

Phasengleichgewichte in den Systemen Thoriumoxid-Lanthanidenoxide

C. KELLER, U. BERNDT, H. ENGERER UND L. LEITNER

*Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum 75 Karlsruhe,
Postfach 3640, Germany*

Received August 2, 1971

In the thorium oxide-rare earth oxide systems a great solubility of $\text{REO}_{1.5}$ in ThO_2 can be observed. The width of this fluorite phase $(\text{Th,RE})\text{O}_{2-x}$ increases with increasing temperature and strongly depends on the ionic radius of the lanthanide element. A maximum solubility exists in the $\text{ThO}_2\text{-NdO}_{1.5}$ system where the difference $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{RE}^{3+}}|$ between the ionic radii is a minimum. The smallest phase width occurs in the $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1.5}$ system, where the difference between the ionic radii is greatest. The hexagonal (A- $\text{REO}_{1.5}$) and monoclinic (B- $\text{REO}_{1.5}$) rare earth oxides do not take up ThO_2 into solid solution, in contrast to the cubic (C- $\text{REO}_{1.5}$) oxides which show a small solubility (< 5 mol %) for ThO_2 . The incorporation of ThO_2 in C- $\text{REO}_{1.5}$ to give a C-type phase $(\text{RE,Th})\text{O}_{1.5+x}$ stabilizes the cubic rare earth oxides against transformation to B- $\text{REO}_{1.5}$. Two new ordered phases, $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{REO}_{1.5}$ and $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{REO}_{1.5}$, were found in the systems with the light rare earth elements La, Pr, and Nd. These compounds are stable only at high temperatures, but can be obtained in a metastable state by rapid quenching. It has been shown by density measurements that in the fluorite phase $(\text{Th,RE})\text{O}_{2-x}$ as well as in the C-type-phase C- $(\text{RE,Th})\text{O}_{1.5+x}$ a completely filled cation lattice exists with vacancies [in $(\text{Th,RE})\text{O}_{2-x}$] or interstitials [in $(\text{RE,Th})\text{O}_{1.5+x}$] in the anionic part of the lattice. Detailed phase diagrams showing phase equilibria for temperatures between 1250°C and 2100°C are given.

Die Systeme Thoriumoxid(ThO_2)-Oxide der Seltenen Erden($\text{SEO}_{1.5}$) sind durch eine große Löslichkeit von $\text{SEO}_{1.5}$ in ThO_2 charakterisiert. Die Breite der gebildeten Fluoritphase $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x}$ nimmt mit steigender Temperatur zu und ist stark abhängig vom Ionenradius des SE^{3+} . Die größte Phasenbreite wurde im System $\text{ThO}_2\text{-NdO}_{1.5}$ beobachtet, bei dem der Unterschied der Ionenradien $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Nd}^{3+}}|$ am geringsten ist. Im System $\text{ThO}_2\text{-LuO}_{1.5}$, in welchem die Unterschiede der Ionenradien am größten sind, existiert die geringste Löslichkeit von $\text{SEO}_{1.5}$ in ThO_2 . Die hexagonalen (A- $\text{SEO}_{1.5}$) und monoklinen (B- $\text{SEO}_{1.5}$) Selten-Erd-Oxide nehmen kein ThO_2 in fester Lösung auf, während das kubische C- $\text{SEO}_{1.5}$ mit ThO_2 eine C-Typ-Phase $(\text{SE,Th})\text{O}_{1.5+x}$ geringer Breite (< 5 Mol %) bildet. Mit Ausnahme von $\text{SE} = \text{Lu}$ besitzt die C-Typ-Phase bei mittleren Temperaturen ein Minimum der Phasenbreite. Die Aufnahme von ThO_2 in C- $\text{SEO}_{1.5}$ stabilisiert diese Modifikation hinsichtlich der Umwandlung in B- $\text{SEO}_{1.5}$. In den Systemen mit den leichten Seltenen Erden (La, Pr, Nd) treten zwei neue Ordnungsphasen $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SEO}_{1.5}$ und $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{SEO}_{1.5}$ auf, die jedoch nur innerhalb enger Temperaturgrenzen stabil sind und durch rasches Abschrecken bei Raumtemperatur in metastabilem Zustand erhalten werden können. Aus Dichtemessungen ergibt sich, daß sowohl in der Fluoritphase $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x}$ als auch in der C-Typ-Phase $(\text{SE,Th})\text{O}_{1.5+x}$ ein vollständig besetztes Kationengitter mit Anionenfehlstellen bzw. Anionen auf Zwischengitterplätzen vorliegt. Die genauen Phasendiagramme der genannten Systeme werden für den Temperaturbereich 1250°C-2100°C angegeben.

1. Einleitung

Phasengleichgewichte in Systemen, die Thoriumdioxid mit den Oxiden Seltener Erden ($\text{SEO}_{1.5}$) bildet, sind bisher schon von mehreren Autoren bei nur einer (1-4) oder auch bei verschiedenen Temperaturen (5-12) mehr oder weniger eingehend untersucht worden. Dabei war festgestellt worden, daß der Anteil des von ThO_2 in fester Lösung aufgenommenen $\text{SEO}_{1.5}$ von der Temperatur und

von der Größe des Ionenradius des SE(III) abhängt (13). In Abb. 1 ist noch einmal der Existenzbereich des A, B und C-Typs der Selten-Erd-Oxide in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, da diese Werte im Rahmen dieser Arbeit mehrmals benötigt werden; in Abbildung 1a sind die Existenzbereiche nach Angaben von Warshaw und Roy (14), in Abbildung 1b diejenigen nach Angaben von Foex und Traverse (15) aufgeführt.

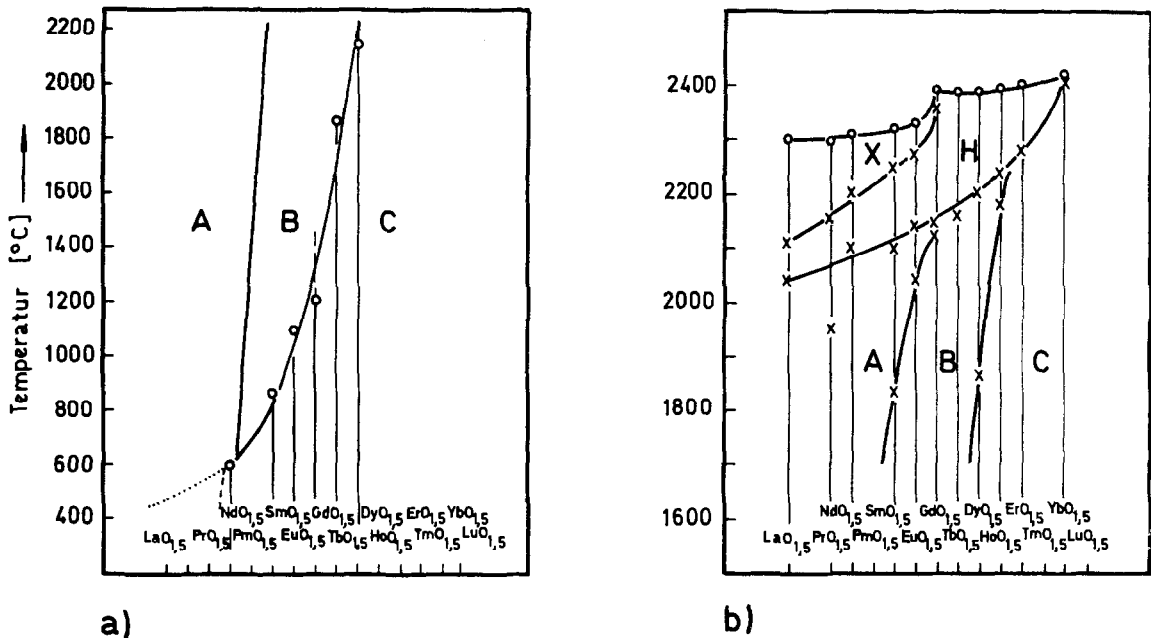


ABB. 1. Der Existenzbereich des A-, B- und C-Typs der Selten-Erd-Oxide: a) nach Warshav und Roy (14); b) mit den Hochtemperaturmodifikationen X und H nach Foex und Traverse (15).

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse von Untersuchungen über Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1.5}$ ($T = 1250^\circ\text{--}2100^\circ\text{C}$). Unter SE sind in dieser Arbeit die Seltenen Erden von La-Lu mit Ausnahme von Cer und Promethium zu verstehen. Dabei sollen die Selten-Erd-Oxide, die mit ThO_2 analoge Phasen bilden, jeweils gemeinsam besprochen werden.

