

KFK-280

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Januar 1965

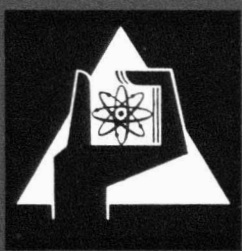
KFK 280

*Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbücherei*

Institut für Radiochemie

Ternäre Oxide des drei- bis sechswertigen Americiums

Karl-Heinz Walter



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1965

K F K 280

Institut für Radiochemie

TERNÄRE OXIDE DES DREI- BIS SECHSWERTIGEN AMERICIUMS

von

Karl-Heinz Walter

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

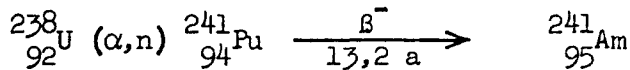
Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 4 |
| 2.1. Die Reaktionen des Americiumdioxids mit Lithium- und Natriumoxid | 4 |
| 2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(VI) | 5 |
| 2.1.1.1. Das System $\text{Li}_2\text{O-AmO}_3$ | 5 |
| 2.1.1.2. Das System $\text{Na}_2\text{O-AmO}_3$ | 7 |
| 2.1.2. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(V) | 8 |
| 2.1.2.1. Das System $\text{Li}_2\text{O-AmO}_{2,5}$ | 9 |
| 2.1.2.2. Das System $\text{Na}_2\text{O-AmO}_{2,5}$ | 11 |
| 2.1.3. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(IV) | 12 |
| 2.1.3.1. Das System $\text{Li}_2\text{O-AmO}_2$ | 12 |
| 2.1.3.2. Das System $\text{Na}_2\text{O-AmO}_2$ | 14 |
| 2.1.4. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(III) | 15 |
| 2.1.5. Analytische Untersuchungen der Alkalioxoamericat | 18 |
| 2.2. Verbindung des Americiums vom Typ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$ | 22 |
| 2.2.1. Die Systeme $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$ | 23 |
| 2.2.2. Das System $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ | 26 |
| 2.2.3. Darstellung und Eigenschaften von AmNbO_4 und AmTaO_4 | 26 |
| 2.2.4. Darstellung und Eigenschaften von Ba_2AmXO_6 und AmXTiO_6 ($X = \text{Nb, Ta}$) | 29 |

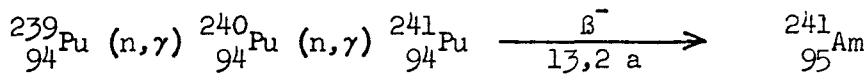
| | Seite |
|---|-------|
| 2.3. Verbindungen des Americiums vom Typ ABO_3 | 31 |
| 2.3.1. Die Systeme BaO/AmO_2 und SrO/AmO_2 | 32 |
| 2.3.2. Das System Am_2O_3/B_2O_3 | 32 |
| 2.3.3. Das System Am_2O_3/Al_2O_3 | 33 |
| 2.3.4. Das System Am_2O_3/V_2O_3 | 35 |
| 2.3.5. Darstellung und Eigenschaften von $Am_2O_3 \cdot 3X_2O_5$ (X = Nb, Ta) und analoger Verbindungen der Lanthaniden | 35 |
| 2.4. Untersuchung von Eigenstrahlenschäden an Am-Verbindungen | 39 |
| 3. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN | 43 |
| 3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung | 43 |
| 3.2. Röntgenografische Untersuchungen | 44 |
| 3.3. Analytische Methoden | 44 |
| 3.4. Ausgangssubstanzen | 45 |
| 4. RÖNTGENOGRAFISCHE TABELLEN | 47 |
| 5. ZUSAMMENFASSUNG | 67 |
| 6. LITERATURVERZEICHNIS | 71 |

1. Einleitung und Problemstellung

Das Element Americium wurde gegen Ende des Jahres 1944 entdeckt. Seaborg, James, Morgan und Ghiorso (1) bestrahlten $^{238}_{92}\text{U}$ mit α -Teilchen des Zyklotrons in Berkeley/Californien und erhielten über eine (α, n) -Reaktion $^{241}_{94}\text{Pu}$. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 13,2 a zu über 99 % durch β^- -Strahlung in $^{241}_{95}\text{Am}$:



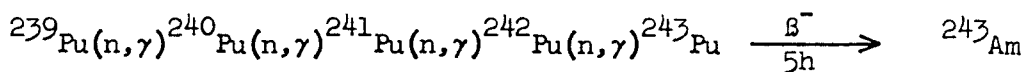
Zu Beginn des Jahres 1945 fanden die gleichen Autoren (2), daß $^{241}_{95}\text{Am}$ auch durch Bestrahlung von $^{239}_{94}\text{Pu}$ mit Reaktorneutronen gebildet wird. Durch doppelten Neutroneneinfang entsteht aus $^{239}_{94}\text{Pu}$ das β^- -aktive $^{241}_{94}\text{Pu}$:



Der Name Americium für das Element mit der Ordnungszahl 95 wurde gewählt, um seine Stellung in der Actinidenreihe als homologes Element des Europiums in der Lanthanidenreihe anzudeuten.

Bis heute sind die Americiumisotope der Massenzahlen 237 bis 246 bekannt. Von diesen besitzen $^{241}_{95}\text{Am}$, $^{242\text{m}}_{95}\text{Am}$ und $^{243}_{95}\text{Am}$ eine für Arbeiten mit wägbaren Mengen genügend lange Halbwertszeit.

$^{242\text{m}}_{95}\text{Am}$ kann in isotonenreiner Form nur sehr schwer erhalten werden, sodaß die bisherigen Untersuchungen über die Chemie des Americiums fast ausschließlich mit $^{241}_{95}\text{Am}$ und $^{243}_{95}\text{Am}$ durchgeführt wurden. Von diesen beiden α -aktiven Americiumisotopen ist das $^{243}_{95}\text{Am}$ auf Grund seiner längeren Halbwertszeit ($t_{1/2} = 7950 \text{ a}$, spez. Aktivität: 0,18 m Ci/mg) für chemisches Arbeiten besser geeignet als das kürzerlebige $^{241}_{95}\text{Am}$ ($t_{1/2} = 458 \text{ a}$, spez. Aktivität 3,2 m Ci/mg). $^{243}_{95}\text{Am}$ bildet sich durch β^- -Zerfall des $^{243}_{94}\text{Pu}$, das seinerseits durch multiplen Neutroneneinfang aus $^{239}_{94}\text{Pu}$ gebildet wird:



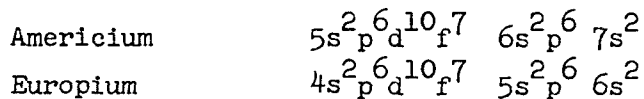
Pro kg eingesetzten $^{239}_{94}\text{Pu}$ erhält man maximal 82 gr $^{243}_{95}\text{Am}$, der Rest des $^{239}_{94}\text{Pu}$ geht durch Kernspaltung auf Grund der hohen Spaltquerschnitte von $^{239}_{94}\text{Pu}$ ($\sigma_f = 746 \text{ b}$; $\sigma_{(n, \gamma)} = 315 \text{ b}$) und $^{241}_{94}\text{Pu}$ ($\sigma_f = 1010 \text{ b}$, $\sigma_{(n, \gamma)} = 390 \text{ b}$) verloren.

Zur Darstellung des ^{243}Am ist - bedingt durch den vierfachen Neutroneneinfang - eine Bestrahlung von ^{239}Pu in Hochflußreaktoren ($\phi > 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$) notwendig. Da derartig hohe Neutronenflüsse nur begrenzt zur Verfügung stehen, ist die heute vorhandene Menge ^{243}Am noch gering, sodaß nur wenige Untersuchungen über die Chemie des Americiums mit diesem Isotop durchgeführt wurden. ^{241}Am bildet sich - wie bereits erwähnt - durch β^- -Zerfall aus ^{241}Pu , zur Gewinnung stehen zwei Quellen zur Verfügung:

1. reines, längere Zeit gelagertes Plutonium mit einem möglichst hohen Gehalt an ^{241}Pu ("hochabgebranntes" Pu) sowie
2. die Abfall-Laugen der Reprocessinganlagen. (Bei der Aufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe findet sich das Americium mit den Seltenen Erden im "Waste").

In beiden Fällen muß das Americium von großen Mengen an Begleitstoffen abgetrennt werden. Im Fall 1 handelt es sich jedoch nur um eine Trennung von Plutonium, während im Fall 2 das Americium von einem Spektrum verschiedenartigster Elemente zu trennen ist. Da die Abfall-Laugen der Reprocessinganlagen die weitaus ergiebigere Quelle für Americium darstellen, wird heute aus ihnen der überwiegende Teil des ^{241}Am gewonnen. Die Herstellung reiner Americiumlösungen geschieht hierbei in zwei Stufen: in der Grobreinigung wird das Americium zusammen mit den Seltenen Erden abgetrennt, zumeist über eine Fluoridfällung, während die Trennung Americium - Seltene Erden in der Feinreinigung durch Ionenaustauschchromatografie erfolgt.

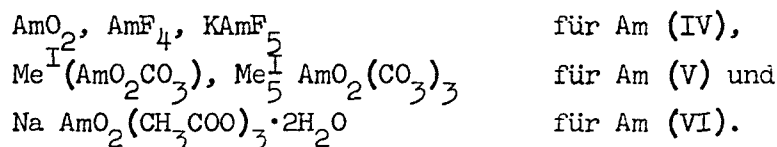
In seiner Elektronenkonfiguration entspricht das Americium als Actiniden-element dem Europium als Lanthanidenelement:



Versuche, analog dem Eu^{2+} zweiwertiges Americium darzustellen, schlugen jedoch fehl. Verbindungen wie AmO und AmH_2 besitzen nur formal zweiwertiges Americium, da sie weitgehend metallartigen Charakter aufweisen.

Die Wertigkeitsstufe +3 des Americiums ist die beständigste in Lösung wie in Form fester Verbindungen. Auf Grund der sehr ähnlichen Ionenradien von Am^{3+} ($r = 0,99 \text{ \AA}$) und Nd^{3+} ($r = 0,995 \text{ \AA}$) besteht eine enge Verwandtschaft

im chemischen Verhalten dieser beiden Elemente in der dritten Wertigkeitsstufe. Im Gegensatz zu den Lanthaniden ist das Americium jedoch auch befähigt, sowohl in Lösung als auch in festen Verbindungen in den Oxydationsstufen +4, +5 und +6 aufzutreten. Hierbei zeigt das Americium eine enge Beziehung zu den ihm im Periodensystem vorhergehenden Elementen Uran, Neptunium und Plutonium. Typische Beispiele für die höheren Wertigkeitsstufen des Americiums sind



Die Mehrzahl der Untersuchungen über die Chemie des Americiums behandelt das Verhalten in wässriger Lösung. Die bisherigen Arbeiten über die Festkörperchemie beschränken sich - neben der Metallurgie - fast ausschließlich auf binäre Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenen und den Chalkogenen. Als gute Monographien über die z.Z. bekannten chemischen Eigenschaften des Americiums können die Zusammenfassungen von Penneman und Keenan (3) sowie von Weigel (4) angesehen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Festkörperreaktionen von AmO_2 in Gegenwart zweiter oder dritter Metalloxide bei höheren Temperaturen. Hauptsächlich sollten dabei zwei Typen von Reaktionen untersucht werden:

- die Umsetzung von AmO_2 mit Alkalioxiden mit dem Ziel, auch ternäre Oxide des fünf- und sechswertigen Americiums darzustellen und
- die Reaktion von AmO_2 mit Oxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems. Hierbei war zu erwarten, daß das Americium sich als typisches Actinidenelement verhält, d.h. daß die Mehrzahl der zu erwartenden ternären Oxide Am(III) enthält.

Um vor den Experimenten mit Americium angenähert die Reaktionsbedingungen für die verschiedenen Arten von Festkörperreaktionen zu erhalten, wurden stets Vorversuche mit chemisch ähnlichen inaktiven bzw. weniger aktiven Elementen durchgeführt (z.B. Nd^{3+} für Am^{3+} ; Pr^{4+} und Ce^{4+} für Am^{4+} ; Np^{5+} , Pu^{5+} und Pa^{5+} für Am^{5+} , U^{6+} , Np^{6+} und Pu^{6+} für Am^{6+}). In mehreren Fällen mußte die der Americiumverbindung entsprechende Verbindung dieser Elemente erstmals dargestellt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Die Reaktionen des Americiumdioxids mit Lithium- und Natriumoxid

Die Oxide des Urans und der im Periodensystem folgenden Elemente Neptunium und Plutonium wurden im Hinblick auf ihre Reaktionsfähigkeit mit den Alkali-oxiden bereits mehrfach untersucht. In den bisher vorliegenden Veröffentlichungen handelt es sich hierbei ausschließlich um Verbindungen, in denen diese Elemente in der fünften und sechsten Wertigkeitsstufe vorliegen. Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die heute bekannten ternären Oxide dieser Elemente mit Lithium und Natrium:

| Uran | Neptunium | Plutonium |
|--|---|---------------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ (6) (7) | | |
| $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (6) (7) | | |
| $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$ (6) (7) | | |
| $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$ (6) (7) | | |
| Li_4UO_5 (6) (7) (11) | Li_4NpO_5 (10) | Li_4PuO_5 (10) |
| Li_6UO_6 (8) | Li_6NpO_6 (10) | Li_6PuO_6 (10) |
| $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ (10) | |
| $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (7) | $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ (10) | |
| $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (7) | $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ (10) | |
| $\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$ (10) | $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ (10) | $\alpha\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ (10) |
| $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ (7) | $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ (10) | $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ (10) |
| - (5) | Na_6NpO_6 (10) | Na_6PuO_6 (10) |
| LiUO_3 (5) (12) | | |
| Li_3UO_4 (5) | Li_3NpO_4 (10) | Li_3PuO_4 (10) |
| Li_7UO_6 (5) (11) | | |
| NaUO_3 (9) (12) | | |
| Na_3UO_4 (5) | Na_3NpO_4 (10) | Na_3PuO_4 (10) |

2.1.1. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(VI)

2.1.1.1. Das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{AmO}_3$

Alkaliverbindungen des sechswertigen Americiums können durch Festkörperreaktion aus Alkalioxid und Americiumdioxid in oxydierender Atmosphäre bei verhältnismäßig niederen Temperaturen erhalten werden.

Der Umsatz von Li_2O mit AmO_2 im Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 3,5 : 1$ führt bei Temperaturen von $360^\circ - 380^\circ\text{C}$ im Sauerstoffstrom in 12-stündiger Reaktion zu der Verbindung Li_6AmO_6 . Zum völligen Aufschluß des AmO_2 ist - wie auch zur Darstellung aller anderen Alkalioxoamericat - ein Überschuß an Alkalioxid notwendig. Li_6AmO_6 ist bis etwa 400°C stabil, bei höherer Temperatur tritt unter Abspaltung von Li_2O thermische Zersetzung zu Li_4AmO_5 ein.

Das schwarzviolette Li_6AmO_6 löst sich in Wasser mit tiefbraungelber Farbe, die bei Zusatz von Säuren fast völlig verschwindet. Die hellbraune saure Lösung zeigt das Absorptionsspektrum des sechswertigen Americiums.

Die Identifizierung des Li_6AmO_6 erfolgte auf Grund der röntgenographischen Analyse. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt Isotypie der Americiumverbindung mit den analogen ternären Oxiden des Neptuniums und Plutoniums (10). Dieser Strukturtyp wurde erstmals von R. Scholder und K.L. Huppert bei Li_5ReO_6 (13) und später auch bei der Niedertemperaturmodifikation des Li_6ReO_6 (14) aufgefunden. Eine Indizierung der Pulveraufnahme gelang Scholder und Huppert auf hexagonaler Basis, weitere zur Aufklärung der Struktur notwendige Untersuchungen wurden bisher nicht angestellt. Mit Hilfe dieser Indizierung wurden die hexagonalen Gitterkonstanten des Li_6AmO_6 bestimmt zu:

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Li_6AmO_6 | $a = 5,174 \pm 0,005 \text{ \AA}$ | $c = 14,59 \pm 0,05 \text{ \AA}$ | $c/a = 2,82$ |
| Li_6PuO_6 (10) | $a = 5,184 \pm 0,005 \text{ \AA}$ | $c = 14,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$ | $c/a = 2,81$ |

Zum Vergleich sind die Gitterparameter des Li_6PuO_6 mitangegeben.

Wie bereits erwähnt, führt der thermische Abbau des Li_6AmO_6 zu Li_4AmO_5 , einem weiteren ternären Oxid des sechswertigen Americiums. Li_4AmO_5 kann auch durch die direkte Reaktion aus Li_2O und AmO_2 im Sauerstoffstrom bei Temperaturen um 450°C erhalten werden. Der Stabilitätsbereich dieser Verbindung reicht bis zu einer Temperatur von etwa 550°C , bei höherer Tempe-

ratur erfolgt nicht nur eine Abspaltung von Li_2O , sondern auch ein thermischer Abbau des Am(VI) zu Am(V) .

Li_4AmO_5 ist von schwarzbrauner Farbe und wie Li_6AmO_6 in kaltem Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich. Die hellbraune, saure Lösung zeigt die für AmO_2^{2+} -Lösungen charakteristischen Absorptionsbanden.

Der Vergleich der Röntgendiagramme ergab für das Li_4AmO_5 Isotypie mit den bekannten Verbindungen des Typs Me_4XO_5 ($\text{Me}=\text{Li, Na}$ $\text{X}=\text{U, Np, Pu}$). Diese Verbindungen besitzen eine dem $\alpha\text{-UF}_5$ ähnliche Struktur, die von Zachariasen (15) als eine tetragonal verzerrte Überstruktur des Kochsalzgitters erkannt wurde. Untersuchungen an Li_4UO_5 und Na_4UO_5 , basierend auf Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung und ergänzt durch infrarotspektroskopische Messungen, erlaubten Hoekstra und Siegel (16) eine völlige Aufklärung der Struktur. Danach kristallisieren die Verbindungen dieses Typs tetragonal raumzentriert mit zwei Molekülen pro Elementarzelle ($C_{4h}^5 - I 4/m$). Der Kristall baut sich aus planaren XO_4 -Gruppen und X-O-X-O Ketten auf und enthält die für Lösungen der sechswertigen Actiniden charakteristische XO_2^{2+} -Gruppe nicht mehr. Man kann annehmen, daß die stark gefärbten Lösungen der Lithiumverbindungen des sechswertigen Americiums in Wasser und Alkalien noch für das Kristallgitter charakteristische Gruppierungen enthalten, die beim Ansäuern in die schwach gefärbten AmO_2^{2+} -Gruppen übergehen.

Die Auswertung der Pulveraufnahmen ergab die tetragonalen Gitterkonstanten:

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| Li_4AmO_5 | $a = 6,666 \pm 0,001 \text{ \AA}$ | $c = 4,415 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $c/a = 0,662$ |
| Li_4PuO_5 (10) | $a = 6,677 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $c = 4,421 \pm 0,003 \text{ \AA}$ | $c/a = 0,662$ |

Lösungen des sechswertigen Americiums sind auf Grund von Eigenstrahlungseffekten instabil (s. Kap. 2.1.5.). In schwach sauren Lösungen, die keine reduzierenden Agentien enthalten, geht AmO_2^{2+} innerhalb 30 Stunden durch Autoreduktion in AmO_2^+ über. Demgegenüber sind die Lithiumoxoamericatate (VI) in fester Form wesentlich stabiler und stellen somit eine längere Zeit beständige Quelle für sechswertiges Americium dar. Nach mehrwöchiger Lagerzeit der festen Präparate konnte allerdings eine Zunahme des Am(V) -Gehaltes in frisch bereiteten Lösungen bemerkt werden, die Abhängigkeit dieser Am(V) -Zunahme von der Lagerzeit war nicht eindeutig festzustellen.

2.1.1.2. Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{AmO}_3$

Die Reaktion von Na_2O_2 mit AmO_2 führte bei einem Mindestverhältnis von $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{AmO}_2 = 3,5 : 1$ im Sauerstoffstrom zu einem schwarzbraunen Reaktionsprodukt, das röntgenographisch als Na_6AmO_6 identifiziert werden konnte. Die Bildungstemperatur schwankt in einem großen Bereich. So konnte die Verbindung beim 24 stündigen Tempern des Ausgangsgemisches bereits bei 300°C erhalten werden; als höchste Bildungstemperatur wurde 550°C beobachtet, wobei eine 4 stündige Reaktionsdauer zum Umsatz ausreichend war. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zum thermischen Abbau der Verbindung mit Am(VI) zu Na_3AmO_4 mit Am(V) .

Na_6AmO_6 ist wie die entsprechende Lithiumverbindung in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung und beim direkten Lösen der Substanz in verdünnten Säuren erfolgt eine starke Sauerstoffentwicklung, hervorgerufen durch die Zersetzung des im Reaktionsgemisch verbliebenen überschüssigen Na_2O_2 zu H_2O_2 , das seinerseits von AmO_2^{2+} zu O_2 oxydiert wird. Ein Präparat mit völlig aufgeschlossenem AmO_2 konnte frei von Na_2O_2 nicht erhalten werden, sodaß die Lösungen von Na_6AmO_6 neben den Absorptionsbanden des AmO_2^{2+} stets zu hohem Prozentsatz die des AmO_2^+ aufwiesen. Ein chemischer Beweis für die Sechswertigkeit der Reaktionsprodukte konnte somit nicht erbracht werden.

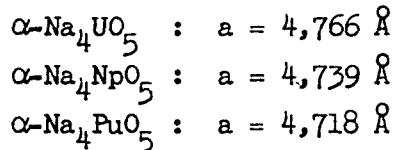
Die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen dieselbe Linienfolge wie die der Verbindungen Na_6NpO_6 und Na_6PuO_6 . Weiterhin besteht eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Aufnahmen des Li_6XO_6 -Typs ($\text{X} = \text{Re}, \text{Tc}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$). Auch hier war eine hexagonale Indizierung möglich, die zu folgenden Gitterkonstanten führte:

$$\begin{array}{l} \text{Na}_6\text{AmO}_6 \quad a = 5,76 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad c = 16,10 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad c/a = 2,79 \\ \text{Na}_6\text{PuO}_6 \text{ (10)} \quad a = 5,76 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 15,9 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad c/a = 2,76 \end{array}$$

Aus der starken diffusen Verbreiterung die die einzelnen Linien der Pulverdiagramme aufwiesen, erklärt sich die große Fehlergrenze in den Gitterkonstanten.

Im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{XO}_3$ ($\text{X} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) existieren noch die Verbindungen $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ mit Kochsalzstruktur und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ mit $\alpha\text{-UF}_5$ -Struktur (10). Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen im $\text{Na}_2\text{O}/\text{AmO}_3$ -System führten in keinem Fall zu den reinen Verbindungen.

Der Umsatz von Na_2O_2 mit AmO_2 im Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{AmO}_2 = 2 : 1$ führte bei Temperaturen um 300°C im Sauerstoffstrom zu einem Reaktionsprodukt, dessen Röntgendiagramm außer den Linien von nichtumgesetztem AmO_2 weitere Reflexe aufwies, die denen der oben erwähnten $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ -Verbindungen entsprachen. Eine Berechnung der kubischen Gitterkonstanten aus diesen Reflexen ergab $a = 4,70 \text{ \AA}$, ein Wert, der sich gut in die Reihe



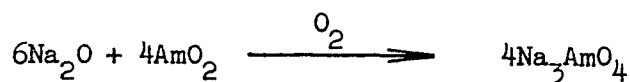
einfügt.

