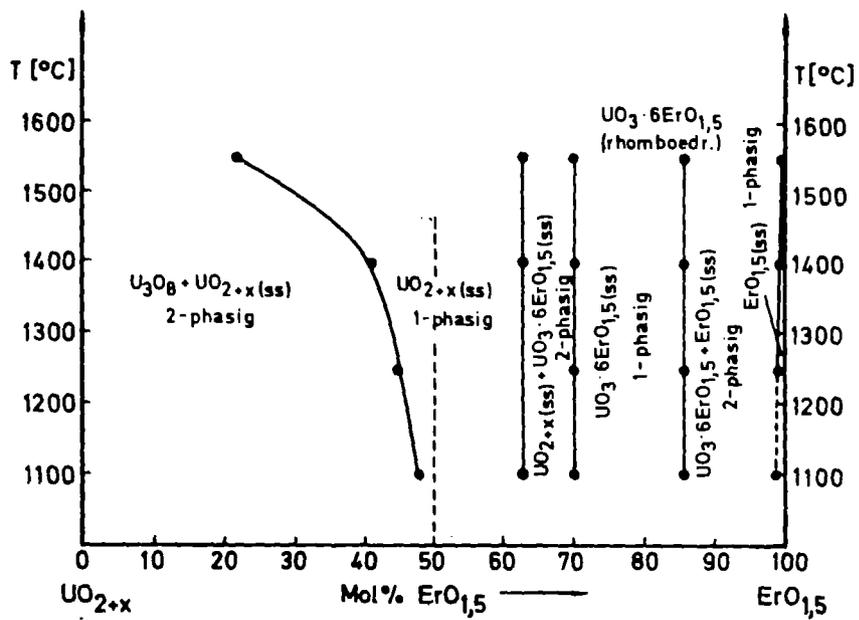


Abb. 16: Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{UO}_{2+x} - \text{ErO}_{1,5}$

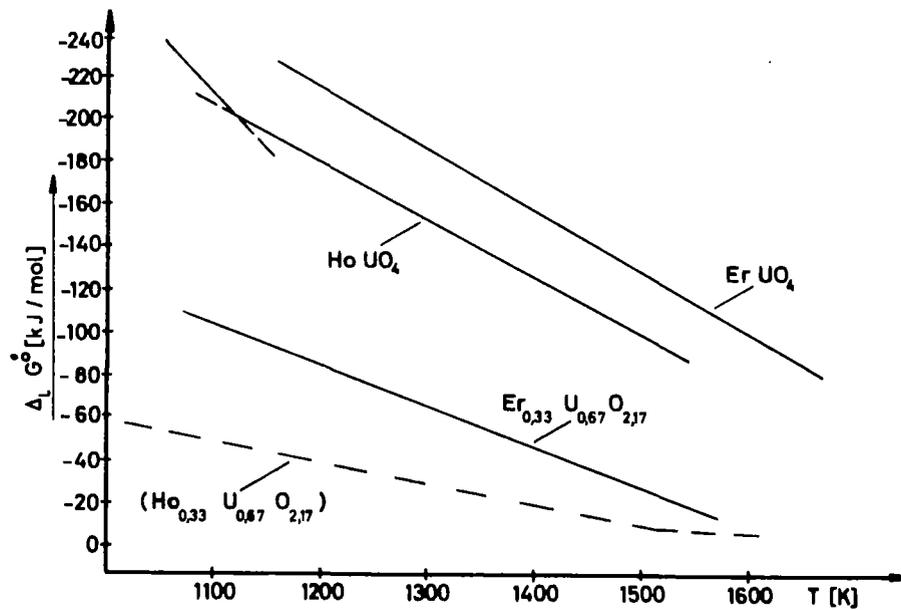


Abbildung 17: Abhängigkeit der Molaren Freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L G^\circ$  in den Phasen  $\text{HoUO}_4$  und  $\text{ErUO}_4$  (nach 18) sowie  $\text{Ho}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  und  $\text{Er}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  von der Temperatur

$\text{Er}_{0,33}\text{U}_{0,67}\text{O}_{2,17}$  zeigt im gesamten untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung. Die thermodynamischen Werte berechnen sich aus den EMK-Messungen (Abb. 17) zu

$$\Delta_L G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -263 + 188 \cdot 10^{-3} T \quad (\pm 6,5)$$

mit  $\Delta_L H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -263$

und  $\Delta_L S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -188$

#### 2.3.4. Abschließende Betrachtung

Es zeigt sich, daß mit der verbesserten Meßmethode Phasenumwandlungen sowie die Stabilitätsgrenzen der relativ stabilen Fluoritphasen zuverlässig und genau bestimmt werden können. Die Ergebnisse stehen ebenso wie die Untersuchungen von Wichmann (18) und Jocher (13) in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Phasendiagrammen. Die Molaren Freien Lösungsenthalpien von Mischoxiden der Zusammensetzung  $SE_{0,33}U_{0,67}O_{2,17}$  liegen erwartungsgemäß unter denen der stabilen stöchiometrischen  $SEUO_4$ -Phasen. Für genauere Angaben über die Uran-reichen Mischoxide mit Terbium und Holmium sind weitere Messungen notwendig.

Anhand von röntgenographischen Strukturuntersuchungen der Mischoxide vor und nach der jeweiligen Messung sind vor allem Änderungen der Phasenzusammensetzung bzw. des Sauerstoffgehalts aufzuklären.

#### 2.4. Untersuchungen zur Bildung intermetallischer Legierungsphasen der Form $Dy-U-Me'_x$ ( $Me' = Pt, Pd, Rh, Ir$ )

In zahlreichen Arbeiten (47,49-58) werden Legierungen zwischen einem unedlen und einem edlen Metallpartner als erstaunlich stabile Verbindungen beschrieben. Die Molaren Bildungsenthalpien der Legierungen  $MeMe'_x$  liegen zwischen  $-560,5$  kJ/mol für  $Pt_5Th(57)$  und  $> -50$  kJ/mol für  $Ir_3(Rh_3)Cr$  (44). Diese Intermetallphasen lassen sich sehr einfach durch "gekoppelte Reduktion" von unedleren Metalloxiden im Gemisch mit Edelmetallen im gereinigten Wasserstoffstrom nach folgender Reaktionsgleichung darstellen:



Wird die Reaktion in einem abgeschlossenen System ausgeführt, so reagiert das Gemisch nur bis zu dem durch die freie Reaktionsenthalpie bei der entsprechenden Temperatur gegebenen Gleichgewicht

$$\frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{x \cdot y} \cdot a_{\text{MeMe}'_x}}{a_{\text{Me}} \cdot (a_{\text{Me}'\text{O}_y})^x \cdot (a_{\text{H}_2})^{x \cdot y}} = K \quad (7)$$

Soll die Reaktion vollständig verlaufen, so muß dem Gleichgewicht laufend ein Partner entzogen werden. Dies wird erreicht, indem der gebildete Wasserdampf durch einen Wasserstoffstrom dem Reaktionssystem fortlaufend entzogen wird.

Über solche gekoppelten Reduktionen wurden bisher stöchiometrische Intermetallphasen der Zusammensetzungen  $\text{MeMe}'_2$ ,  $\text{MeMe}'_3$ ,  $\text{Me}_2\text{Me}'_7$  und  $\text{MeMe}'_5$  hergestellt, die zumeist in einem kubisch flächenzentrierten oder einem hexagonalen Gitter kristallisieren.

Das Vorhandensein von unedlen Metallen (Spaltprodukte) und edlen Metalloxiden in abgebrannten Kernbrennstoffen macht bei den im Brennelement herrschenden Temperaturen die Bildung solcher Legierungsphasen während des Reaktorbetriebs wahrscheinlich. So konnte bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen des Reaktortyps "Schneller Brüter"  $\text{U}(\text{Rh}, \text{Ru}, \text{Pd})_3$  sowie  $\text{Pu Pd}_3$  als unlöslicher Rückstand bei der salpetersauren Auflösung des abgebrannten Brennstoffs nachgewiesen werden.

Ebenso erscheint die Bildung von Mischlegierungsphasen vom Typ  $\text{Me}(1)\text{-Me}(2)\text{-Me}'_x$  als durchaus möglich. Strukturelle

und thermodynamische Untersuchungen solcher Legierungen könnten daher für das Verständnis der im Brennelement ablaufenden chemischen Reaktionen von Interesse sein.

Am Beispiel des Systems Dy-U-Me<sub>x</sub> wurden röntgenographische Untersuchungen zur Bildung von Mischlegierungsphasen durch gekoppelte Reduktion durchgeführt.

Hierzu wurde einmal das Mischoxid DyUO<sub>4</sub> mit dem jeweiligen Edelmetall innigst vermengt, zum anderen wurde von den Einzeloxiden Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ausgegangen. Die Mischungen wurden in Sinterkorundtieglern bei 1573 K im hochgereinigten Wasserstoffstrom (ca. 1 l/h jeweils 100 Stunden behandelt).

Die röntgenographische Auswertung erfolgte in einer Goniometeranordnung mit Au als Eichsubstanz.

#### 2.4.1. Untersuchungen am System Dy-U-Pt

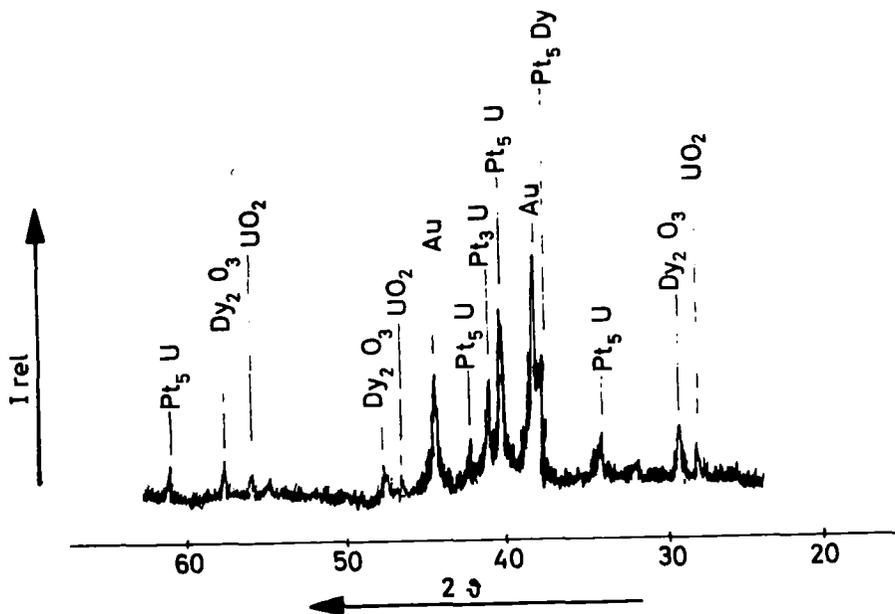


Abbildung 18: Goniometeraufnahme von DyUO<sub>4</sub>/Pt nach Reduktion im Wasserstoffstrom (1573 K, 100 h, 1 l H<sub>2</sub>/h)

Die Goniometeraufnahmen der Mischung aus  $1/2 \text{ Dy}_2\text{O}_3$ ,  $1/3 \text{ U}_3\text{O}_8$  und 4 Pt als auch  $\text{DyUO}_4$  und 4 Pt zeigen nach der Reduktion im Wasserstoffstrom Reflexe von  $\text{UPt}_5$ ,  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  sowie kleinerer Mengen von  $\text{UO}_2$  und  $\text{DyPt}_5$  (Abbildung 18). Erwartungsgemäß bildet Platin bevorzugt mit Uran die stabileren Legierungsphasen

$$({}^{1573}\Delta_{\text{B}} G_{\text{UPt}_5} = -403,5 \text{ kJ/mol}, \quad {}^{1573}\Delta_{\text{B}} G_{\text{DyPt}_5} = -362,5 \text{ kJ/mol}),$$

während bei den vorliegenden Bedingungen keine mögliche Mischlegierungsphase nachgewiesen werden konnte.