2. Versuchsdurchführung und Analysenmethoden

Um die günstigste Methode zur Darstellung der Mischoxidpräparate zu ermitteln, wurde eine Probe (85 Mol % $\text{ThO}_2 + 15$ Mol % $\text{HoO}_{1.5}$) nach zwei verschiedenen Arten hergestellt; anschließend wurde jeweils die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung ermittelt. Einmal wurde so vorgegangen, daß zunächst die aus Th^{4+} - bzw. Ho^{3+} -Lösung mit Ammoniak gefällten Hydroxide ca. 12 h bei 1400°C getrennt getempert wurden. Anschließend wurde eine feinstpulverisierte Mischung der erhaltenen reinen Oxide bis zu einer Gesamtreaktionsdauer von 700 Stunden im Silitrohröfen bei 1400°C in O_2 -Atmosphäre erhitzt. Zwischenzeitlich wurden jeweils die Gitterkonstanten der beiden auftretenden Phasen (eine $\text{HoO}_{1.5}$ -arme Fluoritphase und eine $\text{HoO}_{1.5}$ -reiche Phase) ermittelt und über der Reaktionszeit aufgetragen. Eine Extrapolation bis zum Schnittpunkt der beiden Geraden ergab bis

zur vollständigem Umsetzung eine Reaktionszeit von etwa 2000 Stunden (Abb. 2) (9). Die extrapolierte Gitterkonstante stimmte mit der eines anderen Präparates gleicher Zusammensetzung überein, das jedoch durch Mischhydroxidfällung erhalten worden war. Da sich bei dieser Darstellungsart das Gleichgewicht bereits nach bedeutend kürzeren Glühzeiten—etwa 1 h bei 1400°C —eingestellt hatte, wurde bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen stets von einer Mischhydroxidfällung $\text{ThO}_2 \cdot \text{aq} + \text{SE}(\text{OH})_3$ ausgegangen.

Der Niederschlag der Mischhydroxide wurde an der Luft vorgeglüht, feinst pulverisiert und anschließend in strömendem Sauerstoff im Platintiegel bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1700°C (Temperaturkonstanz $\pm 20^\circ\text{C}$) in einem Silitrohröfen bis zur Einstellung der Phasengleichgewichte getempert (Reaktionszeiten 1–48 h). Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bei 1700°C wurden Al_2O_3 - bzw. ThO_2 -Tiegel verwendet. Die Reaktionszeit betrug hier ca. 30 min. Die Versuche bei 1900°C und 2100°C wurden unter Vakuum in ThO_2 - bzw. Ta-Tiegeln bei Reaktionszeiten von ca. 30 min durchgeführt. Orientierende Studien unter Verwendung einer 19 cm-Unicam-Hochtemperaturröntgenkamera am System $\text{ThO}_2\text{-TmO}_{1.5}$ hatten gezeigt, daß bei einem sehr raschen Abschrecken die bei den hohen Temperaturen

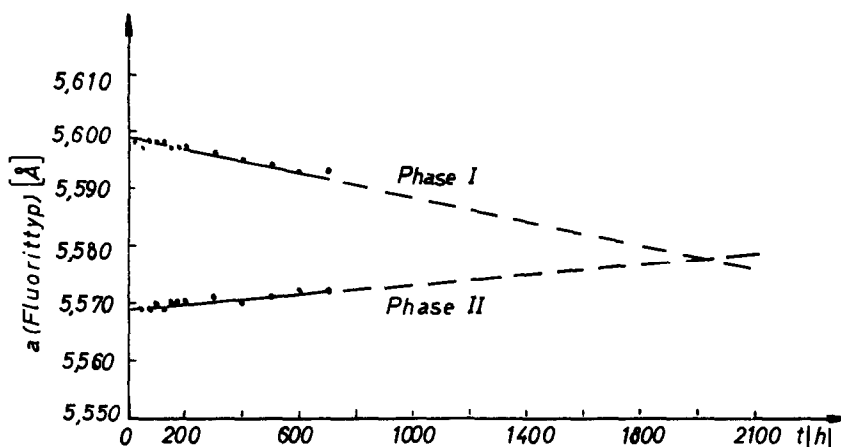


Abb. 2. Reaktionszeiten für die Festkörperreaktion von feinstpulverisiertem ThO_2 (85 Mol %) und $\text{HoO}_{1,5}$ (15 Mol %) bei 1400°C und $p(\text{O}_2) = 1$ atm.

vorliegenden Phasengleichgewichte eingefroren werden und somit keine Entmischung erfolgt. Präparate, die Pr bzw. Tb enthielten, wurden im Iridiumtiegel in Wasserstoffatmosphäre getempert, um sicher zu gehen, daß diese Oxide auch jeweils rein dreiwertig vorlagen.

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 Fehlergrenze $\pm 0,003 \text{ \AA}$ —wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (16) unter Verwendung des Rechenprogrammes RØST des Kernforschungszentrums Karlsruhe herangezogen. Goniometerdiagramme wurden mit einem Röntgengerät "Kristalloflex IV" der Firma Siemens und Halske unter Verwendung von NaCl als Eichsubstanz aufgenommen. Von einigen Präparaten wurde die Dichte nach der Biltzchen Methode bei 20°C mit Xylol als Sperrflüssigkeit bestimmt.

2.1. Die Systeme ThO_2 - $\text{SEO}_{1,5}$ (SE = La, Pr, Nd)

Die Phasenverhältnisse, die die im hexagonalen A-Typ kristallisierenden Selten-Erd-Oxide $\text{LaO}_{1,5}$, $\text{PrO}_{1,5}$ und $\text{NdO}_{1,5}$ (Abb. 1) mit Thoriumoxid bilden, sind dadurch gekennzeichnet, daß neben der kubischen Fluoritphase $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x}$ noch zwei weitere Phasen ($\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SEO}_{1,5}$ und $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{SEO}_{1,5}$) existieren, die bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen auftreten bzw. wieder zerfallen (Abb. 3). Daneben tritt bei einem Gehalt > 50 Mol % $\text{SEO}_{1,5}$ noch eine Vielzahl von zweiphasigen Gebieten auf, was diese Systeme kompliziert. Die Grenzen des Fluoritbereiches wurden über die

experimentell ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung erhalten, während die beiden Phasen $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SEO}_{1,5}$ (1:3) und $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{SEO}_{1,5}$ (1:11) mittels Goniometeraufnahmen identifiziert wurden. Die in diesen Systemen auftretenden vier einphasigen Gebiete sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.1.1. Die Fluoritphase $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x}$. Die Systeme weisen bis zu mittleren Gehalten von $\text{SEO}_{1,5}$ eine homogene feste Lösung mit Fluoritstruktur auf, wobei die Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ in ThO_2 mit steigender Temperatur zunimmt. Da hier, wie bereits früher erwähnt, stets ein vollständig besetztes Kationengitter vorliegt, ist die Zusammensetzung des Fluoritmischkristalls als $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x(ss)}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) zu formulieren. Die Grenzzusammensetzungen der einzelnen Fluoritphasen sind in Tabelle I zusammengestellt.

2.1.2. Die Phasen $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SEO}_{1,5}$ und $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{SEO}_{1,5}$. Diness und Roy (10) finden im Temperaturbereich von 1100°C bis 2100°C eine Phase $\text{ThO}_2 \cdot 4\text{La}_2\text{O}_3$ (88,9 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$) sowie eine Phase $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{La}_2\text{O}_3$ (80 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$) für $T = 1550$ – 2000°C . Die Struktur dieser beiden Phasen wird von den Autoren nicht geklärt.

Sibieude (11) beschreibt dagegen in diesem System vier neue Phasen (ψ_1 – ψ_4), die hexagonal bzw. rhomboedrisch und zum Teil mit sehr hohen 1-Indizes indiziert wurden, was extrem lange hexagonale c-Achsen (28,40 Å bis 77,38 Å) ergibt. Die Phasen ψ_1 – ψ_3 werden von den Autoren im Bereich von 85–92 Mol% und die Phase ψ_4 im Bereich von 52–79 Mol% $\text{LaO}_{1,5}$ beobachtet; ψ_1 – ψ_3 erscheinen in reiner Form, ψ_4 nur neben der Fluoritphase in einem Zweiphasengebiet oberhalb 1700°C . Die vier Phasen sollen strukturell nahe

