

Das System $\text{UO}_2\text{--}\text{UO}_3\text{--}\text{LaO}_{1.5}$

H. G. DIEHL UND C. KELLER

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Postfach 3640, Germany

Received March 25, 1971

At 1250°C, the following five single-phase regions were found in the $\text{UO}_2\text{--}\text{UO}_3\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ region of the ternary uranium–lanthanum–oxygen system:

- $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$: no solubility for $\text{LaO}_{1.5}$ could be observed.
- Fluorite phase: concerning the oxygen:metal ratio this phase may exist superstoichiometrically as $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ ($0 \leq x < 0.25$), substoichiometrically as $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2-x(\text{ss})}$ ($0 \leq x < 0.40$) and stoichiometrically as $(\text{U}_{1-y},\text{La}_y)\text{O}_{2(\text{ss})}$ ($0 \leq y \leq 0.67$).
- Rhombohedral phase I: as concerns the U:La ratio this ordered phase occurs stoichiometrically at the limiting compositions $\text{UO}_2 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (Me_7O_{11}) with tetravalent uranium and $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (Me_7O_{12}) with hexavalent uranium, showing a maximum of phase width with the limiting compositions $\text{UO}_{2.5} \cdot 5\text{LaO}_{1.5}$ and $\text{UO}_{2.5} \cdot 7\text{LaO}_{1.5}$.
- Rhombohedral phase II: this phase extends from 71.5 to 76.5 mole-% $\text{LaO}_{1.5}$ for U(VI) and shows only little phase widths concerning the O:Me ratio. Above 1310°C this ordered phase transforms reversibly to a disordered phase having fluorite structure.
- $\text{LaO}_{1.5}$: no solubility for UO_{2+x} could be observed.

In the pseudo-binary system $\text{UO}_{2+x}\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ ($p(\text{O}_2) = 1$ atm) a third rhombohedral phase R III (Me_8O_{16}) occurs between 55 and 66.7 mole-% $\text{LaO}_{1.5}$ ($T \leq 1220^\circ\text{C}$). The limiting composition of this phase regarding the highest content of lanthanum as well as that of oxygen is $(\text{U}_{1/3},\text{La}_{2/3})\text{O}_2$.

Below 1550°C, the mean valency of uranium in $\text{UO}_{2+x}\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ mixed oxides at $p(\text{O}_2) = 1$ atm is rather independent of the annealing temperature but markedly increases with rising content of lanthanum in the samples. A valency of exact 6.00 is observed for mixed oxides containing 66.7 mole-% $\text{LaO}_{1.5}$ or more.

Im ternären System Uran–Lanthan–Sauerstoff wurden bei 1250°C für den Bereich $\text{UO}_2\text{--}\text{UO}_3\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ folgende fünf Einphasengebiete gefunden:

- $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$: dieses weist keine Löslichkeit für Lanthanoxid auf.
- Fluoritphase: diese existiert hinsichtlich des Sauerstoff:Metall-Verhältnisses überstöchiometrisch als $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ ($0 \leq x < 0.25$), unterstöchiometrisch als $(\text{U},\text{La})\text{O}_{2-x}$ ($0 \leq x < 0.40$) und rein stöchiometrisch als $(\text{U}_{1-y},\text{La}_y)\text{O}_2$ ($0 \leq y < 0.67$).
- Rhomboedrische Phase I: hinsichtlich des U:La-Verhältnisses tritt sie bei den Grenzzusammensetzungen $\text{UO}_2 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (Me_7O_{11}) mit vierwertigem und $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (Me_7O_{12}) mit sechswertigem Uran streng stöchiometrisch auf und zeigt zwischen diesen Grenzwerten beim Vorliegen von U(V) ein Maximum der Phasenbreite mit den Grenzzusammensetzungen $\text{UO}_{2.5} \cdot 5\text{LaO}_{1.5}$ und $\text{UO}_{2.5} \cdot 7\text{LaO}_{1.5}$.
- Rhomboedrische Phase II: diese erstreckt sich für U(VI) von 71.5–76.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ und besitzt nur eine geringe Sauerstoffphasenbreite. Oberhalb 1310°C wandelt sich diese Phase reversibel in eine solche mit Fluoritstruktur um.
- $\text{LaO}_{1.5}$: eine Löslichkeit von Uranoxid in hexagonalem $\text{LaO}_{1.5}$ konnte nicht beobachtet werden.

Im pseudobinären System $\text{UO}_{2+x}\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ ($p(\text{O}_2) = 1$ atm) tritt bei 55–66.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ unterhalb 1220°C eine dritte rhomboedrische Phase R III (Me_8O_{16}) auf. Lanthan- und sauerstoffreichste Grenzzusammensetzung dieser Phase ist $(\text{U}_{1/3},\text{La}_{2/3})\text{O}_2$.

Die mittlere Wertigkeit des Urans in $\text{UO}_{2+x}\text{--}\text{LaO}_{1.5}$ Proben ist bei $p(\text{O}_2) = 1$ atm unterhalb 1550°C nahezu unabhängig von der Glüh-temperatur, sie nimmt mit steigendem Lanthangehalt zu; oberhalb 66.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ liegt in diesem System das Uran praktisch rein sechswertig vor.

1. Einleitung

Die Phasengleichgewichte zwischen Uranoxid (UO_{2+x} , U_3O_8 , UO_3) und den Sesquioxiden der Lanthaniden sind bisher nur in Form von pseudobinären Phasensystemen eingehend beschrieben worden (1–4). Da derartige Untersuchungen stets bei einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 1$ atm durchgeführt worden waren, ist eine solche vereinfachende Betrachtungsweise der Phasensysteme gerechtfertigt. Die dabei eingesetzten Oxide der Seltenen Erden (Ho–Lu) kristallisieren alle im kubischen C-Typ. Untersuchungen über Phasengleichgewichte der Uranoxide mit Sesquioxiden, die im hexagonalen A-Typ ($\text{LaO}_{1.5}$ -Typ) vorliegen, sind bisher nicht so erschöpfend bearbeitet worden. So liegen nur über das System Uranoxid–Lanthanoxid einige Veröffentlichungen vor (5–12), die zum Teil jedoch recht widersprüchlich sind.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Ergebnissen von Untersuchungen über das Phasendiagramm des ternären Systems Uran–Lanthan–Sauerstoff für den Bereich UO_2 – UO_3 – $\text{LaO}_{1.5}$ ($T = 1250^\circ\text{C}$). Außerdem wird über die Phasengleichgewichte im pseudobinären System UO_{2+x} – $\text{LaO}_{1.5}$ ($0 \leq x \leq 1$) bei 1 atm O_2 berichtet.

2. Versuchsdurchführung und Analysenmethoden

Ein Teil der Präparate konnte durch Fällung der Mischhydroxide aus äquimolaren Lösungen von UO_2^{2+} und La^{3+} in der Hitze mit karbonatfreiem Ammoniak hergestellt werden. Der Niederschlag wurde an der Luft vorgeglüht und anschließend feinst pulverisiert. Die so hergestellte Menge an Mischoxid einer bestimmten Zusammensetzung betrug 300–500 mg. Etwa 100 mg der jeweiligen Probe wurden dann im Platin- bzw. Iridiumtiegel in einem Silitrohfen bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1550°C (Temperaturkonstanz $\pm 20^\circ\text{C}$) bis zur Einstellung der Phasengleichgewichte getempert (Reaktionszeiten 0.75–480 h) und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Orientierende Studien unter Verwendung einer Unicam-Hochtemperaturreöntgenkamera hatten gezeigt, daß bei einem sehr raschen Abschrecken die bei den hohen Temperaturen vorliegenden Phasengleichgewichte eingefroren werden und somit beim Abschrecken keine Entmischungen erfolgen. Zur Einstellung eines gewünschten Sauerstoffgehaltes bei einem anderen Teil der Proben wurde so vorgegangen, daß $\text{LaO}_{1.5}$, UO_2 , und U_3O_8 in entsprechenden Mengen eingewogen und im Achatmörser

innigst miteinander verrieben wurden. Dieses Gemisch wurde anschließend in evakuierten Quarzampullen bei 1250°C ($\pm 20^\circ\text{C}$) im Tiegelofen erhitzt und nach der Reaktion ebenfalls abgeschreckt. Die so dargestellte Menge an Mischoxid betrug 150–300 mg. Zur Einstellung der Phasengleichgewichte waren hierbei Reaktionszeiten von 15 bis 20 Tagen erforderlich. Die Anwendung einer höheren Temperatur war infolge eintretender Kristallisation des Quarzglas nicht möglich. Um ein Schrumpfen oder Platzen der Ampullen zu vermeiden, wurde ein Argondruck von 40–50 Torr vorgegeben. Ampullen, die Proben mit Uran in einem niederen Oxydationsgrad enthielten, wurden in einer Glove-Box unter reiner Argonatmosphäre aufgearbeitet. So konnte eine Oxidation des Urans nach der Reaktion verhindert werden.

Die Untersuchung der Mischoxide erfolgte bei Raumtemperatur vorwiegend auf röntgenographischem Wege. Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen stand ein Röntgengerät "Kristalloflex II" der Firma Siemens und Halske zur Verfügung. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten—maximale Fehlergrenzen $\pm 0.003 \text{ \AA}$ —wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (13) unter Verwendung des Rechenprogrammes RÖST des Kernforschungszentrums Karlsruhe herangezogen. Goniometerdiagramme wurden mit einem "Kristalloflex IV"— NaCl und CaF_2 dienten als Eichsubstanzen—aufgenommen. Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter nichtkubischer Substanzen betragen $\pm 0.005 \text{ \AA}$ bis 0.010 \AA .

Zur Analyse der Präparate wurden jeweils 10–20 mg in verdünnter H_2SO_4 gelöst. Nach Reduktion im Jones-Reduktor wurde der Urangehalt durch Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin also Indikator bestimmt. Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Urans wurden 30–50 mg Substanz bei 40° – 50°C in einem Überschuß von eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung gelöst. Das unverbrauchte Cer(IV) wurde mit Eisen(II)-salzlösung zurücktitriert.