Zur Reindarstellung des " $\alpha\text{-Na}_4\text{AmO}_5$ " wurde versucht, durch Erhöhung des Basenanteils einen völligen Aufschluß des AmO_2 zu erreichen. Bei Temperaturen um oder über 300°C bildete sich dabei Na_6AmO_6 , eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit, ergab immer nur unvollständigen Umsatz. Ein Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{AmO}_2 = 2 : 1$ ergab bei einer Temperatur von 320°C ein Reaktionsprodukt bestehend aus $\text{Na}_6\text{AmO}_6 + \text{AmO}_2$.

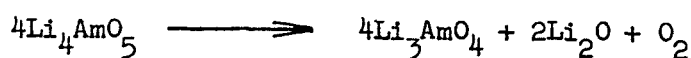
In weiteren Versuchen im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{AmO}_2/\text{O}_2$ konnte kein Hinweis für die Bildung von $\beta\text{-Na}_4\text{AmO}_5$ erhalten werden. Aus Analogiegründen zu den Systemen mit NpO_2 und PuO_2 ist zu erwarten, daß diese Verbindung vielleicht in einem sehr engen Temperaturbereich dennoch existiert. Darstellungsbedingungen, die zu reinem $\alpha\text{-Na}_4\text{AmO}_5$ und zu $\beta\text{-Na}_4\text{AmO}_5$ führen, wurden mit der gewählten Versuchsmethodik nicht gefunden.

2.1.2. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(V)

Die Alkalioxometallate mit fünfwertigem Americium lassen sich auf mehreren Wegen darstellen. Neben der direkten Darstellung aus den Oxiden nach



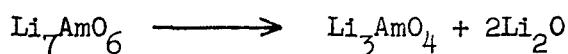
bei entsprechender Temperatur ist der thermische Abbau sechswertiger Oxoamericite möglich:



Der Aufbau höhersauerstoffkoordinierter Verbindungen gelingt durch Reaktion der niedersauerstoffkoordinierten ternären Oxide durch Zusatz von Alkali-oxid:



die ihrerseits wieder einem thermischen Abbau unterworfen werden können gemäß:



2.1.2.1. Das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{AmO}_{2,5}$

Im vorhergehenden Kapitel wurde bereits erwähnt, daß bei Temperaturen über 550°C Li_4AmO_5 einen thermischen Abbau erleidet, der zu einer Verbindung mit fünfwertigem Americium führt. Mit Hilfe der röntgenografischen Analyse konnte das Reaktionsprodukt als Li_3AmO_4 identifiziert werden. Die direkte Reaktion aus den Oxiden im Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 1,5 : 1$ führt bei Temperaturen über 550°C im Sauerstoffstrom ebenfalls zu Li_3AmO_4 . Diese Verbindung besitzt einen weiten thermischen Stabilitätsbereich, erst bei etwa 900°C tritt Zersetzung zu AmO_2 ein, die bei 1000°C innerhalb weniger Stunden vollständig erfolgt. Die hohe Bildungstemperatur erlaubt bei der Darstellung auch den Einsatz von Li_2CO_3 als Basenanteil.

Zahlreiche fünfwertige Elemente bilden den Verbindungstyp Li_7XO_6 ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ru}, \text{Os}$). Nachdem von R. Scholder und H. Gläser (11) die Darstellung einer Verbindung gleichen Typs von Uran gelang, wurde die Synthese der analogen Americiumverbindung versucht. Trotz eines weit über das stöchiometrische Verhältnis hinausgehenden Überschusses an Lithiumoxid wurde im Sauerstoffstrom nur die Bildung von Li_3AmO_4 beobachtet, während das Platin des Tiegels stark angegriffen wurde. In entsprechenden Versuchen mit technischem Stickstoff wurde keine Reaktion des Platins mit Li_2O festgestellt, der Gehalt an Restsauerstoff (etwa 1 %) genügt jedoch zur Oxydation des Am(IV) zu Am(V) . Auf diese Weise konnte durch die starke Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks die Reaktion des Li_2O mit dem Tiegelmaterial unterdrückt werden, das eingesetzte Li_2O stand somit völlig für die Reaktion mit AmO_2 zur Verfügung. Eine 12 stündige Reaktion zwischen Li_2O bzw. Li_2CO_3 mit AmO_2 im Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 4 : 1$ ergab ein Reaktionsprodukt, das nach Ausweis des Röntgendiagramms Li_7AmO_6 darstellt. Der Umsatz von Li_3AmO_4 mit Li_2O bzw. Li_2CO_3 bei 900°C im Stickstoffstrom führt zu

derselben Verbindung. Die thermische Stabilität des Li_7AmO_6 reicht bis etwa 1000°C . Über Li_3AmO_4 führt dann die Zersetzung schließlich zu AmO_2 .

Li_3AmO_4 und Li_7AmO_6 sind in Substanz von braunschwarzer Farbe und in Wasser nicht oder nur in sehr geringem Maße löslich. In kalten verdünnten Säuren bildet sich dagegen eine Lösung mit einem für das AmO_2^+ charakteristischen Absorptionsspektrum. In kalter konzentrierter Salzsäure lösen sich die Verbindungen mit tieferer Farbe, die jedoch innerhalb weniger Sekunden infolge der Reduktion des AmO_2^+ durch Cl^- zu Am^{3+} völlig verschwindet. Die auffallende Färbung beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Chlorokomplexen des fünfwertigen Americiums.

In der Reihe der Aktiniden sind vom Formeltyp Li_3XO_4 bisher die Verbindungen des Urans (5), Neptuniums und Plutoniums (10), vom Typ Li_7XO_6 nur die des Urans beschrieben worden. Es wurde deshalb versucht, diese Lücken zu schließen. Im folgenden sind die Ergebnisse der dazu ausgeführten Versuche kurz zusammengestellt:

| Ausgangsgemisch | T | Reaktionszeit | Gasstrom | Ergebnis | Farbe |
|---|---------------------|---------------|--------------------------|---|-------|
| $\text{Pa}_2\text{O}_5 + 3\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 800°C | 16 h | Argon | Li_3PaO_4 | weiß |
| $\text{Li}_3\text{PaO}_4 + 2\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 800°C | 16 h | Argon | Li_7PaO_6 | weiß |
| $\text{Li}_3\text{NpO}_4 + 2\text{Li}_2\text{O}$ | 900°C | 3 h | N_2 | Li_7NpO_6 | braun |
| $\text{Li}_3\text{PuO}_4 + 10\text{Li}_2\text{O}$ | 650°C | 70 h | (10 Torr. Ar) Ampulle | $\text{Li}_7\text{PuO}_6^+$ $\text{Li}_3\text{PuO}_4^+$ Li_2O | |

Die Verbindungen Li_3XO_4 ($\text{X} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Am}$) sind isostrukturell, jedoch war bisher eine Strukturaufklärung dieses Typs nicht möglich. In Abbildung 1 ist als Beispiel für diese Verbindungsart ein Strichdiagramm der Debye-Scherrer-Aufnahme des Li_3AmO_4 angegeben.

Ebenso war es bisher noch nicht möglich die Struktur des Li_7XO_6 -Typs ($\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) aufzuklären. Abbildung 1 zeigt das **Strichdiagramm** des Li_7AmO_6 , dessen Linienfolge auch für die anderen Li_7XO_6 -Verbindungen charakteristisch ist. Li_7PuO_6 konnte röntgenografisch rein

nicht dargestellt werden. Die Reaktion von Li_3PuO_4 mit Li_2O führte bei Temperaturen über 800°C im Stickstoffstrom zum thermischen Abbau von Pu(V) zu Pu(IV). Bei niedrigeren Temperaturen wurde selbst bei einem großen Überschuß an Li_2O und langen Reaktionszeiten nur ein unvollständiger Umsatz beobachtet.

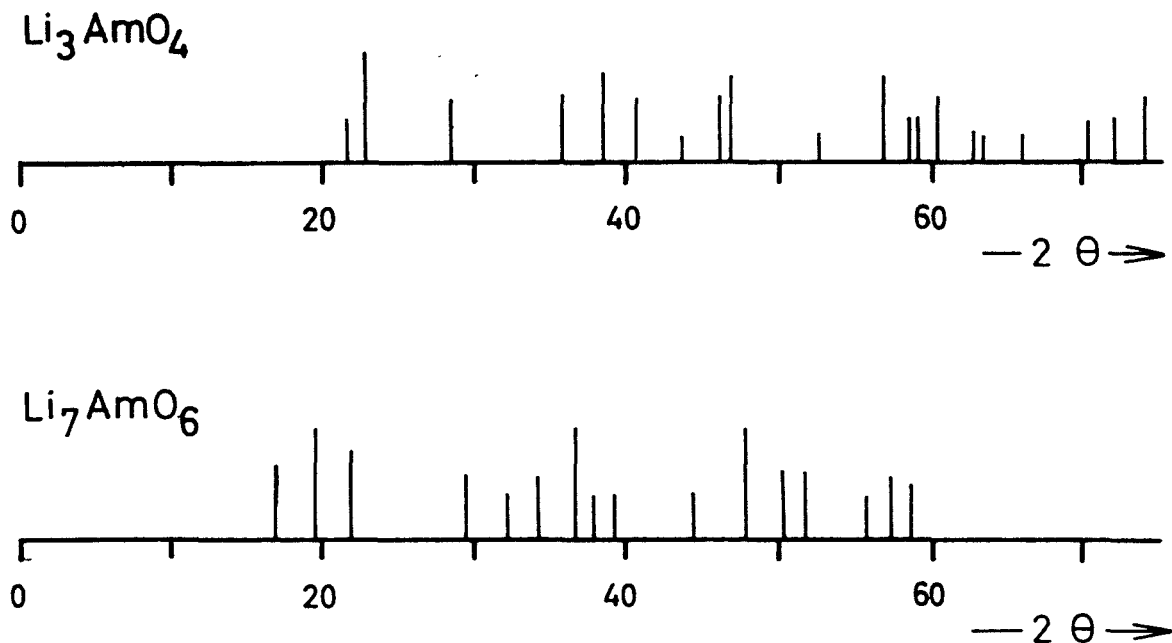


Abbildung 1 Strichdiagramme von Li_3AmO_4 und Li_7AmO_6

2.1.2.2. Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{AmO}_{2,5}$

Das im System Actinidenpentoxid / Natriumoxid bekannte Na_3XO_4 ($X = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) konnte im System $\text{AmO}_{2,5} / \text{Na}_2\text{O}$ auf zwei Wegen erhalten werden. Die thermische Reaktion zwischen Na_2O_2 und AmO_2 im Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{AmO}_2 = 2 : 1$ führt bei Temperaturen zwischen $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ nach 4 stündiger Reaktion zu schwarzem Na_3AmO_4 . Zu derselben Verbindung gelangt man durch thermischen Abbau des Na_6AmO_6 im gleichen Temperaturintervall. Die Verbindung läßt sich durch Erhöhung der Temperatur auf 700°C leicht zu Na_2AmO_3 abbauen.

Das schwarze Na_3AmO_4 ist in kalten verdünnten Säuren mit der für AmO_2^+ typischen hellgelben Farbe löslich. Die Lösung zeigt die für fünfwertiges Americium charakteristischen Absorptionsbanden.

Das in der Reihe Actinidenpentoxid / Natriumoxid noch unbekanntes Na_3PaO_4 konnte ebenfalls durch thermische Reaktion von Pa_2O_5 mit Na_2CO_3 bei 800°C dargestellt werden. Die Reaktionszeit betrug 24 h Stunden.

Die Verbindungen Na_3XO_4 besitzen unterschiedliche Strukturen. Na_3PaO_4 ist isostrukturell mit dem tetragonalen Li_3SbO_4 , das eine verzerrte Kochsalzstruktur besitzt (17). Seine Gitterkonstanten wurden zu

$$a = 6,87 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 9,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

bestimmt. Na_3UO_4 besitzt Kochsalzstruktur mit statistischer Verteilung der Natrium- und Uranionen auf die Kationenplätze des Gitters (11). Für Na_3NpO_4 und Na_3PuO_4 wird von L. Koch (10) eine verzerrte Überstruktur des Kochsalzgitters noch unbekannter Symmetrie angegeben. Überraschend war es, daß für Na_3AmO_4 wiederum NaCl-Struktur gefunden wurde. Die Gitterkonstante ergab sich zu $a = 4,757 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Zum Vergleich dazu sei die Gitterkonstante des Na_3UO_4 angegeben, die $a = 4,77 \text{ \AA}$ beträgt (11).

2.1.3. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(IV)

2.1.3.1. Das System $\text{Li}_2\text{O}-\text{AmO}_2$

Beim thermischen Abbau der Lithiumoxoamericat(V) konnte keine Lithiumverbindung mit vierwertigem Americium erhalten werden. Es erfolgte stets völlige Zersetzung zu AmO_2 , wahrscheinlich infolge der zu hohen Zersetzungstemperatur, die über 900°C liegt. Die direkte Reaktion zwischen Li_2O bzw. Li_2CO_3 und AmO_2 führte selbst in hochgereinigtem Stickstoff zu den Lithiumoxoamericaten(V). Offensichtlich genügten bereits die geringen Mengen an Restsauerstoff, um die Mikroeinwaagen an Americium zu oxydieren. Die Darstellung gelang schließlich durch Umsatz von Li_2O mit AmO_2 in einer evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampulle. Eine 16 stündige Reaktionsdauer ergab bei 600°C bei einem Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 2 : 1$ die Verbindung Li_2AmO_3 , bei einem Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 5 : 1$ die Verbindung Li_5AmO_6 . Der Li_2O -Überschuß war notwendig, um die Verflüchtigung des Alkalioxids zu kompensieren.

Beide Verbindungen sind von schwarzbrauner Farbe und in Wasser unlöslich. In verdünnter HClO_4 lösen sich die Substanzen unter Disproportionierung des Am(IV) zu Am(III) und Am(V) (Kap. 2.1.5.).

Asprey und Penneman (19) gelang die Stabilisierung der vierten Oxydationsstufe des Americiums durch Auflösen von $\text{Am}(\text{OH})_4$ in 15 m NH_4F , sodaß die Aufnahme eines Absorptionsspektrums dieser Wertigkeitsstufe möglich war. Zum chemischen Nachweis der Vierwertigkeit obiger Verbindungen wurde versucht, eine Auflösung in 15 m NH_4F zu erreichen. Die Verbindungen sind jedoch in 15 m NH_4F -Lösungen auch bei Zugabe von HF unlöslich.

Die Identifizierung von Li_2AmO_3 und Li_8AmO_6 erfolgte durch Vergleich der Röntgendiagramme dieser Verbindungen mit denen chemisch ähnlicher Elemente. Li_2AmO_3 erwies sich dabei als isostrukturell mit dem aus Li_2CO_3 und Pr_6O_{11} im Sauerstoffstrom bei 800°C dargestellten Li_2PrO_3 . Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt. In Abbildung 2 ist das Strichdiagramm des Li_2AmO_3 angegeben.

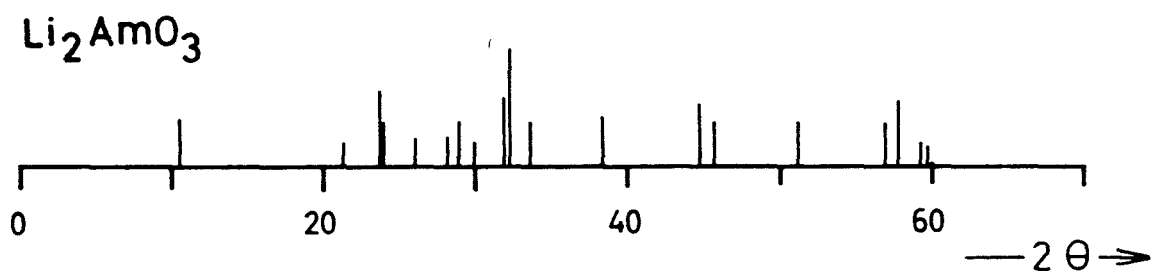


Abbildung 2 Strichdiagramm von Li_2AmO_3

Li_8AmO_6 zeigt dasselbe Röntgendiagramm wie die isotypen Verbindungen Li_8XO_6 ($\text{X} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Ir}, \text{Pt}$) (11,20), diese wiederum weisen eine weitgehende Übereinstimmung der Pulverdiagramme mit denen vom Typus Li_7XO_6 auf. Zur Erklärung dieser Analogie kann man annehmen, daß die Verbindungen des Typs Li_7XO_6 im Gitter des Verbindungstyps Li_8AmO_6 kristallisieren, wobei $1/8$ der Li^+ -Gitterplätze unbesetzt bleiben (11). Die Pulverdiagramme der beiden Verbindungen Li_7AmO_6 und Li_8AmO_6 unterscheiden sich nur insofern, als die einzelnen Röntgenreflexe des Li_8AmO_6 gegenüber denen des Li_7AmO_6 zu kleineren Bragg'schen Winkeln verschoben sind, entsprechend einer Zunahme der Identitätsabstände infolge der Vergrößerung des Ionenradius des Am^{4+} gegenüber dem des Am^{5+} . Abbildung 3 zeigt das Strichdiagramm des Li_8AmO_6 .

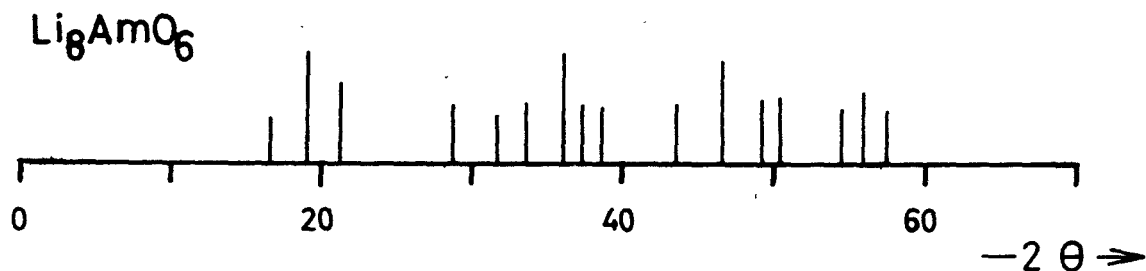


Abbildung 3 Strichdiagramm von Li_8AmO_6

Die Reaktion zwischen Li_3PuO_4 und Li_2O führte im Stickstoffstrom bei 900°C infolge thermischen Abbaus des fünfwertigen Plutoniums zu Li_8PuO_6 und nicht, wie aus Analogiegründen aus dem Verhalten der anderen Actiniden zu erwarten war, zu Li_7PuO_6 . Der Beweis für die Bildung von Li_8PuO_6 ergab sich einmal aus der Lage der Röntgenreflexe des Pulverdiagrammes und aus der 100 %igen Vierwertigkeit des Plutoniums in der sauren Lösung dieser Verbindung. Li_8PuO_6 ist von grüner Farbe.

2.1.3.2. Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{AmO}_2$

Der thermische Abbau der Natriumoxoamericat (V) erfolgt bei Temperaturen, die unter denen der entsprechenden Lithiumverbindungen liegen, sodaß sich hier ein Abbauprodukt mit vierwertigem Americium fassen läßt, das als Na_2AmO_3 identifiziert werden konnte. Die Bildungstemperatur liegt bei $700 - 800^\circ\text{C}$. In diesem Temperaturbereich läßt sich diese Verbindung sowohl aus den Oxiden $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ und AmO_2 im Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{AmO}_2 = 1,5 : 1$ als auch durch thermische Zersetzung von Na_6AmO_6 oder Na_3AmO_4 darstellen. Die braunschwarze Verbindung ist in Wasser unlöslich, geht aber in kalten, verdünnten Säuren unter Disproportionierung des Am(IV) in Lösung.

Na_2AmO_3 besitzt die von Lang (21) aufgefundene Struktur des Li_2TiO_3 . Die monokline Elementarzelle enthält acht Moleküle und gehört der Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$ an. Es besteht außerdem die Möglichkeit, diese Struktur durch eine rhomboedrische Zelle mit dreifachem Zellvolumen zu beschreiben. Mit

Hilfe der von Lang angegebenen Indizierung wurden für das Na_2AmO_3 folgende Gitterkonstanten errechnet:

$$a = 5,92 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad b = 10,26 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad c = 11,23 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 7'$$

$$C_{\text{rhomb.}} = 33,3 + 0,1 \text{ \AA}$$

Zwischen den Millerschen-Indizes der monoklinen und der rhombischen Indizierung besteht der Zusammenhang

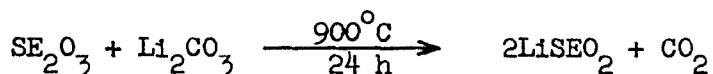
$$hkl_{\text{monoklin}} = hk(3l+h)_{\text{rhombisch}}$$

Die Struktur ist der mancher Netzsilikate verwandt, hier wie dort bilden die Sauerstoffionen Schichten mit kubischdichtester Kugelpackung, zwischen denen die Kationen angeordnet sind. Der pseudohexagonale Charakter zeigt sich im Verhältnis

$$a\text{-Achse} : c\text{-Achse (monoklin)} = 1 : \sqrt{3}$$

2.1.4. Darstellung und Eigenschaften von ternären Oxiden mit Am(III)

Die dreiwertigen Seltenen Erden reagieren mit Li_2O zu Verbindungen des Typs LiSEO_2 . Strukturell können diese Verbindungen nach den bisher vorliegenden Veröffentlichungen in vier Gruppen eingeteilt werden. Nach dem von R. Hoppe (23) aufgefundenen tetragonalen LiYO_2 -Typ kristallisieren die Verbindungen LiSEO_2 mit $\text{SE} = \text{Er, Tm, Yb, Lu}$ (24); LiDyO_2 und LiHoO_2 weisen ein monoklines Gitter auf (24), während LiEuO_2 und LiGdO_2 (25) das von H. Bärninghausen (26) aufgeklärte orthorhombische LiEuO_2 -Gitter zeigen. Über die im Hinblick auf das Americium am wichtigsten scheinenden Lithiumverbindungen der Seltenen Erden mit größerem Ionenradius wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. In eigenen Versuchen wurden nach der Reaktion:



dargestellt: LiLaO_2 (weiß), LiPrO_2 (hellgrün), LiNdO_2 (hellblau), LiSmO_2 (weiß). Die Darstellung des LiPrO_2 erfolgte im Wasserstoffstrom, die der übrigen an Luft. Nach Ausweis des Röntgendiagramms besitzen diese Lithiummetallate gleiche Struktur (Abbildung 4), eine Aufklärung der Symmetrie war bisher nicht möglich.

Auf Grund des sehr ähnlichen Ionenradius des Am^{3+} mit dem des Nd^{3+} wurde eine LiAmO_2 -Verbindung - isostrukturell mit LiNdO_2 - erwartet. Aus Li_2CO_3 und AmO_2 im Verhältnis $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{AmO}_2 = 1 : 1$ wurde in 30 stündiger Reaktion bei 600°C im Wasserstoffstrom ein rotbraunes Reaktionsprodukt erhalten, das sich beim Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen als die gesuchte Verbindung herausstellte. Das in Wasser unlösliche LiAmO_2 löst sich in verdünnten Säuren mit hellrosa Farbe, die Lösung enthält das Americium zu 100 % als Am^{3+} .