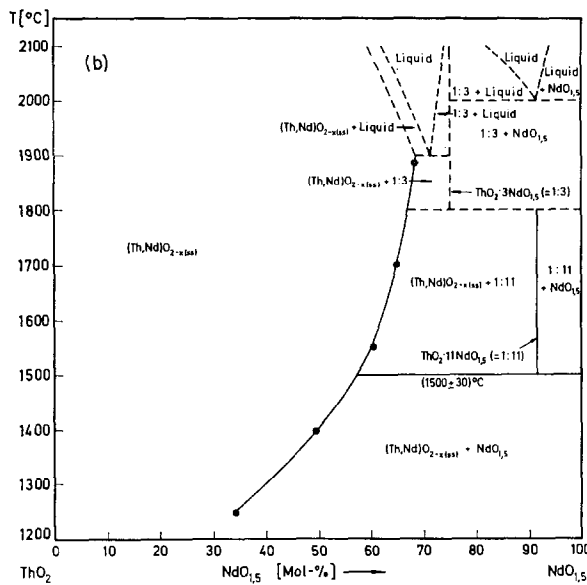
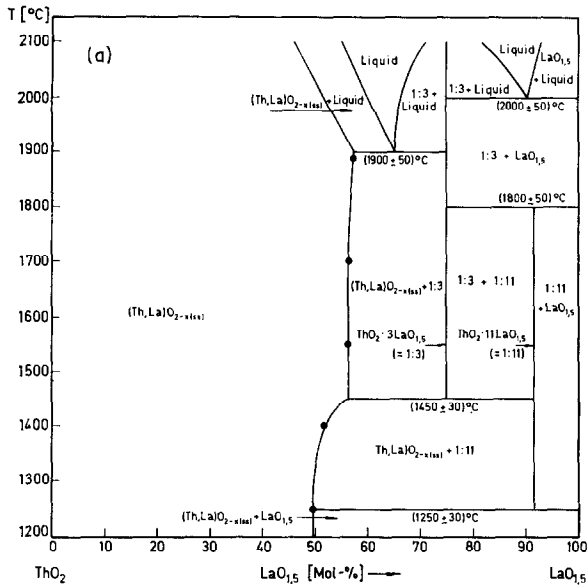


ABB. 3. Phasendiagramme der Systeme $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ unter partieller Verwendung von Angaben in (10) und (12) (---: abgeschätzter Verlauf; ●: experimentell bestimmte Grenzzusammensetzung der Fluoritphase auf der SE-reichen Seite) a) $\text{ThO}_2\text{-LaO}_{1,5}$; b) $\text{ThO}_2\text{-NdO}_{1,5}$.

verwandt sein und sich nur durch unterschiedliche Stapelfolgen der Kationen unterscheiden.

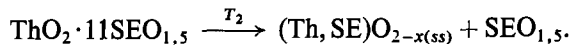
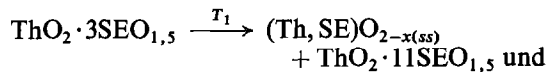
Eigene Untersuchungen an den Systemen $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (SE = La, Pr, Nd) führten zum Teil zu abweichenden Ergebnissen. So konnten nur zwei neue Phasen bei den Zusammensetzungen mit

TABELLE I

GRENZZUSAMMENSETZUNGEN DER FLUORITPHASEN IN DEN SYSTEMEN $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (SE = La, Pr, Nd)

SEO _{1,5}	Temp. [°C]	Grenzzusammensetzung der Fluoritphase (±1 Mol %) [Mol % SEO _{1,5}]
La	1250	0-49,5
	1400	0-51,5
	1550	0-56,5
	1700	0-56,5
	1900	0-57,5
Pr	1250	0-43,5
	1400	0-51,0
	1550	0-57,0
	1700	0-61,5
Nd	1250	0-34,0
	1400	0-49,5
	1550	0-60,5
	1700	0-65,0
	1900	0-68,5

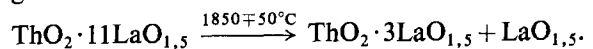
75 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ ($\text{ThO}_2 \cdot 3\text{SEO}_{1,5} = 1:3$) und 91,7 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ ($\text{ThO}_2 \cdot 11\text{SEO}_{1,5} = 1:11$) nachgewiesen werden (Abb. 4). Diese ternären Oxide sind nur bei Temperaturen oberhalb 1200°C stabil, lassen sich jedoch durch rasches Abschrecken bei Zimmertemperatur in metastabilem Zustand isolieren. Beim langsamen Abkühlen tritt eine Zersetzung gemäß den folgenden Reaktionen ein:



Die Temperatur dieser Zersetzungsreaktionen steigt mit abnehmendem Ionenradius von SE^{3+}

	SE = La	Pr	Nd
T_1 [°C]	1450 ± 50	~1600	~1800
T_2 [°C]	1250 ± 30	1400 ± 30	1500 ± 30.

Das bedeutet, daß unterhalb der Temperatur T_2 nur $\text{SEO}_{1,5}$ + eine Fluoritphase $(\text{Th, SE})\text{O}_{2-x}$ vorliegt. $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{LaO}_{1,5}$ ist bei hohen Temperaturen nur bis etwa 1800°C stabil, dann erfolgt Zersetzung gemäß



Eine größere Phasenbreite der 1:3- bzw. 1:11-phasen ließ sich nicht feststellen. Da die Reflexe in den Röntgenogrammen von Proben, deren Zusammensetzung vom 1:3- bzw. 1:11-Verhältnis abwich,

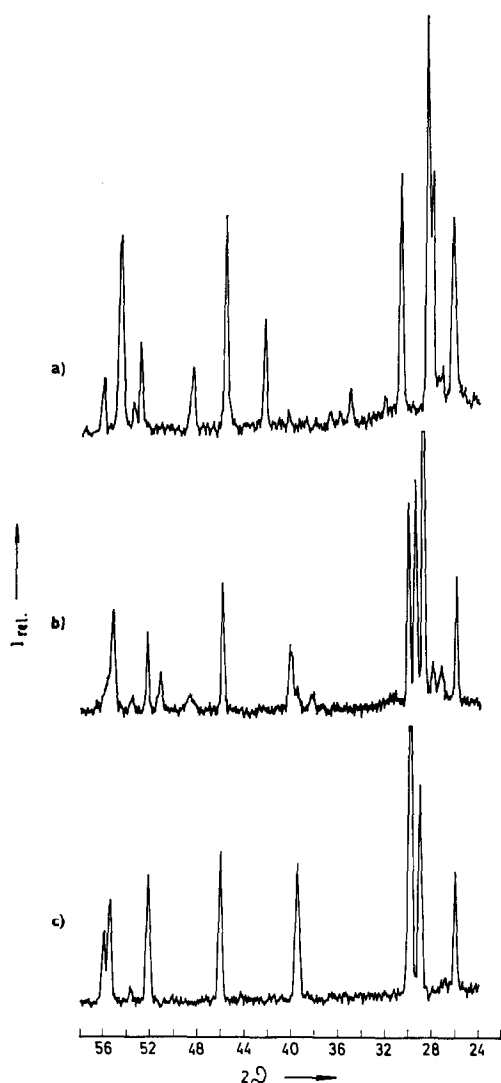


ABB. 4. a) Goniometeraufnahme von $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{LaO}_{1,5}$ (hergestellt bei 1580°C) (75 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$ + 25 Mol % ThO_2); b) Goniometeraufnahme von $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{LaO}_{1,5}$ (hergestellt bei 1550°C) (91,7 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$ + 8,3 Mol % ThO_2); c) Goniometeraufnahme von La_2O_3 .

zum Teil recht unscharf waren und die Struktur dieser beiden Phasen noch nicht genau geklärt ist, kann eine genaue Phasenbreite in diesen beiden Phasen nicht angegeben werden. Eine wenige Mol % betragende Löslichkeit von ThO_2 bzw. $\text{SEO}_{1,5}$ in diesen "Verbindungen" ist jedoch nicht unbedingt auszuschließen.

Ein Vergleich von Abbildung 4 mit den in (11) abgebildeten Röntgenogrammen der Phasen ψ_1 – ψ_4 zeigt eine annähernde Übereinstimmung zwischen den Aufnahmen von ψ_1 und $\text{ThO}_2 \cdot 11\text{LaO}_{1,5}$ (Abb.

4b) und von ψ_3 und $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{LaO}_{1,5}$ (Abb. 4a), sowohl was Linienfolge als auch Intensität betrifft, während die Winkellagen etwas verschoben erscheinen. Die Probenzusammensetzung von ψ_1 und 1:11-Phase stimmen ebenfalls überein, jedoch finden Sibiede ihre ψ_3 Phase bei einer Zusammensetzung (85–87 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$), bei der in den von uns untersuchten Systemen stets die Linien der 1:3-Phase neben denen der 1:11-Phase auftraten. Die in (10) angegebenen Winkellagen für die Zusammensetzungen $4\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{ThO}_2$ (88,9 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$) und $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{ThO}_2$ (80 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$) waren mit keinem der in Abbildung 2 wiedergegebenen Röntgenogramme in Einklang zu bringen.

Eine 0,3 Mol % übersteigende Löslichkeit von ThO_2 in $\text{SEO}_{1,5}$ (SE = La, Pr, Nd) ist auszuschließen, da bei geringen Anteilen von ThO_2 im Mischoxid keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Gitterparameter der hexagonalen Selten-Erd-Oxide beobachtet werden konnte.

