

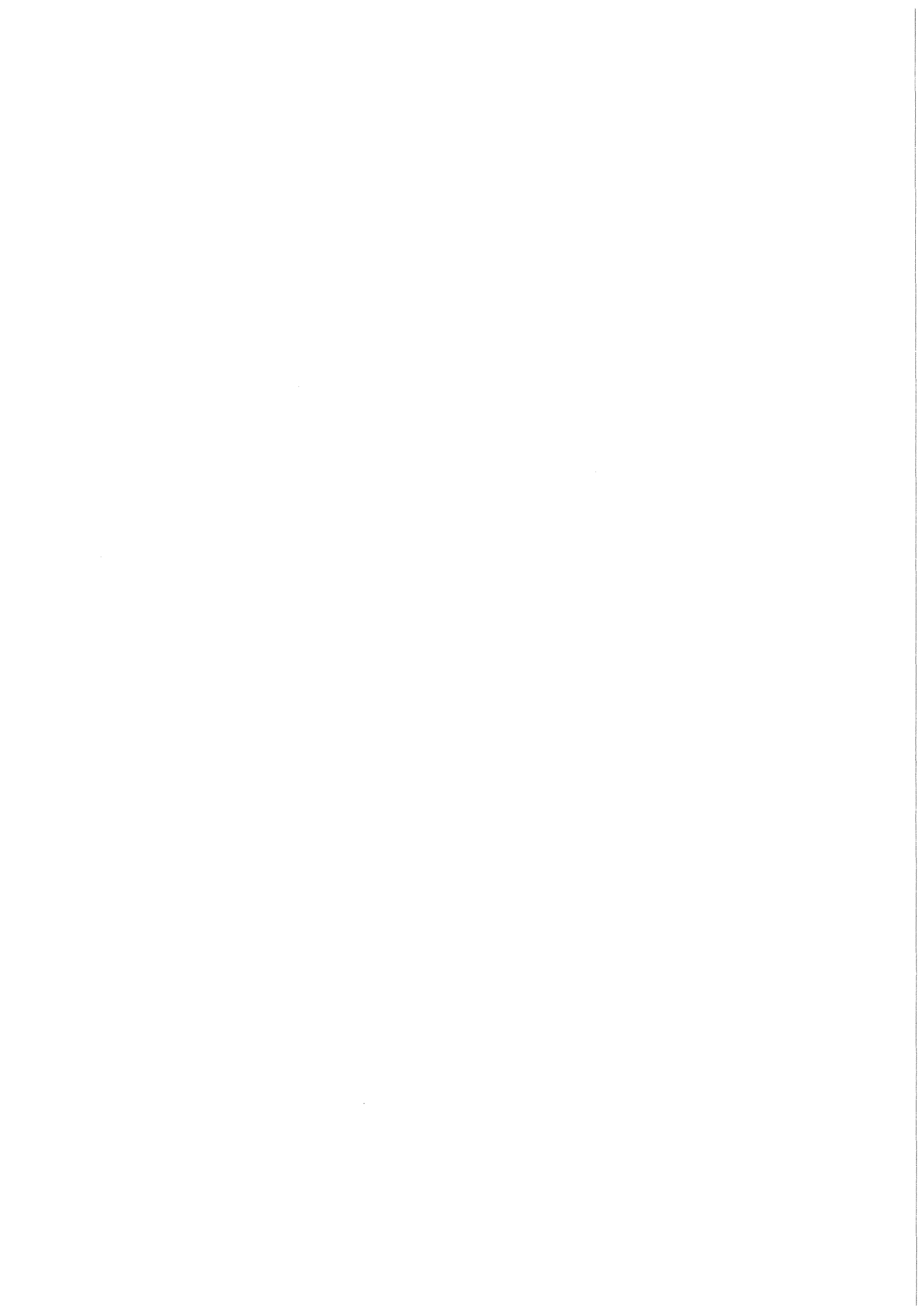


KfK 4109
November 1986

**Zusammenhang zwischen
strukturellen und magnetischen
Eigenschaften am Beispiel
von sauerstoffhaltigen
Verbindungen der Actinide**

M. Bickel
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 4109

Zusammenhang zwischen strukturellen und magnetischen
Eigenschaften am Beispiel von sauerstoffhaltigen
Verbindungen der Actinide⁺)

Michael Bickel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) Von der Fakultät für Chemie der Universität
Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene ternäre Oxide des Pr(IV), U(VI), Np(VI) und Np(IV) dargestellt und mittels röntgenographischer, spektroskopischer und magnetischer Methoden untersucht.

Die Darstellung erfolgte durch thermische Reaktion des Lanthaniden- bzw. Actinidenoxids mit Alkalioxiden oder Erdalkalicarbonaten. Die Präparate wurden anhand von Debye-Scherrer- oder Diffraktometeraufnahmen charakterisiert.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurden die röntgenographisch ermittelten Strukturen bestätigt und das Koordinationspolyeder des Actinidenions näher untersucht. Dabei erwies sich das Konzept der Unterscheidung "interner" und "externer" Schwingungsmoden als hilfreich. Die internen Moden sind innere Schwingungen des An-Koordinationspolyeders, die externen Moden sind Schwingungen des gesamten Kristallgitters.

Zur Bestätigung des Oxidationszustands und der Koordinationssymmetrie der Zentralionen wurden Elektronenabsorptionsspektren aufgenommen. Diese ließen sich jeweils anhand des für die vorliegende Koordinationssymmetrie erwarteten Kristallfeldaufspaltungsschemas interpretieren.

Alle Substanzen wurden magnetisch untersucht, d.h. es wurde mit Hilfe einer Faraday-Waage die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur bestimmt. Die Ermittlung der magnetischen Momente der f^q -Systeme aus den Suszeptibilitätsdaten erfolgte rechnerisch. Einige der Substanzen weisen magnetische Übergänge auf, die entsprechenden kritischen Temperaturen ergaben sich aus den Suszeptibilität vs Temperatur-Kurven.

Im Fall des Pr(IV) erfolgte außerdem eine ESR-spektroskopische Untersuchung an einem mit dem diamagnetischen Ce(IV)-Ion verdünnten Präparat.

Sämtliche Zentralionen mit f^1 -Elektronenkonfiguration liegen in den untersuchten Verbindungen in verzerrt oktaedrischer Koordination vor. Die experimentellen magnetischen Momente liegen durchweg niedriger als der theoretische Wert für ein f^1 -System im oktaedrischen Kristallfeld. Dieser Befund läßt auf einen nicht vernachlässigbaren Kovalenzanteil in den Bindungen zwischen Sauerstoff und Zentralion schließen.

Das Auftreten magnetischer Ordnungsphänomene läßt sich eindeutig mit dem Vorliegen von An-O-An-Ketten in mindestens einer Kristallrichtung korrelieren. Weiterhin existiert offenbar ein kritischer An-An-Abstand, oberhalb dessen keine magnetische Ordnung mehr eintreten kann.

Im NpGeO_4 mit achtfacher Koordination des $5f^3$ -Elektronensystems Np(IV) liegen keine linearen, sondern gewinkelte Np-O-Np-Ketten vor. Dieser Winkel scheint die Überlappung der betreffenden Orbitale zu begünstigen, denn es tritt noch oberhalb des kritischen Abstands eine magnetische Ordnung auf.

Mit einigen der Präparate wurden im Institut für Experimentelle Kernphysik der Universität Karlsruhe Mößbaueruntersuchungen durchgeführt, die die ermittelten strukturellen und magnetischen Eigenschaften voll bestätigen.

Abstract: RELATIONS BETWEEN STRUCTURAL AND MAGNETIC
 PROPERTIES OF ACTINIDE OXIDIC COMPOUNDS

In the present work ternary oxides of Pr(IV), U(VI), Np(IV) and Np(VI) have been synthesized and investigated by X-ray-, spectroscopic and magnetic methods.

The compounds were prepared by thermal reaction of the lanthanide/actinide oxides with the corresponding alkaline oxides or alkaline earth carbonates. The reaction products were characterized by Debye-Scherrer- or diffractometric methods.

Suggested structures were confirmed by infrared spectroscopy. The investigation of the site symmetry of the actinide ion was carried out by analysis of the observed vibrations, which were divided into "internal" and "external" modes. While internal modes have their origin in vibrations of the coordination polyhedron, external modes can be assigned to vibrations of the whole crystal lattice.

To confirm the oxidation state and coordination symmetry of the central ion electronic absorption spectra were recorded. Interpretation of the spectra could be achieved using the expected crystal field splitting diagrams.

The magnetic susceptibility of all compounds was measured from room temperature down to the temperature of liquid helium with a Faraday-magnetic balance. Magnetic moments of the f^q -systems were calculated from susceptibility data. Some of the oxides exhibit magnetic ordering; the critical temperatures were extracted from the susceptibility vs temperature plots.

In the case of Pr(IV), the paramagnetic ion was diluted with the diamagnetic Ce(IV) to perform EPR studies.

In all compounds with metal ions with the f^1 -electronic configuration, the central ion shows a distorted octahedral coordi-

nation. The experimental effective magnetic moments are lower than the theoretical value for a f^1 -system in an ideal octahedral symmetry. This leads to the conclusion, that the covalent part of the bond between the central ion and oxygen can not be neglected in the investigated compounds.

Magnetic ordering phenomena can be correlated definitely with the existence of An-O-An-chains in the lattice at least in one direction. The experimental data support the assumption of a critical An-An-spacing. In compounds with An-An-distances greater than the critical value no magnetic ordering was observed within the investigated temperature range.

In NpGeO_4 with eightfold coordination of the $5f^3$ -electronic system, the Np-O-Np-chains are not linear. The angle of the O-Np-O-bonds seems to favour orbital overlapping, as the compound orders magnetically with a Np-Np-distance above the critical value.

On some Np-compounds, Moessbauer studies were performed in the "Institut für Experimentelle Kernphysik" of the "Universität Karlsruhe". The results confirm the suggested structural and magnetic properties.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. Einleitung	1
1. Magnetische Eigenschaften der festen Körper	2
1.1. Magnetische Eigenschaften einzelner Atome oder Ionen	3
1.1.1. Diamagnetismus	4
1.1.2. Paramagnetismus	4
1.1.2.1. Temperaturabhängiger Paramagnetismus	5
1.1.2.2. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP)	8
1.2. Kollektive magnetische Phänomene	8
1.2.1. Die Kopplung magnetischer Momente	9
1.2.1.1. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	9
1.2.1.2. Die elektrostatische Multipol-Wechselwirkung	10
1.2.1.3. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung	10
1.2.1.4. Die Austauschwechselwirkung	11
1.2.2. Die Auswirkung der Kopplung magnetischer Momente	12
1.2.2.1. Ferromagnetismus	13
1.2.2.2. Antiferromagnetismus	15
1.2.2.3. Ferrimagnetismus	17
1.3. Methoden zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften	17
1.3.1. Messung der magnetischen Suszeptibilität	17
1.3.2. Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)	19
1.3.3. Neutronenstreuung	20
1.3.4. Mößbauer-Spektroskopie	21
1.4. Einfluß magnetischer Phänomene auf andere Festkörpereigenschaften	23
2. Magnetismus bei den Actiniden	31
2.1. f-Elektronen	31
2.2. Magnetismus der binären Actinidenoxide	34
2.2.1. Dioxide	35
2.2.2. Sesquioxide	38

	Seite
2.3. Magnetismus der ternären Oxide	39
2.4. Zielsetzung der Arbeit	41
3. Experimentelle Methoden	42
3.1. Darstellung der Präparate	42
3.1.1. Ausgangssubstanzen	42
3.1.2. BaCeO_3 , BaPrO_3 , $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$	44
3.1.3. Die Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}_3\text{AnO}_6$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ca}$ und $\text{An} = \text{U}, \text{Np}$	44
3.1.4. Die Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}\text{AnO}_4$ mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$ und $\text{An} = \text{U}, \text{Np}$	45
3.1.5. Die Verbindungen $\beta\text{-Na}_4\text{AnO}_5$	45
3.1.6. Die Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}_6\text{NpO}_6$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$	46
3.1.7. Die Verbindung NpGeO_4	47
3.2. Röntgenographische Charakterisierung	47
3.2.1. Berechnung der An-An-Abstände	48
3.3. Spektroskopische Untersuchungen	48
3.3.1. Elektronenspektren	49
3.3.2. Infrarotspektren	49
3.3.3. Elektronenspinresonanzspektren	49
3.4. Magnetische Messungen	49
3.4.1. Das Meßprinzip	49
3.4.2. Die Magnetische Waage	51
3.4.3. Leerkräfte, Probenvorbereitung	53
3.4.4. Auswertung der magnetischen Daten	53
4. Ergebnisse	55
4.1. Die Perowskite BaCeO_3 , BaPrO_3 und $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$	55
4.1.1. Strukturelle Untersuchungen	55
4.1.2. Infrarotspektren	59
4.1.3. Elektronenabsorptionsspektren	62
4.1.4. Magnetische Untersuchungen	64
4.1.5. Kristallfeldrechnungen	66
4.1.6. ESR-Spektroskopie	69

	Seite
4.2. Die geordneten Perowskite $M^{II}_3An^{VI}O_6$	71
4.2.1. Strukturelle Untersuchungen	72
4.2.2. Infrarotspektren	75
4.2.3. Elektronenabsorptionsspektren	79
4.2.4. Magnetische Untersuchungen	82
4.3. Die Verbindungen $M^{II}AnO_4$	87
4.3.1. Strukturelle Untersuchungen	87
4.3.2. Infrarotspektren	92
4.3.3. Elektronenabsorptionsspektren	97
4.3.4. Magnetische Untersuchungen	100
4.3.5. Mößbaueruntersuchungen am $BaNpO_4$	106
4.4. Die "Mesoactinidate" $Na_4An^{VI}O_5$	109
4.4.1. Strukturelle Untersuchungen	109
4.4.2. Infrarotspektren	111
4.4.3. Elektronenabsorptionsspektren	114
4.4.4. Magnetische Untersuchungen	116
4.5. Die Alkaliorthoneptunate Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6	119
4.5.1. Strukturelle Untersuchungen	119
4.5.2. Infrarotspektren	121
4.5.3. Elektronenabsorptionsspektrum	123
4.5.4. Magnetische Untersuchungen	125
4.5.5. Mößbauerspektroskopie mit Li_6NpO_6	130
4.6. Die Verbindung $NpGeO_4$ mit $Np(IV)(5f^3\text{-Konfiguration})$	132
4.6.1. Strukturelle Untersuchungen	132
4.6.2. Infrarotspektren	134
4.6.3. Elektronenspektren	137
4.6.4. Magnetische Untersuchungen	138
4.6.5. Mößbauerspektroskopie mit $NpGeO_4$	141
5. Zusammenfassende Betrachtungen und Vergleiche mit anderen sauerstoffhaltigen Systemen	143
5.1. Weitere ternäre Oxide des U(V), Np(VI), Pu(VII) und Np(IV)	143
5.1.1. Die Lithiumuranate(V)	143
5.1.2. Die Uranate(V) $M^I UO_3$ mit $M^I = Na, K$ und Rb	144

	Seite
5.1.3. Die Neptunate(VI) Na_2NpO_4 und K_2NpO_4	145
5.1.4. Die Neptunate(IV) BaNpO_3 und SrNpO_3	147
5.1.5. Das Plutonat Li_5PuO_6 ((Rn)5f ¹ -Konfiguration)	148
5.2. Die (Rn)5f ⁰ -Systeme	148
5.3. Die (Rn)5f ¹ -Systeme	150
5.4. Kriterien für das Auftreten von magnetischer Ordnung	152
Literaturverzeichnis	157

Anhang

Tab. A1: Radien der vorkommenden Ionen	I
Tab. A2 - A13 Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen	II
Tab. A14 - A27 Magnetische Daten der untersuchten Verbindungen	IX

0. Einleitung

Die vorliegende Arbeit versteht sich als Beitrag zur Magnetochemie der Actinidenverbindungen, insbesondere zur Systematik des Auftretens magnetischer Ordnungsphänomene in festen, sauerstoffhaltigen Systemen. Sie gliedert sich in vier Teile:

- Im ersten Teil werden die wichtigsten magnetischen Eigenschaften der festen Materie und die Untersuchungsmethoden, die zu deren Aufklärung dienen können, erklärt. Dabei wurde prinzipiell versucht, jegliche mathematischen Ableitungen auf ein Minimum zu beschränken und nur die wichtigsten Ergebnisse der Theorie allgemein zu schildern.
- Im zweiten Teil wird speziell auf oxidische Systeme der Actiniden eingegangen. Anhand einer Beschreibung der bisher bekannten Fakten über das magnetische Verhalten der binären und ternären Oxide soll die bestehende Problematik erläutert und die Zielsetzung der Arbeit dargelegt werden.
- Der dritte Teil gibt einen Überblick über die verwendeten experimentellen Methoden.
- Im vierten Teil werden die Ergebnisse aufgezeigt, sowohl im Hinblick auf das magnetische Verhalten der einzelnen Systeme als auch im Hinblick auf Zusammenhänge und Querverbindungen.

1. Magnetische Eigenschaften der festen Körper

Alle magnetischen Eigenschaften der festen Körper entstehen durch die elektrischen Eigenschaften subatomarer Teilchen, bei denen eine Ladung mit einem Drehimpuls verknüpft ist, also der gebundenen Elektronen und Nukleonen. Die magnetischen Effekte der Nukleonen sind ca. 1800-mal kleiner als die der Elektronen, sie können daher meist vernachlässigt werden. Wichtig werden sie erst in Fällen, in denen sie mit den magnetischen Eigenschaften der Elektronen in Wechselwirkung treten (zum Beispiel bei der Hyperfeinaufspaltung von Spektren) oder wo sie bewußt ausgenutzt werden (zum Beispiel bei der Erzeugung extrem tiefer Temperaturen durch Kernentmagnetisierung).

Die durch Elektronen erzeugten magnetischen Eigenschaften lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen (Tab. 1):

Tab. 1: Die magnetischen Eigenschaften der Materie (6)

Typ der magnet. Erscheinung	Magnet. Moment M	Abhängigkeit von M bzw. χ von der Temperatur T	Abhängigkeit von H	Großenordnung des zu erwartenden Effektes
<i>A: Substanzen ohne Wechselwirkung zwischen den Elementarmomenten</i>				
1. Diamagnetismus	M sehr klein und antiparallel zum äußeren Feld	vernachlässigbar	keine	$\chi_g = - (10^{-6} \text{ bis } 10^{-5}) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
2. Paramagnetismus	M klein und parallel zum äußeren Feld	$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$ Curie-Weissches Gesetz	keine	$\chi_{\text{mol}} = (10^{-4} \text{ bis } 10^{-2}) \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$
3. Temperaturunabhängiger Van Vleck-Paramagnetismus	M sehr klein und parallel zum äußeren Feld	keine	keine	$ \chi_{\text{mol}} \leq \chi_{\text{mol}} (\text{diamagnet.}) $
<i>B: Substanzen mit kooperativen Eigenschaften</i>				
1. Ferromagnetismus	M sehr groß und parallel zum äußeren Feld	M nimmt mit steigender Temperatur ab; oberhalb d. ferromagnetischen Curie-Temperatur (T_c) gilt für χ das Curie-Weissche Gesetz	komplizierte Abhängigkeit von H für $T < T_c$	Bei Eisen Sättigungsmagnetisierung bei Zimmertemperatur $\approx 1700 \text{ Oe}$
2. Antiferromagnetismus	M klein und parallel zum äußeren Feld	χ nimmt im antiferromagnetischen Bereich mit steigender Temperatur zu; oberhalb der Néel-Temperatur (T_N) gilt das Curie-Weissche Gesetz	Abhängigkeit von H bei starken Feldern für $T < T_N$	$\chi_{\text{mol}} \leq \chi_{\text{mol}} (\text{paramagnet.})$
3. Ferrimagnetismus	M verschiedener Größe und parallel zum äußeren Feld	M bzw. χ verhalten sich ähnlich wie bei ferromagnetischen Stoffen	komplizierte Abhängigkeit von H für $T < T_c$	Sättigungsmagnetisierung bis zur Größenordnung ferromagnetischer Stoffe
4. Paramagnetismus des Elektronengases	M sehr klein und parallel zum äußeren Feld	sehr gering	keine	χ_{mol} in der Größenordnung von $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$

- Diamagnetismus, temperaturabhängiger Paramagnetismus und temperaturunabhängiger Van-Vleck-Paramagnetismus sind Eigenschaften einzelner Atome oder Ionen und setzen sich nahezu additiv aus den Eigenschaften der einzelnen erzeugenden Spezies zusammen.
- Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus sind kollektive Eigenschaften, d.h. ihr Auftreten beruht auf der Wechselwirkung vieler magnetischer Ionen oder Atome untereinander. Diese Phänomene treten daher praktisch nur im Festkörper auf.

Die meßbare magnetische Eigenschaft ist die Magnetisierung M , aus der sich bei bekannter Feldstärke H über

$$\chi = \frac{M}{H}$$

die Volumenssuszeptibilität χ errechnet.

Praktischerweise bezieht man die Suszeptibilität nicht auf ein Probenvolumen, sondern auf eine Stoffmenge. So sind über

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (\rho = \text{Probendichte})$$

die Grammsuszeptibilität (χ_g) und über

$$\chi_m = \chi_g \cdot m_{\text{mol}} \quad (m_{\text{mol}} = \text{Molmasse}) \quad (1.1)$$

die Molsuszeptibilität (χ_m) definiert.

Damit hat man eine sinnvolle Größe zum Vergleich des Magnetismus verschiedener Stoffe untereinander.

1.1. Magnetische Eigenschaften einzelner Atome oder Ionen

Im folgenden sollen nun die die Suszeptibilität bestimmenden Eigenschaften isolierter Atome oder Ionen erklärt werden.

1.1.1. Diamagnetismus

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Atome und Ionen. Im Rahmen der klassischen Physik läßt er sich wie folgt verstehen:

Durch das angelegte Magnetfeld führen die Elektronen, die auf einer elliptischen Bahn umlaufen, eine Präzessionsbewegung durch. Dadurch wird ein magnetisches Moment induziert, das nach der Lenz'schen Regel dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Nach der Langevin-Larmor-Theorie läßt sich die Molsuszeptibilität nach folgender Beziehung berechnen:

$$\chi_m = \frac{N_L e^2}{6mc^2} \cdot \sum \bar{r}_e^2 \quad (1.2)$$

mit m : Elektronenmasse

c : Lichtgeschwindigkeit

N_L : Loschmidt-Zahl

e : Elektronenladung

\bar{r}_e^2 : mittleres Abstandsquadrat des Elektrons vom Kern.

Aus Gleichung 1.2 ist sofort ersichtlich, daß die diamagnetische Suszeptibilität sowohl von der Temperatur als auch von der Magnetfeldstärke unabhängig ist. Daher stellt sie für ein Ion eine Konstante dar und kann, einmal bestimmt, immer wieder zur Korrektur der gemessenen Suszeptibilitätswerte bezüglich des Diamagnetismus dieses Ions verwendet werden.

1.1.2. Paramagnetismus

Der Paramagnetismus ist eine Stoffeigenschaft, die von nicht abgesättigten Bahn- oder Spinmomenten herrührt. Rein klassisch läßt sich das paramagnetische Moment durch den Drehimpuls der

Elektronen bestimmen. Der Paramagnetismus setzt sich aus einem temperaturabhängigen und einem temperaturunabhängigen Anteil zusammen.

1.1.2.1. Temperaturabhängiger Paramagnetismus

Die meßbare paramagnetische Suszeptibilität rührt vom Anteil der zum angelegten Feld parallel stehenden magnetischen Momente her:

$$\chi_m = \frac{N_L \langle \mu_H \rangle}{H} \quad (1.3)$$

mit $\langle \mu_H \rangle$: thermischer Erwartungswert der magnetischen Momente parallel zum Feld.

Bei der theoretischen Herleitung sind drei Fälle zu unterscheiden, die im folgenden mit a, b und c bezeichnet werden.

a) Die Multiplettaufspaltung ist groß verglichen mit kT

Dann präzedieren der Bahndrehimpuls \vec{L} und der Elektronenspin \vec{S} schnell um den Gesamtdrehimpuls \vec{J} und es tritt nur die zu \vec{J} parallele Komponente von μ in Erscheinung (μ_J , Abb. 1). Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich:

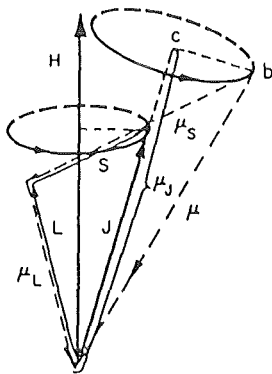


Abb. 1: LS-Kopplung

$$\mu_J = \mu_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \mu_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (1.4)$$

$$\text{mit } \mu_L: \mu_B (L(L+1))^{1/2}, \quad (1.5)$$

$$\mu_S: 2\mu_B (S(S+1))^{1/2}. \quad (1.6)$$

Dabei sind L und S die Quantenzahlen des Gesamtbahndrehimpulses bzw. des Gesamtpins und μ_B ist das Bohr'sche Magneton:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m}$$

Mit Hilfe des Kosinussatzes berechnet sich μ_J zu

$$\mu_J = g\mu_B(J(J+1))^{1/2} \quad (1.7)$$

$$\text{mit } g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.8)$$

Der Landé-Faktor g liegt zwischen den Werten eins und zwei, wobei $g=1$ einem Zustand mit $S=0$, $g=2$ einem Zustand mit $L=0$ entspricht.

Zur Berechnung von χ wird nun die zu H parallele Komponente von μ_J ($\equiv \mu_H$) benötigt (Abb. 1):

$$\mu_H = \mu_J \cos(H, J) = \frac{\mu_J}{(J(J+1))^{1/2}} \quad (1.9)$$

μ_J muß über die $2J+1$ entarteten Niveaus eines gegebenen J gemittelt werden, d.h. jedes der möglichen m_J -Niveaus muß mit dem Boltzmann-Faktor gewichtet werden.

Für den Zustand m_J beträgt die magnetische Energie

$$E = \mu_H \cdot H = m_J g \mu_B H \quad (1.10)$$

und damit wird der thermische Erwartungswert von μ_H

$$\mu_H = \frac{\sum m_J \mu_J \exp(-E/kT)}{\sum m_J \exp(-E/kT)} = g\mu_B x \frac{d}{dx} (\ln \sum m_J x^{m_J}) \quad (1.11)$$

mit $x = \exp(g\mu_B H/kT)$. Durch Umformung erhält man

$$\mu_H = Jg\mu_B B_J(Jg\mu_B H/kT) \quad (1.12)$$

wobei die Brillouin-Funktion $B_J(y)$ definiert ist als

$$B_J(y) = \frac{J+1/2}{J} \coth\left(\frac{J+1/2}{J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right) \quad (1.13)$$

Für $y \ll 1$ ($\hat{=} \frac{Jg\mu_B H}{kT} \ll 1$) gilt

$$B_J(y) \approx J(J+1)y/3J^2 \quad (1.14)$$

und mit Substitution in Gleichung 1.3:

$$\chi_m \approx \frac{N_L g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{N_L \mu_J^2}{3kT} \quad (1.15)$$

Das entspricht dem altbekannten Curie-Gesetz mit der Curie-Konstanten

$$C = \frac{N_L \mu_J^2}{3k} \quad (1.16)$$

b) Die Multiplettaufspaltung ist klein verglichen mit kT

Die Ableitung läuft hier ähnlich mit dem Unterschied, daß der Temperaturfaktor vernachlässigt werden kann. Hier ergibt sich die Molsuszeptibilität zu

$$\chi_m = N_L \left(\frac{\mu_B^2}{3kT} (4S(S+1) + L(L+1)) \right) \quad (1.17)$$

c) Die Multiplettaufspaltung liegt in der Größenordnung von kT

Hier liegt ein Spezialfall vor, der praktisch nur bei den Ionen Eu(III) und Sm(III) vorkommt. Das Curie-Gesetz ist verletzt, C ist keine Konstante mehr.

Für das magnetische Verhalten der Actiniden kommt Fall a) zum Tragen.

1.1.2.2. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP)

Temperaturunabhängiger Paramagnetismus tritt in nicht vernachlässigbarer Größenordnung auf, wenn in relativ kleinem Abstand vom Grundzustand noch angeregte Terme liegen, die mit diesem wechselwirken können. Diese Bedingung kann leicht durch die Aufspaltung von Termen im Kristallfeld erfüllt werden. Van Vleck (11) leitete für den TIP unter der Voraussetzung, daß die Multiplett-aufspaltung groß verglichen mit kT ist, die Beziehung

$$\chi_{\text{TIP}} = N_L \cdot \alpha$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{N_L \mu_B^2}{6(2J+1)} \left(\frac{F(J+1)}{\Delta E(J, J+1)} - \frac{F(J)}{\Delta E(J, J+1)} \right) \quad (1.18)$$

$$\text{und } F(J) = \frac{1}{J} ((S+L+1)^2 - J^2)(J^2 - (S-L)^2) \quad (1.19)$$

ab. Dabei sind L , S und J die Quantenzahlen des Bahn-, Spin- und Gesamtdrehimpulses und $\Delta E(J+1, J)$ die Energieaufspaltungen zwischen zwei J -Niveaux.

Meist ist der Grundzustand ein Minimum oder ein Maximum von J , so daß der zweite oder erste Term von Gleichung 1.18 verschwindet.

1.2. Kollektive magnetische Phänomene

Die bisher besprochenen magnetischen Effekte sind alle die Eigenschaften einzelner Atome oder Ionen und mehr oder weniger unabhängig vom Bindungszustand des betreffenden Teilchens. Beim Zusammentreten solcher Teilchen zu kondensierter Materie treten Effekte auf, die durch die Wechselwirkung einzelner magnetischer Momente untereinander entstehen.

1.2.1. Die Kopplung magnetischer Momente

Für die Kopplung magnetischer Momente untereinander kommen im wesentlichen vier Arten von Wechselwirkungsmechanismen in Betracht:

- magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung
- elektrostatische Multipol-Wechselwirkung
- Elektron-Phonon-Wechselwirkung
- Austausch-Wechselwirkung.

1.2.1.1. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Nach der klassischen Magnetostatik besteht zwischen zwei magnetischen Momenten μ_k und μ_l im Abstand r_{kl} die Wechselwirkungsenergie

$$W = \mu_0 \left(\frac{\mu_k \mu_l}{r_{kl}^3} - 3 \frac{(\mu_k r_{kl})(\mu_l r_{kl})}{r_{kl}^5} \right) \quad (1.20)$$

mit μ_0 : magnetische Feldkonstante.

Das entspricht der potentiellen Energie eines Moments im Feld des anderen. Die Wechselwirkungsenergie eines Moments mit allen anderen läßt sich als Summe über k schreiben. Daraus ergibt sich das Dipolfeld am Ort l :

$$B = \sum_k \mu_0 \left(3 \frac{r_{kl}(\mu_k r_{kl})}{r_{kl}^5} - \frac{\mu_k}{r_{kl}^3} \right) \quad (1.21)$$

Für tiefe Temperaturen oder sehr große angelegte Felder (magnetische Sättigung) läßt sich diese Summe im Prinzip berechnen.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist langreichweitig, allerdings mit kleinen Wechselwirkungsenergien. Beispielsweise errechnet sich für ein Moment von $1 \mu_B$ und einem Abstand von 300 pm ein

Dipolfeld von ca. 0,07 Tesla, was einer Wechselwirkungsenergie von $5 \cdot 10^{-2}$ K entspricht. Die Gesamtenergien liegen meist unterhalb von 1 K, so daß magnetische Ordnungen aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkung erst bei sehr tiefen Temperaturen auftreten können.

1.2.1.2. Die elektrostatische Multipol-Wechselwirkung

Wenn sich die Elektronenhüllen der beteiligten Ionen nicht überlappen, läßt sich die Gesamtwechselwirkungsenergie als Summe der Wechselwirkungsenergien der Ladungsmultipole der beteiligten Ionen schreiben. Der Beitrag höherer Multipole fällt mit immer höherer Potenz des Abstands ab, so daß der Quadrupolanteil der einzig interessante ist.

Experimentell ist die Wechselwirkung zwischen Quadrupolmomenten offener Schalen und den Dipolmomenten von Kristallwassermolekülen nachgewiesen.

1.2.1.3. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (12, 13) bewirkt in erster Linie, daß sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Spinsystem und Kristallgitter einstellt.