#### 2.4.2. Untersuchungen an den Systemen Dy-U-Me' mit Me' = Pd, Rh, Ir

In (57) wurde gezeigt, daß Legierungsphasen mit Palladium, besonders aber mit Rhodium und Iridium wesentlich instabiler sind und sich daher auch nur unter erschwerten Bedingungen (höhere Temperatur, längere Reaktionszeit) bilden. Aus Abb. 19 ist ersichtlich, daß nach der gekoppelten Reaktion außer denen der Ausgangsverbindungen keine weiteren Reflexe erkennbar sind. Das aufgewertete Gitter von  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , Rh, Ir, besonders aber von Pd (Tabelle 9) wird durch den Einbau von Fremdatomen verursacht (bevorzugt Uranatome in das Metallgitter).

Das Ausbleiben der bei den Bedingungen (1573 K, 100 h Reaktionszeit) normalerweise auftretenden  $\text{UPd}_4$ -Legierungsphase könnte durch eine stabilisierende Wirkung beim Einbau einzelner Dysprosiumatome in das  $\alpha$ -Pd-Gitter erklärt werden.

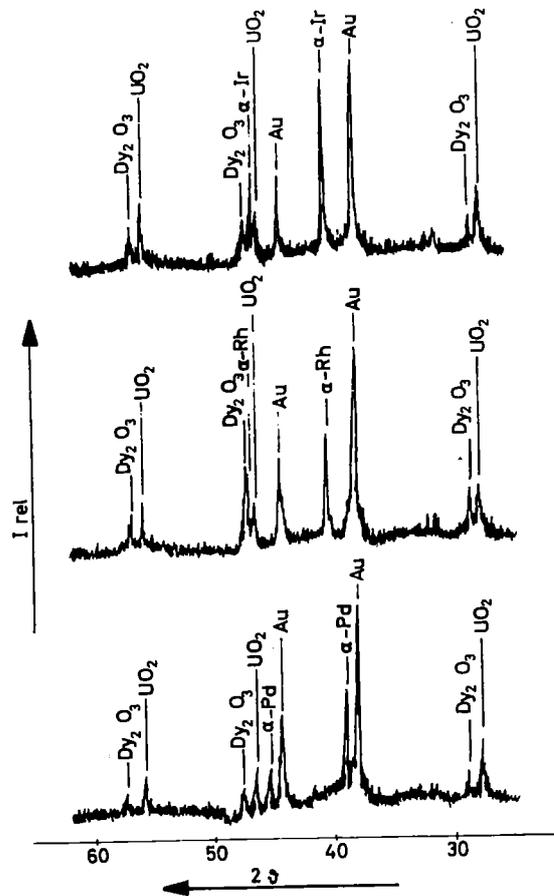


Abbildung 19: Goniometeraufnahmen von

a)  $\text{DyUO}_4 + 4 \text{ Ir}$

b)  $\text{DyUO}_4 + 4 \text{ Rh}$

c)  $\text{DyUO}_4 + 4 \text{ Pd}$

nach Reduktion im Wasserstoffstrom (1573 K, 100 h,  
1 l H<sub>2</sub>/h)

Gitterkonstante des Edelmetalls		
	a [ $\overset{\circ}{\text{A}}$ ]	a' [ $\overset{\circ}{\text{A}}$ ]
Pt	3,9137	-
Pd	3,8902	3,960
Rh	3,7959	3,816
Ir	3,8389	3,845

Tabelle 9: Gitterkonstanten der Edelmetalle vor (a) und nach Einbau (a') von Uran und/oder Dysprosium

3. DIE FESTKÖRPERREAKTION DER TRANSURANOXIDE MIT  
SILICIUMDIOXID

3.1. Einleitung

Während das festkörperchemische Verhalten der Transuranoxide - speziell der mittelschweren Elemente Np, Pu, Am und (partiell auch) Cm - in summa relativ gut bekannt ist (2), existieren im Detail allerdings noch mehrere größere Lücken. Eine dieser Lücken betrifft die thermische Wechselwirkung mit den Oxiden der 4. Hauptgruppe.

Die bisherigen Untersuchungen über die Festkörperreaktion der Actinidendioxide  $UO_2$ ,  $NpO_2$  und  $PuO_2$  mit  $SiO_2$  haben gezeigt, daß keine Bildung eines ternären Oxids oder einer festen Lösung der beiden Partner erfolgt ((85,86), siehe auch Lit.-Zusammenfassung in (87)). Das grüne  $USiO_4$  mit tetragonaler Zirkon ( $ZrSiO_4$ )-Struktur erhält man wie die isostrukturellen Verbindungen  $NpSiO_4$ ,  $PuSiO_4$  und  $AmSiO_4$  nur durch Hydrothermalsynthese bei ca.  $250^\circ C$ . Eine Löslichkeit von  $MeO_2$  ( $Me=U-Am$ ) bzw.  $SiO_2$  in  $MeSiO_4$  konnte nicht nachgewiesen werden (85).  $USiO_4$  zersetzt sich bei ca.  $1000^\circ C$  in die Komponenten, für die Transuransilikate  $MeSiO_4$  liegen die Zersetzungstemperaturen bei niedrigeren Temperaturen.

Neben  $USiO_4$  existiert im System U-Si-O noch die Phase  $U_6Si_{11}O$ , die bei der Oxidation von  $U_3Si_5$  unterhalb  $400^\circ C$  entsteht (88). Analoge Verbindungen der Transurane sind nicht bekannt, dies gilt auch für die mit dem Uranylsilikat  $2UO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O = (UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$  (89) formelgleichen Verbindungen. Dieses Uranylsilikat ist auch

nur auf hydrothermale Wege zugänglich.

Über Actiniden(III)-Silikate sind noch keine Untersuchungen bekannt. Dies ist in sofern bemerkenswert, als bei der Verfestigung des hochradioaktiven Abfalls (HAW) aus der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe zu Borosilikatgläsern und deren nachfolgende Umwandlung in kristallisierte Glaskeramiken mit der Bildung derartiger Verbindungen zu rechnen ist - der HAW enthält das gesamte Americium und Curium sowie zwischen 0,5 bis 2 % des aufgebauten und nicht abgetrennten Plutoniums. Dementsprechend liegen auch noch keine Untersuchungen über die Strahlenstabilität bzw. Metamiktisierung dieser Verbindungen vor, deren Kenntnis ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Langzeitstabilität des verfestigten HAWs ist.

Hinweise über das festkörperchemische Verhalten der Actiniden(III)-Silikate können durch Vergleich mit den Lanthaniden, speziell denjenigen mit nahezu identischem Ionenradius (Pr, Nd, Pm und partiell Sm) erhalten werden (siehe dazu Literaturzusammenstellung in (90)). Da wegen der Beteiligung der 5f-Orbitale infolge unvollständiger Abschirmung das Verhalten der leichteren 4f- und 5f-Elemente charakteristische Unterschiede zeigt (1), kann u. U. mit merklichen Unterschieden im festkörperchemischen Verhalten gerechnet werden - Untersuchungen über z. B. Ln(III)-An(III)-Mischoxidphasen zeigen dies deutlich (91).

Neben der Untersuchung des quasibinären Systems  $\text{MeO}_{1,5} - \text{SiO}_2$  (Me=Pu, Am, Pu - Np bildet in der Oxidationsstufe +3 keine oxidische Verbindung) soll auch das Verhalten der Silikate in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalioxiden (speziell von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$ ) untersucht werden, die bei der

Verfestigung des HAW zu Borosilikatkeramiken wichtige Komponenten sind. Es interessiert dabei auch die Frage, in wieweit eine gekoppelte Substitution  $2\text{Me(III)} \rightleftharpoons \text{Me(IV)} + \text{Me'(II)}$  mit  $\text{Me} = \text{Actinid}$  und  $\text{Me'(II)} = \text{Erdalkali}$  möglich ist.

### 3.2. Experimentelle Untersuchungsmethoden

#### 3.2.1. Versuchsdurchführung

Infolge der hohen spezifischen Aktivität der verwendeten Transurane mußten die festkörperchemischen Untersuchungen in dichten Handschuhkästen durchgeführt werden. Spezielle Sicherheitsvorkehrungen mußten bei den Versuchen mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen ergriffen werden, um Knallgasexplosionen und damit Aktivitätsfreisetzungen zu verhindern. Ein Spülen des Handschuhkastens mit Stickstoff und die Verwendung absolut dichter Zuleitungen und Reaktionsrohre (geprüft) war Mindestvoraussetzung - Unfälle während der Durchführung dieser Arbeit traten infolge strikter Einhaltung entsprechender Sicherheitsmaßnahmen nicht auf.

Zur Durchführung der festkörperchemischen Reaktionen wurden die auf  $\pm 0,01$  (Pu),  $\pm 0,01$  (Am) bzw.  $\pm (0,03-0,05)$  (Cm) Mol eingewogenen Oxide in einem Achatmörserhomogen gemischten Einzelkomponenten in Reaktionsschiffchen aus Sinterkorund bzw. Iridium erhitzt (die detaillierten Reaktionsbedingungen sind bei den einzelnen Versuchen mit aufgeführt). Die eingesetzten Substanzmengen lagen - bedingt durch die Eigenradioaktivität, d.h. Strahlenbelastung sowie Ver-

füßbarkeit - bei ca. 50-100 mg (Pu), 20-50 mg (Am) bzw. < 10 mg (Cm). Bei Vergleichsversuchen mit Thorium ( $^{232}\text{Th}$ ) wurden jedoch etwas größere Substanzmengen benutzt.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte überwiegend auf röntgenographischem Wege durch Isotypiebeziehung mit bekannten Verbindungen. Eine chemische Analyse erfolgte nur in vereinzelt Fällen, da bei der Reaktion von  $\text{AnO}_x$  mit  $\text{SiO}_2$  bei den verwandten Temperaturen keine der Komponenten flüchtig ist und sich dementsprechend das eingesetzte  $\text{AnO}_x:\text{SiO}_2$ -Verhältnis während der Reaktion nicht ändern sollte - was experimentell in den untersuchten Fällen bestätigt wurde (Fehlergrenze  $\pm 0,03$  Mol-%). Falls erforderlich erfolgte die Bestimmung der Oxidationsstufe durch Aufnahme des Absorptionsspektrums der gelösten Verbindung mittels eines Cary-Modell 14A Recording Spectrometers.

### 3.2.2. Röntgenographische Untersuchung

Die hier angewandten Verfahren entsprachen den in Abschnitt 2.2.1.3. benutzten Methoden, wobei allerdings die hohe inhärente Radioaktivität der Transurane berücksichtigt werden mußte (absolut dichtes Abdecken der pulverförmigen, in Klebstoff eingebetteten Proben). Dies führte im allgemeinen zu einer z. T. wesentlich herabgesetzten Qualität der Röntgenaufnahmen, was sich in größeren Fehlergrenzen der Gitterkonstanten äußert.

### 3.2.3. Analytische Untersuchungen

Falls als erforderlich angesehen erfolgte die Bestimmung von Plutonium potentiometrisch und die von Americium komplexometrisch (2), nachdem das  $\text{SiO}_2$  durch Abrauchen mit Flußsäure entfernt wurde. Diese analytischen Untersuchungen wurden von der analytischen Abteilung des Instituts für Radiochemie durchgeführt - Frau Dr. E. Mainka und ihren Mitarbeitern bin ich dazu zu Dank verpflichtet.

### 3.2.4. Verwendete Substanzen

$\text{SiO}_2$  war p.A. Merck. Plutonium ( $\approx 90\%$   $^{239}\text{Pu}$ , Rest höhere Isotope) und Americium ( $^{241}\text{Am}$ ) waren von  $\approx 99\%$ -iger chemischer Reinheit, sie stammten aus Lieferungen der US früheren US-AEC (heute US-ERDA). Das Curium ( $\approx 95\%$   $^{244}\text{Cm}$ , Rest höhere Isotope) mit  $\geq 96\%$ -iger chemischer Reinheit war durch Neutronenbestrahlung von  $^{243}\text{Am}$  erhalten und uns von Prof. Dr. Müller/Europ. Institut für Transurane leihweise zur Verfügung gestellt - wofür herzlich gedankt wird.

