

KFK-433

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1966

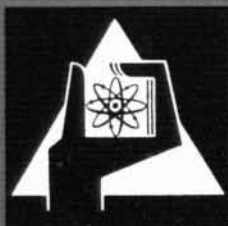
KFK 433

21. JULI 1966

Institut für Radiochemie

Festkörperchemische Untersuchungen über die Systeme $\text{SEO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2)$,
 $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2, \text{ThO}_2)\text{-O}_2$ und $\text{TiO}_2\text{-NpO}_2(\text{PuO}_2)$

Hubert Radzewitz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1966

K F K 433

Institut für Radiochemie

FESTKÖRPERCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SYSTEME $\text{SeO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2)$,
 $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2, \text{ThO}_2)\text{-O}_2$ und $\text{TiO}_2\text{-NpO}_2(\text{PuO}_2)$

von

Hubert Radzewitz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
2.1. Die Systeme $\text{SEO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2)$	5
2.1.1. Homogenitätsbereich der Pyrochlorphase (28)	11
2.1.2. Temperaturabhängigkeit der Pyrochlorphase (38)	
2.2. Binäre Systeme des Zirkons mit Oxiden dreiwertiger Elemente	15
2.2.1. Bisher untersuchte Fluoritphasen in binären Oxydsystemen des ZrO_2 mit dreiwertigen Fremdkationen	15
2.2.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$	16
2.2.3. Das System $\text{EuO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$	18
2.2.4. Das System $\text{HoO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$	20
2.2.5. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$	21
2.3. Binäre Systeme des Hafniums mit Oxiden dreiwertiger Elemente	23
2.3.1. Bisher untersuchte Oxydsysteme des Hafniums mit dreiwertigen Elementen	23
2.3.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}\text{-HfO}_2$	24
2.3.3. Das System $\text{EuO}_{1,5}\text{-HfO}_2$	26
2.3.4. Das System $\text{HoO}_{1,5}\text{-HfO}_2$	27
2.3.5. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$	29
2.4. Binäre Systeme des ThO_2 mit Oxiden dreiwertiger Elemente	30
2.4.1. Das System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ThO}_2$ (2,42)	30
2.4.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}\text{-ThO}_2$ (2)	32
2.4.3. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ThO}_2$	33
2.5. Binäre Oxydsysteme des Americiums mit Oxiden vierwertiger Elemente	35
2.5.1. Das System $\text{AmO}_2\text{-ZrO}_2$	35
2.5.2. Das System $\text{AmO}_2\text{-HfO}_2$	36
2.5.3. Das System $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$	37
2.6. Binäre Systeme des Titans mit Oxiden vierwertiger Elemente	38
2.6.1. Das System $\text{TiO}_2\text{-ThO}_2$	38

	Seite
2.6.2. Das System $TiO_2-NpO_2(PuO_2)$	38
3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	40
3.1. Allgemeine Versuchsdurchführungen	40
3.1.1. Darstellung von $Eu_2Zr_2O_7$	40
3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	41
3.3. Analytische Methoden	42
3.3.1. Bestimmung des Americiums	42
3.3.2. Analyse der inaktiven Proben	44
3.4. Aufarbeitung von Americiumrückständen	44
3.5. Ausgangsmaterialien	45
4. RÖNTGENOGRAPHISCHE TABELLEN	46
5. ZUSAMMENFASSUNG	51
6. LITERATURVERZEICHNIS	52

1. EINLEITUNG

Als Voraussetzung für die Mischkristallbildung zweier Substanzen galt lange Zeit ihre Isomorphie bzw. Isotypie. Zahlreiche, in jüngerer Zeit beobachtete Fälle heterotyper Mischkristallbildung haben uns jedoch gelehrt, diese Voraussetzung nicht mehr als unabdingbar anzusehen. So konnte von verschiedener Seite gezeigt werden, daß insbesondere polar gebaute Verbindungen vom Typ des Fluorits, CaF_2 , strukturell verwandte Substanzen homogen in das Wirtsgitter einzubauen vermögen, deren chemische Zusammensetzung nicht dem Formeltypus AB_2 , sondern AB , A_2B_3 , ganz allgemein A_xB_y entspricht (1-3).

Fluoritstruktur findet man im Falle der Dioxide bei den Elementen mit einem Radienverhältnis $r(\text{Me}^{\text{IV}})/r(\text{O}^{2-}) > 0,732$, z.B. CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 und CmO_2 . Bei Normaltemperatur weisen ZrO_2 und HfO_2 eine stark deformierte Fluoritstruktur auf, die bei Temperaturerhöhung in eine tetragonal deformierte, fluoritähnliche Struktur übergeht (4).

Alle diese Oxide können als Grundsubstanzen für die Bildung von Mischkristallen mit Fluoritstruktur angesehen werden. Bei den reinen Dioxiden ist der Mechanismus der Bildung der homogenen Fluoritphase eine einfache Substitution. In allen anderen Fällen wirkt sich die Abweichung von der Zusammensetzung der Partner bei der Mischkristallbildung in einem Gitterfehlbau der gebildeten Mischphase aus. Es hat sich hinsichtlich der Art dieses Fehlbaus gezeigt, daß bei den bisher untersuchten polaren Verbindungen vom Typ des Fluorits stets das Kationenpunktgitter unverändert und regelmäßig besetzt erscheint, während das Anionenteilgitter je nach dem gegebenen Fall entweder lückenhaft besetzt oder um zusätzliche Punktlagen erweitert ist. Zahlreiche Arbeiten über den Aufbau von Mischoxiden, die Sauerstoffleerstellen aufweisen, mit den Dioxiden als Grundsubstanzen und den SE_2O_3 -Oxiden als Fremdoxide sind in den vergangenen Jahren erschienen. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde der Stabilisierung des kubischen ZrO_2 zuteil, bedingt durch die ausgezeichneten keramischen und chemischen Eigenschaften, die das stabilisierte ZrO_2 besitzt.

Als Ruff und Ebert 1929 (5) die Bedingungen untersuchten, unter denen kubisches ZrO_2 zu stabilisieren ist, nahmen sie noch an, daß der Radius des Fremdoxides vergleichbar sein müßte mit dem Radius des Zr^{4+} -Kations

und daß das Fremdoxid selbst kubische Struktur besitzen müßte. Dietzel und Tober (6) stellten 1953 neue Hypothesen für die Stabilisierung des kubischen ZrO_2 auf. Nach den Regeln von Dietzel und Tober soll die Bildung fester Lösungen vom Fluorittyp zwischen ZrO_2 und anderen Oxiden nur möglich sein, wenn der Ionenradius des Fremdkations vergleichbar ist mit dem Ionenradius des Zr^{4+} -Kations und wenn die Metallsauerstoffbindung im Fremdoxid ionogener ist als die $Zr-O$ -Bindung im Zirkondioxid. Das Fremdkation muß also elektropositiver sein als das Zirkonkation, d.h. seine Elektronegativität in der Anordnung von Gordy und Thomas (7) muß unterhalb 1,5 liegen.

Wohl erfassen die Regeln von Ruff und Ebert als auch die Regeln von Dietzel und Tober wesentliche Merkmale der Bildung fester Lösungen vom Typ des Fluorits, um jedoch alle Erscheinungen der Fluoritphasenbildung zu berücksichtigen, bedürfen sie der Erweiterung und Ergänzung. J. Stöcker (8) zog in seinen Arbeiten befriedigendere Schlüsse, um das Phänomen der Stabilisierung von kubischem ZrO_2 zu interpretieren. Er glaubt, daß es einen fundamentalen Unterschied zwischen der Struktur und den Eigenschaften der festen Lösungen von ZrO_2-AO , $ZrO_2-A_2O_3$ einerseits und den festen Lösungen ZrO_2-AO_2 andererseits gibt. Tatsächlich ist die Bildungsweise dieser Mischphasen verschieden. Es ist ein einfacher Substitutionsmechanismus für die festen Lösungen ZrO_2-AO_2 , während für die festen Lösungen ZrO_2-AO und $ZrO_2-A_2O_3$ die Substitution von der Bildung von Gitterleerstellen begleitet ist. Es ist zu bemerken, daß in der Reihe der Dioxide nach wachsendem Kationenradius geordnet, das Zirkondioxid eine Sonderstellung einnimmt. Es steht an der Grenze zwischen den Oxiden vom Typ des Rutils und den Oxiden vom Typ des Fluorits. Das Zirkondioxid scheint weder die Struktur des Rutils, weil das Zr^{4+} zu groß ist, noch die Struktur des Fluorits, weil das Zr^{4+} -Kation zu klein ist, anzunehmen. Die stabile Form des Zirkondioxids besitzt eine Struktur vom Typ eines stark deformierten Fluoritgitters (9).

Im Gitter des kubischen ZrO_2 mit $a = 5.11 \text{ \AA}$ ist der Radius des Sauerstoffions $a = 1.27 \text{ \AA}$. Dieser Wert liegt klar unterhalb des theoretischen Wertes (1.37 \AA) und ist verantwortlich für die starke Deformation des Sauerstoffions. Dagegen ist bei den auf das Zirkondioxid folgenden Dioxiden das Zellvolumen klar größer und somit der Wert des Sauerstoffionenradius näher dem theoretischen Wert. Man kann annehmen, daß die Existenz von Fehlstellen im

Anionengitter durch Zugabe von Oxiden AO und A_2O_3 den verfügbaren Raum für jedes der verbleibenden Anionen erhöht, und daher auf eine viel größere Stabilität der gebildeten Phasen hoffen.

Tabelle 1: Struktur einiger Dioxide

Oxid	$r_{\text{(Kation)}} (\text{Å})$	Struktur	$a_{\text{kub.}} (\text{Å})$	$a/4$
SiO_2	0,42	Quartz		
GeO_2	0,53	Quartz + Rutil		
TiO_2	0,68	Rutil		
SnO_2	0,71	Rutil		
ZrO_2	0,79	deform. Fluorit	5,11	1,27
PrO_2	0,92	Fluorit	5,36	1,34
CeO_2	0,94	Fluorit	5,41	1,35
UO_2	0,97	Fluorit	5,46	1,36
ThO_2	1,02	Fluorit	5,58	1,39

Die Substitution des Zr^{4+} durch kleinere Kationen, wie z.B. im Fall der Dioxide GeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , wie auch im Fall der A_2O_5 - und AO_3 -Oxide, verursacht ein Anwachsen der Deformation der kubischen Zelle. In diesen Fällen bleibt das Anionengitter wahrscheinlich erhalten, während das Kationengitter Fehlstellen aufweist. Neben der Radienabhängigkeit scheint die Elektronegativität des Kations des Fremdoxids eine wichtige Rolle für die Stabilität der gebildeten kubischen Phase zu spielen. Die stabilsten festen Lösungen werden von ZrO_2 mit den Oxiden der stark elektropositiven Metalle gebildet: Magnesium ($Mg = 1,2$), Calcium ($Ca = 1$) und Manganoxid ($Mn = 1,4$).

Stöcker hat seine Ergebnisse in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt, in der die Fremdoxide als Funktion ihrer Elektronegativität des Kations gegen den Wert $\frac{r}{n}$ ($r = \text{Kationenradius}$, $n = \text{Wertigkeit}$) aufgetragen sind. In erster Näherung sind zwei Hauptgebiete in diesem Diagramm festzustellen:

- das Gebiet der Oxide, die mit ZrO_2 tetragonale feste Lösungen bilden
 $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Kation}} < \left(\frac{r}{n}\right)_{Zr^{4+}}$

2. das Gebiet der Oxide, die mit ZrO_2 kubische feste Lösungen oder Verbindungen vom Typ des Pyrochlores bilden $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Kation}} > \left(\frac{r}{n}\right)_{Zr^{4+}}$.

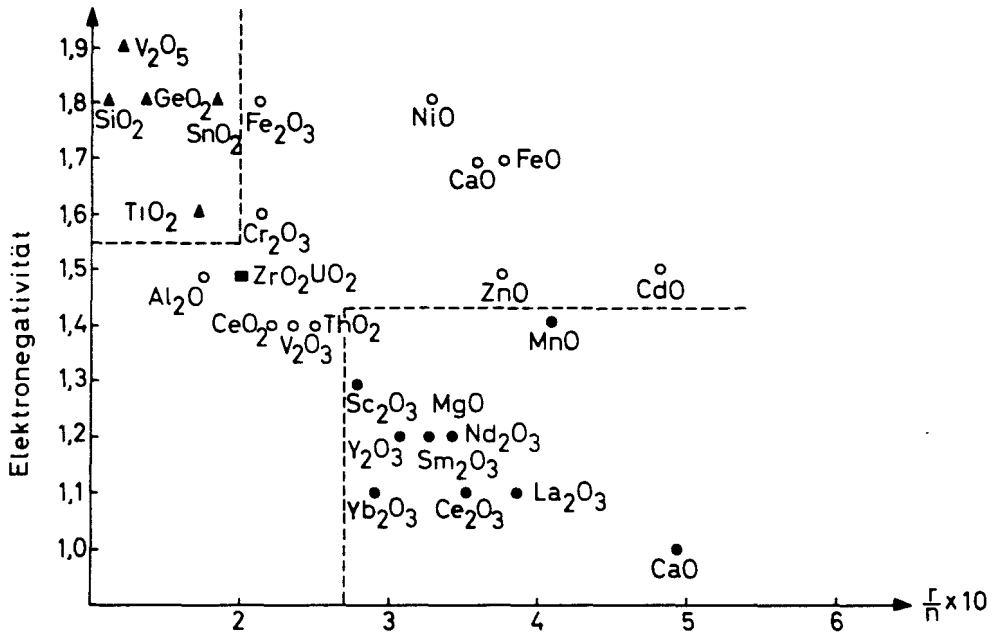


Abbildung 1: Abhängigkeit der Elektronegativität vom Wert $\frac{r}{n}$.

Stöcker kommt aus seinen Experimenten zu folgenden Schlüssen über die Stabilisierung des kubischen ZrO_2 :

Die Oxide der allgemeinen Formel AO_n ($n < 2$) ($0,4 \text{ \AA} < r_A < 1,1 \text{ \AA}$) bilden mit ZrO_2 feste kubische Lösungen, die im Anionengitter Leerstellen aufweisen; die Gleichgewichtsdiagramme der festen Lösungen weisen einen eutektischen Punkt auf und die gebildeten festen Lösungen sind dann sehr stabil, wenn die Elektronegativität des Fremdkations klein ist.

Zweck dieser Arbeit war es, die Bereiche kubischer Struktur sowie das Auftreten von Verbindungsbildung in Abhängigkeit von der Molzusammensetzung in den Systemen $ZrO_2(HfO_2)-Am_2O_3-O_2$ sowie in den Systemen $ThO_2-Am_2O_3-O_2$ zu bestimmen. Zur Unterstützung dieser Arbeit wurden verwandte binäre Oxidsysteme mit den SE_2O_3 -Oxiden nach- oder neu bearbeitet. Die großen Ähnlichkeiten in der Reaktionsweise und in den Ergebnissen bei der Bildung der kubischen Phasen mit den SE_2O_3 -Oxiden berechtigen, die fundamentalen Grundlagen der Bildung der Fluoritphasen auch auf die Systeme mit den Oxiden der Actinidenelemente zu übertragen.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Die Systeme $\text{SEO}_{1,5}\text{-ZrO}_2(\text{HfO}_2)$

Zwei allgemeine Merkmale müssen für die Bildung fester Lösungen mit Fluoritstruktur von stabilisiertem $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ in Erwägung gezogen werden:

1. die Fähigkeit eines Addenden, in das Kristallgitter einzutreten (Ionenradius, Kompressibilität),
2. die Fähigkeit eines Addenden, den ionischen Charakter der Kation-Anionbindung (Elektronegativität) zu vergrößern (10). Der ionische Charakter der Zirkon-Sauerstoffbindung wird durch Addenden mit größerem Ionenradius, elektropositiverem Kation, größerer innerer Elektronendichte und geringerer Kationenvalenz als 4^+ vergrößert, was bedeutet, daß Anionenleerstellen gebildet werden, um das Ladungsgleichgewicht herzustellen.

Die Seltenen Erdoxide genügen den genannten Bedingungen. Es bestehen nur sehr geringe Unterschiede in der Elektronegativität, Kompressibilität und Wertigkeit, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2: Vergleich der Elektronegativität (EN), des Kationenradius (KR) und der Elektronenkonfiguration von ZrO_2 und den Seltenen Erdoxiden.

