

KFK-196

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Februar 1964

KFK 196

Institut für Radiochemie

Über ternäre Oxide des 5- und 6-wertigen
Neptuniums und Plutoniums mit Lithium und Natrium

Lothar Koch

Gesellschaft für Kernforschung M. B. H.

7. Apr. 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1964

K F K 196

Institut für Radiochemie

ÜBER TERNÄRE OXIDE DES 5- UND 6-WERTIGEN
NEPTUNIUMS UND PLUTONIUMS MIT LITHIUM UND NATRIUM

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

7. Apr 1964

von

Lothar Koch

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhalts - Verzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Zentralbücherei	
2. ARBEITSMETHODIK	6
2.1. Präparative Methoden	6
2.2. Arbeitstechnik beim Umgang mit radioaktiven Substanzen	7
2.3. Strahlenschutzmaßnahmen	8
3. EXPERIMENTELLER TEIL	10
3.1. Das System XO_3-Li_2O	10
3.1.1. Die Reaktionen $XO_2:Li_2O = 2:1, 1:1$	10
3.1.2. Ternäre Oxide des Typs Li_4XO_5	10
3.1.2.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	10
3.1.2.2. Chemische Eigenschaften	11
3.1.2.3. Röntgenografische Untersuchungen	13
3.1.3. Ternäre Oxide des Typs Li_6XO_6	17
3.1.3.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	17
3.1.3.2. Chemische Eigenschaften	17
3.1.3.3. Röntgenografische Untersuchungen	21
3.2. Das System XO_3-Na_2O	23
3.2.1. Ternäre Oxide des Typs $Na_2X_2O_7$	23
3.2.1.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	23
3.2.1.2. Chemische Eigenschaften	23
3.2.1.3. Röntgenografische Untersuchungen	23
3.2.2. Ternäre Oxide des Typs Na_2XO_4	24
3.2.2.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	24
3.2.2.2. Chemische Eigenschaften	25
3.2.2.3. Röntgenografische Untersuchungen	25

	Seite
3.2.3. Ternäre Oxide des Typs Na_4XO_5	29
3.2.3.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	29
3.2.3.2. Chemische Eigenschaften	30
3.2.3.3. Röntgenografische Untersuchungen	32
3.2.4. Ternäre Oxide des Typs Na_6XO_6	35
3.2.4.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	35
3.2.4.2. Chemische Eigenschaften	35
3.2.4.3. Röntgenografische Untersuchungen	37
3.3. Das System $\text{XO}_{2,5}-\text{Me}_2\text{O}$	39
3.3.1. Ternäre Oxide des Typs Me_3XO_4	39
3.3.1.1. Darstellungsbedingungen und Analysen	39
3.3.1.2. Chemische Eigenschaften	40
3.3.1.3. Röntgenografische Untersuchungen	40
3.3.2. Versuche bei einem Molverhältnis $\text{XO}_2:\text{Me}_2\text{O}=2:1$, 2:7	40
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	42
4.1. Vergleich der Kristallstrukturen	42
4.1.1. Typ $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$	42
4.1.2. Typ Me_2XO_4	43
4.1.3. Typ Me_4XO_5	45
4.1.4. Typ Me_6XO_6	48
4.1.5. Typ Me_3XO_4	49
4.2. Thermische Stabilität der ternären Oxide des Neptuniums und Plutoniums mit Lithium und Natrium	50
4.2.1. Das System $\text{PuO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{O}$	50
4.2.2. Das System $\text{PuO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{O}$	50
4.2.3. Das System $\text{NpO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{O}$	50
4.2.4. Das System $\text{NpO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{O}$	51

	Seite
4.3. Verhalten gegen Wasser	52
4.3.1. In Wasser unlösliche Verbindungen	52
4.3.2. In Wasser lösliche Verbindungen	52
4.4. Zusammenfassende Betrachtungen	53
5. ANALYTISCHER TEIL	57
5.1. Chemische Analysen	57
5.2. Röntgenografische Untersuchungen	59
6. APPARATUREN UND REAGENZIEN	64
7. ZUSAMMENFASSUNG	65
8. LITERATURVERZEICHNIS	67

1. EINLEITUNG

Wie bei den Lanthaniden erfolgt auch bei den Actiniden eine Auffüllung tiefer gelegener Elektronenschalen. Diese Tatsache führt bekanntlich zur Sonderstellung dieser Elementgruppen im Periodensystem der Elemente. Abgesehen davon, daß die Actiniden in allgemeiner Sicht Elemente mit den meisten Superlativen umfassen, sind diese Elemente für den Chemiker besonders deswegen interessant, weil sie im Gegensatz zu den Lanthaniden eine größere Vielfalt in ihren möglichen Oxydationsstufen zeigen.

Sämtliche Actiniden sind leider - vom Standpunkt des Chemikers aus betrachtet - radioaktiv, und nur ^{232}Th , ^{235}U und ^{238}U existieren noch auf der Erde seit der Entstehung unseres Planetensystems. Aus den Zerfallsprodukten des Urans lassen sich zwei weitere Actiniden isolieren: das Actinium und das Protactinium, deren längstlebige Isotope ^{227}Ac ($T = 22\text{a}$) und ^{231}Pa ($T = 3,25 \cdot 10^4 \text{a}$) zur Actiniumreihe mit ^{235}U als Muttersubstanz gehören. Die anderen Actinidenelemente, als Transurane bezeichnet, können in größeren Mengen nur unter künstlichen Bedingungen gewonnen werden. Die Ausgangssubstanz zur Synthese größerer Mengen dieser Elemente ist ^{238}U , das durch multiple Neutroneneinfangprozesse zu schweren Kernen aufgebaut wird, wobei durch konkurrierende β^- -Zerfallsprozesse sich die Ordnungszahl des Kerns erhöht.

Da die vorliegende Arbeit sich nur mit den Elementen Neptunium und Plutonium befaßt, wird auch nur auf diese beiden Elemente näher eingegangen.

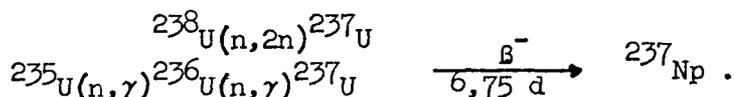
Neptunium und Plutonium wurden im Jahre 1940 entdeckt. Mc Millan und Abelson fanden, daß aus ^{239}U - welches nach $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$ gebildet wurde - durch β^- -Zerfall ^{239}Np entsteht. Seaborg, Wahl, Mc Millan und Kennedy erhielten ^{238}Pu durch folgenden Prozeß : $^{238}\text{U}(d,2n)^{238}\text{Np} \xrightarrow[2,1d]{\beta^-} ^{238}\text{Pu}$. Seit diesen Entdeckungen sind von beiden Elementen eine ganze Reihe von Isotopen dargestellt worden, von denen die für das präparative Arbeiten wichtigsten (unter Berücksichtigung der Energie der α -Partikel und der spezifischen Aktivität) in Tabelle 1.1 aufgeführt sind.

Tabelle 1.1

Langlebige Neptunium- und Plutoniumisotope

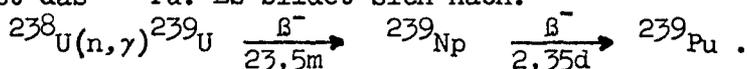
Isotop	E_{α} (MeV)	T (a)	spezif. Aktivit. ($\frac{\mu\text{C}}{\text{mg}}$)
^{237}Np	4,70 - 4,86	$2,2 \cdot 10^6$	0,69
^{238}Pu	5,35 - 5,49	86,3	$17,4 \cdot 10^3$
^{239}Pu	5,10 - 5,15	$2,44 \cdot 10^4$	61,4
^{240}Pu	5,01 - 5,16	6600	226,0
^{242}Pu	4,86 - 4,89	$3,8 \cdot 10^5$	3,89
^{244}Pu	?	$7,6 \cdot 10^7$	0,019

Das ^{237}Np als längstlebendes Neptuniumisotop entsteht als Nebenprodukt in jedem mit Uran betriebenen Reaktor. Seine Bildung erfolgt auf folgenden zwei Wegen :



Welche der beiden Reaktionen die größere ^{237}Np - Ausbeute liefert, hängt von der Isotopenzusammensetzung des Urans und vom Neutronenspektrum im Reaktor ab.

Am leichtesten zugänglich von den langlebigen Plutoniumisotopen ist das ^{239}Pu . Es bildet sich nach:



Geeigneter für präparatives Arbeiten sind die schwereren Plutoniumisotope ^{242}Pu und ^{244}Pu , die durch "Brüten" von ^{239}Pu - jedoch nur in geringen Mengen - erhalten werden können. Diese Isotope - zum Teil auch das ^{239}Pu - enthalten immer ^{241}Pu , das mit einer Halbwertszeit von 13,2 a ^{241}Am nachbildet, welches durch seine höhere spezifische Aktivität das präparative Arbeiten erschwert. Die letztgenannte Tatsache macht eine Plutoniumbestimmung mittels α -Zählung ohne Diskriminierung der Energien unmöglich, da sich sowohl mit der Zeit als auch bei chemischen Umsetzungen der ^{241}Am -Gehalt ändert.

Vom Neptunium, besonders aber vom Plutonium sind seit ihrer Entdeckung eine große Anzahl von Verbindungen dargestellt worden.

Von den - im Zusammenhang mit dieser Arbeit - interessierenden Oxiden sind alle binären Oxide untersucht worden. Neptunium bildet NpO_2 und Np_3O_8 , während NpO_3 nicht existiert und das NpO nur als Oberflächenschicht auf Metallen beobachtet wurde.

Das Plutonium bildet α - und β - Pu_2O_3 und PuO_2 , für das PuO_3 und PuO gilt das gleiche wie für das NpO_3 und NpO Gesagte (12). Von den ternären Oxiden wurden in den letzten Jahren zahlreiche Verbindungen hergestellt, von denen nur die ternären Oxide mit Erdalkalien als dritter Komponente und mit sechswertigem Transuran als zweiter Komponente in Tabelle 1.2 erwähnt werden. Zum Vergleich sind die homologen Erdalkalioxouranate(VI) mit angeführt.

Tabelle 1.2 Erdalkalioxometallate(VI) des Urans, Neptuniums und Plutoniums

Uran- verbindg.	Literatur	Neptunium- verbindung	Literatur	Plutonium- verbindung	Literatur
BaU_2O_7	1,2,15	$\text{Ba}_2\text{Np}_2\text{O}_7$	19	neg.	20
BaUO_4	3,4,5	BaNpO_4	19	neg.	20
Ba_3UO_6	1,5-10	Ba_3NpO_6	19	Ba_3PuO_6	20
$\text{Sr}_2\text{U}_2\text{O}_7$	2	neg.	19	neg.	20
α - SrUO_4	1,6,10, 20,14	SrNpO_4	19	SrPuO_4	20
β - SrUO_4	1,6,10, 13,14,16	neg.	19	neg.	20
Sr_2UO_5	17	neg.	19	neg.	20
Sr_3UO_6	1,6,8,10,13	Sr_3NpO_6	19	Sr_3PuO_6	20
CaU_2O_7	1,2,18	neg.	19	neg.	20
CaUO_4	6,15,16,18	CaNpO_4	19	neg.	20
Ca_2UO_5	17,18			neg.	20
Ca_3UO_6	1,6,12,15,18	Ca_3NpO_6	19	Ca_3PuO_6	20

Aus Tabelle 1.2 kann man entnehmen, daß mit Anwachsen der Ordnungszahl von Uran nach Plutonium die niedrigsauerstoffkoordinierten, ternären Oxide nicht mehr existent sind. Über das hierzu homologe System mit Alkalien liegen noch keine Ergebnisse vor. Zwar ist die Darstellung des KPuO_3 versucht worden, jedoch lagen die Reaktionsbedingungen viel zu ungünstig (11).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der ternären Oxide von Neptunium und Plutonium mit den Alkalielementen Lithium und Natrium.

Vom Uran sind zahlreiche entsprechende Verbindungen bekannt geworden ; sie sind in Tabelle 1.3 aufgeführt. Außer dem Natriumdiuranat werden jedoch keine weiteren Polyuranate angeführt.

Tabelle 1.4

Alkalioxometallate(V) und (VI) des Urans

Verbindung	Kristallsymmetrie	Formeleinh. pro El.-zelle.	Dichte (g/cm^3) Prönt. Ppkn.	Gitterkonstanten (Å)			Farbe	Liter.
				a	b	c		
Li_2UO_4	rhombisch		6,61	5,11	6,04	10,52	hellorange	22,23
$\alpha-Li_2UO_4$	rhombisch, Fmmm	4	6,43	6,06	5,13	10,52		24
$\beta-Li_2UO_4$	hexagonal	3	4,84	3,904		16,49		25
Li_4UO_5	rhombisch	4	5,12	10,94	7,97	4,99		26
Li_4UO_5	tetragonal, I4/m	2		6,72		4,451	hellorange	27,28
Li_6UO_6								29
$LiU_2O_{5,5}$	kub., CaF_2 -Strukt.			10,70				30
$LiUO_3$	rhomboedr., Ilmenit		8,26	5,901	$\alpha = 54^\circ 36'$		dunkelviol.	30,23
Li_3UO_4							braunbeige	31
Li_7UO_6							hellgrün	31
$Na_2U_2O_7$	rhomboedr., $R\bar{3}m$	1/2	6,17	3,93	17,76		hellorange	24
Na_2UO_4			5,06				hellorange	22,23
$\alpha-Na_2UO_4$	rhombisch, Cmmm	2	5,94	9,74	5,72	3,49		21,24
$\beta-Na_2UO_4$	rhombisch, Fmmm	4	5,73	5,97	5,795	11,68		24
Na_4UO_5	rhombisch		5,07	4,71	5,71	5,02		26
Na_4UO_5	tetragonal, I4/m	2		7,521	4,621		rot	27
Na_4UO_5								32
$NaUO_3$	rhombisch, $GdFeO_3$		7,33	5,775	5,905	8,25	braunviol.	23,30
$NaUO_3$	rhomboedr. isch		7,38	4,129	$\alpha = 88^\circ 36'$			24
Na_3UO_4	kubisch, NaCl			4,77			hellbraun	31

2. ARBEITSMETHODIK

2.1. Präparative Methoden

Die Darstellung der Oxometallate erfolgte nach bekannten Methoden (28). Insbesondere konnten anhand der Untersuchungen über Alkaliuranate (31) einige Darstellungswege direkt übertragen werden.

Im allgemeinen gelangten Plutonium und Neptunium als Dioxid zur Umsetzung. Dies wurde mit der berechneten Menge des Alkalioxides - gewöhnlich war letzteres mit ca. 5 % im Überschuß - im Achatmörser innig vermischt und im elektrischen Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen erfolgten entweder in gereinigter Sauerstoff- oder Argonatmosphäre, im Falle des Neptuniums aber auch im Hochvakuum. Nach der Hälfte der Reaktionszeit wurden die Substanzen pulverisiert. Die eingesetzten Mengen der Reaktionsmischungen lagen zwischen 5 und 50 mg. Sieht man davon ab, daß das Einwiegen der im Gegensatz zum Transurandioxid sehr leichten und hygroskopischen Alkalikomponenten in der erforderlichen geringen Menge Schwierigkeiten bereitet, so fallen infolge dieser geringen Substanzmengen Konkurrenzreaktionen mit dem Tiegelmateriale und Verflüchtigungen stark ins Gewicht. Um diese störenden Effekte möglichst gering zu halten, wurden die Mischungen in den Tiegeln auf kleinster Fläche aufgehäuft. Die Tiegel bestanden bei Umsetzungen mit Lithiumoxid aus Platin und bei Reaktionen mit Natriumoxid aus Gold oder bei höheren Temperaturen aus Thoriumdioxid.

Die Existenz einer neuen Verbindung wurde anhand der Untersuchung ihrer Eigenschaften bewiesen, von denen keine für sich allein genommen hinreichend ist. Das größte Gewicht wurde den röntgenografischen Untersuchungen beigemessen, die außerdem Auskunft über die Struktur der Substanz lieferten. Diese Untersuchungen werden im Abschnitt 5.2. gesondert abgehandelt. Daneben wurden chemische Analysen im Hinblick auf Gehalt und Wertigkeit des Transurans durchgeführt ; auch sie werden im einzelnen in Abschnitt 5.1. beschrieben. Als weitere Charakteristika dienten die Farbe des Reaktionsproduktes, das Verhalten gegen Wasser und die thermische Beständigkeit der Verbindungen. Diese

Untersuchungen sind an den entsprechenden Stellen im experimentellen Teil angeführt.

2.2. Arbeitstechnik beim Umgang mit radioaktiven Substanzen

Kann man beim natürlichen Uran und Thorium noch die in der Chemie gebräuchlichen Arbeitstechniken anwenden, so müssen für alle anderen Actinidenelemente besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Alle Arbeiten mit offenen Plutonium- und Neptuniumpräparaten wurden in Handschuh-Boxen durchgeführt.

Abbildung 2.1 zeigt zwei dieser Boxen, wie sie für Arbeiten mit Transuranen gebräuchlich sind.

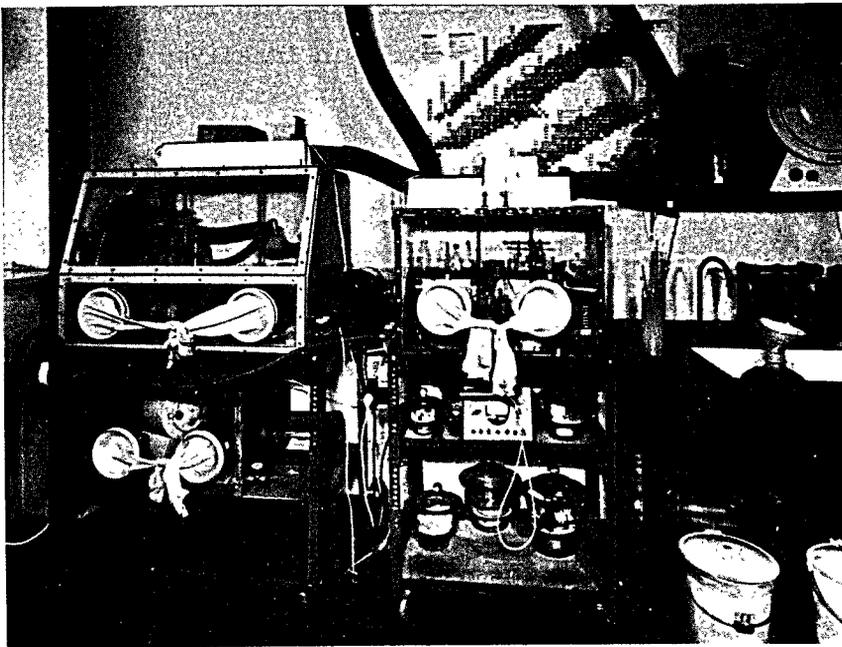


Abbildung 2.1

Handschuh-Boxen

Bei der Empfindlichkeit mancher Alkalioxometallate gegenüber der Laborluft mußten die Boxen von Kohlendioxid und Wasser gereinigt werden. Dies geschah durch vorübergehende Erniedrigung des Unterdruckes innerhalb der Boxen, Verdrängung der Falschluf durch Be-

lüftung mit getrocknetem Stickstoff und scharfes Trocknen mit Phosphorpentoxid und Natronasbest.