## 3.3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.3.1. Ternäre Actiniden(III)-Silikate

#### 3.3.1.1. Verbindungen mit Apatitstruktur

Charakteristisch für die Lanthanidensilikate ist der Verbindungstyp  $7\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  (RE = La-Lu), der nach Einkristalluntersuchungen an den Verbindungen mit RE = La, Sm und Gd (92,93) im hexagonalen Apatitgitter (Raumgruppe  $\text{P6}_3\text{m}$ ) kristallisiert. Nach den Strukturuntersuchungen ist dieser Verbindungstyp als  $\text{RE}_{9,33}\text{O}_{67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  zu formulieren, d.h. als Oxidapatit mit Kationenfehlstellen. Die 7:9-Apatitphase besitzt eine große Phasenbreite, die bis zur Zusammensetzung  $4\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (=  $\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6$ ) reicht.

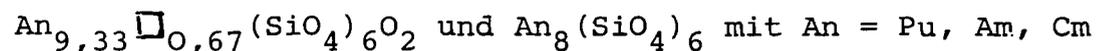
Durch Festkörperreaktionen von  $AnO_2$  ( $An = Pu, Am, Cm$ ) mit  $SiO_2$  konnten die 7:9-Silikate mit Apatitstruktur auch für die hier untersuchten Actinidenelemente erhalten werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Verbindungstyp auch für die schwereren, in wägbaren Mengen erhältlichen Actinidenelemente Bk-Fm existiert. Für die leichteren 5f-Elemente Th-Np ist er wegen des Fehlens binärer  $An(III)$ -Oxide nicht zu erhalten, wie durch Untersuchungen in den Systemen  $UO_2-SiO_2$  und  $NpO_2-SiO_2$  ( $H_2, 1100^\circ C \leq T \leq 1550^\circ C$ ) in dieser Arbeit bestätigt wurde.

Auch bei den Actiniden(III)-Silikaten mit Apatitstruktur erstreckt sich die Phasenbreite bis zur Zusammensetzung  $An_8(SiO_4)_2$ , wie durch Darstellung und Charakterisierung der entsprechenden Phasen gezeigt wurde.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt zusammen mit den Gitterkonstanten der erhaltenen  $An(III)$ -Silikate. Abbildung 20 zeigt das Goniometerdiagramm der Verbindung  $Am_{9,33}O_{0,67}(SiO_4)_6O_2$ , dessen Indizierung sich aus Tabelle 11 ergibt. Tabelle 12 enthält die Indizierung der  $An_2O_3$ -ärmeren Phase  $An_8(SiO_4)_6$  für  $An=Cm$ . Bedingt durch die starke inhärente Eigenaktivität des  $^{244}Cm$  ( $t_{1/2} = 18,1$  a) ließen sich weniger Beugungsreflexe ausmessen, auch ist der Fehler für die Gitterkonstanten merklich höher.

Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist die leichte Darstellbarkeit von Silikaten mit  $Pu(III)$ , da  $Pu_2O_3$  eine nur schwierig zugängliche Phase im System Pu-O ist und auch die Darstellung ternärer Oxide des dreiwertigen Plutoniums (z.B.  $PuNbO_4, PuVO_3, BaO \cdot Pu_2O_3$ ) beträchtliche Probleme aufweist (2). Das Vorliegen von  $Pu(III)$  ist auch äußerlich an der blauen Farbe zu erkennen ( $Pu(IV)$ -ternäre Oxide sind dunkelgelb bis grünegefärbt). Die  $Am(III)$ -Silikate weisen die für  $Am(III)$  charakteristische rosa Farbe auf, die  $Cm$ -Verbindungen sind blaßgelb gefärbt.

Tabelle 10: Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Actiniden(III)-Silikate



Verbindungstyp	Actiniden- element	Darstellungsbedingungen	Gitterkonstanten ( $\pm 0,005$ )		$\sqrt[3]{V_E}$ (Å)
			a (Å)	c (Å)	
$An_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	Pu	H <sub>2</sub> /1400°C/2d	9,589	7,019	8,237
	Am	Ar/1400°C/2d	9,555	7,015	8,217
	Cm	H <sub>2</sub> /1350°C/3d	9,569	7,002	8,219
		Luft/1350°C/3d	9,557 <sup>+) </sup>	6,982 <sup>+) </sup>	8,205 <sup>+) </sup>
$An_8(SiO_4)_6$	Pu <sup>++)</sup>	H <sub>2</sub> /1400°C/3d	9,595	7,037	8,248
		Am	H <sub>2</sub> /1300°C/3d	9,563	7,004
	Cm	Ar/H <sub>2</sub> /1400°C/10d	9,560	7,006	8,215
		Ar/1400°C/3d	9,556	7,024	8,221
		Luft/1400°C/3d	9,565	7,014	8,222
		H <sub>2</sub> /1350°C/3d	9,564 <sup>+) </sup>	6,993 <sup>+) </sup>	8,213 <sup>+) </sup>

<sup>+)</sup>  4h nach der Herstellung, bezüglich der auf t=0 extrapolierten Gitterkonstanten siehe Kapitel 3.3.3.

<sup>++)</sup> O:Pu = 1,51

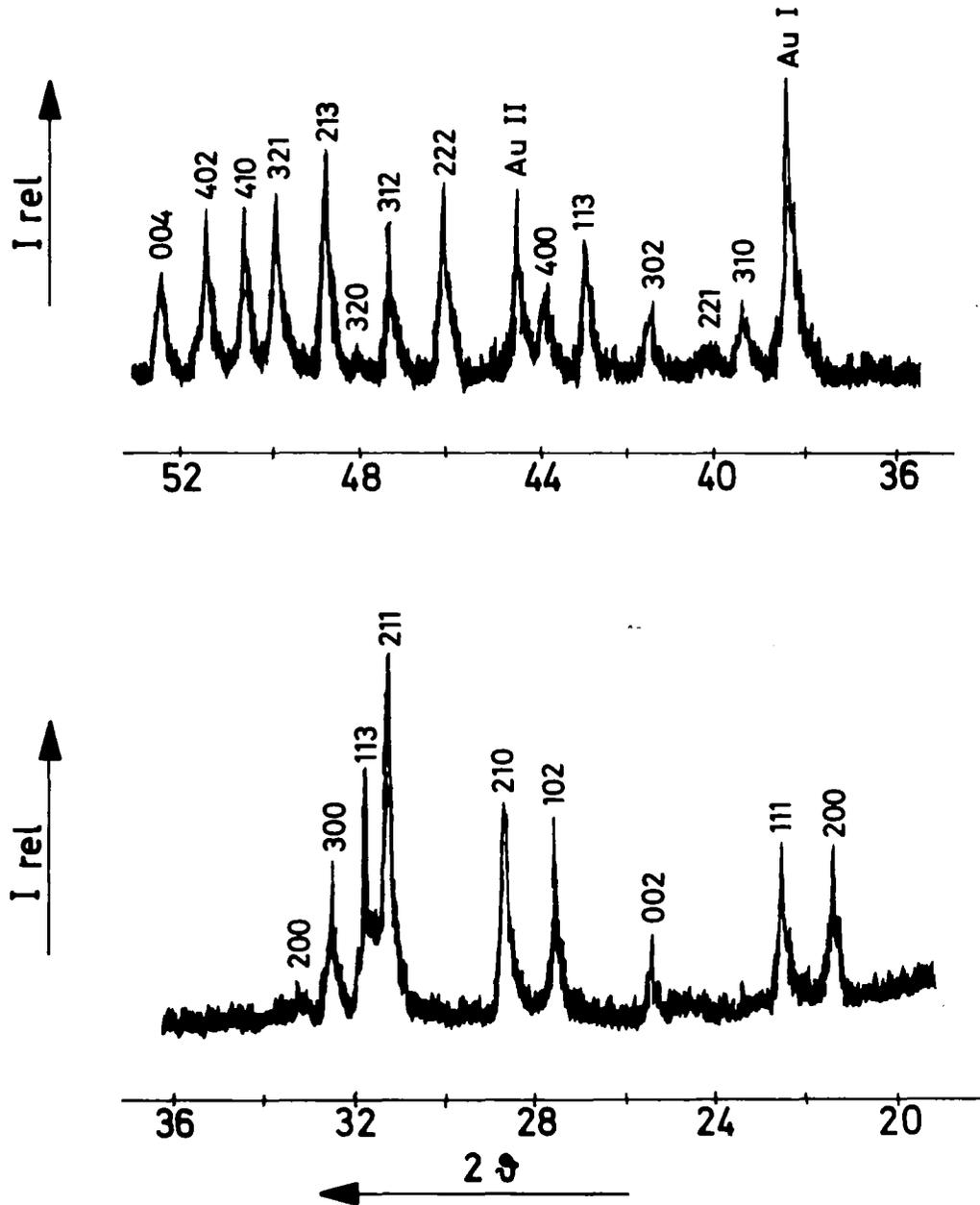


Abb. 20: Goniometerdiagramm von  $\text{Am}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

AM9.33(SiO4)6O2 1350 H2 3D

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW 0.6183459E-08  
 SUM W 0.2100000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.71	10.72	-0.02	0.03450	0.03462	-0.00011	0.	1.00
1.	1.	1.	11.23	11.25	-0.02	0.03793	0.03808	-0.00015	0.	1.00
0.	0.	2.	12.69	12.72	-0.02	0.04829	0.04847	-0.00018	0.	1.00
1.	0.	2.	13.82	13.83	-0.01	0.05706	0.05713	-0.00007	0.	1.00
2.	1.	0.	14.24	14.25	-0.01	0.06051	0.06058	-0.00007	0.	1.00
2.	1.	1.	15.63	15.64	-0.01	0.07259	0.07270	-0.00011	0.	1.00
1.	1.	2.	15.83	15.83	0.00	0.07446	0.07444	0.00002	0.	1.00
3.	0.	0.	16.21	16.21	0.00	0.07793	0.07788	0.00005	0.	1.00
2.	0.	2.	16.71	16.75	-0.04	0.08272	0.08309	-0.00037	0.	1.00
3.	1.	0.	19.61	19.60	0.02	0.11269	0.11250	0.00019	0.	1.00
3.	0.	2.	20.84	20.82	0.02	0.12656	0.12636	0.00021	0.	1.00
1.	1.	3.	21.55	21.56	-0.01	0.13492	0.13503	-0.00011	0.	1.00
4.	0.	0.	21.84	21.85	-0.01	0.13840	0.13846	-0.00006	0.	1.00
2.	2.	2.	22.99	22.97	0.02	0.15248	0.15232	0.00016	0.	1.00
3.	1.	2.	23.66	23.65	0.01	0.16105	0.16097	0.00007	0.	1.00
3.	2.	0.	23.96	23.92	0.04	0.16485	0.16442	0.00043	0.	1.00
2.	1.	3.	24.30	24.32	-0.02	0.16934	0.16964	-0.00030	0.	1.00
3.	2.	1.	24.83	24.85	-0.02	0.17634	0.17654	-0.00020	0.	1.00
4.	1.	0.	25.22	25.23	-0.01	0.18162	0.18173	-0.00011	0.	1.00
4.	0.	2.	25.60	25.62	-0.02	0.18677	0.18693	-0.00017	0.	1.00
0.	0.	4.	26.15	26.13	0.02	0.19424	0.19390	0.00034	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A = 9.56882 0.00402  
 B = 9.56882 0.00402  
 C = 7.00273 0.00294  
 ALPHA = 90.000 0.0  
 BETA = 90.000 0.0  
 GAMMA = 120.000 0.0

Tabelle 11: Computerausdruck der Indizierung von Am<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

CM8(SiO4)6 1350 H2 3D 4H NACH REAKTION

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0

LAMBDA AV = 1.54178

ALPHA 1= 1.54051

ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW

0.1462705E-07

SUM W

0.1400000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.73	10.73	0.00	0.03466	0.03465	0.00001	0.	1.00
1.	1.	3.	11.31	11.26	0.04	0.03843	0.03814	0.00029	0.	1.00
1.	0.	2.	13.81	13.85	-0.04	0.05698	0.05727	-0.00030	0.	1.00
2.	1.	0.	14.25	14.26	-0.00	0.06063	0.06064	-0.00001	0.	1.00
2.	1.	1.	15.68	15.65	0.02	0.07300	0.07279	0.00020	0.	1.00
1.	1.	2.	15.85	15.85	-0.00	0.07459	0.07460	-0.00001	0.	1.00
3.	0.	0.	16.24	16.21	0.02	0.07816	0.07797	0.00020	0.	1.00
2.	2.	2.	22.97	22.99	-0.02	0.15229	0.15257	-0.00027	0.	1.00
3.	1.	2.	23.63	23.67	-0.04	0.16373	0.16123	-0.00050	0.	1.00
2.	1.	3.	24.33	24.35	-0.02	0.16980	0.17002	-0.00022	0.	1.00
3.	2.	1.	24.88	24.86	0.01	0.17694	0.17675	0.00019	0.	1.00
4.	1.	0.	25.26	25.25	0.01	0.18210	0.18192	0.00017	0.	1.00
4.	0.	2.	25.64	25.64	0.00	0.18724	0.18722	0.00002	0.	1.00
0.	0.	4.	26.19	26.17	0.02	0.19479	0.19445	0.00034	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

A = 9.56375  
 B = 9.56375  
 C = 6.99281  
 ALPHA = 90.000  
 BETA = 90.000  
 GAMMA = 120.000

PROBABLE ERRORS

0.00593  
 0.00593  
 0.00434  
 0.0  
 0.0  
 0.0

Tabelle 12: Computerausdruck der  
 Indizierung von  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$   
 mit Berechnung der Gitter-  
 konstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

Je nach den angewandten Darstellungsbedingungen weisen die Am-Verbindungen außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen in den Gitterkonstanten auf. Entsprechend wie von der Herstellung anderer ternärer Am(III)-Oxide bekannt dürften die reinsten Verbindungen (hinsichtlich des O:Am-Verhältnisses) unter Wasserstoff zu erhalten sein, die Abweichungen der unter Ar bzw. in Luft hergestellten Proben ist mit nicht vollständigem Übergang des eingesetzten Am(IV) in Am(III) zu erklären.