Eine weitere Auswirkung dieser Art der Wechselwirkung kommt zum Tragen, wenn der Elektronenzustand Bahnanteile enthält. Dann können durch eine Verzerrung des Gitters Elektronenzustände aufgespalten werden und durch thermische Umbesetzung die Gesamtenergie abgesenkt werden (Jahn-Teller-Effekt). Dieser üblicherweise lokale Effekt kann auch kooperativ auftreten. Dabei koppeln die Elektronenzustände der magnetischen Ionen über das Phononensystem, was zu einer Aufspaltung der Elektronenzustände und zu einer Symmetrierniedrigung (Verzerrung) des Gitters führt.

1.2.1.4. Die Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung ist, obwohl sie zu magnetischen Ordnungsphänomenen führt, im Grunde elektrostatischer Natur. Sie beruht auf dem Pauli-Prinzip, nach dem die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus Fermionen antisymmetrisch sein muß.

Es muß sich also bei symmetrischer Spinfunktion eine antisymmetrische Bahnfunktion einstellen und umgekehrt. Die Austauschwechselwirkung tritt im Prinzip bei jeder chemischen Bindung auf. Dabei gibt es direkten und indirekten Austausch.

a) Direkter Austausch

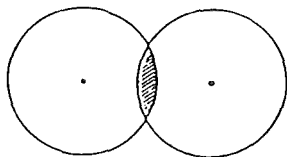


Abb. 2: Direkter Austausch

Direkter Austausch kann stattfinden, wenn die beteiligten magnetischen Ionen im Gitter nebeneinander liegen und die Elektronenhüllen sich zu einem gewissen Grad überlappen (Abb. 2).

b) Indirekter Austausch, Superaustausch

Oft wird starke Spinwechselwirkung auch in Fällen beobachtet, wo der Abstand zwischen den beteiligten Ionen so groß ist, daß

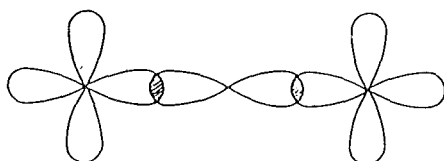


Abb. 3: Superaustausch

direkter Austausch zur Erklärung nicht ausreicht. Dort liegt indirekter Austausch über das Elektronengas (Seltenerdmetalle) oder Superaustausch über Orbitale dazwischenliegender Ionen, oft Sauerstoff, vor (Abb. 3).

Direkter und indirekter Austausch lassen sich mit dem gleichen Modell, dem "Heisenberg-Operator" \hat{H}_{k1} , beschreiben:

$$\hat{H}_{k1} = - 2A_{k1} \vec{S}_k \vec{S}_1 \quad (1.22)$$

A_{k1} : Austauschkonstante, Austauschintegral

Zur Berücksichtigung von Anisotropien wird er, wenn nötig, modifiziert:

$$\hat{H}_{k1} = - 2A_{k1}^x \vec{S}_k^x \vec{S}_1^x - 2A_{k1}^y \vec{S}_k^y \vec{S}_1^y - 2A_{k1}^z \vec{S}_k^z \vec{S}_1^z \quad (1.23)$$

Das ist ein sehr vereinfachtes Modell und beschreibt die Verhältnisse im Festkörper nicht exakt; die Lösung eines Vielkörperproblems ist bisher nicht möglich.

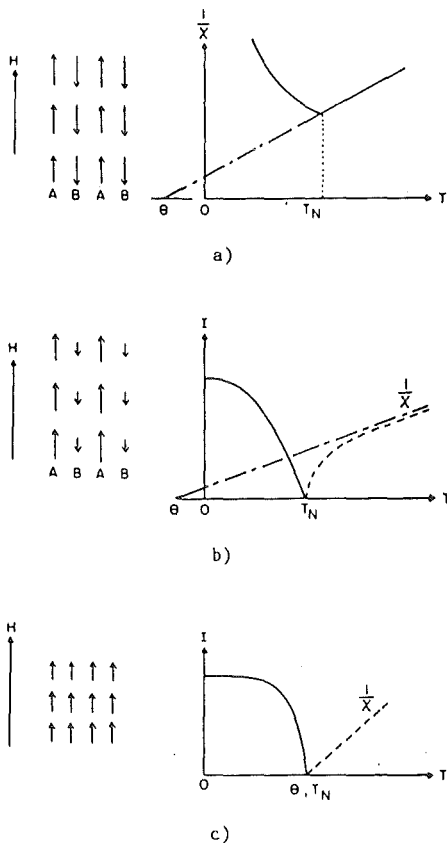
Daher behilft man sich oft mit der Molekularfeldtheorie, die alle Wechselwirkungen zu einem lokalen Molekularfeld zusammenfaßt und dessen Einfluß auf das betreffende magnetische Moment betrachtet. Grundlagen und Anwendungen der Molekularfeldtheorie sind in der Literatur beschrieben (1, 2, 3, 5).

Die Austauschwechselwirkung ist stark, aber kurzreichweitig; sie spielt bei Ordnungsphänomenen die größte Rolle.

1.2.2. Die Auswirkung der Kopplung magnetischer Momente

Die oben besprochenen Möglichkeiten der Spin-Spin-Kopplung, hauptsächlich aber die Austauschwechselwirkung, führen zu verschiedenen Ordnungsphänomenen im Festkörper. Die häufigsten davon sind:

- Ferromagnetismus ($A_{k1} > 0$)
- Antiferromagnetismus ($A_{k1} < 0$)
- Ferrimagnetismus ($A_{k1} < 0$).



Das magnetische Verhalten in allen drei Fällen zeichnet sich durch Unstetigkeiten der $\chi_m = f(T)$ -Kurve aus (Abb. 4).

Zusätzlich sind in Abb. 4 auch der Verlauf der Magnetisierung unterhalb der Übergangstemperatur und die Spinstellungen relativ zum Feld im geordneten Zustand eingezeichnet.

Im folgenden sollen die drei Phänomene näher beschrieben werden.

Abb. 4: Verlauf der Suszeptibilitäten und Magnetisierungen sowie die Spinstellungen relativ zum Feld bei a) Antiferromagnetismus, b) Ferrimagnetismus und c) Ferromagnetismus

1.2.2.1. Ferromagnetismus

Die klassischen ferromagnetischen Substanzen sind die Metalle Eisen, Kobalt und Nickel, die alle schon bei Raumtemperatur und höher ferromagnetisch sind. An ihnen wurden auch die ersten Untersuchungen zum Ferromagnetismus durchgeführt. Die Eigenschaften ferromagnetischer Substanzen sind:

- Die Suszeptibilität befolgt oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur T_C , das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi_m = \frac{C}{T-\theta} \quad (1.24)$$

- Die Weiß-Konstante θ ist positiv.
- Unterhalb von T_C zeigt die Suszeptibilität eine starke Feldabhängigkeit.
- Bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) strebt die Magnetisierung einem Sättigungswert zu (Abb. 5).
- Die Magnetisierung ist anisotrop, d.h. sie ändert sich je nach Kristallebene (Abb. 5).

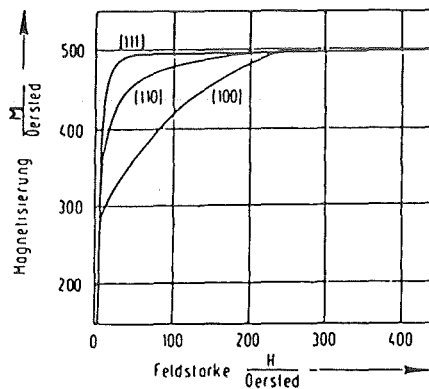


Abb. 5: Magnetisierungskurven eines Ni-Einkristalls. Parameter ist die zu H parallele Kristallrichtung (6)

Aus dem geschilderten Verhalten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten bewirkt, daß im energieärmsten Zustand alle Momente parallel ausgerichtet sind ($\hat{=}$ Spontanmagnetisierung bei $T = 0$).
- Mit steigender Temperatur stört die thermische Bewegung diesen Zustand, die Magnetisierung sinkt, bis sich die Momente bei $T = T_C$ statistisch ausgerichtet haben.
- Es existieren im Kristall Domänen (Weißsche Bezirke), in denen die Spins parallel ausgerichtet sind. Die Aus-

richtung der Domänen zueinander erfolgt rein statistisch. Beim Anlegen eines externen Feldes schrumpfen diejenigen Domänen, die nicht in Richtung von H ausgerichtet sind, zugunsten derer in Richtung von H .

Zur rechnerischen Behandlung des Ferromagnetismus sei auf (1, 2, 5, 6, 8, 11) verwiesen.

1.2.2.2. Antiferromagnetismus

Auch hier existieren zwei Bereiche der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität:

- Oberhalb einer bestimmten Temperatur T_N , der Néel-Temperatur, zeigt die Substanz ein paramagnetisches Curie-Weiß-Verhalten nach Gleichung 1.24 mit negativer Weiß-Konstante.
- Unterhalb von T_N fällt die Suszeptibilität mit fallender Temperatur ab, die Magnetisierung strebt gegen den Wert 0.

Dieses Verhalten läßt sich durch die Annahme antiparallel eingestellter Spins der magnetischen Ionen im energetisch tiefsten Zustand erklären. Die so entstandene Struktur kann man sich als zwei ineinandergestellte Untergitter mit jeweils ferromagnetischer Ordnung innerhalb eines Untergitters und entgegengesetzten Spins der beiden Untergitter vorstellen.

Das klassische Beispiel für antiferromagnetisches Verhalten ist das MnO mit $NaCl$ -Struktur (Abb. 6).

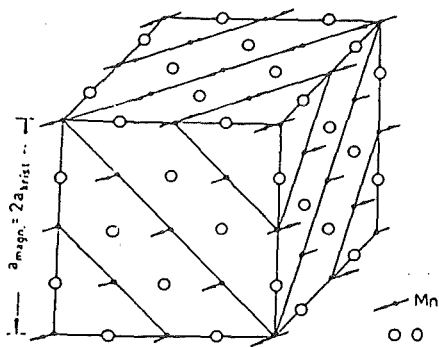


Abb. 6: Spinanordnung im antiferromagnetischen MnO (1)

Hier sind die Spins innerhalb einer (111)-Ebene ferromagnetisch, zwei aufeinanderfolgende (111)-Ebenen antiferromagnetisch zueinander geordnet. Die überwiegende Wechselwirkung ist Superaustausch über die Sauerstoffionen. Die magnetische Elementarzelle hat hier die doppelte Kantenlänge der kristallographischen.

Mit Hilfe der elastischen Neutronenstreuung wurden schon sehr viele magnetische Strukturen aufgeklärt, die einfachsten (kubischen) sind in Abb. 7 zusammengestellt.

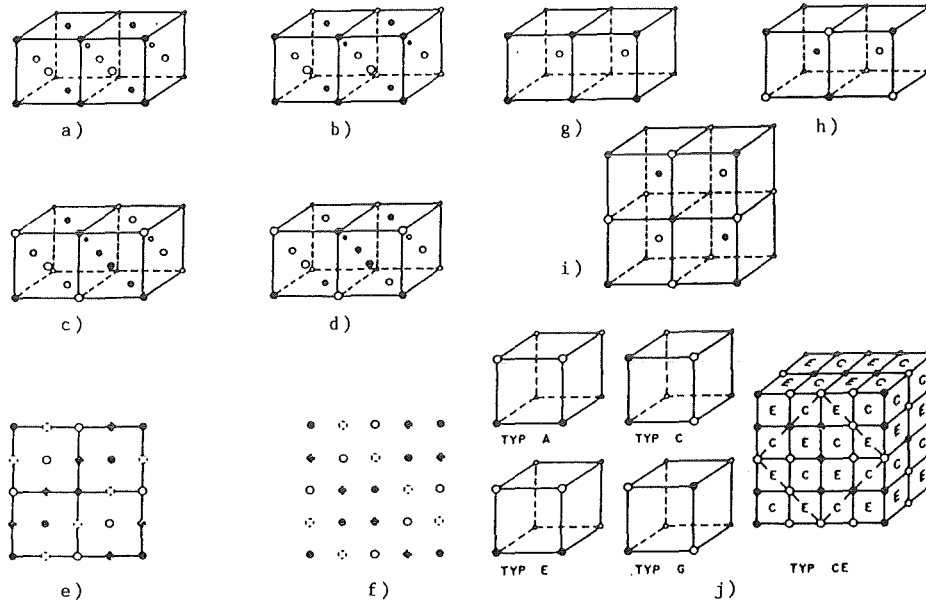


Abb. 7: Verschiedene Typen der antiferromagnetischen Ordnung (o positiver Spin, • negativer Spin, ◐, ◑ andere Ausrichtungen: a) flächenzentriert 1. Art; b) flächenzentriert 3. Art; c) flächenzentriert 2. Art, Typ I; d) flächenzentriert 2. Art, Typ II; e) flächenzentriert 4. Art, Typ I; f) flächenzentriert 4. Art, Typ II; g) innenzentriert 1. Art; h) innenzentriert 2. Art; i) innenzentriert 3. Art; j) kubisch primitiv, versch. Typen (2)

In den häufigsten Fällen ist die den Antiferromagnetismus verursachende Wechselwirkung der Superaustausch über Anionen im Gitter. Daraus und aus dem oben Gesagten zeichnet sich schon ab, daß zwischen dem Auftreten von Antiferromagnetismus und speziellen Eigenheiten der beteiligten Kristallstrukturen eine enge Beziehung bestehen muß.

Zur rechnerischen Behandlung des Antiferromagnetismus findet meist die Molekularfeldtheorie Anwendung. Eine Abhandlung dieser und anderer Methoden findet sich in (1, 2, 5, 6, 8, 11).

1.2.2.3. Ferrimagnetismus

Beim Ferrimagnetismus geschieht im Prinzip das Gleiche wie beim Antiferromagnetismus, nämlich die Ausbildung einer geordneten Struktur, die sich durch ein Zwei- oder Mehr-Untergittermodell beschreiben läßt.

Der Unterschied ist, daß die beiden Untergitter aufgrund entweder verschiedener magnetischer Ionen oder gleicher Ionen auf verschiedenen Gitterplätzen nicht die gleichen Magnetisierungen aufweisen. Daraus resultiert eine von Null verschiedene Spontanmagnetisierung des Kristalls.

1.3. Methoden zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften

Zur Untersuchung der Auswirkung magnetischer Phänomene auf die Eigenschaften von festen Stoffen sind sehr viele Methoden anwendbar. Die wichtigsten, nämlich die, die direkt Aufschluß über Art und Zustand der magnetischen Ionen sowie über deren Zusammenwirken im Festkörper geben, sollen hier kurz beschrieben werden. Es sind dies:

- Messung der magnetischen Suszeptibilität
- Elektronenspinresonanzspektroskopie
- Neutronenstreuung
- Mößbauer-Spektroskopie.

1.3.1. Messung der magnetischen Suszeptibilität

Üblicherweise wird die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur bestimmt, wobei prinzipiell die Möglichkeit der Messung am Einkristall oder am Pulver besteht.

Mit Pulvermessungen erhält man eine gemittelte Suszeptibilität, die keinerlei Aufschluß über Anisotropieeffekte in der betreffenden Substanz gibt (Abb. 8).

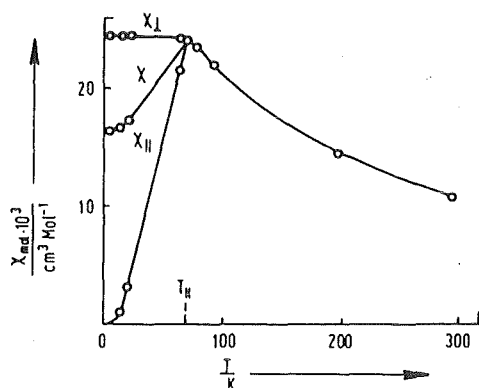


Abb. 8: Verlauf der senkrechten (χ_{\perp}), parallelen (χ_{\parallel}) und gemittelten (χ) Suszeptibilitäten eines einfachen Antiferromagneten (6)

Bei Messungen an magnetisch ordnenden Einkristallen hängt die Suszeptibilität von der Richtung des angelegten Feldes bezüglich der geordneten Momente (und damit der Hauptkristallachsen) ab (Abb. 8).

Steht das äußere Feld in Richtung der Untergittermagnetisierung, nimmt das resultierende Moment mit der Temperatur zu, die Suszeptibilität wächst (Abb. 8).

Steht das externe Feld senkrecht auf den Momenten der Untergitter, werden diese leicht verdreht, es stellt sich ein ziemlich temperaturunabhängiges Gleichgewicht und damit eine temperaturunabhängige Suszeptibilität ein (Abb. 8).

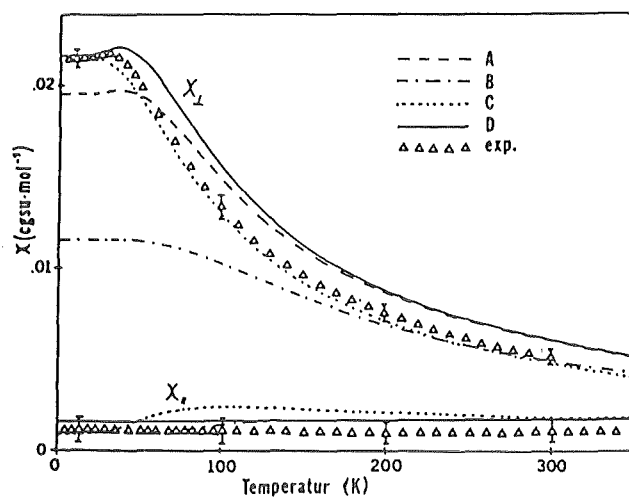


Abb. 9: Verlauf der Suszeptibilität eines UCl_4 -Einkristalls mit verschiedenen Fits anhand optischer Daten (14)

Allerdings ist der Suszeptibilitätsverlauf nicht immer so einfach und klar zu deuten; Abb. 9 zeigt den Suszeptibilitätsverlauf eines UCl_4 -Einkristalls und Versuche der Anpassung dieses Verhaltens an verschiedene, aus optischen Daten erhaltene Parametersätze (14).

Die Messung der Suszeptibilität erlaubt Aussagen über:

- den elektronischen Zustand der beteiligten Ionen

- Kristallfeldeffekte (über den Vergleich der magnetischen Momente mit theoretischen Werten (15)).

- Art und Stärke magnetischer Wechselwirkungen im Kristall.

Diese Methode wird in der vorliegenden Arbeit benutzt. Eine genauere Beschreibung der Auswertung von Suszeptibilitätsmessungen wird in Kapitel 3.4 gegeben.

1.3.2. Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Elektronenspinresonanz läßt sich beobachten, wenn man Moleküle oder Ionen mit ungepaarten Elektronen in einem homogenen Magnetfeld mit elektromagnetischer Strahlung (Mikrowellen) bestrahlt. Durch das Feld wird die Spinentartung aufgehoben und die Elektronenzustände spalten gemäß ihren magnetischen Quantenzahlen auf (Abb.10).

Im einfachsten Fall mit $S = 1/2$ beträgt die Energieaufspaltung

$$\Delta E = g\mu_B m_S H \quad (1.25)$$

d.h. die Resonanzbedingung lautet:

$$h\nu_0 = g\mu_B m_S H \quad (1.26)$$

Üblicherweise liegt kein reiner Spinmagnetismus vor, so daß gilt

$$\Delta E = g\mu_B m_J H \quad (1.27)$$

und damit

$$h\nu_0 = g\mu_B m_J H \quad (1.28)$$

zur Resonanzbedingung wird. Strahlt man also elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν_0 auf die Probe im Magnetfeld H , so wird

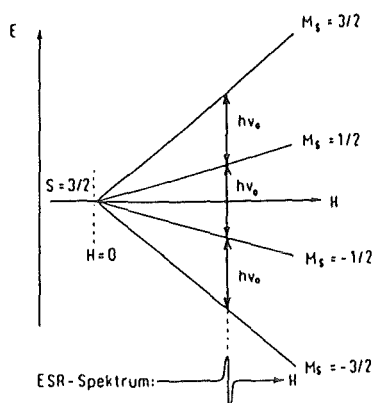


Abb. 10: Aufspaltung der Energieniveaus im magnetischen Feld

Resonanz beobachtet.

Der Vorteil der ESR-Spektroskopie gegenüber statischen Suszeptibilitätsmessungen besteht darin, daß beim Vorliegen verschiedener g-Faktoren, beispielsweise aufgrund verschiedener Umgebungen der magnetischen Ionen oder auch aufgrund von magnetischer Anisotropie, die g-Faktoren bei der ESR meist unterschieden werden können, während man bei statischen Messungen einen gemittelten Wert erhält.

Die Hyperfeinaufspaltung (Wechselwirkung der Elektronenmomente mit Kernmomenten) erlaubt oft Aussagen über die Elektronendichte der ungepaarten Elektronen in bestimmten Bahnfunktionen.

1.3.3. Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung ist wohl das wichtigste Instrument zur Untersuchung magnetischer Strukturen.

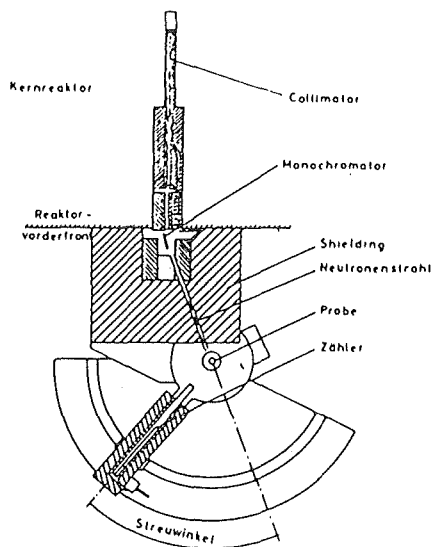


Abb. 11: Schema einer Neutronenbeugungsapparatur

Im Experiment wird ein Strahl thermischer Neutronen auf eine Probe der zu untersuchenden Substanz gerichtet und die Winkelabhängigkeit der konstruktiven Reflexe gemessen (Abb. 11).

Bei magnetisch geordneten Substanzen ergeben sich zwei Sätze von Reflexen (Abb. 12),

- Die normalen Bragg-Reflexe, die durch Streuung der Neutronen an den Gitterpunkten zustandekommen
- die "magnetischen Reflexe", die durch Wechselwirkung

des magnetischen Neutronenmoments mit den magnetischen Momenten der Ionen entstehen.

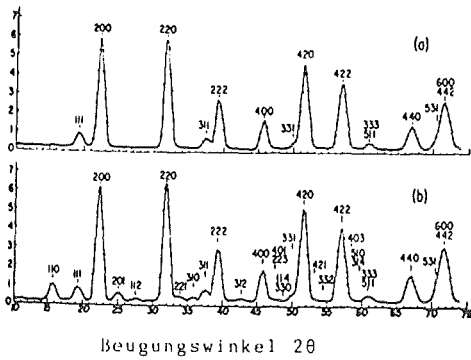


Abb. 12: Neutronenbeugungsmuster von UP bei a) 293 K und b) 77 K; $T_N = 125$ K (17)

Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten und die Miller'schen Indizes der magnetischen Reflexe geben Aufschluß über Größe und räumliche Anordnung der geordneten magnetischen Momente in den Untergittern.

Eine Übersicht über die Neutronenstreuung bei den Actiniden gibt (16).

1.3.4. Mößbauer-Spektroskopie

Bei der rückstoßfreien Kernresonanzspektroskopie werden von angeregten Kernen in einer Quelle niederenergetische γ -Strahlen ausgesandt.

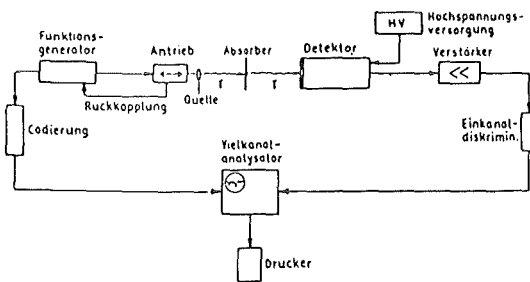


Abb. 13: Schema einer Mößbauer-Anordnung

Diese Strahlen treffen auf einen Absorber, der die gleichen Kerne im Grundzustand enthält. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß ein Kern ein γ -Quant rückstoßfrei absorbiert oder emittiert, wobei zur Erhaltung des Impulssatzes der Kristall als ganzes den Rückstoß aufnimmt. In diesem Fall ist die γ -Energie die Differenz zwischen

angeregtem und Grundzustand des Kerns. Eine Anordnung zur Messung des Effekts zeigt Abb. 13.

Wenn sich die Umgebung des Absorberkerns von der des Emitterkerns unterscheidet, äußert sich das in einer Geschwindigkeit, mit der

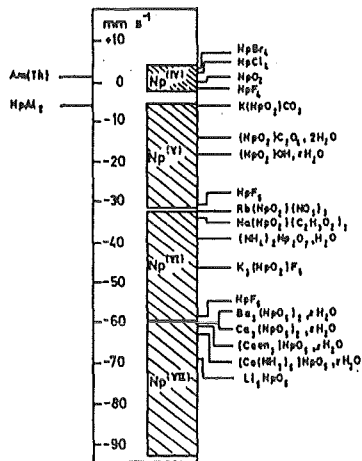


Abb. 14: Isomerenverschiebung verschiedener Np-Verbindungen (20)

der Emitterkern bewegt werden muß, um wieder Resonanz zu erzielen (Dopplereffekt). Diese Geschwindigkeit wird Isomerieverschiebung genannt und rührt vom Unterschied der Elektronendichte in Absorber- und Emitterkern her. Sie gibt daher vor allem über die Wertigkeit des Absorberatoms und über den Kovalenzgrad von dessen Bindungen zu seinen Nachbarn Aufschluß (Abb. 14).

Ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort führt zu einer Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Kerns und damit zu einer Aufspaltung

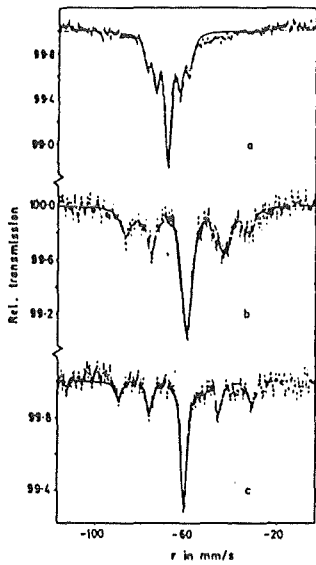


Abb. 15: Quadrupolaufspaltung von
 a) Li_5NpO_6 ,
 b) $(Co(en)_3)NpO_5 \cdot xH_2O$,
 c) $Ba_3(NpO_5)_2$,
 Quelle: Am/Th (20)

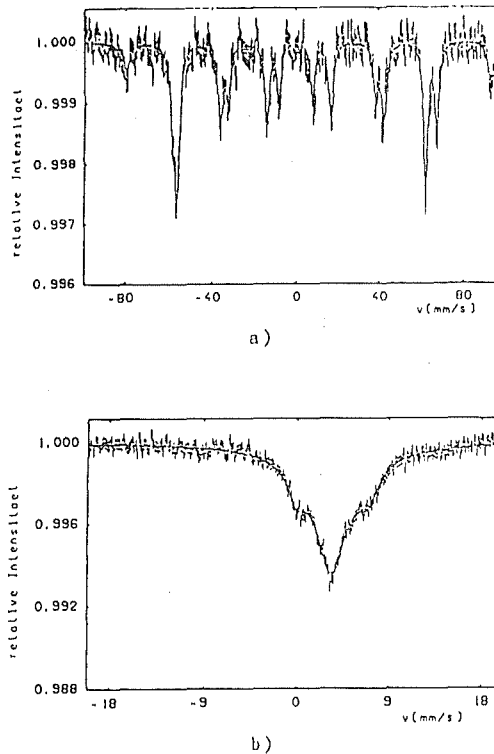


Abb. 16: Mößbauer-Spektrum von $BaNpO_3$ bei 4,2 K (a) und 66 K (b) (21)

der Resonanzlinie (Abb. 15). Diese Quadrupolaufspaltung liefert Informationen über Kristallfeldeffekte am Ort des Absorberatoms.

Liegt am Ort des Absorberatoms ein inneres Magnetfeld vor, werden die Resonanzlinien noch weiter aufgespalten (Abb. 16). Anhand dieser magnetischen Aufspaltung lassen sich Aussagen über die Stärke der inneren Felder machen.

Einen Überblick über Mößbauer-Spektroskopie mit Np wird in (9, 18, 19) gegeben.

1.4. Einfluß magnetischer Phänomene auf andere Festkörpereigenschaften

Am Beispiel des UO_2 , der wohl am eingehendsten untersuchten festen Actinidenverbindung, soll nun in Form einer chronologischen Reihenfolge die Bestimmung und Erklärung einer magnetischen Struktur durch das Zusammenwirken der unterschiedlichsten Meßmethoden beschrieben werden.

Das U(IV)-Ion, ein $5f^2$ -System, hat einen 3H_4 -Grundzustand mit neun Komponenten (Abb. 17).

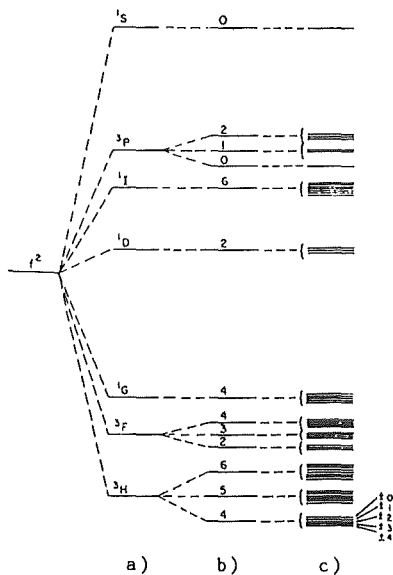


Abb. 17: Energieniveauschema eines f^2 -Systems mit a) Coulomb-, b) Spin-Bahn- und c) Kristallfeldwechselwirkung

Dieser 3H_4 -Zustand spaltet im kubischen Kristallfeld seinem Gesamtdrehimpuls $J=4$ gemäß in vier Kristallfeldzustände Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 und Γ_5 auf (Γ_n sind die irreduziblen Darstellungen der Kristallsymmetriegruppe (22), wobei Γ_1 , Γ_2 einfach, Γ_3 zweifach und Γ_4 und Γ_5 dreifach entartet sind).

Welcher dieser Terme der Grundzustand ist, hängt im wesentlichen von den relativen Größen der Kristallfeldparameter A_4 und A_6 ab, die ein Maß für die Stärke des Kristallfeldpotentials darstellen (23) (bei Berechnungen werden diese Größen meist als Variable betrachtet und an experimentelle Daten angepaßt).

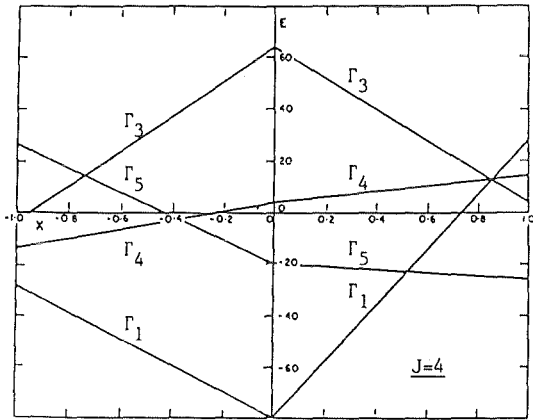


Abb. 18: Darstellung der relativen Energien der Kristallfeldniveaus eines Systems mit $J=4$ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kristallfeldparameter im kubischen Feld (24)

In Abb. 18 sind die berechneten relativen Energien der Kristallfeldniveaus eines Systems mit $J=4$ als Funktion eines Parameters x aufgetragen, für den gilt:

$$x = 0 \Rightarrow \frac{A_4}{A_6} = 0$$

$$x = \pm 1 \Rightarrow \frac{A_4}{A_6} = \pm \infty$$

Eine Übersicht über die Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von f^n -Systemen findet sich in (25).

UO₂-Chronik

1950 (26): Aus Suszeptibilitätsmessungen zwischen 83 und 300 K von ThO₂-UO₂-Mischungen ergibt sich Curie-Weiß-Gesetz, θ fällt mit steigender Verdünnung.

