

# Über eine Fluoritphase im System $\text{CdO}-\text{UO}_2-\text{O}_2$

Von C. KELLER

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Es wird über eine Fluoritphase im System  $\text{CdO}-\text{UO}_2-\text{O}_2$  der Zusammensetzung  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  berichtet, wobei  $x$  einen maximalen Wert von  $0,43 \pm 0,01$  erreicht. Die Gitterkonstante der erhaltenen Fluoritphase ändert sich linear mit  $x$ .

## Summary

A fluorite phase of the composition  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  with  $x$  reaching a maximum value of  $0.43 \pm 0.01$  is reported. Its lattice parameter varies as a linear function of  $x$ .

## Literaturübersicht

Fluoritphasen des  $\text{UO}_2$  sind bisher von Oxyden einwertiger bis vierwertiger Elemente bekannt. KORBAN und GOLUBENKO<sup>1)</sup> beschrieben eine Fluoritphase  $(\text{Li, U})\text{O}_2$ , die sie beim thermischen Abbau von  $\text{Li}_2\text{UO}_4$  erhalten haben. RÜDORFF und PFITZER<sup>2)</sup> erhielten sowohl bei der Reduktion als auch beim thermischen Abbau von  $\text{MgUO}_4$  eine Fluoritphase  $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+x}$  mit  $x \leq 0,45$ . Auch bei dem isometrischen  $\text{PbUO}_4$  der Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{U}^{6+}_x\text{U}^{4+}_{4-x})\text{O}_{4-x}$  von FONDEL und BARNES<sup>3)</sup> dürfte es sich um eine Fluoritphase handeln. HOEKSTRA und KATZ<sup>4)</sup> fanden beim thermischen Abbau der Erdalkalidiuranate ebenfalls Fluoritphasen der Zusammensetzung  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrU}_2\text{O}_6$  und  $\text{BaU}_2\text{O}_6$ , die als  $(\text{MeO})_x\text{UO}_{2+x}$  mit  $x=0,5$  zu formulieren sind. Fluoritphasen in den Systemen Oxyde der Seltenen Erden/ $\text{UO}_2$  sind ebenfalls bekannt; es seien nur die Untersuchungen von ANDERSON und Mitarbeitern<sup>5)</sup> über Fluoritphasen mit Anionenfehlstellen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$  mit  $y \approx 2$  angeführt. Von ANDERSON<sup>6)</sup> sowie ANDERSON und Mitarbeitern<sup>7)</sup> liegen zwei Arbeiten über die Oxydation fester Lösungen der Zusammensetzung  $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$  vor.

<sup>1)</sup> L. M. KORBAN u. A. N. GOLUBENKO, Журнал Структурной Химии [J. Structurchem.] **1**, 390 (1960).

<sup>2)</sup> W. RÜDORFF u. F. PFITZER, Z. Naturforsch. **9b**, 568 (1954).

<sup>3)</sup> C. FONDEL u. J. BARNES, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 562 (1958).

<sup>4)</sup> H. R. HOEKSTRA u. J. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1683 (1954).

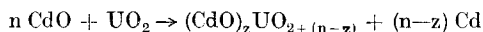
<sup>5)</sup> J. S. ANDERSON, J. F. FERGUSON u. L. E. J. ROBERTS, J. inorg. nucl. Chem. **1**, 340 (1955).

<sup>6)</sup> J. S. ANDERSON, Bull. Soc. Chim. [France] Serie 5, Bd. 20, 781 (1953).

<sup>7)</sup> J. S. ANDERSON, N. D. EDGINGTON, L. E. J. ROBERTS u. E. WAIT, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3324.

## Ergebnisse und Diskussion

Im Verlauf von Untersuchungen über ternäre Oxyde der Elemente der Actiniden wurde bei der thermischen Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  in inerter Gasatmosphäre stets eine Verdampfung von metallischem  $\text{Cd}$  festgestellt. Im Verlauf eingehender Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß folgende Reaktion eintritt:



Diese Reaktion setzt schon bei  $700^\circ\text{C}$  ein. Bei dieser Temperatur tritt eine primäre Dissoziation des  $\text{CdO}$  in  $\text{Cd} + \text{O}_2$  noch nicht ein. Der Reaktionsmechanismus ist deshalb so zu deuten, daß als Primärschritt das  $\text{UO}_2$  reduzierend auf das  $\text{CdO}$  wirkt unter Bildung von  $\text{UO}_{2+x}$  und Freisetzung von  $\text{Cd}_{\text{met}}$ , welches verdampft. Das gebildete  $\text{UO}_{2+x}$  löst nun seinerseits weiteres  $\text{CdO}$  unter Bildung der Fluoritphase  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$ . Für diesen Reaktionsmechanismus spricht, daß  $\text{UO}_{2,29}$  mit  $a = 5,434 \text{ \AA}$  sich bei  $900^\circ\text{C}$  mit  $0,29 \text{ Mol CdO}$  zu  $(\text{CdO})_{0,29} \text{UO}_{2,29}$  mit  $a = 5,398 \text{ \AA}$  umsetzt, ohne daß metallisches  $\text{Cd}$  verdampft. Es ist dabei jedoch eine langsame Aufheizung des Reaktionsgutes nötig. Setzt man  $\text{UO}_{2,29}$  mit einer geringeren Menge  $\text{CdO}$  um, so bilden sich Fluoritphasen  $(\text{CdO})_y \text{UO}_{2+x}$  mit  $x \geq y$ , d. h. Fluoritphasen mit Kationen- und Anionfehlstellen, deren Gitterkonstanten zwischen den entsprechenden Werten von  $\text{UO}_{2+x}$  und  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$  liegen. Fluoritphasen, bei denen  $y > x$  war, konnten nicht dargestellt werden. Das benötigte  $\text{UO}_{2,29}$  wurde durch Oxydation von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{O}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  als homogene, kubische Phase erhalten.