Die dargestellten Cm-Verbindungen müssen sehr rasch untersucht werden, da Eigenstrahlungseffekte des  $^{244}\text{Cm}$  das Kristallgitter auch in kurzen Zeiten merklich verändern.

Entsprechend der Abnahme des Ionenradius von  $\text{Pu}^{3+}$  ( $r = 1,00 \text{ \AA}$ ) über  $\text{Am}^{3+}$  ( $r = 0,99 \text{ \AA}$ ) zu  $\text{Cm}^{3+}$  ( $r = 0,986 \text{ \AA}$ ) (2) nimmt auch das Volumen der Elementarzelle  $V_E$  ab, der Übergang  $\text{Pu} \rightarrow \text{Cm}$  beträgt für  $\text{An}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$   $\Delta V_E = 6,58 (\text{\AA})^3$  bzw.  $\Delta \sqrt[3]{V_E} = 0,032 \text{ \AA}$  und für  $\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6$   $\Delta V_E = 7,22 (\text{\AA})^3$  bzw.  $\Delta \sqrt[3]{V_E} = 0,035 \text{ \AA}$ .

Beim Lagern der Pu(III)-Silikate an Luft tritt eine langsame Zersetzung ein, nach ca. 10d lassen sich auf den Röntgendiagrammen deutlich die Reflexe von  $\text{PuO}_2$  erkennen. Eine entsprechende Zersetzung erfolgt für die Verbindungen mit  $\text{An}=\text{Am}$  und Cm nicht, hier ergibt sich nur die in Kapitel 3.3.3. beschriebene Gitteraufweitung mit Metamiktisierung.

### 3.3.1.2. Verbindungen des Typs $\text{An}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Disilikate der Zusammensetzung  $\text{SE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  sind in mehreren polymorphen Modifikationen bekannt. Bei den leichteren Lanthaniden sind dies der tetragonale Tieftemperaturtyp A und der pseudoorthorhombische Hochtemperaturtyp G.

Bei Versuchen mit  $\text{An}=\text{Pu}$ , Am konnte nur das im Typ G kristallisierende  $\text{Am}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  erhalten werden, Es bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{AmO}_2 + \text{SiO}_2$  bei  $1500^\circ\text{C}$  unter reduzierender Atmosphäre. Die Gitterkonstanten der pseudoorthorhombischen

Elementarzelle von  $\text{Am}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  betragen (zum Vergleich sind die Werte für  $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$   $r(\text{Nd}^{3+}) = 0,995 \text{ \AA}$  mit angegeben (90)):

$\text{Am}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
$a = 8,639 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a = 8,630 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$b = 12,940 \pm 0,007 \text{ \AA}$	$b = 12,945 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$c = 5,396 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$c = 5,391 \pm 0,001 \text{ \AA}$
$V_E = 603,21 (\text{\AA})^3$	$V_E = 602,26 (\text{\AA})^3$

Versuche zur Darstellung von  $\text{Pu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  waren ohne Erfolg, da keine vollständige Reduktion des eingesetzten  $\text{PuO}_2$  zu erzielen war. Auch konnte die Tieftemperaturform A für An=Am nicht erhalten werden, auch ein Versuch bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  lieferte nur - schwach ausgeprägte - Reflexe des Typs G. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Actiniden der Stabilitätsbereich des A-Typs zu wesentlich niedrigeren Temperaturen verschoben wird als dies bei den Lanthaniden der Fall ist (ca.  $1450^\circ\text{C}$  für Nd nach (90)).

Andere  $\text{An}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Modifikationen sind nach dem Polymorphiediagramm (90) für An=Am nicht zu erwarten, daher wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

### 3.3.2. Polynäre Actiniden(III)-Silikate

#### 3.3.2.1. Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Die Kationenfehlstellen im Apatitgitter des  $\text{An}_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  lassen sich durch die Substitution  $(1/3 \text{ An}^{3+} + 2/3 \square) = 1\text{Me}(\text{I})$  ausfüllen, dabei nimmt nach (90) das Alkali die (6h)-Position in statistischer Verteilung ein. Derartige gemischte, polynäre Apatitverbindungen sind bei den Lanthaniden für  $\text{Me}(\text{I}) = \text{Li}$  und  $\text{Na}$  für SE = La-Ln) bekannt.

Entsprechende  $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ -Verbindungen konnten für An=Pu, Am und Cm auch nur mit  $\text{Me}(\text{I}) = \text{Li}$  und  $\text{Na}$  erhalten werden. Die

Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Abbildung 21 und 22 enthalten die Goniometerdiagramme von  $\text{NaPu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  bzw.  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , Tabelle 14 die Indizierung von  $\text{LiCm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Bemerkenswert ist die wesentlich "leichtere" Bildung dieser polynären Silikate im Vergleich zu der ternären Verbindungen. Sie lassen sich in reiner Form schon bei  $T = 1100^\circ\text{C}$  darstellen.

### 3.3.2.2. Verbindungen des Typs $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Im Falle der SE-Silikate mit Apatitstruktur zeigte sich, daß auch eine Substitution der Art  $(4/3 \text{Re}^{3+} + 2/3 \square) = 2\text{Me}(\text{II})$  möglich ist. Derartige polynäre Silikate wurden bei den Lanthaniden für  $\text{Me}(\text{II}) = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$  erhalten (94).

Auch bei den Actiniden konnten solche polynären Silikate  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  erhalten werden ( $\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ ;  $\text{Me}(\text{II}) = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt, die Indizierung von  $\text{Mg}_2\text{Pu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Am}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{Ba}_2\text{Pu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  in den Tabellen 16-19. Die Farben der erhaltenen Verbindungen entsprechen den Oxidationsstufen der Actiniden: die Pu-Verbindungen sind hellblau, die Am-Verbindungen rosa und die Cm-Verbindungen schwach gelb.

Auch die polynären An-Silikate mit Apatitstruktur lassen sich bei wesentlich niedrigeren Temperaturen darstellen als die reinen ternären Phasen. Dies ist von Bedeutung bei der Verglasung des hochaktiven Abfalls aus Wiederaufarbeitungsanlagen - die Glasmatrix enthält größere Mengen an Alkalien und Erdalkalien.

Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen mit  $\text{Me}(\text{II}) = \text{Be}, \text{Pb}, \text{Mn}$  und  $\text{Cd}$  schlugen für  $\text{An}=\text{Pu}$  und  $\text{Am}$  fehl. Bei Versuchen zu ihrer Darstellung wurden stets die reinen ternären

Tabelle 13: Polynäre Actinidensilikate des Typs  $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Verbindungstyp	$\text{Me}^{\text{I}}$	An	Darstellungsbedingungen	hexagonale Gitterkonst. <sup>++)</sup>		$\sqrt[3]{V_E}$
				a (Å)	c (Å)	
$\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Li	Pu	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,566	6,999	8,219
		Am	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,556	6,998	8,210
		Cm	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,535 <sup>+) </sup>	6,964 <sup>+) </sup>	8,186
	Na	Pu	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/4\text{d}$	9,594	7,025	8,242
		Am	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/4\text{d}$	9,576	7,007	8,224
		Cm	$\text{H}_2/1100^\circ\text{C}/4\text{d}$	9,546 <sup>+) </sup>	6,976 <sup>+) </sup>	8,196

<sup>+)</sup>  4h nach der Herstellung

<sup>++)</sup>   $\pm \leq 0,005 \text{ \AA}$

LICM9(SiO4)6O2 1100 H2 3D 4H N.REAKTION

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW 0.9926062E-08  
 SUM W 0.1300000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
1.	0.	2.	13.86	13.90	-0.04	0.05742	0.05772	-0.00030	0.	1.00
2.	1.	0.	14.32	14.30	0.03	0.06122	0.06100	0.00022	0.	1.00
2.	1.	1.	15.68	15.70	-0.02	0.07304	0.07325	-0.00021	0.	1.00
1.	1.	2.	15.94	15.91	0.03	0.07542	0.07515	0.00027	0.	1.00
3.	0.	0.	16.29	16.26	0.03	0.07868	0.07842	0.00026	0.	1.00
2.	2.	2.	23.06	23.07	-0.01	0.15342	0.15357	-0.00015	0.	1.00
3.	1.	2.	23.75	23.76	-0.01	0.16220	0.16229	-0.00008	0.	1.00
3.	2.	0.	23.99	24.01	-0.01	0.16537	0.16556	-0.00019	0.	1.00
2.	1.	3.	24.46	24.45	0.02	0.17151	0.17126	0.00025	0.	1.00
3.	2.	1.	24.94	24.94	0.00	0.17787	0.17781	0.00006	0.	1.00
4.	1.	0.	25.33	25.33	0.00	0.18304	0.18299	0.00005	0.	1.00
4.	0.	2.	25.72	25.73	-0.00	0.18840	0.18843	-0.00003	0.	1.00
0.	0.	4.	26.27	26.28	-0.00	0.19597	0.19603	-0.00006	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A = 9.53586 C.00426  
 B = 9.53586 0.00426  
 C = 6.96457 0.00311  
 ALPHA = 90.000 0.0  
 BETA = 90.000 C.C  
 GAMMA = 120.000 C.0

Tabelle 14: Computerausdruck der Indizierung von  $\text{LiCm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= C.C

Tabelle 15: Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten von  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Verbindungstyp	Me (II)	An	Darstellungsbedingungen	hexagonale Gitterkonst. <sup>++)</sup>		$\sqrt[3]{V_E} (\text{Å})$
				a (Å)	c (Å)	
$\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Mg	Pu	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,559	6,973	8,202
		Am	$\text{H}_2/1300^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,524	6,931	8,166
	Ca	Pu	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,570	7,043	8,236
		Am	$\text{H}_2/1200^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,546	7,019	8,213
		Cm	$\text{H}_2/1200^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,517 <sup>+) )</sup>	6,986 <sup>+) )</sup>	8,183
	Sr	Pu	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,604	7,122	8,286
		Am	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,595 <sup>+++)</sup>	7,099	8,272 <sup>+++)</sup>
		Cm	$\text{H}_2/1200^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,565 <sup>+) )</sup>	7,069 <sup>+) )</sup>	8,243
	Ba	Pu	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,701	7,198	8,371
		Am	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,688	7,166	8,352
		Cm	$\text{H}_2/1200^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,653 <sup>+) )</sup>	7,123 <sup>+) )</sup>	8,315

<sup>+) )</sup> 4h nach Darstellung

<sup>++)</sup>  $\pm \leq 0,005 \text{ Å}$

<sup>+++)</sup> Wert wahrscheinlich zu hoch, Wiederholung wegen  $^{241}\text{Am}$ -Oxidmangels nicht möglich