Für die beschriebenen Untersuchungen standen zwei Boxen zur Verfügung. In der ersten Box wurden die Reaktionspartner gemischt und zur thermischen Umsetzung gebracht, in der zweiten Box wurden die erhaltenen Produkte analysiert.

Eine Anzahl von Operationen mußte außerhalb der Handschuh - Boxen durchgeführt werden, so die Symproportionierungen in Quarz- oder Supremaxampullen, die Aufnahmen der Absorptionsspektren, die Wägungen sowie die Debey-Scherrer Aufnahmen. Da alle Gegenstände, die einmal in die Boxen eingebracht werden, unzulässig hoch kontaminiert werden, muß man diejenigen Gegenstände (Quarz- oder Glasampullen, Röntgenkapillaren, Glaskivetten), welche später außerhalb der Boxen benutzt werden, durch Mantelgefäße gegen Kontamination schützen. Andere Gegenstände, wie zum Beispiel Wägeschälchen, können außerhalb der Boxen in inaktiven Umhüllungen gehandhabt werden.

2.3. Strahlenschutzmaßnahmen

Der Umgang mit Plutonium - das gleiche gilt in etwas abgeschwächerem Maße für Neptunium - birgt für den lebenden Organismus zwei Gefahren in sich : die äußere und innere Strahlenbelastung. Erstere kann leicht durch Abstandwahren und Abschirmungen unter der zulässigen Wochendosis von 0,1 rem (33) gehalten werden. Dennoch sollte sie möglichst nicht erreicht werden, da die Bestrahlung in toxikologischer Sicht von summativer Wirkung ist. Die Schädigung durch inkorporiertes Plutonium oder Neptunium kann in ihren Ausmaßen noch nicht völlig abgeschätzt werden, da sie von mehreren Faktoren abhängt, wie Art der Verbindung, Art der Inkorporation und Zeitraum, innerhalb dessen die Aufnahme des Nuklides erfolgt (34, 35). Wie man aus Tierversuchen erkannte, sind bei löslichen Plutoniumverbindungen und Neptuniumverbindungen die Knochen und das Knochenmark und bei unlöslichen Substanzen die Lungen die kritischen Organe. Als Toleranzdosis für einen 70 kg schweren Menschen hat man 0,04 μC in Knochen und 0,02 μC in der Lunge festgesetzt (35). Daraus folgen die zulässigen Konzentrationen in der

Luft zu $6 \cdot 10^{-13} \mu\text{C}/\text{ccm}$ für ^{239}Pu und ^{240}Pu und $10^{-12} \mu\text{C}/\text{ccm}$ für ^{237}Np (36). Auf Gegenständen im "aktiven Bereich" ist eine Kontamination von $10^{-4} \mu\text{C}/\text{qcm}$ noch erlaubt (36).

Nach der gültigen Strahlenschutzregelung beträgt die Freigrenze für das Arbeiten mit diesen Nukliden $0,1 \mu\text{C}$ bei ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu und ^{237}Np (37).

Die Transuranlabors des Instituts für Radiochemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurden zum Kontrollbereich erklärt und werden laufend von der Strahlenschutzabteilung des Forschungszentrums überwacht. Es wurden jeweils einmal wöchentlich ca. 60 Wischteste, Messungen der Radioaktivität der Laborluft und eine Harnprobe durchgeführt. Eine größere Kontamination ist nie festgestellt worden.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Das System XO_3-Li_2O

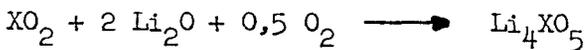
3.1.1. Die Reaktionen $XO_2:Li_2O = 2:1, 1:1$

Im Temperaturintervall 500° bis $1000^\circ C$ wurden Mischungen von Li_2O und XO_2 ($X = Np, Pu$) im Molverhältnis 1:2 und 1:1 zwischen 15 h und 50 h in getrockneter Sauerstoffatmosphäre erhitzt. Die Reaktionsprodukte waren hier teilweise in H_2O und HCl löslich und bestanden laut Ausweis der Röntgendiagramme aus nicht umgesetztem NpO_2 bzw. PuO_2 und höhersauerstoffkoordinierten Verbindungen vom Typ Li_4XO_5 . Im Falle des Plutoniums wurde oberhalb $900^\circ C$ neben PuO_2 die Verbindung Li_3PuO_4 gebildet.

3.1.2. Ternäre Oxide des Typs Li_4XO_5

3.1.2.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Li_4NpO_5 und Li_4PuO_5 erhält man gemäß



als hellbraun gefärbte Produkte, wenn man das Oxidgemisch im Falle des Neptuniums 2 x 24h und im Falle des Plutoniums 2 x 48h unter zwischenzeitlichem Pulverisieren bei $500^\circ C$ im gereinigten Sauerstoffstrom erhitzt.

Beide Verbindungen sind in der Kälte in $\frac{1}{10}$ HCl leicht löslich und zeigen das Absorptionsspektrum des NpO_2^{++} - bzw. PuO_2^{++} -Ions.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

Li_4NpO_5	ber. 82,67 % NpO_3 ,	$NpO_3:Li_2O = 1:2,00$
	gef. 83,1 % NpO_3 ,	$NpO_3:Li_2O = 1:1,95$
Li_4PuO_5	ber. 82,76 % PuO_3 ,	$PuO_3:Li_2O = 1:2,00$
	gef. 83,1 % PuO_3 ,	$PuO_3:Li_2O = 1:1,96$.

3.1.2.2. Chemische Eigenschaften

Das Li_4NpO_5 ist bis 1000°C in Sauerstoffatmosphäre stabil, in Argonatmosphäre hingegen tritt Abbau des Np(VI) zu Np(V) ein unter Bildung von Li_3NpO_4 . Oberhalb 1100°C setzt ein völliger Abbau zu NpO_2 ein.

Li_4PuO_5 ist stabil bis 900°C . Bei höheren Temperaturen wandelt es sich in das schwarz gefärbte Li_3PuO_4 um.

Bekanntlich hydrolisiert das homologe Li_4UO_5 in Wasser zu $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$, jedoch geht kein Uran in Lösung. Die Neptunium- und Plutoniumverbindungen zeigen ein völlig andersartiges Verhalten. Li_4NpO_5 löst sich mit tiefbraun-violetter Farbe in Wasser. Die Lösung besitzt eine breite Absorptionsbande bei $410\text{ m}\mu$ mit einer molaren Extinktion von ca. 10^3 (siehe dazu Abbildung 3.1), die, wie die folgenden Versuche zeigen, eine pH-Abhängigkeit besitzt.

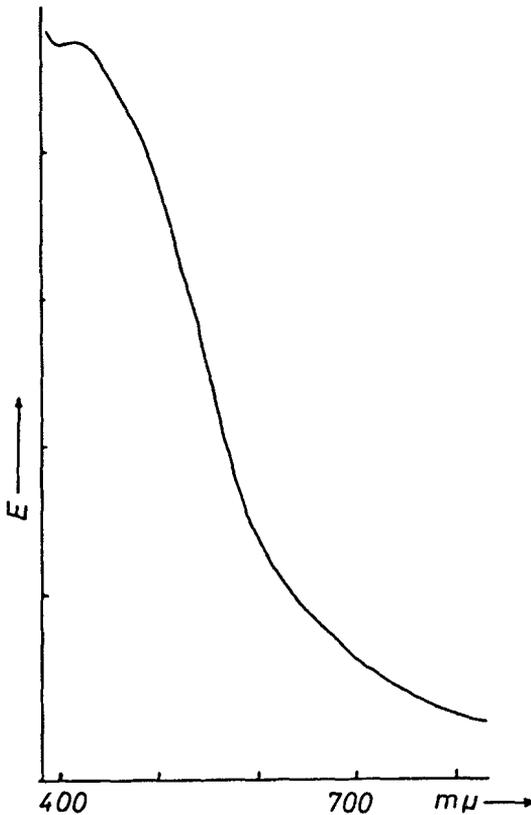


Abbildung 3.1

Absorptionsspektrum von Li_4NpO_5
in Wasser

Li_4NpO_5 löst sich ebenfalls leicht in 1 n LiOH. Die dabei erhaltene Lösung ist farblos und zeigt auch im nahen UR - Bereich keine Absorptionsbanden, wie Abbildung 3.2 zeigt.

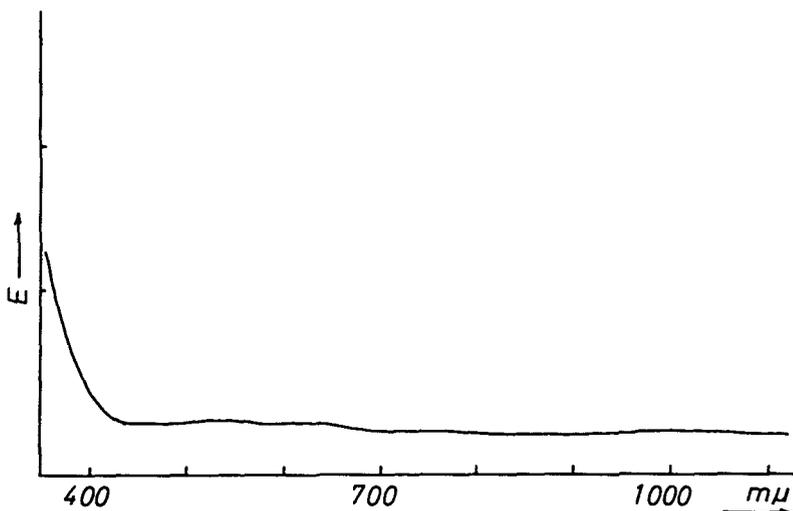


Abbildung 3.2

Absorptionsspektrum von Li_4NpO_5 in 1 n LiOH

Erniedrigt man die OH^- -Konzentration durch Zugabe von HCl, so wächst im schwach alkalischen Bereich wieder die oben beschriebene Absorptionsbande bei ca. 410 mμ an. Gleichzeitig verringert sich die Löslichkeit des Np^{6+} auf ca. 0,1 mg/ml, wobei ein flockiger, brauner Niederschlag entsteht, der röntgenamorph ist und nach Tempern bei 200°C die Reflexe des NpO_2 zeigt. Im sauren Bereich verschwindet diese Absorptionsbande wieder, desgleichen löst sich der Niederschlag, und die Lösung zeigt das bekannte Spektrum des NpO_2^{++} -Ions. Die beschriebenen Vorgänge sind reversibel.

Li_4PuO_5 löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigt eine Veränderung der Absorptionsbanden gegenüber einer salzsauren Lösung, indem einige Banden aufspalten, sich verbreitern, in ihrer Intensität geringer wer-

den und ihre Lagen zu größeren Wellenlängen verschieben, was durch Komplexbildung bedingt ist.

Die charakteristische Bande bei $833 \text{ m}\mu$ zum Beispiel (siehe dazu Abbildung 5.2) spaltet sich im schwach sauren Bereich bereits derart auf, daß bei ca. $840 \text{ m}\mu$ eine neue Bande entsteht. Letztere wächst zunächst mit steigender OH^- -Konzentration (stärkere Komplexbildung), während erstere abnimmt. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand beider Banden, die ihre Lage zu höheren Wellenlängen verschieben. In 1 n LiOH besitzen die verbleibenden Banden die in Abbildung 3.3 wiedergegebene Lage (Lösung von Li_4PuO_5 in 1 n LiOH).

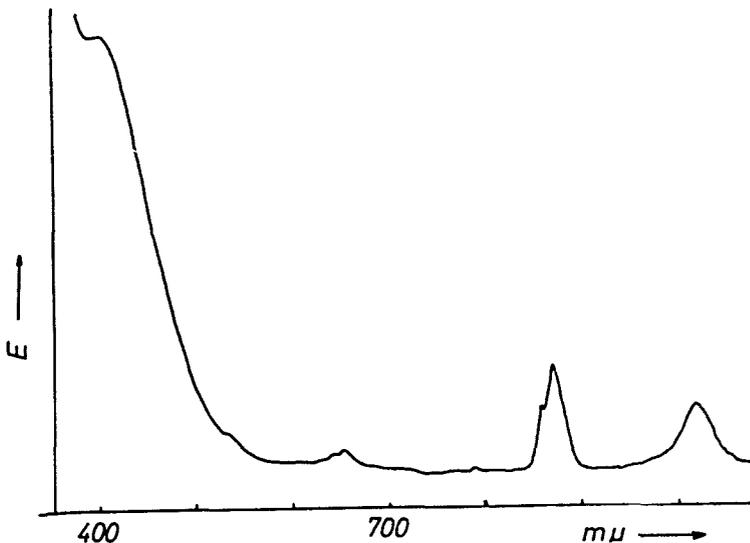


Abbildung 3.3

Absorptionsspektrum von Li_4PuO_5
in 1 n LiOH

3.1.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme von Li_4XO_5 ($\text{X}=\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) sind in Bezug auf Linienfolge und Intensität völlig identisch. Anhand der bekannten Indizierung von Li_4UO_5 (14) wurden die Röntgendiagramme ausgewertet. Die Auswertungen sind in Tab. 3.1 und 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.1

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices des Li_4NpO_5

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
4	0.0266	0.0265	110
5	.0438	.0436	101
3	.0531	.0530	200
5	.0969	.0966	211
2	.1094	.1060	220
2	.1212	.1212	002
5	.1330	.1325	310
4	.1480	.1477	112
4	.1495	.1496	301
2	.1743	.1742	202
4	.2026	.2026	321
1	.2123	.2120	400
2	.2275	.2272	222
1	.2390	.2385	330
3	.2536	.2537	312
4	.2552	.2556	411
2	.2652	.2650	420
2	.2856	.2860	103
1	.3321	.3332	402
2	.3387	.3390	213
1	.3443	.3445	510
1-	.3596	.3597	332
4	.3610	.3616	431
3	.3858	.3862	422
1	.3916	.3920	303
2	.4142	.4146	521
1-	.4248	.4240	440
2	.4442	.4450	323
1	.4497	.4505	530
3	.4651	.4657	512
1-	.4975	.4980	413
2	.5107	.5113	114
1	.5200	.5206	611
1	.5294	.5300	620
1	.5367	.5378	204
2	.5440	.5452	442
3	.5718	.5717	532
		.5736	541
1-	.5900	.5908	224
1-	.5981	.5982	602
3	.6031	.6040	433
3	.6163	.6173	314
2	.6262	.6266	631
2	.6506	.6512	622
2	.6567	.6570	523
2	.6624	.6630	710
1	.6800	.6796	701
1	.6887	.6895	640
1	.6962	.6968	404

Tabelle 3.2

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices des Li_4PuO_5

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
4	0.0269	0.0267	110
5	.0442	.0437	101
3-2	.0537	.0533	200
4	.0966	.0970	211
2	.1075	.1066	220
1-2	.1221	.1216	002
4	.1338	.1333	310
3	.1492	.1483	112
3	.1504	.1504	301
2-3	.1755	.1749	202
3-4	.2041	.2037	321
1	.2134	.2133	400
2	.2300	.2282	222
1	.2404	.2400	330
3	.2556	.2550	312
3	.2568	.2570	411
2	.2674	.2666	420
1-2	.2879	.2869	103
1	.3347	.3348	402
1-2	.3413	.3402	213
1	.3466	.3465	510
3-4	.3625	.3636	431
		.3615	332
3	.3882	.3882	422
1	.3940	.3936	303
2	.4188	.4169	521
2	.4680	.4681	512
2	.5020	.5002	413
1	.5139	.5130	114
1	.5328	.5332	620
1	.5409	.5397	204
1	.5479	.5480	442
1	.5749	.5748	532
		.5769	541
3	.6058	.6068	433
		.6014	602
		.5930	224

Anhand des Li_4PuO_5 soll die Nelson-Riley-Korrektur (42) näher beschrieben werden (vgl. dazu Abschnitt 5.2). In der Abbildung 3.4 ist die Gitterkonstante a bzw. c als Funktion von θ :

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)$$

aufgetragen. Diese empirisch gewonnene Beziehung (sie ist in (45)

tabelliert) berücksichtigt den Fehler durch die Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat.

Durch Extrapolation auf $\theta = 90^\circ$, d.h. $f(\theta) = 0$ erhält man die wahre Gitterkonstante. Um beispielsweise im hexagonalen System die Konstante a zu bestimmen, bedarf es einer Reihe von Reflexen der Indices $hk0$, was in vorliegendem Beispiel erfüllt ist. Will man gleichermaßen c bestimmen, so benötigt man Reflexe der Indices $00l$, von denen nur 002 auftritt. In diesem Falle ist das Verfahren nach Taylor-Floyd (41) zu benutzen.

Danach läßt sich die Korrekturgerade $f(\theta)$ für c aus dem berechneten Wert für c' bei $f(\theta)$, dem extrapolierten Wert a bei $f(\theta)=0$ und der Steigung x der Nelson-Riley Geraden für a bestimmen.

Es gilt die Beziehung $y = x \frac{c'}{a}$, mit deren Hilfe sich ein beliebiger Hilfspunkt berechnen läßt, wodurch die Konstruktion der Korrekturgeraden möglich ist.

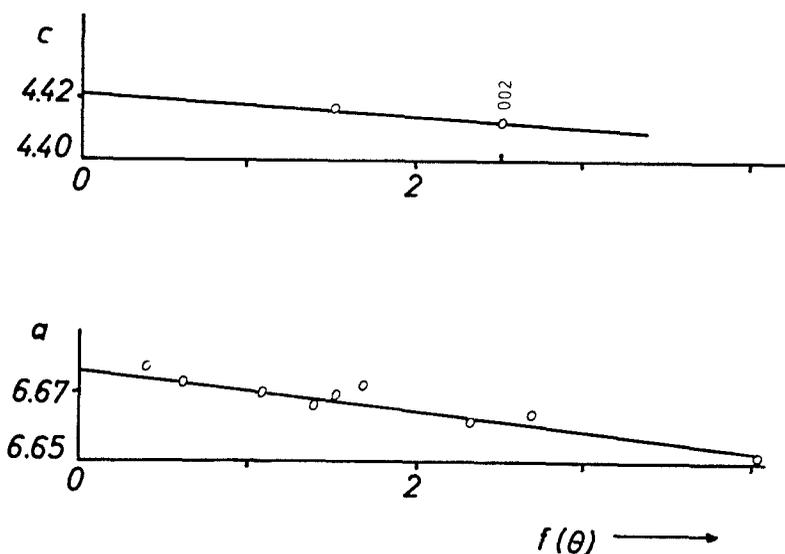


Abbildung 3.4

Korrektur von a nach Nelson-Riley und Korrektur von c nach Taylor-Floyd für Li_4PuO_5

Die auf diese Weise erhaltenen Gitterkonstanten betragen :

$$\begin{array}{lll}
 a = 6,698 \pm 0,002 \text{ \AA} , & c = 4,432 \pm 0,003 \text{ \AA} & \text{für } \text{Li}_4\text{NpO}_5 \text{ und} \\
 a = 6,677 \pm 0,002 \text{ \AA} , & c = 4,421 \pm 0,003 \text{ \AA} & \text{für } \text{Li}_4\text{PuO}_5 .
 \end{array}$$

3.1.3. Ternäre Oxide des Typs Li_6XO_6

3.1.3.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Die Verbindungen der Zusammensetzung Li_6XO_6 lassen sich aus dem entsprechenden Oxidgemisch bei 500°C und $2 \times 8\text{h}$ in Sauerstoffatmosphäre darstellen. Sowohl das Li_6NpO_6 als auch das Li_6PuO_6 sind schwarz gefärbt. Beide lösen sich sehr leicht in kalter $\frac{n}{10}$ HCl und zeigen die bekannten Spektren des sechswertigen Plutonium- bzw. Neptunium-Ions (vgl. Abbildungen 5.1 und 5.2).

Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse :

Li_6NpO_6	ber.:	76,07 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Li}_2\text{O} = 1:3,00$
	gef.:	76,4 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Li}_2\text{O} = 1:2,95$
Li_6PuO_6	ber.:	76,20 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Li}_2\text{O} = 1:3,00$
	gef.:	76,4 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Li}_2\text{O} = 1:2,97$.

3.1.3.2. Chemische Eigenschaften

Li_6NpO_6 geht beim Erhitzen zwischen 600° und 700°C in das hellbraun gefärbte Li_4NpO_5 über. Mit zunehmender Temperatur erfolgt die Umwandlung schneller. Li_6PuO_6 bildet oberhalb 800°C die entsprechende Plutonium-Verbindung.

War es schon überraschend, daß das Li_4NpO_5 gegenüber Wasser sich anders als die homologe Uranverbindung verhielt, so zeigt Li_6NpO_6 gegenüber Li_4NpO_5 ein noch seltsameres Verhalten. Eine wässrige Lösung des Li_6NpO_6 ist tiefgrün gefärbt. Bei längerem Stehen unter Luftausschluß färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun.

Die Abbildung 3.5 zeigt die zeitliche Veränderung des Spektrums an der Absorptionsbande bei $610 \text{ m}\mu$. Man erkennt daraus, daß die Absorptionsbande bei $610 \text{ m}\mu$ abnimmt und schließlich von einer anwachsenden Bande überdeckt wird.

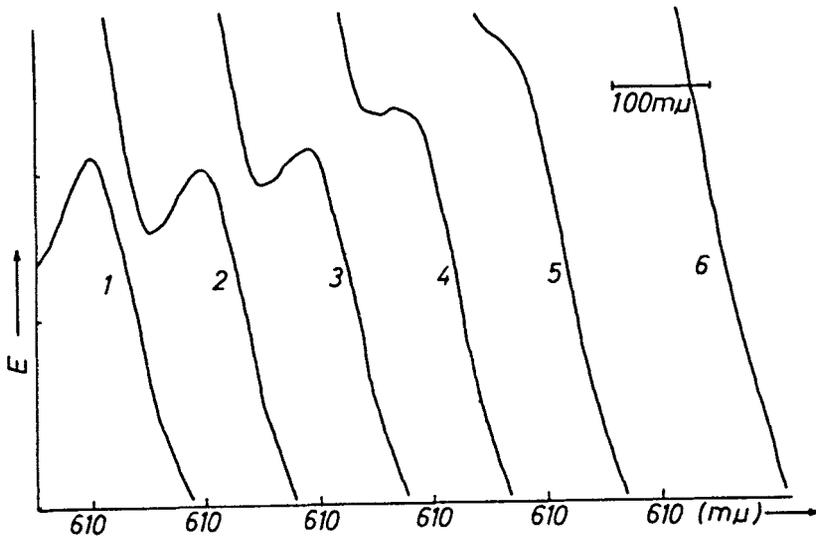


Abbildung 3.5

Zeitliche Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Li_6NpO_6 in H_2O . Der Zeitraum beträgt zwischen den Kurven 1/2 22 min, 2/3 10 min, 3/4 10 min, 4/5 10 min, 5/6 30 min.

Die anwachsende Absorptionsbande, deren Maximum bei ca. $410 \text{ m}\mu$ liegt, wurde in Abhängigkeit von der Zeit bei $410 \text{ m}\mu$ vermessen und ist in der Abbildung 3.7 Kurve 3 wiedergegeben.

Löst man Li_6NpO_6 in 1 n LiOH , so ist und bleibt die Lösung grün, jedoch verblasst die Farbe allmählich.

Die Abbildung 3.6 zeigt das Absorptionsspektrum. Wieder sind zwei Absorptionsbanden bei ca. $610 \text{ m}\mu$ und $410 \text{ m}\mu$ zu beobachten, die aber unter diesen Bedingungen beide mit der Zeit abnehmen, wie aus der Abbildung 3.7 Kurven 1 und 2 ersichtlich ist.

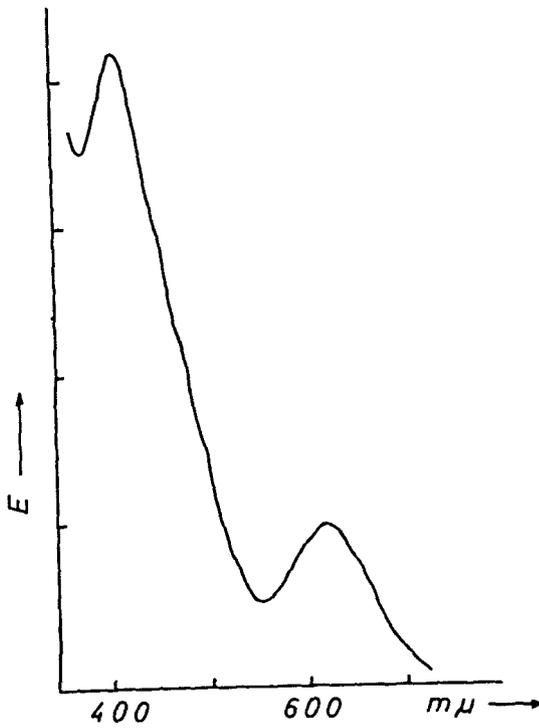


Abbildung 3.6

Absorptionsspektrum von Li_6NpO_6
in 1 n LiOH

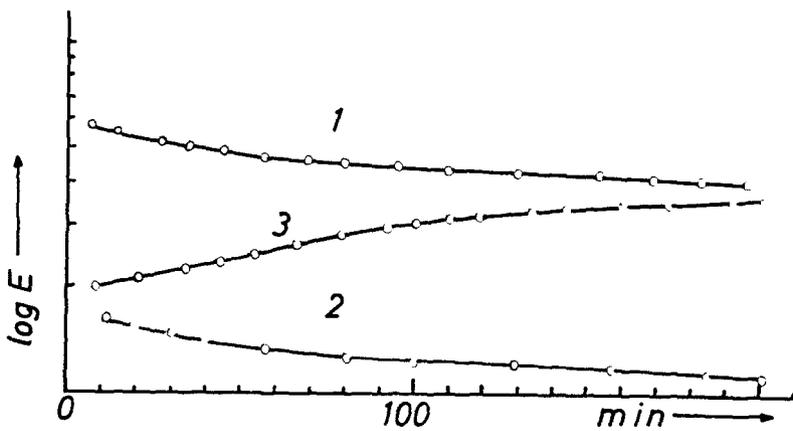


Abbildung 3.7

Zeitliche Abhängigkeit der Extinktion der
Banden bei $410\text{m}\mu$ (Kurve 1) und bei $610\text{m}\mu$
(Kurve 2) in 1 n LiOH sowie bei $410\text{m}\mu$ (Kurve 3)
in wässr. Lösg. (Lösg. von Li_6NpO_6 in 1 n LiOH
bzw. Wasser).

Erniedrigt man die OH^- -Konzentration der Lösung von Li_6NpO_6 in 1 n LiOH, so tritt erneut eine Braunfärbung auf, die im sauren Bereich verschwindet. Dieser beschriebene Vorgang ist nicht reversibel, sondern in $\frac{1}{10}$ n HCl gelöstes Li_6NpO_6 zeigt beim Versetzen mit 1 n LiOH das gleiche Verhalten wie Li_4NpO_5 , also keine Grünfärbung und keine Bildung einer Absorptionsbande bei 610 m μ .

Li_6PuO_6 zeigt ein dem Li_6NpO_6 ähnliches Verhalten. Es löst sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe, die jedoch sehr rasch nach gelb umschlägt.

Das Absorptionsspektrum dieser Lösung nach der Umwandlung entspricht dem des in H_2O gelösten Li_4PuO_5 , wobei infolge des größeren Alkaligehaltes die Banden zu größeren Wellenlängen verschoben und verbreitert sind. In 1 n LiOH besitzt das gelöste Li_6PuO_6 ebenfalls grüne Farbe; die Veränderung der Farbe geht unter diesen Umständen jedoch langsamer vor sich, so daß man anhand des Absorptionsspektrums das Anwachsen der dem Li_4PuO_5 zuzuschreibenden Banden beobachten kann.

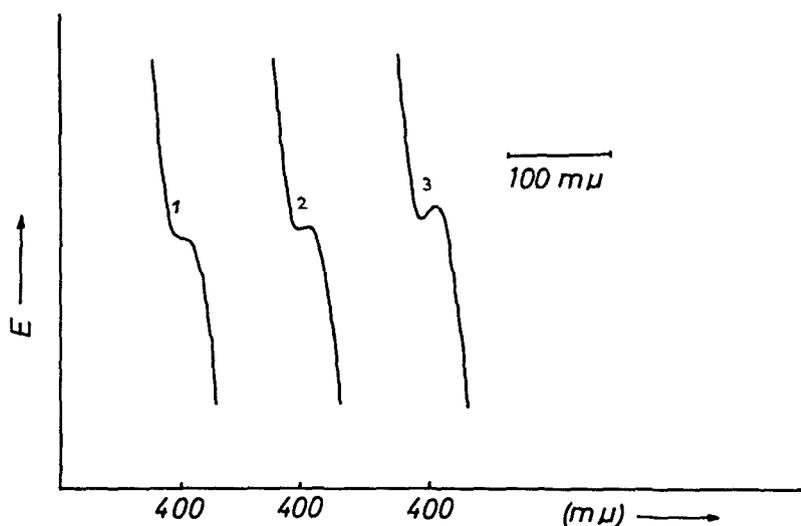


Abbildung 3.8

Zeitliche Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Li_6PuO_6 in 1 n LiOH. Der Zeitraum beträgt zwischen den Kurven 1/2 5 min und 2/3 30 min.

Abbildung 3.8 zeigt das Anwachsen der Banden bei ca. 410 m μ an. Für die Grünfärbung ist eine breite Bande bei ca. 630 m μ verantwortlich zu machen, deren Intensitätsabnahme man verfolgen kann (vgl. dazu Abbildung 3.16). Löst man Li₆PuO₆ zuerst in $\frac{n}{10}$ HCl und gibt danach ln LiOH hinzu, so ist - analog zum Li₆NpO₆ - keine Grünfärbung der Lösung mehr zu beobachten.

3.1.3.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme des Li₆NpO₆ und Li₆PuO₆ gleichen denen des Li₅ReO₆ und der Niedertemperaturmodifikation des Li₆ReO₆ (51). Für das Li₅ReO₆ ist eine hexagonale Indizierung aufgestellt worden (52), die auf die erhaltenen Verbindungen angewandt wurde. Wie dort, so ist auch hier jeweils eine Linie nicht indizierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 und in Tabelle 3.4 wiedergegeben.

Tabelle 3.3 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten u. Millersche Indices für Li₆NpO₆

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{per.}}$	hkl
3-4	0.0248	0.0248	003
3	.0290	.0291	010
5	.0317	.0319	011
5	.0401	.0401	012
3-4	.0538	.0538	013
3	.0727	.0731	014
		.0688	005
3-4	.0896	.0902	111
4	.0977	.0979	015
		.0984	112
1-2	.1167	.1165	020
1-2	.1187	.1192	021
2	.1274	.1275	022
5	.1316	.1281	016
		.1314	007
		.1347	114
1	.1408	.1413	023
1	.1558	.1561	115
1	.1599	.1605	024
1	.1648	.1639	017
1	.1848	.1864	116
		.1853	025
2-3	.2050	.2039	120
		.2067	121
2-3	.2144	.2149	122
		.2155	026
1	.2226	.2222	117
		.2227	009
1	.2270	.2286	123
1	.2470	.2479	124
1	.2517	.2513	207
		.2519	109
3	.2591		
3	.2621	.2622	030

Tabelle 3.4 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indizes für Li_6PuO_6

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3-4	0.0251	0.0252	003
3	.0294	.0295	010
5	.0322	.0323	011
5	.0403	.0407	012
4	.0547	.0547	013
3	.0742	.0783	014
		.0700	005
3-4	.0910	.0913	111
4	.0988	.0995	015
		.0997	112
2	.1180	.1180	020
2	.1191	.1208	021
2	.1288	.1292	022
5	.1323	.1303	016
		.1372	007
		.1378	114
1	.1422	.1432	023
1	.1590	.1585	115
1	.1662	.1667	017
		.1668	024
1	.1875	.1893	116
		.1880	025
3	.2064	.2065	120
3	.2097	.2093	121
3	.2164	.2177	122
		.2188	026
1	.2245	.2257	117
		.2268	009
1	.2292	.2317	124
1	.2527	.2552	207
		.2553	124
3	.2633		
3	.2656	.2655	030

Die nach dieser Indizierung berechneten Gitterkonstanten betragen für Li_6NpO_6

$$a = 5,217 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad , \quad c = 14,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

und für Li_6PuO_6

$$a = 5,184 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad , \quad c = 14,59 \pm 0,02 \text{ \AA} .$$

3.2. Das System XO_3-Na_2O

3.2.1. Ternäre Oxide des Typs $Na_2X_2O_7$

3.2.1.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Setzt man ein Oxidgemisch von NpO_2 und Na_2O_2 im Molverhältnis 2:1 um, so erhält man in Sauerstoffatmosphäre bei $600^\circ C$ und einer Reaktionszeit von $2 \times 12h$ $Na_2Np_2O_7$ als schwarzgefärbtes Produkt.

Die Analyse ergab :

$Na_2Np_2O_7$	ber.:	90,19 % NpO_3	$NpO_3:Na_2O = 1:0,50$
	gef.:	91,0 % NpO_3	$NpO_3:Na_2O = 1:0,45$.

Die gleiche Substanz ist ebenfalls als Hydrolysenprodukt der höher-sauerstoffkoordinierten Natriumneptunate(VI) erhältlich.

Eine Mischung von PuO_2 und Na_2O_2 im gleichen Molverhältnis und unter entsprechenden Bedingungen führt nicht zur Bildung des Diplutonats. Es entsteht die unten beschriebene Verbindung Na_4PuO_5 , die neben nicht umgesetztem PuO_2 vorliegt.

3.2.1.2. Chemische Eigenschaften

$Na_2Np_2O_7$ ist im Temperaturintervall $500-1000^\circ C$ stabil. Oberhalb dieser Temperaturen tritt eine Zersetzung zum NpO_2 ein. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz unter Bildung von NpO_2^{++} -Ionen leicht löslich, während in Wasser keine Löslichkeit festgestellt wurde.

3.2.1.3. Röntgenografische Untersuchungen

Das $Na_2Np_2O_7$ ist isostrukturell mit der in seiner Struktur aufgeklärten, homologen Uranverbindung (24). Die Diagramme gleichen denen des $CaUO_4$, anhand deren bekannter Indizierung (38) die Zuordnung der in Tabelle 3.5 angegebenen Reflexe erfolgte.

Tabelle 3.5 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices für $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3	0.0173	0.0171	003
4	.0540	.0536	101
5	.0594	.0593	012
2	.0689	.0684	006
3	.0826	.0821	104
2	.0994	.0992	015
2	.1452	.1448	107
4+	.1549	.1539	009
		.1551	210
5	.1730	.1722	113
		.1733	018
2+	.2089	.2092	021
2+	.2145	.2144	202
4	.2234	.2235	116
2	.2365	.2372	024
2	.2424	.2419	1010
1	.2547	.2543	205
1	.2739	.2736	0012
2	.2804	.2817	0111
2-	.2992	.2999	027
2	.3094	.3090	119
1	.3291	.3284	208
1	.3621	.3638	211
2	.3691	.3695	122

Die sich daraus ergebenden hexagonalen bzw. rhomboedrischen Gitterkonstanten betragen :

$$\begin{aligned}
 a_{\text{hex.}} &= 3,915 \pm 0,005 \text{ \AA} , & c &= 17,68 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 a_{\text{rhom.}} &= 6,312 \pm 0,008 \text{ \AA} , & \alpha &= 36^{\circ}8' \pm 0,1'
 \end{aligned}$$

3.2.2. Ternäre Oxide des Typs Na_2XO_4

Die entsprechende Uranverbindung existiert in zwei Modifikationen, die auch im Falle des Neptuniums dargestellt werden konnten. Beim Plutonium wurden diese Verbindungen nicht erhalten.

3.2.2.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Das entsprechende Oxidgemisch liefert bei 600°C (2 x12 h) in

Sauerstoffatmosphäre α - Na_2NpO_4 als schwarzgrün gefärbtes Produkt. Auch die Umsetzung des Neptuniumdioxids mit wasserfreier Soda bei 750°C führte zur Bildung der gleichen Verbindung.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

Na_2NpO_4	ber.	82,14 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,00$
	gef.	81,8 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,03$.

Oberhalb 800°C tritt die Umwandlung zur schwarz gefärbten β -Modifikation ein. Beide Substanzen sind in der Kälte leicht in $\frac{n}{10}\text{HCl}$ löslich und zeigen dabei das für das NpO_2^{++} -Ion charakteristische Absorptionsspektrum.

3.2.2.2. Chemische Eigenschaften

Schon bei 450°C tritt eine Reaktion zwischen Na_2O_2 und NpO_2 ein, die zur intermediären Bildung des Dineptunats führt, das, wie die Röntgendiagramme zeigten, neben bereits gebildetem α - Na_2NpO_4 vorliegt. Im Temperaturintervall 600 - 800°C liegt die reine α -Modifikation vor, die sich bei höherer Temperatur in die β -Modifikation umwandelt. Letztere ist bis 1000°C stabil, bei noch höheren Temperaturen tritt Abbau zu NpO_2 ein.

Das α - sowie das β - Na_2NpO_4 sind in Wasser unlöslich.

3.2.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Strukturen von α - und β - Na_2UO_4 sind bekannt (24, 21), jedoch nur für die α -Modifikation ist eine Indizierung veröffentlicht worden (21). Anhand dieser Indizierung, die ergänzt wurde, sind in Tabelle 3.6 die beobachteten und berechneten $\sin^2\theta$ - Werte angeführt.

Für die β -Modifikation wurde mit Hilfe der bekannten Gitterkonstanten und der Raumgruppe eine Indizierung durchgeführt. Außerdem, um die Richtigkeit der Ergebnisse zu kontrollieren, wurden die relativen Intensitäten berechnet.

Im folgenden wird dieses Verfahren, soweit es nicht im Abschnitt 5.2. beschrieben ist, näher erläutert, da es später für das β - Na_4XO_5 nochmals verwandt wird.

Tabelle 3.6 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices für α - Na_2NpO_4 (D = diffus verbreiterte Linie)

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
5	0.0246	0.0245	110
2	.0255	.0253	200
2	.0500	.0497	001
1(D)	.0735	.0730	020
		.0742	111
5	.0752	.0752	310
		.0750	201
2+	.0981	.0983	220
2	.1015	.1014	400
2-3	.1229	.1228	021
3-	.1252	.1249	311
4	.1480	.1480	221
2	.1511	.1511	401
2-	.1704	.1706	130
2-	.1738	.1744	420
1	.1765	.1766	510
2	.1995	.1991	002
3	.2197	.2203	131
4(D)	.2240	.2213	303
		.2236	112
		.2241	421
		.2244	202
		.2263	511

Die Abhängigkeit der $\sin^2\theta$ -Werte im orthorhombischen System von den Gitterkonstanten a, b, c bei Variation der Millerschen Indices ist :

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

λ ist die Wellenlänge der $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Bei der Raumgruppe Fmmm gelten für hkl die folgenden, allgemeinen Bedingungen (44) $h+k, k+l = 2n$. Mit Hilfe dieser Angaben erfolgte die in Tabelle 3.7 angegebene Indizierung des β - Na_2NpO_4 .