2.2. Das System ThO_2 – $\text{SmO}_{1,5}$

Die im Phasendiagramm des Systems ThO_2 – $\text{SmO}_{1,5}$ (Abb. 5) eingezeichneten Kurven geben die Phasengrenzen an, die durch Darstellung der experimentell ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung der Proben ermittelt werden konnten (Abb. 6).

2.2.1. Die Fluoritphase $(\text{Th}, \text{Sm})\text{O}_{2-x}$. Die homogene feste Lösung mit Fluoritstruktur erstreckt sich in diesem System bis zu einem mittleren Gehalt an $\text{SEO}_{1,5}$ im Mischoxid. Auch hier kann wie in den vorher besprochenen Systemen eine Verbreiterung dieser Fluoritphase mit steigender Temperatur beobachtet werden (Tabelle II).

Von 1250°C bis $(1390 \pm 10)^\circ\text{C}$ schließt sich mit steigendem Selten-Erd-Oxid-Gehalt an diesen Fluoritbereich ein zweiphasiges Gebiet an, in dem neben $(\text{Th}, \text{Sm})\text{O}_{2-x(ss)}$ das im monoklinen B-Typ kristallisierende $\text{SmO}_{1,5}$ vorliegt; dieses Gebiet erstreckt sich bis zum reinen Samariumoxid. Oberhalb 1390°C schließt sich an die Fluoritphase ein Bereich an, in dem außer einer festen Lösung mit Fluoritstruktur auch noch eine kubische C- $(\text{Sm}, \text{Th})\text{O}_{1,5+x(ss)}$ -Phase auftritt. Dieses zweiphasige Gebiet wird auf der samariumreichen Seite temperaturabhängig durch die reine C-Typ-Phase begrenzt.

2.2.2. Die C-Typ Phase $(\text{Sm}, \text{Th})\text{O}_{1,5+x(ss)}$. Samariumoxid kristallisiert im Bereich von 1200 – 1800°C nur im monoklinen B-Typ (Abb. 1). Erst unterhalb 800°C ist der kubische C-Typ zu erwarten. So widerspricht es allen Erwartungen, daß zwischen 70 und 77 Mol % $\text{SmO}_{1,5}$ —die genauen Grenzen

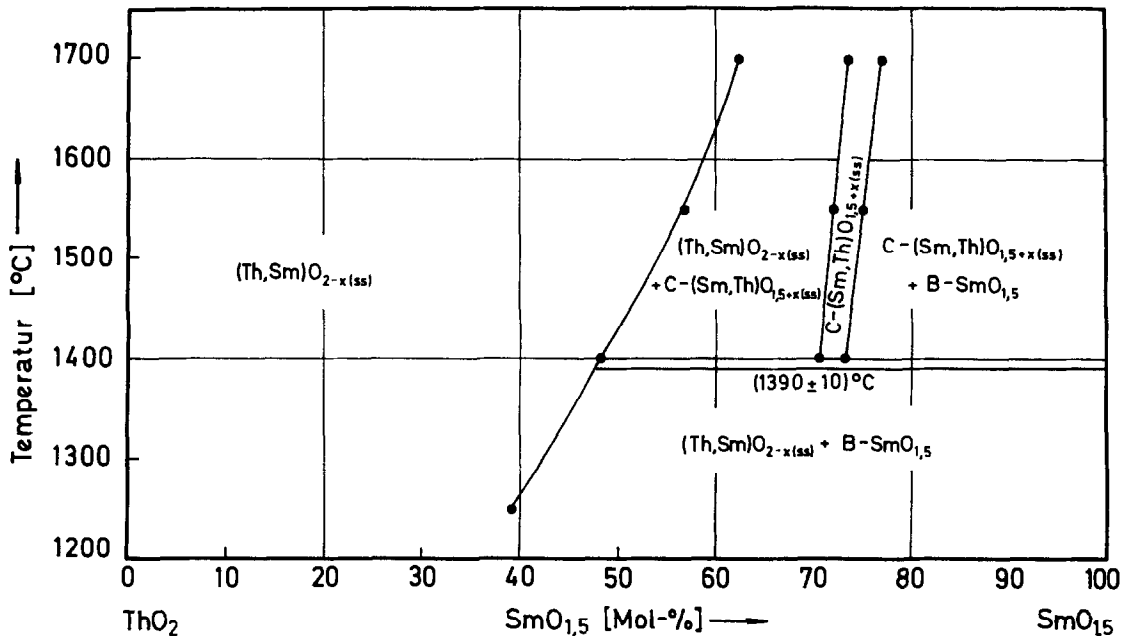


ABB. 5. Phasendiagramm des Systems ThO₂-SmO_{1,5}.

sind Tabelle II zu entnehmen—oberhalb (1390 ± 10) °C (!) eine Phase auftritt, deren Röntgenogramme eindeutig alle Merkmale des kubischen C-Typs aufweisen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieser schmale Bereich etwas nach der samariumreichen Seite hin und ist bis mindestens 1700°C stabil.

Daran anschließend erstreckt sich das zugehörige Zweiphasengebiet—(Sm,Th)O_{1,5+x(ss)}+B-SmO_{1,5}—

bis zum reinen Selten-Erd-Oxid, in welchem keine Löslichkeit von ThO₂ nachgewiesen werden konnte.

2.3. Die Systeme ThO₂-SEO_{1,5} (SE = Eu, Gd, Tb, Dy)

Diesen Selten-Erd-Oxiden ist gemeinsam, daß sie im Bereich von 1100°-2000°C in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl im kubischen C-Typ als auch im monoklinen B-Typ kristallisieren können

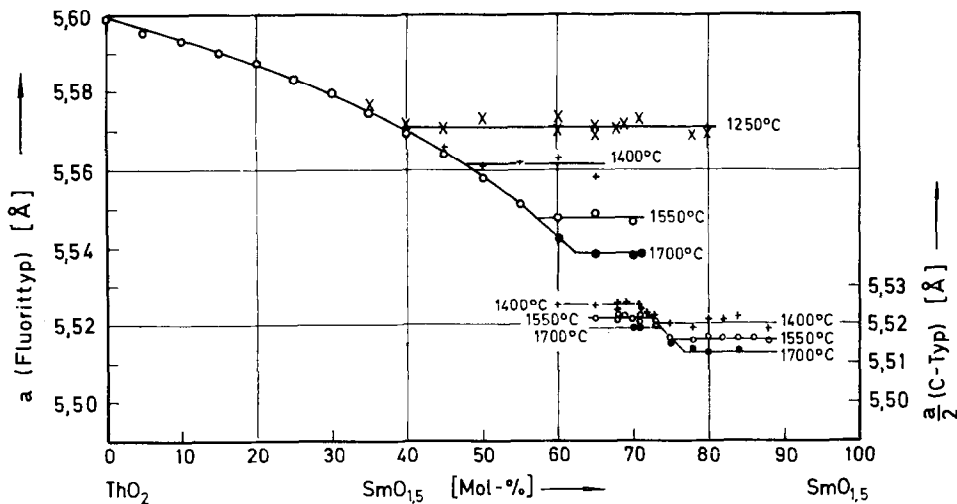


ABB. 6. Verlauf der Gitterkonstanten im System ThO₂-SmO_{1,5}.

TABELLE II
GRENZZUSAMMENSETZUNGEN DER KUBISCHEN
PHASEN IM SYSTEM $\text{ThO}_2\text{-SmO}_{1,5}$

Temp. °C	Fluorit-Typ [Mol % $\text{SmO}_{1,5}$] (±1 mol %)	C-Typ [Mol % $\text{SmO}_{1,5}$] (±0,5 mol %)
1250	0-39,5	
1400	0-48,0	70,5-73,0
1550	0-57,0	72,0-75,2
1700	0-62,5	73,7-76,8

(Abb. 1). So wiesen auch die Systeme, die sie mit ThO_2 bilden, vergleichbare Phasenverhältnisse mit jeweils drei einphasigen Bereichen auf—Fluoritgebiet, C-Typ und B-Typ—(Abb. 7).

Stellvertretend für die vier Systeme sei die Anhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten von Zusammensetzung und Temperatur für das System $\text{ThO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ (Abb. 8, Tabelle III) aufgeführt.