MG2PU8(SiO4)6O2 1250 H2 3D

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0

LAMBDA AV = 1.54178

ALPHA 1= 1.54951

ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW  
0.3408181E-08

SUM W  
0.1800000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.74	10.73	0.01	0.03473	0.03469	0.00004	0.	1.00
0.	0.	2.	12.78	12.77	0.00	0.04890	0.04889	0.00001	0.	1.00
1.	0.	2.	13.88	13.88	-0.01	0.05751	0.05756	-0.00005	0.	1.00
2.	1.	0.	14.25	14.26	-0.01	0.06059	0.06070	-0.00011	0.	1.00
2.	1.	1.	15.65	15.67	-0.01	0.07282	0.07293	-0.00011	0.	1.00
1.	1.	2.	15.89	15.88	0.01	0.07496	0.07490	0.00006	0.	1.00
3.	0.	0.	16.21	16.22	-0.01	0.07793	0.07805	-0.00012	0.	1.00
3.	0.	2.	20.86	20.87	-0.01	0.12680	0.12694	-0.00014	0.	1.00
1.	1.	3.	21.64	21.64	-0.00	0.13599	0.13601	-0.00002	0.	1.00
4.	0.	0.	21.90	21.87	0.03	0.13912	0.13875	0.00037	0.	1.00
2.	2.	2.	23.04	23.02	0.02	0.15317	0.15295	0.00022	0.	1.00
3.	1.	2.	23.71	23.70	0.01	0.16169	0.16162	0.00007	0.	1.00
3.	2.	0.	23.94	23.95	-0.01	0.16466	0.16477	-0.00011	0.	1.00
2.	1.	3.	24.41	24.40	0.01	0.17085	0.17070	0.00015	0.	1.00
3.	2.	1.	24.87	24.88	-0.01	0.17687	0.17699	-0.00012	0.	1.00
4.	1.	0.	25.26	25.26	-0.00	0.18210	0.18211	-0.00002	0.	1.00
4.	0.	2.	25.66	25.67	-0.01	0.18751	0.18764	-0.00013	0.	1.00
0.	0.	4.	26.24	26.24	-0.00	0.19548	0.19555	-0.00007	0.	1.00

1 68 1

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A	=	9.55875	0.00279
B	=	9.55875	0.00279
C	=	6.97307	0.00204
ALPHA	=	90.000	0.0
BETA	=	90.000	0.0
GAMMA	=	120.000	0.0

Tabelle 16: Computerausdruck der Indizierung von Mg<sub>2</sub>Pu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW 0.5335881E-18  
 SUM W 0.1900000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.74	10.75	-0.01	0.03470	0.03478	-0.00009	0.	1.00
1.	1.	1.	11.23	11.26	-0.03	0.03793	0.03815	-0.00022	0.	1.00
0.	0.	2.	12.66	12.69	-0.03	0.04803	0.04824	-0.00021	0.	1.00
1.	0.	2.	13.79	13.81	-0.02	0.05678	0.05694	-0.00016	0.	1.00
2.	1.	0.	14.26	14.28	-0.02	0.06067	0.06087	-0.00020	0.	1.00
2.	1.	1.	15.64	15.67	-0.03	0.07268	0.07293	-0.00025	0.	1.00
1.	1.	2.	15.81	15.82	-0.01	0.07423	0.07433	-0.00010	0.	1.00
3.	0.	0.	16.25	16.25	0.00	0.07830	0.07826	0.00004	0.	1.00
3.	0.	2.	20.85	20.84	0.02	0.12674	0.12651	0.00023	0.	1.00
1.	1.	3.	21.51	21.53	-0.01	0.13450	0.13464	-0.00014	0.	1.00
4.	0.	0.	21.89	21.90	-0.01	0.13900	0.13913	-0.00013	0.	1.00
2.	2.	2.	22.99	22.99	-0.01	0.15248	0.15259	-0.00011	0.	1.00
3.	1.	2.	23.65	23.68	-0.02	0.16098	0.16129	-0.00031	0.	1.00
3.	2.	0.	23.99	23.98	0.01	0.16537	0.16522	0.00015	0.	1.00
2.	1.	3.	24.31	24.31	0.00	0.16947	0.16942	0.00005	0.	1.00
3.	2.	1.	24.90	24.90	0.00	0.17734	0.17728	0.00006	0.	1.00
4.	1.	0.	25.32	25.30	0.02	0.18284	0.18261	0.00022	0.	1.00
4.	0.	2.	25.65	25.65	0.01	0.18745	0.18738	0.00007	0.	1.00
0.	0.	4.	26.07	26.06	0.02	0.19320	0.19298	0.00022	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A = 9.54567 0.00361  
 B = 9.54567 0.00361  
 C = 7.01935 0.00266  
 ALPHA = 90.000 0.0  
 BETA = 90.000 0.0  
 GAMMA = 120.000 0.0

Tabelle 17: Computerausdruck der Indizierung von Ca<sub>2</sub>Am<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

SR2CM8(SiO4)6O2 1200 3D H2 4H N.REAKT.

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 K=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54422

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW SUM W  
 0.1180614E-07 0.1500000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.63	10.72	-0.05	0.03434	0.03464	-0.00030	0.	1.00
1.	1.	1.	11.18	11.22	-0.05	0.03756	0.03787	-0.00031	0.	1.00
1.	0.	2.	13.69	13.72	-0.03	0.05601	0.05622	-0.00021	0.	1.00
2.	1.	0.	14.25	14.25	-0.00	0.06059	0.06063	-0.00004	0.	1.00
2.	1.	1.	15.59	15.62	-0.03	0.07223	0.07252	-0.00029	0.	1.00
1.	1.	2.	15.69	15.74	-0.04	0.07318	0.07355	-0.00037	0.	1.00
3.	0.	0.	16.18	16.21	-0.03	0.07765	0.07795	-0.00030	0.	1.00
2.	2.	2.	22.89	22.91	-0.02	0.15129	0.15149	-0.00020	0.	1.00
3.	1.	2.	23.58	23.59	-0.01	0.16002	0.16015	-0.00013	0.	1.00
3.	2.	0.	23.95	23.93	0.02	0.16479	0.16455	0.00024	0.	1.00
2.	1.	3.	24.18	24.17	0.01	0.16771	0.16764	0.00007	0.	1.00
3.	2.	1.	24.85	24.84	0.01	0.17660	0.17645	0.00016	0.	1.00
4.	1.	0.	25.25	25.24	0.01	0.18203	0.18188	0.00015	0.	1.00
4.	0.	2.	25.57	25.56	0.01	0.18622	0.18614	0.00009	0.	1.00
0.	0.	4.	25.88	25.86	0.01	0.19045	0.19026	0.00020	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE FRECF5

A = 9.56498 0.00516  
 B = 9.56498 0.00516  
 C = 7.06940 0.00381  
 ALPHA = 90.000 0.0  
 BETA = 90.000 0.0  
 GAMMA = 120.000 0.0

Tabelle 18: Computerausdruck der Indizierung von  $Sr_2Cm_8(SiO_4)_6O_2$  mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW 0.2389383E-08  
 SUM W 0.2000000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.54	10.57	-0.03	0.03349	0.03368	-0.00019	0.	1.00
1.	1.	1.	11.03	11.05	-0.02	0.03660	0.03673	-0.00012	0.	1.00
0.	0.	2.	12.37	12.37	0.00	0.04589	0.04588	0.00001	0.	1.00
1.	0.	2.	13.46	13.47	-0.01	0.05422	0.05430	-0.00008	0.	1.00
2.	1.	0.	14.04	14.05	-0.02	0.05881	0.05894	-0.00012	0.	1.00
2.	1.	1.	15.38	15.39	-0.01	0.07030	0.07041	-0.00011	0.	1.00
1.	1.	2.	15.45	15.47	-0.02	0.07097	0.07114	-0.00017	0.	1.00
3.	0.	0.	15.97	15.98	-0.01	0.07574	0.07578	-0.00003	0.	1.00
2.	1.	2.	16.40	16.38	0.02	0.07972	0.07956	0.00016	0.	1.00
3.	0.	2.	20.43	20.41	0.01	0.12179	0.12165	0.00013	0.	1.00
1.	1.	3.	20.99	21.00	-0.01	0.12837	0.12848	-0.00012	0.	1.00
4.	0.	0.	21.52	21.53	-0.01	0.13456	0.13471	-0.00015	0.	1.00
2.	2.	2.	22.54	22.54	-0.00	0.14688	0.14691	-0.00003	0.	1.00
3.	1.	2.	23.22	23.21	0.01	0.15544	0.15533	0.00011	0.	1.00
3.	2.	0.	23.57	23.58	-0.01	0.15990	0.15997	-0.00008	0.	1.00
2.	1.	3.	23.76	23.75	0.01	0.16233	0.16216	0.00017	0.	1.00
3.	2.	1.	24.47	24.46	0.02	0.17164	0.17144	0.00020	0.	1.00
4.	1.	0.	24.86	24.87	-0.01	0.17681	0.17681	-0.00001	0.	1.00
4.	0.	2.	25.15	25.15	0.00	0.18062	0.18059	0.00002	0.	1.00
0.	0.	4.	25.36	25.36	-0.00	0.18344	0.18351	-0.00007	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A = 9.70094 0.00262  
 B = 9.70094 0.00262  
 C = 7.19814 0.00194  
 ALPHA = 90.000 0.0  
 BETA = 90.000 0.0  
 GAMMA = 120.000 0.0

Tabelle 19: Computerausdruck der Indizierung von Ba<sub>2</sub>Pu<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

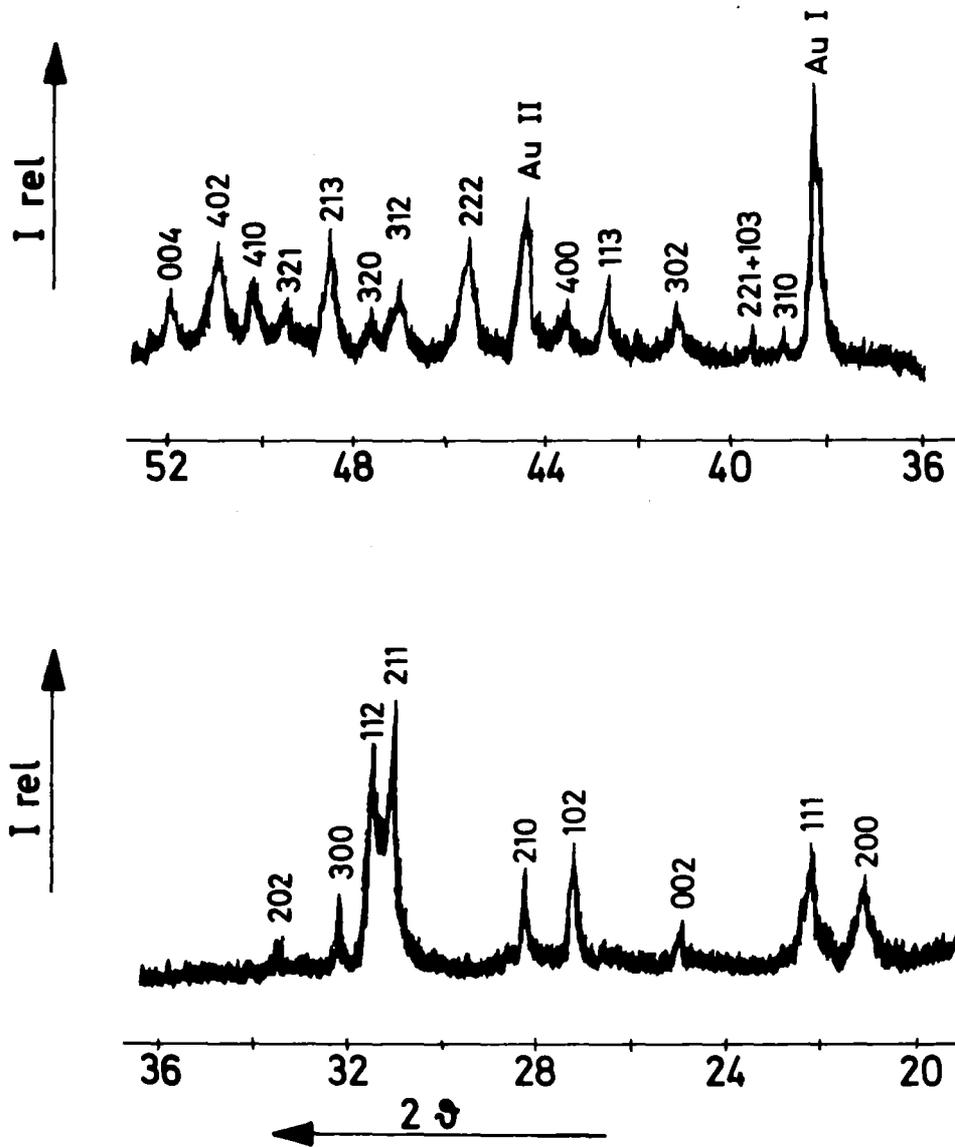


Abb.: 21: Goniometerdiagramm von  $\text{NaPu}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