Oxid	EN	KR (Å)	EK	Δ EN	+ Δ KR
ZrO_2	1,22	0,79	Kr $4d^2 5s^2$	-	-
La_2O_3	1,08	1,14	Xe $5d^1 6s^2$	0,14	0,35
Ce_2O_3	1,08	1,07	Xe $4f^1 6s^2$	0,14	0,28
Nd_2O_3	1,07	1,04	Xe $4f^4 6s^2$	0,15	0,25
Dy_2O_3	1,10	0,92	Xe $4f^{10} 6s^2$	0,12	0,13
Yb_2O_3	1,06	0,85	Xe $4f^{14} 6s^2$	0,16	0,06

Der bestimmende Faktor bei der Zugabe von Seltenen Erdoxiden zu $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ wird die Kationengröße des Seltenen Erdoxids sein. Die Fähigkeit der Seltenen Erdoxide, stabile kubische feste Lösungen (Fluorit) zu bilden,

steigt mit abnehmendem Ionenradius. Ytterbium besitzt wahrscheinlich die idealste Kombination von Ionenradius ($\Delta KR = 0,06$) und Elektronegativität ($\Delta EN = 0,16$), um stabile kubische feste Lösungen zu bilden. Der kleine Radienunterschied unterstützt die Substitution der Zr^{4+} -Ionen gegen Yb^{3+} -Ionen, während die wesentlich größere elektropositive Natur des Yb^{3+} den Ionenbindungscharakter verstärkt. Die Anionenleerstellen, die von den Yb^{3+} erzeugt werden, ermöglichen eine engere Raumpackung der Kationenplätze, da der Anion-Anion-Abstoßungsfaktor erniedrigt wird.

Die größeren Kationen (Nd, Ce, La) erzeugen größere Störungen des Fluoritgitters und erfordern mehr Anionenleerstellen und höhere Temperaturen, um kubisches ZrO_2 zu bilden. Diese Oxide bilden nichtstöchiometrische Verbindungen vom Typ des Pyrochlors $A_2B_2O_7$, wobei die größeren A-Plätze von den SE-Kationen und die kleineren B-Plätze von den Zr^{4+} besetzt werden.

Die Pyrochlorstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ kann von der Fluoritstruktur abgeleitet werden. Anstatt der Formel $(A,B)_4O_8$ kommt dem Pyrochlortyp die Formel $A_2B_2O_7$ zu. Die Elementarzelle des Pyrochlorgitters ist doppelt so lang wie die des Fluoritgitters und enthält beide Kationen sowie die Sauerstoffleerstellen nicht in statistischer, sondern in geordneter Verteilung. Die Hälfte von den acht Teilwürfeln der Pyrochlorzelle entspricht der Elementarzelle der Fluoritstruktur mit je 4 Molekeln BO_2 . In den vier anderen Würfeln befinden sich die dreiwertigen Kationen sowie je zwei Sauerstoffleerstellen. Außerdem sind in der Pyrochlorstruktur die Lageparameter der Sauerstoffionen verschoben (11).

In entsprechenden Versuchsreihen wurden die Gemische mit einem Molverhältnis 1:1 (SE:Zr) der Seltenen Erdoxide und $ZrO_2(HfO_2)$ sowie die Gemische von $YO_{1,5}$ und $LaO_{1,5}$ mit $ZrO_2(HfO_2)$ bei einer Glüh­temperatur von $1500^\circ C$ mehrere Tage getempert und die erhaltenen Proben einer röntgenographischen Analyse unterzogen. In den Tabellen 3 und 4 sind die Gitterkonstanten der kubischen Zelle und das Verhältnis $r_{SE^{3+}}/r_{Zr^{4+}(Hf^{4+})}$ zusammengefaßt. Trägt man in ein Koordinatensystem auf der Ordinate die Gitterkonstanten der kubischen Zelle (Fluoritgitterkonstante verdoppelt) und auf der Abszisse die Ionenradien (12,13) auf, so erhält man die Abbildungen 2 und 3, in denen die Gitterkonstanten auf annähernd geraden Linien erscheinen.

Tabelle 3: Die Systeme $\text{SEO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

SE^{3+}	Radius des Kations (\AA)		$r_{\text{SE}^{3+}/0,79\text{Zr}^{4+}}$	Typ	Gitterkonstante (\AA)	Literatur
(La^{3+})	1,061 ⁺	1,14 ⁺⁺	1,443	Pyrochlor	10,789 $\bar{\pm}$ 0,002	14-21
Ce^{3+}	1,034	1,07	1,354	Pyrochlor	10,750 $\bar{\pm}$ 0,002	18, 22, 23
Pr^{3+}	1,013	1,06	1,341	Pyrochlor	10,699 $\bar{\pm}$ 0,002	24,
Nd^{3+}	0,995	1,04	1,316	Pyrochlor	10,665 $\bar{\pm}$ 0,002	16-18, 20, 22, 25, 26
Sm^{3+}	0,964	1,00	1,265	Pyrochlor	10,570 $\bar{\pm}$ 0,002	18, 25, 27, 29
Eu^{3+}	0,950	0,98	1,240	Pyrochlor	10,545 $\bar{\pm}$ 0,002	
Gd^{3+}	0,938	0,97	1,227	Pyrochlor	10,520 $\bar{\pm}$ 0,002	18, 20, 22, 27, 29, 30
Tb^{3+}	0,923	0,93	1,177	Fluorittyp	10,485 $\bar{\pm}$ 0,002 ⁺⁺⁺	
Dy^{3+}	0,908	0,92	1,164	Fluorittyp	10,447 $\bar{\pm}$ 0,002	22, 29, 30
Ho^{3+}	0,894	0,91	1,151	Fluorittyp	10,422 $\bar{\pm}$ 0,002	
(Y^{3+})	0,887	0,92	1,164	Pyrochlor ?	10,411 $\bar{\pm}$ 0,002	16, 18, 22, 27, 30-34
Er^{3+}	0,881	0,89	1,126	Fluorittyp	10,385 $\bar{\pm}$ 0,002	
Tm^{3+}	0,869	0,87	1,101	Fluorittyp	10,371 $\bar{\pm}$ 0,002	
Yb^{3+}	0,858	0,86	1,088	Fluorittyp	10,330 $\bar{\pm}$ 0,002	22, 25, 29, 30
Lu^{3+}	0,848	0,85	1,075	Fluorittyp	10,310 $\bar{\pm}$ 0,002	

+ nach Templeton und Dauben, ++ Ahrens, +++ verdoppelt.

Tabelle 4: Die Systeme $SEO_{1,5}-HfO_2$

SE^{3+}	Radius des Kations (Å)		$r_{SE^{3+}/0,78_{Hf}^{4+}}$	Typ	Gitterkonstante (Å)	Literatur
(La^{3+})	1,061 ⁺	1,14 ⁺⁺	1,461	Pyrochlor	10,775 ± 0,002	35-37
Ce^{3+}	1,034	1,07	1,371	Pyrochlor	10,730 ± 0,002	
Pr^{3+}	1,013	1,06	1,358	Pyrochlor	10,686 ± 0,002	
Nd^{3+}	0,995	1,04	1,333	Pyrochlor	10,648 ± 0,002	35,37
Sm^{3+}	0,964	1,00	1,282	Pyrochlor	10,554 ± 0,002	
Eu^{3+}	0,950	0,98	1,256	Pyrochlor	10,546 ± 0,002	
Gd^{3+}	0,938	0,97	1,243	Pyrochlor	10,523 ± 0,002	
Tb^{3+}	0,923	0,93	1,192	Fluorittyp	10,448 ± 0,002 ⁺⁺⁺	
Dy^{3+}	0,908	0,92	1,179	Fluorittyp	10,415 ± 0,002	
Ho^{3+}	0,894	0,91	1,166	Fluorittyp	10,394 ± 0,002	
(Y^{3+})	0,887	0,92	1,179	Fluorittyp	10,383 ± 0,002	37
Er^{3+}	0,881	0,89	1,141	Fluorittyp	10,367 ± 0,002	
Tm^{3+}	0,869	0,87	1,115	Fluorittyp	10,334 ± 0,002	
Yb^{3+}	0,858	0,86	1,192	Fluorittyp	10,313 ± 0,002	37
Lu^{3+}	0,848	0,85	1,089	Fluorittyp	10,288 ± 0,002	

+ nach Templeton und Dauben, ++ Ahrens, +++ verdoppelt.

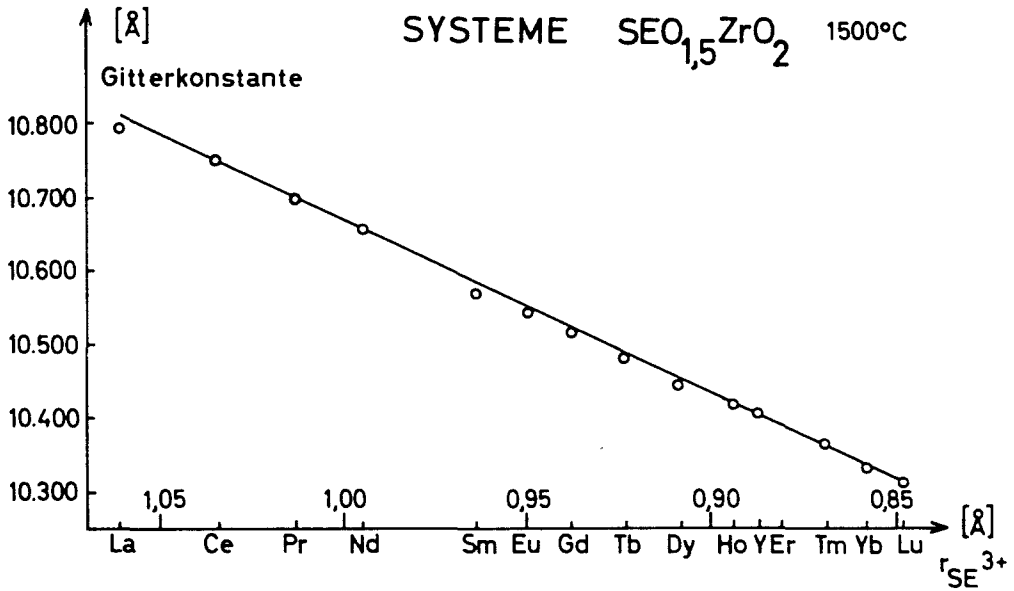


Abbildung 2: Abhängigkeit der Gitterkonstanten in den $\text{SEO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ -Systemen vom Ionenradius.

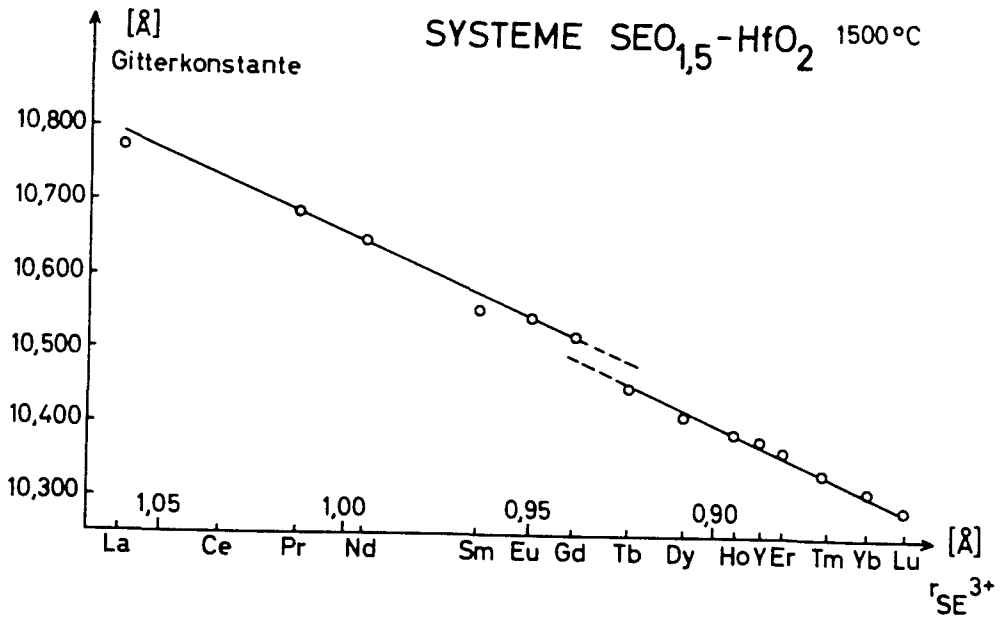


Abbildung 3: Abhängigkeit der Gitterkonstanten in den $\text{SEO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ -Systemen vom Ionenradius.

Aus den Werten der Tabellen 3 und 4 und den Abbildungen 2 und 3 kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Gitterkonstanten der Verbindungen mit einem Molverhältnis 1:1 ändern sich regelmäßig mit dem Ionenradius und zwar in der Zirkonreihe von 10,789 Å für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bis 10,520 Å für $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und in der Hafniumreihe von 10,775 Å für $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ bis 10,523 Å für $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Für die Verbindung $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wird von Fu-K¹ang Fan, A.K. Kuznetsov und E.K. Keler (34) Pyrochlorstruktur angenommen.

Die Gitterkonstanten für die 1:1 Fluoritphasen ändern sich in der Zirkonreihe von 10,485 Å für $\text{TbO}_{1,5}\cdot\text{ZrO}_2$ bis 10,310 Å für $\text{LuO}_{1,5}\cdot\text{ZrO}_2$ und in der Hafniumreihe von 10,448 Å für $\text{TbO}_{1,5}\cdot\text{HfO}_2$ bis 10,288 Å für $\text{LuO}_{1,5}\cdot\text{ZrO}_2$.

2. In der Reihe der Gitterkonstanten der Hafniumverbindungen tritt nach dem Gadolinium ein Sprung innerhalb der Gitterwerte auf, so daß hier auf das Vorliegen einer Gd-Ecke geschlossen werden kann.
3. Das Verhältnis $r_{\text{SE}^{3+}}/r_{\text{Zr}^{4+}}(\text{Hf}^{4+})$ erweist sich als eine kritische Größe für die Existenz der Pyrochlorverbindung (38) bzw. für das Auftreten der Fluoritphasen. Für den Wert $> 1,2$ kann auf das Vorliegen einer Pyrochlorverbindung geschlossen werden, für den Wert $< 1,2$ tritt die Fluoritphase in Erscheinung. Diese Tatsache wurde auch in den entsprechenden Seltenen Erdoxidsystemen mit TlO_2 (44,45) und RuO_2 , IrO_2 und SnO_2 aufgezeigt (46,47,48).

In der Abbildung 4 sind zur Sichtbarmachung der unterschiedlichen Struktur von Pyrochlor- ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) und Fluorittyp ($\text{YbO}_{1,5}\cdot\text{HfO}_2$) die Strichdiagramme beider Typen wiedergegeben.

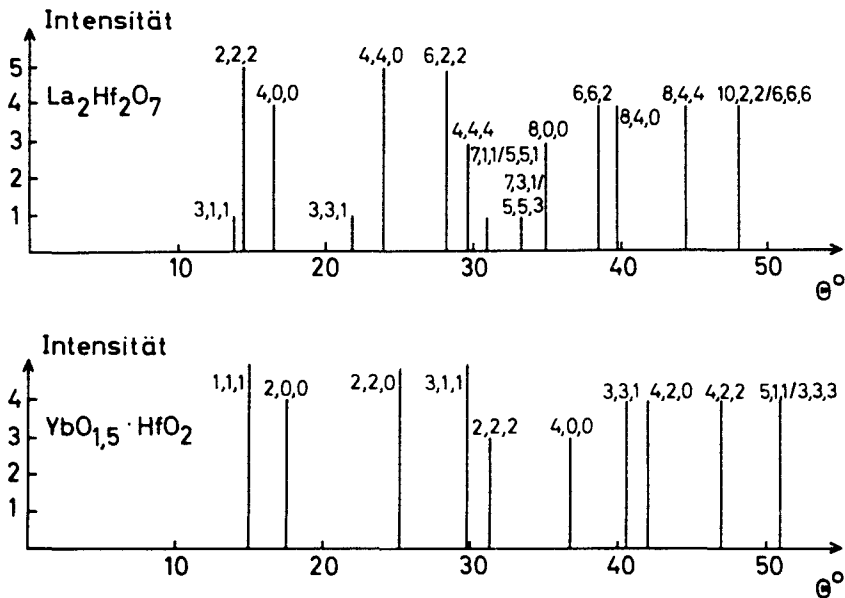


Abbildung 4: Strichdiagramme von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und $\text{YbO}_{1,5} \cdot \text{HfO}_2$.

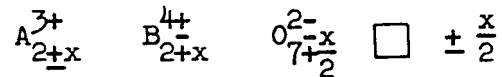
2.1.1. Homogenitätsbereich der Pyrochlorphase (28)

Pyrochlorstruktur findet man in den Systemen

- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{LaO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{CeO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{PrO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{NdO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{SmO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{EuO}_{1,5}$
- $\text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2) - \text{GdO}_{1,5}$

Der Faktor $R \geq 1,2$, der als Stabilitätsbedingung für die Existenz der Pyrochlorverbindung angesehen werden kann, ist in den obengenannten Systemen erfüllt. Der Radius von Gd^{3+} mit $0,97 \text{ \AA}$ erweist sich als Grenzzadius für die Stabilität der Pyrochlorverbindung. Für Tb^{3+} mit $r_{\text{Tb}^{3+}} = 0,93$ ist der Stabilitätsfaktor bereits $< 1,2$. Die nichtstöchiometrischen Verbindungen vom Typ des Pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ besitzen

eine vom Seltenen Erdoxid abhängige Phasenbreite, sowohl auf der Seltenen Erdoxid-reichen als auch auf der Seltenen Erdoxid-armen Seite. Die Pyrochlorphasen haben die allgemeine Formel



\square : bedeutet eine Anionenleerstelle.