2.3.1. Die Fluoritphase $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x(ss)}$. Mit steigender Ordnungszahl und somit abnehmendem Ionenradius der dreiwertigen Seltenen Erden nimmt

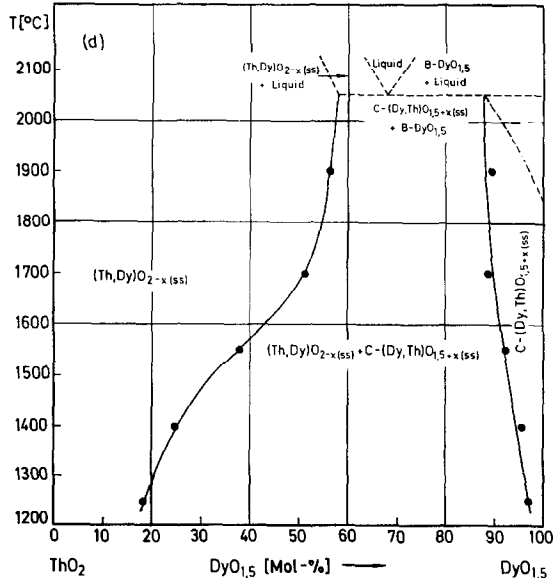
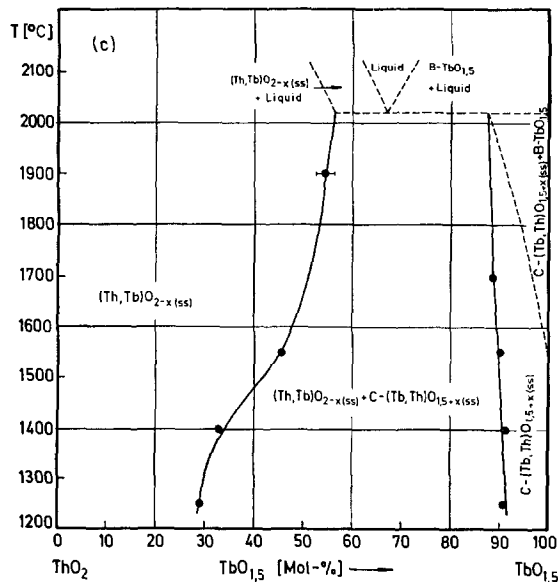
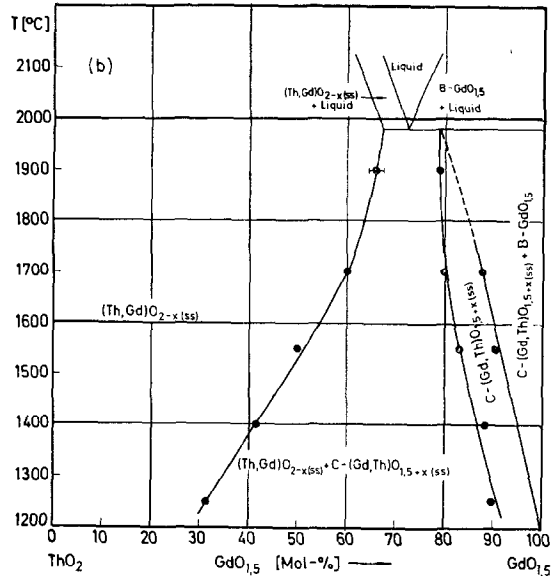
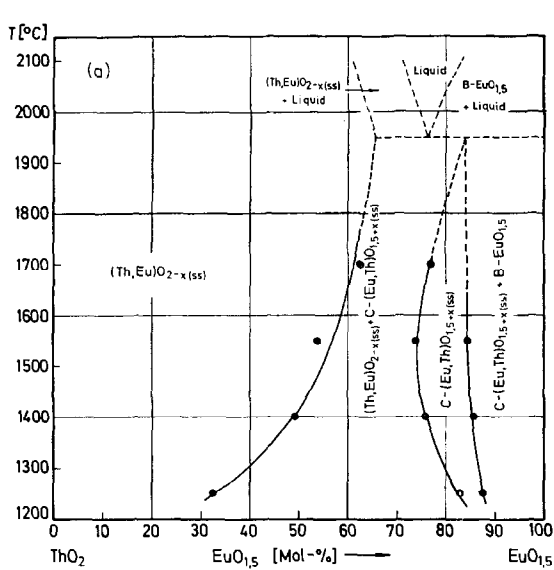


ABB. 7. Phasendiagramme der Systeme $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ a) $\text{ThO}_2\text{-EuO}_{1,5}$; b) $\text{ThO}_2\text{-GdO}_{1,5}$; c) $\text{ThO}_2\text{-TbO}_{1,5}$; d) $\text{ThO}_2\text{-DyO}_{1,5}$.

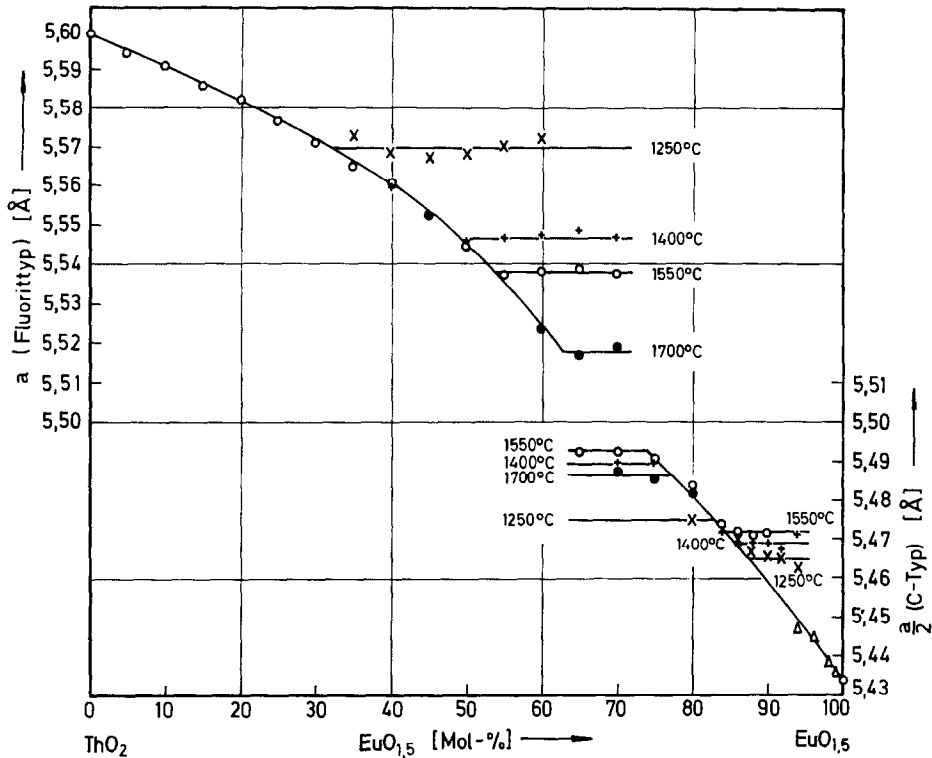


ABB. 8. Verlauf der Gitterkonstanten im System $\text{ThO}_2\text{-EuO}_{1,5}$.

die Löslichkeit von $\text{SEO}_{1,5}$ im Fluoritgitter des ThO_2 ab (Tabelle IV). Jedoch ist auch hier die Löslichkeit bei hohen Temperaturen bedeutend größer als bei niedrigen Temperaturen.

Mit steigendem Anteil von $\text{SEO}_{1,5}$ im Mischoxid schließt sich an die Fluoritphase ein Zweiphasenbereich aus der gesättigten $(\text{Th,SE})\text{O}_{2-x(ss)}$ -Phase und $\text{C-(SE,Th)}\text{O}_{1,5+x(ss)}$ an.

2.3.2. Die C-Typ-Phase $(\text{SE,Th})\text{O}_{1,5+x(ss)}$. Aus Abbildung 1 ist deutlich ersichtlich, daß sich die Umwandlung $\text{C-Typ} \rightleftharpoons \text{B-Typ}$ mit steigender Ordnungszahl der Seltenen Erden zu immer höheren Temperaturen verschiebt. So liegt dieser Punkt beim $\text{EuO}_{1,5}$ ($Z = 63$) z.B. bei 1000°C , während $\text{C-DyO}_{1,5}$ ($Z = 66$) sich erst oberhalb von 1900°C in den B-Typ umwandelt.

Wie verschiedene Autoren schon festgestellt haben (8, 9), ist der C-Typ der Selten-Erd-Oxide in der Lage, geringe Mengen an ThO_2 in fester Lösung aufzunehmen, d.h. es kann hier von einer echten C-Typ-Phase mit einer Phasenbreite von mehreren Mol % $\text{SEO}_{1,5}$ gesprochen werden. Mit dem Einbau von Thoriumdioxid (10–20 Mol %) wird der Umwandlungspunkt $\text{C-Typ} \rightleftharpoons \text{B-Typ}$ jeweils nach höheren Temperaturen hin verschoben, d.h. die

C-Typ-Phase wird durch ThO_2 im Gitter thermisch stabilisiert.