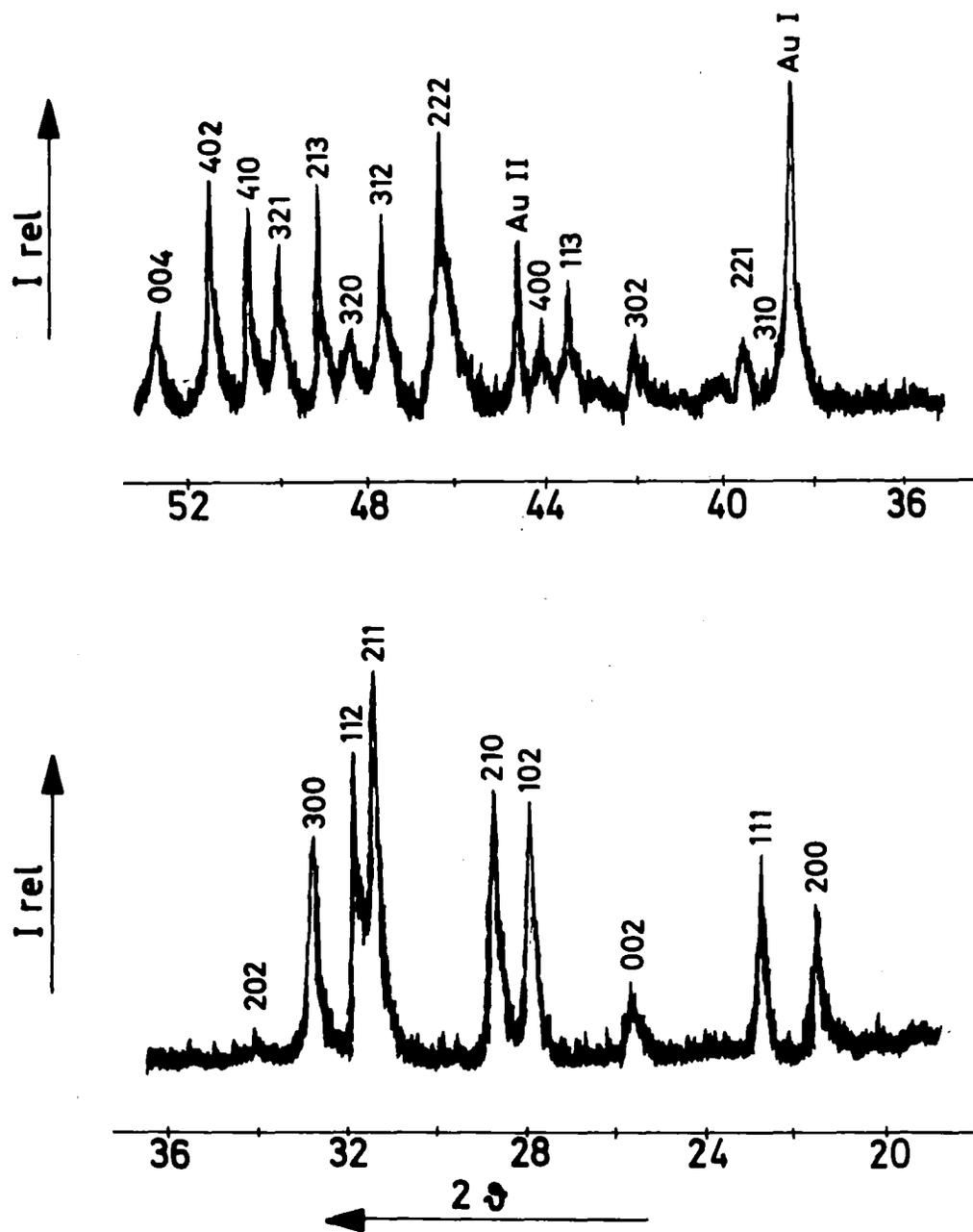


Abb. 22: Goniometerdiagramm von  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Oxidapatite erhalten, wie die Röntgenaufnahmen der Reaktionsprodukte zeigten.

### 3.3.2.3. Verbindungen des Typs $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{An}_6(\text{SiO}_4)_6$

Entsprechend der Phase  $\text{Sr}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$  (95) konnten bei den Actiniden auch analoge Verbindungen mit  $\text{An}=\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$  erhalten werden. Auch diese Verbindungen besitzen hexagonale Apatitstruktur. Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten sind in Tabelle 20 zusammengestellt, die Indizierung von  $\text{Sr}_3\text{Pu}_6(\text{SiO}_4)_6$  in Tabelle 21.

Nach neuesten Untersuchungen (96) sind die Produkte der Zusammensetzung  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$  keine einheitlichen Phasen, sondern Gemische verschiedener Phasen. Obwohl endgültige Aussagen noch ausstehen, dürfte dies dann auch für die Actinidenverbindungen zutreffen (wenngleich - im Gegensatz zur La-Phase (96) - im Röntgendiagramm der Am- und Pu-Verbindungen keine Fremdlinien zu beobachten waren).

Um diese Frage eindeutig zu klären, sind systematische Untersuchungen notwendig, z.B. durch Verfolgung der Änderung der Gitterkonstanten des Systems  $\text{SrO}[\text{SE}(\text{An})]_8(\text{SiO}_4)_6$ . Aus Gründen der Experimentiertechnik ist es jedoch vorteilhafter, die Phasenbreite der Silikat-Apatitphase an Systemen mit  $\text{SE} =$  Lanthaniden zu ermitteln. Das größere Molvolumen der  $\text{Sr}_3\text{An}_6(\text{SiO}_4)_6$ -Phasen im Vergleich zu  $\text{Sr}_2\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  spricht zumindest für eine partielle Löslichkeit von  $\text{SrO}$  in  $\text{Sr}_2\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , deren Grenze festzulegen ist.

### 3.3.3. Eigenstrahlenseffekte in Am(III)- und Cm(III)-Silikaten

Aus zahlreichen Untersuchungen an  $\alpha$ -aktiven Transuranverbindungen ist bekannt, daß sich die Dimensionen der Elementarzelle ändern. Dies ist bedingt durch die Strahleneffekte, die durch die  $\alpha$ -Strahlen und die Rückstoßatome hervorgerufen werden (97). Die Änderung der Gitterparameter läßt sich dabei durch

Tabelle 20: Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten von  $\text{Sr}_3\text{An}_6(\text{SiO}_4)_2$

Verbindungstyp	Actiniden- element	Darstellungs- bedingungen	hexagonale Gitterkonst. <sup>+)</sup>		$\sqrt[3]{V_E}$ (Å)
			a (Å)	b (Å)	
$\text{Sr}_3\text{An}_6(\text{SiO}_4)_6$	Pu	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,619	7,131	8,298
	Am	$\text{H}_2/1250^\circ\text{C}/3\text{d}$	9,591	7,094	8,268

+)  $\pm \leq 0,003 \text{ \AA}$

SR3PU6(SI04)6 1250 3D H2

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW 0.4365511E-08  
 SUM W 0.2200000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.65	10.67	-0.02	0.03415	0.03426	-0.00010	0.	1.00
1.	1.	1.	11.14	11.15	-0.01	0.03730	0.03738	-0.00008	0.	1.00
0.	0.	2.	12.47	12.49	-0.01	0.04666	0.04675	-0.00009	0.	1.00
1.	0.	2.	13.60	13.60	-0.00	0.05529	0.05531	-0.00002	0.	1.00
2.	1.	0.	14.18	14.17	0.00	0.05997	0.05995	0.00002	0.	1.00
2.	1.	1.	15.53	15.52	0.00	0.07164	0.07164	0.00000	0.	1.00
1.	1.	2.	15.58	15.61	-0.03	0.07218	0.07244	-0.00026	0.	1.00
3.	0.	0.	16.11	16.12	-0.00	0.07704	0.07708	-0.00004	0.	1.00
2.	0.	2.	16.51	16.54	-0.03	0.08076	0.08101	-0.00025	0.	1.00
3.	1.	0.	19.49	19.49	-0.01	0.11126	0.11134	-0.00007	0.	1.00
2.	2.	1.	19.74	19.77	-0.03	0.11408	0.11446	-0.00038	0.	1.00
3.	0.	2.	20.58	20.60	-0.02	0.12362	0.12383	-0.00021	0.	1.00
1.	1.	3.	21.21	21.21	-0.00	0.13083	0.13088	-0.00005	0.	1.00
4.	0.	0.	21.71	21.73	-0.02	0.13683	0.13703	-0.00020	0.	1.00
2.	2.	2.	22.75	22.75	0.01	0.14961	0.14952	0.00008	0.	1.00
3.	1.	2.	23.42	23.43	-0.01	0.15798	0.15809	-0.00011	0.	1.00
3.	2.	0.	23.80	23.79	0.01	0.16285	0.16272	0.00013	0.	1.00
2.	1.	3.	23.99	23.98	0.01	0.16524	0.16514	0.00010	0.	1.00
3.	2.	1.	24.71	24.68	0.03	0.17481	0.17441	0.00040	0.	1.00
4.	1.	0.	25.10	25.09	0.01	0.17994	0.17985	0.00009	0.	1.00
4.	0.	2.	25.39	25.38	0.01	0.18385	0.18378	0.00007	0.	1.00
0.	0.	4.	25.63	25.62	0.01	0.18717	0.18700	0.00017	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A	=	9.61866	0.00349
B	=	9.61866	0.00349
C	=	7.13064	0.00259
ALPHA	=	90.000	0.0
BETA	=	90.000	0.0
GAMMA	=	120.000	0.0

Tabelle 21: Computerausdruck der Indizierung von Sr<sub>3</sub>Pu<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> mit Berechnung der Gitterkonstanten

DRIFT CONSTANTS

die Beziehung

$$\Delta a/a = A(1 - e^{-B\lambda t}) = A(1 - e^{-B't})$$

angeben ( $A, B = \text{Konstanten}, \lambda = \text{Zerfallskonstante}, t = \text{Zeit}, a = \text{Gitterparameter}, B' = B \cdot \lambda$ ). Dies bedeutet, daß nach einer gewissen Zeit ein Grenzwert erreicht wird, der einen Sättigungsstrahlenschaden angibt. Für  $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  z.B. lautet die Beziehung (98)  $\Delta a/a = 2,0 \cdot 10^{-3}(1 - e^{-0,067 \cdot t})$ . In mehreren Fällen konnte dieser Sättigungseffekt nicht erreicht werden, da das Kristallgitter so gestört wurde, daß keine Beugungsreflexe auf dem Röntgendiagramm mehr auszumessen waren (z.B. bei  $\text{Li}_4\text{AmO}_5$  (98)).