3. Ergebnisse und Diskussion

A. Das ternäre System UO_2 – UO_3 – $\text{LaO}_{1.5}$

Die Phasenverhältnisse im System Uranoxid–Lanthanoxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischoxide und vom Oxidationsgrad des Urans lassen sich exakt nur in einem isothermen Dreistoffsystem darstellen. Über ein solches System UO_2 – UO_3 – $\text{LaO}_{1.5}$ sind in der Literatur bisher nur sehr wenige Angaben zu finden. So stellen einige Autoren (7, 9–11) zwar ein Phasendiagramm

TABELLE I

AUF TRETENDE PHASEN IM SYSTEM $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ BEI 1250°C^a

b	c	d	e	b	c	d	e	b	c	d	e
2.00	0	F ^f	2.00	2.46	5	F + O	2.41		83	F + RI	1.69
	10	F	1.95		20	F + O	2.27		85.7	RI	1.66
	20	F	1.90		95	RI + A	1.55		87	RI	1.65
	50	F	1.75	2.48	30	F	2.19		88	RI + A	1.63
	80	F	1.60	2.50	15	F + O	2.35		90	RI + A	1.61
	82	F	1.59		20	F + O	2.30	2.65	80	F + RI	1.73
	84	F + RI	1.58		50	F	2.00	2.72	71	F	1.85
	85.7	RI	1.57		70	F	1.80		72.5	F	1.84
	88	RI + A	1.56		73	F	1.77	2.74	60	F	1.99
	90	RI + A	1.55		76	F	1.74	2.76	74	F	1.83
2.02	10	F	1.96		79	F + RI	1.71		76	F	1.80
2.04	20	F	1.93	2.50	80	F + RI	1.70	2.80	74	F + RII	1.78
2.06	30	F	1.89		82	F + RI	1.68		76	F + RII	1.81
2.10	50	F	1.80		84	RI	1.66	2.82	72.5	F + RII	1.86
2.19	45	F	1.88		85.7	RI	1.64		77	F + RII	1.80
2.20	5	F	2.17		88	RI + A	1.62	2.84	70	F	1.90
	20	F	2.06		90	RI + A	1.60	2.86	78	F	1.80
	40	F	1.92	2.55	40	F	2.13	2.89	65	F	1.99
	63.5	F	1.66	2.63	8.5	F + O	2.53	2.91	85.5	RI	1.71
2.25	0	F	2.25		15	F + O	2.46	3.0	66.7	F	2.00
	80	F	1.65		20	F + O	2.40		70	F	1.95
	83	F + RI	1.63		25	F + O	2.35		71	F	1.94
	85.7	RI	1.61		35	F	2.24		72.5	F + RII	1.91
	88	RI + A	1.59		40	F	2.18		73.5	RII	1.90
	90	RI + A	1.57		50	F	2.06		75	RII	1.87
2.30	10	F	2.22		70	F	1.84		76	RII	1.86
	50	F	1.90		71	F	1.83		77.5	RII + F	1.84
2.32	65	F	1.79		72.5	F	1.81		79	F	1.82
2.39	75	F	1.72		74	F	1.79		81	F	1.79
2.40	10	F + O	2.31		76	F	1.77		83	F + RI	1.76
	15	F + O	2.26		77	F	1.76		85.7	RI	1.71
	20	F	2.22		79	F + RI	1.74		88	RI + A	1.68
	50	F	1.95		80	F + RI	1.73		90	RI + A	1.65
									99	RI + A	1.52

^a Reaktionszeiten bei Darstellung aus Mischhydroxiden 4–24 h, bei Darstellung in Quarzampullen 21 Tage.^b Verhältnis O:U = Verhältnis Sauerstoff:Uran.^c Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$.^d Im Röntgendiagramm festzustellende Phasen.^e Verhältnis O:Me = Verhältnis Sauerstoff:Gesamtmetall (U + La).^f F = Fluorittyp, RI = rhomboedrische Phase I, O = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$; RII = rhomboedrische Phase II.

zusammen; es stehen ihnen jedoch nur sehr wenige Werte zur Verfügung, die außerdem auch noch bei verschiedenen Temperaturen erhalten worden waren. So können die dort angedeuteten Grenzen höchstens als erste Orientierung aufgefaßt werden.

Um die Phasengrenzen in einem solchen ternären Diagramm exakt bestimmen zu können, war es notwendig, den Oxidationsgrad des Urans zwischen UO_2 und UO_3 stark zu variieren. Einige Werte konnten erhalten werden, indem Mischoxide mit

verschiedenem $\text{LaO}_{1.5}$ -Gehalt unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen bei 1250°C getempert wurden. Die anschließende Bestimmung der vorliegenden Phasen bei Kenntnis der mittleren Wertigkeit des Urans ermöglichte eine Einordnung in das Dreistoffdiagramm. Die Temperatur $T = 1250^\circ\text{C}$ wurde deshalb gewählt, weil der Großteil der Präparate in evakuierten Quarzampullen dargestellt werden mußte. Bei höherer Temperatur sind diese Ampullen nicht mehr stabil, während niedrigere

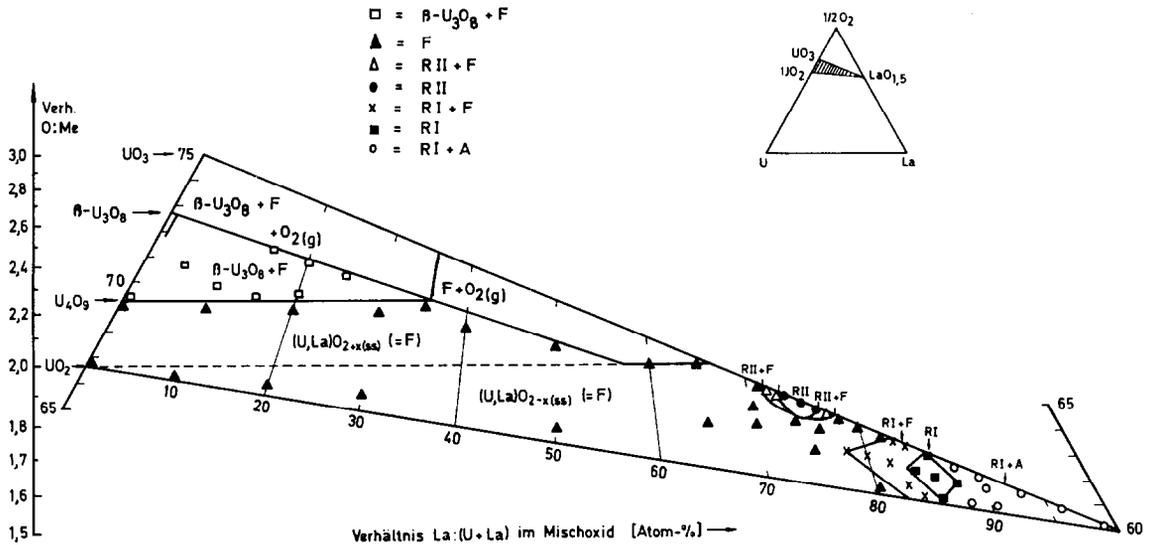


ABB. 1. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des ternären Systems U-La-O bei 1250°C für den Bereich UO_2 - UO_3 - $LaO_{1.5}$.

Temperaturen extrem lange Reaktionszeiten erfordert hätten.

Abbildung 1 zeigt das Phasendiagramm des ternären Systems U-La- $\frac{1}{2}O_2$ für den Bereich UO_2 - UO_3 - $LaO_{1.5}$ bei 1250°C. Die in diesem Diagramm auftretenden fünf Einphasenbereiche— β - U_3O_8 , Fluoritphase, rhomboedrische Phase RI, rhomboedrische Phase RII, $LaO_{1.5}$ —und der für $p(O_2) \leq 1$ atm nicht existente Bereich werden im folgenden einzeln diskutiert.

1. *Der Bereich $UO_{2.65}$ - UO_3 - $(U_{0.33}La_{0.67})O_{2-}$ - $(U_{0.43}La_{0.57})O_2$.* UO_3 zerfällt bei Glühen ($T > 500^\circ C$) an der Luft in U_3O_8 ($UO_{2.67}$) und Sauerstoff. Steigt die Temperatur über $1000^\circ C$, so wandelt sich U_3O_8 in die unterstöchiometrische β - U_3O_8 -Phase um. So erhält man im System Uran-Sauerstoff bei $1250^\circ C$ unter Normaldruck nur bis zum Verhältnis O:U = 2.65 stabile binäre Oxide (14, 15). Wertigkeitsuntersuchungen an Uran-Lanthan-Mischoxidproben, die bei $1250^\circ C$ und 1 atm O_2 getempert worden waren, zeigten, daß die mittlere Wertigkeit des Urans mit steigendem Lanthanoxidgehalt zunimmt (Abschnitt 3, B, 6). Trägt man die gefundenen Wertigkeitsstufen in das Dreistoffdiagramm ein, so erhält man die Grenze gegenüber einem Bereich, in dem der Sauerstoffpartialdruck über der festen Phase größer als 1 atm ist. Alle Proben, die mit einem vorgegebenen O:Me-Verhältnis in diesem Bereich liegen würden, zerfallen demnach bei $1250^\circ C$ in Mischoxiden mit niedrigerem O:U-Verhältnis und $O_{2(g)}$. Dieser Bereich endet bei der Zusammensetzung 66.7 Mol-% $LaO_{1.5}$ + 33.3 Mol-% UO_3 , da das Uranoxid mit weiterem Einbau

von Lanthanoxid in den bei 1 atm O_2 geglühten Proben stets sechswertig vorliegt.

2. *Die β - U_3O_8 -Phase.* Roberts *et al.* (14, 15) finden im System Uran-Sauerstoff bei der Temperatur $T = 1250^\circ C$ drei Phasenbereiche: ein Fluoritgebiet $UO_{2+x(ss)}$ in den Grenzen O:U = 2.00–2.25, ein Zweiphasengebiet $UO_{2+x(ss)} + UO_{2.6}$ im Bereich O:U = 2.25–2.59 und die $UO_{2.6}$ -Phase zwischen O:U = 2.59–2.65. Diese $UO_{2.6}$ -Phase entspricht dem β - U_3O_8 .