Dies tritt besonders deutlich beim $\text{EuO}_{1,5}$ und $\text{GdO}_{1,5}$ in Erscheinung, wo ein Wechsel des Gittertyps erst bei etwa 1950°C und einem Gehalt von 16 bzw. 21 Mol % ThO_2 im Selten-Erd-Oxid stattfindet. Diese C-Typ Phase verschiebt sich in den vier Systemen mit steigender Temperatur jeweils nach höheren Gehalten an ThO_2 im Mischoxid (Tabelle IV, Abb. 7).

An dieses Gebiet schließt sich bis zum reinen $\text{B-SEO}_{1,5}$ ein Zweiphasenbereich mit $\text{C-(SE,Th)}\text{O}_{1,5+x(ss)} + \text{B-SEO}_{1,5}$ an, da in dieser Arbeit im Gegensatz zu den Angaben der Autoren in (10) keine Löslichkeit von ThO_2 im B-Typ der Selten-Erd-Oxide festgestellt werden konnte.

2.4. Die Systeme $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ ($\text{SE} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)

Einige dieser Systeme ($\text{SE} = \text{Ho, Tm, Lu}$) sind bis 1700°C schon eingehend beschrieben worden (8, 9), während die Phasenverhältnisse, die im System $\text{ThO}_2\text{-YbO}_{1,5}$ auftreten, sogar bis 2100°C untersucht wurden (10).

Aufbauend auf den Ergebnissen in (8, 9) sollen

TABELLE III

GITTERKONSTANTEN UND AUFTRETENDE PHASEN IM SYSTEM $\text{ThO}_2\text{-EuO}_{1,5}$ ZWISCHEN 950° UND 1550°C (REAKTIONSZEIT: 1-48 h; 1 atm O_2)

[Mol %] $\text{EuO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	a bzw. $(a/2)$ [\AA]	Auftretende ^a Phasen	[Mol %] $\text{EuO}_{1,5}$	Temp. [$^\circ\text{C}$]	a bzw. $(a/2)$ [\AA]	Auftretende ^a Phasen
0	1550	5,599	<u>F</u>	70	1550	5,538	<u>F</u> + C
5	1550	5,594	<u>F</u>	70	1550	5,4925	<u>F</u> + C
10	1550	5,591	<u>F</u>	70	1700	5,519	<u>F</u> + C
15	1550	5,586	<u>F</u>	70	1700	5,4875	<u>F</u> + C
20	1550	5,582	<u>F</u>	75	1400	5,489	<u>F</u> + C
25	1550	5,577	<u>F</u>	75	1550	5,4905	C
30	1550	5,571	<u>F</u>	75	1700	5,485	<u>F</u> + C
35	1250	5,573	<u>F</u> + C	80	1250	5,475	<u>F</u> + C
35	1550	5,565	<u>F</u>	80	1400	5,482	C
40	1250	5,569	<u>F</u> + C	80	1550	5,4835	C
40	1400	5,560	<u>F</u>	80	1700	5,482	C
40	1550	5,560	<u>F</u>	84	1250	5,4725	C
45	1250	5,567	<u>F</u> + C	84	1400	5,4725	C
45	1400	5,553	<u>F</u>	84	1550	5,4735	C
45	1550	5,553	<u>F</u>	86	1250	5,470	C
50	1250	5,568	<u>F</u> + C	86	1400	5,4695	C + B
50	1400	5,546	<u>F</u> + C	86	1550	5,472	C + B
50	1550	5,545	<u>F</u>	88	1250	5,467	C + B
55	1250	5,570	<u>F</u> + C	88	1400	5,469	C + B
55	1400	5,547	<u>F</u> + C	88	1550	5,4705	C + B
55	1550	5,537	<u>F</u> + C	90	1250	5,4655	C + B
60	1250	5,573	<u>F</u> + C	90	1400	5,469	C + B
60	1400	5,548	<u>F</u> + C	90	1550	5,4715	C + B
60	1550	5,538	<u>F</u> + C	92	1250	5,465	C + B
60	1700	5,523	<u>F</u>	92	1400	5,467	C + B
65	1400	5,549	<u>F</u> + C	94	1100	5,447	C
65	1550	5,539	<u>F</u> + C	94	1250	5,463	C + B
65	1550	5,4925	<u>F</u> + C	94	1400	5,471	C + B
65	1700	5,517	<u>F</u> + C	96	1100	5,4445	C
70	1400	5,547	<u>F</u> + C	98	1100	5,4385	C
70	1400	5,4895	<u>F</u> + C	99	1100	5,4365	C
				100	950	5,4335	C

^a F = Fluorittyp; B = B-Typ; C = C-Typ (die Gitterkonstanten gelten für die jeweils unterstrichene Phase).

nun die gemeinsamen Phasen dieser Sesquioxide mit ThO_2 im Bereich von $1250^\circ\text{-}2100^\circ\text{C}$ aufgezeigt werden. Da diese Selten-Erd-Oxide im genannten Temperaturbereich nur im kubischen C-Typ vorliegen, sollten bei den nachfolgenden röntgenographischen Untersuchungen neben den Fluoritreflexen nur noch die der Mn_2O_3 -Struktur auftreten, sofern nicht eine Verbindungsbildung erfolgte. Letztere konnte im Verlauf der Untersuchungen ausgeschlossen werden, wodurch die Phasenverhältnisse in diesen Systemen sich sehr einfach beschreiben lassen. Stellvertretend für alle Systeme seien in Abb. 9 die Phasendiagramme der Systeme

mit $\text{SE} = \text{Ho, Er, Lu}$ wiedergegeben. Die genauen Phasengrenzen aller Systeme lassen sich aus Tabelle V entnehmen.

2.4.1. Die Fluoritphase $(\text{Th, SE})\text{O}_{2-x(ss)}$. Die in Abschnitt 2.3.1 festgestellte Eigenschaft des Thoriumdioxides, mit abnehmendem Ionenradius des Sesquioxides immer weniger $\text{SEO}_{1,5}$ in fester Lösung aufzunehmen, tritt bei diesen schweren Selten-Erd-Oxiden besonders auffällig in Erscheinung. So lösen sich bei 1250°C noch 27,2 Mol% $\text{HoO}_{1,5}$ in ThO_2 , während die Grenze beim $\text{LuO}_{1,5}$ bei dieser Temperatur schon bei 6 Mol% $\text{SEO}_{1,5}$ liegt. Erwartungsgemäß ist auch hier in allen

TABELLE IV

GRENZZUSAMMENSETZUNGEN DER KUBISCHEN PHASEN IN DEN SYSTEMEN $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (SE = Eu, Gd, Tb, Dy)

SEO _{1,5}	Temp. [°C]	Fluorittyp	C-Typ
		[Mol % SEO _{1,5}] (±1 Mol %)	[Mol % SEO _{1,5}] (±0,5 Mol %)
Eu	1250	0-32,5	83 -87,5
	1400	0-49,3	75,6-85,6
	1550	0-54,0	73,9-84,4
	1700	0-62,7	77,1-(84)
Gd	1250	0-31,5	89,8-(99)
	1400	0-41,5	87,3-(95)
	1550	0-50,0	83,2-90,5
	1700	0-60,0	80,0-87,8
	1900	0-66,0	79,0-(82)
Tb	1250	0-29,0	90,9-100
	1400	0-33,0	91,3-100
	1550	0-45,5	90,0-100
	1700	0-(51)	88,8-(97,0)
	1900	0-55	(88,0)-(91,5)
Dy	1250	0-18,5	96,9-100
	1400	0-25,0	95,8-100
	1550	0-38,0	92,3-100
	1700	0-51,5	89,0-100
	1900	0-56,5	89,5-97

Systemen mit ansteigender Temperatur eine Verschiebung der Fluoritgrenze nach höheren Gehalten an SEO_{1,5} hin zu beobachten (Tabelle V).

An diesen Bereich schließt sich bei höherem Gehalt an SEO_{1,5} ein Gebiet an, in dem gesättigte Mischkristalle mit Fluoritstruktur neben der C-Typ Phase vorliegen.

