

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page VI)

Seite

Uran und Sauerstoff

3.9 Triuranooctoxid U_3O_8	1
Übersicht	1
3.9.1 Bildung und Darstellung	2
Allgemeines, Stöchiometrie	2
Reinigung, Reindarstellung	4
Darstellung besonderer Formen	6
Filme, Überzüge, Schichten	6
Einkristalle	9
Pulver, Aerosol, Dispersion	10
3.9.2 Thermodynamische Daten der Bildung	12
3.9.3 Kristallographische Eigenschaften und Struktur	14
Polymorphie	14
Kristallisation	16
Zwillingsbildung, Gleitung, Spaltbarkeit	18
Kristallstrukturen der Modifikationen α , α' , α'' und β	20
Weitere, zum Teil fragliche U_3O_8 -Phasen	26
Gitterschwingungen	28
Gitterstörungen	29
3.9.4 Mechanische und thermische Eigenschaften	30
Dichte	30
Oberfläche	33
Thermische Ausdehnung	35
Diffusion	37
Schmelzpunkt, Sublimationspunkt, Wärmeleitfähigkeit	37
Wärmekapazität	38
Thermodynamische Funktionen	39
3.9.5 Magnetische Eigenschaften	41
3.9.6 Elektrische Eigenschaften	42
3.9.7 Optische Eigenschaften	48
3.9.8 Elektrochemisches Verhalten	49
Potentiale	49
Anodisches Verhalten	52
Elektrolyse	53
Elektrokinetik	54
Kathodische Abscheidung	54
3.9.9 Chemisches Verhalten	61
Thermische Zersetzung	61
Allgemeiner Überblick	61
Zersetzungstemperatur (Stabilitätsgrenzen)	62

	Seite
Dissoziationsdruck und Thermodynamik	64
Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen	69
Kinetik und Mechanismen der thermischen Zersetzung	72
Anwendung	76
Austauschreaktionen	77
Sorption von Gasen	77
Verhalten gegen Wasserstoff	78
Thermodynamische Daten und Stufencharakter der Reaktion	78
Kinetik und Mechanismus der Reaktion	83
Allgemeiner Überblick	83
Kinetische Gesetzmäßigkeiten	85
Reaktionskinetik 0. Ordnung	85
Reaktionskinetik nach dem Phasengrenzmechanismus	89
Reaktionskinetik 1. Ordnung	92
Weitere nichtlineare Reaktionskinetik	93
Reaktionsordnung bezüglich H_2	93
Faktoren, von denen die Reduktionskinetik beeinflusst wird	98
Einfluß der Pulvereigenschaften des U_3O_8	98
Einfluß der Pulvermenge	104
Einfluß von Bildungsbedingungen und Vorgeschichte des U_3O_8	105
Einfluß von Zusätzen oder Verunreinigungen	108
Reduktionsmechanismus	111
Verhalten gegen Sauerstoff	117
Verhalten gegen Halogene und halogenierende Verbindungen	120
Verhalten gegen Fluor und fluorierende Verbindungen	121
Verhalten gegen Chlor und chlorierende Verbindungen	127
Verhalten gegen weitere Nichtmetalle	132
Verhalten gegen Nichtmetallverbindungen	133
Verhalten gegen Säuren	138
Verhalten gegen Metalle und Legierungen	143
Verhalten gegen Metallverbindungen	149
Gegen Hydride	149
Gegen Oxide	149
Gegen Nitrate	152
Gegen Halogenide	152
Gegen Sulfate	155
Gegen Carbonate	155
Gegen weitere Metallverbindungen	158
3.10 Urantrioxid UO_3	159
3.10.1 Allgemeines	159
3.10.2 UO_3 -Molekül	159
3.10.3 Bildung und Darstellung von festem UO_3	162
Übersicht	162
Amorphes UO_3	163