Man bemerkt, daß der Homogenitätsbereich der Pyrochlorphase im System $ZrO_2-LaO_{1,5}$ (14-21) relativ schwach ausgedehnt ist. Im Gegensatz hierzu ist der Bereich im System $ZrO_2-NdO_{1,5}$ sehr ausgedehnt und nimmt in den auf das Nd folgenden Systemen mit dem Ionenradius des SE^{3+} -Elementes ab.

M. Perez, Y. Jorba, M. Fayard und R. Collongues (28) schlagen zwei Hauptfaktoren für die Interpretation des Homogenitätsbereiches der Pyrochlorphase vor:

1. die Möglichkeit der Substitution in der stöchiometrischen Verbindung von 3-wertigen durch 4-wertige Ionen oder umgekehrt,
2. die Stabilitätsbedingung der Pyrochlorphase.

Die Pyrochlorphase ist stabil, wenn $R \geq 1,2$ ist. Der Ersatz eines bestimmten Teils der SE^{3+} -Ionen durch Zr^{4+} (Hf^{4+}) zieht eine Änderung des wahren R-Wertes für die nichtstöchiometrische Verbindung $(A_{2-x}B_x)O_{7+\frac{x}{2}}$ nach sich. Das wahre R ergibt sich zu

$$R = \frac{r(SE_{2-x} \cdot Zr_x)}{r_{Zr}}$$

wobei $r(SE_{2-x} \cdot Zr_x)$ den verringerten Radius bedeutet, wenn die größeren SE^{3+} -Ionen durch die kleineren Zr^{4+} -Ionen ersetzt werden.

$$\text{Es ist } r(SE_{2-x} \cdot Zr_x) = \frac{1}{2} [(2-x)r_{SE} + x \cdot r_{Zr}]$$

In analoger Weise ergibt sich für die Pyrochlorphase auf der Seltenen Erdoxid-reichen Seite

$$R = \frac{r_{SE}}{r(Zr_{2-x} \cdot SE_x)}$$

Für einen bestimmten Grenzwert x_2 bei dem der Bruch R den Wert 1,2 an-

nimmt, hört die Pyrochlorphase auf, stabil zu sein.

Für die zirkonreiche Phase errechnet sich x_2 zu

$$x_2 = 2 \frac{r_{SE} - R_2 \cdot r_{Zr}}{r_{SE} - r_{Zr}}$$

und für die zirkonarme Phase zu

$$x_2 = 2 \frac{r_{SE} - R_2 \cdot r_{Zr}}{R_2(r_{SE} - r_{Zr})}$$

Tabelle 5: Grenzwerte für x_2 (zirkonreich)

System	x_2 (SE-arm)	SEO _{1,5} Mol%	
		berechnet	gemessen
LaO _{1,5}	1,14	21,5	40,0
NdO _{1,5}	0,72	32	30,5
SmO _{1,5}	0,47	38	37 - 38
EuO _{1,5}	0,34	41,5	-
GdO _{1,5}	0,22	44,5	45 - 46

Tabelle 6: Grenzwerte für x_2 (zirkonarm)

System	x_2 (SE-reich)	SEO _{1,5} Mol%	
		berechnet	gemessen
LaO _{1,5}	0,9	80	57
NdO _{1,5}	0,6	65	65
SmO _{1,5}	0,39	60	60
EuO _{1,5}	0,28	57	—
GdO _{1,5}	0,20	55	54,5

Für die Systeme mit Nd, Sm und Gd sind die berechneten und die gemessenen x_2 -Werte in guter Übereinstimmung. Für sie gilt die erweiterte Stabilitätsbeziehung. Für das La-System scheint die erschwerte Substitution der kleinen Zr^{4+} -Ionen durch die großen La^{3+} -Ionen die Grenzen des Homogenitätsbereiches der Pyrochlorphase zu bestimmen.

2.1.2. Temperaturabhängigkeit der Pyrochlorphase (38)

Die Pyrochlorphase des $La_2Zr_2O_7$ ist bei allen Temperaturen stabil. Dagegen erleiden z.B. die Verbindungen $Gd_2Zr_2O_7$ und $Sm_2Zr_2O_7$ bei Temperaturerhöhung eine Änderung ihrer Struktur. Der geordnete Zustand der Pyrochlorphase geht in den ungeordneten Zustand der Fluoritphase über. Für die Verbindung $Gd_2Zr_2O_7$ ist die Grenztemperatur ihrer Existenzfähigkeit zu $1550^\circ C$ bestimmt (18). Für die nichtstöchiometrischen Verbindungen liegt die Umwandlungstemperatur niedriger. R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez Y Jorba und J.-C. Gilles haben ihre Ergebnisse in Abbildung 5 zusammengefaßt. Dies deutet darauf hin, daß mit fallendem Ionenradius die Grenztemperatur des Übergangs vom geordneten zum ungeordneten Zustand fällt und daß über weite Temperaturbereiche der Existenzbereich der Pyrochlorphase fast unverändert bleibt.

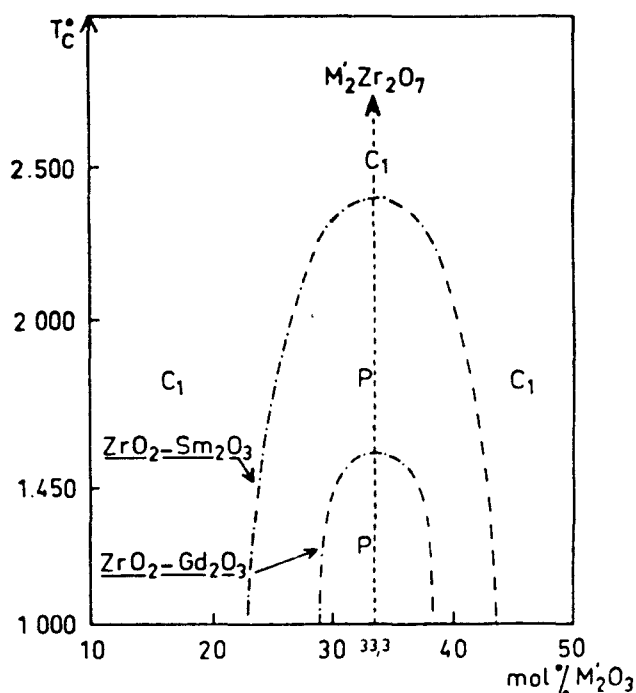


Abbildung 5: Homogenitätsbereich der Pyrochlorphase P in den Systemen $ZrO_2-Gd_{1,5}$ und $ZrO_2-Sm_{1,5}$ (38)

2.2. Binäre Systeme des Zirkons mit Oxiden dreiwertiger Elemente

2.2.1. Bisher untersuchte Fluoritphasen in binären Oxidsystemen des ZrO_2 mit dreiwertigen Fremdkationen

Umfangreiche Untersuchungen über die Oxidsysteme des Zirkons mit dreiwertigen Elementen wurden in vergangener Zeit durchgeführt. Die aufgeführten Tabellen und Abbildungen, die aus den bekannten Literaturdaten zusammengestellt wurden, fassen die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 7: Bereich der homogenen kubischen Phase (39)

Fremdkation	Y^{3+}	La^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Yb^{3+}
Temperatur ($^{\circ}C$)	1375	1760	1370	1200	1200	1200	1300	1200
Bereich der homogenen Phase mit Sauerstoff-leerstellen Mol% $SEO_{1,5}$	13-68	44-58	26-57	18-66	16-68	15-70	14-72	13-100

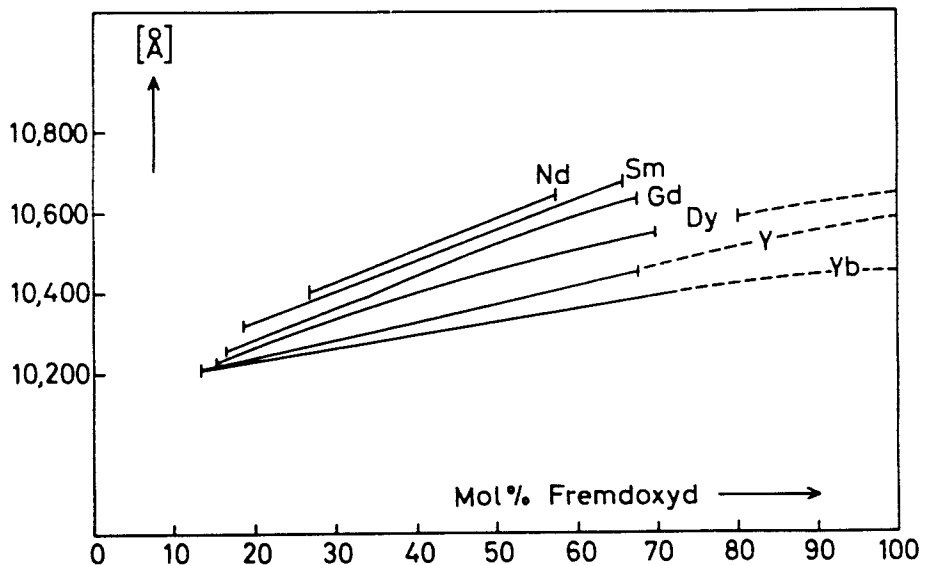


Abbildung 6: Verlauf der Gitterkonstanten von Fluoritphasen in binären Oxidsystemen des ZrO_2 mit dreiwertigen Fremdkationen (siehe Tabelle 7).

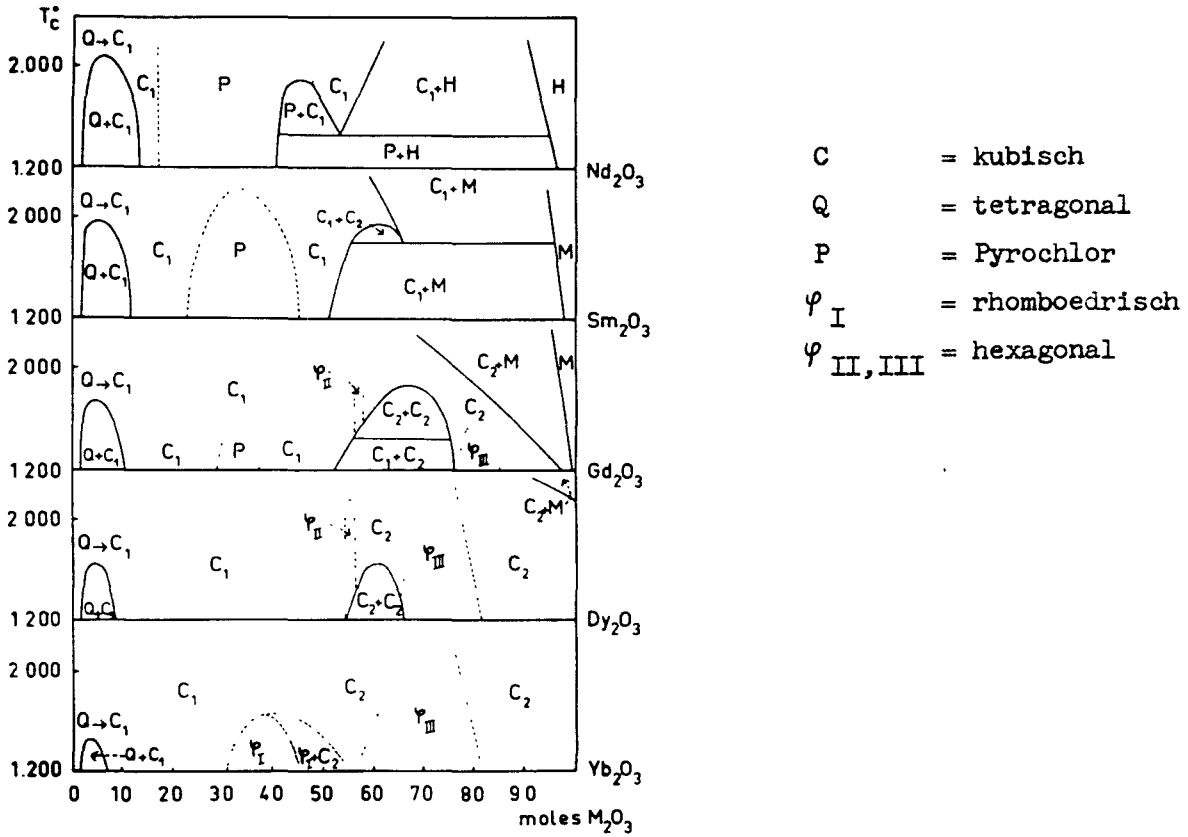


Abbildung 7: Gleichgewichtsdiagramme (29)

2.2.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}$ - ZrO_2

Nach Ausweis der Debye-Scherrer-Aufnahmen und dem Gang der Gitterkonstanten kann für das System ZrO_2 - $\text{NdO}_{1,5}$ gefolgert werden:

Die Bildung der homogenen kubischen Phase vom Fluorittyp setzt bei 27 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$ ein und geht bei 30 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$ in die feste Lösung $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ vom Typ des Pyrochlors über. Die homogene Pyrochlorphase endet bei 57 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$. Für $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ konnte Roth (16) als erster die Pyrochlorstruktur anzeigen. Die homogene kubische Phase ist sowohl auf der zirkonreichen wie auf der zirkonarmen Seite von Mischungslücken begrenzt. Der Bereich fester tetragonaler Lösung von ZrO_2 und kubischer fester Lösung vom Typ des Fluorits

erstreckt sich von 5-27 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$. Der Zweiphasenbereich fester Lösung vom Typ des Pyrochlores und fester hexagonaler Lösung von Nd_2O_3 konnte auf 57-5 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$ eingegrenzt werden.

Tabelle 8: Versuchszusammenstellung im System $\text{NdO}_{1,5}$ - ZrO_2 (1300°C)

Mol% $\text{NdO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (\AA) bezogen auf den Reflex mit $(hkl)=(622)$	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
2,5		ZrO_2 mono.
7,5	$10,420 \pm 0,002^+$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
12,5	$10,404 \pm 0,002$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
25,0	$10,405 \pm 0,002$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
33,3	$10,457 \pm 0,002$	Pyrochlor
38,0	$10,496 \pm 0,002$	Pyrochlor
45,0	$10,569 \pm 0,002$	Pyrochlor
50,0	$10,636 \pm 0,002$	Pyrochlor
55,0	$10,658 \pm 0,002$	Pyrochlor
65,0	$10,674 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
70,0	$10,680 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
80,0	$10,674 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
90,0	-	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
95,0	-	Nd_2O_3 hexag.
100,0	11,080 (40)	

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen aller Präparate wurden von Proben gemacht, die auf Zimmertemperatur abgeschreckt waren. Beim Abkühlen wandelt sich das tetragonale ZrO_2 in das monokline um, wobei die kubische Phase erhalten bleibt. In entsprechenden Hochtemperaturaufnahmen konnte die tetragonale Struktur qualitativ bestätigt werden.

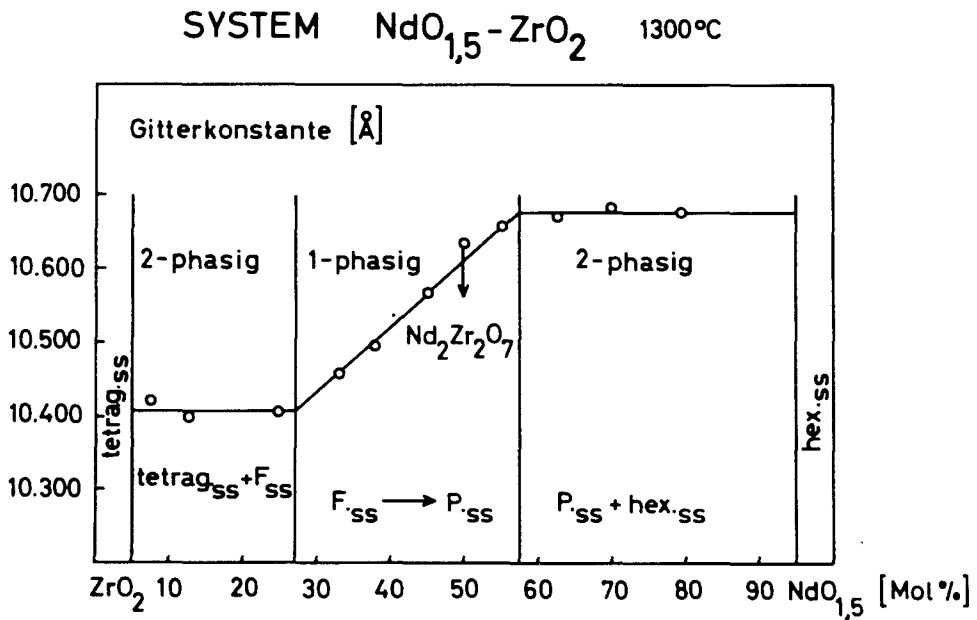


Abbildung 8: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

2.2.3. Das System $\text{EuO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

Die homogene kubische Phase des ZrO_2 mit Europiumoxid beginnt bei 18-19 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ und endet bei 71 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$. Bei 50 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ konnte nach Ausweis der Röntgendiagramme für $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ die Pyrochlorstruktur nachgewiesen werden. Der Homogenitätbereich der Pyrochlorstruktur beträgt 41-57 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ und geht beiderseits dieser Grenzen in die Fluoritstruktur über. An die homogenen Phasen mit Fluoritstruktur grenzen die zweiphasigen Gebiete von fester tetragonaler Lösung des ZrO_2 und kubischer fester Lösung von Fluorittyp auf der zirkonreichen Seite sowie von kubischer fester Lösung des Fluorittyps mit dem B-Typ des Europiumoxids auf der zirkonarmen Seite.