Ein geringer Gehalt an $LaO_{1.5}$ im Mischoxid bewirkte keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterparameter des β - U_3O_8 . Eine die Nachweisgrenze von 0.5 Mol-% $LaO_{1.5}$ übersteigende Löslichkeit von Lanthanoxid in β - U_3O_8 ist daher—analog den Oxiden der schweren Selten-Erd-Metalle—auszuschließen. Die $UO_{2.6}$ -Phase bleibt somit auf den Schnitt UO_2 - UO_3 beschränkt. Wie Abbildung 1 zeigt, wird das zweiphasige Gebiet, in dem β - U_3O_8 neben einer gesättigten Fluoritphase $(U,La)O_{2+x(ss)}$ vorliegt, mit steigendem Lanthanoxidgehalt schmaler und geht bei der Grenzzusammensetzung 35 Mol-% $LaO_{1.5}$ + 65 Mol-% $UO_{2.65}$ in den Fluorittyp über.

3. *Die Fluoritphase $(U,La)O_{2+x(ss)}$.* Der größte Teil des Systems UO_2 - UO_3 - $LaO_{1.5}$ wird von der Fluoritphase eingenommen. Bei niedrigerem Lanthan-gehalt wird sie durch die Grenzen des Zweiphasengebietes β - U_3O_8 + $(U,La)O_{2+x(ss)}$ und den Bereich mit $O_{2(g)}$ begrenzt. Bei hohem Lanthan-gehalt stößt sie an ein weiteres zweiphasiges Gebiet, bestehend aus Fluoritphase und rhomboedrischer Phase I. Die Grenze liegt hier bei zwei Geraden, die

durch die Punkte 82 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 18 Mol-% UO_2 , 77.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 22.5 Mol-% $\text{UO}_{2.5}$ und 82 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 18 Mol-% UO_3 gegeben sind. Beim Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ umschließt die Fluoritphase noch die schmale Zone der rhomboedrischen Phase II mit ihren Zweiphasengebieten.

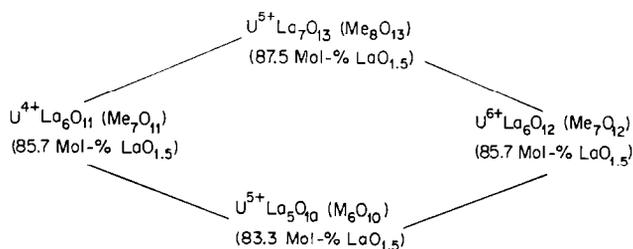
Durch Vergleich der theoretisch berechneten mit den experimentell ermittelten Dichten haben Hund und Peetz (5) festgestellt, daß Mischkristalle mit Fluoritstruktur im System Uranoxid-Lanthanoxid ein vollständig besetztes Kationengitter besitzen. Aus Abbildung 1 ergibt sich demzufolge, daß über weite Bereiche des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ unter- und überstöchiometrische Fluoritphasen existent sind. Der x -Wert in der überstöchiometrischen Phase $(\text{U,La})\text{O}_{2+x}$ überschreitet in Analogie zum reinen UO_{2+x} nie den Wert $x = 0.25$, derjenige der unterstöchiometrischen Phase $(\text{U,La})\text{O}_{2-x}$ nie den Wert $x = 0.40$. Die stöchiometrische Zusammensetzung MeO_2 reicht von UO_2 bis $(\text{U}_{0.33}^{\text{VI}}\text{La}_{0.67}^{\text{III}})\text{O}_2$. Hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie dehnt sich also die Fluoritphase bei 1250°C von $\text{MeO}_{1.60}$ bis $\text{MeO}_{2.25}$ aus. Eine Me_4O_9 -Phase mit Überstruktur analog dem U_4O_9 , wie sie z.B. im System $\text{UO}_{2+x}\text{-ThO}_2$ unterhalb 1100°C im Bereich von 0–50 Mol-% ThO_2 auftritt (16), konnte im System Uranoxid-Lanthanoxid bei 850°C nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich vermag das dreiwertige Lanthanion das vierwertige Uranion im

reinen Verbindung $\text{USE}_6\text{O}_{12}$ (85.7 Mol-% $\text{SEO}_{1.5}$). Diese Phasenbreite wurde mit der Bildung einer festen Lösung von UO_3 in $\text{USE}_6\text{O}_{12}$ erklärt.

Die Untersuchungen an den Systemen $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ und $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-NdO}_{1.5}$ (17) zeigen nun, daß diesbezüglich bei den im hexagonalen A-Typ kristallisierenden leichten Selten-Erd-Oxiden offensichtlich andere Verhältnisse vorliegen. So tritt im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ die rhomboedrische Phase I auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung mit 85.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 14.3 Mol-% UO_3 in reiner Form auf.

Dies stimmt mit dem Befund von Kosceev *et al.* (10) überein, die im System $\text{UO}_{2+x}\text{-La}_2\text{O}_3$ (1200°C , Luft) ebenfalls keine Phasenbreite dieser rhomboedrischen Verbindung finden. Mit sinkendem Oxidationsgrad des Urans besitzt die 1:6-Phase $\text{UO}_{3-x}\cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ ($0 \leq x \leq 1$) dann auch bezüglich des U:La-Verhältnisses eine Phasenbreite, die bei U^{5+} ihre größte Ausdehnung erreicht hat. Die Grenzen liegen hier bei 83.3 und 87.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$. Sinkt die mittlere Wertigkeit des Urans weiter, so wird das Gebiet der RI-Phase wieder schmaler und strebt dem Grenzwert $\text{UO}_2\cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (85.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) auf dem Schnitt $\text{UO}_2\text{-LaO}_{1.5}$ zu.

Der Bereich der rhomboedrischen Phase I kann durch folgende vier Grenzzusammensetzungen beschrieben werden:



$\text{U}_2\text{O}_5\cdot 2\text{UO}_2$ (U_4O_9) unter Beibehaltung der Überstruktur nicht zu ersetzen.

4. *Die Rhomboedrische Phase RI.* Die von Aitken *et al.* (8) für die Reihe rhomboedrischer 1:6-Verbindungen vom Typ $\text{UO}_3\cdot 6\text{SEO}_{1.5}$ gefundenen Ergebnisse konnten von Keller *et al.* (1–4) für die schweren Seltenen Erden bestätigt und erweitert werden. In den bei $p(\text{O}_2) = 1$ atm getemperten Proben lag das Uran stets sechswertig vor; die Breite der rhomboedrischen Phase erstreckte sich dabei ebenso wie in dem von Aitken *et al.* (8) eingehend untersuchten System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ von $\text{U}_2\text{SE}_5\text{O}_{13.5}$ (71.5 Mol-% $\text{SEO}_{1.5}$) bis zur

Weder UO_2 noch UO_3 werden demnach von der 1:6-Phase (Me_7O_{11} bzw. Me_7O_{12}) aufgenommen, während die mittlere Zusammensetzung $\text{UO}_{2.5}\cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ ($\text{Me}_7\text{O}_{11.5}$) sowohl $\text{UO}_{2.5}$ bis zu $\text{ULa}_5\text{O}_{10}$ als auch $\text{LaO}_{1.5}$ bis zu $\text{ULa}_7\text{O}_{13}$ in fester Lösung aufzunehmen vermag.

Bei höheren Lanthangehalten—als zuvor angegeben—erscheinen auf den Röntgenogrammen die Reflexe des hexagonalen A-Typs neben den rhomboedrischen. Dieses Gebiet ist demnach zweiphasig (RI + $\text{LaO}_{1.5}$).

5. *Die Rhomboedrische Phase RII.* Im Verlauf ihrer Untersuchungen am System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-YO}_{1.5}$

finden Bartram *et al.* (18, 19) neben der rhomboedrischen Phase $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ unterhalb 1000°C auch noch eine rhomboedrische Phase II zwischen $\text{U}_2\text{Y}_5\text{O}_{13.5}$ und $\text{U}_{1.75}\text{Y}_{5.25}\text{O}_{13.1}$ (71.5 bis 75 Mol-% $\text{YO}_{1.5}$). In anlehnung daran beschreiben Kosceev *et al.* (9) im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ beim molaren Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3:\text{UO}_3 = 1.5:1$ (75 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) und einer Temperatur von 1000°C eine reine rhomboedrische Phase, der sie die Formel $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{La}_2\text{O}_3$ ($\text{U}_2\text{La}_6\text{O}_{15} = \text{Me}_8\text{O}_{15}$) zusprechen.

Abbildung 1 zeigt nun, daß diese rhomboedrische Phase II im System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ auch bei 1250°C existiert. Auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ tritt sie dabei im Bereich von 73–76.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ (Verhältnis $\text{O}:\text{Me} = 1.90$ bzw. 1.86) auf. Bei niedrigerem Oxidationsgrad des Urans nimmt die Breite dieser Phase schnell ab. Sie geht bei der Grenzzusammensetzung 75 Mol-% $\text{LaO}_{1.5} + 25$ Mol-% $\text{UO}_{2.76}$ ($\text{O}:\text{Me} = 1.82$) in den Fluorittyp über.

6. *Die $\text{LaO}_{1.5}$ -Phase.* Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse auf der lanthanreichen Seite wurden die hexagonalen Gitterkonstanten des Lanthanoxides in Gegenwart wechselnder Mengen Uranoxid bestimmt. Die Reflexe wurden nach Angaben von Foex *et al.* (20) indiziert. Da keine die Fehlergrenzen übersteigende Änderung der Gitterparameter zu beobachten ist, kann eine die Nachweisgrenze von etwa 0.5 Mol-% übersteigende Löslichkeit von Uranoxid in $\text{LaO}_{1.5}$ ausgeschlossen werden. Auch hierin unterscheidet sich das System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ charakteristisch von den Systemen mit den schweren Selten-Erd-Oxiden.