Die Berechnung der relativen Intensitäten erfolgte nach dem im Abschnitt 5.2. angegebenen Verfahren. Die Flächenhäufigkeitsfaktoren H der vorliegenden Struktur sind :

$$H_{h00} = H_{0k0} = H_{00l} = 2 ; H_{0kl} = H_{h0l} = H_{hk0} = 4 ; H_{hkl} = 8 \quad (44).$$

Tabelle 3.8 zeigt das Rechenschema zur Bestimmung der relativen Intensität. In Spalte g sind die beob. Intensitäten mit angeführt.

Tabelle 3.7

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte
und Millersche Indices für $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$

$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
0.0178	0.0175	002
.0394	.0390	111
.0677	.0674	200
.0703	.0700	004
.0713	.0711	020
.0745	.0740	113
.0856	.0850	202
.0890	.0885	022
.1385	.1385	220
	.1375	204
.1416	.1416	024
.1447	.1440	115
.1564	.1560	222
.1579	.1576	006
.1743	.1739	311
.1814	.1811	131
.2090	.2085	224
	.2089	313
.2165	.2161	133
.2253	.2250	206
.2290	.2286	026
.2495	.2491	117
.2699	.2698	400
.2794	.2790	315
	.2801	008
.2862	.2861	135
	.2873	402
	.2842	040
.2957	.2960	226
.3016	.3016	042
.3157	.3160	331
.3403	.3398	404
	.3408	420
.3476	.3475	208
.3516	.3510	333
	.3516	240
	.3511	028
.3585	.3583	422
	.3542	044
.3697	.3691	242
.3838	.3839	317
.3889	.3890	119
.3911	.3911	137

Tabelle 3.8 Berechnung der relativen Intensitäten für $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$

a = Reflexionswinkel, b = $\sin \theta / \lambda$, c = Quadrat der Atomfaktoren für Np^{6+} , d = Produkt von Lorentz-, Polarisations- und Geometriefaktor, e = Produkt von Flächenhäufigkeitsfaktor und $(\cos 2\pi(hx+ky+lz))^2$, f = berechnete Intensitäten, g = gefundene Intensitäten, h = Miller'sche Indices.

a	b	c	d	e	f	g	h
	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$(f_{\text{Np}^{6+}})^2 \cdot 10^2$	LPG	$H(\cos 2\pi u)^2$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	hkl
7,68	0.087	72,2	108	32	249,5	3	002
11,45	.129	67,2	48	128	498,9	5	111
15,09	.168	63,1	26,2	32	52,9	1-2	200
15,38	.171	62,3	25,6	32	51,0	1-2	004
15,49	.173	61,8	25,2	32	49,2	1	020
15,84	.176	60,9	24,2	128	188,6	4	113
17,01	.189	59,2	20,7	64	78,4	1+	202
17,37	.193	58,5	19,6	64	73,4	1+	022
21,85	.240	53,2	11,9	64	67,8	2+	220
				64	67,8		204
22,11	.243	52,5	11,5	64	38,6	1	024
22,36	.246	51,9	11,2	128	74,2	2+	115
23,30	.256	50,3	11,2	128	72,7	3	222
23,42	.256	50,3	11,1	32	17,8	1-	006
24,68	.270	49,0	9,0	128	56,4	2+	311
25,21	.275	49,0	8,6	128	53,9	1-2	131
27,21	.296	47,0	7,2	128	43,3	3+	224
				128	43,3		313
27,73	.302	46,3	6,9	128	40,9	2-3	133
28,34	.306	44,9	6,6	64	18,9	1	206
28,59	.310	44,9	6,4	64	18,4	1	026
29,97	.323	43,6	5,8	128	32,4	1-2	117
31,30	.336	42,2	5,2	32	7,0	1-	400
31,91	.342	42,2	5,2	128	28,0	1-2	315
				32	7,0		008
32,34	.347	41,6	5,0	128	26,6	1-2	135
				64	13,3		402
				32	6,7		040
32,94	.349	40,9	4,7	128	24,6	1	226
33,31	.357	40,2	4,6	64	11,8	1-	042
34,18	.363	39,7	4,3	128	21,8	1+	331
35,68	.378	38,4	4,0	64	9,8	1	404
				64	9,8		420
36,13	.381	38,4	3,9	64	9,7	1-	208
36,33	.383	38,4	3,8	128	18,7	3	333
				64	9,3		240
				64	9,3		028
36,78	.387	37,2	3,7	128	17,6	1+	422
				64	8,8		044
37,45	.394	37,2	3,6	128	17,2	1	242
38,28	.401	36,6	3,5	128	16,4	1	317
38,58	.403	36,6	3,4	128	15,9	1	119
38,71	.405	36,0	3,4	128	15,7	1	137

Bei der Berechnung wurde nur der Einfluß der Neptuniumatome auf die Intensität der Reflexe berücksichtigt, dennoch läßt die Abbildung 3.9, in der die berechneten und beobachteten Intensitäten in der gebräuchlichen Form gegenüber gestellt sind, erkennen, daß der Intensitätswechsel in der Linienfolge wiedergegeben wird.

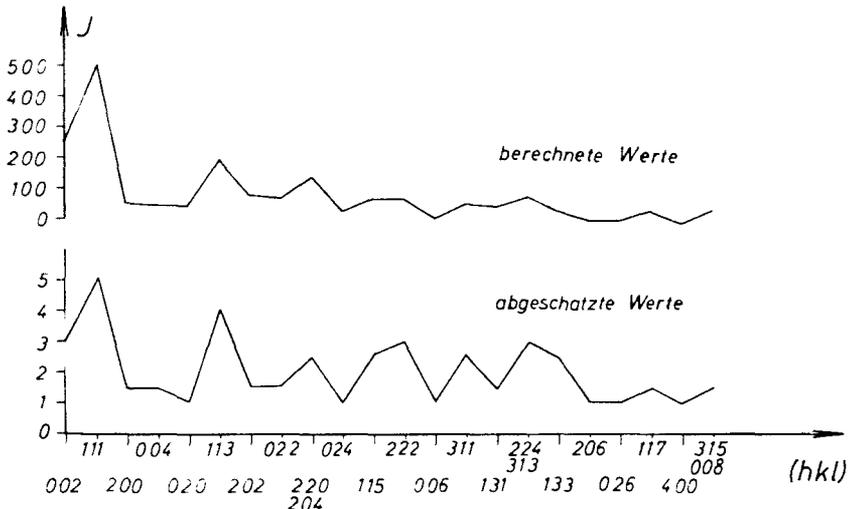


Abbildung 3.9

Berechnete, relative Intensitäten und beobachtete Intensitäten des $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$

Die sich aus den Indizierungen ergebenden Gitterkonstanten sind :

für $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ $a = 9,685 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 5,705 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 3,455 \pm 0,005 \text{ \AA}$

für $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ $a = 5,936 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 5,785 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 11,652 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

3.2.3. Ternäre Oxide des Typs Na_4XO_5

3.2.3.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Setzt man XO_2 und Na_2O_2 im Molverhältnis 1:2 in gereinigter Sauerstoffatmosphäre bei 400°C 2 x 8h um, so erhält man die

α -Modifikation von Na_4UO_5 , Na_4NpO_5 und Na_4PuO_5 . Bei der Darstellung ist darauf zu achten, daß die Reaktionspartner vor und nach der Umsetzung keine Feuchtigkeits- und CO_2 -Spuren aufnehmen.

Erfolgt die Umsetzung bei 600°C und 2 x 8h Erhitzen, so wird in allen drei Fällen die β -Modifikation erhalten, die beim Liegen an der Luft gegenüber Hydrolyse wesentlich stabiler ist.

Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse :

Na_4NpO_5	ber. 69,69 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:2,00$
	gef. 69,5 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:2,02$
Na_4PuO_5	ber. 69,84 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:2,00$
	gef. 70,5 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1,94$.

Die in $\frac{n}{10}$ HCl gelösten Präparate zeigen nur die Absorptionsspektren der positiv sechswertigen Transurane.

Bei 750°C wurde ebenfalls zwischen Na_2CO_3 und PuO_2 eine Reaktion zum β - Na_4PuO_5 beobachtet, die allerdings nur bei langen Reaktionszeiten vollständig ist.

3.2.3.2. Chemische Eigenschaften

α - Na_4UO_5 ist eine voluminöse, tiefrot gefärbte Substanz, die an der Luft augenblicklich zum Diuranat zerfällt, wobei die Farbe allmählich in orange überwechselt. Die Entstehung von Na_2UO_4 wurde nicht beobachtet. Oberhalb 400°C wandelt sich die α -Modifikation in die von mehreren Autoren beschriebene rosa gefärbte β -Modifikation um, die bis zu Temperaturen von mehr als 1000°C stabil ist.

Die entsprechende Neptunium-Verbindung, das α - Na_4NpO_5 , ist ebenfalls voluminös, jedoch von tiefgrüner Farbe. Es wandelt sich oberhalb 500°C in die hellbraun gefärbte β -Modifikation um, die oberhalb 800°C zu β - Na_2NpO_4 abbaut.

Auch das Plutonium bildet eine Verbindung vom Typ α - Na_4PuO_5 . Sie ist ebenfalls voluminös und besitzt eine violettschwarze

Farbe. Es wandelt sich bei 500°C in die hellbraun gefärbte β -Modifikation um, die bei 900°C in eine Verbindung des fünfwertigen Plutoniums übergeht, für die die Zusammensetzung Na_3PuO_4 nachgewiesen wurde.

Na_4UO_5 und Na_4NpO_5 sind in Wasser unlöslich. In beiden Fällen tritt eine Hydrolyse zum unlöslichen Diuranat bzw. Dineptunat ein. Das Na_4PuO_5 hingegen ist in Wasser löslich.

Abbildung 5.2 zeigt das Absorptionsspektrum des in $\ln \text{HCl}$ gelösten Na_4PuO_5 . Die Lösungen des Na_4PuO_5 in $\ln \text{NaOH}$ zeigen die gleichen Eigenschaften wie die des Li_4PuO_5 . Wieder tritt eine Gelbfärbung auf, und die Banden der Lösung in $\ln \text{HCl}$ spalten sich auf, verbreitern und verlagern sich zu größeren Wellenlängen.

Die Abbildung 3.10 zeigt das Absorptionsspektrum des Na_4PuO_5 in $\ln \text{NaOH}$.

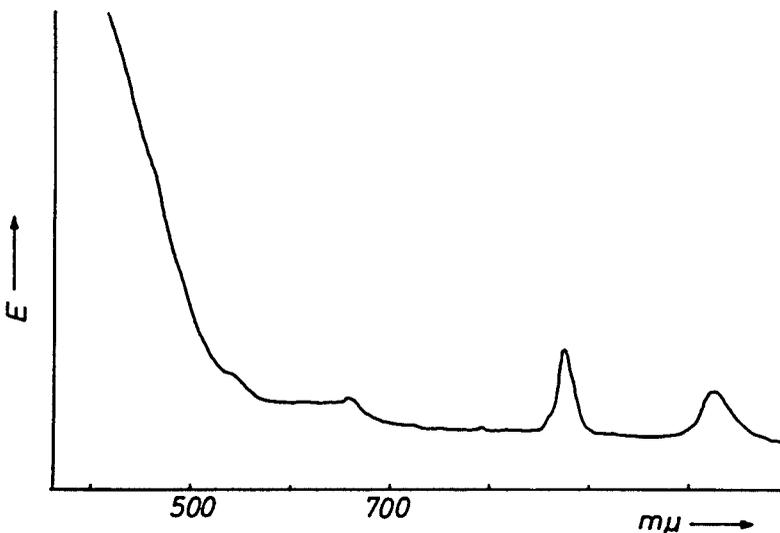


Abbildung 3.10

Absorptionsspektrum von Na_4PuO_5 in $\ln \text{NaOH}$

3.2.3.3. Röntgenografische Untersuchungen

Das $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ besitzt ein linienarmes Röntgendiagramm (vgl. Abschnitt 5.2). Die diffus verbreiterten Reflexe lassen sich, was Linienfolge und Intensität betreffen, der Struktur des Kochsalzes zuordnen. Frühere Untersuchungen (32) berichteten ebenfalls von einem roten Na_4UO_5 , jedoch wurden keine Strukturuntersuchungen angestellt.

Die Tabellen 3.9, 3.10 und 3.11 zeigen die ausgewerteten Diagramme der α -Modifikation.

Tabelle 3.9 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices für $\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3	0.0787	0.0785	111
5	.1048	.1046	002
3-4	.2095	.2093	022
2	.2879	.2878	113
1	.3141	.3139	222
1-	.4974	.4970	133
1	.5228	.5232	024

Tabelle 3.10 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices f. $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3	0.0791	0.0795	111
5	.1059	.1059	002
4	.2118	.2119	022
3	.2912	.2913	113
2	.3180	.3178	222
1	.4238	.4237	004
1	.5035	.5032	133
2	.5297	.5297	024

Tabelle 3.11 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten u. Millersche Indices f. $\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3	0.0800	0.0801	111
5	.1064	.1068	002
4	.2141	.2137	022
3	.2940	.2937	113
2	.3207	.3204	222

Die sich aus den Indizierungen ergebenden Gitterkonstanten sind :

für $\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$	$a = 4,766 \pm 0,004 \text{ \AA}$,
für $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$	$a = 4,739 \pm 0,004 \text{ \AA}$,
für $\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$	$a = 4,718 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

$\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$, dessen Röntgendiagramm dem Diagramm des $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ und $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ entspricht, besitzt die gleiche Struktur wie Li_4UO_5 (27). Eine Indizierung ist nicht veröffentlicht worden, auch kann wegen des anderen a/c Verhältnisses die des Li_4UO_5 nicht übernommen werden. Es wurde daher analog zu 3.2.2.3. eine Indizierung aufgestellt, der die Reflexe von $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ und $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ zugeordnet wurden (Tabelle 3.12 und Tabelle 3.13).

Für das $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ wurden ebenfalls die relativen Intensitäten berechnet und in Abbildung 3.11 - in der gebräuchlichen Art - zusammen mit den beobachteten Intensitäten aufgetragen.

Tabelle 3.12 Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete und berechnete relative Intensitäten (für Pu allein) und Millersche Indices für $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
5	102	0.0218	0.0214	110
5	104	.0393	.0389	101
3	46	.0432	.0428	200
5	82	.0824	.0817	211
1	19	.0859	.0856	220
4	29	.1075	.1070	310
2	7	.1134	.1128	002
2	23	.1249	.1245	301
3	20	.1349	.1342	112
2	17	.1562	.1556	202
3	30	.1676	.1673	321
1	7	.1715	.1712	400
1	11	.1990	.1984	222
			.1926	330
3	21	.2100	.2101	411
3-	10	.2143	.2140	420
4	19	.2204	.2198	312
1+	7.5	.2649	.2645	103
1-	6.6	.2784	.2782	510
1-	6.5	.2835	.2840	402
	12	.2958	.2957	431
	6		.2957	501
3- D	6	.3072	.3054	332
	12		.3073	213
3	10	.3268	.3268	422
1	10	.3385	.3385	521
1-	5	.3504	.3501	303

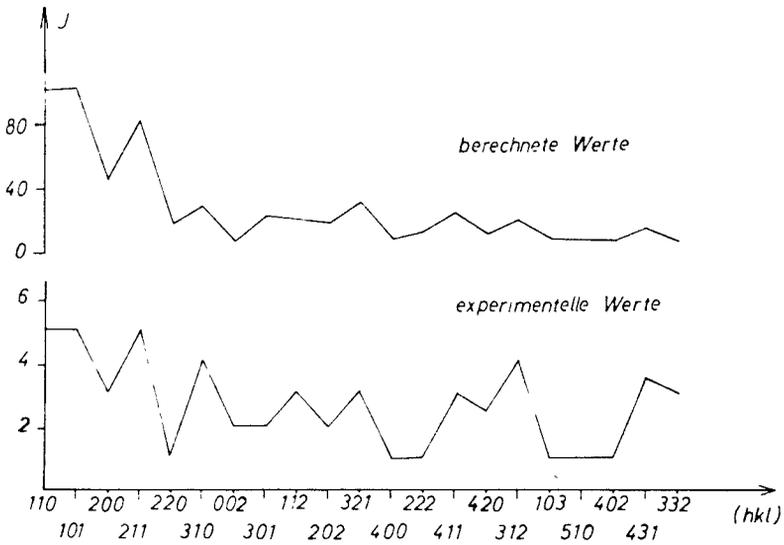


Abbildung 3.11

Berechnete relative Intensitäten und beobachtete Intensitäten für $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

Tabelle 3.13

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte, beobachtete Intensitäten und Millersche Indices für $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
4-5	0.0211	0.0210	110
5	.0390	.0386	101
2-3	.0423	.0421	200
5-	.0809	.0807	211
1	.0842	.0842	220
4	.1056	.1052	310
1	.1127	.1125	002
2	.1229	.1226	301
3	.1339	.1335	112
2	.1550	.1546	202
3	.1644	.1646	321
1	.1684	.1683	400
1	.1892	.1894	330
1	.1968	.1967	222
3	.2071	.2069	411
3	.2107	.2104	420
4	.2179	.2177	312

Die sich aus den Indizierungen ergebenden Gitterkonstanten betragen für

$$\begin{array}{ll} \beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5 & a = 7,515 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 4,597 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5 & a = 7,449 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 4,590 \pm 0,005 \text{ \AA} . \end{array}$$

3.2.4. Ternäre Oxide des Typs Na_6XO_6

3.2.4.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Die Verbindungen des Typs Na_6XO_6 erhält man durch thermische Reaktion des entsprechenden Oxidgemisches bei 550°C (2 x 8h) im Sauerstoffstrom. Beim Mischen der Oxide sowie beim Handhaben nach der Reaktion ist auf peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlendioxid zu achten. Die in ln HCl gelösten Substanzen zeigen das Absorptionsspektrum des PuO_2^{++} - bzw. NpO_2^{++} -Ions (vgl. Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2).

Die Analyse ergab die folgenden Werte :

Na_6NpO_6	ber.	60,52 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:3,00$
	gef.	60,8 % NpO_3 ,	$\text{NpO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:2,97$
Na_6PuO_6	ber.	60,68 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:3,00$
	gef.	60,3 % PuO_3 ,	$\text{PuO}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:3,04$.

3.2.4.2. Chemische Eigenschaften

Na_6NpO_6 ist im Temperaturintervall $500\text{--}650^\circ\text{C}$ beständig. Unterhalb 500°C bildet sich bei der Reaktion $\text{NpO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1:3$ $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$, während oberhalb 650°C die Umwandlung zum $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ eintritt. Na_6PuO_6 ist wie die entsprechende Neptuniumverbindung schwarz gefärbt. Sein Stabilitätsbereich liegt zwischen 500 und 750°C . Außerhalb dieses Temperaturintervalls bildet sich ebenfalls $\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ bzw. $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$. Während beim Na_4NpO_5 keine Löslichkeit des Neptuniums in Wasser beobachtet wurde, geht Na_6NpO_6 beim Schütteln mit Wasser in Lösung. Es löst sich hierbei sowohl in Wasser als auch in ln NaOH

völlig auf. Die Lösung ist tiefgrün gefärbt und besitzt die gleichen Absorptionsbanden wie das gelöste Li_6NpO_6 , was aus der Abbildung 3.12 hervorgeht.