Tabelle 9: Versuchszusammenstellung im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1300°C)

Mol% $\text{EuO}_{1,5}$	Gitterkonstante (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
2,5	$10,327 \pm 0,002^+$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
4,8	$10,322 \pm 0,002$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
8,0	$10,327 \pm 0,002$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
20,0	$10,341 \pm 0,002$	ZrO_2 mono. + Fluorittyp
29,5	$10,383 \pm 0,002$	Fluorittyp
37,6	$10,442 \pm 0,002$	Fluorittyp
45,0	$10,475 \pm 0,002$	Pyrochlor
50,0	$10,545 \pm 0,002$	Pyrochlor
55,0	$10,567 \pm 0,002$	Pyrochlor
59,9	$10,607 \pm 0,002$	Pyrochlor
69,9	$10,664 \pm 0,002$	Pyrochlor
75,0	$10,665 \pm 0,002$	Fluorittyp
79,3	$10,669 \pm 0,002$	Fluorittyp + B-Typ
90,1	$10,669 \pm 0,002$	Fluorittyp + B-Typ
94,3	-	B-Typ

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt

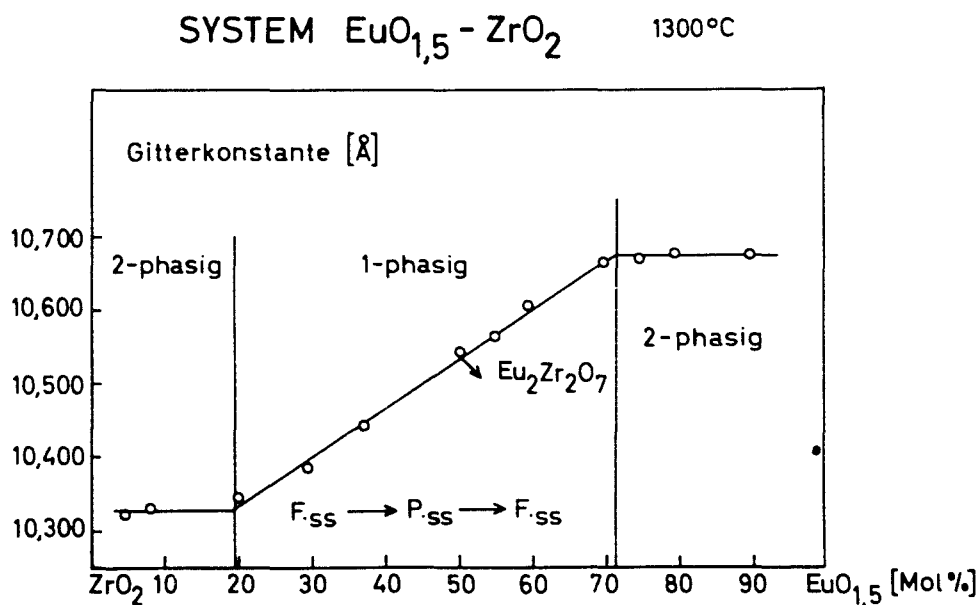


Abbildung 9: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

2.2.4. Das System $\text{HoO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

In den kubischen festen Lösungen von Holmiumoxid und ZrO_2 tritt die Pyrochlorstruktur nicht auf. Der Übergang der Fluoritstruktur zum C-Typ des Seltenen Erdoxids ist durch einen Bereich von hexagonaler Struktur unterbrochen. Die Bildung der homogenen Phase vom Typ des Fluorits setzt ein bei 8 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ und endet bei 72 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$. Der homogene Bereich der C-Typ-Phase erstreckt sich von 85-100 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$. Quantitative Untersuchungen über das Gebiet der hexagonalen Phase wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 10: Versuchszusammenstellung im System $\text{HoO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1300°C)

Mol% $\text{HoO}_{1,5}$	Gitterkonstante (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
10,6	$10,276 \pm 0,002^+$	Fluorittyp + ZrO_2 mono.
13,0	$10,275 \pm 0,002$	Fluorittyp + ZrO_2 mono.
20,2	$10,303 \pm 0,002$	Fluorittyp
33,4	$10,352 \pm 0,002$	Fluorittyp
40,2	$10,371 \pm 0,002$	Fluorittyp
47,6	$10,412 \pm 0,002$	Fluorittyp
50,0	$10,422 \pm 0,002$	Fluorittyp
52,3	$10,424 \pm 0,002$	Fluorittyp
65,6	$10,476 \pm 0,002$	Fluorittyp
70,1	$10,478 \pm 0,002$	Fluorittyp
76,0	-	hexagonale Struktur
79,0	-	hexagonale Struktur
82,0	-	hexagonale Struktur
88,9	$10,564 \pm 0,002$	C-Typ
100,0	$10,606$ (40)	

⁺ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

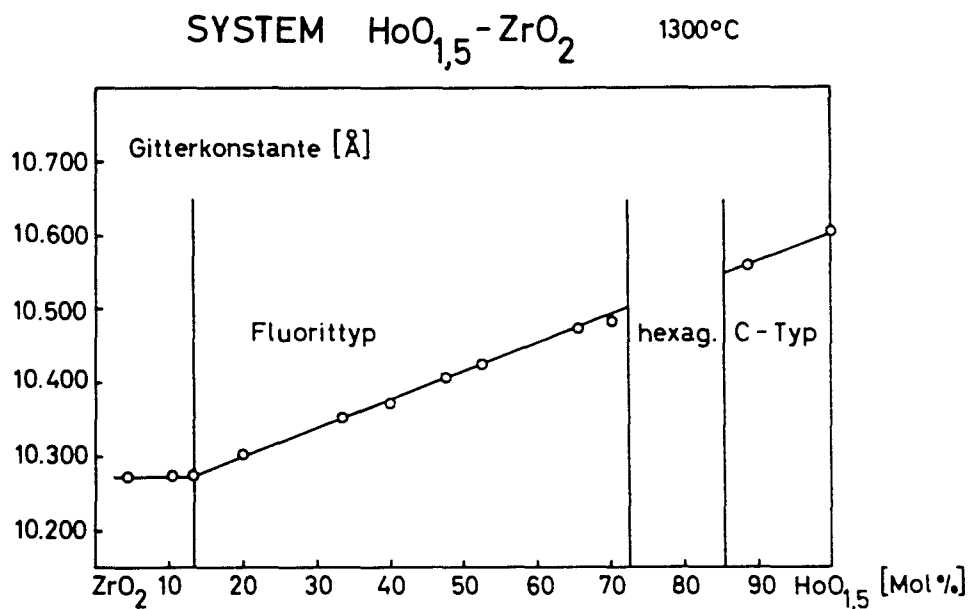


Abbildung 10: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{HoO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

2.2.5. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen wurde wegen der teilweise geringen Linienintensität und des starken Untergrundes - bedingt durch die Eigenaktivität des ^{241}Am - erheblich erschwert. Über 75 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$ waren die Diagramme für eine röntgenographische Analyse unbrauchbar. Über das Auftreten der ohnehin schwachen Überstrukturlinien war im starken Untergrund keine Klarheit zu gewinnen.

Will man über das Auftreten von festen Lösungen vom Typ des Fluorits und vom Typ des Pyrochlors im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ Aussagen machen, so ist es zweckmäßig, sich die Ergebnisse in den Systemen des ZrO_2 mit Neodymoxid und Europiumoxid vor Augen zu halten. Ein Vergleich der Ionenradien von Am^{3+} (0,99 Å) mit Nd^{3+} (0,995 Å) und Eu^{3+} (0,95 Å) zeigt, daß der Radius des Am^{3+} zwischen diesen beiden Radienwerten liegt. Da die Radiengröße einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der kubischen Phase hat, dürfte die Annahme der Existenz der isotypen Pyrochlorverbindung $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ berechtigt sein. Außerdem zeigt sich, daß das Ionenradienverhältnis

$r_{\text{Am}}^{3+}/r_{\text{Zr}}^{4+} > 1,2$ ist. Da hiermit die Bedingung, die als eine kritische Größe für die Existenz der Pyrochlorphase angesehen wird, erfüllt ist, erhält man eine weitere Stütze für die Annahme der Pyrochlorstruktur.

Tabelle 11: Versuchszusammenstellung im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1200°C)

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$	Gitterkonstante (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
9,9	$10,391 \pm 0,005^+$	ZrO_2 mono. + Fluoritphase
20,0	$10,404 \pm 0,005$	ZrO_2 mono. + Fluoritphase
27,5	$10,405 \pm 0,005$	ZrO_2 mono. + Fluoritphase
33,0	$10,418 \pm 0,005$	Fluorittyp
39,1	$10,441 \pm 0,005$	Fluorittyp
42,9	$10,492 \pm 0,005$	Fluorittyp
50,0	$10,565 \pm 0,005$	kub. Phase (Pyrochlor)
53,4	$10,577 \pm 0,005$	kub. Phase (Pyrochlor)
60,3	$10,599 \pm 0,005$	kub. Phase + ?
67,6	$10,595 \pm 0,005$	kub. Phase + ?
68,8	$10,590 \pm 0,005$	kub. Phase + ?
75,3	-	
82,0	-	
100,0	$11,03 \pm 0,01$ (41)	

⁺ Fluoritgitterkonstante verdoppelt

Der homogene Bereich der Fluoritphase, die kontinuierlich in die Pyrochlorphase übergeht, erstreckt sich von 33 bis 55 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$. Auf der zirkonarmen Seite liegt der zweiphasige Bereich von tetragonaler fester Lösung und fester Lösung vom Fluorittyp. Auf den Homogenitätsbereich der Pyrochlorphase folgt der zweiphasige Bereich von fester Lösung vom Typ des Pyrochlores und hexagonaler fester Lösung von Am_2O_3 .

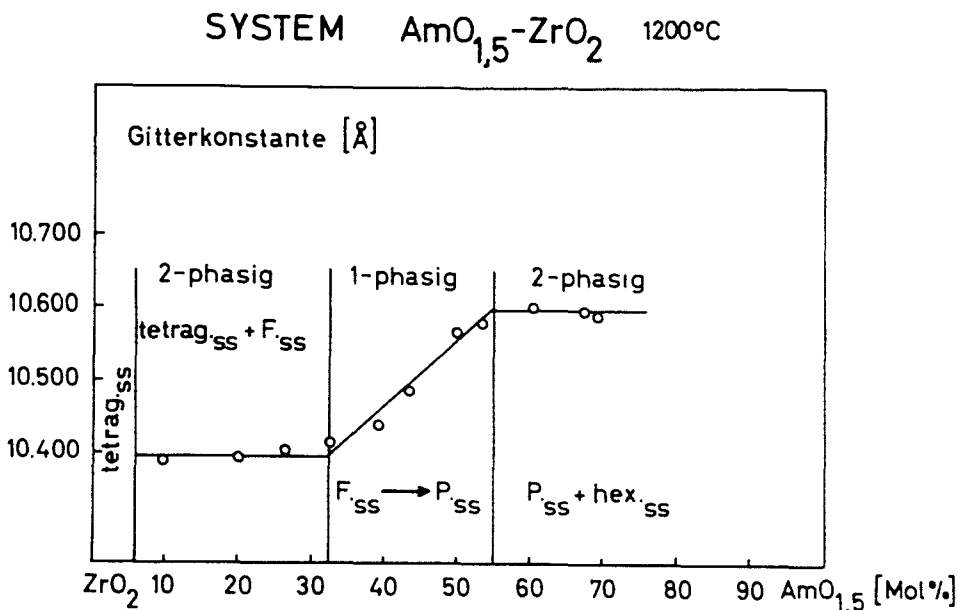


Abbildung 11: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

2.3. Binäre Systeme des Hafniums mit Oxiden dreiwertiger Elemente

2.3.1. Bisher untersuchte Oxidsysteme des Hafniums mit dreiwertigen Elementen

Über die binären Oxidsysteme des Hafniums mit den Seltenen Erden bzw. mit Lanthan und Yttrium war bisher wenig bekannt. Erst einige neuere Arbeiten russischer Autoren (35-37) haben etwas Licht in dieses Gebiet gebracht. Die Annahme, daß Hafnium als Homologes des Zirkons die grundsätzlich gleichen Reaktionen geben würde, erwies sich als richtig. Sie wurde begründet durch die sehr ähnlichen Ionenradien. Jedoch bedingen der geringere Radienunterschied sowie die größere innere Elektronendichte und der bei höheren Temperaturen ($> 1500^\circ\text{C}$) liegende Umwandlungspunkt des HfO_2 (monoklin \longrightarrow tetragonal), daß durchaus beachtenswerte Verschiebungen der Phasengrenzen in den einzelnen ternären Oxidsystemen auftreten.

L.N. Komissarova, Wang Ken-shih, V.I. Spitsyn und Yu.P. Simanov untersuchten das System Hafniumoxid - Lanthanoxid. Sie berichten, daß der homogene Bereich der Pyrochlorphase ein Gebiet von ungefähr 46-57 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$ bei

1300°C umfaßt. Eine feste Lösung vom Typ des Fluorits stellten sie nicht fest. In den zweiphasigen Bereichen liegen auf der hafniumreichen Seite feste Lösung von HfO_2 und $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und auf der hafniumarmen Seite feste Lösung von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und La_2O_3 vor. Die Abbildung 12 zeigt das von den genannten russischen Autoren aufgestellte vollständige Phasendiagramm des Systems HfO_2 - La_2O_3 .

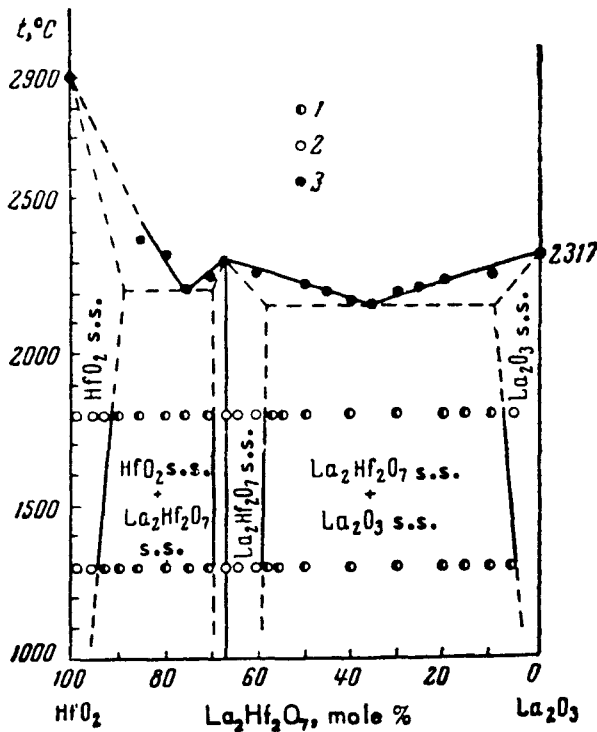


Abbildung 12: Phasendiagramm des Systems La_2O_3 - HfO_2 (36)

In den Systemen des HfO_2 mit anderen Seltenen Erdoxiden wird über die Existenz von $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, sowie über feste Lösungen vom Typ des Fluorits in den geglihten Mischungen des HfO_2 mit Yttriumoxid und Ytterbiumoxid berichtet. Umfassende Arbeiten in den binären Oxidsystemen des HfO_2 mit dreiwertigen Elementen stehen also noch aus.

2.3.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}$ - HfO_2

Im System HfO_2 - $\text{NdO}_{1,5}$ konnte die Pyrochlorstruktur von $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ bestätigt werden. Der Homogenitätsbereich der nichtstöchiometrischen Verbindung reicht von 40-55 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$.