7. *Der Einfluß der Sauerstoffstöchiometrie auf die Gitterkonstante.* Hill *et al.* (6) finden im System Uranoxid-Lanthanoxid bei einer Probe mit konstantem Metallverhältnis $\text{U}:\text{La} = 1:1$ folgende Abhängigkeit der Gitterkonstanten a des Fluorittyps von der Stöchiometrie: Beim Verhältnis $\text{O}:\text{Me} = 2.00$ ($\bar{W}(\text{Uran}) = 5.00$) weist a den kleinsten Wert auf, während bei höheren bzw. niederen Oxidationsstufen des Urans die Gitterkonstante jeweils ansteigt. Allerdings variieren die Glühtemperaturen der einzelnen Proben dabei von 900°C bis 1900°C .

Um entscheiden zu können, ob dieses Ergebnis nur auf die unterschiedliche Sauerstoffstöchiometrie der Mischoxide zurückzuführen ist oder ob auch die verschiedenen Glühtemperaturen einen Einfluß haben, wurden die Proben bei stets der gleichen Temperatur (1250°C) behandelt. Die einzelnen Wertigkeitsstufen des Urans wurden durch Tempern bei verschiedenem Sauerstoffpartialdrücken bzw. durch Präparation in Quarzampullen erhalten. Die

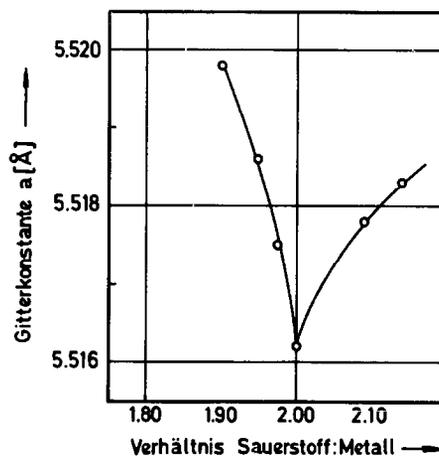


ABB. 2. Der Einfluß des Verhältnisses Sauerstoff:Metall auf die Gitterkonstante bei der Zusammensetzung $(\text{U}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{O}_x$ ($1.90 < x \leq 2.14$, $T = 1250^\circ\text{C}$).

Bedingungen sowie die experimentell ermittelten Gitterkonstanten und Analysenergebnisse sind der Dissertation von H. G. Diehl (21) zu entnehmen.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, wurde die gleiche Abhängigkeit der Gitterkonstanten wie in (6) gefunden; nur ist der Gang dort etwas größer, was auf die verschiedenen Glühtemperaturen zurückgeführt werden kann.

B. Das Pseudobinäre System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$

Im Folgenden soll nun über Untersuchungen am System Uranoxid-Lanthanoxid berichtet werden, die zwischen 1000°C und 1550°C beim konstanten Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 1$ atm durchgeführt wurden. Die Phasengrenzen in dem daraus resultierenden pseudobinären Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2) (Abb. 3) wurden auf verschiedene Arten ermittelt. Die Darstellung der experimentell ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergab die Grenzen des Fluoritbereiches (Abb. 8), während die Grenzen der rhomboedrischen Gebiete mittels Goniometeraufnahmen festgelegt wurden. Das Kriterium für die Phasengrenzen war das Auftreten bzw. Verschwinden der charakteristischen rhomboedrischen Linienaufspaltung im Bereich von $2\theta = 26\text{--}29^\circ$ und $44\text{--}48^\circ$ (Abb. 5, 6). Die genauen Versuchsdaten sind auch hier der Dissertation von H. G. Diehl (21) zu entnehmen.

Es soll betont werden, daß die rhomboedrischen Phasen RII und RIII echte Glieder des Phasendiagramms sind und keine metastabilen Phasen darstellen, da—entgegen der in (21) ursprünglich vertretenen Ansicht—die Umwandlung beider in die Fluoritphase eindeutig reversibel ist.

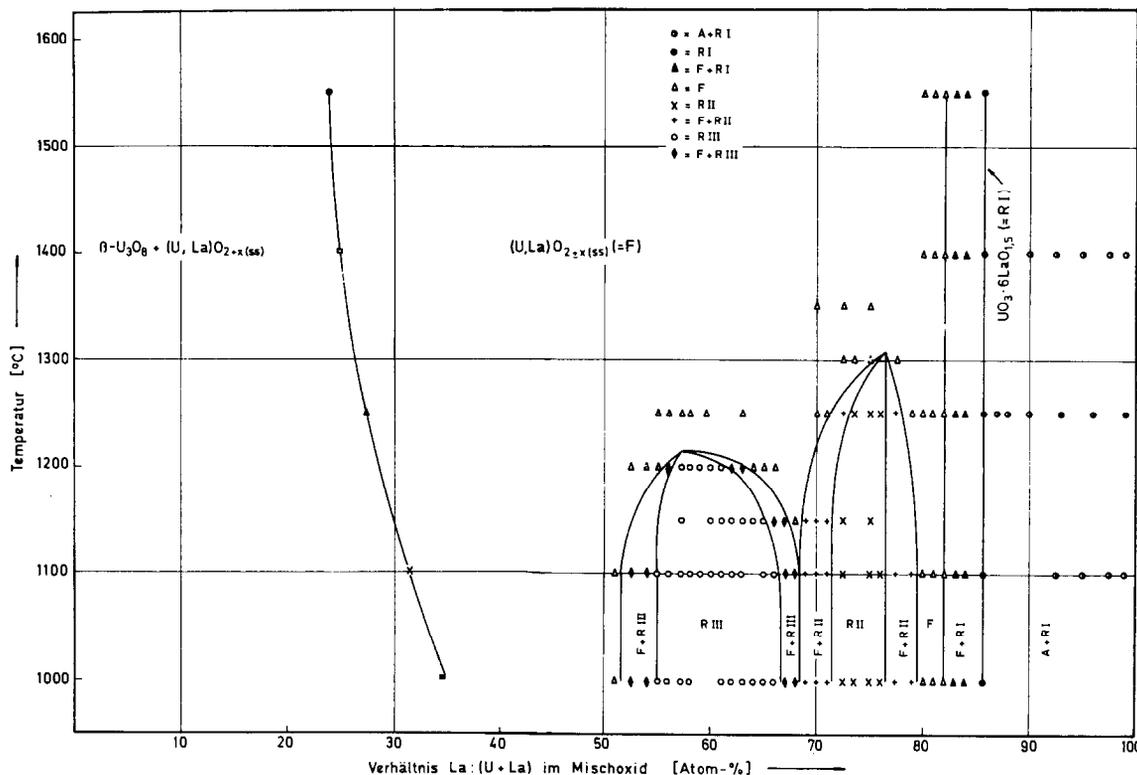


ABB. 3. Phasendiagramm des pseudobinären Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2).

1. Die $\text{LaO}_{1.5}$ -Phase. Der in Abschnitt 3, A, 6 beschriebene Befund—keine Änderung der Gitterparameter des Lanthanoxides in Gegenwart wechselnder Mengen Uranoxid bei $T = 1250^\circ\text{C}$ —konnte für den gesamten untersuchten Temperaturbereich bestätigt werden. Eine A-Typ-Phase, die der C-Typ-Phase der Systeme $\text{UO}_{2+x}\text{-SEO}_{1.5}$ ($\text{SE} = \text{HO-Lu}$) vergleichbar wäre, existiert demnach im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$) zwischen 1000°C und 1550°C nicht.

2. Die Rhomboedrische Phase RI (Me_7O_{12}). Die im ternären System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ ($T = 1250^\circ$) auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ gefundene rhomboedrische 1:6-Verbindung $\text{ULa}_6\text{O}_{12}$ tritt im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ auch bei den übrigen Temperaturen auf. Da auch hier im Bereich von 84–97.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ keine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Änderung der Gitterparameter von $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ gefunden wurde, ist eine Löslichkeit von $\text{LaO}_{1.5}$ oder UO_3 in der rhomboedrischen Phase RI auszuschließen. Der Begriff RI-Phase wird dennoch weiterverwandt, weil hinsichtlich des O:Me-Verhältnisses bei niederen Wertigkeitsstufen des Urans eine Phasenbreite festgestellt wurde (vergl. Abschnitt 3, A, 4). Die ermittelten kristallographischen Daten

stimmen gut mit den von Aitken (8) und Kosceev (10) angegebenen Werten überein:

$\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$: hexagonale Gitterkonstante $a = 10.470 \text{ \AA}$; $c = 9.979 \text{ \AA}$; (Raumgruppe: $R\bar{3}$) rhomboedrische Gitterkonstante $a = 6.897 \text{ \AA}$; $\alpha = 98.75^\circ$.

3. Die Rhomboedrische Phase II (Me_7O_{13}). Im ternären System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ tritt bei 1250°C eine rhomboedrische Phase II auf, die sich auf dem Schnitt $\text{UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ von 73–76.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ erstreckt (Abschnitt 3, A, 5). Zur Bestimmung der Phasengrenzen im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ wurden die rhomboedrischen Gitterparameter im Konzentrationsbereich zwischen 70 und 77.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ für zwei Temperaturen ermittelt (Tabelle II) und $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ gegen die Zusammensetzung aufgetragen (Abb. 4). Die Phasengrenzen bei den übrigen Temperaturen wurden dadurch bestimmt, daß die Röntgenogramme auf das Auftreten bzw. Verschwinden einer Phase hin untersucht wurden.

Wie Abb. 3 zeigt, nimmt die Phasenbreite oberhalb 1150°C mit steigender Temperatur ab und strebt der Grenzzusammensetzung 76.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ bei etwa $1310^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ zu. Darüber

TABELLE II
 HEXAGONALE UND RHOMBOEDRISCHE GITTERPARAMETER FÜR RII UND AUFTRETENDE PHASEN
 ZWISCHEN 70 UND 77.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ ^a

Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$	Temp. (°C)	Hexag. <i>a</i> (Å)	Param. <i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	Rhomboedrische Parameter α (°)	M_{Mol} (Å ³)	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ (Å)	im Röntgen- diagramm festzustellende Phasen
70	1100	10.32	9.913	6.815	98.44	305.32	6.734	F + RII ^b
71		10.32	9.912	6.815	98.44	305.32	6.734	F + RII
72.5		10.33	9.966	6.823	98.35	306.39	6.742	RII
75		10.36	9.986	6.843	98.30	309.09	6.761	RII
77.5		10.39	9.979	6.858	98.49	310.71	6.773	F + RII
72.5	1250	10.33	9.960	6.826	98.36	306.83	6.745	F + RII
73.5		10.34	9.962	6.832	98.34	307.58	6.750	RII
75		10.36	9.987	6.843	98.30	309.08	6.761	RII
76		10.37	9.994	6.851	98.36	310.18	6.769	RII
77.5		10.39	9.980	6.858	98.49	310.71	6.773	F + RII

^a 1100 und 1250°C, Reaktionszeit 8–80 h, 1 atm O_2 .