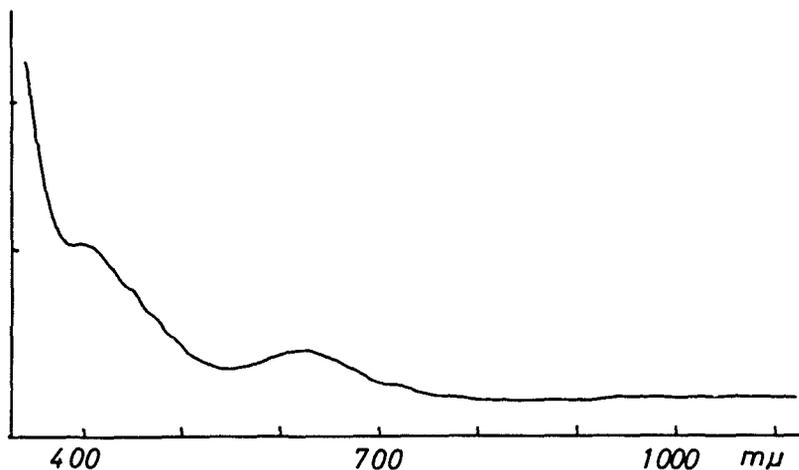


Abbildung 3.12

Absorptionsspektrum von Na_6NpO_6 in 1n NaOH

Auch hier läßt sich eine allmähliche Abnahme der Extinktion der einzelnen Absorptionsbanden beobachten, die in diesem Falle von der Bildung eines unlöslichen Niederschlages begleitet ist.

Nach dem Trocknen zeigte der Niederschlag die Reflexe des $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ im Röntgendiagramm. Die beschriebenen Vorgänge sind irreversibel.

Das Na_6PuO_6 löst sich ebenso wie das Na_4PuO_5 in Wasser und 1 n NaOH. Wie beim Li_6PuO_6 ist die Lösung ursprünglich tiefgrün gefärbt, wandelt sich aber in Wasser sofort in eine gelbe Lösung um. In 1 n NaOH geht diese Farbumwandlung langsamer vonstatten. Die Abbildung 3.13 zeigt die Abnahme einer Bande bei ca. 635 mμ. Löst man Na_6PuO_6 zuerst in $\frac{1}{10}$ HCl und versetzt diese Lösung mit überschüssiger 1 n NaOH, so tritt keine erneute Grünfärbung auf. Das Absorptionsspektrum gleicht dem des Na_4PuO_5 in 1 n NaOH bzw. dem des Na_6NpO_6 in 1 n NaOH nach stattgefundenem Farbwechsel.

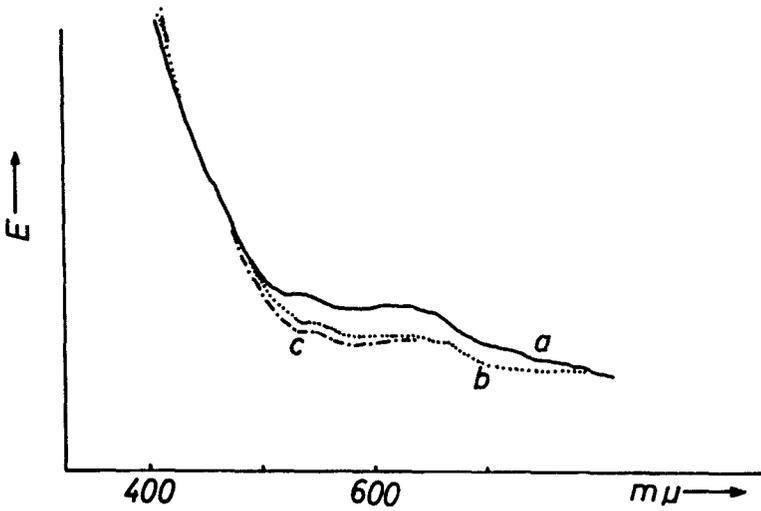


Abbildung 3.13

Zeitliche Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Na_6PuO_6 in $\ln \text{NaOH}$. Der Zeitraum zwischen den Kurven a/b beträgt 5min, zwischen den Kurven b/c 15min.

3.2.4.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme von Na_6NpO_6 und Na_6PuO_6 entsprechen - was Linienfolge und Intensität betreffen - denen der homologen Lithium-Verbindungen. Die Linien sind - entsprechend der zu erwartenden Vergrößerung der Elementarzelle - zu kleineren θ -Winkeln verschoben.

Die Tabellen 3.14 und 3.15 zeigen die ausgewerteten Röntgendiagramme bis $\sin^2 \theta = 0,22$, wobei die Indizierung des Li_6XO_6 zugrunde gelegt wurde.

Die nach diesen Indizierungen berechneten Gitterkonstanten betragen für

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_6\text{NpO}_6 & a = 5,78 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 16,0 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ \text{Na}_6\text{PuO}_6 & a = 5,76 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 15,9 \pm 0,1 \text{ \AA} . \end{array}$$

Tabelle 3.14

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ - Werte,
beobachtete Intensitäten und Millersche
Indices für Na_6NpO_6

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3	0.0204	0.0209	003
3	.0237	.0237	010
1	.0261	.0260	101
5	.0322	.0330	102
2	.0608	.0608	014
5	.0808	.0805	112
1	.0952	.0949	020
5	.1047	.1042	022
1	.1064	.1072	016
5	.1086	.1084	114
2	.1283	.1291	115
1	.1652	.1660	120
1-2	.1761	.1752	122
3	.2123	.2117	109
3	.2132	.2135	030

Tabelle 3.15

Beobachtete und berechnete $\sin^2\theta$ -Werte,
beobachtete Intensitäten und Millersche
Indices für Na_6PuO_6

$I_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
3-4	0.0207	0.0211	003
4	.0243	.0239	010
1	.0263	.0263	101
5	.0326	.0333	102
2	.0447	.0450	013
1	.0613	.0615	014
1	.0741	.0740	111
5	.0816	.0827	015
		.0811	112
1	.0956	.0956	020
5	.1061	.1050	022
5	.1095	.1094	114
		.1085	016
2	.1300	.1305	115
1	.1671	.1673	120
1	.1786	.1767	122
1	.1853	.1868	117
1	.2061	.2050	124
3	.2146	.2143	109
3	.2158	.2151	030

3.3. Das System $XO_{2,5}-Me_2O$

3.3.1. Ternäre Oxide des Typs Me_3XO_4

3.3.1.1. Darstellungsbedingungen und Analysen

Setzt man Li_6NpO_6 und NpO_2 im Molverhältnis 1:1 mit einem geringen Überschuß an Li_2O im Hochvakuum (ca. 10^{-4} Torr) bei $600^\circ C$ um, so erhält man - wie das Röntgendiagramm zeigt - die zu Li_3UO_4 isostrukturelle Verbindung Li_3NpO_4 . Die Umsetzung erfolgte in Sinterkorund-Tiegeln in abgeschmolzenen Supremax-Ampullen. Die Mengen der Reaktionsmischungen lagen zwischen 10 und 30 mg. Unter diesen Bedingungen ist eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial nicht auszuschließen, denn der strenge Ansatz von $Li_6NpO_6:NpO_2 = 1:1$ führt zur Bildung von Li_3NpO_4 und NpO_2 . Li_3NpO_4 läßt sich außerdem durch thermischen Abbau von Li_4NpO_5 bei $1000^\circ C$ im Argonstrom darstellen.

Li_3PuO_4 wurde durch Symproportionierung von Li_6PuO_6 und PuO_2 im Argonstrom bei $600^\circ C$ erhalten. Wesentlich einfacher läßt es sich durch die Umsetzung der äquimolaren Mengen von PuO_2 und Li_2O in Sauerstoffatmosphäre oberhalb $900^\circ C$ darstellen.

Auf dem gleichen Wege gelingt die Darstellung des Na_3PuO_4 . Die Darstellung des Na_3NpO_4 stößt auf Schwierigkeiten. Der thermische Abbau von Na_4NpO_5 - was der Darstellung des Na_3PuO_4 entspricht - führt zur Bildung des β - Na_2NpO_4 . Bei der Symproportionierung gemäß $Na_6NpO_6 + NpO_2$ und $Na_2NpO_4 + NpO_2 + 2Na_2O$ sind - laut Ausweis der Röntgendiagramme - immer noch geringe Mengen NpO_2 vorhanden. Selbst ein Überschuß an Na_2O führt nicht zum vollständigen Umsatz.

Die durchgeführten Analysen ergaben folgende Werte :

Li_3NpO_4	ber.	86,07 % $NpO_{2,5}$,	$NpO_{2,5}:Li_2O = 1:1,50$
	gef.	86,4 % $NpO_{2,5}$,	$NpO_{2,5}:Li_2O = 1:1,46$
Li_3PuO_4	ber.	86,15 % $PuO_{2,5}$,	$PuO_{2,5}:Li_2O = 1:1,50$
	gef.	86,2 % $PuO_{2,5}$,	$PuO_{2,5}:Li_2O = 1:1,50$
Na_3PuO_4	ber.	75,00 % $PuO_{2,5}$,	$PuO_{2,5}:Na_2O = 1:1,50$
	gef.	75,2 % $PuO_{2,5}$,	$PuO_{2,5}:Na_2O = 1:1,48$.

3.3.1.2. Chemische Eigenschaften

Die Verbindungen des Typs Me_3XO_4 sind in Wasser unlöslich. Li_3PuO_4 zeigte nach 10-tägigem Stehen in Wasser immer noch die gleichen Reflexe im Röntgendiagramm, d.h. es trat keine Hydrolyse ein. Beim Behandeln mit $\ln \text{HCl}$ gehen die ternären Oxide des Typs Me_3XO_4 schon in der Kälte sofort in Lösung, dabei zeigen Li_3NpO_4 und Na_3NpO_4 das Absorptionsspektrum des Np^{5+} , Li_3PuO_4 und Na_3PuO_4 das Spektrum des Pu^{5+} (vgl. Abbildung 5.1 und 5.3). Letzteres enthält wegen der Instabilität des PuO_2^+ -Kations neben den Banden des PuO_2^+ außerdem diejenigen der durch Disproportionierung gebildeten Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^{++} -Ionen.

Die thermische Stabilitätsgrenze des Li_3NpO_4 ist in Argonatmosphäre bei 1100°C erreicht. Im Hochvakuum tritt bereits bei 1000°C Zersetzung zu NpO_2 ein. Erhitzt man Li_3PuO_4 und Na_3PuO_4 auf 1100°C , so findet ebenfalls vollständiger Abbau zu PuO_2 statt.

3.3.1.3. Röntgenografische Untersuchungen

Die Struktur des Li_3UO_4 ist noch nicht aufgeklärt worden. Die Röntgendiagramme von Li_3UO_4 , Li_3NpO_4 und Li_3PuO_4 sind, was die Linienfolge und Intensität der entsprechenden Reflexe betreffen, völlig identisch. Sie sind alle drei im Abschnitt 5.2 abgebildet worden. Das gleiche Röntgendiagramm zeigt auch das Li_3AmO_4 (40).

Na_3UO_4 besitzt kubische Struktur vom Kochsalztyp (31). Die Röntgendiagramme des Na_3NpO_4 - nach Abzug der NpO_2 Reflexe - und von Na_3PuO_4 zeigen, wie aus den abgebildeten Diagrammen im Abschnitt 5.2. zu erkennen ist, mehr Reflexe als einer NaCl -Struktur entsprechen. Das Na_3PuO_4 ist zudem linienreicher als das Na_3NpO_4 , seine hochsymmetrische Indizierung ist aus den Pulverdiagrammen nicht möglich.

3.3.2. Versuche bei einem Molverhältnis $\text{XO}_2:\text{A}_2\text{O}$ von 2:1 und 2:7

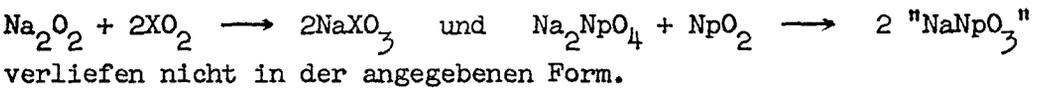
Vom Uran sind außer Me_3UO_4 ternäre Oxide der Typen LiUO_3 (23,30),

NaUO_3 (24) und Li_7UO_6 (31) bekannt. Die Darstellung des LiUO_3 erfolgte durch Symproportionierung von $\text{Li}_2\text{UO}_4 + \text{UO}_2$ im Vakuum.

Dieser Weg konnte zur Darstellung der homologen Neptunium- und Plutonium-Verbindung nicht besprochen werden, da das entsprechende Li_2NpO_4 bzw. Li_2PuO_4 nicht erhalten wurde. Auch der thermische Abbau des Li_3XO_4 und die Reduktion des Li_4XO_5 ergaben nicht die gewünschte Verbindung, sondern führten zu XO_2 .

Eine indirekte Darstellung wäre die Symproportionierung des $\text{Li}_4\text{XO}_5 + \text{XO}_2$, die zum $\text{Li}_3\text{XO}_4 + \text{LiXO}_3$ führen könnte. Versuche für $X = \text{Np}$ bei 600°C im Hochvakuum und für $X = \text{Pu}$ bei 500° in Argonatmosphäre führten nur zur Bildung des Li_3XO_4 , das neben den Ausgangsprodukten vorlag. Anzeichen für die Bildung von LiXO_3 wurden nicht beobachtet.

Die gleichen Wege wurden zur Darstellung des NaXO_3 ebenfalls erfolglos angewandt. Die hier zusätzlich möglichen Reaktionen



Die Darstellung des Li_7XO_6 ($X = \text{Np, Pu}$) durch Reaktionen gemäß $\text{Li}_6\text{XO}_6 + \text{XO}_2 + 4\text{Li}_2\text{O}$ und $\text{Li}_3\text{XO}_4 + 2\text{Li}_2\text{O}$ im Hochvakuum ($X = \text{Np}$) und in Argonatmosphäre ($X = \text{Pu}$) zwischen 500 und 1000°C gelang ebenfalls nicht. Es wurde - laut Ausweis der Röntgendiagramme - stets nur Li_3XO_4 gebildet.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Vergleich der Kristallstrukturen

4.1.1. Typ $Me_2X_2O_7$

Verbindungen dieser Zusammensetzung wurden nur in Form des $Na_2Np_2O_7$ erhalten. Dieses ist isostrukturell mit $Na_2U_2O_7$ und $CaUO_4$, die trigonale Symmetrie mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ besitzen (24, 38).

Die Atome besitzen die folgenden Punktlagen :

- 1 U in (a) (0 , 0 , 0),
- 1 Na in (b) (1/2,1/2,1/2),
- 2 O_I in (c) ± (x , x , x),
- 2 O_{II} in (d) ± (y , y , y).

Die Sauerstoffparameter $x = 0,108$ und $y = 0,357$ des $Na_2U_2O_7$ wurden ebenfalls für die Bestimmung der Bindungsabstände des $Na_2Np_2O_7$ benutzt. Damit lassen sich die in Tabelle 4.1 wiedergegebenen Strukturdaten berechnen.

Tabelle 4.1 Strukturdaten des $Na_2X_2O_7$

$Na_2X_2O_7$	Å			α	V	Å			ρ ($\frac{g}{cm^3}$)
	$a_{hex.}$	c	$a_{rhom.}$			X-X	X-O _I	X-O _{II}	
$Na_2U_2O_7$	3,93	17,76	6,34	$36^\circ 7'$	79,13	3,93	1,92	2,36	6,65
$Na_2Np_2O_7$	3,915	17,68	6,312	$36^\circ 8'$	78,22	3,915	1,91	2,35	6,70

Bei dieser Anordnung der Atome im Kristallgitter ist jedes X-Atom von 8 Sauerstoffatomen umgeben, von denen im Falle des $Na_2X_2O_7$ im Mittel jedoch nur 7 besitzt sind. Die 8 Sauerstoffatome bilden einen zum Rhomboeder verzerrten Kubus. Auf der großen Raumdiagonalen des Rhomboeders sitzen mit einem X-O Abstand von 1,92 Å die Sauerstoffatome der XO_2^{++} -Gruppe. Die übrigen Sauerstoffatome sind gleichmäßig auf die anderen 3 Raumdiagonalen verteilt. Diese Anordnung von Sauerstoffatomen entspricht hexagonalen $(XO_2)_2O_2^-$

Schichten, wie sie bei vielen Uran-Verbindungen beobachtet wurden (38). So ist - wie bereits erwähnt wurde - $\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_7$ isostrukturell mit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$. Demnach ist die exakte Schreibweise $\text{NaXO}_{3,5}$ bzw. $\text{Na}(\text{XO}_2)_{0,5}$, wodurch man gut die Bildung von Fehlstellen erkennen kann.

Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, daß $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$, falls es existieren sollte und die Struktur seiner Homologen besitzt, einen X-O_I Abstand von kleiner als $1,91 \text{ \AA}$ haben müßte.

4.1.2. Typ Me_2XO_4

Von den Verbindungen des Typs Me_2XO_4 wurden nur die zu den Uranhomologen isostrukturellen Verbindungen $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ und $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ erhalten. Die Struktur des $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ ist orthorhombisch mit der Raumgruppe Cmmm .

Die Atome des $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ besetzen die folgenden Punktlagen (21,24) :

2	U	in	(a)	(0 , 0 , 0)	etc.
4	Na	in	(f)	(1/4,1/4,1/2)	etc.
4	O_I	in	(i)	$\pm (x , 0 , 0)$	etc.
4	O_{II}	in	(h)	$\pm (0 , y , 1/2)$	etc.

Zwei Formeleinheiten sind in einer Elementarzelle enthalten. Die Sauerstoffparameter $x = 0,195$ und $y = 0,245$ des $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ wurden ebenso der Neptunium-Verbindung zugrunde gelegt. Es lassen sich danach die in Tabelle 4.2 angeführten Strukturdaten bestimmen.

Tabelle 4.2 Strukturdaten des $\alpha\text{-Na}_2\text{XO}_4$

$\alpha\text{-Na}_2\text{XO}_4$	\AA			\AA^3	\AA			Dicht. g/cm ³
	a	b	c	V	X-X	X-O _I	X-O _{II}	
$\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$	9,74	5,72	3,49	194,44	3,49	1,90	2,23	5,96
$\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$	9,685	5,705	3,455	190,90	3,46	1,89	2,22	6,04

Das X-Atom ist von einem Sauerstoff-Oktaeder umgeben, welcher in

Richtung der a-Achse zusammengedrückt ist. An den Enden der kurzen Raumdiagonalen sitzen die O_I -Atome der Uranyl- bzw. Neptunylgruppe. Die Verknüpfung der Oktaeder über die O_{II} -Atome erfolgt dergestalt, daß jeweils durch zwei gegenüber liegende Kanten die Oktaeder zu Bändern verknüpft sind, die parallel zur x,z-Ebene liegen.