1951 (27):

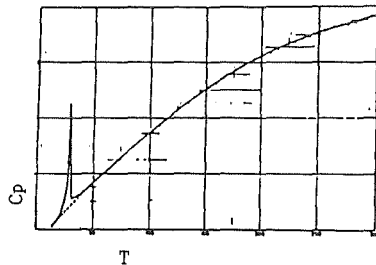


Abb. 19: Verlauf der spezifischen Wärme des UO₂ (27)

Aus Messung der spezifischen Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich ein λ -Punkt bei 28,7 K (Abb. 19); Hinweis auf antiferromagnetischen Übergang.

1952 (28):

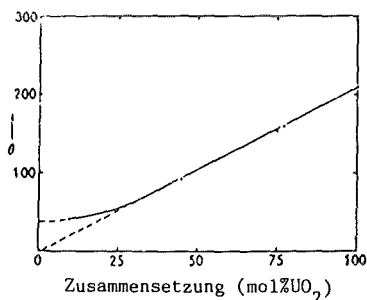


Abb. 20: Weiß-Konstante des UO_2 als Funktion der Zusammensetzung (28)

Messung der Suszeptibilität zwischen 66 und 300 K von ThO_2-UO_2 -Mischungen; θ ist in gewissem Konzentrationsbereich linear, Extrapolation für unendliche Verdünnung läuft durch den Ursprung.

1953 (29): Messung von C_V des ThO_2 als Maß für den Gitterbeitrag im UO_2 ; Berechnung der magnetischen Entropie führt zu $5f^2$ -Grundzustand des U(IV).

1957 (30): Neutronenstreuung am Pulver bei 77 und 4,2 K; die magnetische Struktur wird mit antiferromagnetischer Kopplung in (200)-Ebenen erklärt.

1957 (31): Berechnung der Kristallfeldenergie für 3H_4 -Zustand; zwanglose Erklärung des in (26) gemessenen Verhaltens.

1957 (32): Messung der Suszeptibilität von UO_x -Proben mit verschiedenen O-Gehalten; Grenzkonzentration für magnetische Ordnung bestimmt.

1961 (33):

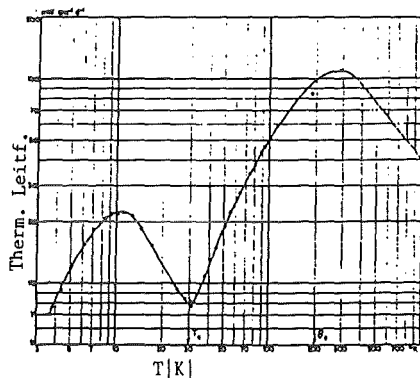
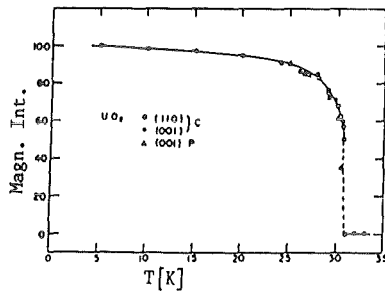


Abb. 21: Thermische Leitfähigkeit des UO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur (33)

Messung der thermischen Leitfähigkeit zwischen 10 und 300 K führt zu Minimum bei ≈ 30 K. Erklärung durch Einfluß des magnetischen Gitters auf die freie Phononenweglänge.

1965 (34): Neutronenstreuung am Einkristall; magnetische Reflexe werden erklärt: Ferromagnetische (200)-Ebenen mit antiferromagnetischer Kopplung aufeinanderfolgender Schichten.

1965 (35):



Neutronenstreuung am Einkristall; Temperaturabhängigkeit der magnetischen Reflexe in der Nähe des Übergangs deutet auf Übergang erster Ordnung hin.

Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung im UO_2 (C=Einkristall, P=Pulver) (35)

1965 (36):

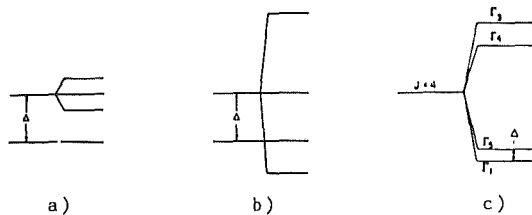


Abb. 23: Energieniveauschema für magnetische Aufspaltung a) kleiner b) größer als Singulett-Triplett-Separation; c) vorgeschlagenes Energieniveauschema für UO_2 (36)

Vorschlag eines Mechanismus, der den Übergang mit der Überkreuzung von Elektronenniveaus erklärt, deren Ursache die Aufspaltung eines höherliegenden Triplets im magnetischen Feld ist;

Vorschlag eines Energieniveaudiagramms.

1966 (37): Untersuchung der Magnon-Phonon-Wechselwirkung durch Streuung langsamer Neutronen; Wechselwirkungsenergie liegt in der Größenordnung der magnetischen Wechselwirkung.

1966 (38): FIR-Spektren stützen Mechanismus von (36).

1966 (39): Theoretische Rechnungen widerlegen Mechanismus von (36).

1967 (40): Messung der Längenänderung und der elastischen Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur; Volumenänderung am Übergangspunkt, Hinweis auf starke Spin-Gitter-Wechselwirkung.

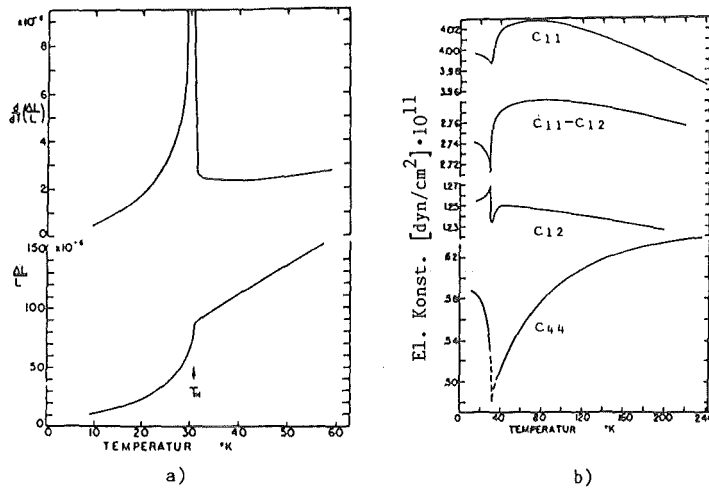


Abb. 24: a) Normalisierte Längenänderung und thermische Ausdehnung als Funktion der Temperatur
 b) Elastische Konstanten als Funktion der Temperatur (40)

1967 (41):

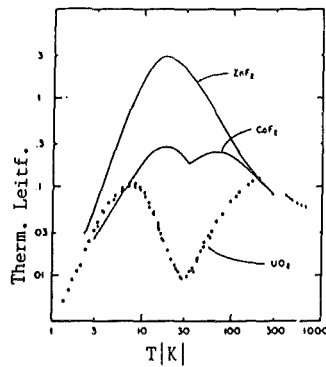


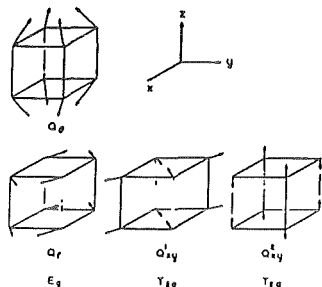
Abb. 25: Therm. Leitfähigkeit des UO_2 im Vergleich mit ZnF_2 und CoF_2 (41)

Messung der thermischen Leitfähigkeit und der FIR-Absorption, Vergleich mit diamagnetischem Kristall; Ergebnisse erklärbar durch starke Phononenstreuung.

1968 (42): Anwendung eines Modells für anisotrope Austausch-Wechselwirkung auf UO_2 ; Anisotropie in UO_2 vorhanden, jedoch erste Ordnung des Übergangs nicht erklärbar.

1968 (43): Messung der Suszeptibilität zwischen 1,7 und 60 K von UO_2 in ThO_2 ; Mechanismus von (36) unmöglich.

1968 (44):



Vorschlag eines Modells mit starker Spin-Gitter-Wechselwirkung: Im Grundzustand Konkurrenz zwischen kooperativem Jahn-Teller-Effekt und der Austausch-Wechselwirkung.

Abb. 26: Die Verzerrungstypen des Sauerstoff-Würfels, die Niveaus des Γ_5 mischen (44)

1968 (45): Verfeinerung des Modells von (44): Magnetoelastische Energie und Austauschenergie haben gleiche Größenordnung; im Grundzustand wird die Spinpolarisierung durch Jahn-Teller-Effekt reduziert.

1971 (46): ^{17}O -NMR-Studien an UO_2 ; negative Spindichte bei den O-Atomen, Hauptrelaxationsmechanismus läuft über Spinaustausch.

1974 (47): Röntgenstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen; keine Strukturänderung am Phasenübergang beobachtbar.

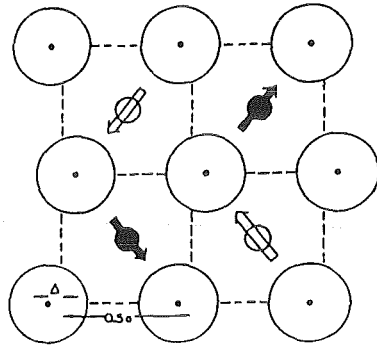
1974 (48): XPS-Untersuchungen an UO_2 und ThO_2 ; elektronische Struktur bis auf f-Elektronen dieselbe, Leitungsmechanismus über Löcher, daher die starke Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Magnetismus von der Stöchiometrie.

1975 (49): Neutronenstreuung am Einkristall; Bestätigung der inneren Verzerrung, jedoch nach außen nicht sichtbar; Schluß auf nicht kollineare Struktur.

1976 (50): Streuung von polarisierten Neutronen, Vergleich mit berechneten Werten; gute Übereinstimmung mit drei Modellen, diese allerdings nicht unterscheidbar.

1976 (51): Beweis der Möglichkeit eines Wechsels von zweiter nach erster Ordnung anhand der Landau-Theorie.

1976 (52):



Streuung von monoenergetischen Neutronen; Verzerrung des Sauerstoff-Untergitters beweisbar, Vorschlag eines Vier-Untergitter-Modells für die magnetische Struktur.

Abb. 27: Nichtkollineare Struktur und Verzerrung des O-Untergitters im UO_2 (52)

1977 (53): Ergebnisse von (52) werden mit Landau-Theorie erklärt.

1978 (54): Aufstellung der physikalischen Basis für das Auftreten von inneren Gitterumwandlungsmechanismen. Zusammenhang zwischen magnetoelastischer Energie und Phasenübergang erster Ordnung.

1979 (55):

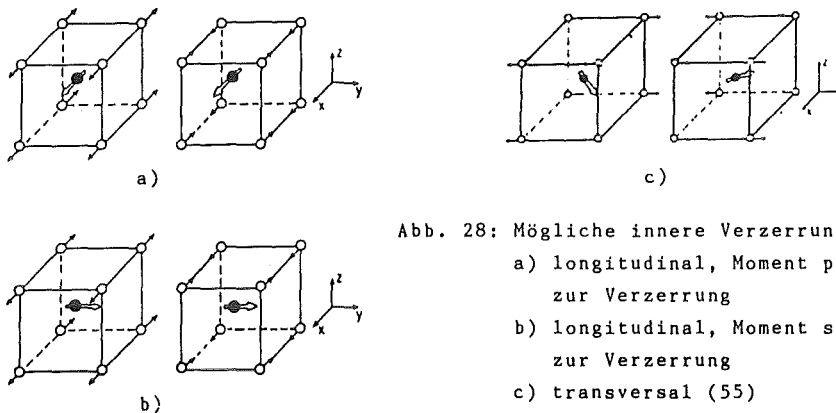


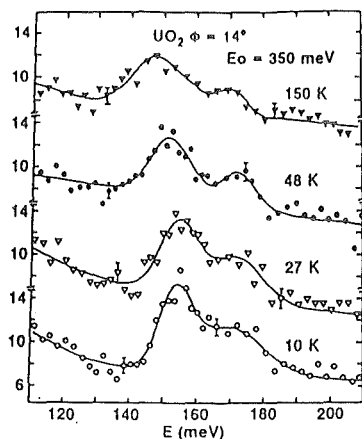
Abb. 28: Mögliche innere Verzerrungen des UO_2 :
 a) longitudinal, Moment parallel zur Verzerrung
 b) longitudinal, Moment senkrecht zur Verzerrung
 c) transversal (55)

Quantifizierung des Zusammenhangs zwischen Kristallfeldenergie und magnetoelastischer Energie. Ein Übergang zu transversaler innerer Umordnung findet statt; die Sauerstoffebenen verzerren sich relativ zu den Uranebenen.

1980 (56): Inelastische Neutronenstreuung an ThO_2 und UO_2 führt durch Subtraktion des Phononenanteils zum rein magnetischen Teil des Spektrums; Kristallfeldübergänge können zugeordnet werden.

1984 (57): Magnetische Messungen am UO_2 - ThO_2 -Einkristall im unverzerrten Gitter ($T > T_N$) führen zu Γ_5 -Grundzustand.

1985 (58):



Inelastische Neutronenstreuung an UO_2 . Dabei erweist sich Γ_3 als nächster angeregter Zustand. Peakaufspaltung deutet auf Quadrupolwechselwirkung hin, die durch Gitterverzerrung möglich ist.

Abb. 29: Spektren der inelastischen Neutronenstreuung am UO_2 (58)

2. Magnetismus bei den Actiniden

Bisher wurde eine Vielzahl von Actinidenverbindungen hinsichtlich ihres Magnetismus studiert. Eine Übersicht über die bis zum Jahr 1980 untersuchten Systeme geben (9, 64).

Die größte Aufmerksamkeit wurde wohl den Oxiden, Halogeniden, den Monopnictiden und Monochalcogeniden mit NaCl-Struktur und verschiedenen intermetallischen Verbindungen geschenkt. In letzter Zeit haben sich auch größere Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der organometallischen Verbindungen entwickelt (z.B. 59, 60, 61, 62, 63).

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung oxidischer Systeme der Actiniden.

Seit den fünfziger Jahren hat sich die allgemeine Auffassung durchgesetzt, daß die magnetischen Eigenschaften von Actinidenverbindungen im Wesentlichen auf dem Verhalten der f-Elektronen beruhen.

Daher wird vor der Beschreibung oxidischer Systeme der Actiniden noch kurz auf einige wichtige Eigenschaften der 5f-Elektronen eingegangen.

2.1. f-Elektronen

Die f-Orbitale unterscheiden sich in Form (Abb. 30) und Energie, insbesondere jedoch durch die ungewöhnlich kernnahen Maxima ihrer Radialanteile von s-, p- und d-Elektronen (65, 66, 67). Dabei treten bei den 4f-Orbitalen ein Maximum und bei den 5f-Orbitalen zwei Maxima auf.

Im Gegensatz zu den 3d-Übergangsmetallen, wo reine Russell-Saunders-Kopplung vorliegt und die Term aufspaltungen durch Spin-Bahn-Kopplung und Zeeman-Effekt praktisch immer klein gegenüber der Kristallfeldaufspaltung sind, und den Lanthaniden, wo die Kristallfeldaufspaltung der ziemlich weit innenliegenden 4f-Niveaus erheblich hinter deren Spin-Bahn-Kopplung zurücktritt, ist

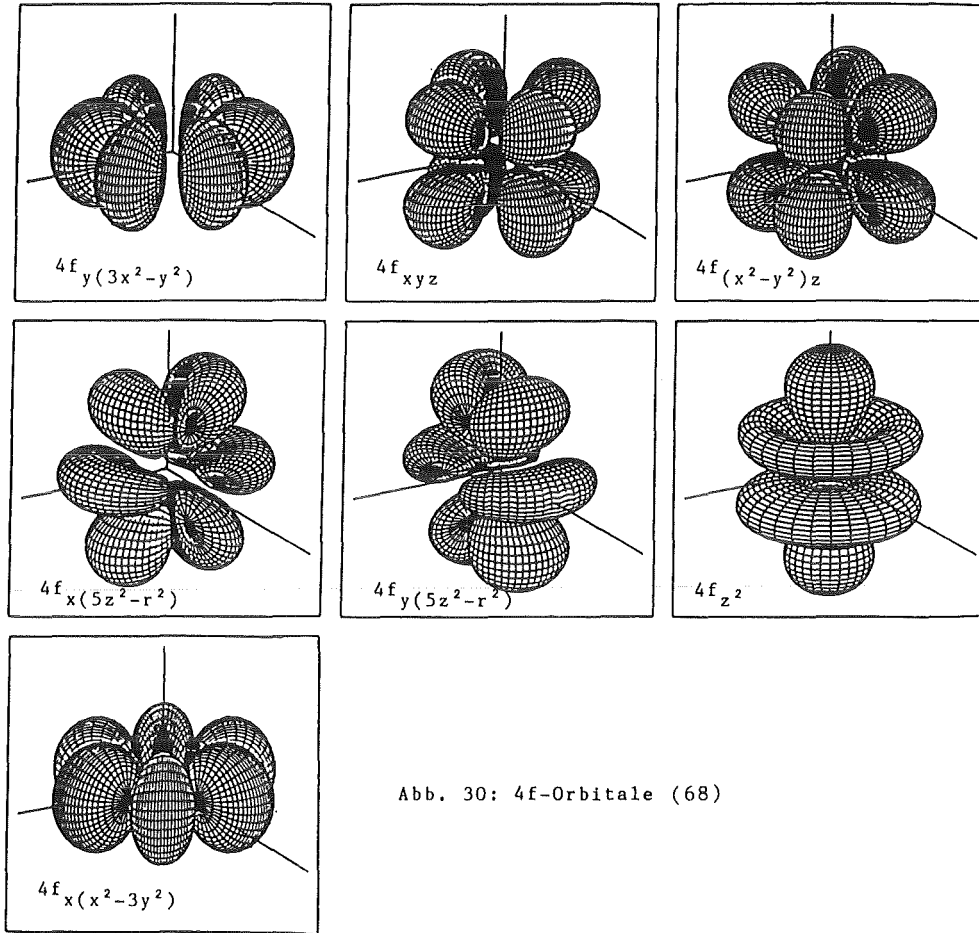


Abb. 30: 4f-Orbitale (68)

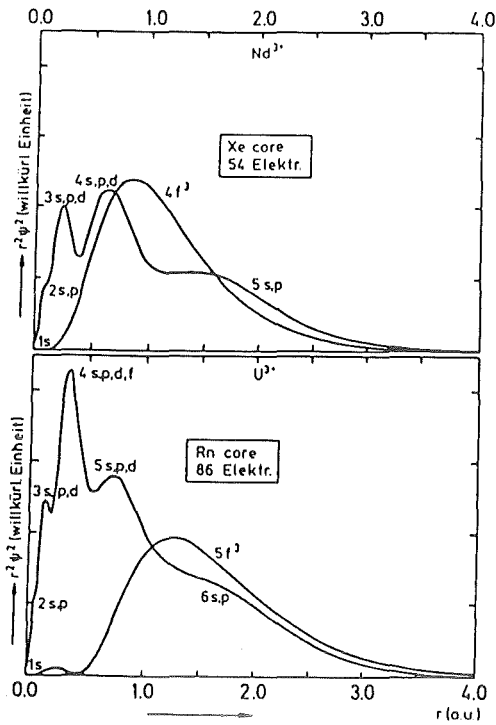


Abb. 31: Radialteil der f-Funktionen im U(III) und Nd(III) (70)

das Verhalten der Actinidenionen komplizierter. Hier liegen die Kristallfeldaufspaltungen zwischen denen der 3d-Elemente und der Lanthaniden, außerdem in der Größenordnung der Multiplettaufspaltungen, was die theoretische Behandlung ziemlich kompliziert (69).

Der Grund liegt in der schwächeren Abschirmung der 5f-Orbitale durch darüberliegende s- und p-Niveaus als bei den Lanthaniden. Als Illustration ist in Abb. 31 die radiale Ausdehnung der 4f- beziehungsweise 5f-Orbitale im Nd(III) und U(III), beides f^3 -Systeme, gezeigt.

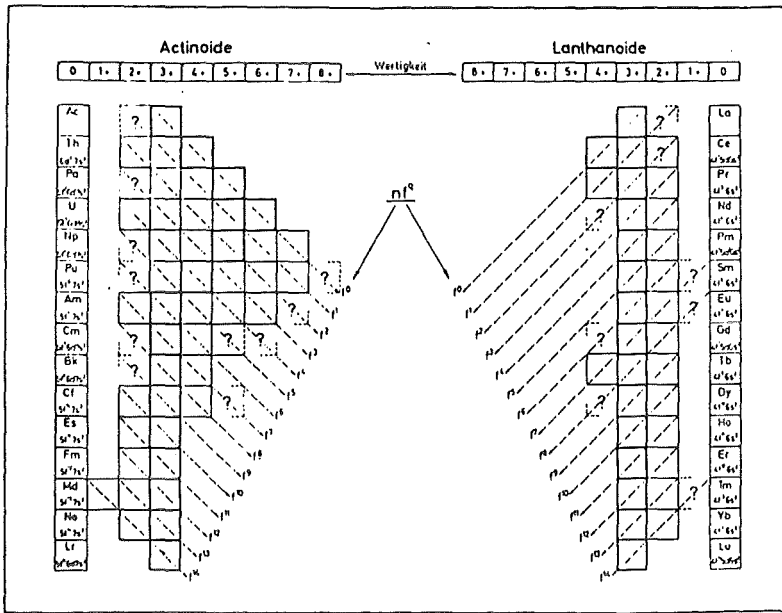


Abb. 32: Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden

Eine weitere Folge der oben erwähnten Eigenschaften der 5f-Orbitale ist das Auftreten der leichten Actiniden in Oxidationsstufen von +3 bis +7

(Abb. 32) und die Befähigung der f-Elemente zur Ausbildung von Verbindungen mit dem Würfel, der hexagonalen Bipyramide und der gewellten hexagonalen Bipyramide als Koordinationspolyeder, die ohne Beteiligung von f-Orbitalen nicht möglich sind (71, 72).

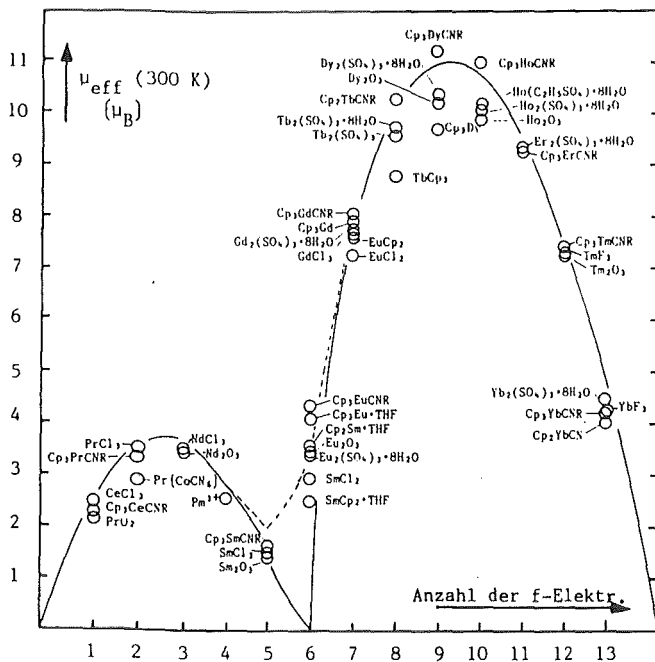


Abb. 33: Magnetische Momente von Lanthanidenionen im Vergleich mit theoretischen Werten ohne (durchgezogene Kurve) und mit (gestrichelte Kurve) Berücksichtigung des TIP (74)

In Abb. 33 und 34 sind die berechneten magnetischen Momente für Ionen mit f^n -Konfiguration ohne (ausgezogene Kurve) und mit (gestrichelte Kurve) Berücksichtigung des TIP (Kap. 1.1.2.2.) aufgetragen und

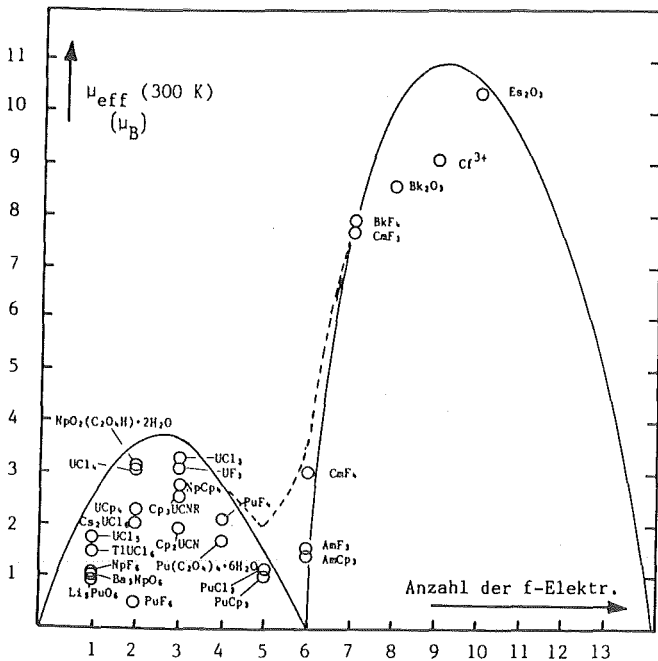


Abb. 34: Magnetische Momente von Actinidenionen im Vergleich mit theoretischen Werten ohne (durchgezogene Kurve) und mit (gestrichelte Kurve) Berücksichtigung des TIP (74)

mit experimentellen Messungen an Lanthaniden- (Abb. 33) und Actinidenverbindungen (Abb. 34) verglichen.

Dabei fällt sofort ins Auge, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten bei den Lanthaniden sehr gut ist, bei den Actiniden jedoch teilweise erhebliche Abweichungen auftreten.

Dieses Verhalten erklärt sich durch die viel stärkere Auswirkung von Kristallfeldeffekten auf die weiter außen liegenden 5f-Orbitale der Actiniden.

Eine detaillierte Darstellung der mit dem Verhalten der f-Elektronen korrelierten Eigenschaften der Actiniden geben (75, 76).

2.2. Magnetismus der binären Actinidenoxide

Um in die Problematik des magnetischen Verhaltens oxidischer Actinidenverbindungen einzuführen und gleichzeitig einen Überblick über bisher bekannte Ergebnisse zu geben, werden im folgenden die magnetischen Eigenschaften der binären Oxide aufgezeigt.

Dabei werden nur die Dioxide und Sesquioxide betrachtet, höhere Oxide (An_2O_5 , AnO_3), überstöchiometrische Phasen ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x} \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$) und unterstöchiometrische Phasen (PuO_{2-x}) werden bewußt zurückgestellt, obwohl auch deren Magnetismus interessante Probleme aufwirft.

2.2.1. Dioxide

Die Dioxide waren die ersten Actinidenverbindungen, die intensiv und systematisch

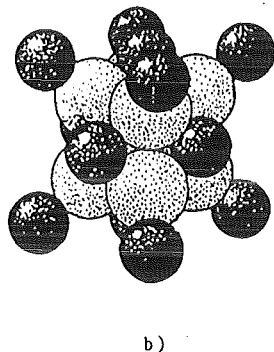
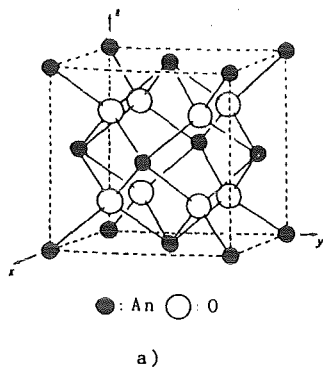


Abb. 34: Fluoritstruktur, a) Koordinationsdarstellung, b) Darstellung der Raumerfüllung

untersucht wurden. Sie liegen alle im kubischen Fluoritgitter vor (Abb. 34).

Dabei sitzt jedes Metallion im Mittelpunkt eines Würfels, dessen Ecken von Sauerstoffionen gebildet werden. Die Gitterkonstanten der

einzelnen Dioxide finden sich in (10).

ThO₂, 5f⁰: ThO₂ zeigt ein diamagnetisches Verhalten mit einer Suszeptibilität von $-25,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (77), was auch theoretisch zu erwarten ist.

PaO₂, 5f¹: Bisher wurden keine magnetischen Messungen veröffentlicht.

UO₂, 5f²: UO₂ zeigt einen antiferromagnetischen Übergang bei 30,8 K, dem eine innere Verzerrung des Sauerstoffgitters zugrundeliegt. Die Eigenschaften des UO₂ sind ausführlich in Kap. 1.1.4 beschrieben.

NpO₂, 5f³: Hier deuten Messungen der magnetischen Suszeptibilität (77, 78, 79), des Mößbauereffekts (80, 81), der spezifischen Wärme (29, 82) und der Leitfähigkeit (78) auf einen antiferromagnetischen Übergang bei 25,4 K hin. XPS-Spektren zeigen lokalisierte 5f-Elektronen (83), und der Grundzustand des Np(IV) wurde mit ESR-Messungen zu Γ_8 bestimmt, wie von der Theorie vorausgesagt (84, 85).

Die Theorie einer Gitterverzerrung wie in UO_2 wurde aufgestellt (79), konnte jedoch durch Röntgenstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen nicht bestätigt werden (47).

Im Neutronenbeugungsexperiment konnte keine magnetische Struktur nachgewiesen werden (86, 87), was ein extrem kleines Moment im geordneten Zustand fordern würde. Eine Erklärung dieses Verhaltens steht bis heute noch aus.

$\text{PuO}_2, 5f^4$: PuO_2 zeigt einen temperaturunabhängigen Magnetismus von $536 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, der als Van-Vleck-Paramagnetismus mit seinem Ursprung im Γ_1 - Γ_4 -Abstand von 2290 cm^{-1} des Pu(IV) -Ions erklärt wurde (88).

PuO_2 ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,8 eV, bei unterstöchiometrischen Phasen PuO_{2-x} sinkt die Aktivierungsenergie (89, 90).

$\text{AmO}_2, 5f^5$: Bei der Untersuchung von AmO_2 treten Probleme auf: Aufgrund der strahlungsinduzierten Selbstreduktion des $^{243}\text{AmO}_2$ ($\tau_{1/2}(^{243}\text{Am}) = 7370\text{a}$) steigt das effektive magnetische Moment innerhalb von acht Monaten von $\mu(300 \text{ K}) \approx 1,36 \mu_B$ bis auf $\mu(300 \text{ K}) \approx 1,44 \mu_B$. Außerdem erreicht μ_{eff} keinen endlichen Wert bei der Extrapolation gegen $T=0$, was einen unmagnetischen Grundzustand impliziert, der für ein $5f^5$ -System nicht erwartet wird (77).

Der in (91) beobachtete antiferromagnetische Übergang konnte nicht bestätigt werden (77). Im Mößbauer-Spektrum tritt eine einzige, allerdings verbreiterte Linie auf (92).

ESR-Spektren von Am(IV) in einer CeO_2 -Matrix (93) und einer ThO_2 -Matrix (94) weisen auf einen Γ_7 -Grundzustand hin.

$\text{CmO}_2, 5f^6$: Noch größere Schwierigkeiten treten bei der Untersuchung von Eigenschaften des ^{244}Cm auf. Wie von Noé

und Fuger gezeigt wurde (95), ist die Gitterkonstante des $^{244}\text{CmO}_2$ bis zu einem Sättigungswert zeitabhängig, der wiederum temperaturabhängig ist, ein Effekt, der beim $^{248}\text{CmO}_2$ nicht auftritt (96). Auch dieses Verhalten wurde mit der strahleninduzierten Selbstreduktion des Cm(IV)-Ions ($\tau_{1/2}(^{244}\text{Cm}) = 18,11\text{a}$, $\tau_{1/2}(^{248}\text{Cm}) = 3,84 \cdot 10^5\text{a}$) erklärt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die magnetischen Eigenschaften. Das magnetische Moment des $^{244}\text{CmO}_2$ liegt bei allen Messungen höher als erwartet (57, 97). Außerdem steigt es innerhalb von sieben Jahren von $\mu(300\text{ K}) \approx 3,2 \mu_{\text{B}}$ bis auf $\mu(300\text{ K}) \approx 6 \mu_{\text{B}}$ (97), einen Wert, der dem des Cm_2O_3 schon recht nahe kommt. Die Extrapolation des Cm(III)-Gehalts in der Probe zeigt eine Cm(III)-Konzentration von 16,4 % direkt nach der Präparation (97).