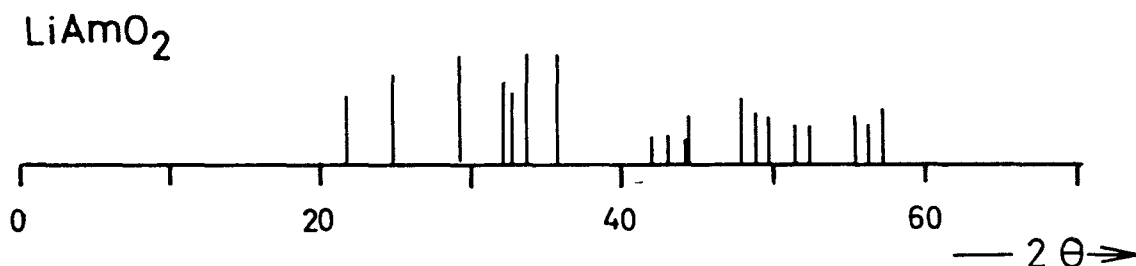


Abbildung 4 Strichdiagramm von LiAmO_2

Ebenfalls noch unbekannt war die zur Identifizierung eines Natrium-oxoamericats (III) wichtige Verbindung NaNdO_2 . Durch thermische Reaktion bei 600°C während 24 Stunden wurde das gesuchte NaNdO_2 (hellblau) aus Na_2O_2 und Nd_2O_3 dargestellt. Es besitzt die tetragonale α - LiFeO_2 -Struktur, seine Gitterkonstanten wurden zu

$$a = 4,76 \pm 0,01 \text{ \AA}; c = 10,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

bestimmt.

Der Umsatz von Na_2O oder Na_2CO_3 mit AmO_2 im Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 500° bis 800°C und Reaktionszeiten, die zwischen 8 und 48 Stunden schwankten, ergab als Reaktionsprodukt immer nur Am_2O_3 oder Gemische aus AmO_2 und Am_2O_3 . NaAmO_2 konnte nicht erhalten werden.

In den Abbildungen 5 und 6 sind die aufgefundenen genetischen Zusammenhänge zwischen einigen Verbindung in den Systemen $\text{Li}_2\text{O}/\text{AmO}_2/\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{AmO}_2/\text{O}_2$ zusammengestellt. Die Zersetzungstemperaturen der Alkalioxoamericats (VI) und (V) liegen wesentlich tiefer (200 - 300°) als die der entsprechenden Verbindungen des Neptuniums und Plutoniums (10).

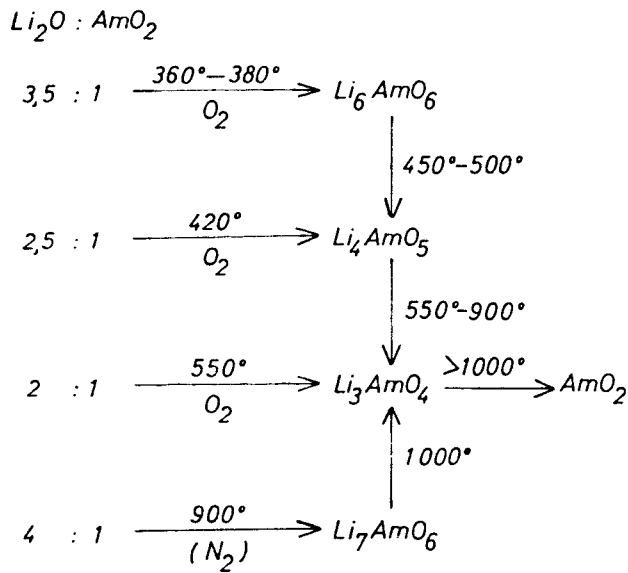


Abbildung 5 Darstellungstemperaturen und thermische Stabilität ternärer Oxide im System $Li_2O/AmO_2/O_2$

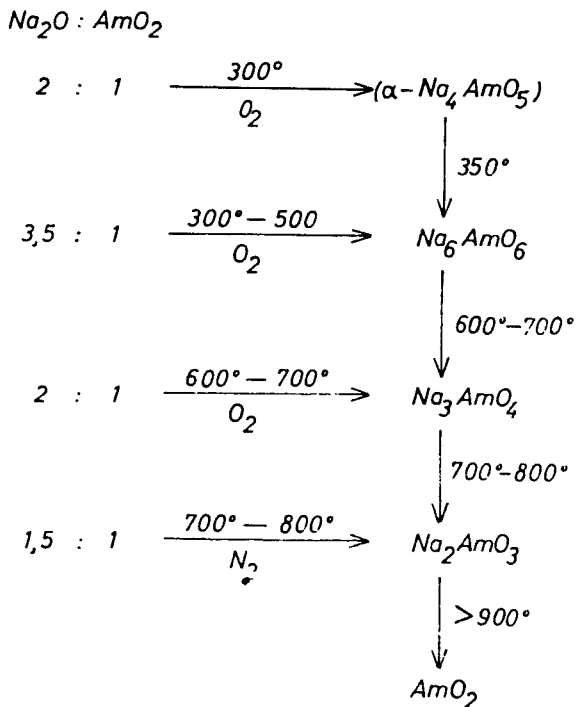


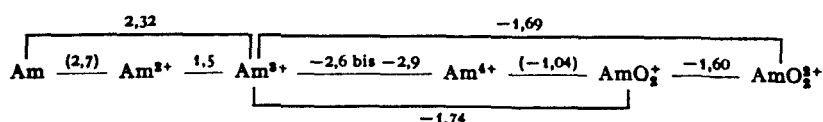
Abbildung 6 Darstellungstemperaturen und thermische Stabilität ternärer Oxide im System $Na_2O/AmO_2/O_2$

2.1.5. Analytische Untersuchungen der Alkalioxoamericat

Die einzelnen Wertigkeitsstufen des Americiums besitzen in wässriger Lösung charakteristische Absorptionsspektren mit scharfen Banden hoher molarer Extinktion. Diese Absorptionsspektren wurden zur Bestimmung der Wertigkeit und damit neben der röntgenographischen Untersuchung zur Identifizierung der Alkalioxoamericat herangezogen. Dazu wurden die betrachteten Verbindungen in 1 m HClO_4 gelöst und im "Recording Spectrophotometer" der Fa. Applied Physics Corporation, Typ Cary 14 das Absorptionsspektrum im Bereich von 400 - 1000 $\text{m}\mu$ aufgenommen. Da die Absorptionsbanden das Lambert-Beer'schen Gesetz befolgen, war eine quantitative Auswertung der erhaltenen Diagramme möglich. Folgende Absorptionsmaxima wurden zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Wertigkeitsstufen herangezogen:

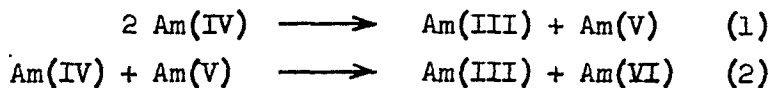
| Wertigkeit | Absorptionsmaximum | Extinktionskoeffizient |
|------------|--------------------|------------------------|
| Am(III) | 503 $\text{m}\mu$ | 368 |
| | 812 $\text{m}\mu$ | 69 |
| Am(V) | 514 $\text{m}\mu$ | 45 |
| | 719 $\text{m}\mu$ | 62 |
| Am(VI) | 996 $\text{m}\mu$ | 83 |

Abgesehen von der dritten Oxydationsstufe sind die übrigen Wertigkeiten des Americiums in wässriger Lösung aus thermodynamischen und strahlenchemischen Gründen instabil. Völlig instabil in wässrigen Lösungen ist dabei die vierte Oxydationsstufe. Aus der Lage der Oxydationspotentiale kann geschlossen werden, daß Am^{4+} sehr instabil ist, sowohl im Hinblick auf Disproportionierung zu Am^{3+} und AmO_2^+ als auch gegenüber Wasser, das



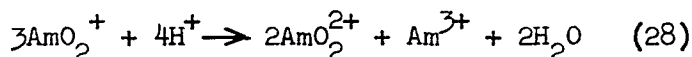
energetisch die Möglichkeit besitzt, Am^{4+} zu reduzieren. Wie Penneman, Coleman und Keenan (27) zeigten, erfolgt in verdünnten Säuren bei Normaltemperatur ausschließlich Disproportionierung, die in zwei Schritte auf-

gegliedert werden kann:



Während in H_2SO_4 die Disproportionierung über beide Stufen schließlich zu Am(III) und Am(VI) führt, wird in HClO_4 die zweite Stufe völlig unterdrückt, sodaß das Auflösen vierwertiger Americiumverbindungen in verdünnter HClO_4 zu Am(III) und Am(V) in gleichen Mengen führt.

In Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration erleidet das fünfwertige Americium in Lösung ebenfalls Disproportionierung. Die kinetisch sehr komplizierte Reaktion läßt sich annähernd durch die Summenformel:



wiedergeben.

Lösungen des sechswertigen Americiums sollten unter Ausschluß reduzierender Agentien stabil sein. Die hohe spezifische Aktivität des verwendeten ^{241}Am bewirkt eine strahlenchemische Zersetzung des Wassers, die zur Bildung reduktionsfähiger Agentien ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^\cdot, \text{HO}_2^\cdot$ etc.) führt; diese vermögen sowohl AmO_2^{2+} als auch AmO_2^+ zu reduzieren. Die Autoreduktion beträgt für AmO_2^{2+} etwa $4\% \cdot \text{h}^{-1}$, für AmO_2^+ etwa $2\% \cdot \text{h}^{-1}$ in 1 m HClO_4 (29).

Aus obiger Übersicht über das Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Americiums in wässrigen Lösungen lassen sich die folgenden Ergebnisse, die bei der Lösung der Alkalioxoamericatate in 1 m HClO_4 erhalten wurden, verstehen:

| Verbindung | Am(III) | Am(V) | Am(VI) |
|---------------------------|---------|--------|--------|
| LiAmO_2 | 100 % | | |
| Li_2AmO_3 | 52,6 % | 47,4 % | |
| Li_8AmO_6 | 51,2 % | 48,8 % | |
| Li_3AmO_4 | 2 % | 96 % | 2 % |
| Li_7AmO_6 | 5 % | 95 % | |
| Li_4AmO_5 | | 9,8 % | 90,2 % |
| Li_6AmO_6 | | 7,2 % | 92,8 % |

| Verbindung | Am(III) | Am(V) | Am(VI) |
|---------------------------|---------|--------|--------|
| Na_2AmO_3 | 52,5 % | 47,5 % | |
| Na_3AmO_4 | 7,5 % | 92,5 % | |
| Na_6AmO_6 | 0,2 % | 44,3 % | 55,5 % |

Die angegebenen Prozentzahlen schwanken etwas von Präparat zu Präparat, sind im Durchschnitt jedoch charakteristisch für die Zusammensetzung der Lösung der einzelnen Verbindungen.

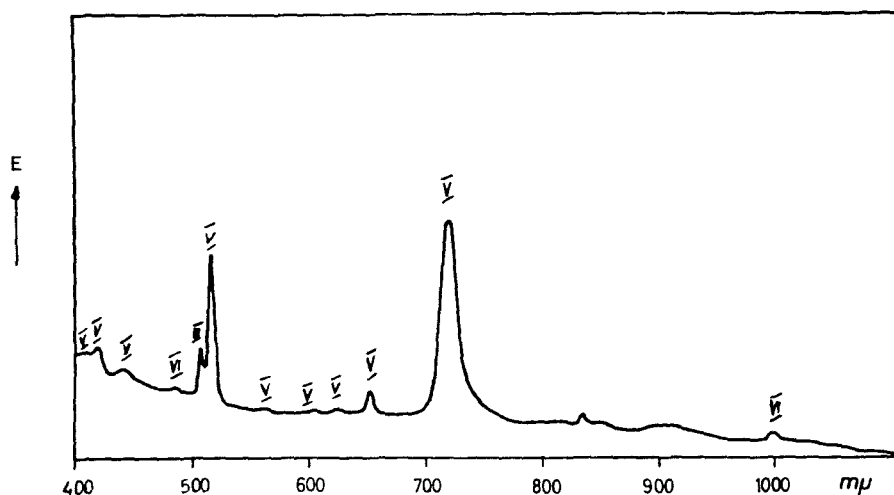
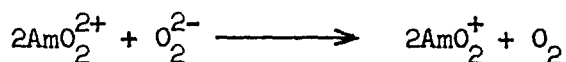


Abbildung 7 Absorptionsspektrum von Li_3AmO_4 in 1 n HClO_4

Ein völliger Aufschluß des AmO_2 mit Na_2O_2 zu Na_6AmO_6 wurde, wie erwähnt, nur mit einem Überschuß an Na_2O_2 erreicht. Da bei der niederen Bildungstemperatur des Na_6AmO_6 das überschüssige Na_2O_2 unzersetzt im Reaktionsprodukt verbleibt, bildet sich beim Lösen desselben H_2O_2 , das mit AmO_2^{2+} sofort nach:



reagiert. Die Reaktion konnte durch die beim Lösen auftretende starke Sauerstoffentwicklung beobachtet werden. Die Reduktion des AmO_2^{2+} mit H_2O_2 führt in verdünnten Säuren zunächst ausschließlich zu AmO_2^+ bis zum

völligen Verschwinden des AmO_2^{2+} , erst dann erfolgt die Bildung von Am^{3+} . Man erklärt diesen Befund damit, daß die Reduktion des AmO_2^+ primär zu Am^{4+} führt, das mit noch anwesendem AmO_2^{2+} zu AmO_2^+ symproportioniert (30).

Wie bereits bei der Beschreibung der Darstellung der Alkalioxoamericat angegeben wurde, war stets ein über das theoretische Molverhältnis hinausgehender Überschuß an Alkalioxid zur Darstellung AmO_2 -freier Verbindungen notwendig. Bei einer durchschnittlichen Einwaage an AmO_2 von 10 mg ergeben sich Alkalioxidmengen zwischen 1 - 10 mg. Bei derart geringen Mengen ergibt bereits die Bildung von Spuren an Alkalihydroxid oder -carbonat, die bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr mit AmO_2 reagieren, einen für die Festkörperreaktion merklichen "Alkalioxidverlust". Durch den angewandten Überschuß mußte weiterhin die Verflüchtigung und Reaktion mit dem Tiegelmaterial bei höheren Temperaturen kompensiert werden. Eine genaue Dosierung der Alkalioxidmenge, die diese Effekte gerade ausgleicht, war ebenfalls auf Grund der geringen Substanzmengen nicht möglich. Alle diese Gründe führten dazu, daß eine chemische Analyse der Alkalioxoamericat nicht sinnvoll war. Es ergab sich stets ein zu geringer Americiumgehalt, da das überschüssige Alkalioxid zum Teil unverändert im Reaktionsgut verblieb.

Alle beschriebenen Schwierigkeiten dürften sich bei Erhöhung der Ausgangsmengen um etwa eine Größenordnung vermeiden lassen. Eine solche Erhöhung der eingesetzten Americiummengen wurde aus Sicherheitsgründen unterlassen. Bedenkt man, daß Am^{241} eine spezifische Aktivität von 3,2 m Ci/mg besitzt, wird diese Vorsichtsmaßnahme verständlich.

Nachtrag:

Kurz nach Beendigung dieser Arbeit wurde eine Veröffentlichung von G. Blasse (67) bekannt, wonach das Kristallgitter des Li_3UO_4 als tetragonal verzerrtes Kochsalzgitter beschrieben werden kann. Mit Hilfe der von Blasse angegebenen Indizierung, konnten die Gitterparameter der ternären Oxide Li_3XO_4 ($\text{X} = \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) bestimmt werden. Weiterhin gelang dem erwähnten Autor die Indizierung der Verbindungen Li_7BiO_6 und Li_8PbO_6 auf hexagonaler Basis, mit der Möglichkeit einer rhomboedrischen Beschreibung des Kristallgitters. Die Gitterkonstanten von Li_3XO_4 ($\text{X} = \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$), Li_7XO_6 ($\text{X} = \text{Pa}, \text{Np}, \text{Am}$); Li_8XO_6 ($\text{X} = \text{Pu}, \text{Am}$) sind in den Tabellen 5.17 und 5.18 (Seite 63,66) angegeben.

2.2. Verbindungen des Americiums vom Typ $A^{III}B^V O_4^-$

Die zahlreichen Untersuchungen über ternäre Oxide vom Typ $A^{III}B^V O_4$ in der Reihe der Seltenen Erden gaben wertvolle Hinweise für die Darstellung und die zu erwartenden Eigenschaften der analogen Americiumverbindungen. Die in dieser Verbindungsklasse auftretenden Strukturen sind weitgehend vom Verhältnis der Ionenradien der an der Verbindungsbildung beteiligten Elemente abhängig (Abbildung 8). Die chemische Verwandtschaft der dreiwertigen Actiniden mit den Seltenen Erden zeigen auch die $A^{III}B^V O_4$ -Verbindungen der Elemente Plutonium, Americium und Curium. Diese Verbindungen kristallisieren in den Gittertypen, die auf Grund

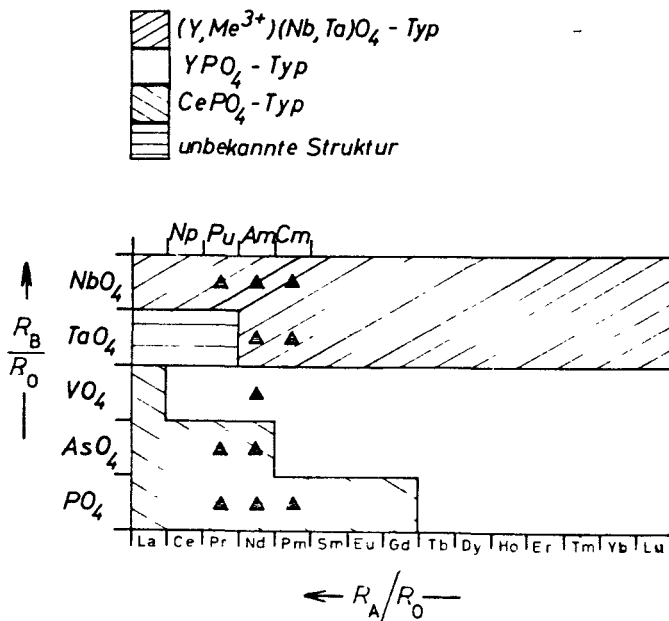


Abbildung 8 Strukturverteilung bei den ternären Oxiden vom Typ $A^{III}B^V O_4$

der Ionenradien der betreffenden Transuranelemente und aus den für die Seltenen Erden erhaltenen Strukturfeldern zu erwarten waren.

2.2.1. Die Systeme $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$

Americium(III) ist aus wässriger Lösung als Hydroxid, Fluorid, Oxalat und Phosphat fällbar. Diese für ein dreiwertiges Ion charakteristischen Fällungsmöglichkeiten wurden schon zu Beginn der Untersuchungen über die Chemie des Americiums festgestellt. Die Struktur der Phosphatniederschläge wurde bisher jedoch noch nicht untersucht.

Eine 0,05 molare AmCl_3 -Lösung wurde durch Auflösen von AmO_2 in wenig konzentrierter Salzsäure und entsprechender Verdünnung mit H_2O hergestellt. Die Säurekonzentration dieser Americiumlösung war etwa 0,1 normal. Die Fällung des Americiumphosphats wurde mit 0,05 m $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in der Siedehitze unter Rühren durchgeführt. Der sich sofort bildende hellrosa Niederschlag wurde längere Zeit bei 80 - 90°C in seiner Mutterlauge gerührt, um eine gute Kristallisation zu erreichen. Danach wurde das Americiumphosphat mehrfach ausgewaschen, abzentrifugiert und auf verschiedene Weise weiterbehandelt.

Wie Mooney (31,32) zeigte, sind die Orthophosphate der Elemente Lanthan, Cer und Neodym dimorph. Eine Modifikation ist monoklin, isomorph mit dem Mineral Monazit, die andere besitzt hexagonale Struktur, die leicht bei mäßig hohen Temperaturen in die monokline Form übergeht. Beide Phasen wurden auch bei AmPO_4 gefunden, je nach Weiterbehandlung des Americiumphosphatniederschlags:

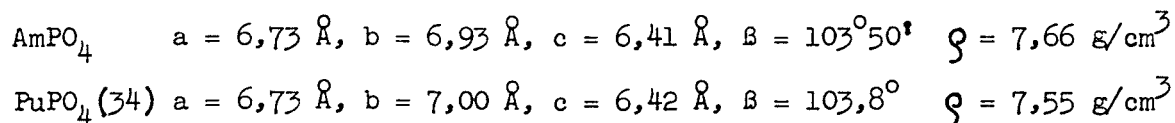
| | Temp. | Zeit | Struktur |
|---|--------|------|-----------|
| thermische Behandlung des Niederschlags | 150°C | 10 h | hexagonal |
| | 200°C | 10 h | hexagonal |
| | 350°C | 10 h | monoklin |
| | 1000°C | 10 h | monoklin |
| hydrothermale Behand- lung des Niederschlags | 150°C | 10 h | hexagonal |
| | 150°C | 5 d | monoklin |
| | 200°C | 10 h | monoklin |
| | 350°C | 10 h | monoklin |

Die hexagonale Phase des AmPO_4 ist bei Zimmertemperatur stabil, geht jedoch bei der thermischen Behandlung über 200°C sehr leicht in die monokline Form über. Wie Mooney zeigte, ist das hexagonale Gitter entlang der Kristallachsen von Kanälen durchzogen, in denen sich pro Formel-einheit maximal 0,5 Moleküle H_2O einlagern können. Die geringe thermische Stabilität der hexagonalen Phase scheint einerseits darauf hinzuweisen, daß das zeolithisch gebunden Wasser notwendig für die Stabilisierung dieser Struktur ist. Andererseits ist nicht anzunehmen, daß der bei 200°C während 10 h getrocknete AmPO_4 -Niederschlag noch Zeolithwasser enthält. Die Röntgenreflexe der bei niederen Temperaturen getrockneten hexagonalen Präparate waren stark diffus verbreitet. Am besten kristallin war das bei 150°C hydrothermal behandelte AmPO_4 , die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme ergab die Gitterkonstanten:

| | a (Å) | c (Å) | c/a | ρ (g/cm ³) |
|--|-----------------|-----------------|-------|-----------------------------|
| $\text{AcPO}_4 \cdot 0-0,5\text{H}_2\text{O}$ (35) | $7,21 \pm 0,02$ | $6,64 \pm 0,03$ | 0,921 | 5,48 |
| $\text{PuPO}_4 \cdot 0-0,5\text{H}_2\text{O}$ (34) | 7,01 | 6,40 | 0,913 | 6,27 |
| $\text{AmPO}_4 \cdot 0-0,5\text{H}_2\text{O}$ | $6,99 \pm 0,01$ | $6,39 \pm 0,01$ | 0,914 | 6,35 |

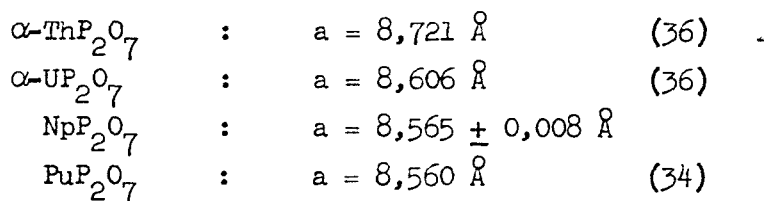
Zum Vergleich sind die Gitterparameter der bekannten Phosphate des Actiniums und Plutoniums mit angegeben.