Tabelle 12: Versuchszusammenstellung im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1500°C)

Mol% $\text{NdO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
2,5	-	HfO_2 mono.
7,7	-	HfO_2 mono.
10,0	-	HfO_2 mono.
17,0	$10,615 \pm 0,002^+$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
25,0	$10,616 \pm 0,002$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
33,3	$10,615 \pm 0,002$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
38,0	$10,609 \pm 0,002$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
45,0	$10,628 \pm 0,002$	Pyrochlor
50,0	$10,648 \pm 0,002$	Pyrochlor
55,0	$10,659 \pm 0,002$	Pyrochlor
65,0	$10,660 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
70,0	$10,654 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
80,0	$10,658 \pm 0,002$	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
91,0	-	Pyrochlor + Nd_2O_3 hexag.
100,0	11,080 (40)	Nd_2O_3 hexag.

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

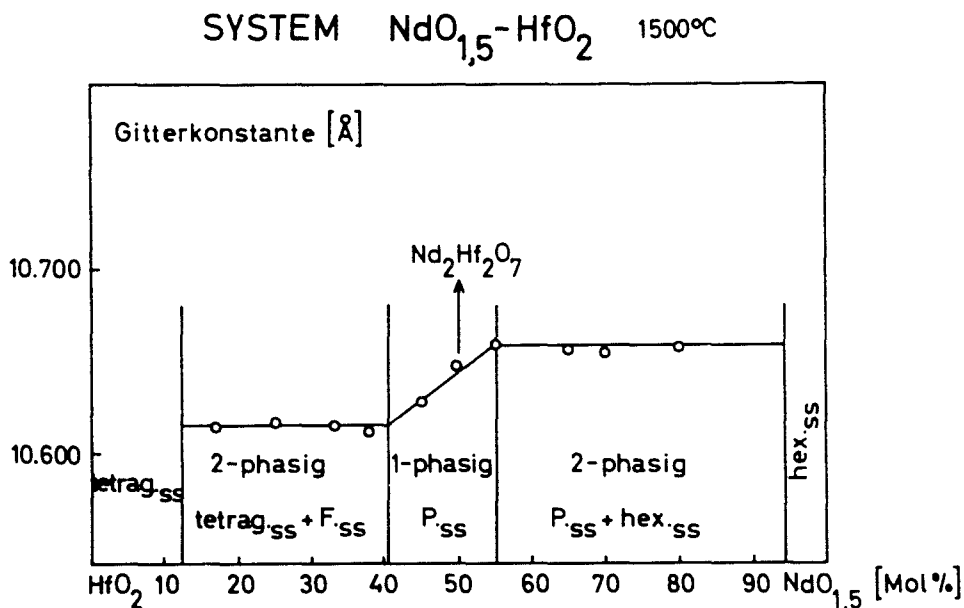


Abbildung 13: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-HfO}_2$

Auf der hafniumreichen Seite existiert ein ausgedehntes Gebiet tetragonaler fester Lösung von HfO_2 , an das sich der zweiphasige Bereich mit tetragonaler fester Lösung von HfO_2 und kubischer fester Lösung vom Typ des Fluorits anschließt. Auf der hafniumarmen Seite liegt der Zweiphasenbereich der festen Lösungen vom Typ des Pyrochlors und der hexagonalen festen Lösung von Nd_2O_3 .

2.3.3. Das System $\text{EuO}_{1,5}$ - HfO_2

Der Homogenitätsbereich der Pyrochlorstruktur, der sich von ungefähr 40-60 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ erstreckt, geht beiderseits lückenlos in die Struktur des Fluorits über. Der ganze Bereich der homogenen kubischen Phase umfaßt 52 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ (von 20-72 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$) und wird sowohl auf der hafniumreichen wie auf der hafniumarmen Seite von Zweiphasengebieten eingeschlossen, die ihrerseits in die homogenen festen Lösungen der Grenzxoxide übergehen.

Tabelle 13: Versuchszusammenstellung im System $\text{EuO}_{1,5}$ - HfO_2 (1500°C)

Mol% $\text{EuO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
8,0	$10,315 \pm 0,002^+$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
19,9	$10,315 \pm 0,002$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
30,0	$10,349 \pm 0,002$	Fluorittyp
40,0	$10,430 \pm 0,002$	Pyrochlor
50,0	$10,546 \pm 0,002$	Pyrochlor
60,0	$10,578 \pm 0,002$	Pyrochlor
74,3	$10,675 \pm 0,002$	Pyrochlor + B-Typ
79,8	$10,675 \pm 0,002$	Pyrochlor + B-Typ
82,8	$10,671 \pm 0,002$	Pyrochlor + B-Typ
90,2	$10,672 \pm 0,002$	Pyrochlor + B-Typ
100,0	10,860 (40)	B-Typ

⁺ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

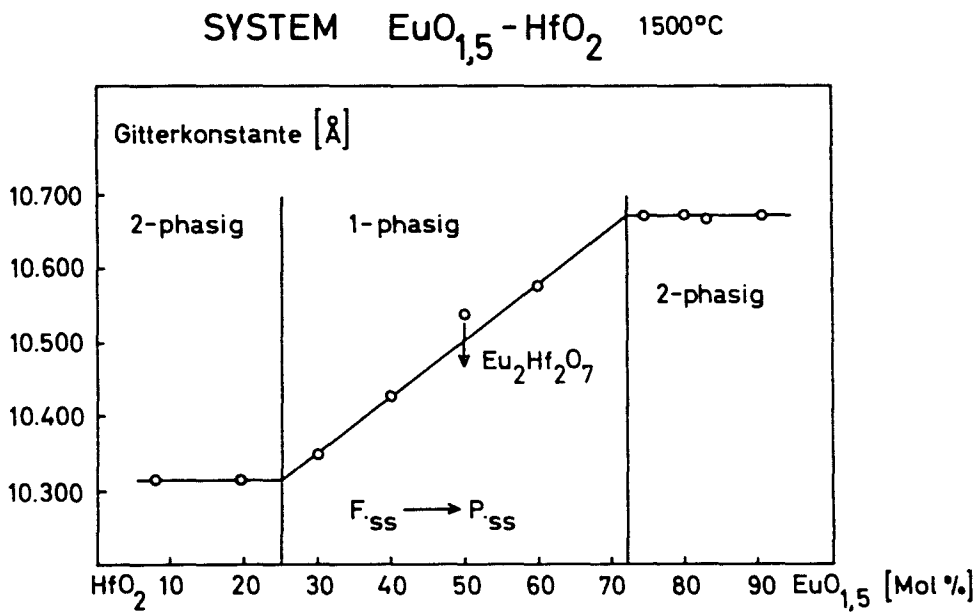


Abbildung 14: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{EuO}_{1,5} - \text{HfO}_2$.

2.3.4. Das System $\text{HoO}_{1,5} - \text{HfO}_2$

Eine Pyrochlorstruktur wurde im System $\text{HoO}_{1,5} - \text{HfO}_2$ nicht festgestellt. Reine Fluoritstruktur liegt im Bereich der festen Lösung von Holmiumoxid in HfO_2 zwischen 15-71 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ vor. Hieran schließt sich eine Mischungslücke. Es liegen nebeneinander feste Lösung vom Typ des Fluorits und feste Lösung vom C-Typ der Seltenen Erdoxide vor. Die homogene feste Lösung vom C-Typ umfaßt den Bereich von 71-100 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$.

Tabelle 14: Versuchszusammenstellung im System $\text{HoO}_{1,5} - \text{HfO}_2$ (1500°C)

Mol% $\text{HoO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
4,9	$10,245 \pm 0,002^+$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
9,3	$10,253 \pm 0,002$	HfO_2 mono. + Fluorittyp
15,2	$10,250 \pm 0,002$	Fluorittyp
19,8	$10,257 \pm 0,002$	Fluorittyp

Mol% HoO _{1,5}	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
35,1	10,315 ± 0,002	Fluorittyp
50,0	10,395 ± 0,002	Fluorittyp
50,8	10,402 ± 0,002	Fluorittyp
56,0	10,428 ± 0,002	Fluorittyp
66,9	10,475 ± 0,002	Fluorittyp
70,2	10,480 ± 0,002	Fluorittyp
76,6	10,490 ± 0,002	Fluorittyp
	10,545 ± 0,002	C-Typ
82,3	10,488 ± 0,002	Fluorittyp
	10,550 ± 0,002	C-Typ
90,9	10,567 ± 0,002	C-Typ
100,0	10,606 (40)	C-Typ

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

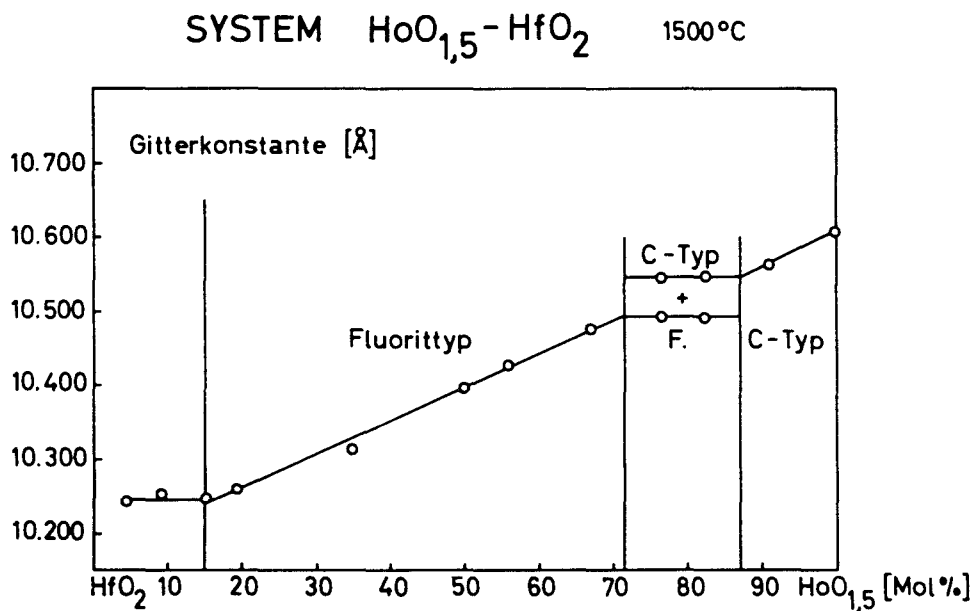


Abbildung 15: Verlauf der Gitterkonstanten im System HoO_{1,5}-HfO₂

2.3.5. Das System $\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$

Die Schwierigkeiten in der röntgenographischen Analyse, zu denen bereits im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ Stellung genommen wurde, wiederholten sich im System Hafniumoxid - Americiumoxid. Zur schlechten Auswertbarkeit der Diagramme gesellte sich eine schlechte Reproduzierbarkeit der Gitterwerte oberhalb 50 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$, eine Tatsache, die sogar im System $\text{HfO}_2\text{-AmO}_2$ trotz vieler Versuche keine Auswertung erlaubte.

Tabelle 15: Versuchszusammenstellung im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1400°C)

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
9,3	$10,650 \pm 0,005^+$	HfO_2 mono. + Fluoritphase
20,2	$10,656 \pm 0,005$	HfO_2 mono. + Fluoritphase
26,3	$10,650 \pm 0,005$	HfO_2 mono. + Fluoritphase
35,0	$10,652 \pm 0,005$	HfO_2 mono. + Fluoritphase
43,8	$10,651 \pm 0,005$	HfO_2 mono. + Fluoritphase
50,0	$10,650 \pm 0,005$	kub. Phase (Pyrochlor)
54,3	$10,630 \pm 0,005$	kub. Phase (Pyrochlor)
55,3	$10,660 \pm 0,005$	kub. Phase (Pyrochlor)
60,9	$10,645 \pm 0,005$	kub. Phase + ?
68,5	$10,663 \pm 0,005$	kub. Phase + ?
75,7	$10,648 \pm 0,005$	kub. Phase + ?

⁺ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

Nach Ausweis der auswertbaren Röntgendiagramme kann gesagt werden, daß der homogene Bereich der kubischen Phase sich von ungefähr 45-55 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$ erstreckt. Aufgrund der Ergebnisse in den Systemen $\text{NdO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ und $\text{EuO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ kann aus Analogieschlüssen für die kubische Phase im obengenannten Bereich Pyrochlorstruktur angenommen werden und somit auch die Existenz einer Verbindung $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Ein direkter Nachweis dieser Struktur durch eindeutige Identifizierung der Überstrukturlinien der Pyrochlorstruktur konnte nicht geführt werden. Die Röntgendiagramme bis 44 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$ zeigen sowohl die

kubischen Linien einer Fluoritstruktur als auch die bei steigendem Gehalt an Am_2O_3 mit schwindender Intensität auftretenden Linien des monoklinen HfO_2 . Hier liegt also ein Zweiphasenbereich vor.

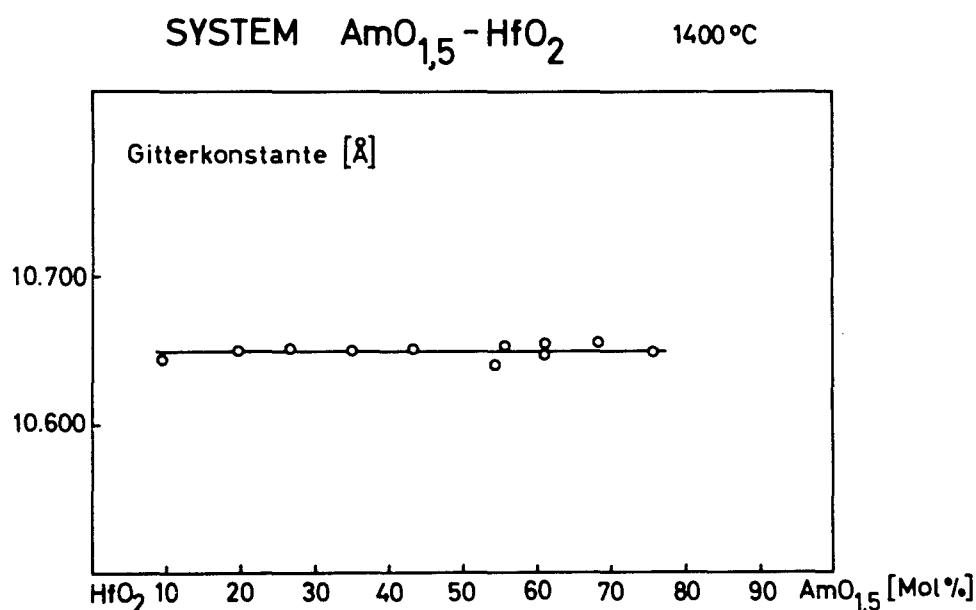


Abbildung 16: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{AmO}_{1,5} - \text{HfO}_2$

2.4. Binäre Systeme des ThO_2 mit Oxiden dreiwertiger Elemente

2.4.1. Das System $\text{LaO}_{1,5} - \text{ThO}_2$ (2,42)

Im Fluoritgitter des ThO_2 werden die Th^{4+} -Ionen durch die größeren La^{3+} -Ionen ersetzt. Der Ersatz der Thoriumionen durch die niederwertigen Lanthanionen führt zur Schaffung eines Gitters mit Sauerstoffleerstellen. Der Grenzwert der Löslichkeit von Lanthanoxid in Thoriumoxid wurde bei 1480°C zu 48 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$ bestimmt. Bei weiterer Zugabe von Lanthanoxid bildet sich eine Mischungslücke aus. Es liegt dann eine kubische Lösung vom Typ des Fluorits neben fester Lösung von hexagonalem La_2O_3 vor. Die Gitterparameter zeigen einen Anstieg von $5,599 \text{ \AA}$ für reines ThO_2 auf $5,656 \text{ \AA}$ für die maximale Löslichkeit von $\text{LaO}_{1,5}$ in ThO_2 .

Tabelle 16: Versuchszusammenstellung im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ThO}_2$ (1480°C)

Mol% $\text{LaO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
0,0	$11,198 \pm 0,002^+$	Fluorittyp
5,0	$11,204 \pm 0,002$	Fluorittyp
7,1	$11,212 \pm 0,002$	Fluorittyp
19,9	$11,240 \pm 0,002$	Fluorittyp
32,1	$11,270 \pm 0,002$	Fluorittyp
40,0	$11,295 \pm 0,002$	Fluorittyp
50,0	$11,305 \pm 0,002$	Fluorittyp
60,6	$11,311 \pm 0,002$	Fluorittyp + La_2O_3 hexag.
69,2	$11,315 \pm 0,002$	Fluorittyp + La_2O_3 hexag.
80,0	$11,310 \pm 0,002$	Fluorittyp + La_2O_3 hexag.