^b RII = rhomboedrische Phase II, F = Fluorittyp.

wandelt sich die rhomboedrische Phase RII in eine Phase höherer Symmetrie $(\text{U,La})\text{O}_{2-x(\text{ss})}$ mit den typischen Reflexen eines Gitters vom Fluorittyp um (Ordnungs-Unordnungs-Übergang).

Ein Vergleich der Molvolumina der rhomboedrischen Phase und der Fluoritphase bei gleichem Gehalt an Selten-Erd-Oxid führt zu dem Schluß, daß sieben Metallatome in der rhomboedrischen Zelle eingebaut sind. Die Grenzzusammensetzungen können also als $\text{U}_2\text{La}_5\text{O}_{13.5}$ (71.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) und $\text{U}_{1.65}\text{La}_{5.35}\text{O}_{13}$ (76.5 Mol-% $\text{LaO}_{1.5} = \text{Me}_7\text{O}_{13}$) formuliert werden. Im Gegensatz zur 1:6-Verbin-

dung (Me_7O_{12}) wird UO_3 demnach von der rhomboedrischen Phase II (Me_7O_{13}) in fester Lösung aufgenommen und bis etwa 1300°C stabilisiert.

Eine Umwandlung vom Fluorittyp in die Phase RII erfordert aus nicht bekannten Gründen eine extrem lange Reaktionszeit (1200 h, 1100°C, 1 atm O_2).

Die Reflexe wurden analog denen der rhomboedrischen Phase I indiziert.

4. Die Rhomboedrische Phase III (Me_8O_{16}). Koscev und Kovba (10) finden im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1.5}$ bei 1100°C eine dritte rhomboedrische Phase, der sie die Formel $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3$ zusprechen. Die Überstruktur des Gitters konnte von den Autoren nicht bestimmt werden.

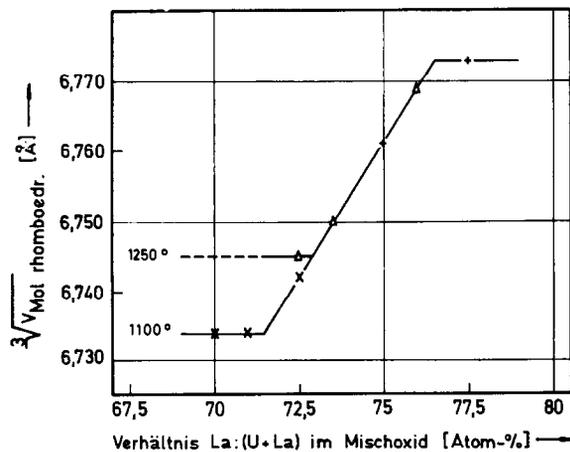


Abb. 4. Der Existenzbereich der rhomboedrischen Phase II im System UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1.5}$ bei 1100° und 1250°C.

TABELLE III

DIE GRENZEN DER RHOMBOEDRISCHEN PHASE II
 IM SYSTEM UO_{2+x} - $\text{LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2)

Temperatur (°C)	Breite der rhomboedrischen Phase II in Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$
1000	71.5–76.5
1100	71.5–76.5
1150	71.5–76.5
1200	72–76.5
1250	73–76.5
1300	76.1–76.5

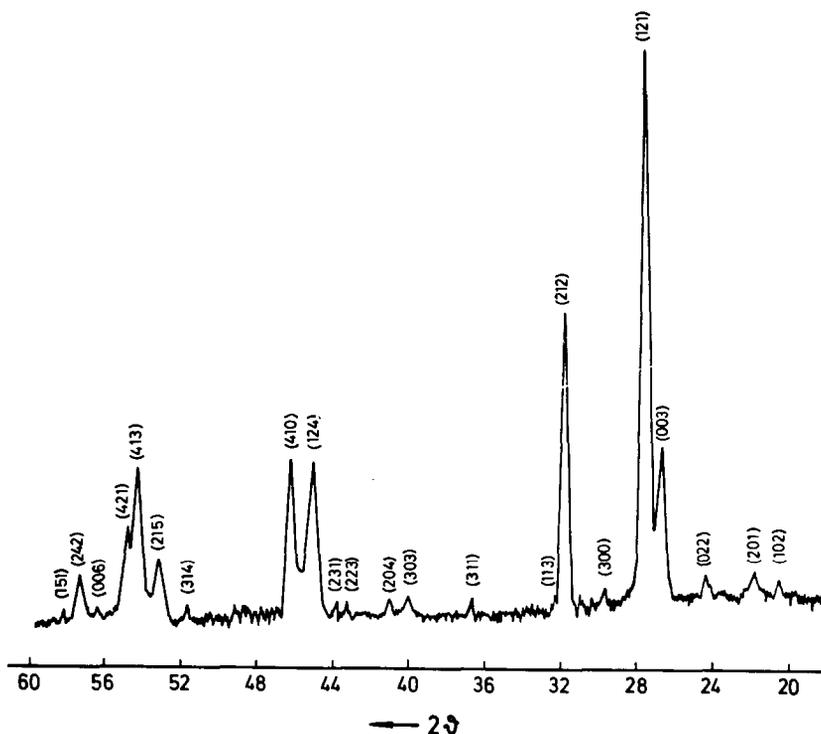


ABB. 5. Goniometeraufnahme eines Präparates der rhomboedrischen Phase II (75 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 25 Mol-% UO_3 , $T = 1100^\circ\text{C}$).

Abbildung 3 zeigt nun, daß diese Phase im pseudobinären System eine beträchtliche Breite aufweist. Oberhalb 1100°C nimmt sie schnell ab. Bei $1220^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ ist die Grenzzusammensetzung mit 57.2 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ erreicht. Bei höherer Temperatur wandelt auch diese rhomboedrische Phase III sich in eine solche vom Fluorittyp um.

Eine Indizierung der Reflexe der rhomboedrischen Phase III analog den RI- und RII-Phasen war nicht möglich. Eine gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten $\sin^2 \theta$ -Werten dagegen

brachte die Indizierung gemäß den Angaben von Rüdorff *et al.* (12) für eine rhomboedrische Phase, die sie zwischen 1100° und 1200°C im System $\text{U}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ oberhalb 60 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ beobachteten. Zusammensetzung und Struktur dieser Phase konnte von den Autoren (12) nicht endgültig geklärt werden, jedoch fiel ihnen eine strukturelle Beziehung zum Fluoritgitter auf. Diese Beziehung zum Fluoritgitter bzw. zum C-Typ der Selten-Erd-Oxide läßt sich auch für die rhomboedrische Phase III des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ herleiten, wie ein Vergleich der Werte $a_{\text{rhom.}/2}$ (Tabelle IV) mit den im nächsten Kapitel ermittelten Gitterkonstanten a_{Fluorit} von Präparaten gleicher Zusammensetzung zeigt.

Die Umwandlung vom Fluorittyp in die rhomboedrische Phase III bei gleicher Zusammensetzung erfolgte nach bedeutend kürzeren Temperzeiten (240 h, 1100°C , 1 atm O_2) als bei der RII-Phase, was ebenfalls als Hinweis auf eine nahe strukturelle Beziehung zum Fluorittyp aufgefaßt werden kann.

Die rhomboedrische Elementarzelle besitzt bei gleicher Zusammensetzung das achtfache Volumen der Fluoritzelle. Da z beim Fluoritgitter vier ist, müssen in der rhomboedrischen Zelle demnach 32 Formeleinheiten (z) MeO_2 eingebaut sein. Nimmt

TABELLE IV

DIE GRENZEN DER RHOMBOEDRISCHEN PHASE III
IM SYSTEM $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2)

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Breite der rhomboedrischen Phase III in Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$
1000	55–66.7
1050	55–66.7
1100	55–66.5
1150	55.5–65
1200	56.5–61.5
1220	57.2