Es sei an dieser Stelle - im Hinblick auf spätere Beobachtungen - hingewiesen, daß das " α - Na_2PuO_4 ", falls es existieren sollte, einen Pu- O_I Abstand von $1,89 \text{ \AA}$ besitzen müßte, und daß in den entsprechenden nicht erhaltenen Lithiumoxometallaten(VI) ein noch kleinerer X- O_I Abstand realisiert sein müßte.

Das β - Na_2UO_4 ist ebenfalls orthorhombisch, jedoch mit der Raumgruppe Fmmm. Die Uran- und Sauerstoffatome nehmen die folgenden Punktlagen ein (24) :

4 U in (a) (0 , 0 , 0 ; 0 , 1/2, 1/2 ; 1/2, 0 , 1/2 ; 1/2, 1/2, 0)
 8 Na in (g) \pm (x , 0 , 0 ; 1/2+x, 1/2, 0 ; 1/2+x, 0 , 1/2 ; x , 1/2, 1/2)
 8 O_I in (i) \pm (0 , 0 , z ; 0, 1/2, 1/2+z ; 1/2, 0, 1/2+z ; 1/2, 1/2, z)
 8 O_{II} in (e) (1/4, 1/4, 0 ; 3/4, 1/4, 0 ; 1/4, 3/4, 1/2 ; 3/4, 3/4, 1/2 ;
 3/4, 1/4, 1/2 ; 1/4, 1/4, 1/2 ; 3/4, 3/4, 0 ; 1/4, 3/4, 0)

4 Formeleinheiten gehören zu einer Elementarzelle. Auch hier wurden der x- (=0,38) und der z- (=0,165) Parameter beiden Verbindungen zugrunde gelegt. Die Strukturangaben sind in Tabelle 4.3 angeführt.

Tabelle 4.3 Strukturdaten des β - Na_2XO_4

β - Na_2XO_4	\AA			\AA^3	\AA			Prönt. g/cm ³
	a	b	c	V	X-X	X- O_I	X- O_{II}	
β - Na_2UO_4	5,97	5,795	11,68	404,08	4,16	1,927	2,08	5,72
β - Na_2NpO_4	5,936	5,785	11,652	400,12	4,144	1,923	2,072	5,76

Im β - Na_2XO_4 liegt ebenfalls eine oktaedrische Sauerstoffgruppierung um das X-Atom vor. In diesem Falle jedoch ist jedes Sauerstoff -

oktaeder über 4 Ecken (besetzt von O_{II} -Atomen) mit einem anderen Oktaeder derart verknüpft, daß Oktaederschichten in der x,y -Ebene entstehen.

Diese höhersymmetrische Anordnung bedingt eine Festigung der $X-O_{II}$ Bindung, d.h. der $X-O_{II}$ Abstand des β -Typs ist geringer als der des α -Typs, wobei eine Aufweitung der Bindungsabstände in der isolierten XO_2^{++} -Gruppe von 1,9 auf 1,93 Å auftritt.

Der Abstand der Sauerstoffatome O_I-O_{II} bleibt dabei in beiden Typen erhalten : $(1,9)^2 + (2,23)^2 \approx (1,93)^2 + (2,08)^2 \approx (2,8)^2$, was einer dichtesten Sauerstoffpackung bei einem Ionenradius von 1,4 Å entspricht.

Der Übergang von der α - zur β -Modifikation erfolgt beim Uran bei ca. 930°C, beim Neptunium bei ca. 800°C. Dieser Umstand kann sowohl durch eine stärkere Bindung der Uranylgruppe gegenüber der Neptunylgruppe als auch durch den kleineren Ionenradius des Np^{6+} erklärt werden. Für beide Fälle ist eine genügende Aufweitung des Gitters nötig, damit eine Umgruppierung der Atome erfolgen kann. Daraus erklärt sich auch, daß bei der α -Modifikation dem Sauerstoff ein Volumen von 24 \AA^3 pro Atom zur Verfügung steht, während der Wert für die β -Modifikation $\approx 27 \text{ \AA}^3$ beträgt.

4.1.3. Typ Me_4XO_5

Für die α -Modifikationen des Typs Na_4XO_5 wird eine kubische Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ vorgeschlagen. Danach müssen die Natrium- und Uran-Atome zwangsläufig eine statistische Verteilung besitzen. In der Elementarzelle sind 4 Formeleinheiten von $Na_{0,8}U_{0,2}O$ enthalten, wobei die Atome die folgenden Punktlagen besitzen :

Na, U in (a) $(0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2)$
 O in (b) $(1/2, 1/2, 1/2 ; 1, 1, 1/2 ; 1, 1/2, 1 ; 1/2, 1, 1)$.

Daraus ergeben sich die in Tabelle 4.4 angeführten Werte.

Tabelle 4.4

Strukturdaten des $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$

$\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$	a (Å)	v (Å) ³	$\overset{\text{Å}}{\text{X-X}} \quad \text{X-O}$		$\rho_{\text{rönt.}}$ (g/cm ³)
$\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$	4,766	108,3	3,370	2,383	5,03
$\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$	4,739	106,4	3,350	2,369	5,10
$\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$	4,718	105,0	3,336	2,359	5,20
$\alpha\text{-Na}_4\text{AmO}_5$	4,70	103,8	3,323	2,350	5,27 (40)

Bei dieser Anordnung im Kristall ist jedes X-Atom von einem regulären Sauerstoffoktaeder umgeben. Der X-O Abstand besitzt den bisher größten beobachteten Wert von 2,35-2,38 Å. Der kleinstmögliche X-X Abstand beträgt 3,32-3,37 Å.

Im Gegensatz zu den übrigen beschriebenen Strukturen, liegt in diesem Falle eine dichteste Packung gleich großer, regulärer Sauerstoffoktaeder vor, dabei steht dem Sauerstoffatom ein Volumen von 26-27 Å³ zur Verfügung.

Die Verbindungen des Typs $\beta\text{-Me}_4\text{XO}_5$ besitzen eine tetragonale Symmetrie mit der Raumgruppe I4/m. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten, dabei sitzen die einzelnen Atome auf den folgenden Gitterplätzen (27) :

- 2 U in 2(a) (0 , 0 , 0 ; 1/2,1/2,1/2)
 8 O_I in 2(b) (0 , 0 , 1/2 ; 1/2,1/2, 0)
 2 O_{II} in 8(h) \pm (x , y , 0 ; x , \bar{y} , 0 ; x+1/2,y+1/2,1/2 ; x+1/2,1/2-y,1/2)

Die Sauerstoffparameter für Li_4UO_5 mit x=0,1 und y=0,28 und für $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ mit x=0,105 und y=0,25 wurden auch den entsprechenden Verbindungen der Transurane zugrunde gelegt. Danach lassen sich die in Tabelle 4.5 angegebenen Strukturdaten berechnen.

Diese Struktur - wie erstmals am $\alpha\text{-UF}_5$ erkannt wurde (39) - ist eine tetragonal, verzerrte Überstruktur des Kochsalzgitters. Die X-Atome sind von verzerrten Sauerstoff-Oktaedern umgeben, die über zwei gestreckte Spitzen (von O_I-Atomen besetzt) parallel zur c-Achse miteinander zu Ketten verknüpft sind. Dadurch, daß

die parallelen Ketten jeweils um $1/2, 1/2, 1/2$ gegeneinander versetzt sind, bilden sich neue Sauerstoffoktaeder, in deren Mitten die Alkaliatome eingelagert sind. Der Einbau der Lithiumatome bringt keine wesentliche Aufweitung der Sauerstoffoktaeder mit sich, wie das Volumen für 1 Sauerstoffatom von ca. $19,8 \text{ \AA}^3$ zeigt. Die Natriumatome hingegen dehnen die Sauerstoffoktaeder derart, daß das Volumen für 1 Sauerstoffatom auf ca. 26 \AA^3 anwächst, und die röntgenografische Dichte sich gegenüber den Lithiumverbindungen um ca. 10 % verringert. Darauf ist auch das unterschiedliche c/a -Verhältnis von Li_4XO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ zurückzuführen, welches innerhalb einer homologen Verbindungsreihe mit $X = \text{U, Np, Pu, Am}$ konstant bleibt.

Aus dieser letzt genannten Tatsache muß man folgern, daß mit wachsender Ordnungszahl des Transurans eine gleichmäßige Kontraktion der Sauerstoffoktaeder erfolgt, wodurch die Annahme gleicher Sauerstoffparameter x und y gerechtfertigt ist.

Tabelle 4.5 Strukturdaten des $\beta\text{-Me}_4\text{XO}_5$

$\beta\text{-Me}_4\text{XO}_5$	\AA		a/c	$V(\text{\AA}^3)$	\AA		$\rho_{\text{rönt.}} (\text{g/cm}^3)$
	a	c			$X\text{-O}_{\text{II}}$	$X\text{-O}_{\text{I}}$	
Li_4UO_5	6,721	4,451	1,51	201,0	2,225	1,998	5,73
Li_4NpO_5	6,698	4,432	1,51	198,8	2,216	1,991	5,76
Li_4PuO_5	6,677	4,421	1,51	197,1	2,210	1,985	5,84
Li_4AmO_5	6,666	4,410	1,51	196,0	2,205	1,981	5,89
$\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$	7,536	4,630	1,63	262,9	2,315	2,111	5,18
$\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$	7,515	4,597	1,63	259,6	2,298	2,104	5,23
$\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$	7,449	4,590	1,63	254,7	2,295	2,086	5,36

$\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ unterscheiden sich durch eine ungeordnete bzw. geordnete Verteilung der Na- und X-Atome. Beiden liegt die Struktur des Kochsalzes zugrunde. Der Übergang von der ungeordneten Verteilung zur geordneten Verteilung bei höherer Temperatur erscheint zunächst widersinnig, bedenkt man jedoch, daß eine regelmäßige Anordnung der X-Atome zu einer Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder führt, so wird diese Strukturumwandlung dadurch

verständlich. Es muß nämlich der Energieaufwand zur Verzerrung der Sauerstoff-Oktaeder größer sein als der Energiebedarf beim Übergang von geordneter zu ungeordneter Verteilung der Metallatome.

Bei dieser Betrachtung drängt sich die Frage nach einem möglichen $\alpha\text{-Li}_4\text{XO}_5$ auf. Die Tatsache, daß es nicht beobachtet wurde, führt zwangsläufig zu dem Schluß, daß hier die Energieschwelle für geordnete-ungeordnete Verteilung bzw. regulärer-verzerrter Sauerstoffoktaeder zugunsten der letzteren niedriger ist. Betrachtet man dazu die X-O_I Abstände für die Lithium- und Natriumverbindungen der β -Modifikation, so sieht man, daß im Falle des Lithiums die stark energiebegünstigte XO_2^{++} -Gruppierung mit geringerem X-O Abstand gebildet wird, was eine bevorzugte Bildung von $\beta\text{-Li}_4\text{XO}_5$ erklärt.

4.1.4. Typ Me_6XO_6

Wie bereits erwähnt, sind die Verbindungen des Typs Me_6XO_6 isostrukturell mit Li_5ReO_6 bzw. der Niedertemperaturmodifikation des Li_6ReO_6 (51, 52). Die Indizierung ist nicht vollständig, ebenso läßt sich auch keine Raumgruppe eindeutig zuordnen.

Diese Verbindungen zeigen jedoch so interessante Eigenschaften, daß aufgrund der Systematik innerhalb der Alkalioxometallate eine Betrachtung nötig erscheint, die zweifellos einen vorläufigen Charakter besitzt. Einkristalle dieses Verbindungstyps genügender Größe konnten leider nicht erhalten werden. Bei den höhersauerstoffkoordinierten Alkalioxometallaten(VI) vom Typ $\alpha, \beta\text{-Me}_2\text{XO}_4$, $\alpha, \beta\text{-Me}_4\text{XO}_5$ wurde immer die Koordinationszahl 6 für das X-Atom beobachtet. Setzt man voraus, daß in den Verbindungen vom Typ Me_6XO_6 ebenfalls jedes X-Atom von 6 O-Atomen umgeben ist, so folgt daraus, daß keine X-O-X Bindungen auftreten können. Geht man in der Annahme noch einen Schritt weiter, indem man voraussetzt, daß die Bindungskräfte und somit auch die Bindungsabstände zwischen X und O gleich groß sind, so muß im Kristall eine inselartige, gleichmäßige Gruppierung von 6 Sauerstoffatomen um jedes X-Atom vorliegen. Dies kann durch mehrere Anordnungen realisiert werden.

Für die berechnete hexagonale Pseudozelle ergeben sich die in Tabelle 4.6 angegebenen Strukturdaten.

Tabelle 4.6 Strukturdaten des Me_6XO_6

Me_6XO_6	a (Å)	c (Å)	v (Å ³)	$\rho_{\text{Prönt.}}$ (g/cm ³)
Li_6NpO_6	5,217	14,70	346,48	5,40
Li_6PuO_6	5,184	14,59	339,55	5,53
Li_6AmO_6	5,174	14,59	338,24	5,58 (40)
Na_6NpO_6	5,78	16,0	462,91	5,07
Na_6PuO_6	5,76	15,9	456,84	5,16

In jeder hexagonalen Pseudozelle wären demnach 3 Formeleinheiten mit einem Sauerstoffvolumen von ca. 19,2 Å³ für die Lithiumverbindungen und ca. 25 Å³ für die Natriumverbindungen.

4.1.5. Typ Me_3XO_4

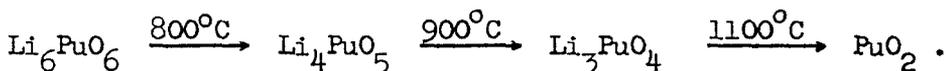
Die Struktur der Verbindungen des Typs Li_3XO_4 ist noch nicht aufgeklärt worden. Eigene Versuche, die Röntgendiagramme nach dem tetragonalen oder hexagonalen System zu indizieren, blieben erfolglos. Dieser Struktur muß eine besonders energetisch begünstigte Anordnung der Atome zugrunde liegen, da sie ohne weiteres in der Reihe Uran bis Americium erhältlich ist und eine große thermische Stabilität besitzt.

Das Na_3UO_4 kristallisiert nach (31) im Kochsalzgitter. Danach muß eine statistische Verteilung der Natrium- und Uranatome vorliegen. Die homologen Neptunium- und Plutoniumverbindungen - wobei das Na_3NpO_4 nicht rein erhalten wurde - zeigen ein linienreicheres Röntgendiagramm. Die Hauptreflexe lassen sich kubisch indizieren, die übrigen Reflexe gehören jedoch nicht zu einer kubischen Überstruktur, was vermuten läßt, daß Na_3NpO_4 und Na_3PuO_4 eine verzerrte Überstruktur des Kochsalztyps besitzen.

4.2. Thermische Stabilität

4.2.1. Das System $\text{PuO}_2\text{-Li}_2\text{O-O}$

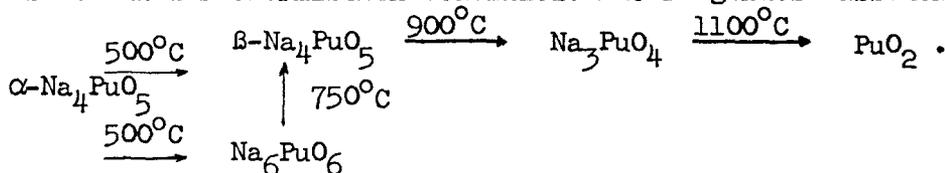
Versuche zur Darstellung von PuO_3 verliefen stets negativ. Erst die Gegenwart von Alkali- und Erdalkalioxiden stabilisiert das 6-wertige Plutonium in oxidischer Form, und zwar wächst allgemein die Stabilität höherer Oxydationsstufen mit steigendem Alkaligehalt (28). Diese empirische Regel erklärt die Tatsache, daß keine Plutoniumverbindungen des Typs Me_2XO_4 aufgefunden wurden. Andererseits kann man dadurch auch erklären, daß der thermische Abbau - der immer mit einem Verlust an Alkalioxid durch Sublimation verbunden ist - nicht zu den niedersauerstoffkoordinierten Verbindungen des Typs Me_2XO_4 , sondern intermediär zum Me_3PuO_4 führt bevor es zum PuO_2 völlig abgebaut wird. Li_6PuO_6 zersetzt sich dementsprechend über Li_4PuO_5 zu Li_3PuO_4 . Der Weg des thermischen Abbaus von Li_6PuO_6 und Li_4PuO_5 kann schematisch folgendermaßen wiedergegeben werden :



4.2.2. Das System $\text{PuO}_2\text{-Na}_2\text{O-O}$

Die gleichen Betrachtungen lassen sich ebenso auf das System $\text{PuO}_2\text{-Na}_2\text{O-O}$ übertragen. Der einzige Unterschied besteht im Auftreten des $\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$, das sich je nach vorhandenem Alkaligehalt und Temperatur in $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ bzw. Na_6PuO_6 umwandelt.

Das Schema der thermischen Stabilität hat folgendes Aussehen :

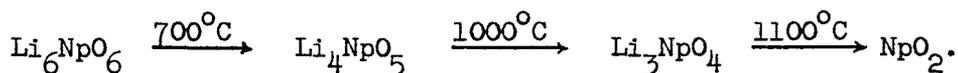


4.2.3. Das System $\text{Li}_2\text{O-NpO}_2\text{-O}$

Das Neptunium bildet im Gegensatz zum Plutonium das dem U_3O_8 entsprechende Np_3O_8 . Die daraus folgende größere Stabilität des

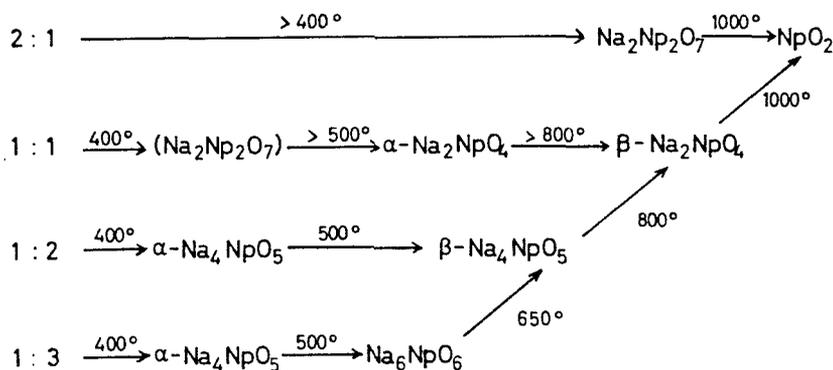
6-wertigen Neptuniums läßt sich im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}$ nur bedingt erkennen. Es werden wie beim Plutonium die gleichen ternären Oxide gebildet, jedoch ist die thermische Stabilität des Li_4NpO_5 wesentlich größer. Nur im Argonstrom bei 1000°C konnte Li_3NpO_4 durch Abbau von Li_4NpO_5 erhalten werden. Aus der Tatsache, daß Li_6NpO_6 sich schon bei tieferer Temperatur als die homologe Plutoniumverbindung in das Li_4NpO_5 umwandelt, kann man schließen, daß die Neptunylgruppe, deren Existenz im Me_6XO_6 auszuschließen ist, energiebegünstigter ist als die Plutonylgruppe. Beide Gruppen sind im Li_4XO_5 vorgebildet.