⁺ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

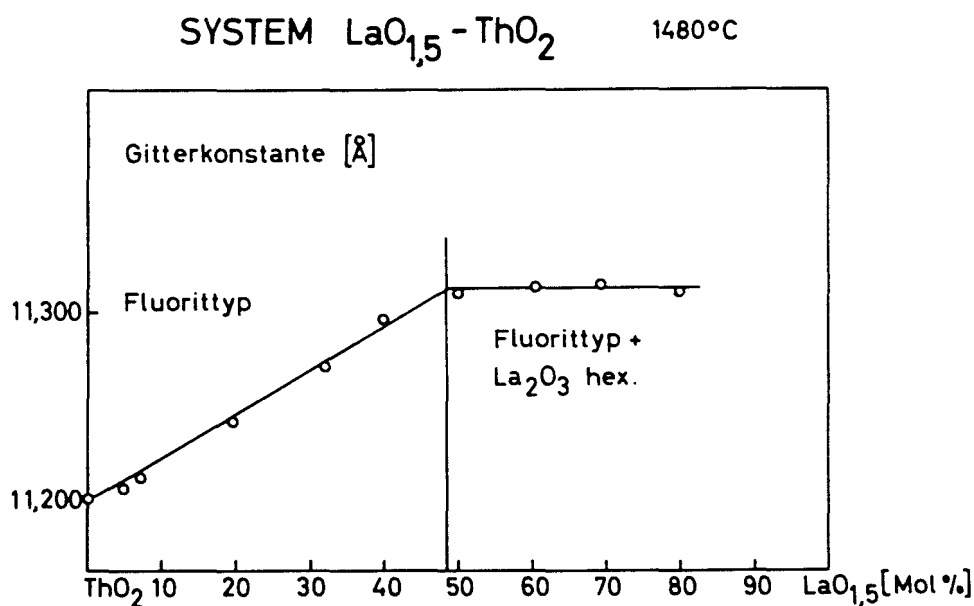


Abbildung 17: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{LaO}_{1,5}\text{-ThO}_2$

2.4.2. Das System $\text{NdO}_{1,5}$ - ThO_2 (2)

Im System ThO_2 - $\text{NdO}_{1,5}$ konnte bis zu 50 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$ keine Änderung der Gitterparameter beobachtet werden. Der Ersatz der vierwertigen Th^{4+} -Ionen durch die gleichgroßen dreiwertigen Nd^{3+} -Ionen [$r = 0,99 \text{ \AA}$ (13)] läßt zunächst auch keine Änderung der Gitterkonstanten erwarten, jedoch bei größerem Gehalt an $\text{NdO}_{1,5}$ dürfte sich die dichtere Packung der Kationen im vergleichbaren C-Typ des Nd_2O_3 bemerkbar machen, so daß mit zunehmendem Gehalt an $\text{NdO}_{1,5}$ eine Abnahme der Gitterkonstanten zu erwarten ist. Bis 50 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$ liegt im System ThO_2 - $\text{NdO}_{1,5}$ eine homogene feste Lösung vom Typ des Fluorits vor. Der Verlauf der Gitterkonstanten über 50 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$, insbesondere bei 1500°C , läßt die Vermutung einer kubischen 1:1 Verbindung aufkommen, die weiteres $\text{NdO}_{1,5}$ löst unter Abnahme der Gitterkonstanten. Lösungen dieses kubischen Typs liegen bis ungefähr 68 Mol% vor. Im anschließenden Bereich zeigen die Röntgendiagramme sowohl die Linien der kubischen festen Lösung als auch die Linien des hexagonalen Nd_2O_3 .

Tabelle 17: Versuchszusammenstellung im System $\text{NdO}_{1,5}$ - ThO_2 (1300°C) (1500°C)

Mol% $\text{NdO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (\AA)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen (1300°C)
0,0	$11,198 \pm 0,002^+$	Fluoritstruktur
3,7	$11,185 \pm 0,002$	Fluoritstruktur
15,7	$11,188 \pm 0,002$	Fluoritstruktur
22,8	$11,184 \pm 0,002$	Fluoritstruktur
33,6	$11,184 \pm 0,002$	Fluoritstruktur
51,1	$11,184 \pm 0,002$	Fluoritstruktur
54,4	$11,175 \pm 0,002$	kub. Phase
60,2	$11,168 \pm 0,002$	kub. Phase
61,8	$11,161 \pm 0,002$	kub. Phase
64,9	$11,168 \pm 0,002$	kub. Phase + Nd_2O_3 hexag.
70,2	$11,148 \pm 0,002$	kub. Phase + Nd_2O_3 hexag.
75,8	$11,148 \pm 0,002$	kub. Phase + Nd_2O_3 hexag.

Mol% NdO _{1,5}	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Struktur (1500°C)
33,7	11,193 ± 0,002	Fluorittyp
36,3	11,194 ± 0,002	Fluorittyp
46,0	11,182 ± 0,002	Fluorittyp
55,5	11,155 ± 0,002	kubische Phase
66,6	11,102 ± 0,002	kubische Phase
76,8	11,080 ± 0,002	kub. Phase + Nd ₂ O ₃ hexag.

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

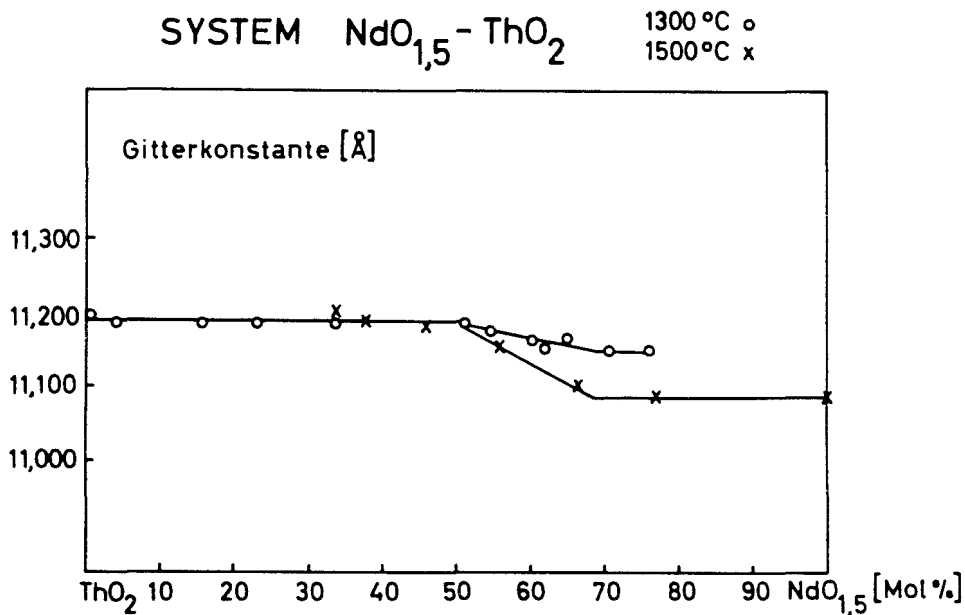


Abbildung 18: Verlauf der Gitterkonstanten im System NdO_{1,5}-ThO₂

2.4.3. Das System AmO_{1,5}-ThO₂

Der homogene Bereich fester Lösung von AmO_{1,5} in Thoriumoxid erstreckt sich bis ungefähr 50 Mol% AmO_{1,5}. Die Substitution der vierwertigen Th⁴⁺-Ionen gegen die dreiwertigen Am³⁺-Ionen bewirkt ein Schrumpfen der Fluoritzelle. Der Gitterparameter für ThO₂ = 5,599 Å sinkt auf 5,567 Å für die gesättigte feste Lösung. Bei 50 Mol% AmO_{1,5} ist der Grenzwert der Löslichkeit

erreicht. Weitere Zugabe von Am_2O_3 lässt in den Röntgendiagrammen die Linien des hexagonalen Am_2O_3 neben denjenigen der kubischen Phase erscheinen.

Tabelle 18: Versuchszusammenstellung im System $\text{AmO}_{1,5}$ - ThO_2 (1300°C)

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
0,0	$11,198 \pm 0,003^+$	Fluorittyp
10,1	$11,178 \pm 0,003$	Fluorittyp
21,9	$11,169 \pm 0,003$	Fluorittyp
33,9	$11,167 \pm 0,003$	Fluorittyp
45,0	$11,148 \pm 0,003$	Fluorittyp
50,0	$11,128 \pm 0,003$	Fluorittyp
55,0	$11,125 \pm 0,003$	Fluorittyp + Am_2O_3 hexag.
68,8	$11,135 \pm 0,003$	Fluorittyp + Am_2O_3 hexag.

+ Fluoritgitterkonstante verdoppelt.

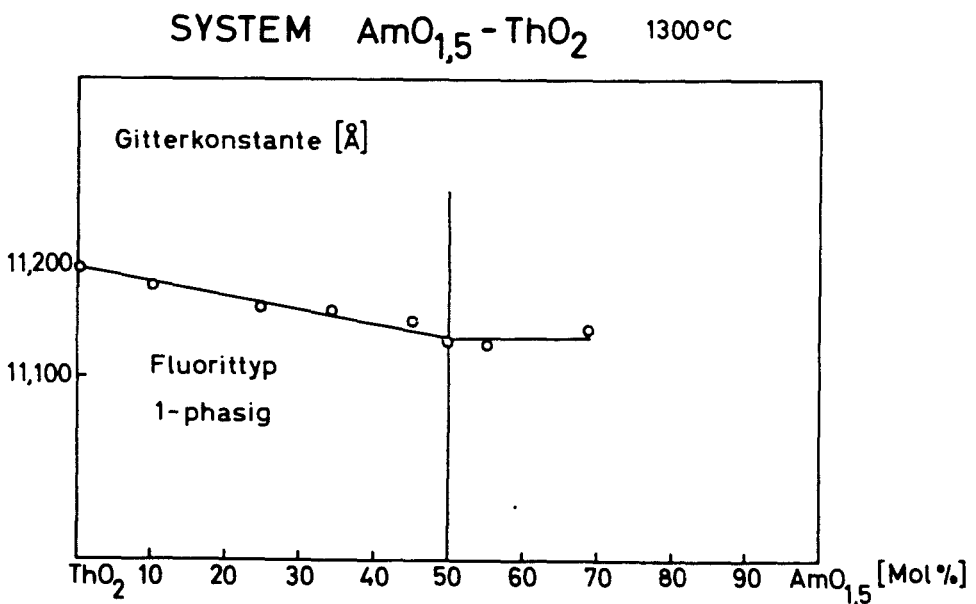


Abbildung 19: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{AmO}_{1,5}$ - ThO_2

2.5. Binäre Oxidsysteme des Americiums mit Oxiden vierwertiger Elemente

2.5.1. Das System AmO₂-ZrO₂

Aus den Versuchsreihen zur Bestimmung der Löslichkeit von AmO₂ in ZrO₂ bei 1200°C und 1400°C kann gefolgert werden:

Zur Stabilisierung von kubischem ZrO₂ sind mindestens 17 Mol% AmO₂ notwendig. Oberhalb 17 Mol% AmO₂ liegt eine homogene feste Lösung vom Typ des Fluorits vor. Der Verlauf der Gitterparameter ändert sich linear mit dem Verhältnis Am:Zr und liegt im beobachteten Bereich auf der Verbindungslinie der Gitterkonstanten von ZrO₂ kub. und AmO₂ kub. (Vergard'sche Gerade). Aus dem linearen Anstieg der Gitterparameter im System AmO₂-ZrO₂ kann gefolgert werden, daß das Americium in vierwertiger Form als Am⁴⁺ vorliegt.

Tabelle 19: Versuchszusammenstellung im System AmO₂-ZrO₂ (1200°C)
(1400°C)

Mol% AmO ₂	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen (1400°C)
1,7	-	ZrO ₂ mono. + Fluorittyp
5,0	-	ZrO ₂ mono. + Fluorittyp
17,7	5,141 ± 0,003	Fluorittyp
21,5	5,151 ± 0,003	Fluorittyp
27,5	5,172 ± 0,003	Fluorittyp
33,1	5,181 ± 0,003	Fluorittyp
52,2	5,236 ± 0,003	Fluorittyp
56,2	5,245 ± 0,003	Fluorittyp
60,5	5,255 ± 0,003	Fluorittyp
75,2	5,280 ± 0,003	Fluorittyp
100,0	5,359 ± 0,003	Fluorittyp
(1200°C)		
13,8	5,148 ± 0,003	Fluorittyp
24,1	5,166 ± 0,003	Fluorittyp
32,8	5,185 ± 0,003	Fluorittyp
41,0	5,219 ± 0,003	Fluorittyp

Mol% AmO ₂	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
69,4	5,278 ± 0,003	Fluorittyp
77,2	5,289 ± 0,003	Fluorittyp
85,3	5,312 ± 0,003	Fluorittyp
94,2	5,338 ± 0,003	Fluorittyp

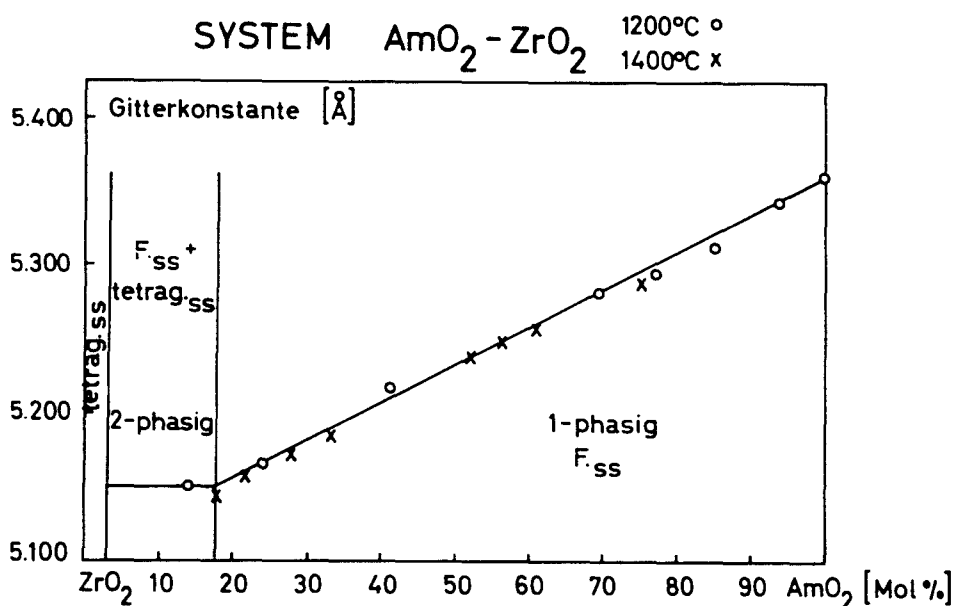


Abbildung 20: Verlauf der Gitterkonstanten im System AmO₂-ZrO₂

2.5.2. Das System AmO₂-HfO₂

Umfangreiche Untersuchungen im System AmO₂-HfO₂ bei einer Glüh­temperatur von 1400°C während > 24 h wurden unternommen. Die erhaltenen Gitterparameter der einzelnen Präparate erwiesen sich als sprunghaft und als nicht reproduzierbar. Ein analoger Verlauf der Gitterkonstanten wie im System AmO₂-ZrO₂ konnte nicht gefunden werden. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten ist z.Z. nicht möglich.

2.5.3. Das System $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$

Im System des $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$ wurde erwartungsgemäß eine vollständige Mischbarkeit der Oxide festgestellt. Die Gitterparameter liegen auf der Vegard'schen Geraden.

Tabelle 20: Versuchszusammenstellung im System $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$ (1300°C)

Mol% AmO_2	Gitterkonstanten (Å)	Im Röntgendiagramm vorhandene Strukturen
0,0	$5,599 \pm 0,002$	Fluorittyp
10,1	$5,578 \pm 0,002$	Fluorittyp
21,9	$5,548 \pm 0,002$	Fluorittyp
32,5	$5,542 \pm 0,002$	Fluorittyp
50,0	$5,493 \pm 0,002$	Fluorittyp
67,5	$5,462 \pm 0,002$	Fluorittyp
98,1	$5,382 \pm 0,002$	Fluorittyp
100,0	$5,377 \pm 0,002$	Fluorittyp

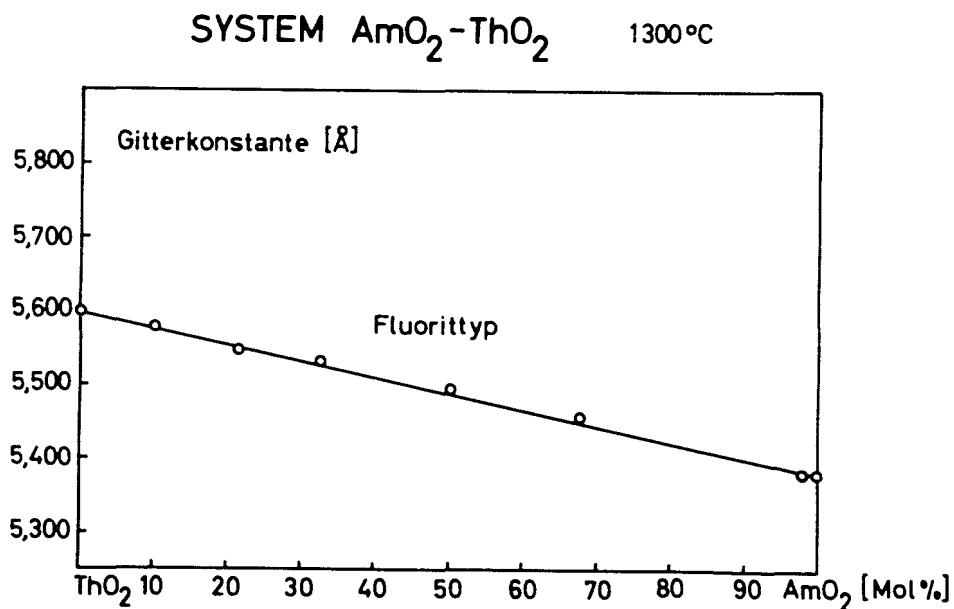


Abbildung 21: Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$

2.6. Binäre Systeme des Titans mit Oxiden vierwertiger Elemente

2.6.1. Das System TiO_2 - ThO_2

Im System ThO_2 - TiO_2 wird von M. Perez Y Jorba, H. Mondage und R. Collongues (43) die Existenz der Verbindung $ThTi_2O_6$ beschrieben. Diese Verbindung soll in zwei allotropen Formen auftreten.