Die Darstellung der Fluoritphase  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$  kann sowohl durch thermischen Abbau von  $\text{CdUO}_4$  bei Temperaturen oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  als auch durch Festkörperreaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  erfolgen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Fluoritphase ist bei der Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  sowohl von dem eingesetzten Molverhältnis  $\text{UO}_2:\text{CdO}$ , als auch von der Temperatur und insbesondere von der Aufheizgeschwindigkeit der Reaktionsmischung abhängig. Bei zu schnellem Anheizen des Reaktionsofens kann neben der Reaktion des  $\text{CdO}$  mit  $\text{UO}_2$  eine Sublimation des  $\text{CdO}$  eintreten, was zu einem kleineren Wert von  $x$  führt als wenn die Reaktionsmischung langsam aufgeheizt wurde. Geht man von einer bestimmten Zusammensetzung  $\text{UO}_2:\text{CdO}$  aus, so ist im erhaltenen Reaktionsprodukt unter sonst gleichen Bedingungen  $x$  auf  $\pm 0,05$  konstant. Hat das Reaktionsprodukt eine definierte Zusammensetzung erhalten, so tritt bei weiterer Reaktion unter gleichen Bedingungen keine Änderung der Zusammensetzung mehr ein.

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CdUO}_4$  im inerten Gasstrom wurde untersucht, welchen Einfluß die Temperatur auf die Zusammensetzung

der Fluoritphase hat. Das benötigte  $\text{CdUO}_4$  wurde durch Reaktion von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{CdO}$  bei  $650^\circ\text{C}$  im Sauerstoffstrom in reiner Form erhalten.

Dazu wurden jeweils 2,0 g  $\text{CdUO}_4$  im gereinigten Argonstrom bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit des Reaktionsofens (etwa  $250^\circ\text{C/h}$ ) und gleicher Gasgeschwindigkeit 6 Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die Reaktionsprodukte hatten dabei folgende Zusammensetzung:

1000 °C	$(\text{CdO})_{0,43}\text{UO}_{2,43}$	neben geringen Mengen unzersetztem $\text{CdUO}_4$
1200 °C	$(\text{CdO})_{0,37}\text{UO}_{2,38}$	
1300 °C	$(\text{CdO})_{0,13}\text{UO}_{2,13}$	
1350 °C	$(\text{CdO})_{0,06}\text{UO}_{2,06}$	

Unzersetztes  $\text{CdUO}_4$  oder freies  $\text{CdO}$  läßt sich aus den Reaktionsprodukten mit kalter 1 n Salzsäure extrahieren, die Fluoritphasen selbst erleiden dabei keine Zersetzung.

Sowohl beim thermischen Abbau von  $\text{CdUO}_4$  als auch durch Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  wurde eine Fluoritphase mit einem maximalen Wert von  $x = 0,43 \pm 0,01$  gefunden. Präparate, bei denen der Oxydationswert höher war, enthielten stets noch  $\text{CdUO}_4$ . Nachdem das überschüssige  $\text{CdUO}_4$  mit 1 n  $\text{HCl}$  in der Kälte herausgelöst wurde, ergab die Rückstandsanalyse stets  $x = 0,43 \pm 0,01$ . Dieser Wert ist etwa gleich groß wie der von RÜDORFF und PFITZER<sup>2)</sup> bei der Fluoritphase  $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+x}$  gefundene maximale Wert von  $x = 0,45$ .

Bei der erhaltenen Fluoritphase  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  nimmt die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle linear mit steigendem  $x$  ab, wie Abb. 1 zeigt. Die Gitterkonstante der Fluoritphase nimmt dabei schneller ab als diejenige des anoxydierten, kubischen  $\text{UO}_{2+x}$ <sup>8)</sup> bei gleichem  $x$ .

Die Gitterkonstante von  $\text{UO}_{2,00}$  beträgt  $5,468 \text{ \AA}^9$ ). Die Struktur ist kubisch-flächenzentriert mit der Raumgruppe  $\text{O}_h^5 = \text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt vier.

### Analysenmethoden

Das Uran wurde nach Reduktion in einem Bleireduktor durch Titration mit  $\text{Ce(IV)-Sulfat}$  bestimmt.

<sup>8)</sup> H. MERING u. P. PERIO, Bull. Soc. Chim. [France] Serie 5, Bd. 19, 351 (1952).

<sup>9)</sup> J. J. KATZ u. G. T. SEABORG, The Chemistry of the Actinide Elements, London 1957.

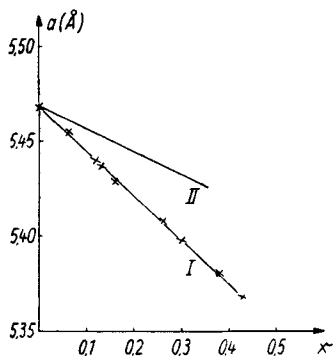


Abb. 1. Abhängigkeit der Gitterkonstanten der Fluoritphase  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  (I) sowie  $\text{UO}_{2+x}$  (II)

Zur Bestimmung des den Wert  $\text{UO}_{2,00}$  überschreitenden Sauerstoffgehaltes wurde die Substanz in 3 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + Überschuß  $\frac{n}{50}$  Ce(IV)-Sulfat gelöst. Der Überschuß Ce(IV)-Sulfat wurde danach durch Rücktitration mit  $\frac{n}{50}$   $\text{FeSO}_4$ -Lösung bestimmt.

Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt und nach einer Umfällung als  $\text{Cd}(\text{oxin})_2$  ausgewogen.

Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Karlsruhe, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1962.