Das thermische Abbauschema hat folgendes Aussehen :



4.2.4. Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}$

Im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}$ kommt die größere thermische Stabilität des 6-wertigen Neptuniums gegenüber dem 6-wertigen Plutonium ungleich stärker zum Ausdruck. Hier durchläuft der thermische Abbau der höchstbasischen Verbindung Na_6NpO_6 konsequent alle möglichen Verbindungen : $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$, $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$. Die Bildung des $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ allerdings konnte nicht beobachtet werden. Das Schema der thermischen Stabilität gibt Abbildung 4.1 wieder.



Molverhältnis
 $\text{NpO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$

Abbildung 4.1

Thermische Stabilität der Verbindungen
 des Typs Na_nXO_m

Ebenso wie beim Plutonium bildet sich bei der Reaktion $\text{NpO}_2:\text{Na}_2\text{O}_2 = 1:\geq 2$ zuerst das $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$, bevor je nach den vorliegenden Bedingungen $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ oder Na_6NpO_6 entstehen. (betreffs der angeführten Zersetzungs- bzw. Umwandlungstemperaturen vgl. Kap. 3.2.1.2, 3.2.2.2, 3.2.3.2 u. 3.2.4.2)

4.3. Verhalten gegenüber Wasser

4.3.1. In Wasser unlösliche Verbindungen

Als in Wasser unlösliche Verbindungen sollen solche bezeichnet werden, bei denen beim Behandeln mit Wasser oder verdünnten Alkalien kein X (= U, Np, Pu) in Lösung geht.

Sämtliche Alkalioxometallate(VI) des Urans hydrolysierten zu unlöslichen Polyuranaten. Von den entsprechenden Verbindungen des Neptuniums und Plutoniums zeigen nur die Natriumoxometallate(VI) des Neptuniums ein ähnliches Verhalten. Hierin kann man wiederum einen Beweis für die Richtigkeit der Beobachtung sehen, daß von den Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$ nur das $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ erhalten wurde, denn in allen anderen Systemen trat infolge der nichtmöglichen Bildung von unlöslichem $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$ eine Lösung ein. Eine Sonderstellung nimmt das Na_6NpO_6 ein. Es ist sowohl in Wasser als auch in ln NaOH löslich.

Je nach der vorliegenden OH^- -Konzentration tritt eine mehr oder weniger schnelle Umwandlung der Ionenspecies in Lösung und damit Ausfällung von $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ ein. Diese Tatsache kann so verstanden werden, daß beim Lösen des Na_6NpO_6 die ursprüngliche Anordnung der Neptunium- und Sauerstoffatome im Kristall erhalten bleibt, die energetisch so begünstigt ist, daß nur eine allmähliche Umbildung zum $(\text{NpO}_2)^{++}$ -Kation und damit zum unlöslichen $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ eintritt.

Die Oxometallate(V) sind ebenfalls in Wasser unlöslich. Wegen mangelnder Strukturangaben muß eine ähnliche Betrachtung unterbleiben.

4.3.2. In Wasser lösliche Verbindungen

Es war ein überraschendes Ergebnis, daß die Alkalioxometallate(VI) des Plutoniums und zum Teil auch die des Neptuniums im Gegensatz zu den homologen Uranverbindungen in Lösung gingen. Wie bereits erwähnt,

ist zum Teil die Nichtexistenz der entsprechenden Diplutonate dafür verantwortlich zu machen.

Die Lösungen von Na_4PuO_5 , Li_4PuO_5 und Li_4NpO_5 zeigen ein pH-abhängiges Absorptionsspektrum. Zum Teil treten neue Absorptionsbanden auf, die sich nicht von den Banden der sauren Lösungen ableiten lassen, zum Teil - wie es beim Plutonium der Fall ist - werden die Banden des Spektrums in saurer Lösung verbreitert und zu höheren Wellenlängen verschoben. Dies und die Tatsache, daß eine Verringerung der Extinktion mit wachsender OH^- -Konzentration beobachtet wird, deutet auf eine zunehmende Hydroxylierung der XO_2^{++} -Gruppe. Die irreversiblen Lösungsvorgänge des Li_6NpO_6 , Li_6PuO_6 und Na_6PuO_6 sind genauso zu erklären wie die Beobachtungen anhand des Na_6NpO_6 . Auch hier liegt eine durch die Kristallstruktur bedingte Ionenart vor, die ursprünglich nicht die XO_2^{++} -Gruppe enthält, wie man aus dem Anwachsen der für die PuO_2^{++} -Gruppe verantwortlichen Bande bei ca. 840 m μ ersehen kann. Aus dem Anwachsen bzw. aus der Abnahme der Banden muß man folgern, daß die Umwandlung nicht von 1. Ordnung ist (vgl. Abbildung 3.7).

4.4. Zusammenfassende Betrachtungen

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ist eine Verwandtschaft zwischen chemischem Verhalten und der Kristallstruktur zu erkennen. Den Schlüssel zum Verständnis dieser Beziehungen liefert die XO_2^{++} -Gruppe.

Die Uranylgruppierung war bereits Gegenstand mehrerer Betrachtungen (49, 50). Man fand, daß der U-O Abstand zwischen 1,7 und 1,9 Å variierte. Der häufig beobachtete Wert von 1,9 Å schließt eine homöopolare Bindung aus, vielmehr diskutierte man eine polarisierte Bindung mit den mesomeren Grenzformen $\text{O} :: \text{X} : \text{O} \rightleftharpoons \text{O} : \text{X} :: \text{O}$ (50). Diese Eigenschaft des Urans, zwei Sauerstoffatome näher an sich zu binden als die übrigen, konkurriert bei den Alkalioxometallaten(VI) mit dem entgegengesetzten Bestreben der Alkaliatome, diese Bindungen aufzuweiten, wie die folgenden Betrachtungen zeigen.

In den Verbindungen Me_2UO_4 liegt eine isolierte UO_2^{++} -Gruppe vor, die Oktaeder sind über die verbleibenden 4 Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Bei den Verbindungen des Typs Me_4UO_5 kann wegen der Verdoppelung des Alkaligehaltes nur deswegen eine bevorzugte U-O Bindung auftreten, weil hier die Verknüpfung der Oktaeder gerade über diese Sauerstoffatome führt, also in Wirklichkeit keine isolierte UO_2^{++} -Gruppe, sondern eine O-U-O-U-O Kette mit dem etwas aufgeweiteten Abstand der Uranylgruppe vorliegt. In diesem Falle sind die übrigen 4 aufgeweiteten U-O Bindungen durch die 4 Alkaliatome isoliert. Nach diesen Überlegungen kann man auch das Vorliegen bevorzugter X-O Bindungen bei den Verbindungen des Typs Me_6XO_6 ausschließen.

Betrachtet man nun die gefundenen U-O_I Abstände in Abhängigkeit vom Verbindungstyp (Tabelle 4.7), so kann man anhand der Nichtexistenz der homologen Transuranverbindungen feststellen, daß Neptunium erst bei einem Np-O Abstand von ca. 1,9 Å und Plutonium erst bei einem Pu-O Abstand von ca. 2,0 Å XO_2^{++} -Gruppen ausbilden.

Tabelle 4.7 Auftreten der XO_2^{++} -Gruppen

Me_nUO_m	kürzester U-O Abstand (Å)	Np	Pu
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	1,92	+	-
$\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$	1,89	-	-
$\alpha, \beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$	1,90-1,93	+	-
Li_4UO_5	2,00	+	+
Na_4UO_5	2,11	+	+

Hierbei bedeuten :

- + = homologe Transuranverbindung existiert,
- = homologe Transuranverbindung existiert nicht.

Die Verminderung der Stabilität der XO_2^{++} -Gruppe von U über Np nach Pu erklärt nicht nur das Fehlen niedersauerstoffkoordinierter, homologer Verbindungen der Transurane, sondern macht auch die Tatsache verständlich, daß Na_6UO_6 nicht existiert, denn die

Stabilität der UO_2^{++} -Gruppe läßt 6 gleichwertige U-O Bindungen, wie sie im Na_6XO_6 vorliegen müßten, nicht zu. Andererseits erklärt die größere Stabilität der NpO_2^{++} -Gruppe die tiefere Umwandlungstemperatur von Me_6NpO_6 zu Me_4NpO_5 gegenüber den homologen Plutoniumverbindungen und die vorübergehende Existenz von Ionenarten in Lösung, herrührend von Verbindungen des Typs Me_6XO_6 ohne XO_2^{++} -Gruppen, wird ebenfalls verständlich.

Neben der eben beschriebenen $X-O_I$ Bindung, die zur Bildung der XO_2^{++} -Gruppe führt, vermag letztere noch 4 oder 6 gleichwertige $X-O_{II}$ Bindungen auszuüben. Nur beim $Na_2X_2O_7$ tritt die Koordinationszahl 8 auf, die - da es sich um eine Defektstruktur handelt - jedoch im Mittel nur $1\frac{1}{2}$ $X-O_{II}$ Bindungen umfaßt. Alle anderen Strukturen bilden nur 4 $X-O_{II}$ Bindungen aus, die - wie Tabelle 4.8 zeigt - keinen heteropolaren Charakter besitzen. Nimmt man nämlich für das U^{6+} den vorgeschlagenen Ionenradius von 0,80 Å (48) an, so zeigt der effektive Ionenradius des Sauerstoffs eine wechselnde Deformierung. Besonders beim β - Na_2UO_4 erreicht der Ionenradius einen sehr niedrigen Wert.

Tabelle 4.8

$X-O_{II}$ Abstände und Ionenradien

A_nXO_m	Å					
	U- O_{II}	$r_{O^{2-}}^{eff.}$	Np- O_{II}	Pu- O_{II}	$r_{Np^{6+}}$	$r_{Pu^{6+}}$
Na_2XO_7	2,36	1,56	2,35		0,79	
α - Na_2XO_4	2,23	1,43	2,22		0,79	
β - Na_2XO_4	2,08	1,28	2,07		0,79	
α - Na_4XO_5	2,38	1,58	2,37	2,36	0,79	0,78
β - Na_4XO_5	2,32	1,52	2,30	2,295	0,78	0,775
Li_4XO_5	2,22	1,42	2,216	2,21	0,794	0,79

Geht man von der Annahme aus, daß der Ersatz der Uranatome durch Plutonium bzw. Neptunium einen vernachlässigbaren Einfluß auf den effektiven Sauerstoffradius ausübt, so kann man dadurch den Ionenradius des Np^{6+} mit ca. 0,79 Å und den Radius des Pu^{6+} mit ca. 0,78 Å abschätzen. Selbst unter Vernachlässigung des Ein -

flusses der Kristallstruktur auf den Ionenradius, wobei besonders beim $\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_7$ die höhere Koordinationszahl in Erscheinung tritt, kann man generell mit steigender Ordnungszahl des Transurans eine Volumenkontraktion des X^{6+} -Ions feststellen.

5. ANALYTISCHER TEIL

5.1. Chemische Analysen

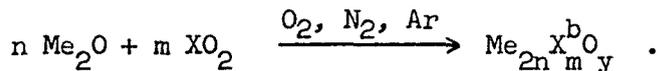
Die Bestimmung des Transurangehaltes erfolgte in den meisten Fällen gravimetrisch als XO_2 . Eine Bestimmung aufgrund der α -Aktivität ohne Diskriminierung nach Energien war wegen Verunreinigungen durch Spuren fremder α -Strahler mit hoher spezifischer Aktivität nicht möglich.

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung des Transurans auf spektrophotometrischem Wege durch Extraktion von $(n-C_3H_7)_4N^+ XO_2(NO_3)_3^-$ in Hexon nach (43). Abgesehen davon, daß diese Methode etwas umständlich ist, erfordert sie eine komplizierte Aufarbeitung des Transurans, die bei einer gravimetrischen Bestimmung entfällt.

Alle erhaltenen Alkalioxometallate waren sehr leicht in Säuren löslich. Sie wurden mit Hydrazin oder Kaliumjodid zur drei- oder vierwertigen Oxydationsstufe reduziert und mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Waschen des Niederschlags wurde zum XO_2 geglüht und ausgewogen.

Die Bestimmung des Oxydationswertes des Transurans in seiner Verbindung erfolgte anhand der bekannten (12) Absorptionsspektren in Säuren. Die Abbildungen 5.1 bis 5.3 zeigen die Spektren des PuO_2^{++} -, PuO_2^+ -, NpO_2^{++} - und NpO_2^+ -Ions in salzsaurer Lösung. In der Abbildung 5.3 sind wegen der Instabilität des PuO_2^+ in saurer Lösung die sich im Gleichgewicht befindlichen Banden des Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^{++} zu erkennen.

Mit diesen angeführten Methoden läßt sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes angeben. Man kann die untersuchten Reaktionen auf die folgende Form zurückführen :



Hierbei bedeuten $Me = Li, Na$ und $X = Np, Pu$. n/m ist dasjenige Mischungsverhältnis, das zum vollständigen Umsatz führt.

Die Wertigkeit b des Transurans wird - wie bereits beschrieben - aus dem Absorptionsspektrum ermittelt. Danach ergibt sich für den Index y des Sauerstoffes $y = n + 2m + \frac{b-4}{2}$.

Im experimentellen Teil wurden als Analysenergebnisse neben der Wertigkeit des Transurans der berechnete und der gefundene Gehalt an jeweiligem Transuran angegeben. Außerdem wurde, um die Analysenergebnisse in der gebräuchlichen Form wiederzugeben, das Verhältnis $XO_3:Me_2O$ bzw. $XO_{2,5}:Me_2O$ angegeben, wobei Me_2O als Differenz zu 100 % berechnet wurde.

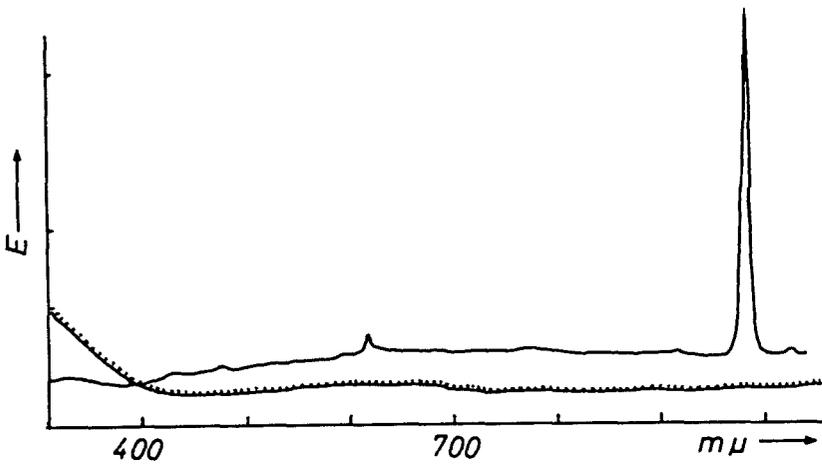


Abbildung 5.1

Absorptionsspektrum des NpO_2^{++} (gestrichelt) und NpO_2^+ -Ions (ausgezogen) in ln HCl

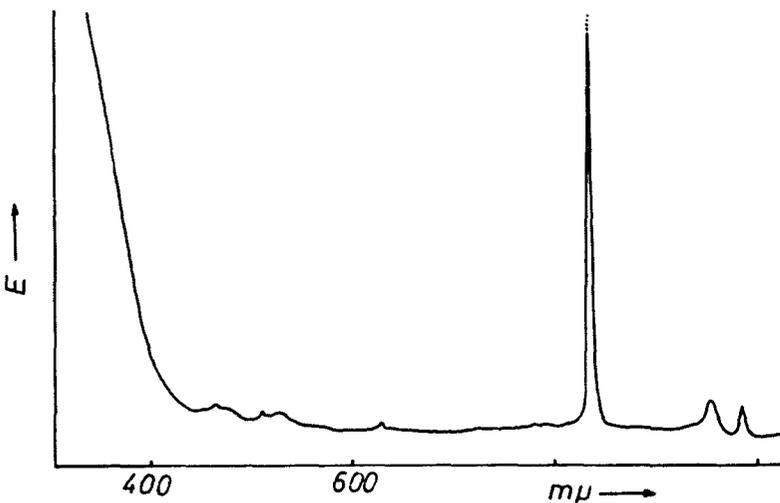


Abbildung 5.2

Absorptionsspektrum des PuO_2^{++} -Ions in ln HCl

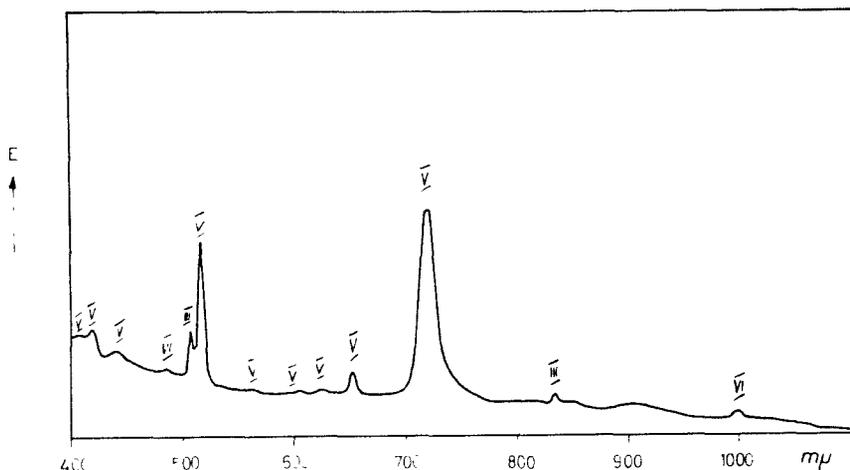


Abbildung 5.3

Absorptionsspektrum des Pu(V) in 1N HCl
mit Banden des Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI).

5.2. Röntgenografische Untersuchungen

Neben ihrer Bedeutung als analytische Methode geben die röntgenografischen Untersuchungen Auskunft über die Anordnung der Atome im Kristall. Die dazu verwandte Technik setzt einige Voraussetzungen an die Auswertung der Röntgendiagramme. Aus den Pulveraufnahmen muß die Verwandtschaft mit in ihrer Struktur aufgeklärten Substanzen erkennbar sein. Zwar ist prinzipiell eine Bestimmung der Struktur aus den Röntgendiagrammen möglich, jedoch führt sie nur bei hochsymmetrischen Kristallen eindeutig zum Erfolg, wie anhand der α -Modifikation des Na_4XO_5 gezeigt wurde.

Die Röntgenaufnahmen wurden nach der Methode von Debeye-Scherrer mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (Ni-Filter) in 114,6 mm Röntgenkammern durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen befanden sich hierbei in Glaskapillaren aus Lindemann-Glas mit 0,3 mm Durchmesser. Die Auswertung der erhaltenen Röntgendiagramme erfolgte nach

der asymmetrischen Methode von Straumanis (46). Die Intensitäten der Röntgenreflexe wurden visuell abgeschätzt, wobei der stärkste Reflex die Intensität 5 und der schwächste Reflex die Intensität 1 zugeordnet erhielt.

Konnte die Symmetrieklasse durch Vergleich mit bekannten Substanzen bestimmt werden, so wurden die Gitterkonstanten nach den bekannten Formeln (45) berechnet und nach den Methoden von Nelson-Riley (42) und Taylor-Floyd (41) korrigiert.

Die Röntgendiagramme einiger Substanzen waren völlig identisch in Bezug auf Linienfolge und Intensität mit den Diagrammen bekannter Verbindungen, von denen die Gitterkonstanten und Raumgruppen aber nicht die Indizierung der Reflexe veröffentlicht waren. Daher mußten die Millerschen Indices nach bekannten Formeln (45) berechnet werden. Um diese Ergebnisse sicherzustellen, wurden die relativen Intensitäten I nach folgender Formel bestimmt (45) :

$$I \sim P L G F^2 H$$

Es bedeuten : P = Polarisationsfaktor, L = Lorentzfaktor,
 G = Geometriefaktor, F = gesamter Strukturfaktor,
 H = Flächenhäufigkeitsfaktor.