- a) Form 1 ist stabil bis $1300^\circ C$ und wurde orthorhombisch indiziert ,
- b) Form 2 ist stabil über $1300^\circ C$ und soll eine tetragonale Symmetrie besitzen.

Es konnte in eigenen Versuchen bei einer Glüh Temperatur von $1050^\circ C$ und $1400^\circ C$ die Existenz zweier Formen von $ThTiO_6$ bestätigt werden.

Beim Versuch einer Indizierung der Hochtemperaturform mit tetragonaler Struktur blieben einige Linien unerklärt. Es muß deshalb angenommen werden, daß diese Form eine niedrigere Symmetrie besitzt. Diese Aussage wird gestützt durch eine private Mitteilung von H.J. Stöcker, der in den analogen System mit UO_2 und CeO_2 gleichfalls keine Bestätigung der tetragonalen Form fand. β - $ThTi_2O_6$ besitzt nach Stöcker monokline Struktur mit

a	b	c	β
9,89 Å	3,83 Å	7,10 Å	$119^\circ 30'$.

2.6.2. Das System TiO_2 - NpO_2 (PuO_2)

Versuche bei verschiedener Temperatur (920° , $1100^\circ C$) führten in diesem System nur zu einer Modifikation. Aus dem Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen und der Indizierung dieser Linien ergibt sich, daß $NpTi_2O_6$ isotyp ist mit β - $ThTi_2O_6$. Für das monokline $NpTi_2O_6$ wurden folgende Gitterparameter berechnet:

a	b	c	β
9,59 Å	3,78 Å	6,94 Å	$118^\circ 20'$.

Tabelle 21: Strukturdaten

	a	b	c	β
ThTi ₂ O ₆	9,89 Å	3,83 Å	7,10 Å	119°30'
UTi ₂ O ₆	9,79 Å	3,77 Å	6,91 Å	118°50'
CeTi ₂ O ₆	9,80 Å	3,76 Å	6,86 Å	118°45'
NpTi ₂ O ₆	9,59 Å	3,78 Å	6,94 Å	118°20'

Analoge Versuche zur Darstellung von PuTi₂O₆ bei Glühtemperaturen von 920°C und 1100°C und 200 h Temperzeit führten nicht zur Darstellung dieser Verbindung. Die Röntgendiagramme zeigten die Linien des kubischen PuO₂.

3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

Zur Darstellung der inaktiven Präparate wurden durchschnittlich 100-200 mg der Ausgangssubstanzen auf $\pm 0,01$ mg genau eingewogen. Bezüglich der Reinheit der Ausgangsmaterialien wurde keine Korrektur vorgenommen. Die Oxide wurden aufgeschlossen, gefällt und vorgeglüht. Die fein verriebenen und gut durchmischten Oxide kamen in einen Pt-Tiegel und wurden in einen Ofen mit Silitstabrohr eingeschoben. Die Reaktionsdauer betrug für die Zirkonpräparate 100-200 h, für die Hafniumpräparate 70-150 h und für die Thoriumpräparate durchschnittlich 24 h. Die Proben verschiedenster Zusammensetzung wurden dadurch abgeschreckt, daß der Platintiegel schnell aus der heißen Reaktionszone in den kalten Teil des Rohres gezogen wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Pt-Pt/Rh-Thermoelements. Die Reaktionstemperatur lag im allgemeinen zwischen 1200°C und 1500°C . Die so erhaltenen Proben wurden anschließend röntgenographisch untersucht.

Die Darstellung der Am , Pu- und Np-Präparate erforderte besondere Vorkehrungen und Vorsichtsmaßnahmen. Wegen der hohen α -Aktivität des Am-241 ($7,06 \cdot 10^9$ $\alpha/\text{min mg} = 3,1$ mC/mg) und zur Vermeidung der Kontamination des Arbeitsplatzes sowie der Inkorporation mußten alle Arbeiten in sogenannten Glove-Boxen ausgeführt werden. Für die Untersuchungen standen zwei Glove-Boxen aus V2A-Stahl zur Verfügung. Wegen der 59 KeV Gammastrahlung des Am-241 mußte die Glove-Box zusätzlich mit Bleiblechschutz versehen werden.

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Menge an AmO_2 sowie aus Strahlenschutzgründen konnte pro Versuch nur 3-15 mg AmO_2 eingesetzt werden. Die kleinen Mengen verursachen Schwierigkeiten, die im Grammaßstab nicht auftreten. So mußte zur Vermeidung der Reaktion mit dem Tiegelmaterial, etwa durch Eindiffundieren, beim Arbeiten in reduzierender Atmosphäre nach einem geeigneten Tiegelmaterial gesucht werden. Als bestes Tiegelmaterial erwies sich in H_2 -Atmosphäre Iridium. Zur Aufnahme der Substanzen in oxidierender Atmosphäre dienten Schiffchen aus Platin.

3.1.1. Darstellung von $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Stellvertretend für die Darstellung aller inaktiven und aktiven Präparate

der verschiedensten Zusammensetzung soll diejenige von $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beschrieben werden.

114,0 mg Eu_2O_3 und 79,8 mg ZrO_2 (Eu:Zr = 1:1,00) wurden eingewogen, mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen und anschließend die Hydroxide mit Ammoniak gefällt. Einfaches Mischen der Oxide ohne eine Mischhydroxidfällung und Sintern führt nicht zu vollständigem Umsatz, selbst bei extrem langer Reaktionszeit. Man kann annehmen, daß beim Austritt des Wassers, freie Valenzen übrigbleiben, die eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Mischhydroxide bewirken. Die vorgeglühten Mischoxide wurden in einem Pt-Tiegel in einen Ofen der Firma Heraeus mit Silitstabrohr eingeführt. Die Reaktionstemperatur betrug während des ganzen Versuchs 1500°C und wurde mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement kontrolliert. Nach der Mitte der Reaktionszeit wurde das Präparat erneut gemischt und weitere 45 h der Sinterung ausgesetzt.

3.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Die röntgenographischen Untersuchungen waren eine Hauptstütze dieser Arbeit. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (49) wurden mit Ni- gefilterter Cu-K_α -Strahlung in einer Röntgenkamera von 114,6 mm Durchmesser erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach den Extrapolationsmethoden von Nelson-Riley (50) und Taylor-Floyd (51). Zur qualitativen Bestimmung der Gitterstrukturen bei hohen Temperaturen (bis 1200°C) für Hochtemperaturaufnahmen wurde eine Unicam Hochtemperaturkamera mit einem Durchmesser von 190 mm verwendet. In einigen Fällen wurden zur genauen Identifizierung von neuen Strukturen oder Überstrukturlinien neben den Debeye-Scherrer-Aufnahmen auch Goniometerdiagramme aufgenommen.

Die röntgenographische Untersuchung der Americiumpräparate war durch die Eigenstrahlung des Am-241 (59 KeV Gammastrahlung) erschwert. Betrug die Belichtungszeit der inaktiven Präparate durchschnittlich 2 h, so durfte sie bei den Americiumpräparaten (americiumreich) 1 h nicht übersteigen. Die durch die γ -Eigenstrahlung hervorgerufene Untergrundschwärze der Röntgenfilme beeinflusste die Auswertung der Diagramme beträchtlich, da z.B. die ohnehin schon schwachen Überstrukturlinien der Pyrochlorstruktur im Untergrund verschwinden.

3.3. Analytische Methoden

3.3.1. Bestimmung des Americiums

Zur quantitativen Bestimmung des Americiums wurde die γ -Strahlung des Am-241 verwendet. Eine bestimmte Menge AmO_2 wurde eingewogen, in wenig 8n-HCl gelöst und mit 1n-HCl auf das Meßvolumen aufgefüllt. Mit 1 μl fassenden Mikrokapillaren wurden die benötigten Mengen der Lösung entnommen und im NaJ-Bohrlochkristall ausgemessen. Aus zwei Einwaagen wurde eine Eichkurve aufgestellt.

Tabelle 22: Eichwerte zur Am-Bestimmung

Einwaage	μl	mg $^{241}\text{Am} \times 10^{-5}$	Impulsrate I/min
3,51 mg	1	6,2	135000
$^{241}\text{AmO}_2$ in	2	12,4	259000
25 ml Lsg.	3	18,6	387000
	4	24,8	508000
1,8 mg	1	6,35	144000
$^{241}\text{AmO}_2$ in	2	12,70	271000
25 ml Lsg.	3	19,05	395000
	4	25,40	525000

Die Methode der quantitativen Am-Bestimmung durch Messung der γ -Strahlen im NaJ-Bohrlochkristall erreicht eine Genauigkeit von $\pm 3-5\%$.

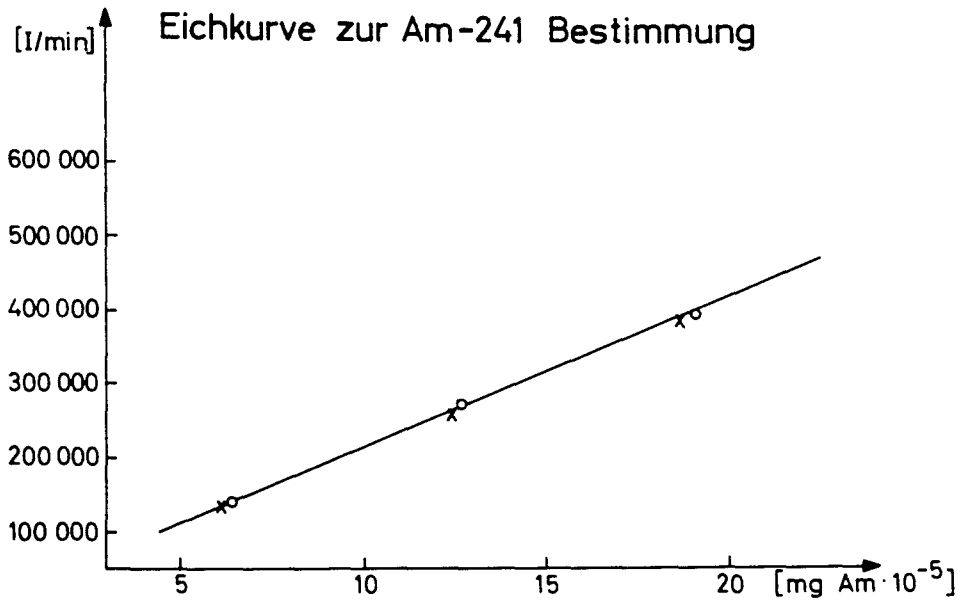


Abbildung 22: Eichkurve zur ²⁴¹Am-Bestimmung

Tabelle 23: Analysenergebnisse

System	Mol% AmO _{1,5}	
	ber.	gef.
AmO _{1,5} -ZrO ₂	20,0	21,0
	53,4	54,2
AmO _{1,5} -HfO ₂	26,3	26,0
	75,7	75,9
AmO _{1,5} -ThO ₂	10,1	10,3
	60,5	61,2
AmO ₂ -ZrO ₂	41,0	41,0
	85,3	85,9
AmO ₂ -ThO ₂	10,1	10,3

3.3.2. Analyse der inaktiven Proben

Tabelle 24: Analysenergebnisse

System	Gew.% ZrO ₂ (HfO ₂)	
	ber.	gef.
HoO _{1,5} -ZrO ₂	42,3	41,3
NdO _{1,5} -ZrO ₂	96,8	94,3
NdO _{1,5} -ZrO ₂	42,3	40,9
NdO _{1,5} -ZrO ₂	37,3	37,0
NdO _{1,5} -ZrO ₂	15,5	14,0
NdO _{1,5} -ZrO ₂	6,8	6,8
HoO _{1,5} -HfO ₂	46,4	43,8
NdO _{1,5} -HfO ₂	23,7	21,2

Einige wenige Präparate wurden untersucht, da die Analyse nur zur Kontrolle der Einwaage diente. Die Analysen wurden von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie durchgeführt.

Die Gehalte an ZrO₂ und HfO₂ konnten nach der spektralphotometrischen Methode bestimmt werden, wobei Xylenolorange als Indikator diente.

3.4. Aufarbeitung von Americiumrückständen

Americium lag vor in Form von hochgeglühten AmO_{1,5}-ZrO₂(HfO₂,ThO₂)-O₂ Mischoxidpräparaten.

Die Trennungsmethode bestand aus einem Aufschluß, einer Fluoridfällung und Extraktion mit Tri-n-octylamin. Im einzelnen ist der Arbeitsgang wie folgt zu beschreiben:

1. Aufschluß von ca. 100 mg Mischoxid mit K₂S₂O₇ und lösender Schmelze in verdünnter HCl.
2. Fällung der Hydroxide mit NH₃ konz. und behandeln der Hydroxide mit HF konz.:

3. Abfiltrieren des AmF_3 von H_4ZrF_8 und lösen in gesättigter Borsäure, die mit HCl versetzt wird (0,5 ml HCl auf 2 ml Borsäure).
4. Erneutes Fällen des Americiums mit NH_3 konz. als Hydroxid und lösen in 12 n- HCl .
5. Schütteln der salzsauren Lösung zurrestlichen Zirkon (Hafnium)-Extraktion mit einer 5-prozentigen Tri-n-octylaminlösung in Chloroform.
6. Trennen der wässrigen Phase von der organischen und fällen des darin enthaltenen Americiums mit NH_3 konz. und verglühen zum Dioxid.

Die vorreinigende Fällung des Am als AmF_3 kann auch übergangen werden, sofern die Zirkon (Hafnium)-Mengen im Verhältnis zur Americiummenge klein sind, sodaß eine vollständige Extraktion dieser Ionen gesichert ist. Im Falle der Th-Zr-Präparate schloß sich an den Aufschluß unter Vermeidung der Fluoridfällung sofort die Extraktion an.

3.5. Ausgangsmaterialien

An AmO_2 stand ein von der US-AEC, Oak Ridge mit folgender spektroskopischer Analyse gelieferte Oxid zur Verfügung. AmO_2 -Gehalt: 97 %

Verunreinigungen: 2 % La; 0,25 % Cd, Co, Ni, Th, Zr; 0,1 % Ca, Cr, Mo, Mn, Pd; 0,025 % Cu, Fe, Gd;

ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 wurden in der im Handel reinst erhältlichen Form verwendet (99,8 %).

La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_4 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 hatten eine Reinheit von 99,9 %, während Eu_2O_3 mit 99,8 % Reinheit vorlag.

4. RÖNTGENOGRAPHISCHE TABELLEN

Die folgenden Tabellen zeigen die Auswertungen der Debye-Scherrer-Aufnahmen, die mit Ni- gefilterte CuK_α -Strahlung erhalten wurden. Neben den Miller'schen Indizes sind die gemessenen $\sin^2\theta$ -Werte der einzelnen Röntgenreflexe aufgeführt. Aus den extrapolierten Gitterkonstanten wurden die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt. Die angegebenen Intensitäten I wurden abgeschätzt, indem dem stärksten Reflex der jeweiligen Aufnahme die Intensität 5, dem schwächsten die Intensität 1 zugeordnet wurde.