Ähnliche Probleme treten unerwartet beim $^{248}\text{CmO}_2$ auf (73, 98). Hier zeigten verschiedene Proben magnetische Momente zwischen $\mu(300\text{ K}) \approx 2,7 \mu_{\text{B}}$ und $3,4 \mu_{\text{B}}$, abhängig von Einzelheiten der Präparation (99).

Es wurden Versuche gemacht, das Cm(IV)-Ion in einem Perowskit-Wirtsgitter (BaCeO_3) zu stabilisieren (100), aber der extrapolierte Cm(III)-Gehalt nach Präparation betrug wieder 3 %. Das niedrigste bisher erreichte magnetische Moment war $\mu = 1,63 \mu_{\text{B}}$ im $\text{Ba}^{248}\text{CmO}_3$ (73).

Diese Ergebnisse führen zu der Frage, ob das Cm(IV)-Ion selbst nicht stabil genug ist, um sogar in sehr stabilen Strukturen vierwertig zu bleiben.

Ein Übergang wurde im CmO_2 nicht beobachtet.

BkO₂, 5f⁷: Suszeptibilitätsmessungen an ThO_2 mit 1 % Bk dotiert lieferten zwei Bereiche mit $\mu \approx 7,66 \mu_{\text{B}}$ und $\mu \approx 5,8 \mu_{\text{B}}$. Anomales Verhalten bei Temperaturen unterhalb 10 K

deuten auf einen antiferromagnetischen Übergang bei etwa 3 K hin (101).

Als Grundzustand wurde durch ESR-Messungen in einer ThO₂-Matrix ein Γ_6 -Dublett bestimmt (102).

Neuere Suszeptibilitätsmessungen lieferten ein magnetisches Moment von 7,92 μ_B , was dem theoretischen Wert von 7,94 μ_B schon recht nahe kommt (73, 103). Auch in (73) wird die Möglichkeit der antiferromagnetischen Ordnung diskutiert.

Vom BkO₂ an aufwärts (CfO₂, EsO₂) liegen keine magnetischen Daten mehr vor.

2.2.2. Sesquioxide

Die kristallographischen Eigenschaften der Sesquioxide der Actiniden wurden schon seit den fünfziger Jahren intensiv untersucht (104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111). Sie können in drei verschiedenen Modifikationen auftreten. Das sind die kubische Bixbyit (Tl₂O₃)-Struktur, die hexagonale La₂O₃-Struktur und eine weitere monokline Struktur.

Die magnetischen Messungen an den Sesquioxiden begannen in den sechziger Jahren.

Pu₂O₃, 5f⁵: Im kubischen Pu₂O₃ wurde anhand von Suszeptibilitätsmessungen ein antiferromagnetischer Übergang bei 16 K gefunden (112). Mit Neutronenstreuung wurde am hexagonalen Pu₂O₃ ein komplizierteres magnetisches Verhalten festgestellt. Zwischen 4 K und T_N \approx 19 K besteht eine Spiralstruktur der magnetischen Momente (113). Bei Messung der spezifischen Wärme tritt bei ca. 17,7 K ein λ -Punkt auf (114).

Cm₂O₃, 5f⁷: Bei Messungen an ²⁴⁴Cm₂O₃ wurde ein Übergang bei ca. 12 K festgestellt, das magnetische Moment des Cm(III) betrug $\mu(300 \text{ K}) \approx 7,5 \mu_B$ (77). Suszeptibili-

tätsmessungen am monoklinen Cm_2O_3 ergaben ein magnetisches Moment von $\mu(300 \text{ K}) \approx 7,89 \mu_{\text{B}}$. Der Übergang wurde hier bei 13 K gefunden (115). Weitere Suszeptibilitätsmessungen an kubischem und monoklinem $^{248}\text{Cm}_2\text{O}_3$ zeigen, daß sich die Momente in den beiden Verbindungen leicht unterscheiden (73).

$\text{Bk}_2\text{O}_3, 5f^8$: Bk_2O_3 zeigt ein magnetisches Moment von ca. $8,8 \mu_{\text{B}}$ (73, 116).

$\text{Es}_2\text{O}_3, 5f^{10}$: Es_2O_3 zeigt ein magnetisches Moment von ca. $10,7 \mu_{\text{B}}$ (116).

2.3. Magnetismus der ternären Oxide

Die ersten magnetischen Untersuchungen an ternären Actinidenoxiden fanden in den fünfziger Jahren statt (117, 118). Während damals noch Diskussionen um die Erzeugung der magnetischen Momente von 6d- oder 5f-Elektronen stattfanden, hat sich heute die allgemeine Auffassung von 5f-Elektronen als Ursache für den Magnetismus von Actinidenverbindungen durchgesetzt. Einen Überblick über den Stand der Forschung an ternären Oxiden der Actinide bis 1981 gibt (119).

Prinzipiell ist bei ternären Oxiden, die 5f-Ionen mit ungerader Elektronenzahl und einem damit verknüpften magnetischen Grundzustand enthalten, bei tiefen Temperaturen das Auftreten magnetischer Ordnungsphänomene zu erwarten. Dabei erscheint bei den auftretenden An-An-Abständen von 350 pm und mehr ein Mechanismus über Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr unwahrscheinlich; als hauptsächliche Wechselwirkung ist Superaustausch über Sauerstoffionen zu erwarten. Existenz und Temperatur des Übergangs sollten dabei von verschiedenen Faktoren abhängen:

- Vom An-An-Abstand: Bei zu großen Abständen werden die beim Austausch beteiligten Überlappungsintegrale zu klein; es tritt keine magnetische Ordnung mehr auf. Für binäre An-Verbindungen ist die Abstandsabhängigkeit der magnetischen

Ordnung (und Supraleitfähigkeit) zumindest qualitativ belegt (9, 120).

- Von der Kristallstruktur und An-Koordination der betreffenden Verbindung.
- Vom Vorliegen von An-O-An-Ketten in mindestens einer Kristallrichtung, die zum Superaustausch notwendig sind.

Bisher wurde eine Vielzahl von f^{2n+1} -Systemen untersucht und tatsächlich bei einigen dieser Verbindungen magnetische Übergänge beobachtet (Tab. 2).

Tab. 2: Übergänge bei ternären Oxiden

Verbindung	Übergang Art; Temperatur	Literatur
LiUO ₃	ferri; 16,9	121, 122, 123, 124
NaUO ₃	ferri; 31,1	121, 122, 123, 125
KUO ₃	ferri; 16,0	121, 122, 123
RbUO ₃	ferri; 32,0	123
Li ₃ UO ₄	ferri; 6	121, 122, 123, 124
Na ₂ NpO ₄	antiferro; 120	121, 122
K ₂ NpO ₄	19,5	126, 127
Li ₄ NpO ₅	40	121, 122
BaNpO ₃	ferri; 48,3	128, 129
SrNpO ₃	ferri; 30,6	128, 129

Dabei existieren für einige dieser Verbindungen Modelle zur Erklärung des magnetischen Verhaltens (130), eine übergreifende Theorie fehlt jedoch noch.

Beispielsweise kann das magnetische Verhalten von LiUO₃, NaUO₃, KUO₃, Li₃UO₄, BaNpO₃ und SrNpO₃ mit dem Modell eines Zwei-Untergitter-Ferrimagneten angepaßt werden (130), wobei die Erklärung für die verschiedenen Momente der Untergitter noch aussteht.

Der Gang der Übergangstemperaturen in der Reihe LiUO_3 - NaUO_3 - KUO_3 - RbUO_3 (Tab. 2) erscheint ungewöhnlich; man hätte eine monotone Änderung erwartet.

In der Reihe der Uranate(V) LiUO_3 - Li_3UO_4 - Li_7UO_6 treten bei den beiden ersten magnetische Übergänge auf, nicht dagegen beim Li_7UO_6 (Tab. 2).

Beim Li_4NpO_5 wird ein magnetischer Übergang gefunden, das Mößbauer-Spektrum zeigt bei 4,2 K jedoch keine magnetische Aufspaltung (126).

Die Übergangstemperaturen der bisher untersuchten Verbindungen überstreichen den weiten Bereich von 6 - 120 K.

2.4. Zielsetzung der Arbeit

Probleme wie die in Kap. 2.3 angesprochenen sind praktisch ständiger Begleiter beim Studium der Literatur über das magnetische Verhalten oxidischer Systeme der Actiniden.

Ziel dieser Arbeit soll nun sein, den Zusammenhang zwischen beobachtbarem magnetischen Verhalten und der Kristallstruktur solcher und ähnlicher Systeme deutlich zu machen.

Dazu wurden weitere ternäre Oxide synthetisiert und deren magnetische und spektroskopische Eigenschaften untersucht, wobei sich auf die Konfigurationen f^1 (Pr(IV), Np(VI)) und f^3 (Np(IV)) beschränkt wurde.

Die Diskussion der Ergebnisse ist dabei in zwei Teile gegliedert:

- Im ersten werden die untersuchten Eigenschaften der Verbindungen einzeln erläutert und
- im zweiten werden Querverbindungen gezogen und Vergleiche der Systeme untereinander angestellt, wobei auch andere sauerstoffhaltige Verbindungen der Actiniden mit betrachtet werden.

3. Experimentelle Methoden

Im folgenden wird kurz die Arbeitsmethodik bei Präparation und Charakterisierung der ternären Oxide beschrieben und der Weg der Auswertung der magnetischen Daten genauer erklärt.

Sämtliche Arbeiten mit offenen radioaktiven Stoffen wurden in Glove-Boxen durchgeführt, was natürlich für die anschließenden Messungen (Röntgen, Spektroskopie, Magnetismus) auch eine spezielle Arbeitsmethodik erforderte.

3.1. Darstellung der Präparate

Die Beschreibung der Präparationen ist nach chemisch ähnlichen Substanzen aufgegliedert, die auch ähnliche Darstellungsbedingungen erfordern.

Alle Ausgangssubstanzen wurden vor der Einwaage ca. 8 h bei 300 - 500 °C getrocknet.

3.1.1. Ausgangssubstanzen

Bei den verwendeten Ausgangssubstanzen wurde prinzipiell auf einen möglichst geringen Gehalt an paramagnetischen Verunreinigungen, insbesondere Übergangsmetalle und seltene Erden, geachtet.

CaCO_3 : Ein p.A.-Präparat der Fa. Merck, Darmstadt mit einer Reinheitsangabe von min. 99 % wurde eingesetzt.

SrCO_3 : Es wurde ein Optipur-Präparat der Fa. Merck, Darmstadt verwendet.

BaCO_3 : Hier kam ein p.A.-Präparat der Fa. Merck, Darmstadt mit einer Reinheitsangabe von min. 99 % zum Einsatz.

Na_2O_2 : Ein p.A.-Präparat der Firma Merck, Darmstadt mit einem Mindestgehalt von 95 % wurde in ein Schlenkrohr überführt und nur noch unter Ar gehandhabt. Der Na-Gehalt

wurde durch Titration mit HCl gegen Phenolphthalein nach Verkochen des H_2O_2 zu 55,5 % bestimmt (theor.: 58,9 %). Da als Verunreinigungen Na_2CO_3 und NaOH in Frage kommen, mit denen die Reaktionen auch, wenn auch langsamer ablaufen, wurde das Präparat unter Berücksichtigung seines geringeren Na-Gehaltes trotzdem verwendet, Reaktionszeiten länger und Reaktionstemperaturen so hoch wie möglich gewählt.

Li_2O : Zur Darstellung von Li_2O wurden zwei verschiedene Methoden angewandt (131):

1. Aus einer gesättigten Lösung von LiOH in 95 %igem Äthanol wird in der Siedehitze mit 30 %igem H_2O_2 Li_2O_2 gefällt und über P_2O_5 getrocknet (132). Durch Erhitzen im Vakuum auf 300°C entsteht quantitativ Li_2O .
2. Li_2CO_3 wird im Goldschiffchen 24 h bei 715°C , danach 24 h bei 820°C im Vakuum zersetzt. Dabei entsteht in theoretischer Ausbeute Li_2O (133).

GeO_2 : Das verwendete GeO_2 war ein Präparat der Fa. Fluka AG, Buchs mit einer Reinheitsangabe von 99,999 %. Zur Prüfung auf paramagnetische Verunreinigungen erfolgte eine Messung der magnetischen Suszeptibilität zwischen 4,2 und 300 K.

Im gesamten Temperaturbereich zeigte das Präparat einen molaren Diamagnetismus von $\chi_m = (-34 \pm 2 \%) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Der nach (159) berechnete Wert beträgt $-33,19 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

CeO_2 : Es wurde ein Präparat der Fa. EGA-CHEMIE, Steinheim mit einer Reinheitsangabe von 99,999 % eingesetzt.

Pr_6O_{11} : Ein Präparat der Fa. Kristallhandel Kelpin, Leimen mit einer Reinheitsangabe von 99,9 % kam zur Anwendung.

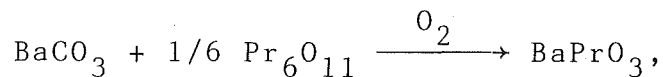
U_3O_8 : U_3O_8 wurde durch Glühen an der Luft eines UO_2 -Präparats der Fa. Merck, Darmstadt mit der Klassifizierung "nuklearrein" dargestellt.

NpO_2 : Das verwendete $^{237}NpO_2$ wurde vom Oak Ridge National Laboratory, USA, bezogen.

Aufgrund der langen Lagerzeit (>10 a) waren als Verunreinigungen an Actiniden nur noch langlebige Isotope ($\tau_{1/2} > 1$ a) zu erwarten, deren Gesamtmenge nach massenspektrometrischer Analyse weniger als 5 Gew. ppm betrug.

3.1.2. $BaCeO_3$, $BaPrO_3$, $BaCe_{0,98}Pr_{0,02}O_3$

Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung (134, 135)



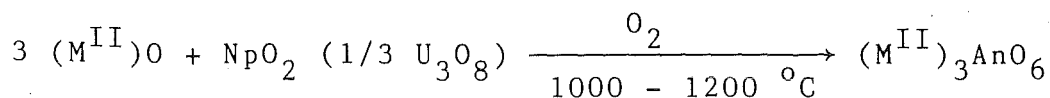
im Fall des $BaCe_{0,98}Pr_{0,02}O_3$ wurde ein entsprechendes Gemisch von CeO_2 und Pr_6O_{11} eingesetzt. Das Präparat wurde insgesamt dreimal unter Verwendung verschiedener Gase zur Präparation (Luft, O_2) und zum Lagern (Luft, O_2 , Ar) hergestellt (136).

3.1.3. Die Verbindungen $(M^{II})_3AnO_6$ mit $M^{II} = Sr, Ca$ und

$An = U, Np$

Das Erdalkalioxid wurde mit dem Actinidenoxid (Verhältnis $M^{II} : An = 3 : 1$) im Achatmörser zerrieben und dabei gründlich gemischt. Die Reaktion erfolgte in einem Korundschiffchen im Rohofen bei 1000 - 1200 °C im trockenen Sauerstoffstrom (137, 138, 139, 140). Nach 8 - 12 h wurde die Substanz nochmals zermörsert und weitere 8 - 12 h unter den gleichen Bedingungen getempert. Die fertigen Präparate wurden unter trockenem Sauer-

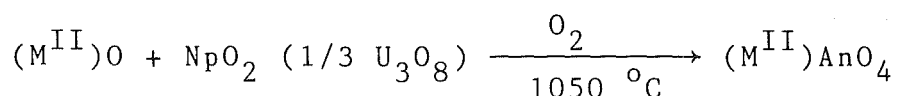
stoff in Schlenkrohre überführt. Nach der Gleichung



wurden Sr_3UO_6 , Sr_3NpO_6 , Ca_3UO_6 und Ca_3NpO_6 dargestellt.

3.1.4. Die Verbindungen $(M^{II})AnO_4$ mit $M^{II} = Ba, Sr$ und $An = U, Np$

Erdalkalioxid und Actinidenoxid wurden im Verhältnis 1 : 1 unter Zermörsern gemischt und im Korundschiffchen bei ca. $1050 \text{ } ^\circ C$ 10 - 16 h im trockenen Sauerstoffstrom zur Reaktion gebracht (137, 138, 139, 140, 141). Nach nochmaligem Zerreiben wurde weitere 10 - 16 h unter den gleichen Bedingungen getempert. Die Präparate wurden unter trockenem Sauerstoff in Schlenkrohre überführt. Nach der Gleichung



wurden $BaUO_4$, $SrUO_4$, $BaNpO_4$ und $SrNpO_4$ dargestellt.

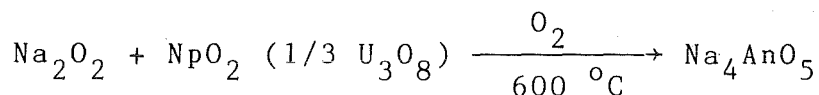
3.1.5. Die Verbindungen $\beta\text{-}Na_4AnO_5$

Na_2O_2 wurde mit dem entsprechenden Actinidenoxid (Verhältnis $Na : An = 4 : 1$) unter Zerreiben gemischt und im Goldschiffchen bei $560 \text{ } ^\circ C$ 7 h im trockenen Sauerstoffstrom zur Reaktion gebracht (139, 142, 143). Nach nochmaligem Zerreiben und Tempern (7 h) unter den gleichen Bedingungen wurde das Präparat unter trockenem Sauerstoff in ein Schlenkrohr überführt.

Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse des Na_4NpO_5 ergab sich, daß offensichtlich ein Gemisch verschiedener Phasen entstanden war.

Daher wurde die Substanz nochmals 20 h bei 600 °C unter trockenem Sauerstoff getempert, wobei die reine β -Phase entstand.

Nach der Gleichung

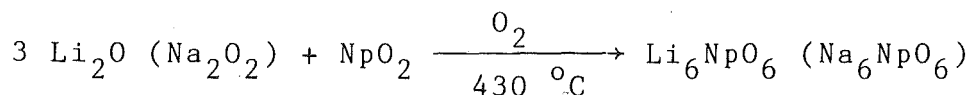


wurden Na_4UO_5 und Na_4NpO_5 dargestellt, wobei hier zur Vermeidung von Hydrolyse sämtliche Manipulationen unter Schutzgas (Ar, trockener O_2) durchgeführt wurden.

3.1.6. Die Verbindungen $(\text{M}^{\text{I}})_6\text{NpO}_6$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$

Li_2O bzw. Na_2O_2 und NpO_2 im Verhältnis $\text{M}^{\text{I}} : \text{Np} = 6 : 1$ wurden unter Zerreiben gemischt und danach im Goldtiegel 44 h unter trockenem Sauerstoff bei 430 °C getempert (142, 143). Nach nochmaligem Zerreiben wurde weitere 44 h bei gleichen Bedingungen erhitzt.

Nach der Gleichung



wurden Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6 dargestellt.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit sowohl der Ausgangssubstanzen als auch der Produkte erfolgten alle Manipulationen (Einwaage, Zerreiben) unter Schutzgas (Ar bzw. trockener O_2).

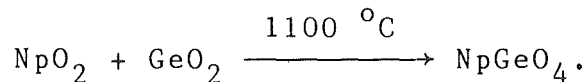
An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Bedingungen zur Bildung von $\text{M}^{\text{I}}_6\text{AnO}_6$ praktisch die gleichen sind wie zur Bildung von $\text{M}^{\text{I}}_5\text{AnO}_6$ mit An(VII) (An = Np, Pu). Während beim Li_6AnO_6 ein Molverhältnis von 6 : 1 und Temperaturen von 430 °C notwendig

sind (142, 143), werden zur Darstellung von Li_5AnO_6 ein Mol-
verhältnis von (5-6) : 1 und Temperaturen von 400 - 500 °C be-
nötigt (145, 146, 147, 148).

3.1.7. Die Verbindung NpGeO_4

NpO_2 und GeO_2 wurden im Verhältnis 1 : 1 unter Zermörsern ge-
mischt und im Korundschiffchen 19 h bei 1100 °C zur Reaktion ge-
bracht (144). Nach nochmaligem Zerreiben und Tempern (25 h) unter
den gleichen Bedingungen wurde die Substanz in ein Präparategläs-
chen überführt (keine Hydrolyseempfindlichkeit).

Die Reaktionsgleichung lautet



3.2. Röntgenographische Charakterisierung

Von allen Präparaten wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit einem
Kristalloflex-Röntgengerät der Fa. Siemens unter Verwendung von
Ni-gefilterter Cu- K_α -Strahlung angefertigt.

Die verwendeten Kapillaren waren relativ dick (\emptyset 0,3 mm), um
ein schnelles Abfüllen und Abschmelzen in der Glove-Box zu ge-
währleisten. Der große Kapillarendurchmesser bringt einen rela-
tiv großen Fehler mit sich, der sich besonders bei kleinen Win-
keln auswirkt. Daher wurden diese bei zu großen Abweichungen
nicht in die Berechnung der Gitterkonstanten miteinbezogen.

Die erhaltenen Filme wurden mittels eines Koinzidenzmaßstabs
vermessen, die Intensitäten abgeschätzt:

ss	sehr stark	msw	mittel - schwach
s	stark	sw	schwach
ms	mittel - stark	ssw	sehr schwach
m	mittel		

Nach der Indizierung (nach Literatur oder Methode nach P.M. de Wolff) wurden aus einigen Reflexen vorläufige Gitterkonstanten bestimmt, die mit dem Rechenprogramm GIVER (149) auf einer VAX 730 des Instituts für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, unter Verwendung aller Reflexe verfeinert wurden.

Mit den so erhaltenen Gitterkonstanten wurden über dasselbe Programm die theoretisch zu erwartenden Winkel, bzw. die betreffenden $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt.

3.2.1. Berechnung der An-An-Abstände

Da die Kenntnis des kürzesten Abstands zwischen zwei nf^q -Ionen (im folgenden ff genannt) in einer Substanz wichtig für die Interpretation magnetischer Ordnungsphänomene ist, mußte dieser jeweils aus den kristallographischen Daten berechnet werden.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden röntgenographischen Methode (Debye-Scherrer) konnten nur Informationen über die Kristallsymmetrie und die Gitterkonstanten gewonnen werden; in den Fällen, wo diese zur Bestimmung von ff nicht ausreichten, wurden Literaturdaten zur Struktur der untersuchten oder ähnlicher Systeme übernommen.

Wegen der starken Abhängigkeit des Ionenradius von der Koordinationszahl (150), wurde diese zunächst aus der Struktur bestimmt und die entsprechenden Ionenradien den Tabellen von Shannon (151) entnommen; in Tabelle A1 sind die verwendeten Ionenradien aufgelistet.

3.3. Spektroskopische Untersuchungen

Es wurden Elektronenspektren, Infrarotspektren zwischen 4000 und 40 cm^{-1} und Elektronenspinresonanzspektren angefertigt.

3.3.1. Elektronenspektren

Absorptionsspektren wurden im Bereich von 300 - 2500 nm aufgenommen. Die Substanzen kamen als KBr- oder Teflon-Preßlinge in einem Cary 17-Spektrophotometer bei Raumtemperatur und bei ca. 60 K zur Messung (152).

3.3.2. Infrarotspektren

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Typ M283 im Bereich von 4000 - 200 cm^{-1} , FIR-Spektren mit einem Fourier-Spektrometer FS 720 der Firma Beckman im Bereich von 40 - 400 cm^{-1} aufgezeichnet.

3.3.3. Elektronenspinresonanzspektren

ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ ER-420 aufgenommen.

3.4. Magnetische Messungen

3.4.1. Das Meßprinzip

Man betrachtet ein inhomogenes Magnetfeld, dessen Feldlinien etwa parallel zur z-Achse verlaufen und dessen Feldstärke eine Funktion von z ist. Auf einen Stabmagneten der Länge l und der Polstärke p, der parallel zum Feld ausgerichtet ist, dessen einer Pol sich an der Stelle z mit der Feldstärke $H(z)$ und dessen anderer Pol sich an der Stelle $z+\Delta z$ mit der Feldstärke $H(z+\Delta z)$ befindet, wirken die Kräfte:

$pH(z)$ auf den einen Pol und
 $pH(z+\Delta z)$ auf den anderen Pol.

Die Entwicklung von $H(z+\Delta z)$ nach dem Taylor'schen Satz und Abbrechen nach dem zweiten Glied ergeben für die resultierende Kraft ($p\Delta z = p l = M$; $M =$ makroskopische Magnetisierung):

$$K = p(H(z+\Delta z) - H(z)) = p \frac{dH(z)}{dz} \Delta z = M \frac{dH(z)}{dz} . \quad (3.1)$$

Hat man im Magnetfeld nun statt eines Stabmagneten ein kleines Stückchen Materie vom Volumen ΔV , so nimmt diese Materie die Magnetisierung

$$J = \frac{\Delta M}{\Delta V} = \chi_V H \quad \text{an.} \quad (3.2)$$

Daraus folgt für die resultierende Kraft:

$$\Delta K = \Delta M \frac{dH}{dz} = \chi_V H \frac{dH}{dz} \Delta V . \quad (3.3)$$

Diese Gleichung ist allerdings ein Spezialfall, der nur gilt, wenn eine Differentialmethode angewandt wird und wenn im Vakuum gemessen wird. Bei hinreichend kleinem Volumen ($H \frac{dH}{dz} = \text{konstant}$) kann man ΔV durch das Probenvolumen V ersetzen und erhält:

$$K = \chi_V H \frac{dH}{dz} V . \quad (3.4)$$

Die Suszeptibilität ergibt sich zu

$$\chi_V = \frac{K}{V H \frac{dH}{dz}} , \quad (3.5)$$

die Grammsuszeptibilität zu

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{K}{m H \frac{dH}{dz}} \quad (3.6)$$

Die Größe $H \frac{dH}{dz}$ ist eine Gerätekonstante und wird durch Eichung mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität bestimmt.

Da das verwendete Verfahren ein Differentialverfahren ist (Faraday-Waage), ist die Anwendung der obigen Ableitung zulässig.

3.4.2. Die Magnetische Waage

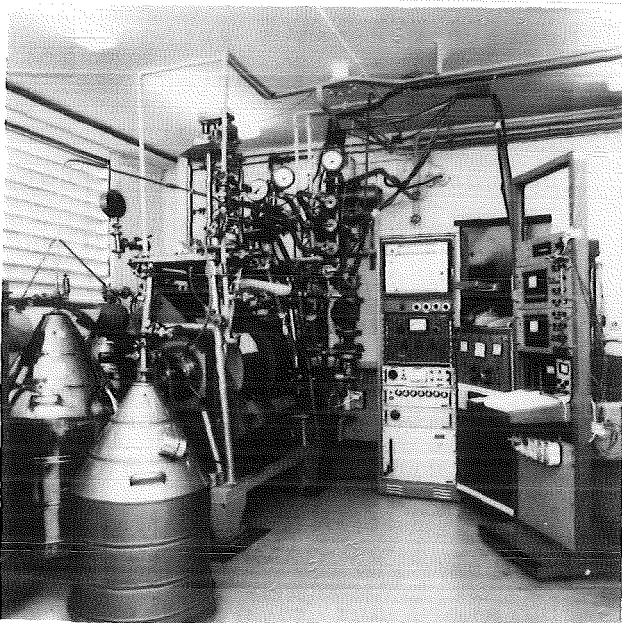


Abb. 36: Magnetische Waage

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an einer am hiesigen Institut gebauten Waage durchgeführt. Die in Abb. 36 gezeigte umfangreiche Meßapparatur kann hier nur kurz beschrieben werden (Es sei auf die Arbeiten von E. Henrich (121) und C. Aderhold (153) verwiesen). Sie besteht aus einem Elektromagneten, einer darüber angebrachten elektronischen Mikrowaage, ferner aus einer Temperatureinstellvorrichtung, bestehend aus

einem Dewargefäß und einer umfangreichen Vakuumapparatur.

Der wassergekühlte Elektromagnet (Firma Bruker Physik) wird von einem stromstabilisierten Netzgerät gespeist und kann Feldstärken von 0 bis 50 kGauss bei einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ erzeugen. Spezielle Polschuhe vom Henry-Typ gewährleisten einen

nahezu konstanten Wert von $H \frac{dH}{dz}$ über einen größeren Bereich (Abweichung 0,1 %/mm).

Das Gewicht der Probe wird mit einer elektronisch kompensierenden Mikrowaage (Fa. Sartorius, Typ 4102) auf $\pm 10^{-8}$ N genau bestimmt. Die Probe hängt an einem ca. 1500 mm langen und 0,14 mm dicken Nylonfaden und kann durch eine Justiereinrichtung an einem genau definierten Ort im Magnetfeld fixiert werden. Diese Stellung kann mit einem Kathetometer auf $\pm 0,1$ mm genau kontrolliert werden. Ein Probenwechsler gestattet das Einbringen der Probe in die Meßapparatur.

Um die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu messen, ist ein aufwendiges Kühl- und Temperaturmeßsystem vorhanden. Die Temperaturmessung erfolgt mit vier Thermoelementen (2 x Au-Fe, 2 x Cu-Konstantan, Heraeus), deren Köpfe in einem Pro-

berrohr direkt neben der Probe angebracht sind und deren Zuleitungen in dünnen Glaskapillaren in den oberen Teil des Probenrohrs geführt werden. Als Temperaturvergleichsstelle dient ein Eisbad, die Thermo-spannung wird mit einem Spannungskomparator (Nanomat, Fa. Burster) auf ± 1 nV ($\hat{=} 10^{-3}$ K) genau gemessen.

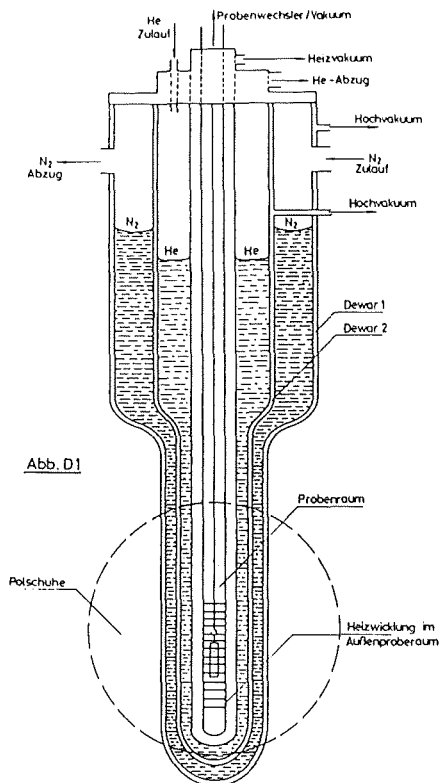


Abb. 37: System zur Kühlung/Heizung der Probe

Die Kühlung erfolgt durch ein besonders schlankes Glasdewargefäß (Abb. 37), das mit flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium gekühlt werden kann. Die Stickstoff-, Helium- und Zwischenräume sowie das Probenrohr sind an ein Vakuumsystem angeschlossen, das gestattet, in den ein-

zelenen Kammern Drücke zwischen 10^{-5} und 760 Torr einzustellen. Um bei tiefen Temperaturen außerhalb der Helium- und Stickstoff-Fixpunkte zu messen, trägt das Probenrohr von außen eine Heizwicklung, die mit einer einstellbaren, stabilisierten Heizspannung (0 bis 30 V) versorgt werden kann. Temperaturen von 4,2 bis 1,2 K lassen sich durch Abpumpen des Heliums mit einer Rootspumpe erreichen.

3.4.3. Leerkräfte, Probenvorbereitung

Als Probenbehälter dienen spezielle, zylinderförmige Behälter mit schraubbarem Deckel von 20 mm Länge und 5 mm Durchmesser aus getempertem Plexiglas. Da deren Suszeptibilitäten (schwacher Diamagnetismus, der bei tiefen Temperaturen von einem Paramagnetismus überlagert wird) unterschiedlich sind, müssen ihre Leerkräfte und deren Temperaturabhängigkeit vor jeder Substanzmessung bestimmt und bei der Probenmessung abgezogen werden.

Die zu messende Substanz wird in einen Probenbehälter eingewogen und mit einem Stempel zusammengepreßt, um ein möglichst kleines Probenvolumen zu erreichen. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen geschieht dies in Argonatmosphäre. Vor der Messung werden die gefüllten Behälter einige Stunden evakuiert, um eventuell an den Außenwänden adsorptiv gebundene, flüchtige Bestandteile zu entfernen.