Monoklines AmPO_4 kann nicht nur durch entsprechende thermische Behandlung des Phosphatniederschlags erhalten werden, sondern auch durch direkte thermische Reaktion von AmO_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im stöchiometrischen Verhältnis bei $600 - 1000^\circ\text{C}$. Bei dieser Reaktion erfolgt ein thermischer Abbau des Am(IV) zu Am(III). Die Analyse des rosafarbenen Reaktionsproduktes ergab einen Am-Gehalt von 72,6 % (berechnet 71,7 %) entsprechend einem Verhältnis von $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,99$. Die Gitterkonstanten des im monoklinen Huttonitgitter (33) kristallisierenden AmPO_4 wurden bestimmt zu:



In den röntgenografischen Dichten der beiden Phasen des AmPO_4 besteht ein ungewöhnlicher Unterschied, die der monoklinen Modifikation ist etwa 20 % größer als die der hexagonalen Form. Die beiden Modifikationen des AmPO_4 zeigen unterschiedliches Lösungsverhalten. Während sich das hexagonale $\text{AmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ leicht in Säuren (auch Phosphorsäure) löst, geht das monokline AmPO_4 nur in starken Mineralsäuren in der Siedehitze in Lösung.

Das Orthophosphat des dreiwertigen Plutoniums wurden von C.W. Bjorklund (34) dargestellt, über die entsprechenden Verbindungen des Neptuniums wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Es wurde deshalb versucht, das noch unbekannte NpPO_4 darzustellen. Eine schwach saure Np^{3+} -Lösung wurde durch Reduktion von NpO_2^+ mit Wasserstoff an Platin erhalten. Nach Zugabe von Na_2HPO_4 bildete sich ein hellgrüner Niederschlag, der jedoch nach Ausweis des Röntgendiagramms kein NpPO_4 , sondern NpP_2O_7 darstellte. Die reine Vierwertigkeit des Neptuniums wurde durch Aufnahme des Absorptionsspektrums einer Lösung der Verbindung in 1 n HClO_4 festgestellt. Verbindungen gleichen Typs wurden bisher in der Reihe der Actiniden von Thorium, Uran und Plutonium dargestellt. Die Pyrophosphate kristallisieren kubisch mit den Gitterkonstanten:



Die Pyrophosphate des Thoriums und Urans vermögen in einer zweiten, rhombischen Modifikation zu kristallisieren (36), bei Neptunium und Plutonium stehen Untersuchungen darüber noch aus. AmAsO_4 wurde durch Eindampfen einer Lösung, die $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ in stöchiometrischen Mengen enthielt, und Tempern des Rückstandes bei 1000°C an Luft erhalten. Das hellrosa gefärbte Reaktionsprodukt enthielt laut Analyse 60,8 % Am (berechnet 63,4 %), was einem Verhältnis $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1 : 1,04$ gleichkommt.

Das bisher noch unbekannte PuAsO_4 konnte ebenfalls dargestellt werden. Es fällt aus schwachsaurer Pu^{3+} -Lösung nach Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ als hellgrüner Niederschlag aus. AmAsO_4 und PuAsO_4 besitzen monokline Huttonitstruktur und sind damit den Arsenaten MeAsO_4 ($\text{Me} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (37) und den Phosphaten MePO_4 ($\text{Me} = \text{La bis Gd}, \text{Pu}, \text{Am}$) isostrukturell. Aus den Pulver-

aufnahmen der beiden Verbindungen ergeben sich die Gitterkonstanten:

$$\begin{array}{l} \text{AmAsO}_4 : a = 6,89 \text{ \AA} \quad b = 7,06 \text{ \AA} \quad c = 6,62 \text{ \AA} \quad \beta = 105^\circ 30' \\ \text{PuAsO}_4 : a = 6,92 \text{ \AA} \quad b = 7,09 \text{ \AA} \quad c = 6,66 \text{ \AA} \quad \beta = 105^\circ 27' \end{array}$$

Aus 0,5 ml einer schwach sauren Lösung, die etwa 40 $\mu\text{g Cm}^{3+}$ /ml enthielt, wurde nach Zugabe einer $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung ein weißer Niederschlag von Curiumphosphat erhalten. Wegen der hohen spezifischen Aktivität des verwendeten ^{244}Cm (HWZ : 17,6 a; spez. Aktivität : 82 m Ci/mg) konnte keine auswertbare Röntgenaufnahme erhalten werden, da die starke Untergrundschwärzung die Reflexe überdeckt. Wie F. Weigel mitteilte, gelang auch ihm die Darstellung des Curiumphosphats (38), er konnte jedoch auch keine Röntgenaufnahme erhalten.

2.2.2. Das System $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$

AmVO_4 kann auf einfache Weise durch thermische Reaktion von AmO_2 mit V_2O_5 im Verhältnis $\text{AmO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ erhalten werden. Das Ausgangsgemisch wurde zunächst 10 h bei 600°C , danach nochmals 10 h bei 1000°C an Luft getempert. Durch diese Behandlung konnte das Schmelzen des V_2O_5 verhindert werden. Die Analyse des rotbraunen Reaktionsprodukts ergab einen Americiumgehalt von 66,5 % (berechnet 67,7 %), daraus ergibt sich das Verhältnis $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1,02$.

AmVO_4 besitzt wie die Vanadate (V) der Seltenen Erden von Ce bis Lu (37) die Struktur der Minerale Zirkon (ZrSiO_4), Thorit (ThSiO_4) und des damit isotypen Xenotims (YPO_4). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $D_{4h}^{19} - I_4/\text{amd}$ mit den Gitterkonstanten:

$$a = 7,31 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 6,42 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 0,878$$

2.2.3. Darstellung und Eigenschaften von AmNbO_4 und AmTaO_4

Die Darstellung von AmNbO_4 erfolgte durch Tempern einer Mischung aus AmO_2 und Nb_2O_5 im stöchiometrischen Verhältnis bei $1100 - 1200^\circ\text{C}$ an Luft. Zum völligen Umsatz war eine 24 stündige Reaktionsdauer notwendig, wobei nach der Hälfte der Reaktionszeit eine nochmalige Durchmischung des Reaktionsgutes durchgeführt wurde. Zur Darstellung des AmTaO_4 mußte eine höhere Reaktionstemperatur angewandt werden. Das Reaktionsprodukt des

thermischen Umsatzes von AmO_2 mit Ta_2O_5 bei 1200°C enthielt nach Ausweis des Röntgendiagramms noch AmO_2 und Ta_2O_5 in größeren Mengen. Reines AmTaO_4 wurde aus AmO_2 und Ta_2O_5 im Verhältnis $\text{AmO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ bei 1450°C in 2 x 12-stündiger Reaktion an Luft erhalten. AmNbO_4 zeigt eine hellbraune Farbe, AmTaO_4 ist rotbraun. Für die beiden Verbindungen wurden folgende Analysenwerte erhalten:

AmNbO_4 : 60,7 % Am (berechnet 60,5 %), $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 0,99$
 AmTaO_4 : 50,1 % Am (berechnet 49,6 %), $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1 : 0,99$

AmNbO_4 und AmTaO_4 kristallisieren im monoklinen Fergusonit-Gitter, dessen Struktur von R.B. Ferguson (39) an YTao_4 aufgeklärt wurde. Die Niobate aller Seltenen Erden (40,41) und die Tantalate der Seltenen Erden von Nd bis Lu (40) besitzen diese Struktur, die sich auch bei dem Mineral Fergusonit (Y, Me^{3+})(Nb,Ta) O_4 findet. In jüngster Zeit wurden auch die Verbindungen PuNbO_4 , CmNbO_4 und CmTaO_4 (42) mit gleicher Struktur dargestellt. Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen von AmNbO_4 und AmTaO_4 ergaben die Gitterkonstanten:

AmNbO_4 $a = 5,444 \text{ \AA}$, $b = 11,25 \text{ \AA}$, $c = 5,141 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 57'$
 AmTaO_4 $a = 5,489 \text{ \AA}$, $b = 11,21 \text{ \AA}$, $c = 5,115 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 22'$

Das Fergusonitgitter kann als monokline Deformation des Scheelitgitters angesehen werden, durch geeignete Behandlung können beide Strukturen ineinander überführt werden. So erfolgt bei Temperaturerhöhung eine kontinuierliche Aufrichtung des monoklinen Gitters, bis bei einer definierten Temperatur die tetragonale Symmetrie erreicht wird. Dieser Übergang monoklin—tetragonal wurde bei allen Seltenerdniobaten und -tantalaten beobachtet, die bei Normaltemperatur Fergusonitstruktur besitzen (43,44). Die Gittertransformation kann leicht aus der Verschiebung der Röntgenreflexe mit steigender Temperatur ersehen werden. Das Zusammenrücken folgender Reflexpaare des monoklinen Gitters zu schließlich einem einzigen Reflex des tetragonalen Gitters wurde zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur für AmNbO_4 herangezogen: $\bar{1}21$ und 121 zu 112 , 200 und 002 zu 200 , 240 und 042 zu 204 (Abbildung 9).

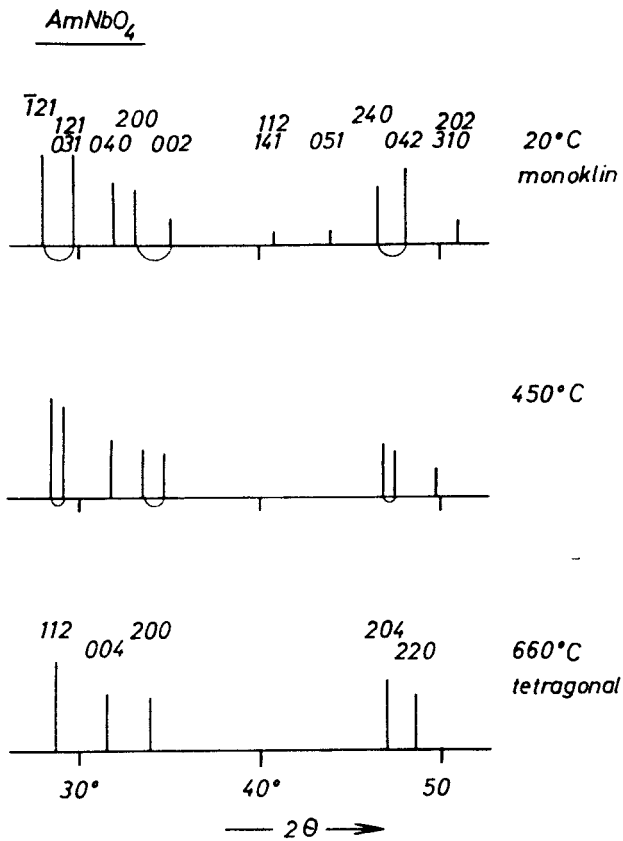


Abbildung 9 Strichdiagramme von AmNbO₄ bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 10 zeigt die kontinuierliche Änderung der monoklinen Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur, bei 660°C ($\pm 20^\circ$) erfolgt der Übergang zur tetragonalen Symmetrie, die Transformation monoklin—tetragonal ist reversibel. Die Parameter der tetragonalen Zelle betragen bei 660°C:

$$a = 5,30 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 11,34 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 2,14$$

Die Temperatur für die Umwandlung monoklin—tetragonal liegt für NdNbO₄ bei 734°C (41,42) und damit etwas höher als bei AmNbO₄.

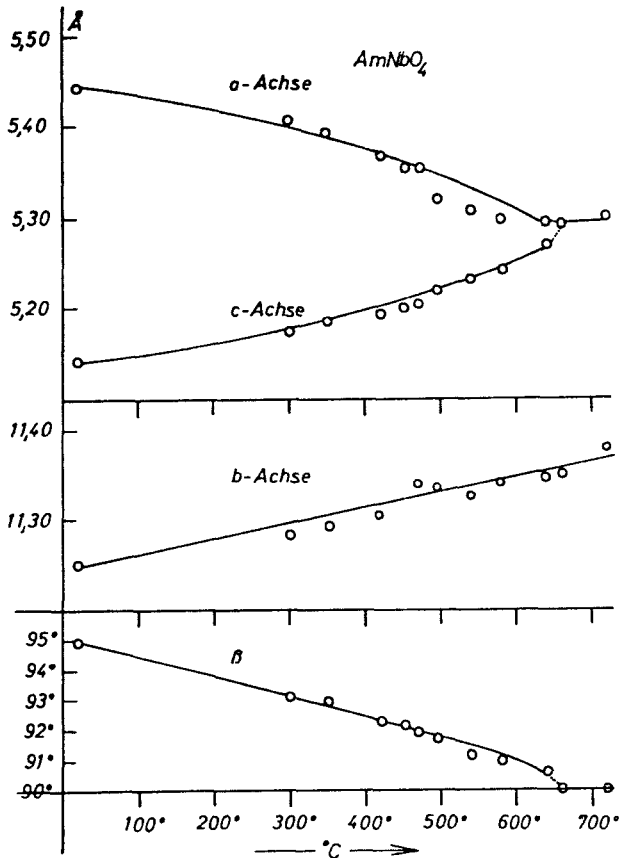


Abbildung 10 -Gitterkonstanten des AmNbO_4 als Funktion der Temperatur

2.2.4. Darstellung und Eigenschaften von Ba_2AmXO_6 und AmXTiO_6 (X = Nb, Ta)

Die ternären Oxide AmNbO_4 und AmTaO_4 reagieren mit BaO oder BaCO_3 zu den quarternären Oxiden $\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$ bzw. $\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man auch durch direkte Synthese aus den drei Komponenten AmO_2 , Nb_2O_5 (Ta_2O_5), BaO . Die Festkörperreaktionen wurden bei Temperaturen zwischen 1200° und 1350°C im Argonstrom ausgeführt. Bei stöchiometrischer Einwaage von BaO wurde kein vollständiger Umsatz erzielt. Das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes aus AmNbO_4 (AmTaO_4) und BaO enthielt noch schwach die Reflexe von AmNbO_4 (AmTaO_4); erfolgte die Synthese aus den Komponenten AmO_2 , Nb_2O_5 (Ta_2O_5) und BaO , so waren noch die Röntgenreflexe von AmO_2 neben denen von $\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$ ($\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$) zu erkennen.

Die quarternären Oxide Ba_2AmNbO_6 und Ba_2AmTaO_6 besitzen geordnete Perowskitstruktur, Am und Nb(Ta) sind dabei auf die Plätze des Ti im $CaTiO_3$ -Gitter verteilt. Auf Grund des Ladungsunterschiedes und des verschieden großen Ionenradius von Am^{3+} und Nb^{5+} (Ta^{5+}), ist eine geordnete Verteilung der beiden Ionen zu erwarten (45). Die dadurch bedingten Überstrukturlinien sind auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen von Ba_2AmNbO_6 und Ba_2AmTaO_6 schwach, aber eindeutig sichtbar. Die kubischen Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{aligned} Ba_2AmNbO_6 & : a = 8,520 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ Ba_2AmTaO_6 & : a = 8,518 \pm 0,008 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe O_h^5 -Fm $\bar{3}$ m. Die Festkörperreaktion zwischen $AmNbO_4$ bzw. $AmTaO_4$ und TiO_2 führt zu den quarternären Oxiden $AmNbTiO_6$ und $AmTaTiO_6$. Einfacher lassen sich diese Verbindungen durch thermischen Umsatz von AmO_2 mit Nb_2O_5 (Ta_2O_5) und TiO_2 darstellen, eine 24 stündige Reaktion bei $1150^\circ C$ an Luft führte zu den reinen Verbindungen. $AmNbTiO_6$ und $AmTaTiO_6$ sind von gelbbrauner Farbe.

Nach Ausweis der Röntgendiagramme sind die Americiumverbindungen den entsprechenden quarternären Oxiden der Seltenen Erden SE $NbTiO_6$ (SE = La-Lu) (47) und SE $TaTiO_6$ (SE = La-Dy) (66) isotyp. Natürliche strukturelle Analoga dieser Verbindungen sind die Minerale der Äschynit-Prioritgruppe. Sie kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnam. Für die Minerale dieser Gruppe ist das Verhältnis der orthorhombischen Achsen $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$ charakteristisch (48). Die Auswertung der Pulveraufnahmen ergab für $AmNbTiO_6$ und $AmTaTiO_6$ folgende Gitterkonstanten:

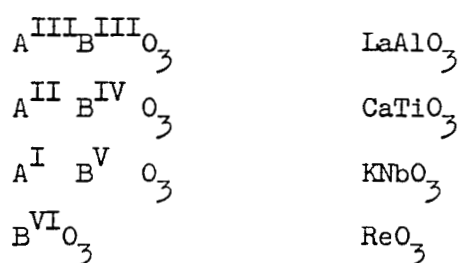
$$\begin{aligned} AmNbTiO_6 & : a = 5,34 \pm 0,01 \text{ \AA}, b = 11,00 \pm 0,02 \text{ \AA}, c = 7,53 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ & a : b : c = 0,485 : 1 : 0,684 \\ AmTaTiO_6 & : a = 5,33 \pm 0,01 \text{ \AA}, b = 10,95 \pm 0,02 \text{ \AA}, c = 7,49 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ & a : b : c = 0,485 : 1 : 0,685 \end{aligned}$$

Die Analyse der beiden Verbindungen ergab einen Americiumgehalt von

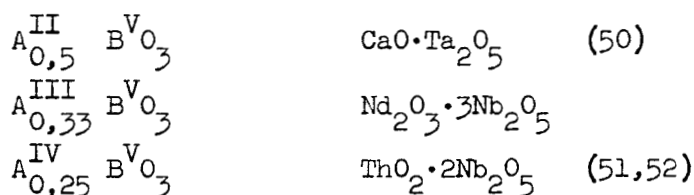
$$\begin{aligned} 49,8 \% \text{ (berechnet } 50,4 \% \text{)} & \text{ für } AmNbTiO_6 \text{ und} \\ 43,7 \% \text{ (berechnet } 42,6 \% \text{)} & \text{ für } AmTaTiO_6 \end{aligned}$$

2.3. Verbindungen des Americiums vom Typ ABO_3

Unter den Strukturen, in denen die Verbindungen vom Typ ABO_3 kristallisieren, nimmt die Perowskitstruktur eine überragende Stelle ein. Die Verbindungen vom Perowskittyp sind im Idealfall kubisch, je nach der Größe der beteiligten Ionen kann jedoch eine Deformation nach rhomboedrischer oder orthorhombischer Symmetrie erfolgen. Auf die Gitterplätze A und B des Perowskitgitters können Ionen verschiedenster Ladung verteilt werden. So kann man folgende Reihe aufstellen (49):



Weiterhin ist es möglich, daß die Gitterplätze nur teilweise besetzt werden, wie folgende Verbindungen mit Perowskitstruktur zeigen:



In einer idealen Perowskitstruktur besteht zwischen den Radien der Ionen A^{n+} , $B^{(6-n)+}$, O^{2+} der Zusammenhang:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Jedoch besteht ein gewisser Spielraum für die Radienverhältnisse der beteiligten Ionen, weshalb von Goldschmidt der Toleranzfaktor t in die Bedingungsgleichung eingeführt wurde:

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Als niederster Wert für den Toleranzfaktor gilt $t = 0,77$, unterhalb dieses Wertes tritt im allgemeinen keine Perowskitstruktur mehr auf.

2.3.1. Die Systeme BaO/AmO₂ und SrO/AmO₂

Im Sauerstoffstrom bildet sich bei der thermischen Reaktion von BaO₂ mit AmO₂ bei 1250°C BaAmO₃. Setzt man für diese Reaktion ein Molverhältnis AmO₂ : BaO₂ = 1 : 1,0 ein, so wird nur ein Teil des AmO₂ aufgeschlossen, wie aus den Pulverdiagrammen hervorgeht. Erst bei einem Molverhältnis AmO₂ : BaO₂ = 1 : 1,5 konnte in 30-stündiger Reaktion bei 1250°C ein völliger Aufschluß des AmO₂ erreicht werden. Die Festkörperreaktion von AmO₂ mit SrO führt selbst bei einem Molverhältnis AmO₂ : SrO = 1 : 1,5 nicht zum völligen Umsatz des eingesetzten AmO₂ mit SrO, die Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte enthielten stets noch die Reflexe des AmO₂. Die dunkelbraunen Verbindungen BaAmO₃ und SrAmO₃ sind in starken konzentrierten Säuren löslich.

Wie die analogen Verbindungen des Neptuniums (53) und Plutoniums (54,55) besitzt BaAmO₃ kubische Perowskitstruktur. Der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor dieser Verbindung beträgt $t = 0,86$. Aus der Debye-Scherrer-Aufnahme ergibt sich die Gitterkonstante:

$$a = 4,365 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Das Röntgendiagramm des Reaktionsproduktes aus AmO₂ und SrO zeigt neben den Linien des AmO₂ weitere Reflexe, die denen des BaAmO₃ analog sind. Allerdings sind diese Reflexe stark diffus verbreitert und zeigen bei hohen Brechungswinkeln keine $K_{\alpha-1} - K_{\alpha 2}$ Aufspaltung. Aus diesen Gründen wird für SrAmO₃ eine pseudokubische Struktur angenommen, obwohl der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor von $t = 0,79$ für SrAmO₃ noch kubische Perowskitstruktur zulassen würde. Die pseudokubische Zelle hat die Gitterkonstante

$$a = 4,23 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

2.3.2. Das System Am₂O₃/B₂O₃

Die Festkörperreaktion von AmO₂ mit H₃BO₃ oder B₂O₃ ergibt bei stöchiometrischem Einsatz der Komponenten Americiumborat AmBO₃. Bei einer Temperatur von 900°C führt eine 12 stündige Reaktionszeit zum völligen Umsatz unter thermischem Abbau des Am(IV) zu Am(III). Das hellrosa gefärbte AmBO₃ ist in konzentrierten Mineralsäuren in der Siedehitze löslich. Die Analyse ergab einen Americiumgehalt von 83,0 % (berechnet 80,5 %) entsprechend einem Molverhältnis Am₂O₃ : B₂O₃ = 1 : 0,97.

Die röntgenographische Analyse zeigte Isotypie des AmBO_3 mit den Nieder-
temperaturmodifikationen von LaBO_3 und NdBO_3 (56). Diese Verbindungen
kristallisieren im orthorhombischen Aragonitgitter (metastabile Modifikation
von CaCO_3). Die Auswertung der Pulveraufnahmen des AmBO_3 ergab die Gitter-
konstanten:

$$a = 5,053 \pm 0,005 \text{ \AA}; b = 8,092 \pm 0,005 \text{ \AA}; c = 5,738 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

2.3.3. Das System $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Beim Umsatz von AmO_2 mit Al_2O_3 bei 1250°C im Wasserstoffstrom wurde keine
Reaktion der Komponenten untereinander festgestellt. Um die zur Reaktion
erforderliche Temperatur nicht erhöhen zu müssen, wurde eine Mischhydroxid-
fällung der dreiwertigen Hydroxide von Americium und Aluminium im Ver-
hältnis 1 : 1 vorgenommen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag
wurde 2 x 8 Stunden bei 1250°C im Wasserstoffstrom getempert. Nach Aus-
weis des Röntgendiagramms handelte es sich bei dem hellrosa Reaktions-
produkt um AmAlO_3 . Laut Analyse enthielt das AmAlO_3 74,2 % Am (berechnet
76,3 %), dieser Gehalt entspricht einem Oxidverhältnis von $\text{Am}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 =$
1 : 1,03.