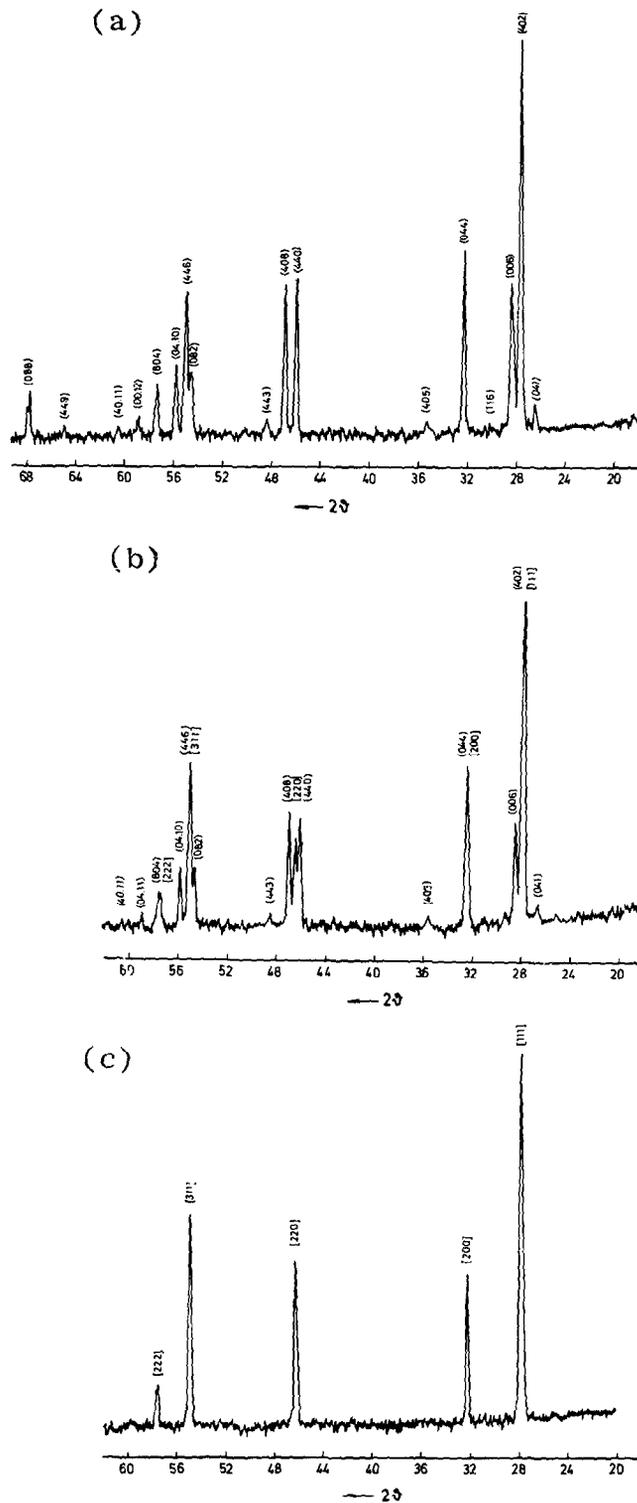


ABB. 6. Goniometeraufnahme des Präparates mit 56 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ + 44 Mol-% $\text{UO}_{2.63}$. (a) Bei 1100°C : rhomboedrische Phase R.III. (b) Bei 1200°C : R.III + F (zweiphasig). (c) Bei 1250°C : Fluoritphase.

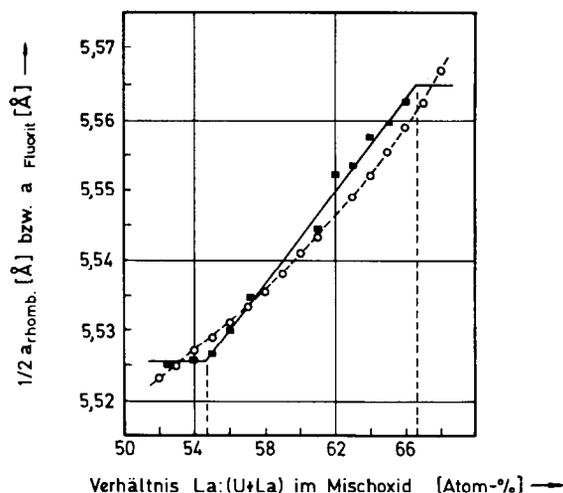


ABB. 7. Vergleich des Parameters $a_{\text{rhomb.}}/2$ [■] mit der Gitterkonstanten a_{Fluorit} [○] im Bereich der rhomboedrischen Phase III.

man die Formeleinheit als Me_8O_{16} an, so enthält die rhomboedrische Elementarzelle in Analogie zu der des Fluorittyps vier Formeleinheiten. Die Grenzzusammensetzungen der rhomboedrischen Phase III sind dann als $\text{U}_{3.6}\text{La}_{4.4}\text{O}_{16}$ (55 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) und $\text{U}_{2.67}\text{La}_{5.33}\text{O}_{16}$ (66.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) zu formulieren. Die von Kosceev (22) angegebene Formel $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3$ erscheint demnach wenig wahrscheinlich. Der Unterschied zu den Phasen RI und RII ist deutlich; diese kristallisieren zwar auch

im rhomboedrischen Gittertyp, jedoch ist ihre Zusammensetzung mit $z = 1$ und 7 Metallatomen/Elementarzelle (Me_7O_{12} bzw. Me_7O_{13}) offensichtlich eine andere.

Zwischen 68 und 69 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ stoßen die Zweiphasengebiete der RIII- und RII-Phasen aneinander. Dazwischen muß noch das im Fluorittyp kristallisierende Einphasengebiet $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ liegen. Dieses war aber mit den angewandten Untersuchungsmethoden nicht faßbar.

5. *Die Grenzen der Fluoritphase und ihre Temperaturabhängigkeit.* Tabelle VI bringt eine Zusammenstellung der bei der Untersuchung der Phasengrenzen für $p(\text{O}_2) = 1$ atm ermittelten kubischen Gitterkonstanten der verschiedenen Präparate, deren Verlauf Abb. 8 zeigt.

Oberhalb 1300°C existiert die Fluoritphase in einem sehr großen Bereich des Systems; ihre Breite nimmt dabei mit steigender Temperatur auf der uranreichen Seite zu. Auf der lanthanreichen Seite endet das Fluoritgebiet bei einem Sesquioxidgehalt von 82 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$; dieser Grenzwert ist von der Temperatur unabhängig.

Das Zweiphasengebiet, in dem eine gesättigte Fluoritphase $(\text{U,La})\text{O}_{2+x(\text{ss})}$ neben $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ vorliegt erstreckt sich von einem temperaturabhängigen Grenzwert bis zum reinen $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, da eine Löslichkeit von Lanthanoxid im Uranoxid bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1550°C nicht beobachtet wird (siehe auch Kapitel 3, A, 2).

Die Mischoxide besaßen intensive charakteri-

TABELLE V

HEXAGONALE UND RHOMBOEDRISCHE GITTERPARAMETER IM BEREICH VON 52.5 BIS 66 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ ^a

Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$	Hexag. a (Å)	Parameter c (Å)	Rhomboedrische Parameter				$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}/Z}$ (Å)	im Röntgen- diagramm festzustellende Phasen
			a (Å)	α (°)	V_{Mol} (Å ³)	α (°)		
52.5	15.758	18.796	11.050	91.00	1348.46	3.480	RIII + F ^b	
54	15.768	18.796	11.051	91.00	1348.92	3.480	RIII + F	
55	15.774	18.790	11.053	91.03	1349.65	3.481	RIII	
56	15.780	18.815	11.060	91.00	1352.22	3.483	RIII	
57.2	15.784	18.849	11.069	90.97	1355.53	3.486	RIII	
61	15.802	18.906	11.089	90.87	1362.89	3.492	RIII	
62	15.820	18.940	11.104	90.87	1368.42	3.497	RIII	
63	15.825	18.946	11.107	90.87	1369.53	3.498	RIII	
64	15.839	18.952	11.115	90.87	1372.50	3.500	RIII	
65	15.838	18.979	11.119	90.87	1373.97	3.501	RIII	
66	15.846	18.979	11.123	90.89	1375.46	3.503	RIII	

^a 1000°C , Reaktionszeit 480 h, 1 atm O_2 .

^b RIII = rhomboedrische Phase III, F = Fluorittyp (die Gitterkonstanten gelten jeweils für die rhomboedrische Phase III).

TABELLE VI

GITTERKONSTANTEN UND AUFTRETENDE PHASEN IM SYSTEM $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ ZWISCHEN 1000° UND 1550°C^a

<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
15	1400	5.465	F + O ^f	45	1250	5.508	F
17.5	1400	5.465	F + O		1400	5.508	F
	1550	5.464	F + O	50	1250	5.519	F
20	1250	5.470	F + O		1400	5.520	F
	1400	5.466	F + O	55	1250	5.532	F
	1550	5.465	F + O		1400	5.529	F
22.5	1250	5.473	F + O	57.2	1400	5.534	F
	1550	5.463	F + O	59.2	1400	5.540	F
25	1000	5.485	F + O	60	1400	5.544	F
	1100	5.481	F + O	62.5	1400	5.548	F
	1250	5.471	F + O	63.2	1400	5.551	F
	1400	5.468	F	64.2	1400	5.554	F
	1550	5.466	F	65	1250	5.557	F
27.5	1000	5.483	F + O		1400	5.557	F
	1100	5.479	F + O	66.3	1400	5.560	F
	1250	5.471	F	67.4	1400	5.567	F
	1400	5.471	F	68.5	1400	5.572	F
	1550	5.471	F	69.5	1400	5.577	F
30	1000	5.484	F + O	70	1400	5.580	F
	1100	5.479	F + O	70.5	1400	5.583	F
	1250	5.474	F	71.5	1400	5.590	F
	1400	5.476	F	72.5	1400	5.596	F
	1550	5.477	F	75	1400	5.613	F
32.5	1000	5.484	F + O	77.5	1400	5.626	F
	1100	5.481	F	80	1400	5.643	F
	1250	5.480	F	81	1100	5.648	F
	1400	5.483	F		1250	5.647	F
	1550	4.487	F		1400	5.646	F
35	1000	5.485	F		1550	5.648	F
	1100	5.487	F	82	1100	5.653	F + RI
40	1100	5.498	F		1250	5.652	F + RI
	1250	5.496	F		1400	5.652	F + RI
	1400	5.498	F	83	1400	5.651	F + RI
				84	1400	5.652	F + RI

^a Reaktionszeit 0.75 bis 240 h, 1 atm O_2 . ^b Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$. ^c Temperatur ($^\circ\text{C}$). ^d Gitterkonstanten a (\AA). ^e Auftrende Phasen.

^f O = orthorhombisches $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$, F = Fluorittyp, RI = rhomboedrische Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 6\text{LaO}_{1.5}$ (die Gitterkonstanten gelten jeweils für den Fluorittyp F).

stische Färbungen; mit steigender Temperatur war bei gleicher Zusammensetzung eine Farbvertiefung zu beobachten. Bis etwa 60 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ sind die Proben schwarzgrün bis schwarz gefärbt; dann geht die Färbung mit steigendem Lanthanoxidgehalt von dunkelbraun, dunkelrot, hellrot, orange in gelborange (80 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$) über. Sogar die Probe mit 99 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ war noch deutlich gelb gefärbt, während reines Lanthanoxid weiß ist.

6. Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ (1 atm O_2). Verschiedene Mischoxidpräparate, die bei Temperaturen zwischen 1000° und 1550°C gegläut worden waren, wurden

zur Bestimmung ihres Uran- und Sauerstoffgehaltes ceri- und ferrometrisch untersucht.

Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans und somit auch das Verhältnis Sauerstoff zu Gesamtmetall (O:Me) sind bei Proben mit gleichem Lanthangehalt innerhalb der Fehlergrenze von der Temperatur unabhängig, was auf eine thermische Stabilität dieser Mischoxide hinweist.

Wie Abb. 9 zeigt, liegt auch im pseudobinären Uranoxid-Lanthanoxid-System das Fluoritgitter mit Additions- und Subtraktionssubstitution innerhalb des Phasenbereiches vor. So werden auf der uranreichen Seite des Systems die über zwei

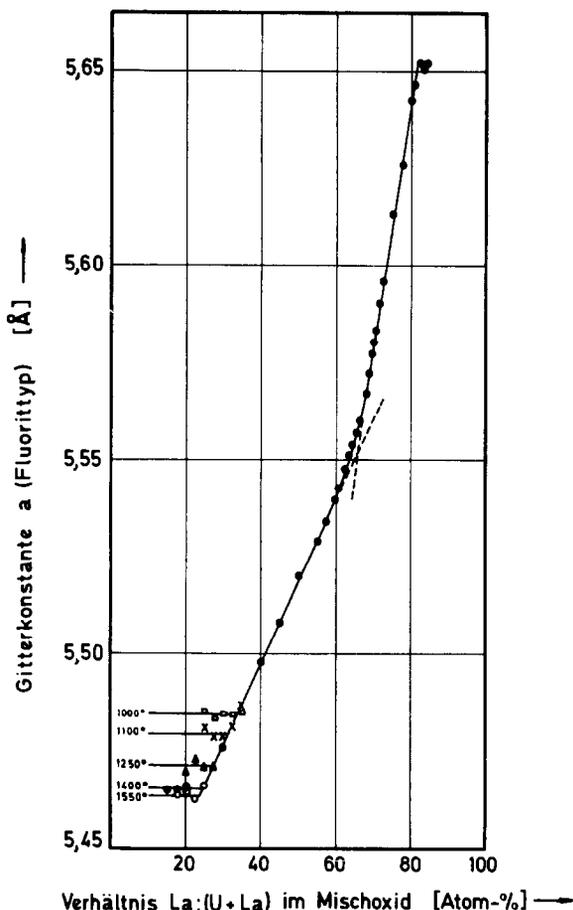


ABB. 8. Verlauf der Gitterkonstanten des Fluorittyps im System $UO_{2+x}-LaO_{1.5}$ (1 atm O_2) für verschiedene Temperaturen.

hinausgehenden Anionen in den im Fluoritgitter vorhandenen Oktaederlücken untergebracht (Additionssubstitution $MeO_{2+x(ss)}$). Im Bereich von 55–66 Mol-% $LaO_{1.5}$ nimmt die Wertigkeit des Urans stärker zu. Das Verhältnis O:Me beträgt

TABELLE VII

GRENZZUSAMMENSETZUNGEN DER FLUORITPHASE IM SYSTEM $UO_{2+x}-LaO_{1.5}$ (1 atm O_2) ZWISCHEN 1000° UND 1550°C

Temperatur (°C)	Breiten der Fluoritphasen (Mol-% $LaO_{1.5}$)	
1000	34.5–51.5	68.5 79.5–82
1100	31.5–51.5	68.5 79.5–82
1200	28.5–55	63.5–69.5 79–82
1300	26.5–75	77–82
1400	25–82	
1550	24–82	

TABELLE VIII

DIE MITTLERE WERTIGKEIT \bar{W} DES URANS IM SYSTEM $UO_{2+x}-LaO_{1.5}$ ZWISCHEN 1000° UND 1550°C (1 atm O_2)

Mol-% $LaO_{1.5}$	Temp. (°C)	\bar{W} Uran ($< \pm 0.03$)	O:Me ($< \pm 0.02$)	Auftr. Phasen
30	1250	4.98	2.20	F
30	1550	4.97	2.19	F
40	1250	5.10	2.13	F
40	1550	5.08	2.12	F
50	1100	5.24	2.06	F
50	1250	5.23	2.06	F
50	1400	5.19	2.05	F
50	1550	5.20	2.05	F
57.2	1000	5.30	1.99	RIII
57.2	1100	5.28	1.99	RIII
57.2	1200	5.28	1.99	RIII
60	1250	5.47	1.99	F
60	1550	5.51	2.00	F
61	1000	5.51	2.00	RIII
63	1000	5.65	1.99	RIII
65	1000	5.80	1.99	RIII
65	1100	5.78	1.99	RIII
65	1250	5.77	1.99	F
65	1550	5.78	1.99	F
66	1000	5.84	1.98	RIII
72.5	1000	5.98	1.91	RII
73.5	1000	5.96	1.89	RII
75	1000	5.97	1.87	RII
75	1100	6.97	1.87	RII
75	1250	5.99	1.87	RII
75	1400	5.97	1.87	F
75	1550	5.98	1.87	F
80	1000	5.95	1.80	F
80	1100	5.97	1.80	F
80	1250	5.98	1.80	F
80	1400	5.97	1.80	F
80	1550	5.98	1.80	F
85.7	1000	5.96	1.71	RI
85.7	1250	5.98	1.71	RI
85.7	1400	5.97	1.71	RI
85.7	1550	5.96	1.71	RI

hier überall 2.00, was einem ideal besetzten Fluoritgitter $MeO_{2(ss)}$ entspricht. Darüber hinaus kann das durch weiteren Einbau des dreiwertigen Lanthans entstehende Anionendefizit nicht mehr durch einen höheren Oxidationsgrad der Kationen des Wirtsgitters ausgeglichen werden. Des O:Me-Verhältnis nimmt ab hier linear ab (Subtraktionsubstitution $MeO_{2-x(ss)}$).

In Abb. 8 ließ sich der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwischen 30 und 80 Mol-% $LaO_{1.5}$ durch zwei Geraden mit unterschiedlicher Steigung darstellen. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden liegt bei

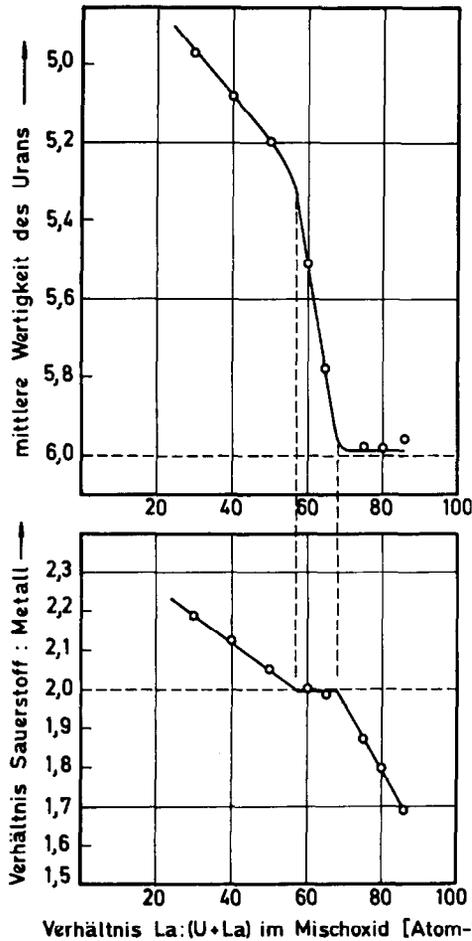


ABB. 9. Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff : Metall im System $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ bei 1550°C (1 atm O_2).

66 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$. Dieser unterschiedliche Anstieg läßt sich nun wie folgt deuten: In dem 30 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ enthaltenden Mischoxid liegt das Uran in der Wertigkeitsstufe 5.0 vor (Tabelle VIII). Der Ionenradius des U^{5+} beträgt nach Zachariasen (23) 0.87 \AA . Mit steigendem $\text{LaO}_{1.5}$ -Gehalt wird das Uran sukzessiv durch das Lanthan ersetzt. Sein Ionenradius ist mit 1.06 \AA (24) bedeutend größer als der des U^{5+} , so daß die Fluoritgitterkonstante ansteigen muß. Anfangskann diese Gitteraufweitung dadurch gemindert werden, daß die übrigen Uranatome mit steigendem Lanthangehalt im Mischoxid eine höhere Wertigkeitsstufe einnehmen und so ihren Ionenradius verkleinern. Bei 66.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ hat das Uran seine höchstmögliche Wertigkeit erreicht. Sein Ionenradius beträgt nun 0.83 \AA (23). Ein weiterer Einbau der großen La^{3+} -Ionen in das Fluoritgitter bewirkt daher ab dieser Zusam-

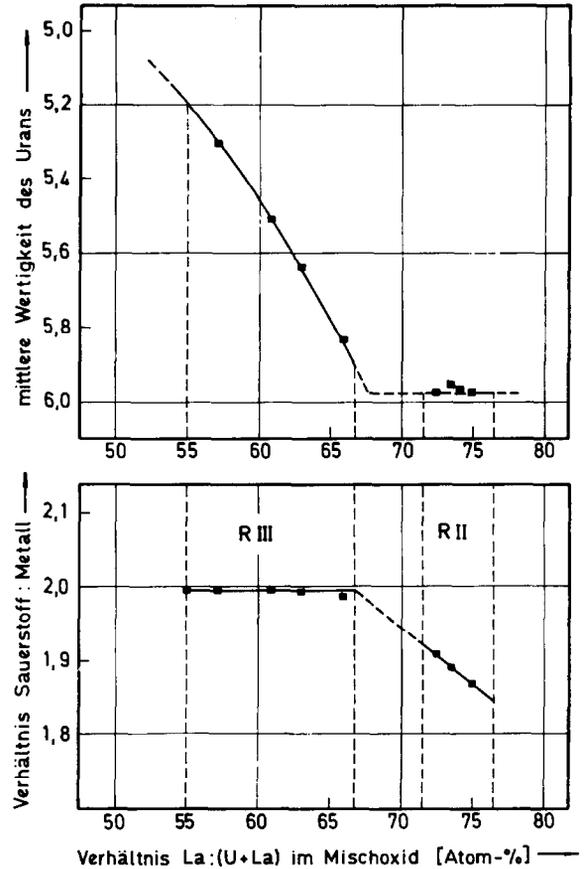


ABB. 10. Verlauf der mittleren Wertigkeit des Urans und des Verhältnisses Sauerstoff : Metall im Bereich der rhomboedrischen Phasen II und III des Systems $\text{UO}_{2+x}\text{-LaO}_{1.5}$ bei 1000°C (1 atm O_2).

menetzung eine stärkere Aufweitung des Gitters und damit einen rascheren Anstieg der Gitterkonstanten.