3.4.4. Auswertung der magnetischen Daten

Die gemessenen Grammsuszeptibilitäten werden nach Gl. 1.1. in Molsuszeptibilitäten umgerechnet und durch Subtraktion tabellierter Werte bezüglich des Diamagnetismus der Proben korrigiert. Die reziproken Molsuszeptibilitäten werden gegen die Temperatur aufgetragen; dabei sind magnetische Übergänge als Unstetigkeitsstellen zu erkennen.

Durch Auftragen der Molsuszeptibilität gegen die reziproke Temperatur (bei hohen Temperaturen) kann durch Extrapolation gegen $T^{-1} = 0$ ($\hat{=} T = \infty$) die temperaturunabhängige paramagnetische Suszeptibilität χ_m^{TIP} ermittelt werden, da bei $T = \infty$ die temperaturabhängige Suszeptibilität χ_m^{para} gleich Null sein muß.

Subtraktion von χ_m^{TIP} von den gemessenen Suszeptibilitätswerten und Auftragen von $(\chi_m - \chi_m^{\text{TIP}})$ gegen die reziproke Temperatur führt zur Curie-Weiß-Geraden. Aus deren Steigung und Achsenabschnitt lassen sich die Curie-Konstante C und die Weiß-Konstante θ ermitteln.

Bei Substanzen, deren Suszeptibilität eine schwache Feldabhängigkeit aufwies, wurden die χ_m -Werte durch Auftragen gegen die reziproke Magnetfeldstärke (Honda-Methode) und Extrapolation gegen $H^{-1} = 0$ ($\hat{=} H = \infty$) als Schnittpunkte mit der Ordinate bestimmt ($H = \infty$, \Rightarrow magnetische Sättigung, kein ferromagnetischer Beitrag mehr zur Suszeptibilität). Bei starker Feldabhängigkeit wurde die Substanz zur Überprüfung neu synthetisiert.

Aus Gl. 1.15. läßt sich nach

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k}{N_L \mu_B^2} \cdot \chi_m \cdot T \approx 8 \cdot \chi_m \cdot T \quad (\mu_{\text{eff}} \text{ in } \mu_B) \quad (3.7)$$

das effektive magnetische Moment des paramagnetischen Ions berechnen. Durch Auftragen von μ_{eff}^2 gegen die Temperatur läßt sich durch Extrapolation ($T \rightarrow 0$) das Moment des Grundzustands bestimmen.

4. Ergebnisse

4.1. Die Perowskite BaCeO_3 , BaPrO_3 und $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$

BaCeO_3 ist ein schwach gelblichgrau gefärbtes, feines Pulver. Es löst sich in verdünnten Säuren; beim Lösen in Salzsäure entwickelt sich Chlorgas.

BaPrO_3 ist ein schokoladenbraunes Pulver. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Reduktion des vierwertigen Praseodyms, wobei die typisch grüne Pr^{3+} -Lösung entsteht. Beim Lösen in Salzsäure entwickeln sich Chlorgas und Sauerstoff, beim Lösen in Salpetersäure ist Ozongeruch feststellbar.

4.1.1. Strukturelle Untersuchungen

Diese Verbindungen kristallisieren in der Perowskit(CaTiO_3)-Struktur mit der allgemeinen Formel ABX_3 . Die Ionen A und X bilden eine dichteste Kugelpackung, die B-Ionen sitzen in

Oktaederlücken. Dadurch weist A eine zwölfwache X-Koordination auf, B hat das Oktaeder als Koordinationspolyeder (Abb. 38).

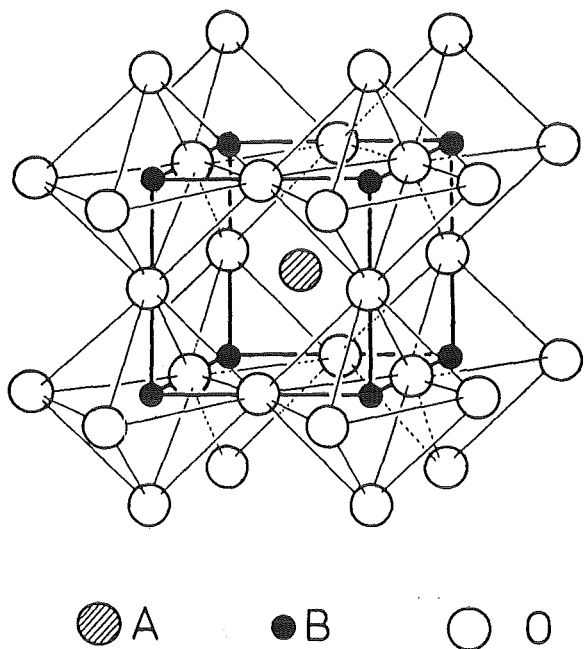


Abb. 38: Perowskitstruktur

Die Ionen A, B und X müssen folgende Bedingungen erfüllen:

A bezeichnet ein großes, B ein mittelgroßes Kation und X ein Anion (O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^-). Die Summe der Ladungen von A und B muß sechs sein, falls X ein Sauerstoffion, und drei, falls X ein Halogen ist. Nach

Goldschmidt (154) und Zachariasen (155) wird ein Toleranzfaktor t definiert:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (4.1)$$

Nach ausgiebigen Untersuchungen über Verbindungen mit Perowskitstruktur ist für Toleranzfaktoren zwischen 0,9 und 1,1 eine ungestörte oder leicht verzerrt kubische Struktur postuliert worden (134, 154, 155, 156).

Neuere Untersuchungen zeigen, daß die Perowskitstruktur extrem wandlungsfähig ist (157). Demnach kann ein großer Bereich des Toleranzfaktors überstrichen werden, wobei allerdings bei zu starken Abweichungen vom Wert 1 Gitterverzerrungen auftreten. So sind für $0,9 < t < 1$ rhomboedrische, für $0,75 < t < 0,9$ orthorhombische Verzerrungen zu erwarten, wodurch sich natürlich auch die Elementarzellen vergrößern.

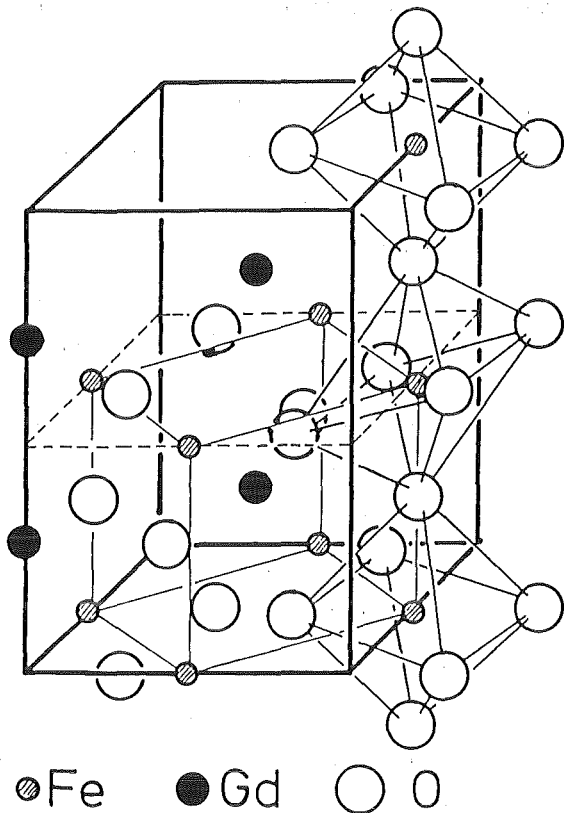


Abb. 39: GdFeO₃-Struktur; die Perowskituntereinheit ist hervorgehoben

Die einfachsten Vertreter solcher Strukturen sind die orthorhombische GdFeO₃-Struktur (Abb. 39), die 1956 von Geller (160) aufgeklärt wurde, und die rhomboedrische LaAlO₃-Struktur (Abb. 40).

Zusätzlich zu den Gitterverzerrungen können auch noch Verschiebungen einzelner Ionen auftreten, wodurch die Strukturen weiter kompliziert werden.

Oft wirken sich solche Symmetrierniedrigungen jedoch weniger auf die BX₆-Oktaeder als auf die zwölffach

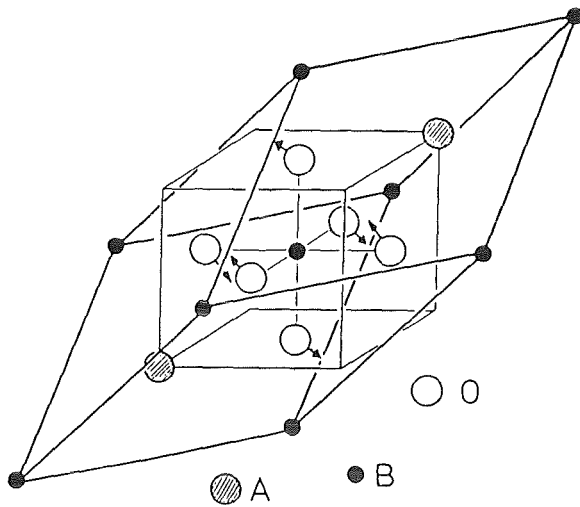


Abb. 40: LaAlO_3 -Struktur; die Perowskituntereinheit ist hervorgehoben. Die Pfeile zeigen die Richtung der Verschiebung der Sauerstoffionen an

koordinierten A-Ionen aus, so daß die kubische Symmetrie am Ort des B-Ions nur schwach gestört wird. Dies wurde durch eigene spektroskopische Untersuchungen im fernen Infrarotbereich bestätigt (s. Kap. 4.1.2.).

Für BaPrO_3 errechnet sich der Toleranzfaktor mit den Ionenradien von Shannon (151) (Tab. A1) zu 0,946. Daher sollte eine kubische oder nur schwach verzerrt kubische Struktur erwartet werden.

Während die in der Literatur beschriebenen Gitterkonstanten für BaCeO_3 (134, 135) durch eigene Untersuchungen bestätigt wurden (100), traten im Falle des BaPrO_3 merkliche Abweichungen auf (Tab. 3).

Tab. 3: Gitterkonstanten von BaCeO_3 , BaPrO_3 und $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$

Verbindung	a (pm) (Debye-Scherrer)	a (pm) (Diffraktometer)	a (pm) Lit. 134, 135
BaCeO_3	$439,7 \pm 0,3$	$439,9 \pm 0,3$	439,7
$\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$		$439,9 \pm 0,3$	
$\text{BaPrO}_3^{\text{a)}$	$437,7 \pm 0,3$	$437,5 \pm 0,3$	
$\text{BaPrO}_3^{\text{b)}$	$437,6 \pm 0,3$		435,4
$\text{BaPrO}_3^{\text{c)}$	$437,9 \pm 0,3$		

a) hergestellt in Luft, gelagert unter Ar, b) hergestellt in O_2 , gelagert unter O_2 , c) hergestellt in O_2 , 4 Wochen an Luft gelagert.

Die Präparate wurden an der Luft dargestellt und unter Ar gelagert. Zur Bestätigung, daß die, verglichen zu den Literaturdaten größer gefundene Gitterkonstante nicht auf die Anwesen-

heit unvollständig oxidierten Praseodyms zurückzuführen war, wurden Experimente mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Schutzgas durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse faßt Tab. 3 zusammen.

Die Diffraktometerdiagramme der Verbindungen sind in Abb. 41 dargestellt. Sämtliche beobachteten Reflexe konnten eindeutig zugeordnet werden. Im Fall des BaPrO_3 zeigte die Gitterkonstante stets den selben Wert, unabhängig von den Darstellungsbedingungen der Verbindung.

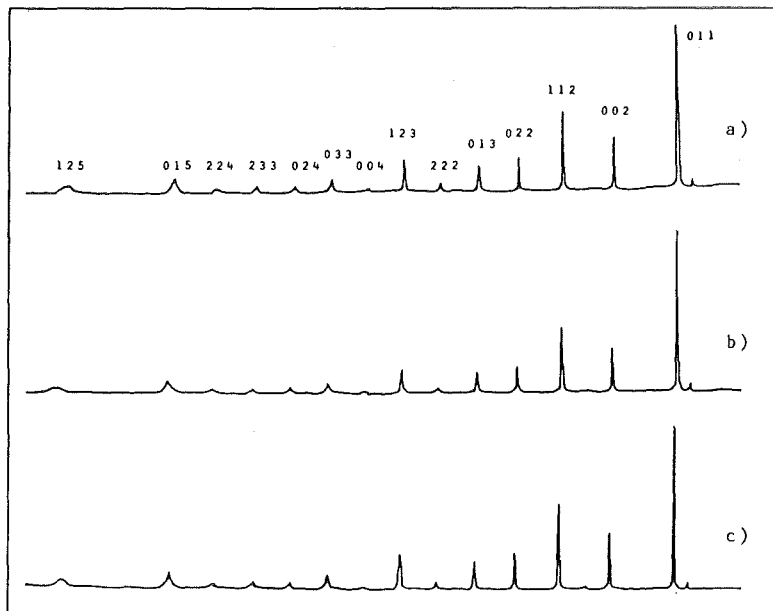


Abb. 41: Diffraktometerdiagramme von a) $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$,
b) BaPrO_3 und c) BaCeO_3

Die orthorhombische GdFeO_3 -Phase mit $a = 618,1$ pm, $b = 621,4$ pm und $c = 872,2$ pm, die von Jacobson, Tofield und Fender (158) anhand von Aufspaltungen bei großen Winkeln in Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagrammen gefunden worden war, konnte unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden. Daher wurden die Röntgendiagramme kubisch indiziert. Für das kubische Gitter ergab sich eine Gitterkonstante von $437,6$ pm, ein Wert, der gleichzeitig den kürzestmöglichen Abstand zwischen benachbarten Pr(IV) -Ionen repräsentiert.

4.1.2. Infrarotspektren

In den Infrarotspektren des BaPrO_3 treten drei Hauptabsorptionen mit Maxima bei 435 cm^{-1} , 264 cm^{-1} und 114 cm^{-1} auf (Abb. 42, Abb. 43).

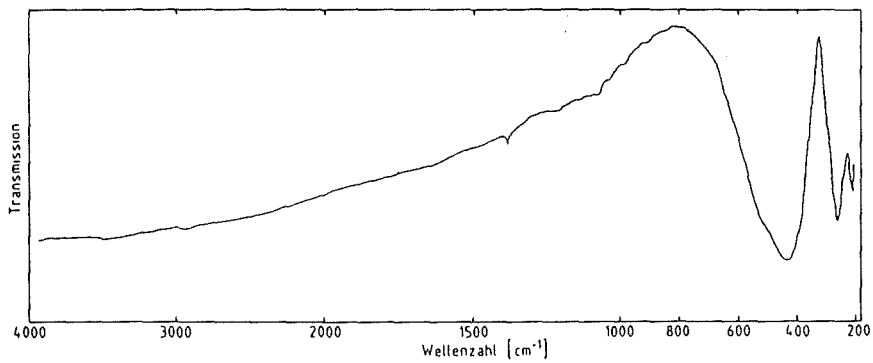


Abb. 42: Infrarotspektrum des BaPrO_3

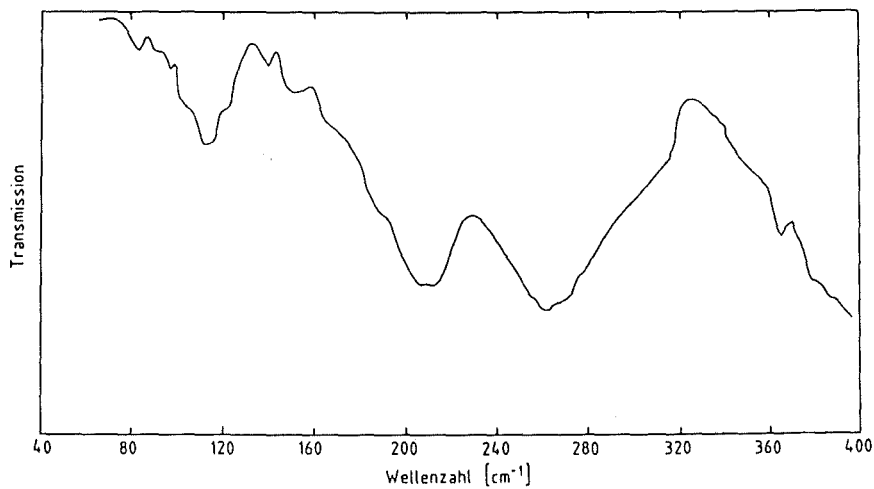


Abb. 43: FIR-Spektrum des BaPrO_3

Ein Kristall mit n Elementarzellen zu je einer aus m Atomen bestehenden Formeleinheit hat $3 \cdot m \cdot n$ Freiheitsgrade. Im Fall der Perowskitstruktur des BaPrO_3 (5 Atome pro Elementarzelle) sind $5 \cdot 3 \cdot n = 15n$ Freiheitsgrade zu erwarten. Nach Abzug von $6n$ Freiheitsgraden für Translation und Rotation bleiben $9n$ Schwingungsfreiheitsgrade übrig.

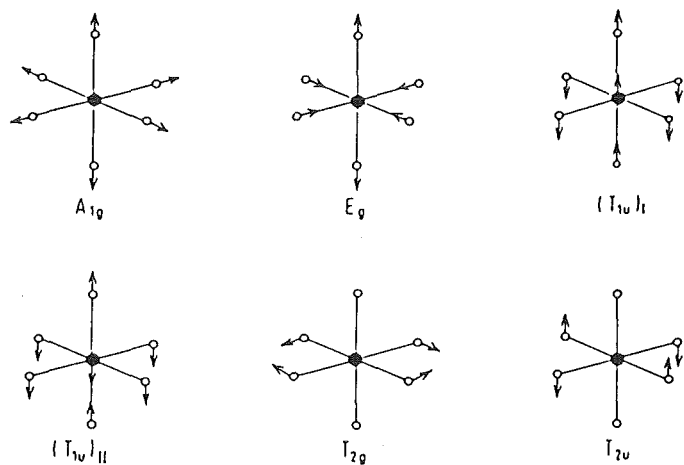
Bei optisch aktiven Schwingungen müssen die Phasen der Gitterschwingung und der anregenden elektromagnetischen Welle übereinstimmen. Da die Abmessungen der Elementarzelle extrem klein gegenüber der Wellenlänge des infraroten Lichts sind, kann der Phasenunterschied zweier benachbarter Gitterpunkte in erster Näherung vernachlässigt werden; alle Ionen schwingen praktisch in Phase. Daher geben die Schwingungsfrequenzen der Elementarzelle Aufschluß über die Frequenzen des Gesamtgitters.

Das Problem der Zuordnung wird weiter vereinfacht durch die Annahme, daß die Bindungskräfte innerhalb des PrO_6 -Oktaeders groß im Vergleich zu den Kristallbindungskräften sind. Dann sollten die Schwingungsfrequenzen dieser Gruppe mit den Frequenzen des hypothetischen freien Ions PrO_6^{8-} energetisch vergleichbar sein (interne Moden). Die Kristallschwingungen (externe Moden) sollten dagegen bei niedrigeren Energien liegen.

Die gruppentheoretische Analyse eines oktaedrischen Systems XY_6 führt zu der Darstellung (161):

$$A_{1g}(\nu_1) + E_g(\nu_2) + 2 T_{1u}(\nu_3, \nu_4) + T_{2g}(\nu_5) + T_{2u}(\nu_6) \quad (4.2)$$

Von den Schwingungen ν_1 bis ν_6 sind ν_1 , ν_2 und ν_5 Raman-aktiv, ν_3 und ν_4 IR-aktiv und ν_6 inaktiv (Abb. 44).



Für eine kubische Perowskitstruktur sind daher drei dreifach entartete IR-aktive Schwingungen der Rasse T_{1u} zu erwarten; bei niedrigerer Symmetrie sollten die Entartungen teilweise aufgehoben sein (Tab. 4).

Abb. 44: Schwingungstypen eines oktaedrischen Komplexions (162)

Last untersuchte 1957

Tab. 4: Kristallsymmetrie und zu erwartende Aufspaltungen der Rasse T_{1u}

Kristallsymmetrie	Punktgruppe	Rasse	Erwartete Bandenstruktur
kubisch	O_h	T_{1u}	einfach
tetragonal	C_{4v}	E A_1	zweifach
orthorhombisch	C_{2v}	B_1 B_2 A_1	dreifach
rhomboedrisch	C_{3v}	E A_1	zweifach

verschiedene Verbindungen mit kubischer und gestörter Perowskitstruktur und bestätigte die jeweils erwartete Bandenstruktur (163). Es wurde die höchstenergetische Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung ν_3 , die nächsttiefere der antisymmetrischen Deformationsschwingung ν_4 des Oktaeders zugeordnet. Die zu erwartende Bande bei tiefen Energien lag außerhalb des Meßbereichs.

1964 wurde von Perry et al. diese Zuordnung am $SrTiO_3$ bestätigt; die der $Sr-TiO_6$ -Schwingung zugehörige Bande wurde bei 175 cm^{-1} gefunden (164).

1967 schlugen Dupuis und Lorenzelli vor, die niederenergetische Bande des $SrTiO_3$ bei 175 cm^{-1} der Oktaederdeformationsschwingung und die mittlere Bande bei 395 cm^{-1} der $Sr-O$ -Schwingung zuzuordnen (165). Aufgrund zahlreicher Untersuchungen an Wolframaten (166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173), Molybdaten (167, 169, 173), Niobaten (163, 169), Titanaten (163, 164, 169), Iodaten (169), Telluraten (169, 174) und Uranaten (169, 171, 172, 175) mit MO_6 -Oktaedern erscheint die Interpretation von Last jedoch als sicher.

In dieser Arbeit wurden die beobachteten Absorptionsbanden wie folgt zugeordnet (s. Tab. 5):

- bei 435 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung ν_3 ,
- bei 264 cm^{-1} der antisymmetrischen Deformationsschwingung ν_4 und
- bei 114 cm^{-1} der $Ba-PrO_3$ -Schwingung ν_7 .

Wie die Untersuchungen von Jacobson et al. (158) gezeigt haben, ist das PrO_6 -Oktaeder schwach tetragonal verzerrt. Dadurch sind zwei Pr-O-Bindungslängen vorhanden ($\text{Pr}-2\text{O}_{\text{I}}$: 223 pm; $\text{Pr}-4\text{O}_{\text{II}}$: 222 pm); dieser Befund dürfte der Grund für die in Tab. 5 aufgeführte Aufspaltung der Schwingungen ν_3 und ν_4 sein.

Tab. 5: Zuordnung der Infrarotbanden des BaPrO_3

Schwingung	ν_3	ν_4
Rasse (kub.)	T_{1u}	T_{1u}
Rasse (tetr.)	E $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ A_1	E $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ A_1
Frequenz (cm^{-1})	~ 485 435	210 264

Im IR-Spektrum zeigen die Schwingungen ν_3 und ν_4 jeweils noch eine sehr schwache Schulter, was ein Hinweis auf eine weitere Verzerrung des Oktaeders sein könnte.

Die Schwingung ν_7 zeigt eine dreifache Aufspaltung (102 cm^{-1} , 114 cm^{-1} , 122 cm^{-1}). Nach Tab. 4 muß demnach eine orthorhombische Kristallsymmetrie vorliegen.

4.1.3. Elektronenabsorptionsspektren

Das Elektronenabsorptionsspektrum des in einem Teflon-Preßling eingebetteten BaPrO_3 zeigt drei Absorptionsbanden bei 4149 cm^{-1} , 5464 cm^{-1} und 6711 cm^{-1} . Bei KBr-Pellets erscheinen die Absorptionsmaxima bei 5446 cm^{-1} und 6748 cm^{-1} ; die niederenergetische Bande bei 4149 cm^{-1} konnte aus experimentellen Gründen nicht beobachtet werden (Abb. 45).

Die 6711 cm^{-1} -Bande ist aufgrund von Schwingungsübergängen dreifach aufgespalten. Im Tieftemperaturspektrum erscheinen signifikante Änderungen. Die Bande bei 5464 cm^{-1} ändert ihr Aussehen; es erscheinen drei Peaks bei 5288 cm^{-1} , 5155 cm^{-1} und 5058 cm^{-1} .

Bei der 6711 cm^{-1} -Absorption verschwindet eine heiße Bande bei 6519 cm^{-1} und einige kleine Peaks bei 8643 cm^{-1} , 7752 cm^{-1} , 7396 cm^{-1} und 7289 cm^{-1} werden aufgelöst.

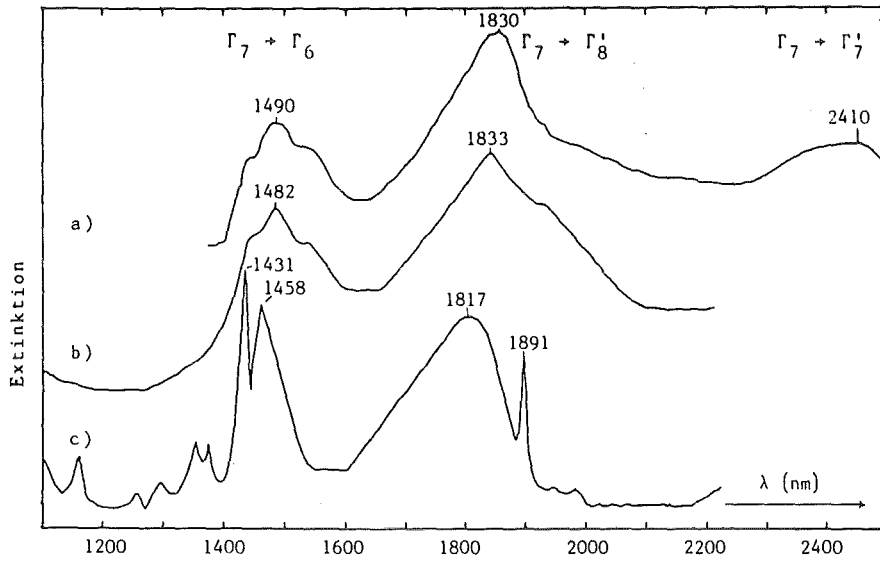


Abb. 45: Elektronenspektren des BaPrO₃: a) 293 K, Teflon, b) 293 K, KBr; c) ca. 60 K, KBr

Das Pr⁴⁺-Ion hat die elektronische Konfiguration (Xe)4f¹ mit einem ²F_{5/2}-Grundzustand und einem ²F_{7/2}-Term als erstem angeregten Zustand. Im oktaedrischen Kristallfeld spaltet der ²F_{5/2}-Term in einen Γ₇ und einen Γ₈-Zustand, der ²F_{7/2}-Term in einen Γ₆, einen Γ₇ und einen Γ₈-Zustand auf. Die energetischen Differenzen zwischen den verschiedenen Niveaus hängen vom Verhältnis der Kristallfeldparameter A₆⁰ und A₄⁰ ab (22). Abb. 46 zeigt schematisch das Aufspaltungsmuster für das 4f¹-System.

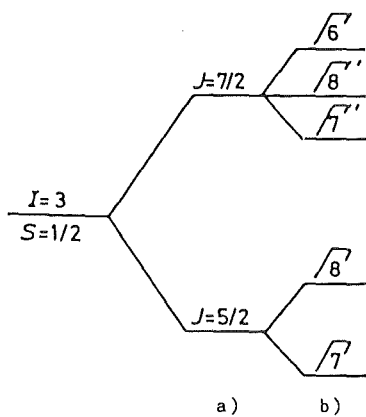


Abb. 46: Aufspaltung eines f¹-Systems durch a) Spin-Bahn-Kopplung; b) ein oktaedrisches Kristallfeld

Aus Abb. 46 ist ersichtlich, daß im Elektronenspektrum vier Banden zu erwarten sind. Die Banden bei 4149 cm⁻¹, 5464 cm⁻¹ und 6711 cm⁻¹ wurden den Übergängen Γ₇ → Γ₇', Γ₇ → Γ₈' und Γ₇ → Γ₆ zugeordnet. Die vollständige Absorptionsbandenzuordnung ist in Tab. 6 aufgeführt. Diese Zuordnung wird nochmals in Kap. 4.1.5. zusammen mit den experimentellen magnetischen Daten diskutiert.

Tab. 6: Elektronische Übergänge und Schwingungszuordnung im BaPrO₃

Übergang	Teflon		KBr (293 K)			KBr (ca. 60 K)		
	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$
$\Gamma_7 + \Gamma_6$	1490	6711	1437	6959	211 $\equiv \nu_4$ 440 $\equiv \nu_3$	1458	6859	129 $\equiv \nu_7$ 430 $\equiv \nu_3$ 537 $\equiv \nu_3 + \nu_7$ 893 $\equiv 2 \cdot \nu_3$ 1784 $\equiv 4 \cdot \nu_3$
			1482	6748		1431	6988	
			1534	6519		1372	7289	
						1352	7396	
						1290	7752	
						1157	8643	
$\Gamma_7 + \Gamma_8'$	1830	5464	1833	5456		1977	5058	446 $\equiv \nu_3$ 349 $\equiv \nu_4 + \nu_7$ 216 $\equiv \nu_4$
						1940	5155	
						1891	5288	
						1817	5504	
$\Gamma_7 + \Gamma_7'$	2410	4149						

4.1.4. Magnetische Untersuchungen

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen sind im Anhang in Tabelle A14 aufgelistet.

BaPrO₃ ist paramagnetisch, wie für ein 4f¹-System zu erwarten ist. Die Verbindung ordnet bei tiefen Temperaturen magnetisch mit einer Ordnungstemperatur von 11,6 ± 0,2 K (Abb. 47).

Der temperaturunabhängige Paramagnetismus wurde nach der unter Kap. 3.4.4. beschriebenen Extrapolationsmethode zu $\chi_m^{\text{TIP}} = 682 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Nach Korrektur der experimentell erhaltenen χ_m -Werte bezüglich des TIP folgt die magnetische Suszeptibilität einem Curie-Weiß-Gesetz mit einer Weiß-Konstanten von $\theta \approx -8 \text{ K}$ und einer Curie-Konstanten von $C = (5,64 \pm 0,004) \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Oberhalb 50 K verläuft die μ_{eff}^2 vs T-Kurve linear (Abb. 48).

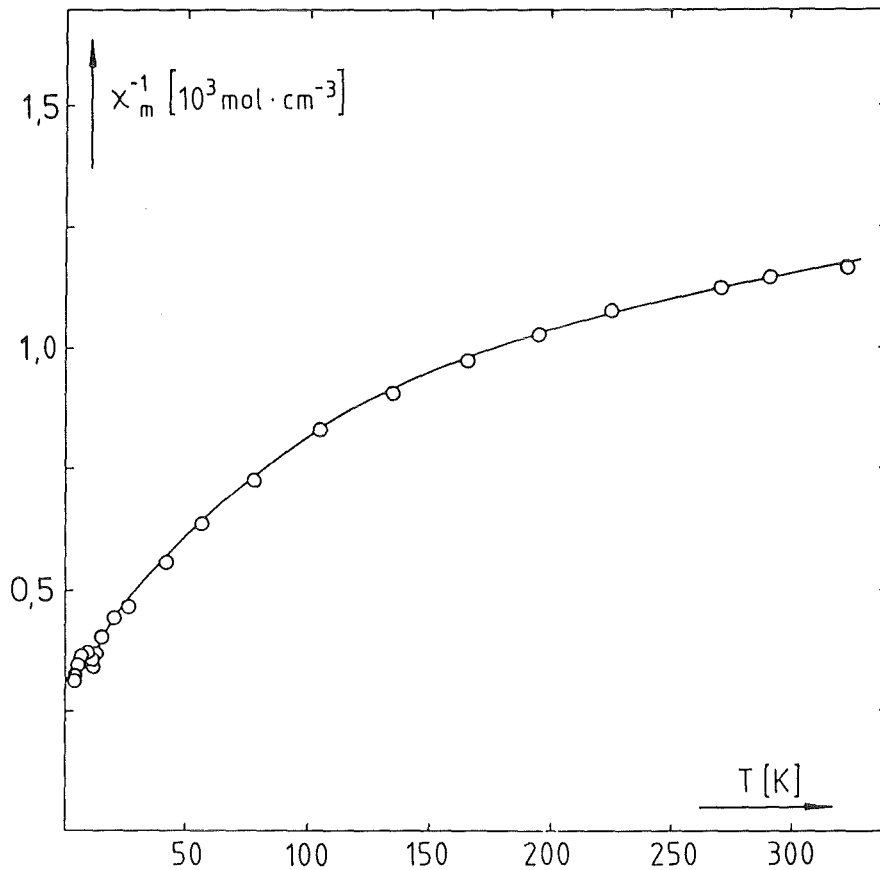


Abb. 47: Reziproke magnetische Suszeptibilität des BaPrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der Extrapolation des magnetischen Moments zur Temperatur $T = 0$ ergibt sich für $\mu_{\text{eff}}^2 (T=0)$ ein Wert von $0,45 \mu_B^2$.