$\text{UO}_{2.9}$	165
$\alpha\text{-UO}_3$	166
$\beta\text{-UO}_3$	167
$\gamma\text{-UO}_3$	168
$\delta\text{-UO}_3$	169
$\epsilon\text{-UO}_3$	170
$\eta\text{-UO}_3$	170
$\zeta\text{-UO}_3$ (?)	171
Technische Darstellung von UO_3	171
Allgemeines	171
Darstellung aus $\text{UO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	172
Darstellung aus „Ammoniumdiuranat“ (ADU)	172
Darstellung aus Uranylнитратhexahydrat (UNH)	174
Übersicht	174
Chargenweise Zersetzung	175
Herstellung im Durchlaufreaktor	176
Wirbelschichtverfahren	177
Einsprühverfahren	178
Darstellung von granuliertem UO_3	179
Reinheitsprüfung	179
3.10.4 Thermodynamische Daten der Bildung	180
3.10.5 Strukturelle und kristallographische Eigenschaften	181
Polymorphie	181
Rekristallisation	182
Kristallstruktur der Modifikationen	183
Rhombisches $\text{UO}_{2.9}$ und hexagonale UO_{3-x} -Phasen	183
Struktur von $\alpha\text{-UO}_3$	183
Struktur von $\beta\text{-UO}_3$	185
Struktur von $\gamma\text{-UO}_3$	186
Struktur von $\delta\text{-UO}_3$	188
Struktur von $\epsilon\text{-UO}_3$	188
Struktur von $\eta\text{-UO}_3$	188
3.10.6 Mechanische und thermische Eigenschaften	189
Dichte und spezifische Oberfläche	189
Thermische Ausdehnung	190
Thermodynamische Daten	191
Wärmeleitfähigkeit	192
3.10.7 Magnetische und elektrische Eigenschaften	192
3.10.8 Optische Eigenschaften	195
Farbe	195
Reflexion	195
IR-Spektren	196
3.10.9 Elektrochemisches Verhalten	197
3.10.10 Chemisches Verhalten	198
Verhalten beim Erhitzen	198
Vergleichende Angaben	198

	Seite
Amorphes UO_3	201
α - UO_3	203
β - UO_3	204
γ - UO_3	205
δ - UO_3	207
ϵ - UO_3	208
Isotopenaustausch	209
Sorption von Gasen	210
Verhalten gegen Nichtmetalle	212
Gegen Wasserstoff	212
Allgemeines zur Reduktion von UO_3 mit H_2	212
Kinetik der Reduktion	214
Verhalten gegen F_2	223
Verhalten gegen Cl_2	224
Verhalten gegen Te	225
Verhalten gegen Kohlenstoff	225
Verhalten gegen Nichtmetallverbindungen	227
Verhalten gegen H_2O	227
Verhalten gegen NH_3	230
Verhalten gegen N_2O_5 , N_2O_4 und NOCl	232
Verhalten gegen HF und $\text{HF} + \text{NH}_3$ (NH_4F)	233
Verhalten gegen HCl und HBr	234
Verhalten gegen ClF_3 , BrF_3 und BrF_5	235
Verhalten gegen H_2S	236
Verhalten gegen SF_4	236
Verhalten gegen S_2Cl_2 und SOCl_2	236
Verhalten gegen SeO_2 und SeF_4	237
Verhalten gegen CH_4	237
Verhalten gegen CO	238
Verhalten gegen CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	243
Verhalten gegen organische Halogenverbindungen	243
Verhalten gegen Metalle	245
Verhalten gegen Metallverbindungen	245
Verhalten gegen wäßrige Lösungen. Löslichkeit	246
Verhalten gegen organische Extraktionsmittel und Kationenaustauscher	250
Verhalten als Katalysator	250
 3.11 Uranoxidhydrate und Uranhydroxide	 252
3.11.1 Urandioxidhydrat $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	252
3.11.2 Triuranooxidhydrat $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (?)	256
3.11.3 $\text{UO}_{2.86} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	258
3.11.4 Urantrioxidhydrate $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5, 0.8, 1$ und 2) bzw. entsprechende Hydroxide	258
Überblick und Existenzbereiche der Hydrate	258
$\text{UO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{U}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$	260
$\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	264