2.4.2. Die C-Typ Phase (SE,Th)O_{1,5+x(ss)}. Die Breite dieses Phasenbereiches auf der sesquioxidreichen Seite war zum Teil recht schwierig festzulegen, da bei den geringen Löslichkeiten von ThO₂ im SEO_{1,5} die Gitterkonstanten auf mindestens ±0,001 Å bestimmt werden mußten. Wie beim Fluoritgebiet läßt sich auch beim C-Typ eine mit steigender Ordnungszahl abnehmende Phasenbreite feststellen, die jedoch bis auf das LuO_{1,5} eine andere Temperaturabhängigkeit aufweist. In den Phasen (SE,Th)O_{1,5+x(ss)} (SE = Ho, Er, Tm, Yb) ist mit steigender Temperatur erst eine Abnahme der Löslichkeit festzustellen. Oberhalb 1700°C kehren sich dann die Verhältnisse jeweils derart um, daß die Phasenbreite nun bei weiter ansteigender Temperatur wieder zunimmt. Nur im System ThO₂-LuO_{1,5} ist von 1250°C an eine Erhöhung der

TABELLE V

GRENZZUSAMMENSETZUNGEN DER KUBISCHEN PHASEN IN DEN SYSTEMEN $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ (SE = Ho, Er, Tm, Yb, Tm)

SEO _{1,5}	Temp. [°C]	Fluorittyp	C-Typ
		[Mol % SEO _{1,5}] (±0,8 Mol %)	[Mol % SEO _{1,5}] (±(0,2-0,5) Mol %)
Ho	1250	0-27,2	89,0-100
	1400	0-28,9	90,7-100
	1475	0-30,7	92,4-100
	1550	0-35,0	93,7-100
	1700	0-48,5	95,9-100
	1900	0-57,0	92,9-100
	2100	0-64,5	91,7-100
Er	1250	0-17,0	94,7-100
	1400	0-18,5	96,2-100
	1550	0-21,4	96,8-100
	1700	0-24,0	97,5-100
	1900	0-30,5	94,5-100
Tm	1250	0-39,5	92,2-100
	1400	0-10	97,0-100
	1550	0-11	97,5-100
	1700	0-14,8	98,0-100
	1900	0-16,5	98,0-100
Yb	1250	0-28,5 (±2,5)	93,7-100
	1400	0-32,0 (±2,0)	92,8-100
	1550	0- 6,8	98,5-100
	1700	0- 7,4	98,9-100
	1900	0- 9,5	99,1-100
Lu	1250	0-11,0	99,1-100
	1400	0-17,8	98,3-100
	1550	0-17,8	98,3-100
	1700	0-31,3	98,0-100
	1900	0- 6,0	98,5-100
Lu	1400	0- 7,0	98,3-100
	1550	0- 8,5	98,0-100
	1700	0-10,0	97,4-100
	1900	0-21,5	95,8-100
	2100	0-24,5	93,3-100

Löslichkeit von ThO₂ in C-LuO_{1,5} mit steigender Temperatur festzustellen.

2.5. Vergleich der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen

Wie anfangs bereits erwähnt, hatte sich bei den bisher untersuchten Systemen des ThO₂ mit Sesquioxiden (SEO_{1,5}) gezeigt, daß der Anteil SEO_{1,5}, der in das im Fluorittyp kristallisierende Wirtsgitter ThO₂ [$r_{\text{Th}^{4+}} = 0,99 \text{ \AA}$ nach Zachariasen (17)] eingebaut werden kann, hauptsächlich von der Größe des Ionenradius von SE³⁺ abhängt.

Vergleicht man nun die in den Abschnitten 2.1

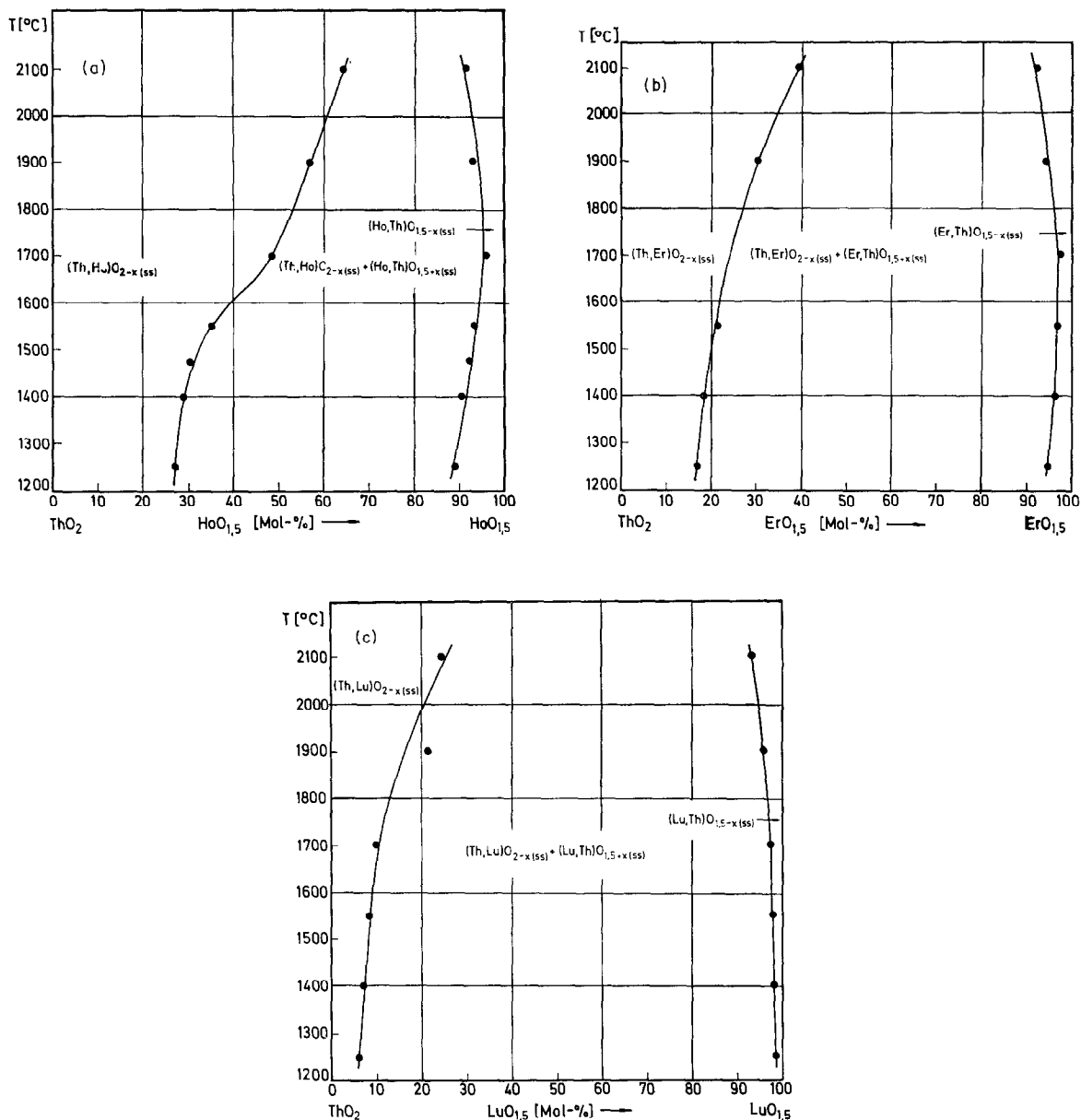


Abb. 9. Phasendiagramme der Systeme ThO₂-SEO_{1.5} a) ThO₂-HoO_{1.5}; b) ThO₂-ErO_{1.5}; c) ThO₂-LuO_{1.5}.

bis 2.4 gefundenen Ergebnisse miteinander, so läßt sich diese Abhängigkeit bei allen beschriebenen Systemen bestätigen (Abb. 10). Die Phasenbreite des Fluorittyps, d.h. die Löslichkeit von SEO_{1.5} im Thoriumdioxid nahm dabei mit steigender Temperatur zum Teil sehr stark zu. Abbildung 10 zeigt die Grenzzusammensetzungen der Fluorit- und der C-Sesquioxidphase bei $T = 1550^\circ\text{C}$.

Man erkennt hier sehr schön, wie vom Lu³⁺ ausgehend, der Ausdehnungsbereich der beiden

kubischen Phasen mit steigendem SE³⁺-Ionenradius, d.h. mit abnehmender Differenz $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$ zunimmt. Beim System ThO₂-NdO_{1.5}—hier tritt nur noch der Fluorittyp auf—gleichen sich die beiden Radien am meisten; hier ist auch das Maximum der Phasenbreite festzustellen. Bei den Systemen ThO₂-PrO_{1.5} bzw. ThO₂-LaO_{1.5} ist dann die Löslichkeit von SEO_{1.5} in ThO₂ wegen des wieder größeren Unterschieds der Ionenradien von Th⁴⁺ und SE³⁺ erwartungsgemäß wieder geringer.