AmAlO_3 besitzt wie die analogen ternären Oxide der Seltenen Erden La, Pr, Nd
(57) und des Plutoniums (55) ein hexagonal verzerrtes Perowskitgitter mit
der Raumgruppe $D_{3d}^5 - R \bar{3} m$. Die hexagonalen Gitterkonstanten des AmAlO_3
betragen:

$$a_{\text{hex.}} = 5,336 \pm 0,005 \text{ \AA}, c_{\text{hex.}} = 12,91 \pm 0,02 \text{ \AA}, \frac{c}{a} = 2,42$$

Das hexagonale Gitter kann mit einer rhomboedrischen Elementarzelle be-
schrieben werden, da die hexagonale Indizierung die Rhomboederbedingung
 $k-h+l = 3n$ erfüllt. Die rhomboedrischen Gitterkonstanten ergeben sich aus
den hexagonalen nach

$$a_{\text{rh.}} = a_{\text{hex.}} \sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{1}{9}} \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2 \sqrt{\frac{1}{3} + \left(\frac{c}{a}\right)^2 \frac{1}{9}}}$$

zu

$$a_{\text{rh.}} = 5,29 \text{ \AA} \quad \alpha_{\text{rh.}} = 60^\circ 32'$$

Wie die geringe Abweichung des Rhomboederwinkels α von 60° zeigt, hat die rhomboedrische Zelle große Ähnlichkeit mit einer aus der kubisch flächenzentrierten Zelle abgeleiteten Zelle.

Die Parameter der Pseudozelle lassen sich errechnen nach

$$a_p = \frac{1}{2} a_{rh.} \sqrt{(3-2 \cos \alpha_{rh.})} \quad \cos \alpha_p = \frac{2 \cos \alpha_{rh.} - 1}{3-2 \cos \alpha_{rh.}}$$

Sie betragen

$$a_p = 3,75 \text{ \AA}, \quad \alpha_p = 90^\circ 28'.$$

Russel und Mitarbeiter (55) geben für die Gitterkonstanten des PuAlO_3 folgende Werte an:

| hexagonale Zelle | rhomboedrische Zelle | Pseudozelle |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| $a = 5,367 \text{ \AA}$ | $a = 5,33 \text{ \AA}$ | $a = 3,78 \text{ \AA}$ |
| $c = 13,43 \text{ \AA}$ | $\alpha = 56^\circ 4'$ | $\alpha = 90^\circ 24'$ |

Offensichtlich sind den Autoren bei der Berechnung einige Fehler unterlaufen. Zwischen den Parametern für die a-Achsen der hexagonalen und der rhomboedrischen Zelle besteht die Beziehung:

$$a_{hex.} = 2 a_{rh.} \cdot \sin \frac{\alpha_{rh.}}{2}$$

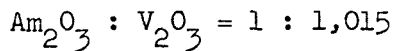
Daher kann $a_{hex.}$ niemals größer als $a_{rh.}$ sein, wenn der Winkel $\alpha_{rh.} < 60^\circ$ ist. Mit Hilfe der in (55) angegebenen experimentellen d-Werten für PuAlO_3 wurde eine Neuberechnung der Gitterkonstanten durchgeführt. Sie ergab:

| hexagonale Zelle | rhomboedrische Zelle | Pseudozelle |
|-------------------------|------------------------|------------------------|
| $a = 5,367 \text{ \AA}$ | $a = 5,36 \text{ \AA}$ | $a = 3,79 \text{ \AA}$ |
| $c = 13,12 \text{ \AA}$ | $\alpha = 60^\circ 6'$ | $\alpha = 90^\circ 5'$ |

2.3.4. Das System $\text{Am}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_3$

Die Reduktion des im Kapitel 2.2.2. beschriebenen AmVO_4 im Wasserstoffstrom führt bei 1200°C zu einem ockerfarbenen Reaktionsprodukt, das nach Ausweis des Röntgendiagramms AmVO_3 darstellt. Die Analyse lieferte das Ergebnis:

69,7 % Am (berechnet 70,9 %)



Wie die Vanadate(III) der Elemente Neodym (58) und Plutonium (55) kristallisiert AmVO_3 im orthorhombisch deformierten Perowskitgitter mit den Gitterkonstanten

| | | | |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| AmVO_3 | $a = 5,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ | $b = 5,58 + 0,01 \text{ \AA}$ | $c = 7,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$ |
| PuVO_3 (55) | $a = 5,48 \text{ \AA}$ | $b = 5,61 \text{ \AA}$ | $c = 7,78 \text{ \AA}$ |

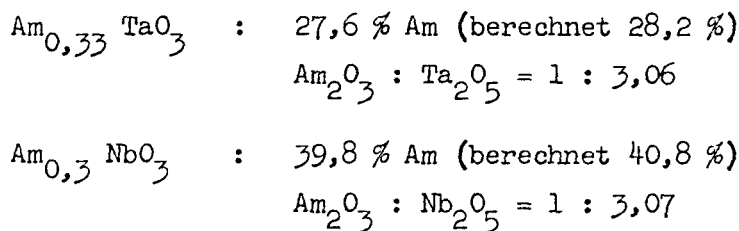
Die Reflexe des Röntgendiagramms konnten durch Vergleich mit den d-Werten für PuVO_3 , wie sie von Russel, Harrison und Brett (55) angegeben werden, indiziert werden. Die Vanadate(III) des Plutoniums und Americiums kristallisieren wie eine große Zahl ternärer Oxide der Seltenen Erden mit Sc, Ga, Fe, Al, V (58) in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pbnm.

2.3.5. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}_2\text{O}_5$ (X = Nb, Ta) und analoger Verbindungen der Lanthaniden

Untersuchungen über die Reaktionen der Dioxide der Actinidenelemente mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 führten zur Synthese der ternären Oxide $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ (Me = Ce, Th, Pa, U, Np, Pu; X = Nb, Ta) (51,52), die eine Perowskitfehlstellenstruktur aufweisen. Die röntgenographische Analyse des Reaktionsproduktes der Festkörperreaktion von AmO_2 mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 bei $\text{Am} : \text{Nb}(\text{Ta}) = 1 : 4$ ergab, daß sich auch hierbei eine Verbindung mit Perowskitstruktur gebildet hatte. Die Gitterkonstanten, die sich aus den Pulveraufnahmen errechneten, waren jedoch weit größer, als diejenigen, welche durch Extrapolation in der Reihe $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ Me = Th, U, Pu für die Gitterkonstanten der Verbindungen $\text{AmO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{AmO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ zu erwarten waren. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Reaktionsprodukte der Reaktion von AmO_2 mit $2\text{Nb}_2\text{O}_5$ bzw. $2\text{Ta}_2\text{O}_5$ immer die gleichen Gitterparameter aufwiesen, unabhängig von der Darstellung im O_2 -, Ar- oder H_2 -Strom. Die Pulveraufnahmen enthielten außerdem noch die

Reflexe des Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . Aus diesen Befunden ergab sich, daß das Am(IV) auch hier zu Am(III) thermisch abgebaut wurde, wie das bei allen untersuchten Reaktionen des AmO_2 mit anderen Oxiden - mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalioxide - der Fall war. Wie bereits erwähnt, kristallisieren die Verbindungen vom Typ $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ in einem Perowskitfehlstellengitter, wie sich durch die Schreibweise $Me_{0,25}^{IV} X_{0,3}^V O_3$ verdeutlichen läßt. Die Americiumverbindungen besitzen ebenfalls Perowskitfehlstellenstruktur - nur mit weniger A-Fehlstellen - gemäß der Formel $Am_{0,33}^{III} X^V O_3$.

Die Reindarstellung der Verbindungen $Am_{0,33} NbO_3$ und $Am_{0,33} TaO_3$ gelang durch Tempern der Mischhydroxidfällung aus Americiumhydroxid und Niob- bzw. Tantaloxidhydrat im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis. Die Synthese des $Am_{0,33} NbO_3$ erfolgte bei $1200^\circ C$, die des $Am_{0,33} TaO_3$ bei $1450^\circ C$; als Reaktionszeit wurde in beiden Fällen 2 x 12 Stunden gewählt. Die Analyse der gelbbraunen Verbindungen ergab:



R.S. Roth (59) fand im System $La_2O_3 - Nb_2O_5$ die Verbindung $La_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ mit orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur. Um weitere Vergleichsmöglichkeiten für die ternären Oxide des Americiums zu erhalten, wurden auch die Oxide der Seltenen Erden auf ihre Fähigkeit untersucht, mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 Verbindungen des Typs $SE_2O_3 \cdot 3X_2O_5$ zu bilden. Dazu wurde eine Mischhydroxidfällung aus SE-hydroxid und Nioboxidhydrat bzw. Tantaloxidhydrat vorgenommen, und diese bei $1250^\circ C$ (Nb) bzw. $1450^\circ C$ (Ta) 2 x 12 h getempert. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- a) Die Oxide der Seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd bilden mit Nb_2O_5 ternäre Oxide vom Typ $SE_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ mit Perowskitstruktur.
Die Reaktion der Oxide der Seltenen Erden von Sm bis Lu mit Nb_2O_5 ergab unter den gewählten Bedingungen als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus $SENbO_4$ und Nb_2O_5 .
- b) Verbindungen des Typs $SE_2O_3 \cdot 3Ta_2O_5$ mit Perowskitstruktur werden von den Seltenen Erden La bis Er gebildet. Mit den Oxiden der Seltenen Erden von Tm bis Lu wurde ein Gemisch von $SETaO_4$ und Ta_2O_5 als Reaktionsprodukte erhalten.

Von den dargestellten Verbindungen wurden sowohl Debye-Scherrer- als auch Goniometerdiagramme aufgenommen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten nur tetragonale Symmetrie der ternären Oxide, während auf den Goniometeraufnahmen teilweise orthorhombische Aufspaltung der Reflexe zu erkennen war. Wahrscheinlich kristallisieren die Verbindungen des Typs $Me_2O_3 \cdot 3X_2O_5$ in einem orthorhombisch deformierten Perowskitgitter, mit nur geringen Unterschieden in den Identitätsabständen der a- und b-Achse. Zur Aufklärung der tatsächlich vorliegenden Struktur ist eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen notwendig. Von den Verbindungen des Americiums konnten nur Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen werden, sodaß nur tetragonale Auswertung möglich war.

Die Gitterkonstanten der Am-Verbindungen stimmen mit denen der Nd-Verbindungen gut überein, wie aus der Ähnlichkeit der Ionenradien von Am^{3+} (0,99 Å) und Nd^{3+} (0,995) zu erwarten war.

Kovba beschreibt in (52) die Verbindung $Ce(NbO_3)_4$ mit vierwertigem Cer. Unter den dort angegebenen Bedingungen (N_2 , $1100^\circ C$) wurde jedoch beim Tempern eines Gemisches aus $CeO_2 + 2Nb_2O_5$ die Bildung von $Ce_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5 + Nb_2O_5$ beobachtet. Dies wurde aus der Größe der Gitterkonstanten, die sich gut zwischen die von $La_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ und $Pr_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ einreichten, und aus dem Ergebnis der DT-Analyse geschlossen. Diese ergab für ein Gemisch aus CeO_2 und $1,5Nb_2O_5$ beim Tempern eine Gewichtsabnahme von 1,22 % (berechnet für $CeO_2 \cdot 1,5Nb_2O_5 \longrightarrow CeO_{1,5} \cdot 1,5Nb_2O_5 : 1,38 \%$).

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenfassung der Gitterkonstanten der ternären Oxide $Me_2O_3 \cdot 3X_2O_5$.

| Verbindung | a (Å) | b (Å) | c (Å) | v (Å ³) |
|--------------------------|-------|-------|-----------|---------------------|
| $Am_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ | 3,891 | | 7,835 | 118,6 |
| $La_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ | 3,909 | 3,917 | 7,904 | 121,1 |
| | 3,910 | 3,917 | 7,91 (57) | |
| $Ce_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ | 3,897 | 3,915 | 7,879 | 120,2 |
| $Pr_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ | 3,888 | 3,914 | 7,852 | 119,4 |
| $Nd_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ | 3,879 | 3,909 | 7,837 | 118,8 |

| Verbindung | a (Å) | b (Å) | c (Å) | v (Å) ³ |
|--|-------|-------|-------|--------------------|
| Am ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,889 | | 7,820 | 118,3 |
| La ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,917 | | 7,894 | 121,1 |
| Ce ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,903 | | 7,875 | 120,0 |
| Pr ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,894 | 3,914 | 7,848 | 119,6 |
| Nd ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,883 | 3,906 | 7,827 | 118,7 |
| Sm ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,875 | 3,892 | 7,797 | 117,6 |
| Eu ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,871 | 3,885 | 7,792 | 117,2 |
| Gd ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,870 | | 7,784 | 116,5 |
| Tb ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,851 | | 7,780 | 115,4 |
| Dy ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,841 | | 7,768 | 114,3 |
| Ho ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,836 | | 7,758 | 114,1 |
| Y ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,828 | | 7,756 | 113,6 |
| Er ₂ O ₃ · 3Ta ₂ O ₅ | 3,827 | | 7,752 | 113,5 |

Die Fehlergrenze beträgt für die Gitterkonstanten $\pm 0,01 \text{ \AA}$, für das Zellvolumen $\pm 0,5 \text{ \AA}^3$.

2.4. Untersuchung von Strahlenschäden an Am-Verbindungen

Wird ein Festkörper einer Bestrahlung mit schweren Teilchen (n,p, α , Spaltfragmente) ausgesetzt, so ist nach einer gewissen Zeit eine Veränderung der Gitterkonstanten der Elementarzelle festzustellen. In der Regel ist dies eine Ausdehnung, bedingt durch die Versetzung von Gitterbausteinen auf Zwischengitterplätze. Bauen radioaktive Nuklide einen solchen Festkörper auf, so ist durch die "innere" Bestrahlung, d.h. durch den radioaktiven Zerfall, ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Besonders trifft dies auf Radionuklide zu, die unter α -Emission zerfallen. Neben der Versetzung von Gitterbausteinen durch diese "innere" α -Aktivität, kommt in diesem Falle noch die Versetzung durch das Rückstoßatom hinzu. Durchquert ein Rückstoßatom oder α -Teilchen ein Gebiet, in dem bereits eine Strahlenschädigung stattgefunden hat, so wird kein weiterer Schaden verursacht (60), daher strebt die relative Gitteränderung einem Grenzwert zu. Die relative Zunahme der Gitterkonstanten kann dabei durch die Gleichung $\frac{\Delta x}{x} = a (1 - e^{-bt})$ dargestellt werden.

Strahlenschäden, die in Kristallen mit α -aktiven Nukliden auftreten, wurden z.B. von P.M. Hurley und H.W. Fairbairn (61) am Beispiel von natürlichen Zirkon mit einem Gehalt bis zu 0,1 % Uran und von Rand, Fox und Street (62) an einigen Plutoniumverbindungen untersucht.

Experimentelle Ergebnisse, die für die kubischen Verbindungen AmO_2 (CaF_2 -Gitter) und $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Pyrochlor-Typ) und für das tetragonale Li_4AmO_5 erhalten wurden, zeigen die Abbildungen 11, 12 und 13. Nach anfänglich kontinuierlicher **Zunahme der Gitterkonstanten mit der Lagerzeit** ist bei AmO_2 und $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ nach etwa 150 bzw. 70 Tagen der Grenzwert der relativen Gitterausdehnung erreicht. Die experimentell erhaltenen Werte für $\frac{\Delta a}{a}$ können dabei im Falle des AmO_2 mit befriedigender Genauigkeit durch die Gleichung $\frac{\Delta a}{a} = 3,5 (1 - e^{-0,042t})$, im Falle des $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ durch $\frac{\Delta a}{a} = 2,0 (1 - e^{-0,067 \frac{t}{7}})$ (t = Zeit in Tagen) dargestellt werden. Die Gitterkonstante des AmO_2 verändert sich insgesamt von $a_0 = 5,376 \text{ \AA}$ auf $a = 5,395 \text{ \AA}$ entsprechend einer Zunahme von 0,35 %, die des $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ von $a_0 = 10,576 \text{ \AA}$ auf $a = 10,599 \text{ \AA}$, was einem Wachstum von 0,22 % entspricht. Die Debye-Scherrer Aufnahmen zeigten auch nach langer Lagerzeit der Präparate (~ 400 Tage) kaum eine Veränderung in Bezug auf Intensität und Schärfe der einzelnen Linien.

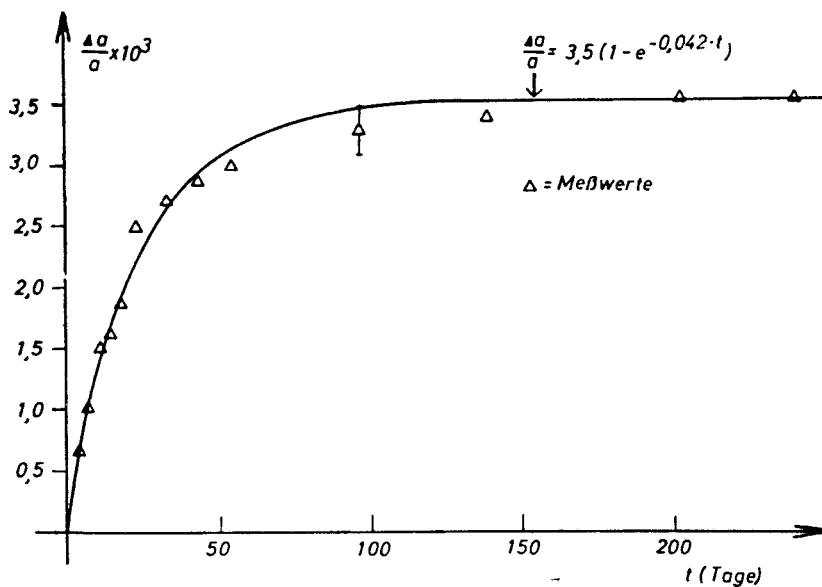


Abbildung 11 Relative Gitterzunahme von AmO₂ mit der Lagerzeit

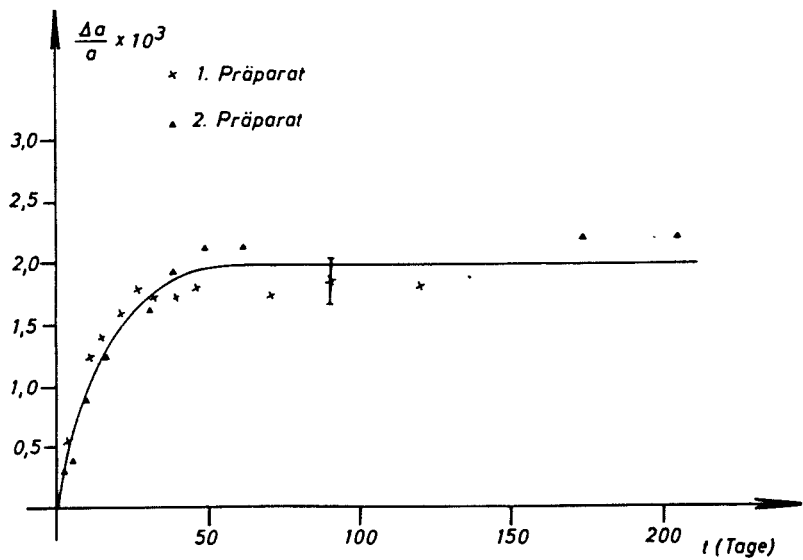


Abbildung 12 Relative Gitterzunahme von Am₂Hf₂O₇ mit der Lagerzeit

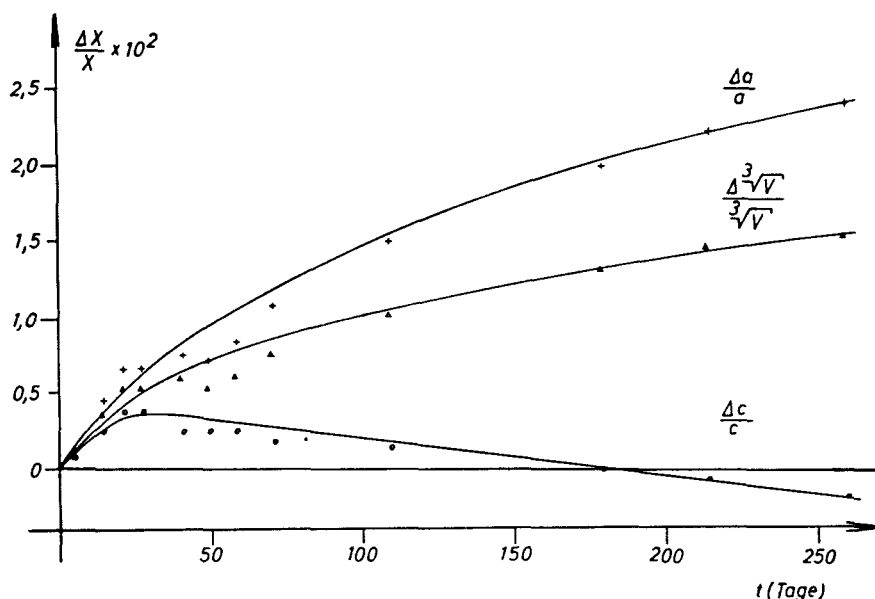


Abbildung 13 Relative Änderung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens des Li_4AmO_5 mit der Lagerzeit

Etwas anders lauteten die Ergebnisse bei der Untersuchung des tetragonalen Li_4AmO_5 . Zellvolumen sowie a-Achse nehmen mit der Lagerzeit zu; für beide Größen konnte während der Beobachtungszeit kein Grenzwert erhalten werden. Die Zunahme der a-Achse war um eine Größenordnung stärker als bei den oben besprochenen Verbindungen. Die Gitterkonstante a stieg innerhalb von 260 Tagen von $a_0 = 6,666 \text{ \AA}$ auf $a_t = 6,827 \text{ \AA}$, was einer Zunahme von 2,4 % gleichkommt. Nach anfänglicher Zunahme wurde weiterhin für die c-Achse eine Abnahme festgestellt; nach etwa 180 Tagen sank die Gitterkonstante noch unter den ursprünglich erhaltenen Wert. Die Qualität der Pulveraufnahmen nahm mit der Lagerzeit beträchtlich ab, sowohl im Hinblick auf die Linienintensitäten als auch auf die Linienschärfe, sodaß nach etwa 300-tägiger Lagerzeit keine Auswertung mehr möglich war. Wahrscheinlich beruht die Schädigung des Kristallgitters hierbei nicht nur auf der Versetzung der Gitterbausteine auf Zwischengitterplätze, sondern auch auf einer Reduktion des Am(VI) zu Am(V).

Abbildung 14 zeigt schematisch die Änderung des Pulverdiagramms von Li_4AmO_5 nach 260 tägiger Lagerzeit.

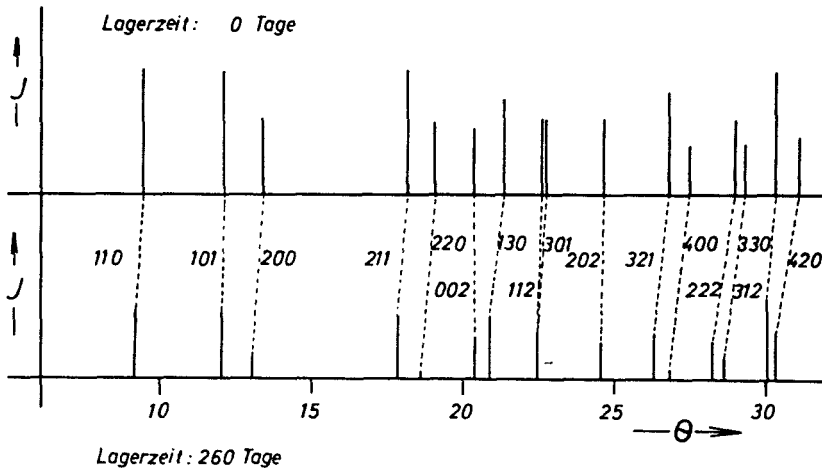


Abbildung 14 Strichdiagramme von Li_4AmO_5 nach verschiedenen Lagerzeiten.