Das Produkt aus PLG läßt sich für Pulveraufnahmen der beschriebenen Methode zu dem Ausdruck $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ zusammenfassen, der als f(θ) tabelliert ist (45).

Der Flächenhäufigkeitsfaktor H ist ebenfalls tabelliert (44), nur der Strukturfaktor F muß nach der folgenden Beziehung berechnet werden :

$$F_{(h,k,l)} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} .$$

x_i , y_i und z_i sind die Koordinaten eines Gitterplatzes, f_i ist der Strukturfaktor des auf diesem Platz sitzenden Atoms. Letzterer ist für Np^{6+} und Pu^{6+} unbekannt, er wurde auf zwei unabhängigen Wegen extrapoliert. Die Strukturfaktoren f_i als $f(\frac{\sin \theta}{\lambda})$ zeigen für alle Atomsorten ähnlichen Verlauf.

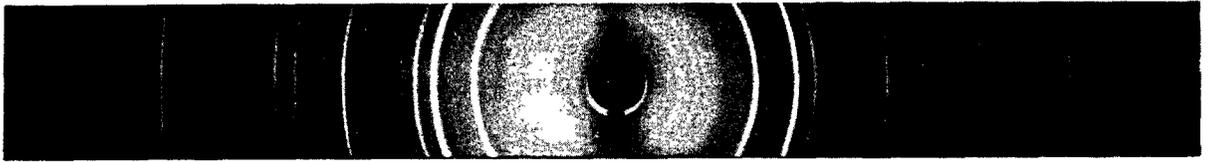
Nimmt man an, daß der Verlauf der Kurven f_U (45) und $f_{U^{6+}}$ (47) dem von f_{Np} (45) und $f_{Np^{6+}}$ bzw. f_{Pu} (45) und $f_{Pu^{6+}}$ entspricht,

so muß man auch durch eine zweite Extrapolation über $f_{Au^{4+}}$, $f_{Hg^{4+}}$ (45) und $f_{U^{6+}}$, $f_{Np^{6+}}$, $f_{Pu^{6+}}$ zu den gleichen Werten gelangen. Das auf diese Weise erhaltene Resultat zeigt Tabelle 5.1.

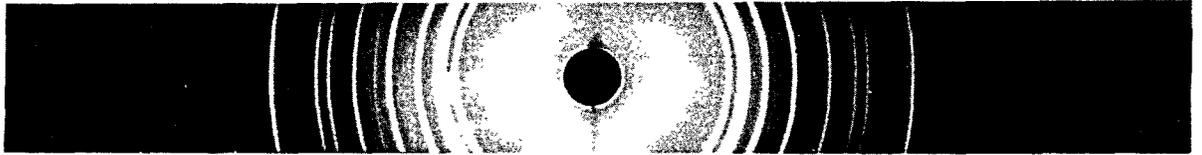
Tabelle 5.1 Struktur Faktoren $f_{Np^{6+}}$ und $f_{Pu^{6+}}$

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$f_{Np^{6+}}(\frac{\sin \theta}{\lambda})$	$f_{Pu^{6+}}(\frac{\sin \theta}{\lambda})$
0,00	87,0	88,0
0,05	86,4	87,3
0,10	83,8	86,8
0,15	80,2	81,2
0,20	76,2	77,0
0,25	72,0	73,0
0,30	68,0	68,4
0,35	64,4	64,8
0,40	60,8	61,2
0,50	55,0	55,4
0,60	49,8	50,3
0,70	45,2	45,4
0,80	41,3	41,4
0,90	37,7	38,0
1,00	35,0	35,2
1,10	31,9	32,4
1,20	29,6	30,0
1,30	27,5	28,0

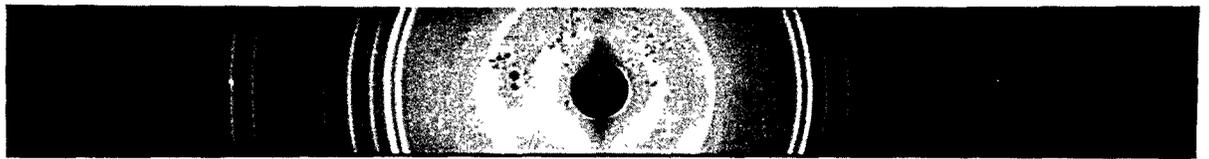
Auf den beiden folgenden Seiten sind von den aufgeklärten Strukturen der Typen Li_4XO_5 , Li_6XO_6 , $Na_2X_2O_7$, α - und β - Na_2XO_4 , α - und β - Na_4XO_5 , Na_6XO_6 , XO_2 und von den in ihrer Struktur noch unbestimmten Verbindung Li_3UO_4 , Li_3NpO_4 , Li_3PuO_4 , Na_3NpO_4 und Na_3PuO_4 Abbildungen der Röntgendiagramme im Originalmaßstab wiedergegeben. Für Li_3XO_4 wurden die Diagramme der einzelnen Verbindungen angegeben, um die Identität zu veranschaulichen. Das Diagramm des Na_3NpO_4 enthält - wie bereits mehrfach erwähnt - Reflexe des NpO_2 .



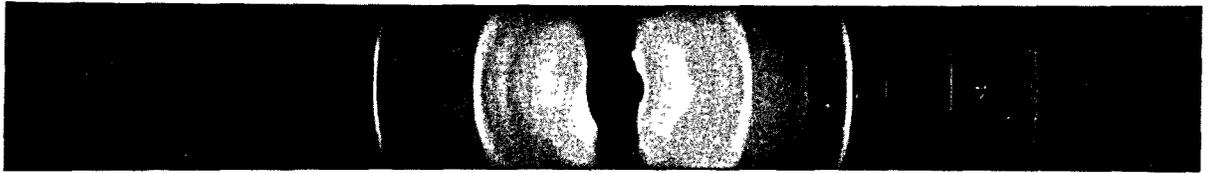
Li_4XO_5



Li_6XO_6



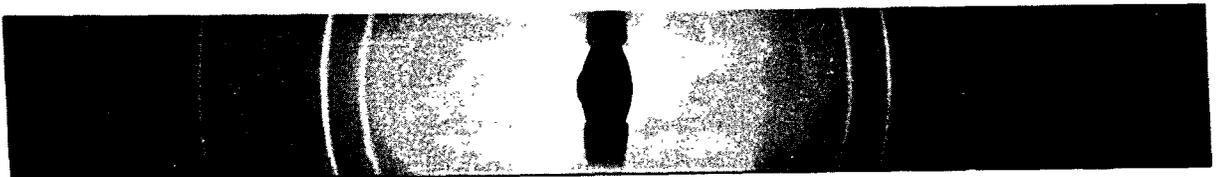
$\text{Na}_2\text{X}_2\text{O}_7$



$\alpha\text{-Na}_2\text{XO}_4$



$\beta\text{-Na}_2\text{XO}_4$



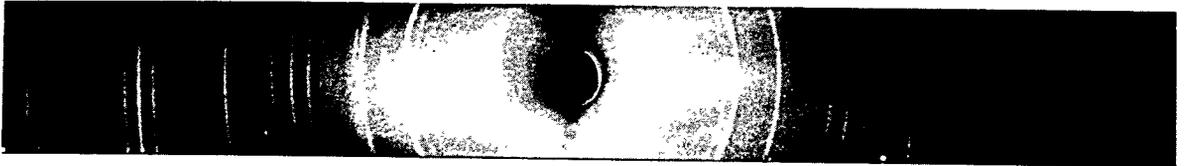
$\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$



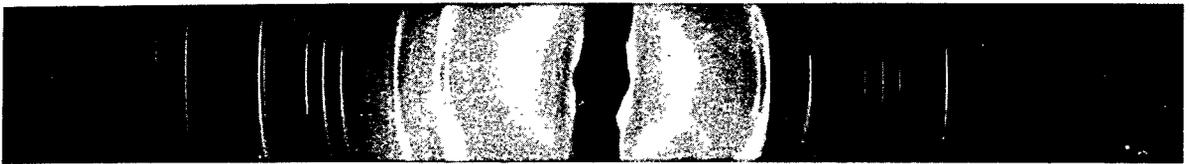
$\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$



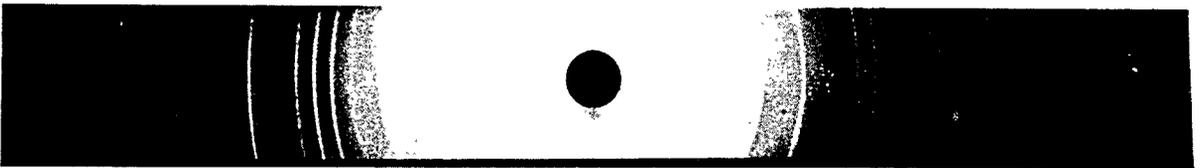
Na_6XO_6



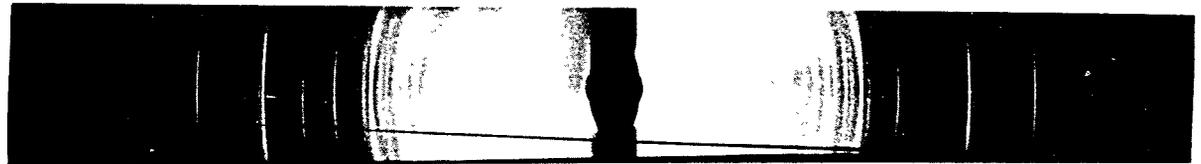
Li_3UO_4



Li_3NpO_4



Li_3PuO_4



$\text{Na}_3\text{NpO}_4 \quad (+ \text{NpO}_2)$



Na_3PuO_4



XO_2

6. APPARATUREN UND REAGENZIEN

Die Handschuhboxen wurden in den Werkstätten des Kernforschungszentrums hergestellt.

Boden- und Schmalseiten bestehen aus Stahl, die übrigen Wände aus Plexiglas. An den Seitenwänden befinden sich Zuführungen für Kabel und Gase, sowie Öffnungen zu Schleusen, die den Transport von Gegenständen zwischen den beiden Boxen und aus den Boxen heraus ermöglichen.

Über Dräger-Mikron-Filter waren die Boxen an das Laborentlüftungssystem angeschlossen, wobei im Mittel ein Unterdruck von 30-50 mm Wassersäule eingestellt wurde.

Der selbstgebaute elektrische Röhrenofen war an ein Heräus - Schaltaggregat (Typ AR 101) angeschlossen. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt-Pt/Rh-Thermoelementen.

Die Analysenbox war neben dem gebräuchlichen Zubehör mit Spiegelbrenner, Heizplatte und Zentrifuge ausgerüstet.

Die Debye-Scherrer Aufnahmen wurden mit einer Röntgenapparatur (Kristalloflex II) der Firma Siemens und Halske durchgeführt.

Als Spektrophotometer dienten ein Gerät der Firma Applied Physics Corporation, Typ Cary 14 und ein Gerät der Firma Zeiß vom Typ PMQ II.

Das Urantrioxid, das Natriumperoxid sowie das Lithiumhydroxid, aus dem durch Entwässern im Hochvakuum Lithiumoxid dargestellt wurde, waren Präparate der Firma Merck größter Reinheit. Die Gase Stickstoff, Argon und Sauerstoff wurden mittels konzentrierter Schwefelsäure, Blaugel, Phosphorpentoxid und Natronasbest getrocknet.

Das Neptunium war ein Produkt der USAEC mit einer Reinheit von 99 %, während das Plutonium von der UKAEA mit einer Reinheit von 99,5 % und einer Isotopenzusammensetzung von 96,8 % ^{239}Pu und 3,2% ^{240}Pu erhalten wurde.

7. ZUSAMMENFASSUNG

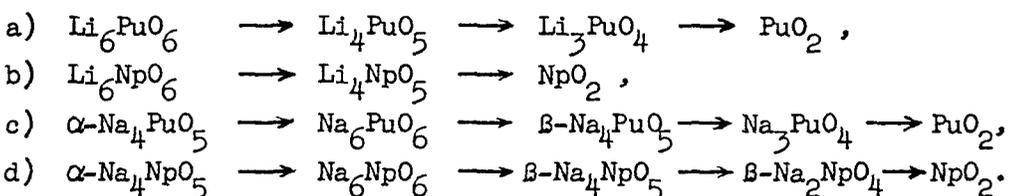
In der vorliegenden Arbeit wurde das System Me_2O-XO_2-O mit $Me = Li, Na$ und $X = U, Np, Pu$ untersucht.

1. Es wurden folgende, bisher unbekannte Verbindungen erhalten und die jeweiligen Strukturen bestimmt :

Li_4NpO_5	tetragonal $I4/m$	$a=6,698$	$c=4,432 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,76$
Li_4PuO_5	tetragonal $I4/m$	$a=6,677$	$c=4,421 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,84$
Li_6NpO_6	hexagonal	$a=5,217$	$c=14,70 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,40$
Li_6PuO_6	hexagonal	$a=5,184$	$c=14,59 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,53$
$Na_2Np_2O_7$	rhomboedrisch $R\bar{3}m$	$a=6,312 \text{ \AA}$	$\alpha=36^\circ 8'$	$\rho_{\text{rönt.}}=6,70$
$\alpha-Na_2NpO_4$	orthorhombisch $Cmmm$	$a=9,685$	$b=5,705$	$c=3,455 \text{ \AA}$
		$\rho_{\text{rönt.}}=6,04$		
$\beta-Na_2NpO_4$	orthorhombisch $Fmmm$	$a=5,936$	$b=5,785$	$c=11,652 \text{ \AA}$
		$\rho_{\text{rönt.}}=5,76$		
$\alpha-Na_4UO_5$	kubisch $Fm\bar{3}m$	$a=4,766 \text{ \AA}$		$\rho_{\text{rönt.}}=5,03$
$\alpha-Na_4NpO_5$	kubisch $Fm\bar{3}m$	$a=4,739 \text{ \AA}$		$\rho_{\text{rönt.}}=5,10$
$\alpha-Na_4PuO_5$	kubisch $Fm\bar{3}m$	$a=4,718 \text{ \AA}$		$\rho_{\text{rönt.}}=5,20$
$\beta-Na_4NpO_5$	tetragonal $I4/m$	$a=7,515$	$c=4,597 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,23$
$\beta-Na_4PuO_5$	tetragonal $I4/m$	$a=7,449$	$c=4,590 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,36$
Na_6NpO_6	hexagonal	$a=5,78$	$c=16,0 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,07$
Na_6PuO_6	hexagonal	$a=5,76$	$c=15,9 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rönt.}}=5,16$

2. Von den folgenden, bisher unbekanntten Verbindungen konnte ihre Individualität bewiesen, ihre Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden : Li_3NpO_4 , Li_3PuO_4 , Na_3NpO_4 , Na_3PuO_4 .

3. Es wurde die Thermostabilität unter oxydierenden Bedingungen untersucht. Es zeigte sich, daß bei steigender Temperatur in den einzelnen Systemen folgender genetischer Zusammenhang besteht :



4. In Wasser zeigten die dargestellten ternären Oxide folgendes Verhalten :
 - a) Natriumoxometallate(VI) des Neptuniums hydrolisieren zum unlöslichen $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$,
 - b) alle übrigen Alkalioxometallate(VI) sind in Wasser und Laugen löslich.

5. Die Verbindungen des Typs Me_6XO_6 zeigen in Wasser ein durch die Kristallstruktur bedingtes irreversibles Verhalten.

6. Die Fähigkeit XO_2^{++} -Gruppen auszubilden verringert sich von Uran zu Plutonium. Neptunium nimmt eine Mittelstellung ein.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. E.A.Ippolitova, Y.P.Simanov, L.M. Radiokhim. 6, 660 (1959)
Kovba, G.P. Polunina, I.A. Bereznikova
2. H.R.Hoeckstra, J.J.Katz J.Am.Soc. 74, 1683 (1952)
3. W.H.Zachariasen MDDC - 1152 (1946)
4. St.Samson, L.G.Sillen Ark.Kemi, Min.Geol. 25A, Nr.21
(1947)
5. E.A.Ippolitova, I.A.Bereznikova, Issled.v Obl.Khim.Urana Sb.
Y.Y.Leonidov, L.M.Kovba Statei 159, (1961)
6. E.A.Ippolitova, L.M.Kovba Dokl.Akad.Nauk SSSR 138,
605 (1961)
7. N.M.Voronov, R.M.Sofronova Uranom i Toriem p.482-9(1961)
8. R.Scholder, L.Brixner Z.Naturforschg.10b, 178 (1955)
9. W.Trzebiatowski, A.Jablonski Nukleonika 5, 587 (1960)
10. W.Rüdorff, F.Pfitzer Z.Naturforschg.9b, 568 (1954)
11. L.E.Russell, J.D.L.Harrison, AERE - R. 3044 (1960)
N.H.Brett
12. J.J.Katz, G.T.Seaborg "The Chemistry of the Actinide
Elements", Methuen u.Co, London
(1957)
13. D.G.Faustova, E.A.Ippolitova, Issled.v Obl.Khim.Urana Sb.
V.I.Spitsyn Statei 148 (1961) ;
Ref. CA 57, 2929 (1962)
14. E.A.Ippolitova, I.A.Bereznikova, Issled. v Obl.Khim.Urana Sb.
V.D.Kosynkin, Y.P.Simanov, L.M.Kovba Statei 154, (1961) ;
Ref. CA 57, 3067 g (1962)
15. I.A.Bereznikova, E.A.Ippolitova, Issled.v.Obl.Khim.Urana Sb.
N.J.Rechurova, V.P. Danilov, Statei 166 (1961) ;
N.S.Buchenkova Ref. CA 57, 3066 c (1962)
16. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 1, 282 (1948)
17. J.O.Sawyer J.Inorg.Nucl.Chem.25, 899(1963)
18. I.A.Bereznikova, E.A.Ippolitova, Issled.v Obl.Khim.Urana Sb.
Y.P.Simanov, L.M.Kovba Statei 151 (1961) ;
Ref. CA 57, 3064 e (1962)
19. C. Keller Nukleonik 5, 89 (1963)
20. C. Keller Nukleonik 4, 271 (1962)
21. L.M.Kovba, G.P.Polunina, E.A.Ippoli-Russ.Phys.Chem. 35, 4 (1961)
tova, Y.P.Simanov, V.J.Spitsyn

45. K.Sagel Tabellen zur Strukturanalyse,
Berlin, Springer Verlag 1958
46. M.Straumanis, A.Jevins Die Präzessionsbest. v. Gitterkonst. nach der asym. Methode,
Berlin, Springer Verlag 1940
47. A.L.Veenendal, C.H.Mc Gillary, B.Stam Acta Cryst. 12, 242 (1959)
48. W.Kleber, Einführung in die Kristallogr.,
Berlin, VEB Verlag Technik 1961
49. I.Fankuchen Z.Kristallogr. 91,473 (1935)
50. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 7, 795 (1954)
51. R.Scholder, K.L.Huppert, P.P.Pfeifer Angew. Chem. 75, 375 (1963)
52. R.Scholder, K.L.Huppert Diss. K.L.Huppert, T.H.Karlsruhe 1958