Dieser letztgenannte Fall - Nichterreichen des durch die Eigenaktivität bedingten Gleichgewichts der Strahleneffekte - wurde auch für  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  beobachtet. Für  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ergaben sich selbst für Meßzeiten von über hundert Tagen keine Andeutungen eines Grenzwerts, obwohl ein solcher für das kubische  $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (98) bereits nach etwa 50 d erreicht wurde. Die in Abbildung 23 aufgeführten Meßwerte lassen sich unter Annahme einer linearen Änderung der Gitterparameter durch die Beziehungen (für  $t \leq 110 \text{ d}$ )

$$\begin{aligned} a_t &= a_0 (1 + 7,42 \cdot 10^{-5} \cdot t(\text{d})) \text{ mit } a_0 = 9,574 \text{ \AA} \\ c_t &= c_0 (1 + 7,28 \cdot 10^{-5} \cdot t(\text{d})) \text{ mit } c_0 = 7,006 \text{ \AA} \\ (\sqrt[3]{V_E})_t &= (\sqrt[3]{V_E})_0 (1 + 7,11 \cdot 10^{-5} \cdot t(\text{d})) \text{ mit } (\sqrt[3]{V_E})_0 = 8,224 \text{ \AA} \end{aligned}$$

wiedergegeben (die Annahme einer linearen Änderung ist nur eine Approximation, da sich aus den Meßdaten die anzunehmende e-Funktion nicht berechnen läßt).

Entsprechend gilt für das ebenfalls hexagonal kristallisierende  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  (Abb. 24) (für  $t \leq 46 \text{ h}$ ):

$$\begin{aligned} a_t &= a_0 (1 + 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot t(\text{h})) \text{ mit } a_0 = 9,559 \text{ \AA} \\ c_t &= c_0 (1 + 5,00 \cdot 10^{-5} \cdot t(\text{h})) \text{ mit } c_0 = 6,992 \text{ \AA} \\ (\sqrt[3]{V_E})_t &= (\sqrt[3]{V_E})_0 (1 + 9,73 \cdot 10^{-5} \cdot t(\text{h})) \text{ mit } (\sqrt[3]{V_E})_0 = 8,209 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Extrapoliert auf  $t = 0$  ergeben sich folgende Gitterkonstanten

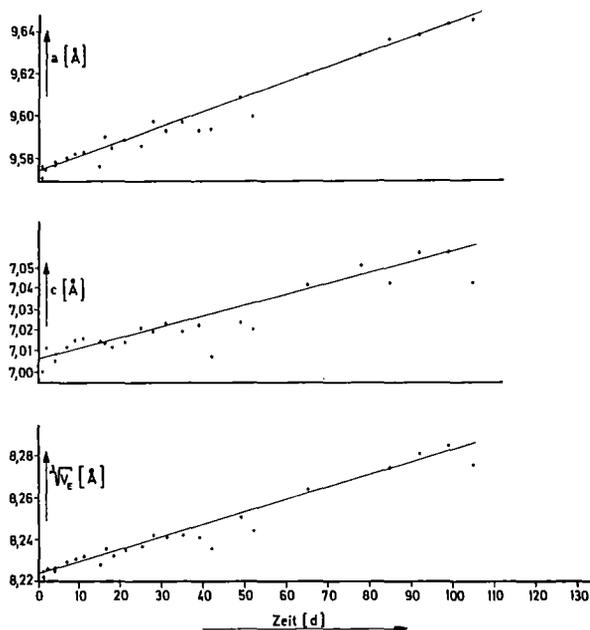


Abb. 23: Änderung der Gitterkonstanten von  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  als Funktion der Lagerzeit.

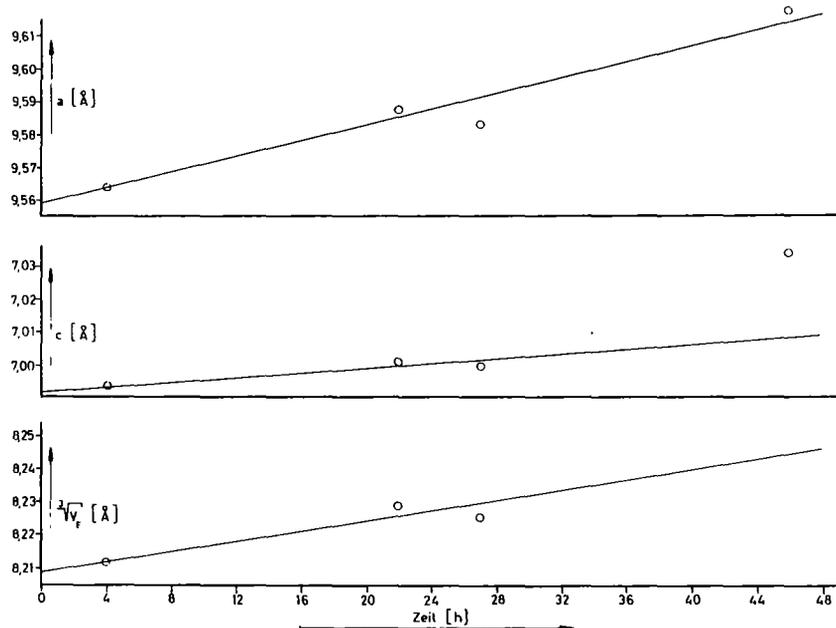


Abb. 24: Änderung der Gitterkonstanten von  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  als Funktion der Lagerzeit.

für  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$ :

$$\begin{aligned} t = 0 \quad a &= 9,559 \text{ \AA} \\ c &= 6,992 \text{ \AA} \end{aligned}$$

verglichen mit den Werten in Tabelle 10 für

$$\begin{aligned} t = 4\text{h} \quad a &= 9,564 \text{ \AA} \\ c &= 6,993 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

(Auch hier gilt die gleiche Einschränkung hinsichtlich der angegebenen linearen Beziehungen wie für  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  angeführt)

$\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  zeigt dagegen den "erwarteten" Verlauf, hier wird nach ca. 30 d das Sättigungsgleichgewicht erreicht (Abb. 25). Für die Änderung der Gitterparameter ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\frac{\Delta a}{a} = 4,1 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-0,06 \cdot t(\text{h})})$$

$$\frac{\Delta c}{c} = 2,8 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-0,03 \cdot t(\text{h})})$$

$$\frac{\Delta \sqrt[3]{V_E}}{\sqrt[3]{V_E}} = 3,9 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-0,05 \cdot t(\text{h})}) .$$

Extrapoliert auf  $t = 0$  ergeben sich für  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  folgende Gitterparameter:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad a &= 9,509 \text{ \AA} \\ c &= 6,984 \text{ \AA} \end{aligned}$$

verglichen mit den Werten in Tabelle 15 für

$$\begin{aligned} t = 4\text{h} \quad a &= 9,517 \text{ \AA} \\ c &= 6,986 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

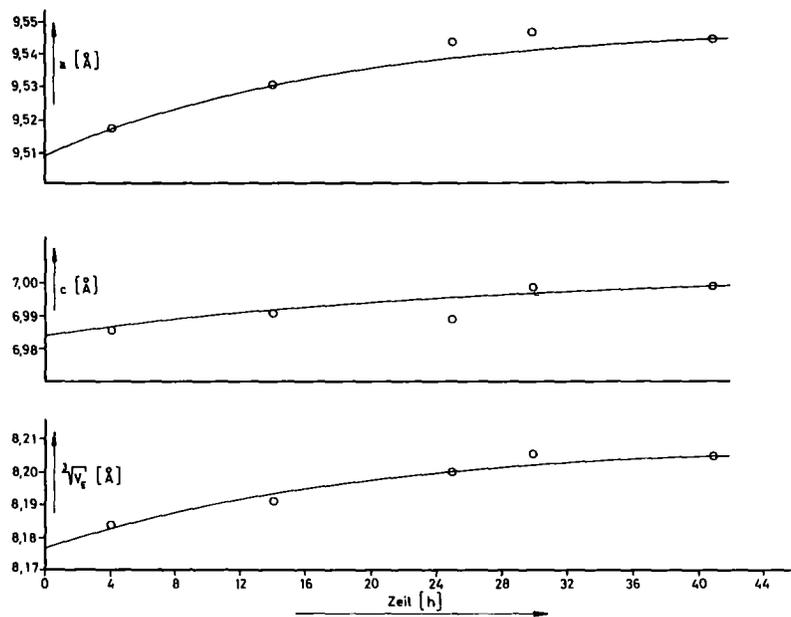


Abb. 25: Änderung der Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  als Funktion der Lagerzeit.

NAAM9(SiO4)6O2 99TAGE ALT

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0

LAMBDA AV = 1.54178

ALPHA 1= 1.54051

ALPHA 2= 1.54433

SUMV3Q/(N-K-1)SUMW  
0.6074501E-08

SUM W  
0.8000000E+01

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
1.	0.	2.	13.72	13.72	0.01	0.05629	0.05625	0.00004	0.	1.00
2.	1.	0.	14.11	14.13	-0.03	0.05939	0.05962	-0.00024	0.	1.00
2.	1.	1.	15.51	15.52	-0.01	0.07151	0.07156	-0.00005	0.	1.00
1.	1.	2.	15.71	15.71	-0.00	0.07327	0.07329	-0.00002	0.	1.00
3.	0.	0.	16.09	16.07	0.02	0.07681	0.07666	0.00015	0.	1.00
2.	2.	2.	22.79	22.78	0.00	0.14998	0.14995	0.00003	0.	1.00
2.	1.	3.	24.12	24.12	-0.00	0.16699	0.16703	-0.00003	0.	1.00
4.	0.	2.	25.40	25.40	0.00	0.18405	0.18402	0.00003	0.	1.00

LATTICE CONSTANTS

PROBABLE ERRORS

A = 9.64487 0.00531  
B = 9.64487 0.00531  
C = 7.05678 0.00389  
ALPHA = 90.000 0.0  
BETA = 90.000 0.0  
GAMMA = 120.000 0.0

Tabelle 22: Computerausdruck von NaAm<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>  
mit Berechnung der Gitterkonstanten  
(99 d nach Herstellung)

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0 I= 0.0 J= 0.0

CA2CM8(SIC4)6O2 1200 30 H2 30H N. REAKT.

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0 LAMBDA AV = 1.54178 ALPHA 1= 1.54051 ALPHA 2= 1.54432

SUMV<sup>2</sup>/((H-K-L)<sup>2</sup>UM<sup>2</sup>)      SUM W  
 0.7324655E-08      0.1500000E+02

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	10.71	10.75	-0.03	0.03457	0.03478	-0.00021	0.	1.00
1.	1.	1.	11.27	11.27	-0.00	0.03819	0.03821	-0.00002	0.	1.00
1.	0.	2.	13.85	13.84	0.01	0.05726	0.05722	0.00004	0.	1.00
2.	1.	0.	14.29	14.28	0.01	0.06092	0.06086	0.00007	0.	1.00
2.	1.	1.	15.67	15.67	-0.00	0.07295	0.07299	-0.00004	0.	1.00
1.	1.	2.	15.86	15.85	0.01	0.07469	0.07461	0.00008	0.	1.00
3.	0.	0.	16.24	16.24	-0.01	0.07816	0.07825	-0.00008	0.	1.00
2.	2.	2.	23.01	23.01	-0.00	0.15280	0.15286	-0.00006	0.	1.00
3.	1.	2.	23.71	23.70	0.01	0.16169	0.16155	0.00014	0.	1.00
3.	2.	0.	24.01	23.98	0.03	0.16563	0.16519	0.00044	0.	1.00
2.	1.	3.	24.35	24.35	0.00	0.17006	0.17005	0.00002	0.	1.00
3.	2.	1.	24.89	24.90	-0.01	0.17714	0.17732	-0.00018	0.	1.00
4.	1.	0.	25.27	25.30	-0.03	0.18223	0.18258	-0.00035	0.	1.00
4.	0.	2.	25.68	25.67	0.01	0.18779	0.18763	0.00015	0.	1.00
0.	0.	4.	26.13	26.14	-0.01	0.19403	0.19411	-0.00008	0.	1.00

1  
8  
1

LATTICE CONSTANTS

A = 9.54658      0.00401  
 B = 9.54658      0.00401  
 C = 6.99886      0.00294  
 ALPHA = 90.000      0.0  
 BETA = 90.000      0.0  
 GAMMA = 120.000      0.0

POSSIBLE ERRORS

Tabelle 23: Computerausdruck von Ca<sub>2</sub>Cm<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>  
 mit Berechnung der Gitterkonstanten  
 (30 h nach Herstellung)

DRIFT CONSTANTS

G= 0.0      I= 0.0      J= 0.0

Indizierungen der Röntgendiagramme von  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (nach 99 d) und  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (nach 30 h) sind in den Tabellen 22 und 23 enthalten.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden  $^{244}\text{Cm}$ -Verbindungen kann nicht gegeben werden, sie dürfte allein in der Struktur begründet sein - wahrscheinlich unterschiedliche Zahl an Leer- bzw. Fehlstellen. Eine erhöhte Zahl an Leerstellen dürfte sicher in  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  vorliegen im Vergleich zu  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ - und in Übereinstimmung damit wird bei der letztgenannten Verbindung das Sättigungsgleichgewicht bedeutend früher erreicht (nach ca. 30 h) als beim ternären Cm-Silikat (nach ca. 46 h noch nicht). Da nicht genügend  $^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$  zur Verfügung stand, konnten keine weiteren Cm-Verbindungen hinsichtlich der Eigenstrahlenschädigung untersucht werden.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

##### 4.1. Untersuchungen über das System Uranoxid-Dysprosiumoxid

4.1.1. Festkörperchemische Reaktionen im quasibinären System  $\text{UO}_{2+x}\text{-DyO}_{1,5}$  bei  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$  und  $1100^\circ\text{C} \leq T \leq 1550^\circ\text{C}$  zeigten das Vorliegen von vier Phasen:  $\text{U}_3\text{O}_8$ , einer Fluoritphase,  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$  und  $\text{C-DyO}_{1,5}$ . Von diesen Phasen konnte nur für die kubische Fluoritphase eine Phasenbreite festgestellt werden, die mit steigender Temperatur zunimmt.