Theoretisch wäre für das quadratische effektive Moment eines Γ_7 -Zustands ein Wert von $\mu^2(\Gamma_7) = 1,53 \mu_B^2$ zu erwarten. Die starke Reduktion des magnetischen Moments ist zweifelsohne eine Folge der über Sauerstoff erfolgenden antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Praseodym(IV)-Ionen.

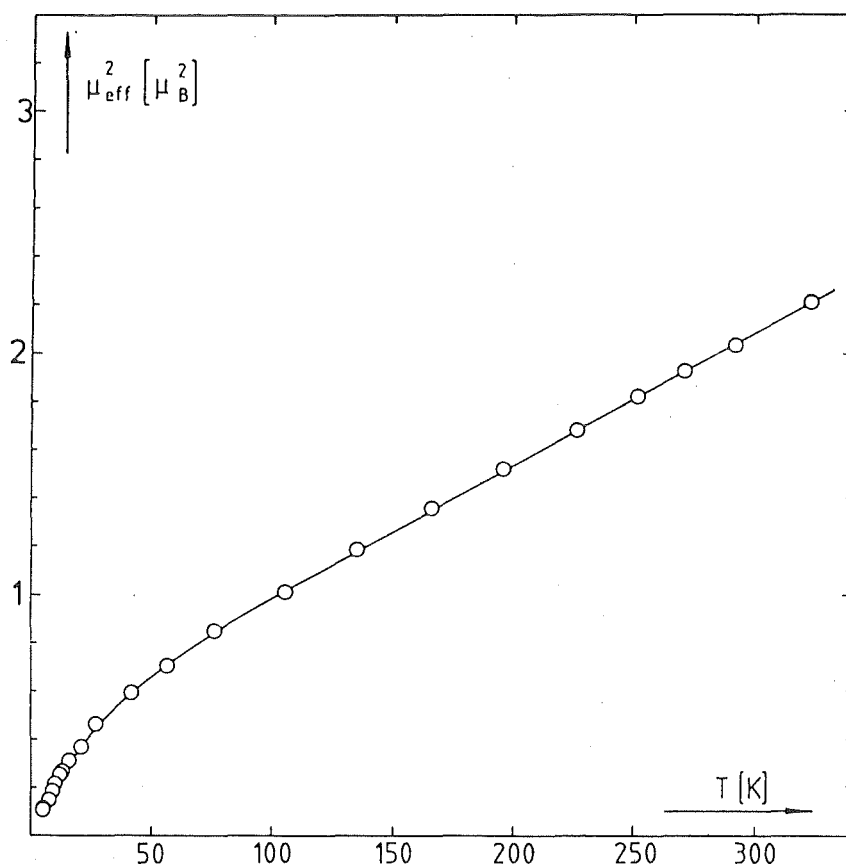


Abb. 48: Quadrat des effektiven magnetischen Moments des BaPrO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur

4.1.5. Kristallfeldrechnungen

Mit den spektroskopischen und magnetischen Daten wurden Kristallfeldberechnungen mit dem Programm SIMFIT von R. Klenze, IHCh (176) durchgeführt.

Dieses Programm beruht auf einer Anpassung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und der Kristallfeldparameter an die spektroskopischen und magnetischen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Unter der Annahme eines idealen PrO_6 -Oktaeders, die auch im Fall der GdFeO_3 -Struktur gerechtfertigt ist (Pr-O-Abstände: 4·222 pm, 2·223 pm (158)), konnte eine zufriedenstellende rech-

nerische Wiedergabe der experimentell erhaltenen spektroskopischen (Tab. 7) und magnetischen Daten (Abb. 49) erreicht werden.

Tab. 7: Experimentelle und berechnete elektronische Übergänge in BaPrO₃

Übergang	Energie (cm ⁻¹)	
	berechnet	experimentell
$\Gamma_7 + \Gamma_8$	1354	a)
$\Gamma_7 + \Gamma_7'$	4127	4149
$\Gamma_7 + \Gamma_8'$	5511	5464
$\Gamma_7 + \Gamma_6$	6691	6711

a) Übergang wurde nicht beobachtet

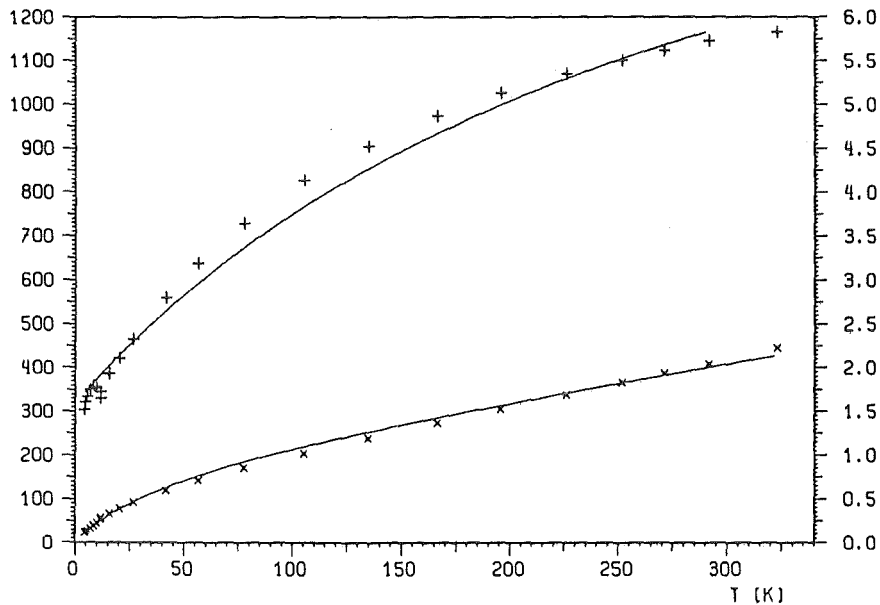


Abb. 49: SIMFIT-Anpassung beim BaPrO₃; linke Skala, obere Kurve: χ_m^{-1} in molcm⁻³; rechte Skala, untere Kurve: μ_{eff}^2 in μ_B^2

Zur Anpassung der magnetischen Daten war allerdings die Annahme einer Weiß-Konstanten von $\theta = -55$ K notwendig, die mit der graphisch ermittelten nicht übereinstimmt. Das sich ergebende quadratische magnetische Moment des Grundzustands ($\mu^2 = 1,38 \mu_B^2$)

stimmt dagegen sowohl mit dem theoretischen Wert ($\mu^2 = 1,53 \mu_B^2$) als auch mit dem aus ESR-Messungen (Kap. 4.1.6.) abgeschätzten Wert ($\mu^2 = 1,43 \mu_B^2$) gut überein.

Die durch die Anpassung der experimentellen Daten ermittelten Parameter sind

a) die Spin-Bahn-Kopplungskonstante

$$\zeta = 1189 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und}$$

b) die beiden Kristallfeldparameter

$$A_4^0 = 734,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_6^0 = 88,9 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Wert von 1189 cm^{-1} für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist, verglichen mit für das freie Ion berechneten Werten aus der Literatur ($\zeta = 918 \text{ cm}^{-1}$ (177)) relativ hoch.

Kern, Loong und Lander (58) verwendeten zur Erklärung eines mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung bei 2057 cm^{-1} beobachteten Übergangs einen Wert für ζ von 853 cm^{-1} . Die Bande wurde dem Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ zugeschrieben, das Verhältnis A_6^0/A_4^0 wurde zu 0,05 angenommen (Tab. 8).

Tab. 8: Vergleich der berechneten elektronischen Parameter mit den Werten aus (58)

	Diese Arbeit	Literatur (58)
$\zeta(\text{cm}^{-1})$	1189	853
$A_4^0(\text{cm}^{-1})$	734,2	-
$A_6^0(\text{cm}^{-1})$	88,9	-
A_6^0/A_4^0	0,1211	0,05

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem erwähnten Parametersatz von Kern, Loong und Lander der Versuch unternommen, unsere gemessenen spektroskopischen Daten rechnerisch zu reproduzieren. Es konnte jedoch weder bei den beobachteten Elektronenübergängen noch bei den magnetischen Daten eine befriedigende Übereinstimmung erzielt werden.

Es sind daher weitere Untersuchungen dieses Systems, besonders in diamagnetischer Verdünnung, in Vorbereitung.

4.1.6. ESR-Spektroskopie

Der Grundzustand des Pr(IV)-Ions im oktaedrischen Kristallfeld ist ein Γ_7 -Dublett mit der Spinquantenzahl $S = 1/2$. Vom elektronischen Zustand allein wäre daher im Magnetfeld eine Aufspaltung in zwei Niveaus mit den magnetischen Quantenzahlen $+ 1/2$ und $- 1/2$ zu erwarten.

Durch Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem Kernspin wird das Verhalten allerdings komplizierter. Praseodym ist ein Reinelement; der Kernspin des ^{141}Pr beträgt $I = 5/2$.

Aufgrund des Kernspins spaltet daher der Elektronenspinzustand in zwei Niveaus mit $(S+I) = 3$ und $(S-I) = 2$ auf, die wiederum im Magnetfeld entsprechend ihren magnetischen Quantenzahlen m_I in sieben bzw. fünf Niveaus aufspalten. Daraus ergeben sich sechs im ESR-Spektrum zu erwartende Peaks, die im Fall eines Spektrums erster Ordnung (Aufspaltung linear von der Magnetfeldstärke abhängig) äquidistant sein sollten.

Das ESR-Spektrum, aufgenommen an kristallinen Proben der mit Ce(IV) verdünnten Substanz $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$, um magnetische Wechselwirkung und Relaxationsprozesse zu unterdrücken, sieht recht kompliziert aus (Abb. 50).

Es ist sofort ersichtlich, daß die Linien nicht äquidistant sind, also ein Spektrum höherer Ordnung vorliegt, d.h., daß die Aufspaltung nicht linear von der Magnetfeldstärke abhängt. Mit dem Schwerpunkt der Banden bei ca. 4900 Gauss läßt sich ein mittlerer g-Faktor anhand von Gl. 1.28 abschätzen:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H} ; \quad \begin{aligned} h &= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ \nu &= 9,455 \text{ GHz} \\ \mu_B &= 9,27332 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow g = 1,38$$

Damit errechnet sich ein quadratisches magnetisches Moment

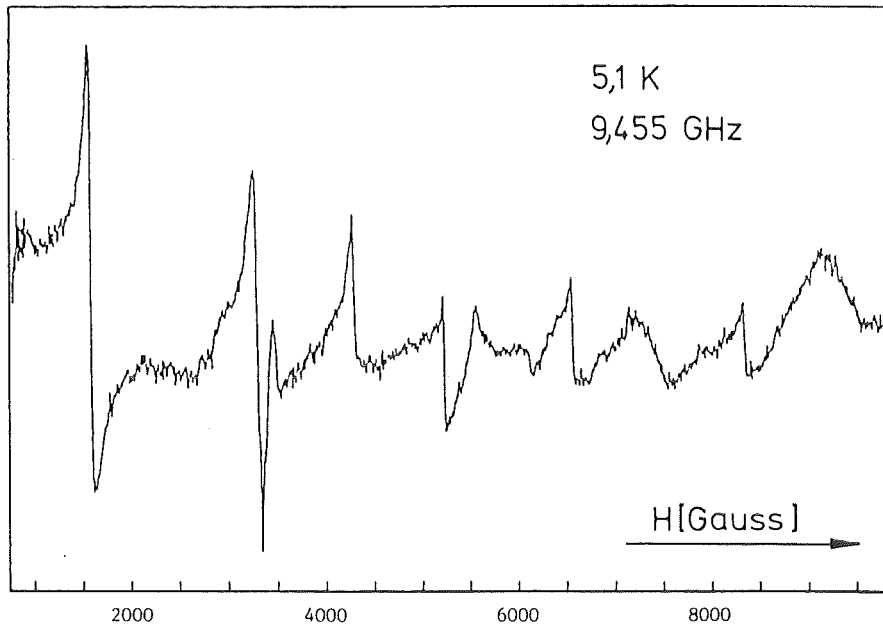


Abb. 50: ESR-Spektrum des $\text{BaCe}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_3$

$$\mu^2 = g^2 \cdot S(S+1) \mu_B^2 \quad (S=1/2)$$

zu
$$\mu^2 = 1,43 \mu_B^2.$$

Dieser Wert ist mit dem für einen Γ_7 -Zustand theoretisch berechneten magnetischen Moment durchaus vergleichbar.

Das durch die ESR-Untersuchungen an der diamagnetisch verdünnten Probe berechnete quadratische magnetische Moment von $1,43 \mu_B^2$ liegt viel höher als das durch die magnetischen Messungen an reinem BaPrO_3 ermittelte μ_{eff}^2 von $0,45 \mu_B^2$. Der Grund des großen Unterschieds liegt mit Sicherheit in der weitgehenden Unterdrückung der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Pr(IV) -Ionen in der diamagnetisch verdünnten Probe.

4.2. Die geordneten Perowskite $M^{II}_3An^{IV}O_6$

Verbindungen dieser Klasse beinhalten sechswertige Zentralionen mit der Koordinationszahl sechs. Aufgrund der Übereinstimmung zwischen Koordinationszahl und Wertigkeit können sie als "Orthosalze" im Sinne der von Scholder (178) vorgeschlagenen Nomenklatur angesehen werden.

Der Verbindungstyp $M^{II}_3M^{VI}O_6$ besitzt eine Perowskitüberstruktur; man kann sie allgemein auch als $M^{II}(M^{II}_{0,5}M^{VI}_{0,5})O_3$ schreiben, wobei die Klassifizierung zu den Perowskiten deutlich wird. Die Struktur ist in Abb. 51 dargestellt.

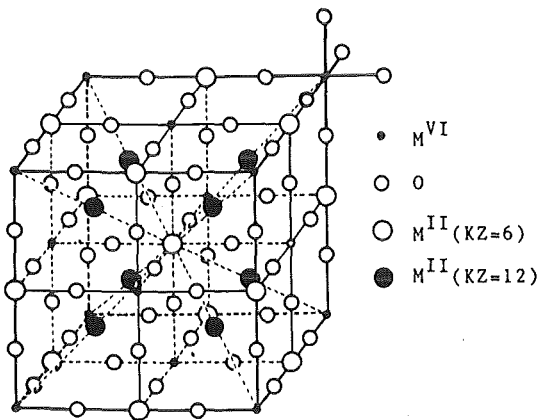


Abb. 51: Darstellung der kubischen, geordneten Perowskitstruktur $M^{II}_3M^{VI}O_6$

Aus Abb. 51 wird sofort ersichtlich, daß das Ion M^{2+} im Kristall zwei verschiedene Koordinationszahlen aufweist. Das deutet schon darauf hin, daß die Anzahl von M^{2+} -Ionen, für die die kubische Struktur stabil ist, sehr begrenzt sein muß. In der Tat existieren nur sehr wenige kubische $M^{II}_3M^{VI}O_6$ -Verbindungen (179, 180). Der Grund liegt darin, daß die Oktaederlücken, die

von M^{2+} und O^{2-} in dichtester Packung gebildet werden, für M^{2+} selbst meist zu klein sind. Beim Ersatz eines der drei Ionen durch ein kleineres bildet sich die kubische Struktur eher aus.

So zeigt zum Beispiel die Verbindung Ba_3UO_6 eine verzernte Struktur, Ba_2MgUO_6 ist kubisch (181). Es wird eine große Zahl von A_2BMO_6 -Verbindungen in der Literatur beschrieben, von denen viele die kubische Struktur aufweisen (182, 183, 184).

Dabei müssen B und M noch nicht einmal zwei- bzw. sechswertige Ionen sein; lediglich muß die Summe ihrer Ladungen acht ergeben. Es existieren z.B. die Kombinationen 1, 7 (z.B. $Ba_2LiRe^{VII}O_6$), 2, 6 (z.B. $Ba_2SrW^{VI}O_6$) und 3, 5 (z.B. $Ba_2LaU^V O_6$).

Sleight und Ward (182) definierten für diese Verbindungen einen Toleranzfaktor

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_M + r_B)/2 + r_O},$$

anhand dessen sie die bei vielen Verbindungen dieses Typs auftretenden Verzerrungen erklärten.

4.2.1. Strukturelle Untersuchungen

Die Verbindungen Ba_3UO_6 , Sr_3UO_6 und Ca_3UO_6 wurden zuerst von Rüdorff und Pfitzer (185) und kurze Zeit später von Scholder und Brixner (180) beschrieben. Erstere indizierten Ba_3UO_6 kubisch mit $a = 892,2$ pm. Bei den isotypen Sr- bzw. Ca-Verbindungen wurden nicht näher beschriebene Verzerrungen festgestellt.

Russische Autoren fanden für Ba_3UO_6 ebenfalls eine kubische Struktur mit $a = 888$ pm (141); für Sr_3UO_6 wurde eine pseudokubische ($a = 850$ pm) (138) und für Ca_3UO_6 eine orthorhombische Struktur mit $a = 572$ pm, $b = 594$ pm und $c = 827$ pm bestimmt (137).

Die entsprechenden Neptunate (Ba_3NpO_6 , Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6) wurden 1962 von Keller dargestellt (139, 140); es wurde für Ba_3NpO_6 eine kubische Struktur mit $a = 860,0$ pm, für die beiden anderen Verbindungen verzernte Strukturen gefunden.

Genauere Messungen mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung lieferten für Ba_3UO_6 eine tetragonale Struktur mit $a = 628,5$ pm und $c = 894,3$ pm (186); Ca_3UO_6 und Sr_3UO_6 wurden als isostrukturell identifiziert. Eine monokline Struktur mit folgenden Gitterkonstanten wurde bestimmt (187):

$$\begin{aligned} Ca_3UO_6: \quad a &= 572,75 \text{ pm} \\ b &= 595,64 \text{ pm} \\ c &= 829,82 \text{ pm} \\ \beta &= 90,568^\circ \end{aligned}$$

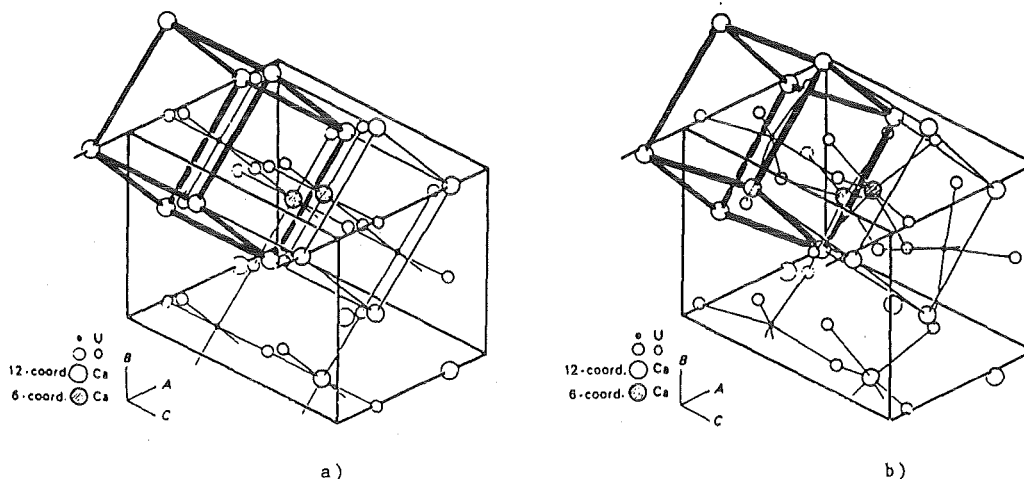
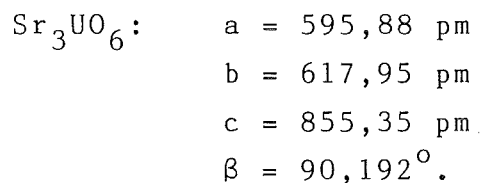


Abb. 52: Idealisierte (a) und wirkliche (b) Struktur des Ca_3UO_6 . Die Perowskituntereinheit ist hervorgehoben (186)

In Abb. 52 ist die entsprechende Struktur idealisiert (orthorhombisch) und verzerrt (monoklin) dargestellt.

Die ungefähren Gitterkonstanten der entsprechenden Perowskituntereinheit (in Abb. 52 hervorgehoben) ergeben sich durch die Beziehung:

$$a_p \approx \frac{a}{\sqrt{2}} ; \quad b_p \approx \frac{b}{\sqrt{2}} ; \quad c_p \approx \frac{c}{2} \quad (4.1)$$

(wobei der Index p sich auf die Perowskiteinheit bezieht).

Nach Kemmler-Sack und Seemann sind Sr_3UO_6 und Ca_3UO_6 monoklin; für Ba_3UO_6 führten schwache zusätzliche Reflexe zur Annahme einer komplizierten orthorhombischen Struktur mit $a = 4463 \text{ pm}$, $b = 4431 \text{ pm}$ und $c = 897,3 \text{ pm}$ (175).

Bei neueren thermodynamischen Untersuchungen von L. Morss wurden die Strukturen von Verbindungen des Typs A_2BAnO_6 mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}$,

Ba; B = Mg, Ca, Sr, Ba; An = U, Np, Pu) noch einmal genau untersucht (181, 188, 189). Dabei erwiesen sich die Ba- und Sr-Neptunate als nicht isotyp mit den entsprechenden Uranverbindungen; allerdings konnten die Strukturen aufgrund ihrer Komplexität mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht aufgeklärt werden.

Trotz der divergierenden Literaturangaben wurden die Uranate in der vorliegenden Arbeit anhand der Werte von Rietfeld (187) monoklin indiziert, was mindestens für die Ermittlung der An-An-Abstände sicherlich eine gute Näherung ist. Bei den Neptunaten konnte eine Linienaufspaltung, die auf eine monokline Struktur hindeutet, nicht gefunden werden, daher wurden die Beugungsdiagramme orthorhombisch indiziert. Eine Übersicht über die erhaltenen Gitterkonstanten gibt Tab. 9; die Indizierung findet sich im Anhang, Tab. A2 - A5.

Tab. 9: Gitterkonstanten von Ca_3UO_6 , Sr_3UO_6 , Ca_3NpO_6 und Sr_3NpO_6

Verbindung	Gitterkonstanten	
	Diese Arbeit	Literatur (187)
Ca_3UO_6	a = 569,9 pm b = 593,8 pm c = 830,6 pm $\beta = 90,7^\circ$	a = 572,75 pm b = 595,64 pm c = 829,82 pm $\beta = 90,568^\circ$
Sr_3UO_6	a = 597,3 pm b = 621,8 pm c = 852,1 pm $\beta = 90,7^\circ$	a = 595,88 pm b = 617,95 pm c = 855,35 pm $\beta = 90,192^\circ$
Ca_3NpO_6	a = 569,0 pm b = 593,8 pm c = 819,3 pm	
Sr_3NpO_6	a = 593,2 pm b = 619,5 pm c = 853,2 pm	

Die kürzesten An-An-Abstände (ff) ergeben sich aus der Seitenlänge der Perowskit-Untereinheit zu

$$ff = a_p (\text{bzw. } b_p, c_p) \cdot \sqrt{2} ,$$

weil im entsprechenden Perowskitgitter Np- und Erdalkalitionen abwechselnd auftreten.

Aus Beziehung 4.1 folgt:

$$ff(a) = a$$

$$ff(b) = b$$

$$ff(c) = \frac{c}{\sqrt{2}}$$

Daraus ergeben sich für die untersuchten Verbindungen folgende An-An-Abstände in Richtung der Gitterkonstanten:

$$\text{Ba}_3\text{NpO}_6: \quad ff(a) \approx ff(b) \approx ff(c) = 628,5 \text{ pm}$$

$$\text{Sr}_3\text{NpO}_6: \quad ff(a) = 593,2 \text{ pm}; \quad ff(b) = 619,5 \text{ pm}; \\ ff(c) = 603,3 \text{ pm}$$

$$\text{Ca}_3\text{NpO}_6: \quad ff(a) = 569,0 \text{ pm}; \quad ff(b) = 593,8 \text{ pm}; \\ ff(c) = 579,3 \text{ pm.}$$

4.2.2. Infrarotspektren

Aufgrund der stark gestörten Symmetrie von Sr_3UO_6 und Ca_3UO_6 zeigen sie im IR- und FIR-Bereich ziemlich komplizierte Spektren.

Eine Normalkoordinatenanalyse für solche Systeme wurde von Tarte und Liegeois-Duyckaerts durchgeführt (173). Ausgehend von der rhomboedrischen Bravais-Zelle wurden die Schwingungsmoden des Kristalls bestimmt. Demnach sind für kubische Symmetrie zehn Moden zu erwarten:

$$A_{1g} (\nu_1), E_g (\nu_2), 2 T_{2g} (\nu_5, \nu_9): \quad \text{Raman-aktiv}$$

$$4 T_{1u} (\nu_3, \nu_4, \nu_7, \nu_8): \quad \text{IR-aktiv}$$

$$T_{1g} (\nu_6), T_{2u} (\nu_{10}): \quad \text{inaktiv.}$$

Die Nomenklatur ν_1 bis ν_{10} lehnt sich hier an das in Kap. 4.1.2. Gesagte an, d.h. ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 und ν_5 sind interne Moden des MO_6 -Oktaeders, ν_7 , ν_8 , ν_9 und ν_{10} sind Gitterschwingungen.

Diese Methode der Unterscheidung ist zwar hier nicht mehr ganz gerechtfertigt, weil eine Kopplung zwischen internen und externen Moden erwartet werden kann, jedoch zur Interpretation der Spektren hilfreich und soll deshalb hier weiter verwendet werden.

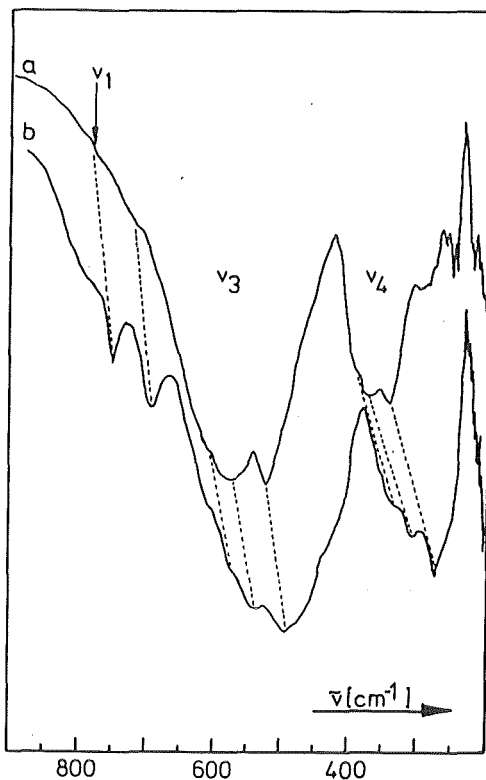


Abb. 53: IR-Spektren des a) Ca_3UO_6 und b) Sr_3UO_6

Im Infrarotspektrum sind deutlich die beiden internen Oktaedermoden ν_3 und ν_4 zu erkennen, deren Entartung aufgehoben ist und die daher jeweils dreifach aufgespalten sind (Tab. 10).

Weiterhin findet sich beim Ca_3UO_6 die Raman-aktive ν_1 (symmetrische Valenzschwingung) als Schulter und beim Sr_3UO_6 als Bande mit geringer Intensität. Das entspricht einer Aufhebung des Alternativverbots und damit einem Verlust des Symmetriezentrums.

Eine weitere Bande im Spektrum des Sr_3UO_6 , die beim Ca_3UO_6 als Schulter erscheint, kann als Kombinationschwingung $\nu_3 + \nu_7$ gedeutet werden.

Wie aufgrund der kleinen Masse des Calciums zu erwarten ist, sind sämtliche Banden beim Sr_3UO_6 gegenüber dem Ca_3UO_6 leicht zu tieferen Energien verschoben.

Die monokline Struktur der beiden Uranate bewirkt, daß das Inversionszentrum verloren geht und die Absorptionsbanden dreifach aufgespalten werden.

Tab. 10: IR-Banden der Verbindungen $(M^{II})_3AnO_6$

Schwingung	Sr_3UO_6 (cm^{-1})	Sr_3NpO_6 (cm^{-1})	Ca_3UO_6 (cm^{-1})	Ca_3NpO_6 (cm^{-1})
ν_1	750	a)	750-770	a)
ν_3	492	515	523	534
	535	550	573	570
	600	615	610	610
ν_4	275	297	335	345
	310	320	372	375
	348	350	390	395
ν_7	260	272	290	310
	238	260	250	298
	200	b)	220	270
ν_8	170	b)	194	b)
	148	b)	164	b)
	120	b)	144	b)

a) Raman-aktiv, nicht beobachtet; b) von den Neptunaten wurden keine FIR-Spektren ($\tilde{\nu} < 200$) angefertigt

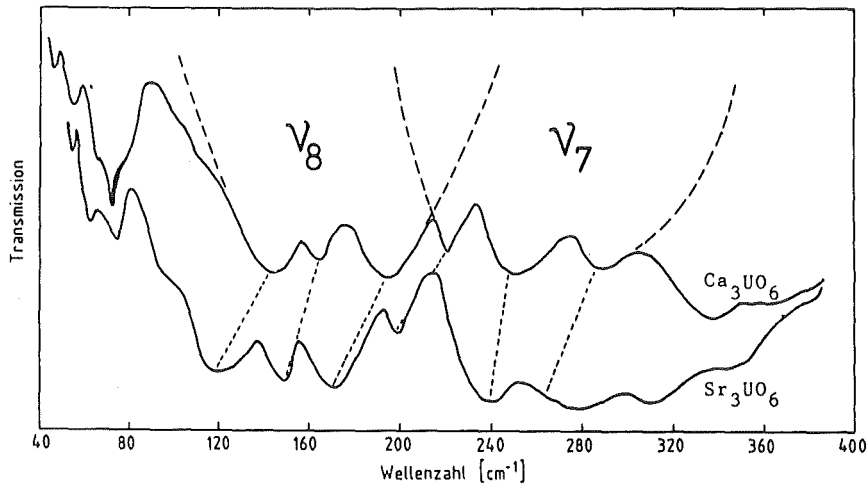


Abb. 54: FIR-Spektren von Ca_3UO_6 und Sr_3UO_6

In den FIR-Spektren sind die beiden zu erwartenden externen Gittermoden (ν_7 und ν_8) zu erkennen. Auch hier sind die Banden des Sr_3UO_6 gegenüber den entsprechenden Ca_3UO_6 -Absorptionen

systematisch zu tieferen Energien verschoben. Weiterhin sind die externen Moden entsprechend der monoklinen Kristallstruktur dreifach aufgespalten (Abb. 54).

Die IR-Spektren der untersuchten Neptunate zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen der entsprechenden Uranate (Abb. 55).