3. Arbeits- und Untersuchungsmethoden

3.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

Das Arbeiten mit Am^{241} macht umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Die relativ kurze Halbwertszeit von 458 a ergibt eine spezifische Aktivität von $7,19 \cdot 10^9 \text{ } \alpha/\text{min} \cdot \text{mg}$ (3,2 m Ci/mg). Um physiologische Schäden und radioaktive Kontamination zu vermeiden, mußten sämtliche Versuche und Manipulationen in Handschuhkästen (Glove-Boxen) durchgeführt werden. Für die Untersuchungen standen drei Glove-Boxen aus V2A-Stahl zur Verfügung, die über Schleusen zu einer Arbeitseinheit zusammengefügt waren (Abbildung 15).

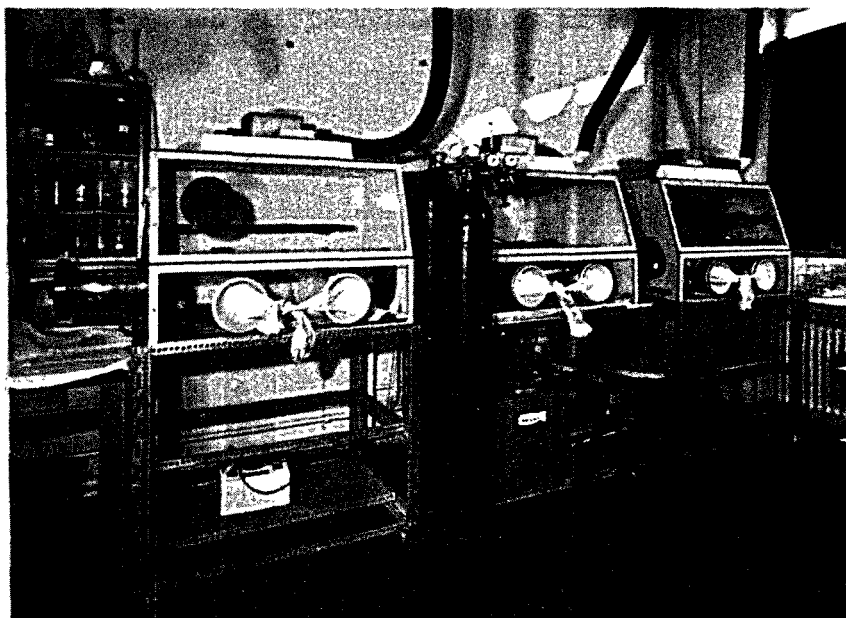


Abbildung 15 Handschuhboxen

Die einzelnen Versuche wurden im Milligrammaßstab durchgeführt, für die Reaktionen wurden Einwägen von 5 - 10 mg AmO_2 verwendet. Das Arbeiten mit diesen geringen Substanzmengen verursachte einige Schwierigkeiten, die beim Arbeiten im Grammaßstab nicht auftreten. Besonders mußten mögliche Reaktionen mit dem Tiegelmateriale berücksichtigt werden, da ein normalerweise unbedeutender Umsatz mit diesem bei den geringen Mengen große Effekte zeigen kann. Bei Verwendung poröser Reaktionsgefäße (Sinterkorund, Thoriumdioxid) treten erhebliche Substanzverluste dadurch ein, daß die Substanz in das Tiegelmateriale eindiffundiert. Selbst in hochgereinigten Gasen konnten Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden.

So genügte bereits der in "Dreiring"-Stickstoff noch vorhandene Sauerstoff, um in Gegenwart von Li_2O Am(IV) zu Am(V) zu oxydieren.

Die thermischen Reaktionen bis zu 1200°C wurden in einem Kanthalröhrenofen durchgeführt, für Temperaturen bis zu 1500°C stand ein Siltröhrofen (beide Fa. Heraeus) zur Verfügung. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt/Pt-Rh Element. Zur Aufnahme der Substanzen dienten Schiffchen aus Sinterkorund, Thoriumoxid, Gold und Platin.

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Auf röntgenographische Untersuchungen der bei den einzelnen Reaktionen anfallenden Reaktionsprodukte wurde in vorliegender Arbeit der größte Wert gelegt, da bei den verwendeten geringen Substanzmengen diese Methode die sichersten Schlüsse auf die vorliegenden Reaktionsprodukte erlaubt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit Ni- gefilterter CuK_α -Strahlung in einer 114,6 mm Röntgenkamera mit dem Röntgengerät "Kristalloflex II" der Firma Siemens und Halske durchgeführt. Für Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur wurde eine 19 cm Hochtemperaturkamera der Firma Unicam/England verwendet. Die Präparate wurden für die Aufnahmen in Kapillaren aus Lindemann Glas von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen, für Hochtemperaturaufnahmen wurden solche aus Quarzglas mit 0,5 mm Durchmesser gewählt. Die Eigenstrahlung des Am^{241} (59 keV Gammastrahlung) beschränkte die Belichtungszeit auf etwa 7 Stunden, da sonst die Untergrundschwärzung auf den Röntgenfilmen zu stark wurde, doch reichte die Belichtungszeit aus, um Aufnahmen guter Qualität zu erhalten. Die Auswertung der Pulveraufnahmen erfolgte nach der asymmetrischen Methode von Straumanis. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden bei kubischen, tetragonalen und hexagonalen Verbindungen die Extrapolationsmethoden von Nelson-Riley (63) und Taylor-Floyd (64) herangezogen.

3.3. Analytische Methoden

Zur quantitativen Bestimmung des Americiums wurde die γ -Strahlung des Am^{241} verwendet. Dazu wurde aus drei verschiedenen Einwägen von AmO_2 die in Abbildung 16 gezeigte Eichkurve aufgestellt. Zur Ausführung der Analysen wurden 1 - 2 mg der betreffenden Substanz auf $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ mg genau eingewogen, auf geeignete Weise ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze, Säuren etc.) gelöst und zur Vermeidung

der Bildung von Radiokolloiden mit 1 m HCl auf 50 ccm aufgefüllt. Dieser Lösung wurde mit 2 µl fassenden Mikrokapillaren die zur Messung gewünschte Menge entnommen und im NaI(Tl)-Bohrlochkristall ausgemessen.

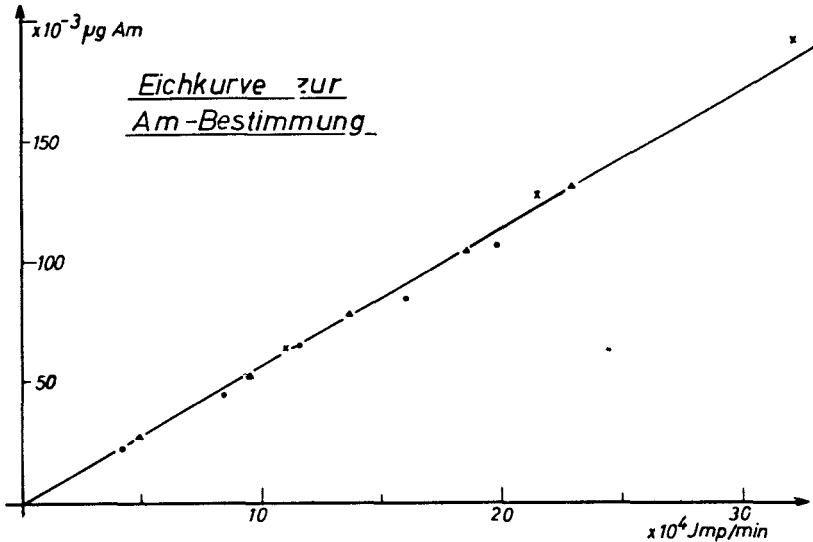


Abbildung 16 Eichkurve zur quantitativen Am-Bestimmung

Durch Unsicherheiten, die durch den hohen Grad der Verdünnung, beim Abpipettieren und durch die statistischen Schwankungen der Zählrate auftreten, konnte hierbei nur eine Genauigkeit von $\pm 3 - 5 \%$ erreicht werden

3.4. Ausgangssubstanzen

Für die beschriebenen Untersuchungen stand AmO_2 zur Verfügung, das von der US-AEC, Oak Ridge, mit folgender spektrografischer Analyse geliefert wurde:

| | | | |
|------------------------|---|-----------|--------------------|
| AmO_2 -Gehalt | : | 97 % | |
| Verunreinigungen | : | 2 % | La |
| | : | < 0,25 % | Cd, Co, Ni, Th, Zr |
| | : | < 0,1 % | Ca, Cr, Mo, Mn, Pd |
| | : | < 0,025 % | Cu, Fe, Gd |

Li_2O wurde durch thermische Zersetzung des Li_2CO_3 im Hochvakuum (Hg-Pumpe) bei 700° dargestellt. Ebenso wurde BaO durch thermische Zersetzung des BaCO_3 bei 1250°C im Hochvakuum dargestellt.

Für die übrigen Reaktionen wurden Reagentien mit der größten im Handel erhältlichen Reinheit verwendet.

4. Röntgenografische Tabellen

Die folgenden Tabellen zeigen die Auswertungen der Debye-Scherrer-Aufnahmen, die mit Ni- gefilterter CuK_α -Strahlung hergestellt wurden. Neben den Miller'schen Indizes sind die gemessenen $\sin^2\theta$ -Werte der einzelnen Röntgenreflexe aufgeführt. Aus ihnen wurden nach den bekannten Gleichungen (65) die Gitterkonstanten berechnet, und diese in allen möglichen Fällen nach Nelson-Riley (63) und Taylor-Floyd (64) korrigiert. Aus den so erhaltenen Gitterkonstanten wurden die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt.

Die angegebenen Intensitäten I wurden abgeschätzt, indem dem stärksten Reflex der jeweiligen Aufnahme die Intensität 5, dem schwächsten die Intensität 1 zugeordnet wurde.

Die Angaben der Gitterkonstanten sowie des Volumens der Elementarzelle V erfolgt in Angströmeinheiten, aus ihnen wurden die röntgenographischen Dichten ρ (Dimension g/cm^3) errechnet.

Zum Vergleich werden bei der Angabe der Strukturdaten der Americiumverbindungen jeweils die entsprechenden Werte für eine isotype Verbindung angegeben. Für die Verbindungen des dreiwertigen Americiums wurden dafür hauptsächlich die Verbindungen des Neodyms gewählt, da Nd^{3+} in seinem Ionenradius dem Am^{3+} am nächsten kommt. In den meisten anderen Fällen wurden isotype Verbindungen des Plutoniums zum Vergleich herangezogen.

Für einige der erhaltenen Americiumverbindungen konnten in der Literatur keine Vergleichssubstanzen aufgefunden werden; die gesuchten Verbindungen des Neodyms oder des Plutoniums wurden dann in eigenen Versuchen dargestellt und röntgenographisch ausgewertet (Verbindungen ohne Literaturangabe).

Tabelle 5.1 Pulveraufnahme von Li_6AmO_6 und Na_6AmO_6

| Li_6AmO_6 | | | | Na_6AmO_6 | | |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|---|
| hkl | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | I | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | I |
| 003 | 0.0252 | 0.0252 | 4 | 0.0207 | 0.0206 | 4 |
| 010 | 0.0296 | 0.0296 | 3 | 0.0238 | 0.0238 | 3 |
| 011 | 0.0324 | 0.0324 | 4 | 0.0261 | 0.0261 | 4 |
| 012 | 0.0408 | 0.0404 | 3 | 0.0330 | 0.0325 | 4 |
| 013 | 0.0548 | 0.0549 | 1 | 0.0445 | 0.0443 | 2 |
| 014 | 0.0744 | 0.0753 | 4 | 0.0606 | 0.0610 | 2 |
| 111 | 0.0916 | 0.0912 | 3 | 0.0739 | 0.0737 | 2 |
| 015 | 0.0996 | 0.0997 | 3 | 0.0812 | | |
| 112 | 0.1000 | | | 0.0808 | 0.0796 | 5 |
| 006 | 0.1004 | | | 0.0827 | 0.0822 | 2 |
| 020 | 0.1184 | 0.1178 | 2 | 0.0955 | 0.0957 | 1 |
| 021 | 0.1212 | 0.1195 | 2 | 0.0978 | | |
| 022 | 0.1295 | 0.1298 | 2 | 0.1047 | 0.1046 | 5 |
| 016 | 0.1300 | | | 0.1065 | | |
| 114 | 0.1336 | 0.1336 | 5 | 0.1083 | 0.1088 | 5 |
| 023 | 0.1435 | 0.1430 | 3 | 0.1160 | 0.1158 | 2 |
| 115 | 0.1585 | 0.1581 | 2 | 0.1290 | 0.1291 | 1 |
| 116 | 0.1892 | | | 0.1543 | | |
| 025 | 0.1881 | 0.1888 | 1 | 0.1529 | 0.1533 | 1 |
| 120 | 0.2072 | 0.2074 | 2 | 0.1671 | 0.1679 | 2 |
| 122 | 0.2183 | | | 0.1763 | 0.1759 | 1 |
| 026 | 0.2188 | 0.2168 | 3 | 0.1782 | 0.1777 | 1 |
| 117 | 0.2255 | | | 0.1842 | 0.1835 | 1 |
| 009 | 0.2260 | 0.2252 | 2 | 0.1861 | | |
| 124 | 0.2518 | 0.2514 | 3 | 0.2038 | 0.2030 | 1 |
| 019 | 0.2556 | | | 0.2099 | 0.2115 | 3 |
| 030 | 0.2664 | 0.2661 | 1 | 0.2148 | 0.2135 | 4 |

Strukturdaten von Li_6AmO_6 und Na_6AmO_6

| | a (Å) | c (Å) | $v(\text{Å})^3$ | $\rho(\text{gr/cm}^3)$ | c/a |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|------------------------|------|
| Li_6AmO_6 | $5,174 \pm 0,005$ | $14,59 \pm 0,05$ | 338,3 | 5,58 | 2,82 |
| Li_6PuO_6 (10) | $5,184 \pm 0,005$ | $14,59 \pm 0,02$ | 339,5 | 5,53 | 2,81 |
| Na_6AmO_6 | $5,76 \pm 0,03$ | $16,10 \pm 0,1$ | 462,5 | 5,11 | 2,79 |
| Na_6PuO_6 (10) | $5,76 \pm 0,02$ | $15,9 \pm 0,1$ | 456,84 | 5,16 | 2,76 |

Tabelle 5.2 Pulveraufnahme von Li_4AmO_5

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 110 | 0.0267 | 0.0271 | 5 |
| 101 | 0.0438 | 0.0444 | 5 |
| 200 | 0.0535 | 0.0540 | 3 |
| 211 | 0.0973 | 0.0978 | 4 |
| 220 | 0.1070 | 0.1074 | 3 |
| 002 | 0.1218 | 0.1225 | 2 |
| 310 | 0.1337 | 0.1344 | 4 |
| 112 | 0.1486 | 0.1489 | 3 |
| 301 | 0.1508 | 0.1515 | 3 |
| 202 | 0.1753 | 0.1759 | 3 |
| 321 | 0.2043 | 0.2054 | 4 |
| 400 | 0.2139 | 0.2149 | 2 |
| 222 | 0.2288 | 0.2277 | 2 |
| 330 | 0.2407 | 0.2416 | 1 |
| 312 | 0.2556 | 0.2559 | 4 |
| 411 | 0.2578 | 0.2578 | 3 |
| 420 | 0.2674 | 0.2678 | 2 |
| 103 | 0.2873 | 0.2882 | 2 |
| 402 | 0.3358 | 0.3349 | 1 |
| 213 | 0.3410 | 0.3403 | 1 |
| 510 | 0.3476 | 0.3483 | 1 |
| 431 | 0.3647 | 0.3639 | 4 |
| 422 | 0.3892 | 0.3890 | 3 |
| 303 | 0.3943 | 0.3950 | 2 |
| 521 | 0.4181 | 0.4178 | 2 |
| 512 | 0.4693 | 0.4689 | 1 |

Strukturdaten von Li_4AmO_5 $\alpha\text{-UF}_5$ - Typ $I4/m-C_{4h}^5$

| | a (Å) | c (Å) | v(Å ³) | ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) | c/a |
|--------------------------------|---------------|---------------|--------------------|---|-------|
| Li_4AmO_5 | 6,666 ± 0,001 | 4,415 ± 0,002 | 196,2 | 5,90 | 0,662 |
| Li_4PuO_5 (10) | 6,677 ± 0,002 | 4,421 ± 0,003 | 197,1 | 5,84 | 0,662 |

Tabelle 5.3 Pulveraufnahme von Na_3AmO_4

| hkl | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | θ | I |
|---------|------------------------------|------------------------------|----------|---|
| 111 | 0.0787 | 0.0790 | 16,32 | 4 |
| 200 | 0.1049 | 0.1052 | 18,93 | 5 |
| 220 | 0.2098 | 0.2104 | 27,30 | 4 |
| 311 | 0.2884 | 0.2892 | 32,53 | 3 |
| 222 | 0.3146 | 0.3156 | 34,18 | 2 |
| 400 | 0.4195 | 0.4216 | 40,49 | 1 |
| 331 | 0.4982 | 0.4992 | 44,95 | 2 |
| 420 | 0.5244 | 0.5247 | 46,42 | 3 |
| 422 | 0.6292 | 0.6292 | 52,49 | 2 |
| 511/333 | 0.7079 | 0.7081 | 57,30 | 2 |

Strukturdaten von Na_3AmO_4 NaCl-Typ $\text{O}_h^5\text{-Fm}\bar{3}m$

| | a (Å) | v(Å ³) | $\rho(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3})$ |
|-------------------------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|
| Na_3AmO_4 | 4,757 ± 0,005 | 107,6 | 5,77 |
| Na_3UO_4 (11) | 4,77 | 108,5 | 5,68 |

Tabelle 5.4 Pulveraufnahme von Na_2AmO_3

| hkl | | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|--------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-----|
| rhomb. | monokl. | | | |
| 006 | 002 | 0.0194 | 0.0196 | 3 |
| 202 | 200 | 0.0700 | 0.0700 | 3 |
| 204 | 202 | 0.0765 | 0.0765 | 4 |
| 0012 | 004 | 0.0777 | 0.0783 | 1 |
| 208 | 202 | 0.1024 | 0.1026 | 5 |
| 2010 | 204 | 0.1219 | 0.1218 | 2 |
| 2014 | 204 | 0.1737 | | |
| 0018 | 006 | 0.1750 | 0.1741 | 2 d |
| 060 | 060 | 0.2029 | 0.2030 | 3 |
| 2016 | 206 | 0.2061 | 0.2068 | 3 |
| 066 | 062 | 0.2233 | 0.2225 | 3 |
| 402 | 402 | 0.2736 | 0.2727 | 0,5 |
| 404 | 400 | 0.2801 | | |
| 0612 | 064 | 0.2806 | 0.2806 | 3 d |
| 2020 | 206 | 0.2839 | | |
| 408 | 403 | 0.3060 | 0.3057 | 2 |
| 2022 | 208 | 0.3294 | 0.3281 | 2 d |
| 0618 | 066 | 0.3781 | 0.3781 | 2 |

Strukturdaten von Na_2AmO_3 Li_2TiO_3 -Typ C_{2h}^6 -C2/c

| | a (Å) | b (Å) | c(mon.) (Å) | c(rhom.) (Å) |
|--------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| Na_2AmO_3 | $5,92 \pm 0,01$ | $10,26 \pm 0,02$ | $11,23 \pm 0,02$ | $33,3 \pm 0,1$ |
| $\beta\text{-Li}_2\text{PbO}_3$ (21) | 5,484 | 9,498 | | 30,19 |

| | β | c/a | V(mon.) | ρ (g/cm ³) |
|---------------------------------|----------------|------|---------|-----------------------------|
| Na_2AmO_3 | $100^\circ 7'$ | 5,62 | 671,5 | 6,63 |
| $\beta\text{-Li}_2\text{PbO}_3$ | | 5,51 | | 6,82 |

Tabelle 5.5 Pulveraufnahme von $\text{AmPO}_4 \cdot 0-0,5 \text{H}_2\text{O}$

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | θ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|----------|---|
| 100 | 0.0162 | 0.0163 | 7,34 | 2 |
| 101 | 0.0308 | 0.0307 | 10,09 | 4 |
| 110 | 0.0486 | 0.0486 | 12,74 | 3 |
| 111 | 0.0632 | | | |
| 200 | 0.0648 | 0.0641 | 14,68 | 5 |
| 012 | 0.0746 | 0.0740 | 15,79 | 4 |
| 112 | 0.1070 | 0.1062 | 19,02 | 2 |
| 211 | 0.1280 | 0.1274 | 20,91 | 3 |
| 003 | 0.1314 | 0.1307 | 21,19 | 1 |
| 301 | 0.1604 | 0.1583 | 23,45 | 2 |
| 212 | 0.1718 | 0.1716 | 24,47 | 4 |
| 220 | 0.1944 | | | |
| 203 | 0.1962 | 0.1936 | 26,11 | 3 |
| 302 | 0.2042 | 0.2039 | 26,84 | 2 |
| 221 | 0.2090 | | | |
| 310 | 0.2106 | 0.2111 | 27,35 | 2 |

Strukturdaten von $\text{AmPO}_4 \cdot 0-0,5 \text{H}_2\text{O}$ $D_6^4-C6_22$

| | a (Å) | c (Å) | v(Å ³) | ρ (g/cm ³) | c/a |
|--|-------------|-------------|--------------------|------------------------|-------|
| $\text{AmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | 6,99 ± 0,01 | 6,39 ± 0,01 | 270,4 | 6,35 | 0,914 |
| $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (34) | 7,01 | 6,40 | 270,7 | 6,27 | 0,913 |

Strukturdaten von AmPO_4 und AmAsO_4 Huttonit-Typ $C_h^5-P2_1/n$

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β | v(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|----------------------|-------|-------|-------|---------|--------------------|------------------------|
| AmPO_4 | 6,73 | 6,93 | 6,41 | 103°50' | 290,3 | 7,66 |
| PuPO_4 (34) | 6,73 | 7,00 | 6,42 | 103,8° | 293,7 | 7,55 |
| AmAsO_4 | 6,89 | 7,06 | 6,62 | 105°30' | 310,3 | 8,13 |
| PuAsO_4 | 6,92 | 7,09 | 6,66 | 105°27' | 314,9 | 7,97 |