	Seite
$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{UO}_2(\text{OH})_2$	264
Überblick	264
Bildung und Darstellung	265
Thermodynamische Daten der Bildung	268
Konstitution und kristallographische Eigenschaften	269
Mechanische und thermische Eigenschaften	277
Elektrische und optische Eigenschaften	278
Elektrochemisches Verhalten	279
Chemisches Verhalten	279
Lösung und Aufschlammung von $\text{UO}_2(\text{OH})_2$	284
$\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	284
Bildung und Darstellung	284
Thermodynamische Daten der Bildung	286
Konstitution und kristallographische Eigenschaften	286
Physikalische Eigenschaften	289
Chemisches Verhalten	289
Weitere Hydrate von UO_3	292
Hydrosol von Urantrioxidhydraten	292
3.11.5 Hydroxokomplexe in Lösung	292
 3.12 Uranperoxide	293
3.12.1 Übersicht	293
3.12.2 $\text{U}_2\text{O}_7(\cdot x \text{H}_2\text{O})$	294
3.12.3 Uranperoxid UO_4 (?)	296
3.12.4 Uranperoxidhydrate $\text{UO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ und 4)	296
Allgemeines und Verwendung	296
Bildung und Darstellung	298
Bildung und Darstellung des Di- und Tetrahydrats	298
Reindarstellung, Reinigung und Reinheitsprüfung von Uranperoxidhydraten	302
Einflüsse auf die Abscheidung von Uranperoxidhydraten	304
Thermodynamische Daten der Bildung	307
Eigenschaften und Verhalten des Dihydrats $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	307
Konstitution	307
Physikalische Eigenschaften	309
Chemisches Verhalten	311
Eigenschaften und Verhalten von $\text{UO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	317
Physikalische Eigenschaften	317
Chemisches Verhalten	318
3.12.5 Uranperoxidsol und -gel	320
3.12.6 Additionsverbindungen von Uranperoxid mit H_2O_2	320

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

Page

Uranium and Oxygen

3.9 Triuranium Octoxide U_3O_8	1
Review in English	1
3.9.1 Formation. Preparation	2
General. Stoichiometry	2
Purification. Preparation of Pure U_3O_8	4
Preparation of Special Forms	6
Films. Coatings. Layers	6
Single Crystals	9
Powder. Aerosol. Dispersion	10
3.9.2 Thermodynamic Data of Formation	12
3.9.3 Crystallographic Properties and Structure	14
Polymorphism	14
Crystallization	16
Twinning. Gliding. Cleavage	18
Crystal Structures of Modifications $\alpha, \alpha', \alpha'', \beta$	20
Other U_3O_8 Phases, Partially Doubtful	26
Lattice Vibrations	28
Lattice Defects	29
3.9.4 Mechanical and Thermal Properties	30
Density	30
Surface	33
Thermal Expansion	35
Diffusion	37
Melting Point. Sublimation Point. Thermal Conductivity	37
Heat Capacity	38
Thermodynamic Functions	39
3.9.5 Magnetic Properties	41
3.9.6 Electrical Properties	42
3.9.7 Optical Properties	48
3.9.8 Electrochemical Behavior	49
Potentials	49
Anodic Behavior	52
Electrolysis	53
Electrophoresis	54
Cathodic Deposition	54
3.9.9 Chemical Reactions	61
Thermal Decomposition	61
General Review	61
Decomposition Temperature (Stability Range)	62

Dissociation Pressure and Thermodynamics	64
Decomposition under Various Conditions	69
Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition	72
Uses	76
Exchange Reactions	77
Sorption of Gases	77
Reactions with Hydrogen	78
Thermodynamic Data. Step Character of the Reaction	78
Reactions Kinetics and Mechanism	83
General Review	83
Kinetic Rate Laws	85
Zero Order Kinetics	85
Reaction Kinetics according to the Phase Boundary Mechanism	89
First Order Kinetics	92
Other Nonlinear Kinetics	93
Reaction Order with Respect to H_2	93
Factors Influencing Reduction Kinetics	98
Effect of Powder Properties of U_3O_8	98
Effect of Bed Depth	104
Effect of Formation Conditions and History of U_3O_8	105
Effect of Additives and Impurities	108
Reduction Mechanism	111
Reactions with Oxygen	117
Reactions with Halogens and Halogenating Compounds	120
Reactions with Fluorine and Fluorinating Compounds	121
Reactions with Chlorine and Chlorinating Compounds	127
Reactions with Other Nonmetals	132
Reactions with Nonmetal Compounds	133
Reactions with Acids	138
Reactions with Metals and Alloys	143
Reactions with Metal Compounds	149
With Hydrides	149
With Oxides	149
With Nitrates	152
With Halides	152
With Sulfates	155
With Carbonates	155
With Other Metal Compounds	158
3.10 Uranium Trioxide UO_3	159
3.10.1 General in English	159
3.10.2 UO_3 Molecule	159
3.10.3 Formation and Preparation of Solid UO_3	162
Review	162
Amorphous UO_3	163