Wie aus Abb. 9 hervorgeht, läßt sich das stöchiometrische Zwischenglied $(\text{U}_{0.5}, \text{La}_{0.5})\text{O}_{2.00}$ der Fluoritphase mit fünfwertigem Uran nicht durch Reaktion von U- und La-Oxid im Sauerstoffstrom herstellen: hierbei bildet sich stets $(\text{U}_{0.5}, \text{La}_{0.5})\text{O}_{2.06}$. Da jedoch der Sauerstoffpartialdruck über $(\text{U}_{0.5}, \text{La}_{0.5})\text{O}_{2+x}$ eine eindeutige Funktion von x ist (25) —experimentell über eine galvanische Festelektrodenkette erhaltene Werte für $(\text{U}_{0.5}, \text{La}_{0.5})\text{O}_{2.00}$ sind ca. 10^{-4} atm bei 1000°C und ca. 10^{-7} atm bei 800°C —lassen sich Bedingungen angeben, unter denen eine direkte Bildung von $(\text{U}_{0.5}, \text{La}_{0.5})\text{O}_{2.00}$ möglich ist, ohne daß eine Ampullentechnik mit vorgegebenem O: Me-Verhältnis angewandt werden muß.

Die mit * versehenen Angaben beziehen sich auf Proben, die nach dem Abschalten des Ofens in der

TABELLE IX
DIE ABHÄNGIGKEIT DER MITTLEREN WERTIGKEIT DES
URANS VOM SAUERSTOFFPARTIALDRUCK DES GASES BEI
DER ZUSAMMENSETZUNG $(\text{U}_{0,5}, \text{La}_{0,5})\text{O}_{2+x}$ UND
 $T = 1250^\circ\text{C}$ (25)

	O_2 -Partialdruck (Torr)	\bar{W}_U	x
Reines O_2	760	5.35	0.0875
Luft	160	5.19	0.0475
Ar + 10^4 ppm O_2	7.6	4.99–5.01	0.00
Ar + 115 ppm O_2	8.7×10^{-2}	4.92	-0.02
Luft*	760	5.24	0.06
Ar + 10^4 ppm O_2 *	7.6	5.08–5.10	0.02–0.025

Heizzone geblieben sind und sehr langsam abkühlten. Während dieses Vorgangs konnten sie sich bei niedrigeren Temperaturen mit der Gasphase erneut ins Gleichgewicht setzen und mehr Sauerstoff aufnehmen.

Die Analyse von Mischoxiden, die bei 1250°C und 1 atm H_2 getempert worden waren, ergab, daß das Uran um so weniger reduziert wird, je größer der Gehalt an $\text{LaO}_{1,5}$ ist; eine vollständige Reduk-

tion des Urans zu U(IV) konnte in den beschriebenen U-La-Oxidphasen unter den angegebenen Bedingungen nicht erreicht werden.

7. IR-Spektren. Eine Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen Phasen, besonders der Ordnungs-Unordnungsübergänge, durch IR-Spektren ist wie bei den SE-Zirkonaten und -Hafnaten $\text{SE}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ (26) möglich. Die charakteristischen Uranylbanden treten in keinem Spektrum von ternären Oxiden des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$ auf, also auch nicht bei den "stöchiometrischen" Zusammensetzungen $(\text{U}_{1/3}, \text{La}_{2/3})\text{O}_2$ und $(\text{U}_{0,5}, \text{La}_{0,5})\text{O}_2$ (Abb. 11). Dieser Befund ist im Prinzip auch aus den Röntgendaten abzuleiten. Da bei der $\text{yl-Gruppierung MeO}_2^{n+}$ Liganden nur äquatorial zur linearen $[\text{O}=\text{Me}=\text{O}]^{n+}$ -Gruppe angeordnet werden können, würde dies zu einer geometrischen Konfiguration führen, in der die Metallatome nicht mehr auf den Punktlagen (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2) sitzen könnten, die sie im Fluoritgitter einnehmen. Das Vorliegen einer Fluoritstruktur läßt sich jedoch röntgenographisch eindeutig beweisen, so daß die in der Arbeit (27) aus Reflexionspektren postulierte Uranylgruppe für derartige ternäre Oxide sehr unwahrscheinlich ist.

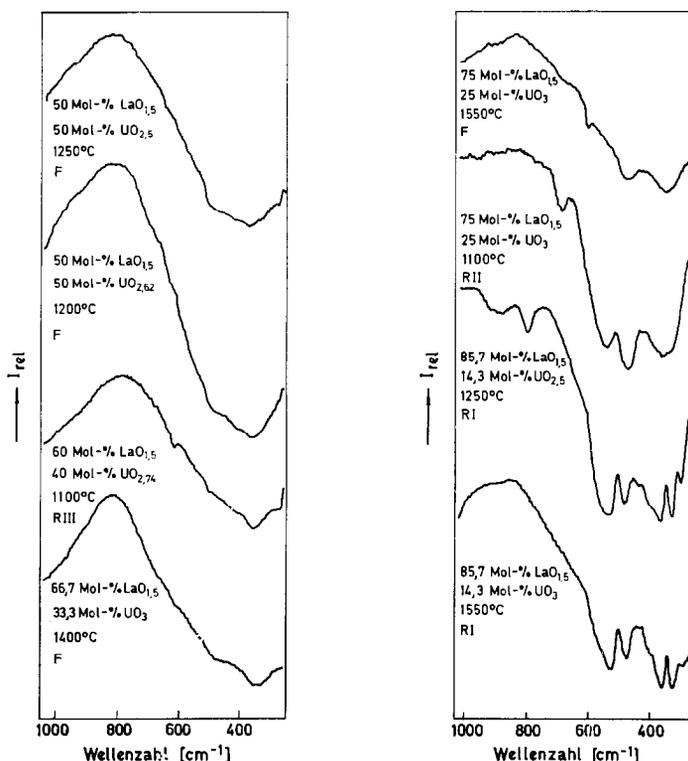


ABB. 11. IR-Spektren von Mischoxidpräparaten des Systems $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1,5}$.

Es ist daher zu erwarten, daß in der Probe mit 66.7 Mol-% $\text{LaO}_{1.5}$ —ab dieser Zusammensetzung ist das Uran sechswertig, das Verhältnis O:Me beträgt 2.00—das Uran würfelförmig von acht Sauerstoffatomen umgeben sein dürfte. Der gleiche Befund ergab sich auch bei Untersuchungen über Systeme mit $\text{SE} = \text{Nd}$ (17) und Ho-Lu (1). Eine derartige würfelförmige geometrische Konfiguration ist bisher für sechswertige Actiniden noch nicht bekannt (22). Ob ein regulärer oder verzerrter Kubus vorliegt, soll in einer anderen Arbeit im Zusammenhang mit thermodynamischen, magnetochemischen und ESR-Untersuchungen über das System $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ durch Neutronenbeugungsstudien festgestellt werden, die auch die Frage nach der Existenz der Uranylgruppe in ternären Oxiden mit Fluoritstruktur eindeutig beantworten wird.

Anerkennungen

Herrn Dr. Klee, Mineralogisches Institut der Universität Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

1. C. KELLER, H. ENGERER, L. LEITNER, UND U. SRIYOTHA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 965 (1969).
2. L. LEITNER, Dissertation Univ. Karlsruhe (1967), Bericht KFK-521 (1967).
3. H. ENGERER, Dissertation Univ. Karlsruhe (1967), Bericht KFK-597 (1967).
4. U. SRIYOTHA, Dissertation Univ. Karlsruhe (1968), Bericht KFK-737 (1968).
5. F. HUND UND U. PEETZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**, 6 (1952).
6. D. C. HILL, J. H. HANDWERK, UND R. J. BEALS, Report ANL-6711 (1963).
7. W. B. WILSON, C. A. ALEXANDER, UND A. F. GERDS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 242 (1961).
8. E. A. AITKEN, S. F. BARTRAM, UND E. F. JUENKE, *Inorg. Chem.* **3**, 949 (1964).
9. G. G. KOSCEEV, L. M. KOVBA, UND V. J. SPICYN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **175**, 92 (1967).
10. G. G. KOSCEEV UND L. M. KOVBA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mat.* **2**, 1254 (1966).
11. W. TRZEBIATOWSKI UND R. HORYN, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.* **13**, 303 (1965).
12. W. RÜDORFF, H. ERFURTH, UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 273 (1967).
13. J. B. NELSON UND D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).
14. L. E. J. ROBERTS, *Quart. Rev.* **15**, 442 (1961).
15. L. E. J. ROBERTS UND A. J. WALTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 213 (1961).
16. R. PAUL, Dissertation Univ. Karlsruhe (1970), Bericht KFK-1297 (1970).
17. A. BOROJERDI, Dissertation Univ. Karlsruhe (1970), Bericht KFK-1330 (1970).
18. S. F. BARTRAM UND E. F. JUENKE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 171 (1964).
19. S. F. BARTRAM, *Inorg. Chem.* **5**, 749 (1966).
20. M. FOEX UND J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **3**, 429 (1966).
21. H. G. DIEHL, Dissertation Univ. Karlsruhe (1970), Bericht KFK-1235 (1970).
22. C. KELLER, "The Chemistry of the Transuranium Elements." Verlag Chemie, Weinheim, Herbst 1971.
23. W. H. ZACHARIASEN, "The Actinide Elements," Chap. 18, p. 267. *Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV*, 14A. McGraw-Hill, New York, 1949.
24. D. H. TEMPLETON UND C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
25. A. BRECKNER UND C. KELLER, Diplomarbeit A. Breckner (1970).
26. W. E. KLEE UND G. WEITZ, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2367 (1969).
27. S. KEMMLER-SACK UND W. RÜDORFF, *Z. Naturforsch.* **25b**, 905 (1970).