Tabelle 5.6 Pulveraufnahmen von AmPO_4 , AmAsO_4 und PuAsO_4

| hkl | Am PO_4 | | | Am AsO_4 | | | Pu AsO_4 | | |
|-------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|---|
| | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I |
| $\bar{1}01$ | 0.0222 | 0.0224 | 1 | 0.0207 | — | — | 0.0203 | — | — |
| 110 | 0.0263 | 0.0278 | 2 | 0.0255 | 0.0259 | 2 | 0.0251 | 0.0256 | 1 |
| 011 | 0.0278 | — | — | 0.0264 | — | — | 0.0262 | — | — |
| $\bar{1}11$ | 0.0347 | 0.0348 | 4 | 0.0327 | 0.0325 | 2 | 0.0321 | 0.0319 | 2 |
| 101 | 0.0360 | 0.0360 | 2 | 0.0351 | — | — | 0.0351 | — | — |
| 111 | 0.0485 | 0.0487 | 2 | 0.0471 | 0.0470 | 2 | 0.0469 | 0.0469 | 4 |
| 020 | 0.0500 | — | — | 0.0480 | — | — | 0.0472 | — | — |
| 200 | 0.0552 | 0.0557 | 3 | 0.0540 | 0.0537 | 4 | 0.0534 | 0.0531 | 3 |
| 120 | 0.0638 | 0.0632 | 4 | 0.0615 | 0.0609 | 5 | 0.0605 | 0.0608 | 5 |
| 021 | 0.0653 | 0.0680 | 1 | 0.0624 | — | — | 0.0616 | — | — |
| 210 | 0.0677 | — | — | 0.0660 | 0.0660 | 1 | 0.0652 | — | — |
| $\bar{1}12$ | 0.0737 | 0.0736 | 4 | 0.0690 | 0.0689 | 5 | 0.0679 | 0.0683 | 4 |
| 012 | 0.0737 | — | — | 0.0697 | — | — | 0.0694 | — | — |
| 121 | 0.0860 | 0.0890 | 2 | 0.0831 | 0.0827 | 2 | 0.0823 | 0.0820 | 2 |
| $\bar{2}02$ | 0.0888 | — | — | 0.0826 | — | — | 0.0814 | — | — |
| $\bar{2}12$ | 0.1013 | 0.1015 | 3 | 0.0949 | 0.0944 | 2 | 0.0944 | 0.0938 | 2 |
| 112 | 0.1013 | — | — | 0.0946 | — | — | 0.0932 | — | — |

Tabelle 5.7 Pulveraufnahme von AmVO_4

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 101 | 0.0256 | 0.0258 | 3 |
| 200 | 0.0444 | 0.0449 | 4 |
| 211 | 0.0699 | 0.0705 | 2 |
| 112 | 0.0798 | 0.0803 | 5 |
| 220 | 0.0888 | 0.0895 | 2 |
| 301 | 0.1143 | 0.1148 | 3 |
| 103 | 0.1407 | 0.1409 | 2 |
| 321 | 0.1587 | 0.1597 | 2 |
| 312 | 0.1686 | 0.1695 | 5 |
| 400 | 0.1776 | 0.1786 | 2 |
| 213 | 0.1851 | 0.1852 | 2 |
| 411 | 0.2031 | 0.2042 | 1 |
| 420 | 0.2222 | 0.2230 | 2 |
| 004 | 0.2302 | 0.2303 | 2 |
| 332 | 0.2574 | 0.2584 | 3 |
| 323 | 0.2739 | | |
| 204 | 0.2747 | 0.2742 | 3 |
| 501 | 0.2919 | | |
| 431 | 0.2919 | 0.2936 | 2 |
| 224 | 0.3191 | | |
| 413 | 0.3183 | 0.3193 | 3 |
| 512 | 0.3462 | 0.3477 | 3 |
| 600 | 0.3996 | 0.4015 | 1 |
| 404 | 0.4079 | | |
| 433 | 0.4071 | 0.4083 | 2 |

Strukturdaten von AmVO_4 Zirkon-Typ $D_{4h}^{19}-I_4/\text{amd}$

| | a (Å) | c (Å) | v(Å ³) | ρ (g/cm ³) | c/a |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|-------|
| AmVO_4 | $7,31 \pm 0,01$ | $6,42 \pm 0,01$ | 343,1 | 6,89 | 0,878 |
| NdVO_4 (37) | 7,335 | 6,434 | 346,2 | 4,97 | 0,877 |

Tabelle 5.8 Pulveraufnahmen von AmNbO_4 und AmTaO_4

| AmNbO_4 | | | AmTaO_4 | | | |
|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| hkl | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | I | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gef.}}$ | I |
| $\bar{1}21$ | 0.0579 | 0.0584 | 5 | 0.0577 | 0.0579 | 5 |
| 031 | 0.0649 | 0.0656 | 5 | 0.0624 | 0.0659 | 5 |
| 121 | 0.0653 | | | 0.0657 | | |
| 040 | 0.0752 | 0.0755 | 3 | 0.0756 | 0.0756 | 2 |
| 200 | 0.0808 | 0.0811 | 3 | 0.0796 | 0.0796 | 3 |
| 002 | 0.0906 | 0.0908 | 1 | 0.0917 | 0.0917 | 1 |
| 112 | 0.1229 | | | 0.1244 | ———— | |
| 141 | 0.1217 | 0.1216 | 1 | 0.1224 | ———— | |
| 051 | 0.1400 | 0.1403 | 1 | 0.1410 | 0.1409 | 2 |
| 240 | 0.1560 | 0.1559 | 3 | 0.1552 | 0.1557 | 5 |
| 042 | 0.1658 | 0.1658 | 4 | 0.1673 | 0.1672 | 3 |
| 202 | 0.1862 | | | 0.1873 | 0.1881 | 2 |
| 310 | 0.1865 | 0.1851 | 1 | 0.1838 | | |
| $\bar{3}21$ | 0.2121 | | | 0.2089 | 0.2089 | 4 |
| 251 | 0.2135 | 0.2133 | 3 | 0.2126 | | |
| 152 | 0.2206 | ———— | | 0.2217 | ———— | |
| 242 | 0.2318 | 0.2327 | 5 | 0.2309 | 0.2337 | 5 |
| 071 | 0.2529 | 0.2521 | 2 | 0.2544 | ———— | |

Strukturdaten von AmNbO_4 und AmTaO_4 Fergusonit-Typ C_2^3 -I2/a

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|--------------------|-----------------------------|
| AmNbO_4 | $5,444 \pm 0,01$ | $11,25 \pm 0,01$ | $5,141 \pm 0,01$ | $94^\circ 57'$ | 313,7 | 8,42 |
| NdNbO_4 (40) | 5,468 | 11,282 | 5,144 | $94^\circ 32'$ | 316,3 | |
| AmTaO_4 | $5,489 \pm 0,01$ | $11,21 \pm 0,01$ | $5,115 \pm 0,01$ | $95^\circ 22'$ | 313,3 | 10,30 |
| NdTaO_4 (40) | 5,514 | 11,237 | 5,114 | $95^\circ 42'$ | 315,3 | |

Tabelle 5.9 Pulveraufnahmen von Ba_2AmNbO_6 und Ba_2AmTaO_6

| Ba_2AmNbO_6 | | | | Ba_2AmTaO_6 | | |
|---------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|---|
| hkl | $\sin^2\theta_{ber.}$ | $\sin^2\theta_{gef.}$ | I | $\sin^2\theta_{ber.}$ | $\sin^2\theta_{gef.}$ | I |
| 200 | 0.0327 | — | — | 0.0328 | 0.0331 | 1 |
| 220 | 0.0655 | 0.0659 | 5 | 0.0655 | 0.0663 | 5 |
| 321 | 0.1146 | — | — | 0.1147 | 0.1152 | 1 |
| 400 | 0.1309 | 0.1320 | 4 | 0.1310 | 0.1323 | 4 |
| 331 | 0.1556 | 0.1562 | 1 | 0.1556 | 0.1555 | 1 |
| 420 | 0.1637 | — | — | 0.1638 | 0.1642 | 1 |
| 422 | 0.1965 | 0.1962 | 5 | 0.1666 | 0.1977 | 4 |
| 500 | 0.2047 | 0.2057 | 2 | 0.2048 | 0.2046 | 1 |
| 440 | 0.2620 | 0.2628 | 4 | 0.2621 | 0.2617 | 3 |
| 620 | 0.3275 | 0.3282 | 4 | 0.3276 | 0.3285 | 4 |
| 541 | 0.3438 | 0.3415 | 2 | 0.3440 | 0.3453 | 1 |
| 533 | 0.3520 | — | — | 0.3522 | 0.3523 | 2 |
| 444 | 0.3930 | 0.3938 | 3 | 0.3931 | 0.3933 | 2 |
| 642 | 0.4585 | 0.4589 | 5 | 0.4587 | 0.4596 | 4 |
| 800 | 0.5240 | 0.5249 | 2 | 0.5242 | — | — |
| 822 | 0.5895 | 0.5896 | 5 | 0.5897 | 0.5903 | 4 |
| 840 | 0.6550 | 0.6559 | 3 | 0.6552 | 0.6559 | 3 |
| 664 | 0.7204 | 0.7200 | 3 | 0.7207 | 0.7210 | 3 |
| 844 | 0.7859 | 0.7860 | 3 | 0.7862 | 0.7862 | 3 |
| 1020 | 0.8514 | 0.8511 | 5 | 0.8518 | 0.8519 | 5 |

Strukturdaten von Ba_2AmNbO_6 und Ba_2AmTaO_6 Perowskit-Typ

| | a (Å) | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|--------------------|---------------|--------------------|------------------------|
| Ba_2AmNbO_6 | 8,520 ± 0,008 | 618,5 | 7,57 |
| Ba_2NdNbO_6 (46) | 8,545 | 623,9 | 6,45 |
| Ba_2AmTaO_6 | 8,518 ± 0,008 | 616,3 | 8,54 |
| Ba_2NdTaO_6 | 8,55 ± 0,01 | 625,0 | 7,39 |

Tabelle 5.10 Pulveraufnahmen von AmNbTiO_6 und AmTaTiO_6

| Am Nb TiO_6 | | | | Am Ta TiO_6 | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|----------------------|-----|
| hkl | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I |
| 020 | 0.0197 | 0.0199 | 2 | 0.0197 | 0.0196 | 2 |
| 110 | 0.0257 | 0.0258 | 1 | 0.0257 | 0.0255 | 1/2 |
| 021 | 0.0301 | 0.0304 | 2 | 0.0303 | 0.0302 | 2 |
| 111 | 0.0362 | 0.0361 | 2 | 0.0363 | 0.0361 | 1/2 |
| 022 | 0.0616 | 0.0621 | 3 | 0.0621 | 0.0619 | 4 |
| 130 | 0.0650 | 0.0651 | 5 | 0.0651 | 0.0651 | 5 |
| 112 | 0.0676 | 0.0682 | 5 | 0.0681 | 0.0681 | 5 |
| 200 | 0.0833 | 0.0832 | 3 | 0.0831 | 0.0831 | 3 |
| 041 | 0.0890 | 0.0892 | 2 | 0.0896 | 0.0889 | 3 |
| 140 | 0.0994 | 0.0988 | 1 | 0.0997 | 0.0992 | 1 |
| 103 | 0.1152 | 0.1146 | 2 | 0.1161 | 0.1143 | 1 |
| 042 | 0.1205 | 0.1207 | 1 | 0.1213 | 0.1210 | 2 |
| 230 | 0.1276 | 0.1274 | 1 | 0.1275 | 0.1275 | 1 |
| 231 | 0.1381 | 0.1375 | 1 | 0.1380 | 0.1384 | 1 |
| 222 | 0.1450 | | | 0.1452 | | |
| 150 | 0.1431 | 0.1452 | 3 | 0.1436 | 0.1450 | 1 |
| 151 | 0.1541 | 0.1539 | 3 | 0.1542 | 0.1544 | 3 |
| 133 | 0.1593 | | | 0.1605 | | |
| 240 | 0.1619 | 0.1603 | 2 | 0.1617 | 0.1609 | 2 |
| 004 | 0.1677 | 0.1688 | 3 | 0.1696 | 0.1689 | 3 |
| 043 | 0.1729 | | | 0.1744 | | |
| 241 | 0.1724 | 0.1732 | 2 | 0.1725 | 0.1733 | 2 |
| 060 | 0.1767 | — | — | 0.1771 | 0.1783 | 2 |
| 024 | 0.1873 | | | 0.1893 | | |
| 061 | 0.1872 | 0.1877 | 2 | 0.1877 | 0.1884 | 2 |
| 160 | 0.1985 | | | 0.1978 | | |
| 223 | 0.1973 | 0.1977 | 2 | 0.1982 | 0.1978 | 1 |

Strukturdaten von AmNbTiO_6 und AmTaTiO_6 Priorit.-Typ D_{2h}^{16} -Pnam

| | a(Å) | b(Å) | c(Å) | $V(\text{Å}^3) \rho(\text{g/cm}^3)$ | |
|-------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------------|------|
| AmNbTiO_6 | $5,34 \pm 0,01$ | $11,00 \pm 0,02$ | $7,53 \pm 0,01$ | 442,3 | 7,18 |
| NdNbTiO_6 (47) | 5,33 | 10,98 | 7,51 | 439,5 | 5,76 |
| AmTaTiO_6 | $5,35 \pm 0,01$ | $10,98 \pm 0,02$ | $7,49 \pm 0,01$ | 440,0 | 8,54 |
| NdTaTiO_6 (66) | 5,357 | 10,98 | 7,512 | 438,7 | 7,10 |

Tabelle 5.11 Pulveraufnahme von BaAmO₃

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 100 | 0.0312 | 0.0313 | 1 |
| 110 | 0.0626 | 0.0632 | 5 |
| 200 | 0.1252 | 0.1252 | 3 |
| 210 | 0.1565 | 0.1574 | 1 |
| 211 | 0.1878 | 0.1886 | 4 |
| 220 | 0.2504 | 0.2512 | 2 |
| 310 | 0.3132 | 0.3133 | 2 |
| 222 | 0.3758 | 0.3762 | 1 |
| 321 | 0.4384 | 0.4390 | 1 |
| 420 | 0.6264 | 0.6268 | 1 |
| 332 | 0.6890 | 0.6902 | 1 |

Tabelle 5.12 Pulveraufnahme des Reaktionsproduktes aus SrO : AmO₂ = 1,5 : 1 bei 1250°C

| θ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I | Zuordnung der Reflexe | hkl |
|----------|-------------------------------|---|-----------------------|-----|
| 11,47 | 0.0340 | 2 | SrAmO ₃ | 100 |
| 14,67 | 0.0641 | 2 | AmO ₂ | |
| 14,88 | 0.0669 | 5 | SrAmO ₃ | 110 |
| 16,96 | 0.0841 | 1 | AmO ₂ | |
| 21,24 | 0.1313 | 3 | SrAmO ₃ | 200 |
| 23,89 | 0.1640 | 3 | AmO ₂ | |
| 26,15 | 0.1942 | 3 | SrAmO ₃ | 211 |
| 28,39 | 0.2260 | 1 | AmO ₂ | |
| 31,25 | 0.2691 | 2 | SrAmO ₃ | 220 |
| 34,84 | 0.3263 | 2 | SrAmO ₃ | 310 |
| 42,59 | 0.4580 | 3 | AmO ₂ | |

Strukturdaten von BaAmO₃ und SrAmO₃ Perowskit-Typ O_h^1 -Pm $\bar{3}m$

| | a (Å) | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|-------------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|
| BaAmO ₃ | 4,356 ± 0,005 | 82,7 | 8,55 |
| BaPuO ₃ (54) | 4,357 ± 0,007 | 82,7 | 8,52 |
| SrAmO ₃ | 4,23 ± 0,05 | 75,7 | 8,27 |
| SrPuO ₃ (54) | 4,28 ± 0,03 | 78,4 | 7,94 |

Tabelle 5.13 Pulveraufnahme von AmBO_3

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 110 | 0.0324 | 0.0322 | 2 |
| 020 | 0.0364 | 0.0363 | 1 |
| 111 | 0.0504 | 0.0504 | 5 |
| 021 | 0.0544 | 0.0543 | 4 |
| 002 | 0.0720 | 0.0722 | 2 |
| 012 | 0.0811 | ----- | |
| 200 | 0.0932 | 0.0931 | 2 |
| 031 | 0.0999 | ----- | |
| 112 | 0.1044 | 0.1048 | 4 |
| 022 | 0.1084 | 0.1084 | 1 |
| 220 | 0.1296 | 0.1291 | 2 |
| 040 | 0.1456 | ----- | |
| 221 | 0.1476 | 0.1476 | 4 |
| 041 | 0.1636 | 0.1615 | 3 |
| 202 | 0.1652 | 0.1654 | 3 |
| 132 | 0.1772 | 0.1772 | 4 |
| 113 | 0.1944 | 0.1945 | 3 |
| 023 | 0.1984 | 0.1985 | 1 |
| 222 | 0.2015 | 0.2015 | 1 |
| 042 | 0.2176 | ----- | |
| 311 | 0.2368 | | |
| 240 | 0.2388 | 0.2371 | 3 |
| 241 | 0.2568 | 0.2561 | 2 |
| 151 | 0.2688 | 0.2679 | 3 |
| 223 | 0.2916 | 0.2914 | 3 |

Strukturdaten von AmBO_3 Aragonit-Typ D_{4h}^{16} -Pnam

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | v(Å ³) | ρ(g/cm ³) |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|-----------------------|
| AmBO_3 | 5,053 ± 0,005 | 8,092 ± 0,005 | 5,738 ± 0,005 | 234,6 | 8,49 |
| NdBO_3 (56) | 5,037 | 8,076 | 5,729 | 233,1 | |

Tabelle 5.14 Pulveraufnahme von AmAlO_3

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 012 | 0.0421 | 0.0425 | 4 |
| 110 | 0.0835 | 0.0837 | 5 |
| 014 | 0.0849 | 0.0854 | 5 |
| 022 | 0.1256 | 0.1261 | 3 |
| 006 | 0.1283 | 0.1290 | 1 |
| 024 | 0.1684 | 0.1691 | 3 |
| 122 | 0.2093 | 0.2096 | 2 |
| 116 | 0.2118 | 0.2125 | 2 |
| 030 | 0.2503 | 0.2522 | 3 |
| 018 | 0.2561 | 0.2568 | 1 |
| 220 | 0.3342 | 0.3336 | 1 |
| 028 | 0.3396 | 0.3405 | 1 |
| 312 | 0.3764 | 0.3777 | 1 |
| 10.10 | 0.3844 | 0.3853 | 1 |
| 134 | 0.4192 | 0.4214 | 1 |
| 226 | 0.4625 | 0.4616 | 1 |
| 044 | 0.5029 | 0.5042 | 1 |
| 10.12 | 0.5418 | 0.5432 | 1 |
| 140 | 0.5851 | 0.5854 | 1 |

Strukturdaten von AmAlO_3 Perowskit-Typ $D_{3d}^5-R\bar{3}m$

| | hexagonale Zelle | | Pseudozelle | |
|------------------|-------------------|------------------|-------------|----------------|
| | a (Å) | c (Å) | a (Å) | α |
| AmAlO_3 | $5,336 \pm 0,005$ | $12,91 \pm 0,02$ | 3,792 | $90^\circ 28'$ |
| NdAlO_3 | 5,319 | 12,91 | 3,750 | $90^\circ 22'$ |

| | einfache rhomboedrische Zelle | | | |
|-----------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| | a (Å) | α | $V(\text{Å}^3)$ | $\rho(\text{g/cm}^3)$ |
| AmAlO_3 | 5,292 | $60^\circ 32'$ | 106,1 | 9,89 |
| NdAlO_3 (57) | 5,286 | $60^\circ 25'$ | 105,4 | 6,91 |

Tabelle 5.15 Pulveraufnahme von AmVO_3

| hkl | $\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$ | I |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|---|
| 110 | 0.0391 | 0.0394 | 3 |
| 111 | 0.0490 | 0.0491 | 1 |
| 020 | 0.0764 | 0.0771 | 1 |
| 112 | 0.0787 | 0.0785 | 5 |
| 200 | 0.0801 | 0.0801 | 1 |
| 021 | 0.0863 | 0.0867 | 1 |
| 022 | 0.1158 | 0.1163 | 2 |
| 202 | 0.1194 | 0.1194 | 2 |
| 113 | 0.1278 | 0.1281 | 1 |
| 220 | 0.1564 | 0.1571 | 3 |
| 221 | 0.1663 | 0.1659 | 1 |
| 114 | 0.1971 | 0.1962 | 2 |
| 131 | 0.2018 | 0.2012 | 2 |
| 132 | 0.2323 | 0.2324 | 2 |
| 312 | 0.2385 | | |
| 204 | 0.2382 | 0.2385 | 3 |
| 133 | 0.2816 | 0.2819 | 2 |
| 041 | 0.3135 | 0.3136 | 3 |
| 116 | 0.3943 | 0.3940 | 3 |

Strukturdaten von AmVO_3 Perowskit-Typ D_{2h}^{16} -Pbnm

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|-----------------------------|
| AmVO_3 | 5,45 ± 0,01 | 5,58 ± 0,01 | 7,76 ± 0,01 | 236,0 | 9,57 |
| PuVO_3 (55) | 5,48 | 5,61 | 7,78 | 239,0 | 9,41 |

Tabelle 5.16 Pulveraufnahmen von $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$

| hkl | $\text{Am}_{0,33}\text{NbO}_3$ | | | $\text{Am}_{0,33}\text{TaO}_3$ | | |
|-----|--------------------------------|----------------------|---|--------------------------------|----------------------|---|
| | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I |
| 001 | 0.0096 | 0.0097 | 2 | 0.0097 | 0.0099 | 1 |
| 002 | 0.0387 | | | 0.0388 | | |
| 100 | 0.0392 | 0.0391 | 3 | 0.0393 | 0.0396 | 3 |
| 101 | 0.0489 | 0.0491 | 3 | 0.0490 | 0.0495 | 2 |
| 110 | 0.0785 | | | 0.0786 | | |
| 102 | 0.0781 | 0.0783 | 5 | 0.0782 | 0.0790 | 5 |
| 003 | 0.0879 | | | 0.0875 | | |
| 111 | 0.0882 | 0.0880 | 1 | 0.0883 | 0.0883 | 1 |
| 103 | 0.1264 | 0.1260 | 2 | 0.1268 | — | — |
| 004 | 0.1549 | 0.1553 | 3 | 0.1555 | 0.1560 | 3 |
| 200 | 0.1570 | 0.1576 | 4 | 0.1572 | 0.1577 | 4 |
| 113 | 0.1656 | | | 0.1661 | | |
| 201 | 0.1667 | 0.1662 | 3 | 0.1669 | 0.1664 | 2 |
| 104 | 0.1941 | | | 0.1945 | | |
| 210 | 0.1962 | 0.1952 | 2 | 0.1965 | 0.1960 | 3 |
| 211 | 0.2059 | 0.2068 | 2 | 0.2062 | 0.2069 | 2 |
| 114 | 0.2335 | 0.2337 | 3 | 0.2341 | 0.2346 | 3 |
| 212 | 0.2350 | 0.2356 | 4 | 0.2354 | 0.2356 | 5 |
| 203 | 0.2441 | 0.2448 | 1 | 0.2449 | — | — |
| 105 | 0.2813 | 0.2818 | 1 | 0.2823 | 0.2829 | 2 |
| 204 | 0.3119 | 0.3125 | 3 | 0.3127 | 0.3135 | 4 |
| 220 | 0.3140 | 0.3140 | 3 | 0.3144 | 0.3145 | 4 |
| 160 | 0.3877 | 0.3875 | 2 | 0.3892 | 0.3894 | 3 |
| 302 | 0.3919 | 0.3929 | 2 | 0.3925 | 0.3919 | 3 |

Strukturdaten von $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ Perowskit-Typ

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V(Å ³) |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 3,891 ± 0,01 | | 7,835 ± 0,01 | 118,6 |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 3,879 ± 0,01 | 3,909 ± 0,01 | 7,837 ± 0,01 | 118,8 |
| $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 3,889 ± 0,01 | | 7,820 ± 0,01 | 118,3 |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 3,883 ± 0,01 | 3,906 ± 0,01 | 7,827 ± 0,01 | 118,7 |