4.1.2. Untersuchungen im ternären System U-Dy-O für den Bereich  $\text{UO}_2\text{-DyO}_{1,5}\text{-O}_2$  zeigten, daß bei  $T = 1250^\circ\text{C}$  auch hier nur die im quasibinären System existierenden Phasen auftreten. Hierbei nimmt die Fluoritphase einen großen Bereich ein, ihr Existenzbereich reicht von U(IV) bis zu U(VI). Die maximale Löslichkeit von  $\text{DyO}_{1,5}$  in  $\text{UO}_2$  reicht bis 62 Mol-%, das O:(U+Dy)-Verhältnis von 1,69 bis 2,25. Die rhomboedrische  $\text{UO}_6 \cdot 6\text{DyO}_{1,5}$ -Phase und das kubische  $\text{C-DyO}_{1,5}$  nehmen geringe Mengen Uranoxid ( $\text{UO}_{<3,00}$ ) in fester Lösung auf.

4.1.3. Thermodynamische Untersuchungen an ausgewählten  $(\text{U}_{0,67}\text{SE}_{0,33})\text{O}_{2+x}$ -Phasen (SE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) unter Verwendung einer galvanischen Hochtemperaturfestkörperkette zeigten, daß die Lösungsenthalpie von Sauerstoff in diesen Phasen geringer ist als in den  $\text{SEUO}_4$ -Phasen. Phasenumwandlung einiger Proben bei hohen Temperaturen wurden festgestellt.

## 4.2. Untersuchungen über Transuran(III)-Silikate

- 4.2.1. Durch Festkörperreaktionen konnte in den Systemen  $\text{PuO}_{1,5}(\text{Am}_{1,5}, \text{CmO}_{1,5})\text{-SiO}_2$  die Bildung der im hexagonalen Apatitgitter kristallisierenden Verbindungen  $\text{An}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{An}_8(\text{SiO}_4)_6$  ( $\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$ ) festgestellt werden. Im System  $\text{AmO}_{1,5}\text{-SiO}_2$  wurde ferner noch das orthorhombische Disilikat  $\text{Am}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  nachgewiesen.
- 4.2.2. Polynäre Alkali-Transuran(III)-Silikate  $\text{Me}^{\text{I}}\text{An}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und polynäre Erdalkali-Transuran(III)-Silikate  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{An}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  wurden durch Festkörperreaktion von  $\text{Me}_2\text{CO}_3(\text{MeCO}_3)/(\text{AnO}_2)\text{SiO}_2$  unter entsprechenden Bedingungen erhalten. Sie kristallisieren wie die formelgleichen Verbindungen der Lanthaniden im hexagonalen Apatitgitter. Bemerkenswert ist die im Vergleich zu den ternären An(III)-Silikaten leichtere Bildung der polynären An(III)-Silikate, was bei der Verfestigung der im hochaktiven Abfall von Wiederaufarbeitungsanlagen enthaltenen Transurane zu Silikatgläsern von Bedeutung ist.
- 4.2.3. Beim Lagern erleiden besonders die  $^{241}\text{Am}$ - und  $^{244}\text{Cm}$ -Silikate Gitterschäden durch Eigenstrahlungseffekte. Aus den Beispielen von  $\text{NaAm}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  und  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  wurde die Änderung der Gitterparameter als Funktion der Lagerzeit bis zur Zerstörung des Kristallgitters verfolgt. An den Beispielen der beiden  $^{244}\text{Cm}$ -Verbindungen konnte dabei eine

erhebliche Beeinflussung der Eigenstrahlungseffekte von der Art des Kristallgitters ermittelt werden; das Sättigungsgleichgewicht des Strahlenschadens wird bei  $\text{Ca}_2\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  nach 30 h erreicht, in der "offeneren" Struktur des  $\text{Cm}_8(\text{SiO}_4)_6$  bei der Zerstörung des Kristallgitters nach 46 h noch nicht.

5. LITERATUR

1. N.B. Mikheev  
Chemiker-Zeitung 102, 121 (1978)
2. C. Keller  
"The Chemistry of the Transuranium Elements"  
Verlag Chemie, Weinheim (1971)
3. C. Keller  
Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie,  
System No. 51 "Protactinium", Ergänzungsband 2 (1977)
4. C. Keller  
Chemiker-Zeitung 102, 437 (1978)
5. C. Keller  
Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie,  
System No. 44 "Thorium", Ergänzungsband C1 (1978)
6. Siehe Literaturzusammenstellungen in:  
Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie,  
Ergänzungsband 4 zur 8. Auflage, System No. 71,  
"Transurane", Teil C, Kapitel 3.2.2.3.3. (1972)
7. C. Keller, U. Berndt, H. Engerer, L. Leitner  
J.Solid State Chem. 4, 453 (1972)
8. C. Keller  
Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie,  
System No. 55 "Uran", Ergänzungsband C3 "Ternäre und  
polynäre Oxide" (1976)
9. E. Stadlbauer  
Dissertation Universität Karlsruhe (1972)  
s. auch KfK-Bericht 1649 (1972)
10. H. Diehl  
Dissertation Universität Karlsruhe (1970),  
s. auch KfK-Bericht 1235 (1970)
11. H. Diehl, C. Keller  
J.Solid State Chem. 3, 621 (1971)
12. E. Stadlbauer, U. Wichmann, U. Lott, C. Keller  
J.Solid State Chem. 10, 341 (1974)
13. W.G. Jocher  
Dissertation Universität Karlsruhe (1977)  
s. auch KfK-Bericht 2518 (1978)

14. A. Boroujerdi  
Dissertation der Universität Karlsruhe (1970),  
s. auch KfK-Bericht 1330 (1970)
15. C. Keller, A. Boroujerdi  
J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 1187 (1972)
16. R. Tanamas  
Dissertation der Universität Karlsruhe (1973),  
s. auch KfK-Bericht 1910 (1974)
17. U. Berndt, R. Tanamas, C. Keller  
J.Solid State Chem. 17, 113 (1976)
18. U. Wichmann  
Dissertation der Universität Karlsruhe (1974),  
s. auch KfK-Bericht 1924 (1974)
19. U. Wichmann, U. Berndt, C. Keller  
Rev.Chim.Minérale 14, 105 (1977)
20. H. Engerer  
Dissertation Universität Karlsruhe (1967),  
s. auch KfK-Bericht 597 (1967)
21. C. Keller, H. Engerer, L. Leitner, U. Sryotha  
J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 965 (1969)
22. L. Leitner  
Dissertation Universität Karlsruhe (1967),  
s. auch KfK-Bericht 521 (1967)
23. U. Sryotha  
Dissertation Universität Karlsruhe (1968),  
s. auch KfK-Bericht 737 (1968)
24. C. Keller  
MTP International Review of Science, Inorganic  
Chemistry, Series Two, Vol.7 "Lanthanides and  
Actinides" (K.W. Bagnall, ed.), p.1, Butterworths,  
London (1975)
25. M. Straumanis, A. Jevins  
"Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten  
nach der asymmetrischen Methode", Springer-Verlag,  
Berlin (1940)
26. J.B. Nelson, D.P. Riley  
Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
27. R.A. Giddings, R.S. Gordon  
J.Am.Ceram.Soc. 56, 111 (1973)

28. C. Wagner  
J.Phys.Chem.(B) 21, 42 (1933)
29. C. Keller  
Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie,  
System No 44. "Thorium", Ergänzungsband C2 (1976)
30. D. Geithoff  
Chemiker-Zeitung 100, 483 (1976)
31. H. Weitzel, C. Keller  
J.Solid State Chem. 13, 136 (1975)
32. E. Heinrich  
Dissertation Universität Heidelberg (1967)
33. E.A. Aitken, S.F. Bartram, E.F. Juenke  
Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
34. G.G. Koshcheev, L.M. Kovba, V.I. Spitsyn  
Dokl.Akad.Nauk SSSR 175, 92 (1967)
35. G.G. Koshcheev, L.M. Kovba, A.V. Zhelankin  
Vestn.Mosk.Univ. Ser.II, Khim. 20 (No.6), 53, (1965)
36. G.G. Koshcheev, L.M. Kovba  
Izvest.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Materialy 2, 1254 (1966)
37. G.G. Koshcheev, L.M. Kovba  
Sov. Radiochem. 9, 127 (1967)
38. S. Kemmler-Sack, W. Rüdorff  
Z. Naturforschg. 25b, 905 (1970)
39. G.L. Ploetz, A.T. Muccigrosso, L.M. Osika, W.R. Jacobi  
J.Am.Ceram.Soc. 43, 154 (1960)
40. B.C.H. Steele, G.B. Alcock  
Trans.Met. 233, 1359 (1965)
41. H. Schmalzried  
Z.Elektrochem. 66, 572 (1962)
42. H. Schmalzried  
Z.Phys.Chem. 38, 87 (1963)
43. W.A. Fischer, D. Janke  
Z.Phys.Chem. 69, 11 (1970)
44. N. Schmidt  
Dissertation Universität Karlsruhe (1974)  
s. auch KfK-Bericht 1987 (1974)

45. D. Barin, O. Knacke  
"Thermochemical Properties of Inorganic Substances"  
p. 654, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York  
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf (1973)
46. G.D. Hodgman, R.C. Weast, S.M. Selby  
"Handbook of Chemistry and Physics",  
p. 526 u. 2325, The Chemical Rubber  
Publishing Company, Cleveland, Ohio (1960)
47. W. Rüdorff, H. Erfurth, S. Kemmler-Sack  
Z.Anorg.Allgem.Chem. 354, 273-86 (1967)
48. R.J. Beals, J.H. Handwerk  
J.Am.Ceram.Soc. 48, 271 (1965)
49. W. Bronger, W. Klemm  
Z.Anorg.Allg.Chem. 319, 58 (1962)
50. H.Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm  
Z.Anorg.Allg.Chem. 357, 299 (1968)
51. L. Brewer  
Acta Met. 15, 553 (1967)
52. H. Holleck, H. Kleykamp  
J.Nucl.Met. 35, 158 (1970)
53. L. Brewer, P.R. Wengert  
Metall.Trans. 4, 83 (1973)
54. P.R. Wengert, L. Spanoudis  
J.Am.Ceram.Soc. 57, (2), 94 (1974)
55. B. Erdmann  
Dissertation Universität Karlsruhe (1971)  
s. auch KfK-Bericht 1444 (1971)
56. G. Kemmler  
Dissertation Universität Karlsruhe (1977)  
s. auch KfK-Bericht 2452 (1977)
57. S. Möbius  
Dissertation Universität Karlsruhe (1978)  
s. auch KfK-Bericht 2634 (1978)
58. L. Hellwig  
Dissertation Universität Karlsruhe (1978)  
s. auch KfK-Bericht 2687 (1978)
59. F.A. Rough, A.A. Bauer  
BMI-Report 1300 (1958)