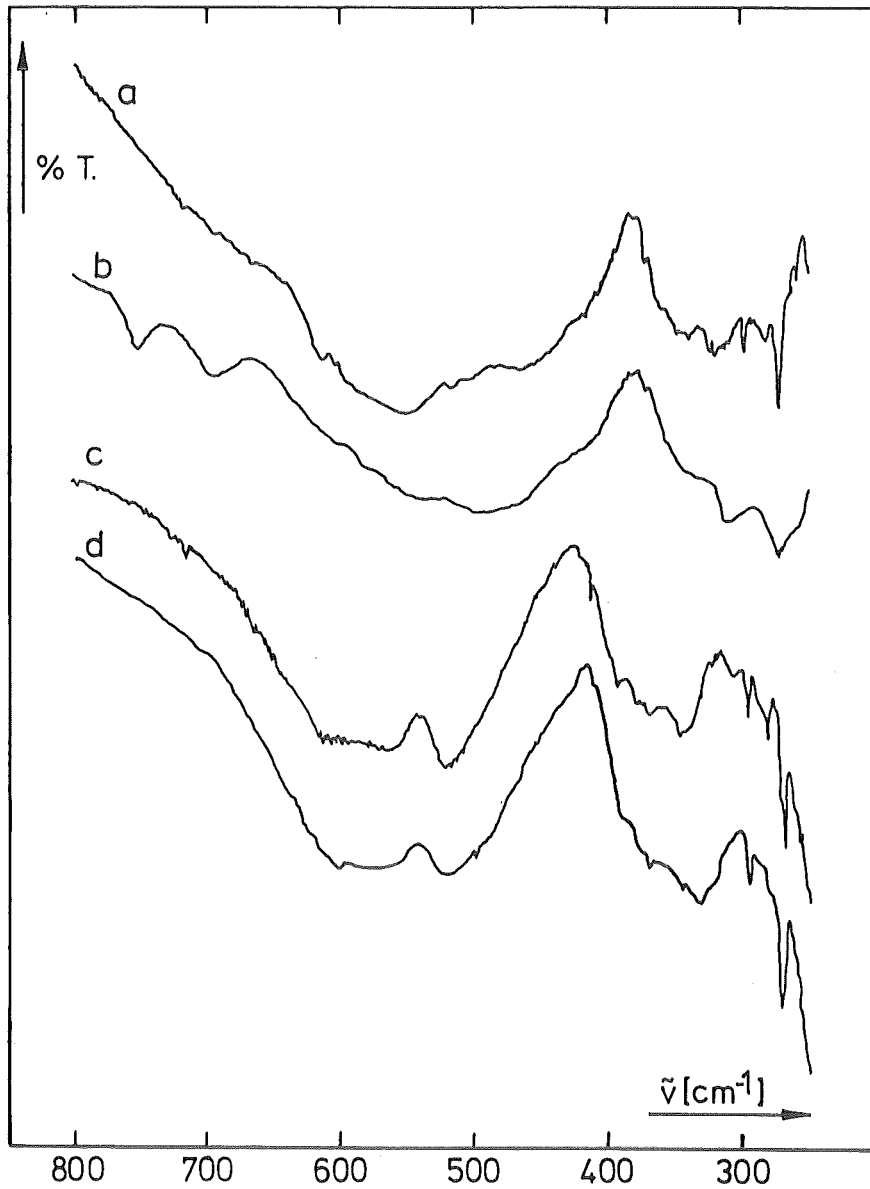


Abb. 55: IR-Spektren des a) Sr_3NpO_6 , b) Sr_3UO_6 , c) Ca_3NpO_6 und d) Ca_3UO_6

Der einzige wesentliche Unterschied ist das Fehlen der Raman-aktiven ν_1 beim Sr_3NpO_6 , was auf eine etwas höhere Symmetrie

als beim Sr_3UO_6 hindeutet. Dieser Befund ist ebenfalls konsistent mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse; dort wurde beim Sr_3NpO_6 keine monokline Aufspaltung gefunden (Kap. 4.2.1.)

Die Zuordnung der Absorptionsbanden wurde analog den Uranaten durchgeführt und ist ebenfalls in Tab. 10 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß die Schwingungsfrequenzen der Neptunate aufgrund des Massenunterschieds zwischen Uran und Neptunium leicht zu höheren Energien verschoben sind.

Die unter Kap. 4.2.1. während der Diskussion der röntgenographischen Untersuchungen gemachten Aussagen werden durch die Infrarot-spektroskopischen Befunde voll bestätigt.

4.2.3. Elektronenabsorptionsspektren

Np(VI) ist ein $5f^1$ -System. Wie schon beim Pr(IV) erwähnt (Kap. 4.1.3.) läßt sich diese Elektronenkonfiguration noch relativ einfach behandeln, weil die interelektronische Abstoßung meist vernachlässigbar ist.

Die zum Np(VI) isoelektronischen Systeme sind Th(III) , Pa(IV) , U(V) und Pu(VII) . Die meisten Untersuchungen über elektronische Eigenschaften liegen naturgemäß beim U(V) vor (190, 191, 192, 193, 194, 195, 196), weil es sowohl chemisch (Wertigkeitsstabilität) als auch physikalisch (α -Radioaktivität) das Zugänglichste dieser Systeme ist.

Für die erwarteten elektronischen Übergänge der $5f^1$ -Systeme gilt prinzipiell das gleiche wie das in Kap. 4.1.3. über das Pr(IV) -Ion Gesagte. Allerdings ist der Vergleich zwischen $4f^1$ - und $5f^1$ -Systemen rein qualitativer Natur. Die energetischen Lagen der zu erwartenden Übergänge in den zwei Systemen ($4f$ und $5f$) können beträchtlich voneinander abweichen. Da bei den Actiniden sowohl die Spin-Bahn-Kopplung als auch der Einfluß des Kristallfelds stärker als bei den Lanthaniden ist (Kap. 2.1.), liegen

ihre Übergänge $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ bei höheren Energien.

Die Koordinationsoktaeder des Np(VI)-Ions in den beiden untersuchten Verbindungen sind nicht ideal (Kap. 4.2.1., Kap. 4.2.2.); die Verzerrung ist jedoch nicht so stark, daß im Elektronenspektrum wesentliche Abweichungen von der für kubische Symmetrie erwarteten Bandenstruktur zu beobachten sind.

Die Tieftemperaturspektren unterscheiden sich in Bandenzahl und -lage nicht von den Raumtemperaturspektren, lediglich die Auflösung ist bei ersteren besser. Daher sind in Abb. 56 nur die Tieftemperaturspektren der Verbindungen wiedergegeben.

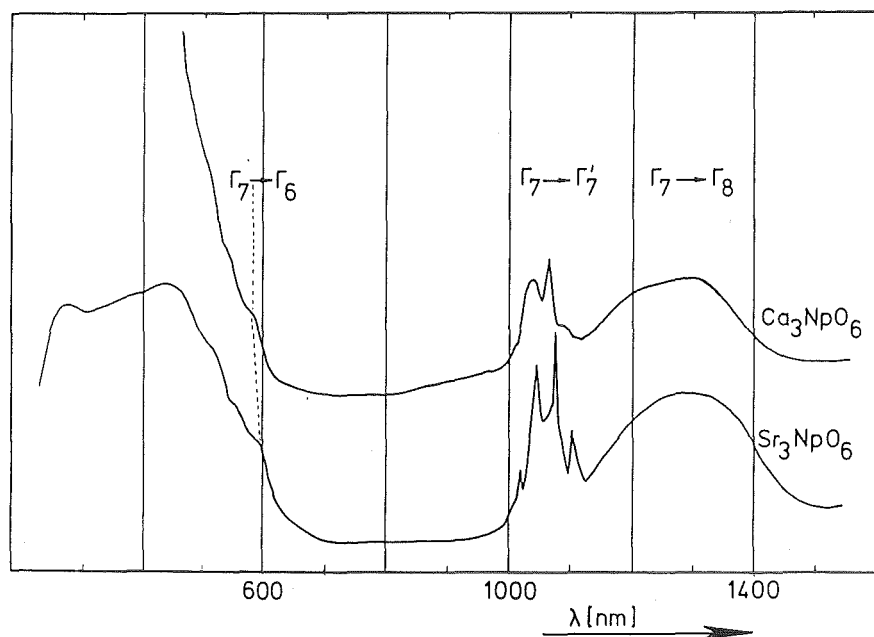


Abb. 56: Elektronenabsorptionsspektren des Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6

Eine genaue Zuordnung der einzelnen Absorptionslinien kann hier aufgrund der großen Zahl möglicher Schwingungen (Kap. 4.2.2.) nicht eindeutig erfolgen.

Henrich untersuchte 1971 die formelgleiche Verbindung Ba_3NpO_6 , deren Banden im Absorptionsspektrum den Übergängen $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ zugeordnet werden (121). Von Kanellakopulos, Henrich,

Keller, Baumgärtner, König und Desai wurden die Übergänge an ein Kristallfeldmodell angepaßt, das außer den Kristallfeldparametern und der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten noch zwei Parameter k und k' enthielt (122). Diese Bahnreduktionsfaktoren k und k' sind zur Beschreibung des elektronischen Verhaltens der Actinidenionen notwendig, besonders im Falle hoher Oxidationsstufen. Sie beschreiben empirisch die Reduktion von Bahnmomenten aufgrund von Kovalenz- und Überlappungseffekten.

Beim Ba_3NpO_6 läßt sich das beobachtete spektroskopische und magnetische Verhalten mit den folgenden Parametern anpassen:

$\Delta = 8421 \text{ cm}^{-1}$	Kristallfeldparameter für
$\theta = 4325 \text{ cm}^{-1}$	kubisches Kristallfeld
$\zeta = 1810 \text{ cm}^{-1}$	Spin-Bahn-Kopplungskonstante
$k = 0,8$	Bahnreduktionsfaktoren
$k' = 1,0$	

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bandenzuordnung unter der Annahme, daß die zur Beschreibung des elektronischen Verhaltens notwendigen Parameter aufgrund der Ähnlichkeit der Np-Koordination in allen drei Verbindungen vergleichbar sind.

In Tab. 11 sind die beobachteten Banden des Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6 zusammen mit den experimentell beobachteten und berechneten Werten für das Ba_3NpO_6 (122) aufgeführt.

Tab. 11: Die elektronischen Übergänge der Erdalkali-orthoneptunate

Übergang	E n e r g i e (c m ^{- 1})			
	Ba_3NpO_6 (122)		Sr_3NpO_6	Ca_3NpO_6
	ber.	beob.		
$\Gamma_7 + \Gamma_8$	8000	7690	7605	7692
$\Gamma_7 + \Gamma'_7$	9390	9390	9442	9483
$\Gamma_7 + \Gamma'_8$	13729	11760		
$\Gamma_7 + \Gamma_6$	16263	>16500	17241	17391

Wie aus Tab. 11 ersichtlich ist, wurde der Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ beim Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6 nicht beobachtet. Auch im Fall des Ba_3NpO_6 ist die Intensität dieses Übergangs extrem gering.

Im Spektrum des Sr_3NpO_6 wurden zusätzlich energiereiche Banden bei $21\,645\text{ cm}^{-1}$, $22\,883\text{ cm}^{-1}$ und $36\,364\text{ cm}^{-1}$, die f-d- oder charge-transfer-Übergängen entsprechen, beobachtet.

Die Daten der Tab. 11 bestätigen die Vermutung eines ähnlichen Koordinationspolyeders und Bindungstyps der drei Erdalkaliorthoneptunate. Daher läßt sich natürlich auch ein vergleichbares magnetisches Verhalten der drei Verbindungen erwarten.

4.2.4. Magnetische Untersuchungen

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität der Oxosalze von U(V) und Np(VI) ($5f^1$) als Funktion der Temperatur ist ähnlich. Untersucht man verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen des sechswertigen Neptuniums, so ist diese Ähnlichkeit um so größer.

Das magnetische Verhalten der bisher untersuchten Verbindungen von U(V), Np(VI) und Pu(VII) erreicht bei Raumtemperatur einen Wert, der im Bereich zwischen $0,8$ und $1,3\ \mu_B$ liegt. Diese Werte weichen noch stärker vom Wert des freien Ions ($\mu = 2,54\ \mu_B$) ab, als beim isoelektronischen Pr(IV)-Ion ($4f^1$) festgestellt (Kap. 4.1.4.). Dieser Unterschied ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Einfluß des Kristallfelds bei 5f-Ionen viel stärker ist als bei den 4f-Ionen.

Weiterhin ist nicht zu erwarten, daß das magnetische Verhalten der hier untersuchten Verbindungen Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6 von dem des Ba_3NpO_6 stark abweicht, denn die bei der elektronenspektroskopischen Untersuchung gefundenen Analogien sollten sich auch hier niederschlagen, weil ja der beobachtete Magnetismus die Besetzung der Elektronenniveaus widerspiegelt (Kap. 1).

Bei Abb. 57 ist die magnetische Suszeptibilität von Ca_3NpO_6 und Sr_3NpO_6 gegen die Temperatur aufgetragen.

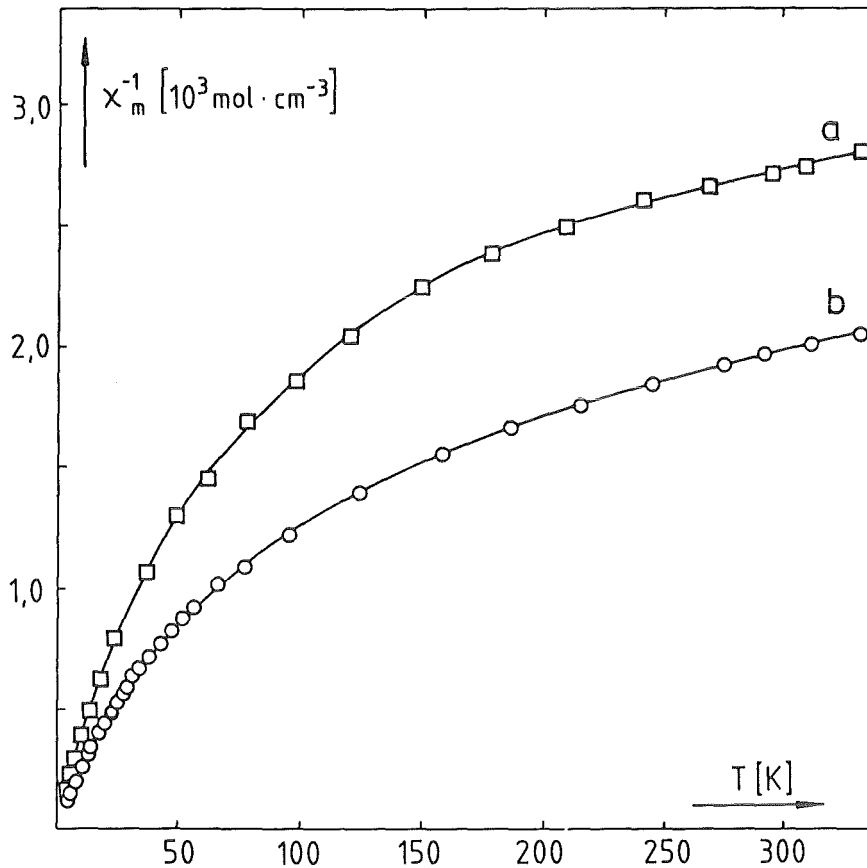


Abb. 57: Reziproke Molsuszeptibilität des a) Sr₃NpO₆ und b) Ca₃NpO₆ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die entsprechenden Meßdaten sind im Anhang, Tab. A17 und A18, aufgelistet.

Beide Substanzen verhalten sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich rein paramagnetisch, ohne allerdings einem Curie-Weiß-Gesetz zu folgen. Die Abbiegung der Kurven bei höheren Temperaturen läßt sich durch den Einfluß des temperaturunabhängigen Paramagnetismus erklären. Diesen kann man durch Extrapolation der Hochtemperaturmeßwerte gegen $T = \infty$ bestimmen (Kap. 3.4.4.):

$$\text{Sr}_3\text{NpO}_6: \quad \chi_m^{\text{TIP}} = (283 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Ca}_3\text{NpO}_6: \quad \chi_m^{\text{TIP}} = (347 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Nach Korrektur der Meßdaten bezüglich χ_m^{TIP} befolgen die Suszeptibilitäten ein Curie-Weiß-Gesetz mit den Parametern:

$$\text{Sr}_3\text{NpO}_6: C = (2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}; \theta = 0 \pm 3 \text{ K}$$

$$\text{Ca}_3\text{NpO}_6: C = (4,74 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3} \text{ K}^{-1}; \theta = -4 \pm 3 \text{ K}$$

Beim Ca_3NpO_6 tritt ein Effekt auf, der bisher noch nicht erklärt werden konnte: Zwischen 25 K und 45 K tritt ein hysteresähnliches Verhalten der Suszeptibilität auf. Die Meßwerte weichen je nach Richtung der Temperaturänderung (Abkühlen oder Erwärmen der Meßprobe) voneinander ab, außerdem treten verschiedene Meßwerte auf, je nach Temperaturminimum oder -maximum, das vor Überstreichen des Meßbereichs erreicht worden war (Abb. 58, Tab. A17).

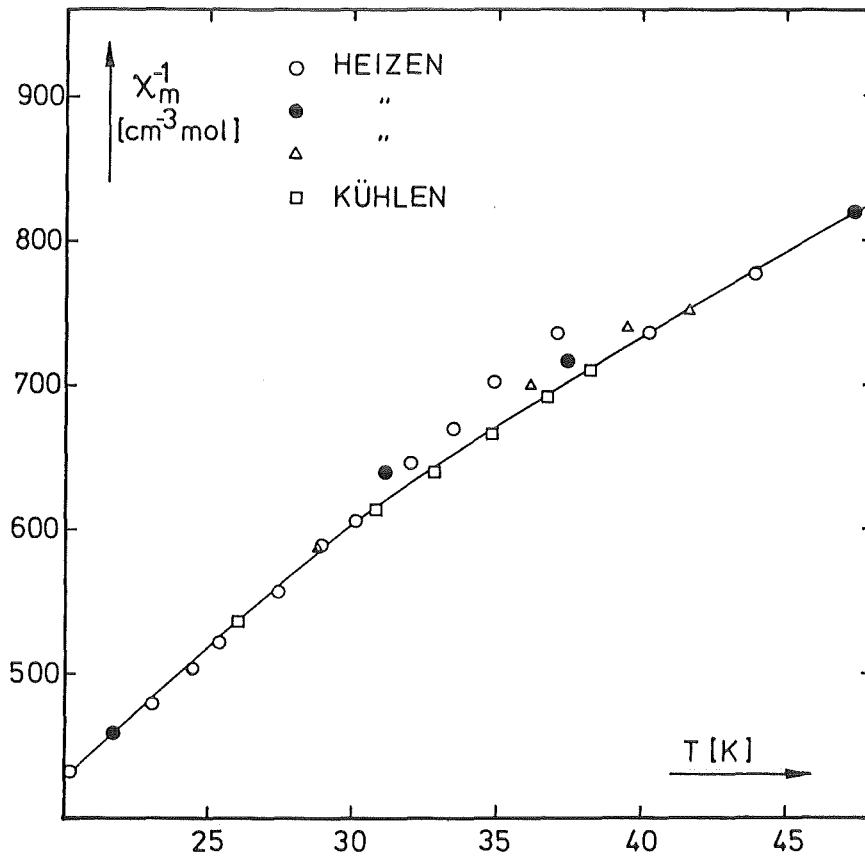


Abb. 58: Verhalten der Suszeptibilität des Ca_3NpO_6 zwischen 30 K und 47 K in Abhängigkeit von Richtung und Maximum bei der Temperaturänderung

Diese Beobachtung kann keinem strukturellen oder magnetischen Phasenübergang zugeschrieben werden, weil solche Übergänge bei definierten Temperaturen stattfinden.

Eine magnetische Ordnung tritt bei allen drei untersuchten Systemen nicht auf. Dies ist zu erwarten, weil die AnO_6 -Oktaeder durch das Erdalkalium ion voneinander isoliert sind (siehe Abb. 51).

Die Temperaturabhängigkeit des quadratischen magnetischen Moments für die beiden Verbindungen ist bis zu tiefen Temperaturen hin fast linear (Abb. 59)

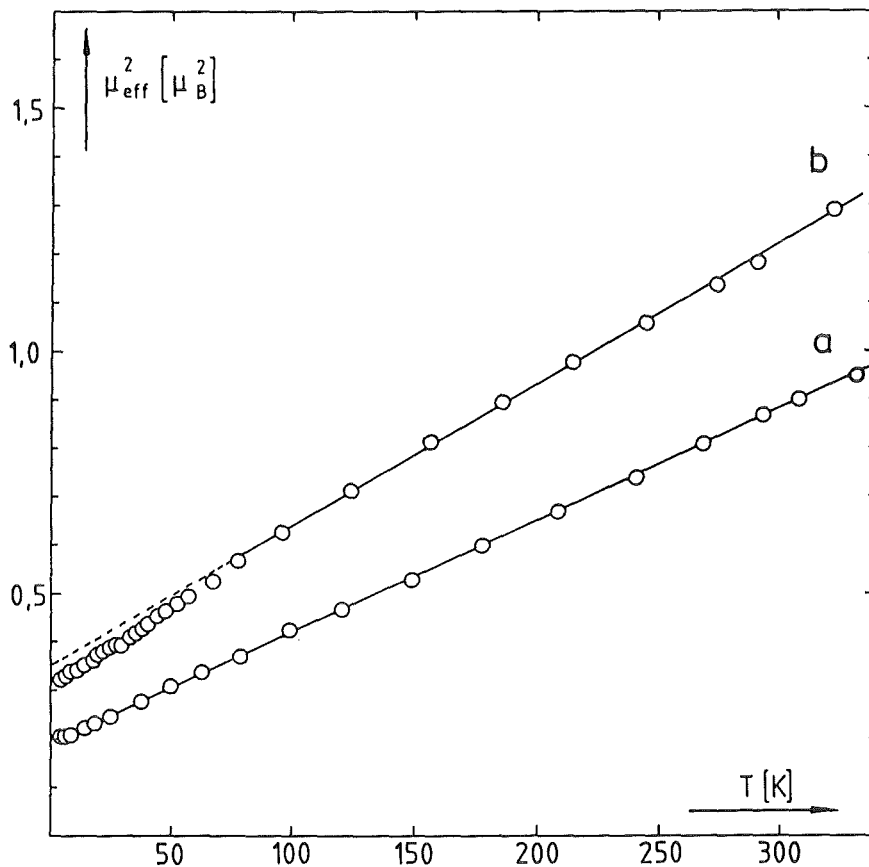


Abb. 59: Temperaturabhängigkeit des quadratischen magnetischen Moments bei a) Sr_3NpO_6 und b) Ca_3NpO_6

Nach Abzug des TIP-Anteils sind die magnetischen Momente im ganzen Temperaturbereich konstant; Wie auch schon die kleinen Weiß-Konstanten (s.o.) erwarten lassen, weisen Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6 ein fast ideal paramagnetisches Verhalten auf.

Auch im Hinblick auf die magnetischen Momente bestehen große Ähnlichkeiten zwischen Sr_3NpO_6 , Ca_3NpO_6 und Ba_3NpO_6 . Letzteres

zeigt ebenfalls fast ideal paramagnetisches Verhalten nach Abzug der temperaturunabhängigen Suszeptibilität. Einen Vergleich magnetischer Daten der drei Systeme zeigt Tab. 12.

Tab. 12: Magnetische Daten des Ba_3NpO_6 (121, 122), Sr_3NpO_6 und Ca_3NpO_6

	Ba_3NpO_6 (121, 122)	Sr_3NpO_6 diese Arbeit	Ca_3NpO_6 diese Arbeit
$\mu(RT) (\mu_B)$	1,015	0,933	1,085
$\mu(T \rightarrow 0) (\mu_B)$	0,49	0,46	0,56
$\chi_m^{TIP} (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	340	283	347

Auffällig ist, daß in der Reihe Ba-Sr-Ca keine monotone Änderung der Eigenschaften vorliegt.

Auch hier weichen die magnetischen Momente bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) vom theoretischen Wert des Γ_7 -Niveaus ($\mu^2 = 1,53 \mu_B$) stark ab; das ist ein Hinweis, daß Kovalenzeffekte eine große Rolle spielen. Diese Tatsache wurde ja auch schon bei der Erklärung der spektroskopischen Daten (Kap. 4.2.3.) festgestellt.

Die magnetische Suszeptibilität der Uran-Homologen Sr_3UO_6 und Ca_3UO_6 wurde ebenfalls bestimmt. Wie für $(Rn)5f^0$ -Systeme zu erwarten, tritt lediglich eine temperaturunabhängige, paramagnetische Suszeptibilität von $(158 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ beim Sr_3UO_6 und von $(156 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ beim Ca_3UO_6 auf. Die entsprechenden Meßdaten finden sich im Anhang, Tab. A15, A16.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei den Verbindungen $M^{II}_3AnO_6$ die theoretischen Überlegungen voll bestätigt werden: Das magnetische und spektroskopische Verhalten entspricht dem eines $5f^1$ (bzw. $5f^0$ -Ions in einer fast kubischen Symmetrie; magnetische Wechselwirkungseffekte treten nicht auf oder sind in nur sehr geringem, vernachlässigbaren Ausmaß vorhanden.

4.3. Die Verbindungen $M^{II}AnO_4$

Die Uranate $M^{II}UO_4$ unterscheiden sich stark von den $M^{II}XO_4$ -Verbindungen der sonst chemisch recht ähnlichen Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram. Während bei den Chromaten, Molybdaten und Wolframaten $M^{II}XO_4$ eine tetraedrische Koordination des Übergangsmetallions vorliegt, bildet sich im Fall des Urans die äußerst stabile Uranyl (UO_2^{2+})-Gruppierung aus, was natürlich zu völlig anderen Kristallstrukturen und verschiedenem chemischem Verhalten führt (139).

4.3.1. Strukturelle Untersuchungen

Das Vorliegen der Uranylgruppe, die eine weitere Koordination des Urans praktisch nur noch in der äquatorialen Ebene erlaubt, läßt die Ausbildung von Schichtgittern erwarten.

Diese werden in der Tat beobachtet, dabei treten zwei Strukturtypen auf:

- die orthorhombische $BaUO_4$ -Struktur
- die rhomboedrische $CaUO_4$ -Struktur.

Die $BaUO_4$ -Struktur wurde zuerst 1946 von Zachariasen (197) beobachtet; die Gitterkonstanten ergaben sich zu: $a = 816$ pm, $b = 823$ pm und $c = 577$ pm.

Die genaue Aufklärung der Struktur erfolgte 1947 durch Samson und Sillen (198). Sie fanden eine orthorhombische Struktur ($a = 575,1$ pm, $b = 813,5$ pm; $c = 823,6$ pm) der Raumgruppe D_{2h}^{11} - $Pbcm$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und folgenden Atomlagen:

- 4 Ba in 4 (d)
- 4 U in 4 (a)
- 8 O_1 in 8 (e)
- 4 O_2 in 4 (c)
- 4 O_3 in 4 (d)

Die Sauerstoffparameter betragen:

$$O_1: x = 0,29; y = -0,06; z = 0,09$$

$$O_2: x = 0,11$$

$$O_3: x = -0,13; y = -0,04$$

Die Bariumparameter betragen:

$$x = 0,474; y = 0,200$$

Man kann die Struktur beschreiben als tetragonale $U-O_2$ -Schicht in der b-c-Ebene, auf die die UO_2^{2+} -Gruppen wechselseitig mit einem Winkel $\alpha \approx 60^\circ$ zur Horizontalen stehen (Abb. 60).

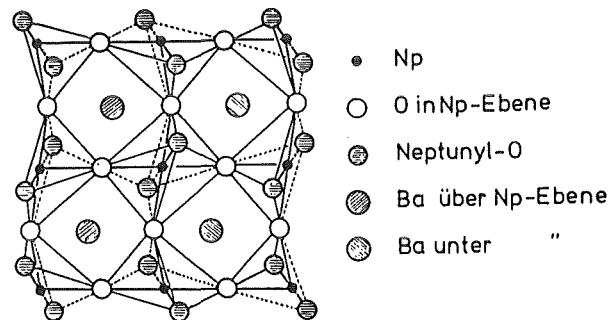


Abb. 60: Struktur des $BaNpO_4$ ($BaUO_4$ -Struktur)

Das Koordinationspolyeder des Urans ist ein stark verzerrtes Oktaeder; die Uran-Sauerstoff-Abstände betragen

190 pm in a-Richtung,

212 pm in b-Richtung und

222 pm in c-Richtung.

Die Kristallstruktur des $CaUO_4$ wurde 1948 von Zachariasen aufgeklärt (199). Es ergab sich ein rhomboedrisches Gitter mit den Konstanten

$$a = 626,7 \text{ pm und}$$

$$\alpha = 36,03^\circ$$

und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Uranylgruppen stehen in Richtung der Raumdiagonalen der rhomboedrischen Zelle, die übrigen Sauerstoffionen liegen hexagonal leicht ober- und unterhalb einer die Uran-Ionen enthaltenden Ebene.

Die Koordinationszahl des Urans beträgt acht; sechs Sauerstoffionen umgeben die Uranylgruppe in Form eines gewellten Sechsrings (ähnlich dem Cyclohexanring). Das Koordinationspolyeder ist eine gewellte, hexagonale Bipyramide. Die U-O-Abstände betragen 191 pm (Uranylgruppe) und 229 pm.

Der wesentliche Unterschied zwischen BaUO_4 und CaUO_4 liegt darin, daß im BaUO_4 vom Uran außer der Uranylgruppe noch vier weitere Bindungen (KZ = 6) ausgehen, während im CaUO_4 sechs weitere Bindungen (KZ = 8) vorhanden sind (Abb. 61).

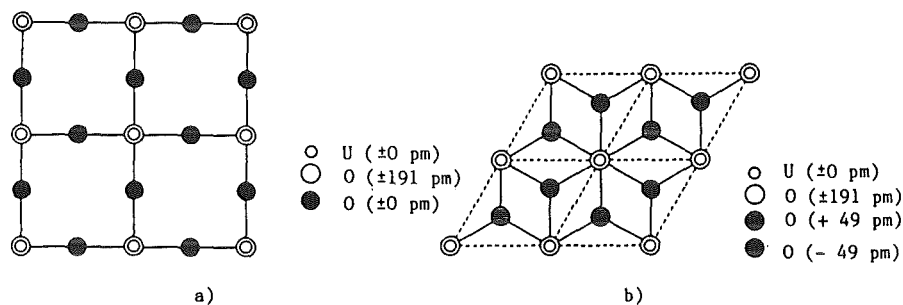


Abb. 61: Ausschnitt aus a) der tetragonalen U-O-Schicht des BaUO_4 , b) der hexagonalen U-O-Schicht des CaUO_4 . In Klammern sind jeweils die Abstände von der U-Ebene angegeben.

Für das SrUO_4 wurde von Zachariasen eine CaUO_4 -Struktur mit $a = 654,3$ pm und $\alpha = 35,53^\circ$ bestimmt (199); Ippolitova et al. (138) fanden $651,4$ pm und $34,77^\circ$, was wahrscheinlich darauf beruhte, daß Zachariasen ein unvollständig oxidiertes Präparat der Formel $\text{SrUO}_{3,4}$ untersucht hatte.

1954 fanden Rüdorff und Pfitzer einen Übergang von der CaUO_4 - zur BaUO_4 -Struktur des SrUO_4 bei 830°C (185). Die Gitterkonstanten der BaUO_4 -Phase werden von Ippolitova et al. zu $a = 548,0$ pm, $b = 795,6$ pm und $c = 811,2$ pm angegeben (138).

1968 bestimmten Loopstra und Rietfeld mit Neutronenbeugungsmessungen die Gitterkonstanten von CaUO_4 , SrUO_4 und BaUO_4 (187). Die Ergebnisse zeigt Tab. 13.

Von Keller wurden 1962 die Np- und Pu-Homologen der obigen Verbindungen dargestellt (140, 200). Die dort bestimmten Gitterkonstanten der Neptunate finden sich ebenfalls in Tab. 13.

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß weder ein SrNpO_4 mit BaUO_4 -Struktur noch ein thermisch darstellbares BaPuO_4 existiert, was mit der engen Verwandtschaft zwischen CaUO_4 - und Fluoritgitter (große Gitterenergie) und der fehlenden Stabilisierung im BaUO_4 -Gitter erklärt wurde (139, 200).

In der vorliegenden Arbeit wurden BaUO_4 , BaNpO_4 und SrUO_4 mit der BaUO_4 -Struktur und SrNpO_4 mit der CaUO_4 -Struktur dargestellt. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13: Gitterkonstanten von BaUO_4 , SrUO_4 und SrNpO_4

Verbindung	G i t t e r k o n s t a n t e n	
	Literaturwerte	diese Arbeit
BaUO_4	a = 575,1 pm b = 813,5 pm (198) c = 823,6 pm	a = 575,53 pm b = 814,11 pm (187) c = 823,35 pm
BaNpO_4	a = 573,0 pm b = 808,9 pm (140) c = 816,7 pm	a = 572,6 pm b = 807,2 pm c = 816,5 pm
SrUO_4 rhomboedrisch	a = 651,4 pm $\alpha = 34,77^\circ$ (138)	
SrUO_4 orthorhombisch	a = 548,0 pm b = 795,6 pm (138) c = 811,2 pm	a = 548,96 pm b = 797,70 pm (187) c = 812,97 pm
SrNpO_4	a = 399,4 pm c = 1830,2 pm (140)	a) a = 400,5 pm c = 1822,1 pm

a) beim rhomboedrischen SrNpO_4 wurde hexagonal indiziert; die Gitterkonstanten aus (140) wurden umgerechnet.