Tabelle 4.1: Pulveraufnahme von $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und $\text{YbO}_{1,5} \cdot \text{HfO}_2$

hkl	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$			$\text{YbO}_{1,5} \cdot \text{HfO}_2^{++}$		
	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111		0,01533			0,01673	
200 ⁺		0,02044			0,02231	
220		0,04088			0,04462	
311	0,05709	0,05621	1		0,06135	
222	0,06225	0,06132	5	0,06810	0,06693	5
400	0,08248	0,08176	4	0,09052	0,08924	4
331	0,09771	0,09709	1		0,10598	
420 ⁺		0,10220			0,11156	
422		0,12264			0,13387	
511/333		0,13797			0,15060	
440	0,16466	0,16352	5	0,17995	0,17849	5
531		0,17885			0,19523	
600/442 ⁺		0,18396			0,20080	
620		0,20440			0,22312	
533		0,21973			0,23985	
622	0,22607	0,22484	5	0,24698	0,24543	5
444	0,24653	0,24528	3	0,26910	0,26774	3
711/551	0,26189	0,26061	1		0,28447	
640 ⁺		0,26572			0,29005	
642		0,28616			0,31236	
731/553	0,30265	0,30149	1		0,32910	
800	0,32845	0,32704	3	0,35835	0,35699	3
733		0,34237			0,37372	
820/644 ⁺		0,34748			0,37930	
822/660		0,36792			0,40161	
751/555		0,38325			0,41835	
662	0,38957	0,38836	4	0,42506	0,42392	4
840	0,40991	0,40880	4	0,44756	0,44624	4
911/753		0,42413			0,46297	
842 ⁺		0,42924			0,46855	
664		0,44968			0,49086	
931		0,46501			0,50759	
844	0,49197	0,49056	4	0,53628	0,53548	4
933/771/755		0,50589			0,55222	
10,0,0/860 ⁺		0,51100			0,55780	
10,2,0/862		0,53144			0,58011	
951/773		0,54677			0,59684	
10,2,2/666	0,55295	0,55188	4	0,60327	0,60242	4
953		0,58765			0,64147	
10,4,0/864 ⁺		0,59276			0,64704	
10,4,2		0,61320			0,66936	
11,1,1/775		0,62853			0,68609	
880	0,65533	0,65408	3	0,71463	0,71398	3
11,3,1/971/955		0,66941			0,73071	
10,4,4/882 ⁺		0,67452			0,73629	
10,6,0/866		0,69496			0,75860	
11,3,3/973		0,71029			0,77534	
10,6,2	0,71604	0,71540	4	0,78146	0,78092	4
12,0,0/884	0,73643	0,73584	4	0,80386	0,80323	4

⁺ Nicht erlaubt nach den Auslöschungsregeln für die Punktlagen der Pyrochlorstruktur

⁺⁺ Indizierung zum Vergleich verdoppelt.

Tabelle 4.2: Pulveraufnahmen im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$

$\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (20,0 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$) (53,4 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$)						
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,06633	0,06576	5	0,06404	0,06363	5
200	0,08813	0,08768	4	0,08523	0,08484	4
220	0,17594	0,17536	5	0,17066	0,16968	5
311	0,24248	0,24112	5	0,23356	0,23331	5
222	0,26387	0,26304	3	0,25472	0,25452	3
400	0,35120	0,25072	3	0,33991	0,33936	3
331	0,41662	0,41648	4	0,40288	0,40299	4
420	0,43907	0,43840	4	0,42351	0,42420	4
422	0,52617	0,52608	4	0,51047	0,50904	4
511	0,59198	0,59184	4	0,57304	0,57267	4
333						
440	0,70196	0,70144	3	0,67875	0,67872	3
531	0,76644	0,76720	4	0,74240	0,74235	4
600						
442	0,78900	0,78912	4	0,76370	0,76356	4
620	0,87675	0,87680	4	0,84850	0,84840	4

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$: 20,0
53,4

Gitterkonstante (\AA): 5,202
5,289

Tabelle 4.3: Pulveraufnahmen im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$

$\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (35,0 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$) (43,8 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$)						
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,06370	0,06277	5	0,06354	0,06277	5
200	0,08460	0,08369	4	0,08451	0,08369	4
220	0,16856	0,16739	5	0,16804	0,16739	5
311	0,23146	0,23016	5	0,23080	0,23016	5
222	0,25231	0,25108	3	0,25210	0,25108	3
400	0,33690	0,33478	3	0,33722	0,33478	3
331	0,39860	0,39755	4	0,39826	0,39755	4
420	0,41902	0,41848	4	0,42006	0,41848	4
422	0,50242	0,50217	4	0,50234	0,50217	4
511	0,56559	0,56494	4	0,56505	0,56494	4
333						
440	0,66950	0,66956	3	0,66960	0,66956	3
531	0,73150	0,73234	4	0,73210	0,73234	4
600						
442	0,75357	0,75326	4	0,75332	0,75326	4
620	0,83560	0,83696	4	0,83715	0,83696	4

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$: 35,0
43,8

Gitterkonstante (\AA): 5,325
5,325

Tabelle 4.4: Pulveraufnahmen im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ThO}_2$

$\text{AmO}_{1,5}\text{-ThO}_2$ (10,1 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$) (33,9 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$)						
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,05771	0,05697	5	0,05853	0,05708	5
200	0,07690	0,07598	4	0,07720	0,07611	4
220	0,15267	0,15192	5	0,15267	0,15222	5
311	0,21321	0,20889	5	0,21321	0,20930	5
222	0,22914	0,22788	3	0,22900	0,22833	3
400	0,30463	0,30384	3	0,30463	0,30444	3
331	0,36218	0,36081	4	0,36100	0,36153	4
420	0,38073	0,37980	4	0,38073	0,38056	4
422	0,45121	0,45576	4	0,45295	0,45667	4
511	0,51396	0,51273	4	0,51396	0,51375	4
333						
440	0,60907	0,60768	3	0,60895	0,60889	3
531	0,66608	0,66465	4	0,66553	0,66598	4
600	0,68406	0,68364	4	0,68438	0,68500	4
442						
620	0,76050	0,75960	4	0,76065	0,76112	4
533	0,81586	0,81657	4	0,81803	0,81820	4
622	0,83586	0,93556	4	0,83720	0,83723	4
444	0,91256	0,91152	3		0,91334	3

Mol% $\text{AmO}_{1,5}$: 10,1
33,9

Gitterkonstante (\AA): 5,589
5,584

Tabelle 4.5: Pulveraufnahmen im System $\text{AmO}_2\text{-ZrO}_2$

$\text{AmO}_2\text{-ZrO}_2$ (24,1 Mol% AmO_2) (69,4 Mol% AmO_2)						
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
111	0,06699	0,06624	5	0,06525	0,06363	5
200	0,09143	0,08832	4	0,08548	0,08484	4
220	0,17727	0,17664	5	0,17033	0,16968	5
311	0,24398	0,24288	5	0,23356	0,23331	5
222	0,26681	0,26496	3	0,25607	0,25452	3
400	0,35381	0,35328	3	0,34052	0,33936	3
331	0,42178	0,41952	4	0,40288	0,40299	4
420	0,44253	0,44160	4	0,42523	0,42420	4
422	0,52965	0,52992	4	0,50873	0,50904	4
511	0,59712	0,59616	4	0,57131	0,57267	4
333						
440	0,70655	0,70656	3	0,67918	0,67872	3
531	0,77378	0,77280	4	0,74240	0,74235	4
600	0,79389	0,79488	4	0,76348	0,76356	4
442						
620	0,88325	0,88320	4	0,84836	0,84840	4

Mol% AmO_2 : 24,1
69,4

Gitterkonstante (\AA): 5,184
5,288

Tabelle 4.6: Pulveraufnahmen von $\beta\text{-ThTi}_2\text{O}_6$ und NpTi_2O_6

$\beta\text{-ThTi}_2\text{O}_6$			NpTi_2O_6			
hkl	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I
001	0,0154	0,0154	2	0,0170	0,0159	1
$\bar{2}01$	0,0259	0,0257	4	0,0269	0,0273	4
200	0,0320	0,0320	1	0,0326	0,0332	1
110	0,0486	0,0486	5	0,0506	0,0498	5
$\bar{2}02$	0,0513	0,0504	5	0,0537	0,0532	5
$\bar{1}11$	0,0531	0,0532	1	0,0561	0,0550	1
002	0,0523	0,0623	2	0,0661	0,0640	2
$\bar{3}02$	0,0691	0,0695	2	0,0723	0,0726	2
201		0,0697			0,0715	
$\bar{1}11$	0,0751	0,0752	2	0,0788	0,0765	2
$\bar{1}12$	0,0894	0,0889	2	0,0945	0,0915	2
$\bar{3}11$	0,0958	0,0954	2	0,0986	0,0995	2
401	0,1006	0,0999	1	0,1017	0,1045	1
$\bar{2}03$	0,1077	0,1063	1	0,1103	0,1108	1
$\bar{3}12$	0,1104	0,1101	2	0,1136	0,1140	2
211		0,1103			0,1130	
310	0,1127	0,1128	2	0,1158	0,1162	2
400	0,1283	0,1283	1	0,1331	0,1332	1
112	0,1328	0,1329	1	0,1367	0,1358	1
202		0,1384			0,1410	
003	0,1395	0,1402	2	0,1430	0,1430	2
$\bar{1}13$	0,1568	0,1558	1	0,1597	0,1599	1
$\bar{3}11$		0,1611			0,1645	
$\bar{5}01$	0,1608	0,1614	1	0,1641	0,1650	1
020	0,1624	0,1624	2	0,1655	0,1655	2

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β
ThTi_2O_6	9,89	3,83	7,10	$119^\circ 30'$
NpTi_2O_6	9,59	3,78	6,94	$118^\circ 20'$

5. ZUSAMMENFASSUNG

- a) Es wurden die Pyrochlorverbindungen und die Fluoritphasen von 1:1 Zusammensetzungen der Selten-Erd-Oxide mit Zirkon- und Hafniumoxid dargestellt sowie die Abhängigkeit des Homogenitätsbereiches der Pyrochlorphasen von der Zusammensetzung und der Reaktionstemperatur untersucht.
- b) Im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1300°C) reicht die homogene kubische Phase vom Typ des Fluorits und Pyrochlors von 27-57 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$. Der Bereich der homogenen kubischen Phase vom Typ des Fluorits und Pyrochlors erstreckt sich im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1300°C) von 18-71 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$. Im System $\text{HoO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ (1300°C) konnte über den ganzen Bereich von 8-72 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ eine homogene Phase vom Fluorittyp festgestellt werden. Im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-ZrO}_2$ wurde eine kubische Phase von 33-55 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$ beobachtet (1200°C).
- c) Die homogene kubische Phase vom Typ des Pyrochlors reicht im System $\text{NdO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1500°C) von 40-55 Mol% $\text{NdO}_{1,5}$. Im System $\text{EuO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1500°C) wurde von 20-72 Mol% $\text{EuO}_{1,5}$ eine homogene kubische Phase festgestellt, bestehend aus dem Fluorit- und Pyrochlorotyp. Dagegen konnte im System $\text{HoO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1500°C) von 15-71 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ nur die Fluoritphase beobachtet werden. Im System $\text{AmO}_{1,5}\text{-HfO}_2$ (1400°C) liegt der Bereich der homogenen kubischen Phase zwischen 45 und 55 Mol% $\text{AmO}_{1,5}$.
- d) Bei 1480°C nimmt ThO_2 maximal 48 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$ auf. Die obere Löslichkeitsgrenze für $\text{NdO}_{1,5}$ (1500°C) und $\text{AmO}_{1,5}$ (1300°C) wurde zu jeweils 50 Mol% ermittelt. In den genannten Systemen liegen Sauerstoffleerstellen vor.
- e) Im System $\text{AmO}_2\text{-ZrO}_2$ (1200°C und 1400°C) liegt oberhalb 17 Mol% AmO_2 eine lückenlose Mischbarkeit beider Oxide vor. Im System $\text{AmO}_2\text{-ThO}_2$ wurde festgestellt, daß sich AmO_2 und ThO_2 unter linearer Änderung der Gitterkonstanten lückenlos miteinander mischen.
- f) Im System $\text{ThO}_2\text{-TiO}_2$ wurde die Bildung von ThTi_2O_6 mit zwei allotropen Modifikationen (a) 1000°C ; (b) 1400°C bestätigt. Die Hochtemperaturform $\beta\text{-ThTi}_2\text{O}_6$ konnte monoklin indiziert werden. Im analogen System $\text{NpO}_2\text{-TiO}_2$ wurde die isotype Verbindung NpTi_2O_6 dargestellt, die ebenfalls monokline Struktur besitzt. Eine entsprechende Plutoniumverbindung konnte nicht erhalten werden.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Brauer, H. Gradinger Naturwissenschaften 38, 559 (1951)
2. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 276, 209 (1954)
3. G. Brauer, H. Gradinger Z.anorg.allg.Chem. 277, 89 (1954)
4. W.L. Baum Science 140, 1330 (1963)
5. O. Ruff, F. Ebert Z.anorg.allg.Chem. 180, 19 (1929)
6. A. Dietzel, H. Tober Ber.dt.keram.Ges. 30, 71 (1953)
7. Gordy, Thomas (31) referiert in Ann.chim. (Paris) 5, 1459 (1960)
8. J.H. Stöcker Ann.chim. (Paris) 5, 1459 (1960)
9. J. Adam, M.D. Rogers Acta cryst. 12, 951 (1959)
10. Fourth Rare Earth Research Conference April 22-25 1964 Phoenix, Arizona
11. E. Aleshin, R. Roy J.Am.Ceram.Soc. 45, 18 (1962)
12. L.H. Ahrens Geochim.Cosmochim.Acta (London) 2, 155 (1952)
13. D.H. Templeton, C.H. Dauben J.Am.Chem.Soc. 76, 5237 (1954)
14. F. Trombe, M. Foëx C.R. 233, 254 (1951)
15. A. Rabenau Z.anorg.allg.Chem. 288, 221 (1956)
16. R.S. Roth Res.nat.Bur.Standards 56, 17 (1956)
17. F.H. Brown jr., P. Duwez J.Am.Ceram.Soc. 38, 95 (1955)
18. M. Perez Y Jorba, R. Collongues, J. Lefèvre C.R. 249, 1237 (1959)
19. M. Perez Y Jorba, R. Collongues Bull.Soc.chim. France 1959, 1967
20. J. Lefèvre, M. Perez Y Jorba, R. Collongues Bull.Soc.chim. France 1959, 1969
21. Fan Fu-Kan, A.K. Kusnezov, E.K. Keler Izvest.Acad.Nauk. SSSR 7, 1151 (1964)
22. R. Collongues, M. Perez Y Jorba, J. Lefèvre Bull.Soc.chim. France 1961, 70
23. A.K. Kusnezov, E.K. Keler, Fan Fu-Kan Zur,priklad.chim. 38, 233 (1965)
24. Fan Fu-Kan, A.K. Kusnezov, E.K. Keler Izvest.Acad.Nauk. SSSR 4, 585 (1965)
25. J. Lefèvre, R. Collongues, M. Perez Y Jorba C.R. 249, 2329 (1959)
26. J.A. Davtyan, V.B. Glushkova, E.K. Keler Izvest.Akad.Nauk. SSSR Neorgan. Materialy 1, 743 (1965)
27. P. Duwez, F.H. Brown jr., F. Odell J.Elektrochem.Soc. 98, 356 (1951)
28. M. Perez Y Jorba, M. Fayard, R. Collongues Bull.Soc.chim. France 1962, 155

29. R. Collongues, J. Lefèvre,
M. Perez Y Jorba, F. Queyroux
Bull.Soc.chim. France 1962, 149
30. M. Perez Y Jorba, F. Queyroux,
R. Collongues
C.R. 253. 670 (1961)
31. F. Hund
Z.Elektrochem. 55, 363 (1951)
32. C. Wagner
Naturwissenschaften 31, 265 (1943)
33. C. Schusterius, N.N. Padurow
Ber.dt.keram.Ges. 30, 235 (1953)
34. Fan Fu-Kan, A.K. Kusnezov,
E.K. Keler
Izvest.Acad.Nauk. SSSR 4, 601 (1963)
35. L.N. Komissarova, Wang Kên-shih,
V.I. Spitsyn, Yu.P. Simanov
Dokl.Acad.Nauk. SSSR 150, 816 (1963)
36. L.N. Komissarova, Wang Kên-shih,
V.I. Spitsyn, Y.P. Simanov
Russ.J.Inorg.Chem. 9, 383 (1964)
37. L.N. Komissarova, Wang Kên-shih,
V.I. Spitsyn
Izvest.Acad.Nauk.Ser.chim. SSSR
1, 3 (1965)
38. R. Collongues, F. Queyroux,
M. Perez Y Jorba, J.-C. Gilles
Bull.Soc.chim. France 1965, 1141
39. H.H. Möbius
Z.Chem. 4, 81 (1964)
40. R.S. Roth, S.J. Schneider
J.Res.Nat.Bur. of Standards 64A, 309 (1960)
41. D.H. Templeton, C.H. Dauben
Report UCRL-2101, Febr. 3, (1953)
42. F. Hund, D. Dürrwächter
Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
43. M. Perez Y Jorba, H. Mondage,
R. Collongues
Bull.Soc.Chim. France Ser. V 28, 79
(1961)
44. R.C. Vickery, Ardys Klann
J.Chem.Phys. 27, 1220 (1957)
45. L.H. Brixner
Inorg.Chem. 2, 1065 (1964)
46. M.-C. Montmory, F. Bertaut
C.R. 252, 4171 (1961)
47. F. Bertaut, F. Forrat,
M.-C. Montmory
C.R. 249, 829 (1959)
48. C.G. Whinfrey, D.W. Eckart,
A. Tauber
J.Am.Chem.Soc. 82, 2695 (1960)
49. M. Straumanis, A. Ievins
"Die Präzisionsbestimmung von Gitter-
konstanten nach der asymmetrischen
Methode" Springer Berlin (1940)
50. J.B. Nelson, D.P. Riley
Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
51. A. Taylor, R.W. Floyd
Acta Cryst. 3, 285 (1950)