Page

Comparative Data	198
Amorphous UO_3	201
α - UO_3	203
β - UO_3	204
γ - UO_3	205
δ - UO_3	207
ϵ - UO_3	208
Isotopic Exchange	209
Sorption of Gases	210
Reactions with Nonmetals	212
With Hydrogen	212
Reduction of UO_3 with H_2 , General	212
Kinetics of Reduction	214
Reactions with F_2	223
Reactions with Cl_2	224
Reactions with Te	225
Reactions with C	225
Reactions with Nonmetal Compounds	227
Reactions with H_2O	227
Reactions with NH_3	230
Reactions with N_2O_5 , N_2O_4 , and NOCl	232
Reactions with HF and $\text{HF} + \text{NH}_3$ (NH_4F)	233
Reactions with HCl and HBr	234
Reactions with ClF_3 , BrF_3 , and BrF_5	235
Reactions with H_2S	236
Reactions with SF_4	236
Reactions with S_2Cl_2 and SOCl_2	236
Reactions with SeO_2 and SeF_4	237
Reactions with CH_4	237
Reactions with CO	238
Reactions with CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	243
Reactions with Organic Halogen Compounds	243
Reactions with Metals	245
Reactions with Metal Compounds	245
Reactions with Aqueous Solutions. Solubility	246
Reactions with Organic Extractants and Cation Exchangers	250
Behavior as Catalyst	250
 3.11 Uranium Oxide Hydrates. Uranium Hydroxides	 252
Review in English	252
3.11.1 Uranium Dioxide Hydrate $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	252
3.11.2 Triuranium Octoxide Hydrate $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (?)	256
3.11.3 $\text{UO}_{2.86} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	258
3.11.4 Uranium Trioxide Hydrates $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.5, 0.8, 1$, and 2) or Hydroxides	258
Review. Range of Existence of Hydrates	258

$\text{UO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{U}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$	260
$\text{UO}_3 \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$	264
$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{UO}_2(\text{OH})_2$	264
Review	264
Formation. Preparation	265
Thermodynamic Data of Formation	268
Constitution and Crystallographic Properties	269
Mechanical and Thermal Properties	277
Electrical and Optical Properties	278
Electrochemical Behavior	279
Chemical Reactions	279
Solutions and Suspensions of $\text{UO}_2(\text{OH})_2$	284
$\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	284
Formation. Preparation	284
Thermodynamic Data of Formation	286
Constitution and Crystallographic Properties	286
Physical Properties	289
Chemical Reactions	289
Other Hydrates of UO_3	292
Hydrosols of Uranium Trioxide Hydrates	292
3.11.5 Hydroxo Complexes in Solution	292
3.12 Uranium Peroxides	293
3.12.1 Review in English	293
3.12.2 $\text{U}_2\text{O}_7(\cdot x \text{H}_2\text{O})$	294
3.12.3 Uranium Peroxide $\text{UO}_4(?)$	296
3.12.4 Uranium Peroxide Hydrates $\text{UO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ and 4)	296
General and Uses	296
Formation. Preparation	298
Formation and Preparation of the Di- and Tetrahydrate	298
Preparation of Pure Uranium Peroxide Hydrates. Purification and Purity Testing	302
Influences on the Deposition of Uranium Peroxide Hydrates	304
Thermodynamic Data of Formation	307
Properties and Reactions of the Dihydrate $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	307
Constitution	307
Physical Properties	309
Chemical Reactions	311
Properties and Reactions of $\text{UO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	317
Physical Properties	317
Chemical Reactions	318
3.12.5 Uranium Peroxide Sol and Gel	320
3.12.6 Addition Compounds of Uranium Peroxide with H_2O_2	320