Tabelle 5.17 Pulveraufnahmen von Li_3PaO_4 und Li_3AmO_4

| hkl | Li_3PaO_4 | | | Li_3AmO_4 | | |
|-----|---------------------------|---------------------|---|---------------------------|---------------------|---|
| | $\sin^2\theta$ ber. | $\sin^2\theta$ gef. | I | $\sin^2\theta$ ber. | $\sin^2\theta$ gef. | I |
| 002 | 0,0330 | 0,0332 | 3 | 0,0341 | 0,0343 | 3 |
| 101 | 0,0375 | 0,0377 | 5 | 0,0385 | 0,0389 | 5 |
| 110 | 0,0585 | 0,0587 | 3 | 0,0600 | 0,0602 | 3 |
| 112 | 0,0915 | 0,0916 | 3 | 0,0941 | 0,0942 | 3 |
| 103 | 0,1035 | 0,1036 | 4 | 0,1067 | 0,1064 | 3 |
| 200 | 0,1170 | 0,1170 | 4 | 0,1200 | 0,1200 | 3 |
| 004 | 0,1322 | 0,1321 | 2 | 0,1363 | 0,1367 | 2 |
| 202 | 0,1500 | 0,1499 | 3 | 0,1541 | 0,1539 | 3 |
| 211 | 0,1545 | 0,1548 | 4 | 0,1585 | 0,1587 | 4 |
| 114 | 0,1906 | 0,1903 | 3 | 0,1963 | 0,1963 | 2 |
| 213 | 0,2205 | 0,2203 | 4 | 0,2267 | 0,2265 | 4 |
| 220 | 0,2340 | 0,2326 | 3 | 0,2400 | 0,2397 | 2 |
| 105 | 0,2357 | 0,2352 | 3 | 0,2430 | 0,2436 | 2 |
| 204 | 0,2492 | 0,2486 | 4 | 0,2563 | 0,2564 | 4 |

Strukturdaten von Li_3XO_4 (X = Pa, Np, Pu, Am)

| | a (Å) | c (Å) | c/a | V(Å ³) | ρ (g/cm ³) |
|-------------------------------|---------------|---------------|------|--------------------|------------------------|
| Li_3PaO_4 | 4,52 ± 0,01 | 8,48 ± 0,01 | 1,88 | 173,2 | 6,06 |
| $\text{Li}_3\text{NpO}_4(10)$ | 4,485 ± 0,005 | 8,390 ± 0,005 | 1,87 | 168,7 | 6,33 |
| $\text{Li}_3\text{PuO}_4(10)$ | 4,464 ± 0,002 | 8,367 ± 0,005 | 1,87 | 166,7 | 6,45 |
| Li_3AmO_4 | 4,459 ± 0,005 | 8,355 ± 0,01 | 1,87 | 166,1 | 6,51 |

Tabelle 5.18 Pulveraufnahmen von Li_8PuO_6 und Li_8AmO_6

| hkl | Li_8PuO_6 | | | Li_8AmO_6 | | |
|-----|---------------------------|---------------------|---|---------------------------|---------------------|---|
| | $\sin^2\theta$ ber. | $\sin^2\theta$ gef. | I | $\sin^2\theta$ ber. | $\sin^2\theta$ gef. | I |
| 003 | 0,0210 | 0,0212 | 2 | 0,0210 | 0,0209 | 3 |
| 011 | 0,0272 | 0,0275 | 3 | 0,0274 | 0,0273 | 4 |
| 012 | 0,0342 | 0,0346 | 3 | 0,0344 | 0,0343 | 4 |
| 014 | 0,0623 | 0,0625 | 4 | 0,0624 | 0,0619 | 3 |
| 110 | 0,0748 | 0,0752 | 2 | 0,0753 | 0,0755 | 2 |
| 006 | 0,0841 | 0,0836 | 3 | 0,0839 | 0,0838 | 4 |
| 113 | 0,0958 | 0,0961 | 4 | 0,0963 | 0,0961 | 5 |
| 021 | 0,1020 | 0,1024 | 2 | 0,1027 | 0,1026 | 2 |
| 022 | 0,1090 | 0,1094 | 2 | 0,1097 | 0,1100 | 3 |
| 024 | 0,1371 | 0,1372 | 2 | 0,1377 | 0,1380 | 2 |
| 017 | 0,1393 | 0,1391 | 2 | 0,1393 | | |
| 025 | 0,1581 | 0,1587 | 5 | 0,1586 | 0,1585 | 4 |
| 116 | 0,1589 | | | 0,1592 | | |
| 018 | 0,1743 | 0,1738 | 1 | 0,1742 | 0,1736 | 1 |
| 121 | 0,1768 | 0,1770 | 2 | 0,1780 | 0,1780 | 2 |
| 122 | 0,1838 | 0,1840 | 3 | 0,1850 | 0,1849 | 2 |
| 124 | 0,2120 | 0,2120 | 3 | 0,2130 | 0,2132 | 2 |
| 300 | 0,2244 | 0,2244 | 4 | 0,2259 | 0,2260 | 4 |
| 125 | 0,2329 | 0,2329 | 3 | 0,2339 | 0,2343 | 2 |
| 303 | 0,2454 | 0,2454 | 3 | 0,2469 | 0,2473 | 3 |

Tabelle 5.19 Pulveraufnahmen von Li_7XO_6 (X = Pa, Np, Am)

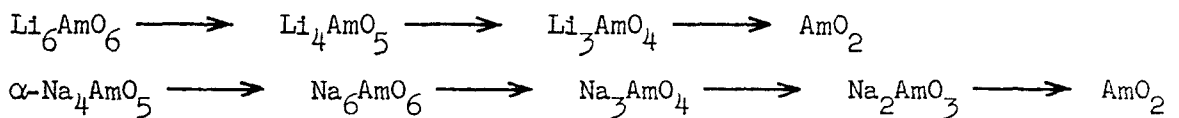
| hkl | Li_7PaO_6 | | | Li_7NpO_6 | | | Li_7AmO_6 | | |
|-----|---------------------------|----------------------|---|---------------------------|----------------------|---|---------------------------|----------------------|---|
| | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I | $\sin^2 \theta$ ber. | $\sin^2 \theta$ gef. | I |
| 003 | 0,0213 | 0,0215 | 3 | 0,0215 | 0,0218 | 3 | 0,0218 | 0,0220 | 3 |
| 011 | 0,0281 | 0,0282 | 4 | 0,0282 | 0,0286 | 4 | 0,0282 | 0,0284 | 4 |
| 012 | 0,0352 | 0,0353 | 4 | 0,0354 | 0,0358 | 4 | 0,0355 | 0,0357 | 4 |
| 014 | 0,0635 | 0,0638 | 3 | 0,0641 | 0,0646 | 3 | 0,0645 | 0,0650 | 3 |
| 110 | 0,0772 | 0,0773 | 2 | 0,0775 | 0,0775 | 2 | 0,0775 | 0,0776 | 2 |
| 006 | 0,0853 | 0,0853 | 3 | 0,0860 | 0,0862 | 3 | 0,0871 | 0,0870 | 3 |
| 113 | 0,0985 | 0,0986 | 4 | 0,0988 | 0,0994 | 4 | 0,0992 | 0,0996 | 5 |
| 021 | 0,1053 | 0,1051 | 2 | 0,1057 | 0,1061 | 2 | 0,1057 | 0,1058 | 2 |
| 022 | 0,1124 | 0,1121 | 2 | 0,1129 | 0,1134 | 2 | 0,1129 | 0,1131 | 2 |
| 024 | 0,1408 | 0,1411 | 3 | 0,1416 | 0,1420 | 2 | 0,1420 | 0,1421 | 1 |
| 017 | 0,1419 | — | | 0,1430 | 0,1436 | 2 | 0,1444 | 0,1452 | 2 |
| 025 | 0,1622 | 0,1625 | 5 | 0,1631 | 0,1641 | 5 | 0,1637 | 0,1647 | 5 |
| 116 | 0,1625 | | | 0,1633 | | | 0,1645 | | |
| 018 | 0,1774 | 0,1777 | 2 | 0,1787 | 0,1796 | 1 | 0,1807 | — | |
| 121 | 0,1825 | 0,1822 | 3 | 0,1829 | 0,1832 | 2 | 0,1831 | 0,1830 | 3 |
| 122 | 0,1896 | 0,1891 | 3 | 0,1904 | 0,1901 | 2 | 0,1905 | 0,1899 | 3 |
| 124 | 0,2180 | 0,2178 | 4 | 0,2191 | 0,2197 | 3 | 0,2194 | 0,2193 | 2 |
| 300 | 0,2316 | 0,2305 | 3 | 0,2324 | 0,2324 | 2 | 0,2324 | 0,2321 | 3 |
| 125 | 0,2394 | 0,2386 | 2 | 0,2406 | 0,2413 | 3 | 0,2412 | 0,2416 | 3 |

| | hexagonale Gitterkonstanten | | | rhomboedrische Gitterkonstanten | |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|------|---------------------------------|----------------|
| | a (Å) | c (Å) | c/a | a (Å) | α |
| Li_7PaO_6 | $5,55 \pm 0,02$ | $15,84 \pm 0,05$ | 2,85 | 6,18 | $53^\circ 24'$ |
| Li_7NpO_6 | $5,54 \pm 0,02$ | $15,74 \pm 0,05$ | 2,84 | 6,16 | $53^\circ 24'$ |
| Li_7AmO_6 | $5,54 \pm 0,02$ | $15,65 \pm 0,05$ | 2,82 | 6,12 | $53^\circ 50'$ |
| Li_8PuO_6 | $5,64 \pm 0,02$ | $15,95 \pm 0,05$ | 2,82 | 6,235 | $53^\circ 46'$ |
| Li_8AmO_6 | $5,62 \pm 0,02$ | $15,96 \pm 0,05$ | 2,84 | 6,23 | $53^\circ 38'$ |

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen des AmO_2 in Gegenwart von Oxiden zweiter Elemente bei erhöhter Temperatur untersucht. Es wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

- 1) Die Alkalioxide Li_2O und Na_2O reagieren mit AmO_2 unter geeigneten Versuchsbedingungen zu ternären Oxiden mit drei-, vier-, fünf- und sechswertigem Americium. Die thermische Stabilität der einzelnen Verbindungen nimmt mit steigender Wertigkeit des Americiums ab, die Zersetzungstemperaturen liegen dabei stets niedriger, als bei den analogen ternären Oxiden des Urans, Neptuniums und Plutoniums. In den Systemen $\text{Li}_2\text{O}/\text{AmO}_2/\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}/\text{AmO}_2/\text{O}_2$ wurden bei steigender Temperatur folgende genetische Reihen erhalten:



- 2) Mit den Oxiden der Erdalkalimetalle Barium und Strontium konnten ternäre Oxide des vierwertigen Americiums dargestellt werden.
- 3) Bei der thermischen Reaktion des AmO_2 mit den Oxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems trat stets ein Abbau des Am(IV) zu Am(III) ein. In den dabei erhaltenen Verbindungen zeigte das Americium in seinem chemischen Verhalten weitgehende Analogien zu den Seltenen Erden.
- 4) Infolge der Eigenstrahlung des ^{241}Am erleiden die Verbindungen des Americiums eine Veränderung der Gitterparameter mit steigender Lagerzeit, hervorgerufen durch die Versetzung der Gitterbausteine auf Zwischengitterplätze durch die emittierten α -Teilchen und die beim Zerfall auftretenden Rückstoßatome. Der zeitliche Verlauf der relativen Änderung der Gitterkonstanten wurde bei den Verbindungen AmO_2 , $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und Li_4AmO_5 verfolgt.

In den folgenden Tabellen sind die dargestellten ternären und quarternären Oxide des drei- bis sechswertigen Americiums mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen zusammengestellt. Mit aufgenommen wurden die bei Vorversuchen erstmals dargestellten Verbindungen des Protactiniums, Neptuniums, Plutoniums und der Lanthaniden.

Tabelle 6.1 Alkalioxometallate

| Verbindung | Strukturtyp | Symmetrie | Raumgruppe | a | b | c | β |
|--|----------------------------------|------------|---|-------|-------|-------|---------|
| LiLaO ₂ | LiLaO ₂ | unbekannt | | | | | |
| Li ₂ AmO ₃ | Li ₂ PrO ₃ | unbekannt | | | | | |
| Li ₈ AmO ₆ | Li ₈ PbO ₆ | hexagonal | | 5,62 | | 15,96 | |
| Li ₃ AmO ₄ | Li ₃ UO ₄ | tetragonal | | 4,459 | | 8,355 | |
| Li ₇ AmO ₆ | Li ₇ UO ₆ | hexagonal | | 5,54 | | 15,65 | |
| Li ₄ AmO ₅ | α -UF ₅ | tetragonal | C _{4h} ⁵ -I4/m | 6,666 | | 4,415 | |
| Li ₆ AmO ₆ | Li ₆ ReO ₆ | hexagonal | | 5,174 | | 14,59 | |
| Li ₃ PaO ₄ | Li ₃ UO ₄ | tetragonal | | 4,52 | | 8,48 | |
| Li ₇ PaO ₆ | Li ₇ UO ₆ | hexagonal | | 5,55 | | 15,84 | |
| Li ₇ NpO ₆ | Li ₇ UO ₆ | hexagonal | | 5,54 | | 15,74 | |
| Li ₈ PuO ₆ | Li ₈ PbO ₆ | hexagonal | | 5,64 | | 15,95 | |
| Li ₇ PuO ₆ | Li ₇ UO ₆ | hexagonal | | | | | |
| LiXO ₂ | | unbekannt | | | | | |
| (X=La, Pr, Nd, Sm) | | | | | | | |
| Na ₂ AmO ₃ | Li ₂ TiO ₃ | monoklin | C _{2h} ⁶ -C2/6 | 5,92 | 10,26 | 11,23 | 100°7' |
| Na ₃ AmO ₄ | NaCl | kubisch | O _h ⁵ -Fm $\bar{3}$ m | 4,757 | | | |
| α -Na ₄ AmO ₅ | NaCl | kubisch | O _h ⁵ -Fm $\bar{3}$ m | 4,70 | | | |
| Na ₆ AmO ₆ | Na ₆ NpO ₆ | hexagonal | | 5,76 | | 16,10 | |
| Na ₃ PaO ₄ | Li ₃ SbO ₄ | tetragonal | | 6,87 | | 9,60 | |
| NaNdO ₂ | α -LiFeO ₂ | tetragonal | | 4,76 | | 10,89 | |

Tabelle 6.2 ternäre und quarternäre Oxide mit den Elementen der fünften Gruppe des Periodensystems

| Verbindung | Strukturtyp | Symmetrie | Raumgruppe | Gitterkonstanten | | |
|--|---|----------------|--------------------------|------------------|-------|-----------------|
| | | | | a | b | c |
| $\text{AmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | hexagonal | D_{6h}^{2h} | 6,99 | 6,39 | |
| AmPO_4 | Huttonit (ThSiO_4) | monoklin | $C_{2h}^5 - P2_1/n$ | 6,73 | 6,93 | $103^\circ 50'$ |
| CmPO_4 | — | | | | | |
| NpP_2O_7 | $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ | kubisch | | 8,565 | | |
| AmAsO_4 | Huttonit (ThSiO_4) | monoklin | $C_{2h}^5 - P2_1/n$ | 6,89 | 7,06 | $105^\circ 30'$ |
| PuAsO_4 | | | | 6,92 | 7,09 | $105^\circ 27'$ |
| AmVO_4 | Zirkon (ZrSiO_4) | tetragonal | $D_{2h}^{16} - I4_1/amd$ | 7,31 | 6,42 | |
| AmNbO_4 | Fergusonit | monoklin | $C_2^3 - I2/a$ | 5,44 | 11,25 | $94^\circ 57'$ |
| AmTaO_4 | ($Y(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$) | | | 5,49 | 11,21 | $95^\circ 22'$ |
| $\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$ | | | | 8,520 | | |
| $\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$ | Ba_3WO_6 | kubisch | $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ | 8,518 | | |
| $\text{Ba}_2\text{NdTaO}_6$ | | | | 8,55 | | |
| AmNbTiO_6 | | | | 5,34 | 11,00 | 7,53 |
| AmTaTiO_6 | Priorit-Typ | orthorhombisch | $D_{2h}^{16} - Pnam$ | 5,35 | 10,98 | 7,49 |
| $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ | Perowskit | (tetragonal) | | 3,891 | | 7,835 |
| $\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ | (geordnet) | | | 3,889 | | 7,820 |
| $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me=SE v. La-Nd) | Perowskit | orthorhombisch | | | | |
| $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Me=SE v. La-Er) | (geordnet) | (tetragonal) | | | | |

Gitterkonstanten in Tabelle Seite 37

Tabelle 6.2 ternäre Oxide vom Typ ABO_3

| Verbindung | Strukturtyp | Symmetrie | Raumgruppe | Gitterkonstanten | | |
|------------|-------------------------|----------------|------------------------|------------------|------|----------------|
| | | | | a | b | c |
| $BaAmO_3$ | Perowskit ($BaTiO_3$) | kubisch | $O_h^1 - Pm\bar{3}m$ | 4,356 | | |
| $SrAmO_3$ | Perowskit ($BaTiO_3$) | kubisch | $O_h^1 - Pm\bar{3}m$ | 4,23 | | |
| $AmAlO_3$ | Perowskit ($LaAlO_3$) | rhomboedrisch | $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ | 5,292 | | $60^\circ 32'$ |
| $AmVO_3$ | Perowskit ($GdFeO_3$) | orthorhombisch | $D_{2h}^{16} - Pbnm$ | 5,45 | 5,58 | 7,76 |
| $AmBO_3$ | Aragonit ($CaCO_3$) | orthorhombisch | $D_{4h}^{16} - Pnam$ | 5,05 | 8,09 | 5,74 |

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. G.T. Seaborg, R.A. James
L.O. Morgan The Transuranium Elements
NNES Div. IV 1413 S. 1525 (1949)
2. G.T. Seaborg, R.A. James
L.O. Morgan, A. Ghiorso Report AECD - 2185 (1948)
3. R.A. Penneman, T.K. Keenan NAS - NS 3006
4. F. Weigel Fort.chem.Forschg. 4, 51-137 (1962)
5. R. Scholder, H. Gläser Diss. H. Gläser, TH-Karlsruhe 1961
6. K.M. Efremova, E.A. Ippolitova
Y.P. Simanov Issled. v. Obl. Khim. Urana Sb.
Statei 55, (1961)
7. K.M. Efremova, E.A. Ippolitova
Y.P. Simanov, V.J. Spitsyn Dokl.Akad.Nauk.SSSR 124, 1057 (1959)
8. Scholder, D. Råde Zitiert in 5
9. E.A. Ippolitova, L.M. Kovba Dokl.Akad.Nauk.SSSR 138, 377 (1961)
10. C. Keller, L. Koch Diss. L. Koch, TH-Karlsruhe 1963
11. Scholder, H. Gläser Z.anorg.allgem.Chem. 327, 15 (1964)
12. W. Rüdorf, H. Leutner Z.anorg.allgem.Chem. 292, 193 (1957)
13. R. Scholder, K.L. Huppert Diss. K.L. Huppert, TH-Karlsruhe 1959
14. R. Scholder, P.P. Pfeiffer Diss. P.P. Pfeiffer, TH-Karlsruhe 1963
15. W.H. Zachariasen Acta. Cryst. 2, 296 (1949)
16. H. Hoekstra, S. Siegel J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 693 (1964)
17. G. Blasse Z.anorg.allgem.Chem. 326, 44 (1963)
19. L.B. Asprey, R.A. Penneman Inorg.Chem. 1, 134 (1962)
20. R. Scholder Angew.Chem. 70, 583 (1958)
21. G. Lang Z.anorg.allgem.Chem. 276, 77 (1954)
22. R. Scholder, D. Råde Diss. D. Råde, TH-Karlsruhe 1958
23. R. Hoppe Angew.Chem. 71, 457 (1959)
24. F. Bertaut, M. Gondrand Compt.Rend. 255, 1135 (1962)
25. G. Blasse J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 901 (1964)
26. H. Bärninghausen Acta. Cryst. 16, 1073 (1963)
27. R.A. Penneman, J.S. Coleman,
T.K. Keenan J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 138 (1961)
28. G.N. Yakovlev, V.N. Kosyakov Report A/Conf. 15-P-2127 (1958)
29. S.R. Gunn Report UCRL - 2441 (1954)
30. G.R. Hall, T.L. Markin J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 296 (1957)

31. R.C.L. Mooney J.Chem.Phys. 16, 1003 (1948)
32. R.C.L. Mooney Acta. Cryst. 2, 337 (1950)
33. Pabst, A. Amer. Mineral. 36, 60 (1951)
34. C.W. Bjorklund J.Am.Chem.Soc. 79, 6347 (1948)
35. S. Fried, F. Hagemann, W.H. Zachariasen J.Am.Chem.Soc. 72, 771 (1950)
36. A. Burdese, M. Lucco Borlera Ann.Chim. 53, 333 (1963)
37. H. Schwarz Z.anorg.allg.Chem. 323, 44 (1963)
38. F. Weigel Privatmitteilung vom 6.5.1964
39. R.B. Ferguson Can. Mineral. 6, 72 (1957)
40. C. Keller Z.anorg.allg.Chem. 318, 89 (1962)
41. A.I. Komkov Dokl.Akad.Nauk.SSSR 126, 853 (1959)
42. C. Keller Report KFK - 225 (1964)
43. V.S. Stubican J.Am.Ceram.Soc. 47, 55 (1964)
44. K.A. Gingerich, H.E. Bair AED - Conf. 123-25 (1963)
45. F. Galasso, W. Darby J. Phys. Chem. 66, 131 (1962)
46. L. Brixner J.Inorg.Nucl.Chem. 15, 352 (1960)
47. A.I. Komkov, M.T. Belopolski S.G. Cernoruk, D.A. Kolpakov. Dokl.Akad.Nauk.SSSR 147 (1962)
48. A.I. Komkov Dokl.Akad.Nauk.SSSR 126, 641 (1959)
49. M.L. Keith, R. Roy Amer. Mineral. 39, 1 (1954)
50. J. Jahnberg, St. Anderson, A. Magneli Acta. Chem.Scand. 13, 1248 (1959)
51. C. Keller J.Inorg.Nucl.Chem. (im Druck)
52. L.M. Kovba, V.K. Trunov Dokl.Akad.Nauk.SSSR 147, 622 (1962)
53. C. Keller Nukleonik 5, 89 (1963)
54. C. Keller Nukleonik 4, 271 (1962)
55. Russel, J.D.L. Harison N.H. Brett J.Nucl. Materials 2, 310 (1960)
56. E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin Amer. Mineral. 46, 1030 (1961)
57. S. Geller, V.B. Bala Acta. Cryst. 9, 1019 (1956)
58. S. Geller Acta. Cryst. 10, 243 (1957)
59. R.S. Roth Rare Earth Research. The Macmillan Comp.
60. J. Adam, M.D. Rogers Reakter Sci. and Tech. 14, 51 (1961)
61. P.M. Hurley, H.W. Fairbairn J.Appl.Phys. 23, 1408 (1952)
62. M.H. Rand, A.C. Fox, R.S. Street Nature 4841, 567 (1962)
63. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
64. A. Taylor, R.W. Floyd Acta. Cryst. 2, 285 (1950)
65. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press (1952)
66. W.B. Alexandrow Dokl.Akad.Nauk.SSSR 153, 672 (1963)
67. G. Blasse Z.anorg.allgem.Chem. 331, 44 (1964)