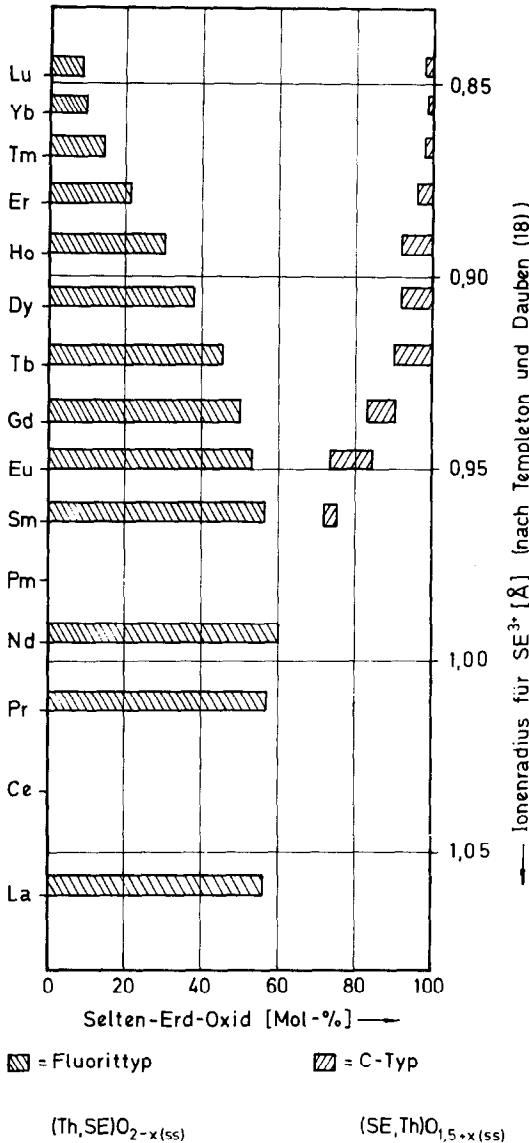


ABB. 10. Löslichkeit von $SEO_{1,5}$ in ThO_2 bzw. ThO_2 in $SEO_{1,5}$ bei $T = 1550^\circ C$.

2.6. Der Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle

Für den Aufbau der Fluorit- und Sesquioxidmischkristalle sind jeweils zwei theoretische Möglichkeiten gegeben, die am Beispiel des ThO_2 - $HoO_{1,5}$ -Fluoritkristalls kurz erläutert werden sollen. Im einen Fall besitzen sie ein Kationenteilgitter mit statistisch verteilten Th^{4+} - und Ho^{3+} -Ionen. Da aus Gründen der Elektroneutralität Sauerstoffionen ausfallen müssen, bilden sich Fehlstellen im Anionenteilgitter. Im anderen Fall wird ein mit 8 O^{2-} -Ionen vollständig besetztes Anionenteilgitter

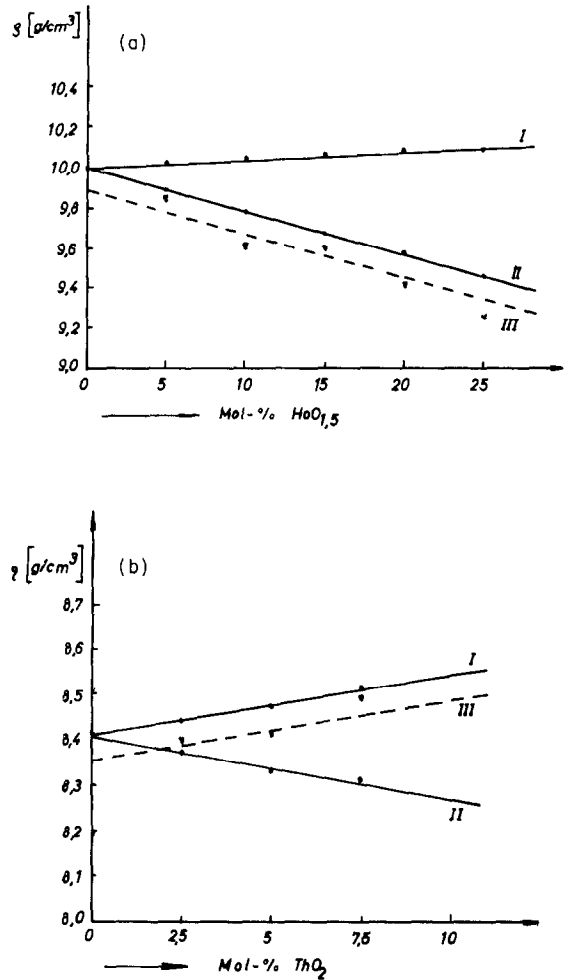


ABB. 11. a) Berechnete und experimentelle Dichten der Fluoritmischkristalle $(Th, Ho)O_{2-x}$ im System ThO_2 - $HoO_{1,5}$; b) Berechnete und experimentelle Dichten der Sesquioxidmischkristalle $C-(Th, Ho)O_{1,5+x}$ im System ThO_2 - $HoO_{1,5}$.

vorausgesetzt, wobei die einzuführenden Ho^{3+} -Ionen Zwischengitterplätze besetzen. In beiden Fällen lassen sich die Dichten berechnen gemäß

$$\rho_{ber.} = \frac{x ThO_2 + y HoO_{1,5}}{N_L \cdot a^3}$$

Dabei bedeuten x und y die Anzahl der Moleküle ThO_2 bzw. $HoO_{1,5}$ pro Elementarzelle, N_L die Loschmidtsche Zahl und a die Gitterkonstante in \AA . Durch Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Dichten soll sich nun zeigen, nach welchen der beiden Prinzipien die Mischkristalle aufgebaut sind.

Abbildung 11 zeigt berechnete und experimentelle Dichten für den Fluoritmischkristall. Gerade I

repräsentiert den Typ mit Kationen auf zwischengitterplätzen, Gerade II den Anionenfehlstellen- und Gerade III die experimentellen Dichten. Da die Gerade III eindeutig dem Anionenfehlstellenmodell folgt, erscheint damit in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (1, 3, 19, 20) erwiesen, daß die Fluoritmischkristalle in den Systemen $\text{ThO}_2\text{-SEO}_{1,5}$ nach diesem Prinzip aufgebaut sind.

Eine eindeutige Aussage auf der sesquioxidreichen Seite war etwas schwieriger, da die für die beiden möglichen Kristalltypen berechneten Dichten sich nicht sehr unterscheiden (Abb. 11). Gerade I zeigt hier den Gang für eine Auffüllung des Anionengitters, Gerade II für Kationenfehlstellen und Gerade III wieder für die experimentellen Dichten.

Die ermittelten Dichten folgen jedoch offensichtlich der Geraden, deren berechnete Werte einer Auffüllung des Anionengitters entsprechen. Allgemein läßt sich nun sagen, daß die Mischkristalle sowohl auf der thoriumoxid- als auch der sesquioxidreichen Seite jeweils ein vollständig besetztes Kationenteilgitter besitzen. Mit steigendem $\text{SEO}_{1,5}$ -Gehalt werden dabei auf der Thoriumseite in zunehmendem Maße Anionenfehlstellen gebildet (Fluorittyp), während auf der Selten-Erd-Seite mit Zunahme an ThO_2 der zusätzliche Sauerstoff eine Auffüllung des Anionenteilgitter bewirkt (C-Typ).

Anerkennung

Herrn Dr. Holleck und Dr. Ondracek, Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, sind wir für die Herstellung der bei $\geq 1900^\circ\text{C}$ gesinterten Proben zu Dank verpflichtet, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

1. G. BRAUER UND H. GRADINGER, *Naturwiss.* **24**, 559 (1951).
2. G. BRAUER UND H. GRADINGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **276**, 209 (1954).
3. F. HUND UND W. DÜRRWÄCHTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **265**, 67 (1951).
4. L. EYRING, B. HYDE, B. HOLMBERG UND P. KOKOROLOUS, US-AEC Report TID-16350, 1962.
5. C. KELLER UND H. RADZEWITZ, Diss. H. Radzewitz, TH Karlsruhe, 1966.
6. K. A. GINGERICH, TID-14808, 1961.
7. K. A. GINGERICH UND G. BRAUER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **324**, 48 (1963).
8. L. LEITNER, Diss. L. Leitner, TH Karlsruhe, 1967, s.a. Bericht Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-521, 1967.
9. H. ENGERER, Diss. H. Engerer, Univ. Karlsruhe, 1967, s.a. Bericht Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-597 (1967).
10. A. M. DINNESS UND R. ROY, *J. Math. Sci.* **4**, 613 (1969).
11. F. SIBIEUDE UND M. G. CHAUDRON, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 130 (1970).
12. A. M. DINNESS, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1967.
13. C. KELLER, Bericht Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-225, 73, 1964.
14. I. WARSHAW UND R. ROY, *J. Phys. Chem.* **65**, 2048 (1961).
15. M. FOEX UND J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3**, 429 (1966).
16. J. B. NELSON UND D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).
17. W. H. ZACHARIASEN, "The Actinide Elements," Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14A, Chapter 18, p. 267, McGraw-Hill Book Company, N.Y., 1949.
18. D. H. TEMPLETON UND C. H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
19. E. ZINTL UND U. CROATTO, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **242**, 79 (1939).
20. E. C. SUBBARAO, P. H. SUTTER UND J. HRIZO, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 443 (1965).