Beim BaNpO_4 liegen die kürzesten Np-Np-Abstände in der Np-Ebene und ergeben sich zu

$$ff_b = \frac{b}{2} = 403,6 \text{ pm und}$$

$$ff_c = \frac{c}{2} = 408,3 \text{ pm.}$$

Im Fall des SrNpO_4 erwies es sich als praktisch, das rhomboedrische System hexagonal zu indizieren, denn der kürzeste Np-Np-Abstand ist gleich der hexagonalen a-Gitterkonstanten (Abb. 61).

Rhomboedrische und hexagonale Systeme lassen sich über die Vektorgleichungen

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{hex}} \\ \vec{b}_{\text{hex}} \\ \vec{c}_{\text{hex}} \end{pmatrix} = A_{\text{rh} \rightarrow \text{hex}} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{rh}} \\ \vec{b}_{\text{rh}} \\ \vec{c}_{\text{rh}} \end{pmatrix} \quad \text{und}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{rh}} \\ \vec{b}_{\text{rh}} \\ \vec{c}_{\text{rh}} \end{pmatrix} = A_{\text{hex} \rightarrow \text{rh}} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{\text{hex}} \\ \vec{b}_{\text{hex}} \\ \vec{c}_{\text{hex}} \end{pmatrix}$$

ineinander überführen, wobei $A_{\text{rh} \rightarrow \text{hex}}$ und $A_{\text{hex} \rightarrow \text{rh}}$ die Transformationsmatrizen

$$A_{\text{rh} \rightarrow \text{hex}} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und}$$

$$A_{\text{hex} \rightarrow \text{rh}} = \begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad \text{sind.}$$

Damit ergibt sich als kürzester Np-Np-Abstand:

$$ff = a_{\text{hex}} = 400,5 \text{ pm.}$$

Aufgrund von Diskrepanzen bei den magnetischen Messungen beim SrNpO_4 (Kap. 4.3.4.), die auf eine unvollständige Reaktion oder auf eine Mischung verschiedener Phasen hindeutete, wurde die untersuchte Substanz nach erneutem Zerreiben 24 h bei 1100°C und 24 h bei 600°C getempert. Dabei ergab sich keine Änderung der gefundenen Kristallstruktur; im Debye-Scherrer-Diagramm traten keine neuen Linien auf. Sämtliche Linien blieben erhalten.

4.3.2. Infrarotspektren

Bei der Interpretation der Infrarotspektren des BaUO_4 , BaNpO_4 , SrUO_4 und SrNpO_4 kann man im Prinzip von dem Modell der Trennung in interne Oktaederschwingungen und externe Gittermoden ausgehen (Kap. 4.1.2.). Zu beachten ist allerdings der extrem kleine U-O-Abstand in der Actinylgruppe, der die entarteten Oktaedermoden sehr stark aufspaltet; im Grenzfall können die O=U=O-Schwingungen als entkoppelt angesehen werden.

Es existiert eine große Zahl von Untersuchungen der Schwingungsspektren von Uranylkomplexen (201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209). Nachdem durch kristallographische Untersuchungen extrem kurze U-O-Abstände nachgewiesen und die lineare Struktur der Uranylgruppe vermutet wurde, versuchte man, diese anhand der erwarteten Uranyl-Schwingungsstruktur nachzuweisen. Frühere Untersuchungen über M=O-Doppelbindungen und Me-O-Me-Ketten

ließen für erstere Schwingungen im Bereich 900 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} , für weitere zwischen 750 cm^{-1} und 900 cm^{-1} erwarten (210).

Ein lineares Molekül wie UO_2^{2+} hat 3 Schwingungsmoden, von denen die symmetrische Valenzschwingung ν_1 Raman-aktiv, die übrigen beiden (antisymmetrische Valenzschwingung ν_2 und Deformationsschwingung ν_3) infrarotaktiv sind.

In der Tat werden in Uranylspektren meist drei Banden gefunden, die der ν_2 ($700 - 1000\text{ cm}^{-1}$), der ν_3 ($200 - 350\text{ cm}^{-1}$) und der Kombinationsschwingung $\nu_1 + \nu_2$ ($1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$) zuzuordnen sind (201, 202, 204).

Weiterhin wurde anhand der Infrarotspektren ein Zusammenhang zwischen Uranyl-Abstand und äquatorialem Abstand der Liganden festgestellt (202, 203, 204). Demnach sind die äquatorialen Liganden dem Zentralatom um so näher, je größer der U-O-Abstand der Uranylgruppe ist und umgekehrt, ein Befund, der anhand kristallographischer Daten schon empirisch ermittelt worden war (211).

Die meisten bisherigen Untersuchungen wurden an Actinylsalzen durchgeführt. Über Infrarotspektren entsprechender ternärer Oxide liegen vergleichsweise wenig Literaturangaben vor (205, 207, 208, 209), wobei meistens nur der Spektralbereich oberhalb 300 cm^{-1} erfaßt wurde.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Infrarotabsorption des BaUO_4 bis 40 cm^{-1} erfaßt, bei den isostrukturellen Verbindungen SrUO_4 und BaNpO_4 sowie bei SrNpO_4 wurde bis 200 cm^{-1} gemessen.

Eine Faktorgruppenanalyse für den BaUO_4 -Kristall wurde von Caillet und Brochu durchgeführt (212). Ihre Ergebnisse für die internen Moden des UO_6 -Oktaeders zeigt Tab. 14.

Dabei stehen in der ersten Spalte die internen Oktaedermode bei O_h -Symmetrie, in der zweiten und dritten Spalte deren Aufspaltung bei D_{4h} - bzw. C_i -Symmetrie, in der vierten Spalte die

Tab. 14: Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse für die BaUO₄-Struktur (212)

Punktgruppe			Faktorgruppe	Art der Schwingung
O _h	D _{4h}	C _i	D _{2h}	
v ₁ A _{1g}	A _{1g}	A _g	A _g + B _{1g} + B _{2g} + B _{3g}	v _s (UO ₂ ²⁺)
v ₂ E _g	A _{1g}	A _g	B _{2g} + B _{3g}	v _s (O _{III} - U - O _{III})
	B _{1g}	A _g	B _{1g} + B _{2g}	v _s (O _{II} - U - O _{II})
v ₂ F _{2g}	B _{2g}	A _g	A _g + B _{1g} + B _{2g}	δ _s (O _{II} - U - O _{III})
	E _g	A _g	A _g + B _{1g} + B _{2g} + B _{3g}	r(UO ₂ ²⁺ /O _{III})
		A _g	A _g + B _{1g} + B _{2g} + B _{3g}	r(UO ₂ ²⁺ /O _{II})
v ₃ F _{1u}	A _{2u}	A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} + B _{3u}	v _a (UO ₂ ²⁺)
		A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} + B _{3u}	v _a (O _{III} - U - O _{III})
	E _u	A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} + B _{3u}	v _a (O _{II} - U - O _{II})
v ₄ F _{1u}	E _u	A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} + B _{3u}	δ(UO ₂ ²⁺ /O _{III})
		A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} + B _{3u}	δ(UO ₂ ²⁺ /O _{II})
v ₆ F _{2u}	A _{2u}	A _u	B _{2u} + B _{3u} + A _u + B _{1u}	γ(O _{III} - U - O _{III})
	B _{2u}	A _u	A _u (+ B _{1u} + T) + B _{2u} + B _{3u}	γ(O _{II} - U - O _{II})
		A _u	B _{1u} + B _{2u} + B _{3u} (+ B _{2u} + T)	δ(O _{III} - U - O _{III})
	E _u	A _u	A _u + B _{1u} + B _{2u} (+ B _{3u} + T)	δ(O _{II} - U - O _{II})

zu erwartenden Schwingungsrassen und in der fünften Spalte die entsprechenden Schwingungen. IR-aktiv sind bei der vorliegenden Symmetrie alle ungeraden Moden; weil ein Inversionszentrum vorliegt, gilt das Interkombinationsverbot, außerdem sind aufgrund der D_{2h}-Kristallsymmetrie alle Moden der Rasse A_u inaktiv.

Außer den Moden des UO₆-Oktaeders sind noch fünf Gittermoden (Ba-O) zu erwarten (212).

Die erhaltenen Spektren zwischen 4000 cm⁻¹ und 200 cm⁻¹ des BaUO₄ und BaNpO₄ sind in Abb. 62 gezeigt.

Auf den ersten Blick bestätigt sich die schon bei den strukturellen Untersuchungen gefundene Isotypie der beiden Verbindungen.

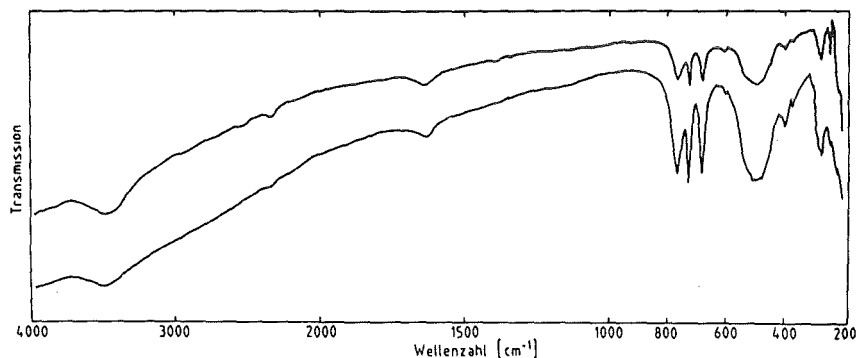


Abb. 62: Infrarotspektren des BaNpO_4 (oben) und BaUO_4 (unten)

Die Uranylvalenzschwingung ist gemäß Tab. 14 dreifach aufgespalten, bei den anderen Moden, die der ν_3 des idealen Oktaeders entstammen, ist die Aufspaltung nicht so deutlich.

Das FIR-Spektrum des BaUO_4 ist in Abb. 63 gezeigt, die genaue Zuordnung der beobachteten Banden des BaUO_4 , BaNpO_4 und SrUO_4 gibt Tab. 15 wieder.

Tab. 15: Schwingungszuordnung des BaUO_4 , BaNpO_4 und SrUO_4

Schwingung	Rasse	Energie (cm^{-1})		
		BaUO_4	BaNpO_4	SrUO_4
$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	770, 728, 682	765, 728, 680	790, 754, 698
$\nu_{\text{as}}(\text{O}_{\text{III}} - \text{U} - \text{O}_{\text{III}})$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	490	495	495
$\nu_{\text{as}}(\text{O}_{\text{II}} - \text{U} - \text{O}_{\text{II}})$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	415, 395, 370	417, 395, 368	434, 412, 370
$\delta(\text{UO}_2^{2+} - \text{O}_{\text{III}})$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	305, 295, 287	295, 285, 280	280, 270, 255
$\delta(\text{UO}_2^{2+} - \text{O}_{\text{II}})$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	280, 270, 262	272, 240	245, 240
$\gamma(\text{O}_{\text{III}} - \text{U} - \text{O}_{\text{III}})$	$B_{1u} + 2B_{2u}$	258, 240, 225	230, 215	
$\gamma(\text{O}_{\text{II}} - \text{U} - \text{O}_{\text{II}})$	$+ 2B_{3u}$	204, 156		
$\delta(\text{O}_{\text{III}} - \text{U} - \text{O}_{\text{III}})$	$2B_{1u} + 2B_{2u}$	136, 128		
$\delta(\text{O}_{\text{II}} - \text{U} - \text{O}_{\text{II}})$	$+ B_{3u}$	118, 105, 94		

Außer den in Tab. 15 aufgeführten Banden sollten noch fünf Gittermoden (Ba-O- bzw. Sr-O-Schwingungen) auftreten, denen im Fall des BaUO_4 die Peaks bei 180 cm^{-1} , 78 cm^{-1} und 68 cm^{-1} zugeordnet werden.

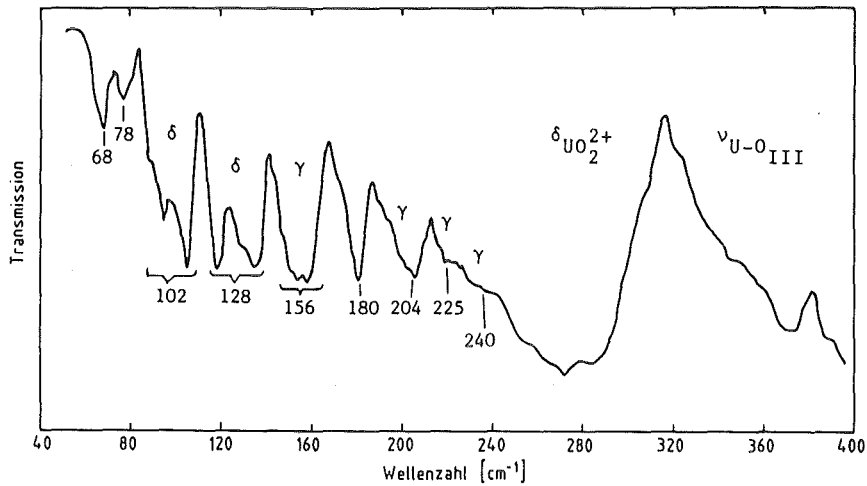


Abb. 63: FIR-Spektrum des BaUO_4

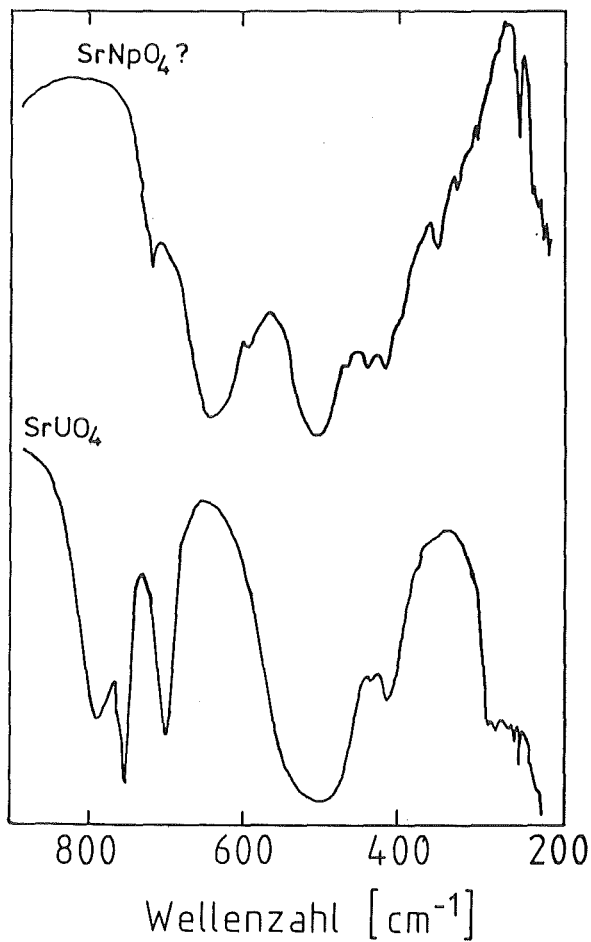


Abb. 64: Infrarotspektren des SrUO_4 und SrNpO_4

Während BaUO_4 und BaNpO_4 fast gleiche Spektren aufweisen, sind die entsprechenden Spektren von SrUO_4 und SrNpO_4 verschieden (Abb. 64). Offen-sichtlich liegen hier verschie-dene Kristallstrukturen vor. Bei den strukturellen Unter-suchungen konnte das SrNpO_4 durch die hexagonale CaUO_4 -Struktur indiziert werden (Kap. 4.3.1.).

Für die CaUO_4 -Struktur wurde von Caillet und Brochu (212) eine Faktorgruppenanalyse durchgeführt. Demnach sind für die internen Schwingungen der UO_8 -Einheit die in Tab. 16 aufgeführten Moden zu erwarten.

Tab. 16: Faktorgruppenanalyse für die CaUO_4 -Struktur (212)

Rasse	Schwingung
A_{2u}	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$
E_u	$\delta(\text{UO}_2^{2+})$
E_u	$\nu_{as}(\text{O}_{II} - \text{U} - \text{O}_{II})$
E_u	$\gamma(\text{O}_{II} - \text{U} - \text{O}_{II})$

Im Spektrum des SrNpO_4 treten im Bereich der internen Moden Banden bei 718, 635, 695, 500, 438, 415 und 345 cm^{-1} auf. Diese Bandenstruktur steht weder mit den Erwartungen aus der Theorie noch mit den in (212) gefundenen experimentellen Ergebnissen in Einklang.

Konsistent dagegen ist die Bandenstruktur des SrNpO_4 -Spektrums (bis auf Abweichungen von $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$) mit der Bandenstruktur eines von Carnall, Neufeldt und Walker aufgenommenem CaUO_4 -Infrarotspektrums (208).

Wegen der aufgetretenen Diskrepanzen im Infrarotspektrum und bei den magnetischen Messungen (Kap. 4.3.4.) erscheint es an dieser Stelle wenig sinnvoll, einen Versuch zur Interpretation des Spektrums des SrNpO_4 zu unternehmen. Jedoch sollte die strukturelle Untersuchung des CaUO_4 , $\alpha\text{-SrUO}_4$ und SrNpO_4 Gegenstand weiterer Forschungen sein.

4.3.3. Elektronenabsorptionsspektren

BaNpO_4 und SrNpO_4 sind beides vollkommen schwarze Substanzen und absorbieren im gesamten sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich extrem stark. Daher konnte das Spektrum des BaNpO_4 nur als schwache Bandenstruktur über starkem Untergrund zwischen 1300 nm und 350 nm aufgenommen werden. Die starke Absorption des SrNpO_4 machte seine spektroskopische Untersuchung im Bereich unterhalb von 900 nm unmöglich.

Die Elektronenabsorptionsspektren der beiden Verbindungen sind in Abb. 65 gezeigt.

Auch in diesem Fall bestehen außer in der Auflösung keine Unterschiede zwischen Raumtemperatur- und Tieftemperaturspektren, so daß nur die Tieftemperaturspektren dargestellt sind.

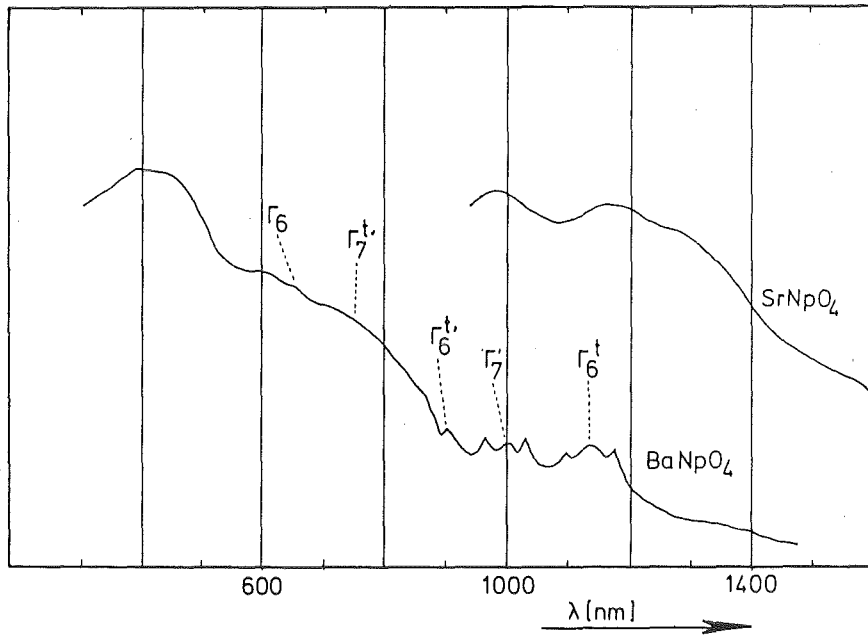


Abb. 65: Elektronenabsorptionsspektren des BaNpO_4 und SrNpO_4

Zur Interpretation der Spektren wurde wieder von der Aufspaltung im oktaedrischen Kristallfeld ausgegangen (Abb. 46). Im Fall des BaNpO_4 sind zwei Sauerstoffionen viel näher beim Np-Ion (Neptunylgruppe), d.h. die Koordination ist als pseudotetragonal anzusehen. Das führt zur weiteren Aufspaltung der Γ_8 -Kristallfeldzustände (Abb. 66).

Demnach sind für ein $5f^1$ -System im tetragonalen Kristallfeld sechs Übergänge zu erwarten. In Tab. 17 ist die Zuordnung die-

Tab. 17: Zuordnung der elektronischen Übergänge des BaNpO_4 im Vergleich mit Na_2NpO_4

Übergang	E n e r g i e (c m ⁻¹)		
	BaNpO_4	Na_2NpO_4 exp. (122)	Na_2NpO_4 ber. (122)
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^t$			4590
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^t$	8842	8130	8068
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^t$	10000	9615	9568
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^{t'}$	11211	10310	10343
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^{t'}$	13004	12500	13364
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$	14388	15150	14890

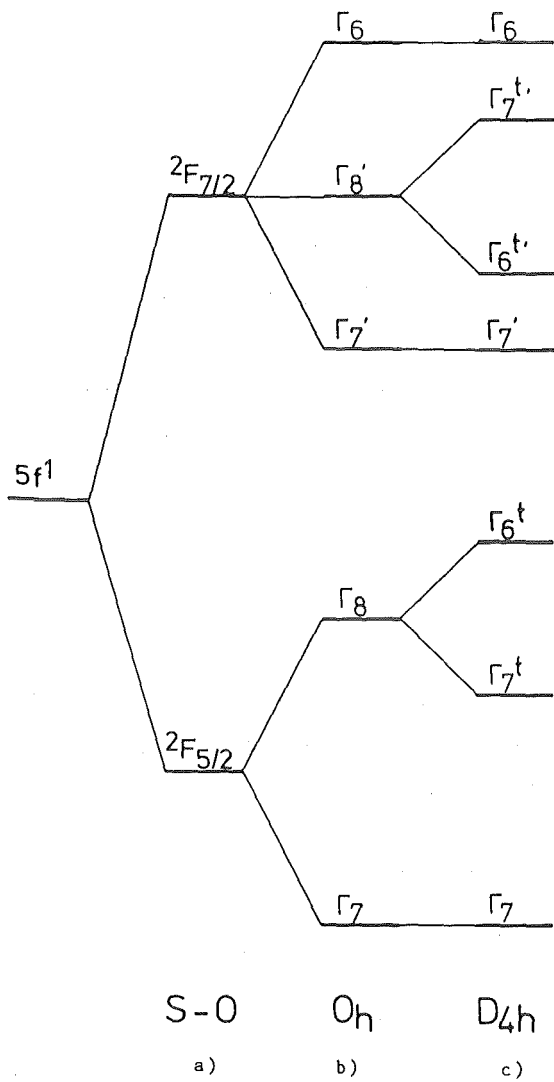


Abb. 66: Aufspaltung einer $5f^1$ -Elektronenkonfiguration durch a) Spin-Bahn-Kopplung, b) ein Kristallfeld mit O_h -Symmetrie und c) ein Kristallfeld mit D_{4h} -Symmetrie

ser Kristallfeld-Übergänge im Vergleich mit experimentellen und berechneten Werten des Na_2NpO_4 aufgeführt.

Diese Vergleichssubstanz wurde gewählt, weil die Np-Koordination in Na_2NpO_4 und $BaNpO_4$ fast gleich ist (Tab. 18).

Die höherenergetischen Banden bei 15384 cm^{-1} , 17094 cm^{-1} und 24390 cm^{-1} müssen f-d- oder charge-transfer-Übergängen zugeschrieben werden.

Die berechneten Werte für Na_2NpO_4 in Tab. 17 wurden mit den folgenden Parametern bestimmt (siehe Kap. 4.2.3.):

Kristallfeldparameter:

$$\begin{aligned} \Delta &= 8509\text{ cm}^{-1} \\ \theta &= 1246\text{ cm}^{-1} \\ \delta &= 750\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Tab. 18: Vergleich der Np-Koordination im Na_2NpO_4 und $BaNpO_4$

	Koord. Symmetrie	Np-O _I -Abst.	Np-O _{II} -Abst.	Np-O _{III} -Abst.
$BaNpO_4$	pseudotetragonal	189 pm	212 pm	221 pm
Na_2NpO_4	tetragonal	189 pm	222 pm	222 pm

Spin-Bahn-Kopplungskonstante: $\zeta = 1800 \text{ cm}^{-1}$

Bahnreduktionsfaktoren: $k = 0,8$

$k' = 1,0$

Das Absorptionsspektrum des SrNpO_4 ist bedeutend schlechter aufgelöst; es sind Banden bei ca. 8580 cm^{-1} und ca. 10250 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 65), die in Analogie zum BaNpO_4 den Übergängen $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^t$ bzw. $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^{t'}$ zugeordnet werden können. Aufgrund der noch nicht ganz geklärten strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen (Kap. 4.3.2.) kann diese Zuordnung jedoch nicht als gesichert angesehen werden.

4.3.4. Magnetische Untersuchungen

BaUO_4 zeigt wie erwartet im gesamten untersuchten Temperaturbereich (77,5 K - 300 K) eine schwach temperaturunabhängige, paramagnetische Suszeptibilität von $143 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Beim SrUO_4 tritt eine leichte Temperaturabhängigkeit auf ($\chi_m(27 \text{ K}) = 155 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\chi_m(293 \text{ K}) = 146 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), die auf eine paramagnetische Verunreinigung (Spuren von U(V)) zurückzuführen ist. Es ist bekannt, daß die Verbindung leicht unterstöchiometrisch als $\text{SrUO}_{3,991}$ vorliegt (213). Der gegen unendliche Temperatur extrapolierte Wert beträgt wie beim BaUO_4 $143 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

BaNpO_4 zeigt bei hohen Temperaturen das erwartete paramagnetische Verhalten eines f^1 -Systems im Kristallfeld (Abb. 67). Die entsprechenden Meßdaten sind im Anhang in Tab. A21 aufgelistet.

Der temperaturunabhängige Anteil der Suszeptibilität ergibt sich zu

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 335 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Nach Subtraktion dieses Wertes von den Meßwerten und Auftragen von $(\chi_m - \chi_m^{\text{TIP}})$ gegen T^{-1} ergibt sich ein Curie-Weiß-Gesetz mit

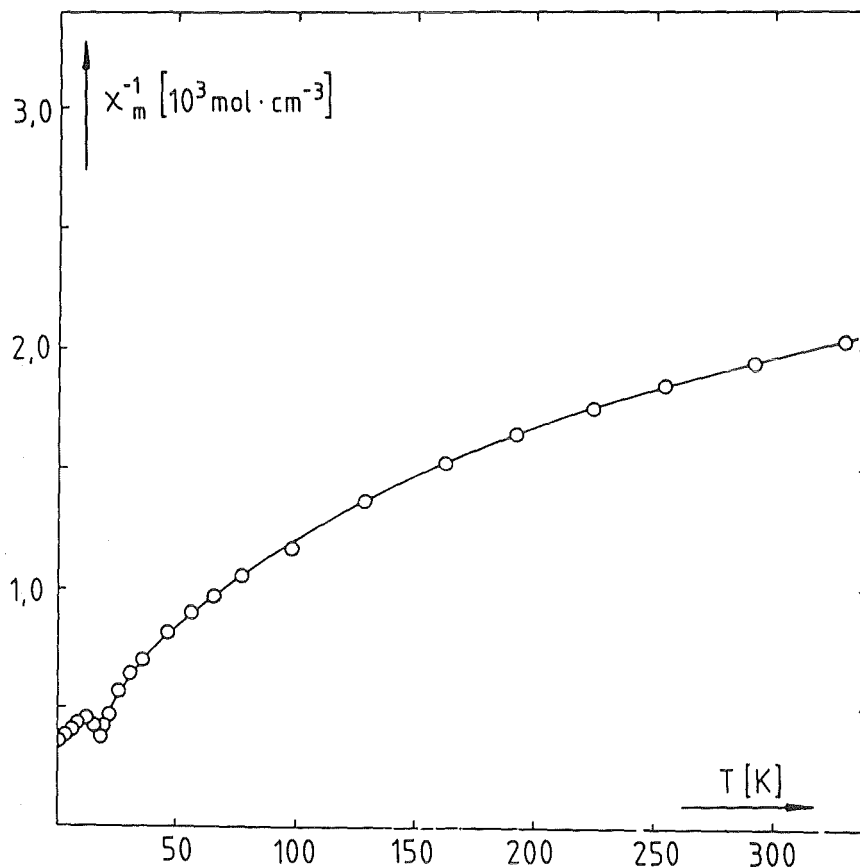


Abb. 67: Reziproke Suszeptibilität des BaNpO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur

den Konstanten

$$C = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\theta = -13,5 \text{ K.}$$

Die Verbindung ordnet bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch (Abb. 67). Die Ordnungstemperatur wurde zu

$$T_N = 18,3 \pm 0,4 \text{ K}$$

bestimmt.

Der kürzeste Np-Np-Abstand im Gitter des BaNpO_4 von 403,6 pm (Kap. 4.3.1.) macht einen Mechanismus über Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr unwahrscheinlich (Kap. 1.2.1.1.); als wesentlicher Kopplungsmechanismus muß hier Superaustausch über Sauerstoff-

ionen angenommen werden. Weiterhin, aufgrund der Schichtenstruktur des BaNdPO_4 , ist zu erwarten, daß die magnetische Kopplung hauptsächlich zweidimensional stattfindet.

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft im Temperaturbereich zwischen 330 und ca. 120 K linear (Abb. 68).

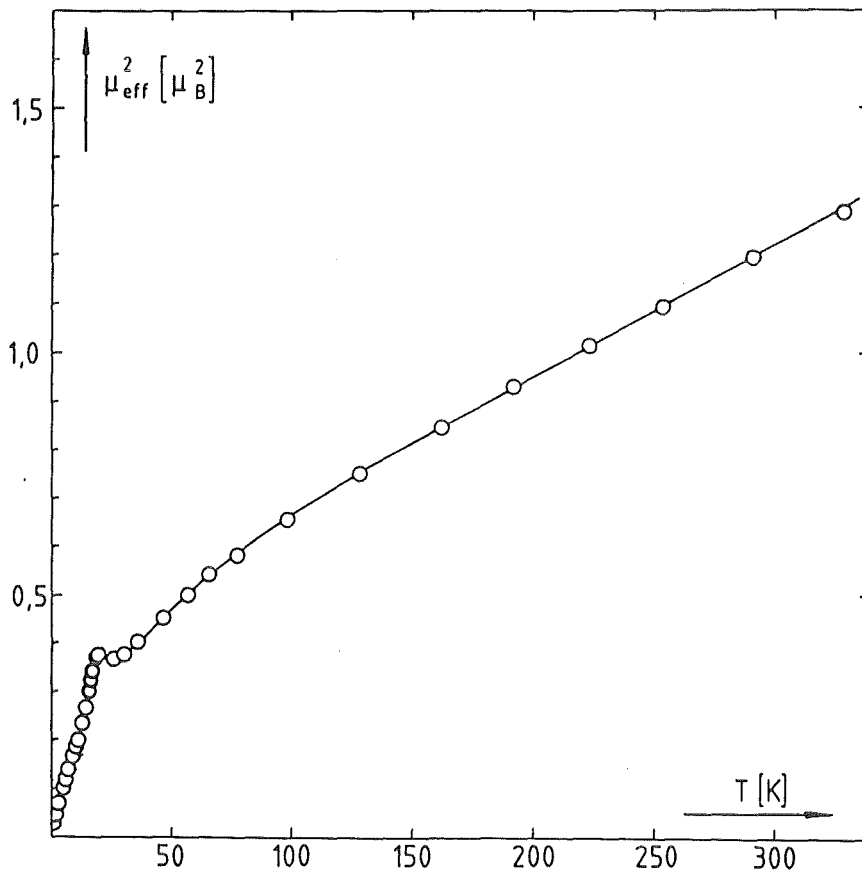


Abb. 68: Quadratisches magnetisches Moment des BaNdPO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Durch Extrapolation der Hochtemperaturgeraden gegen $T = 0$ ergibt sich für den Grundzustand ein quadratisches magnetisches Moment von

$$\mu^2(T \rightarrow 0) = 0,42 \mu_B^2.$$

Auch in diesem Fall weicht $\mu_{\text{eff}}^2(T=0)$ von dem erwarteten Wert eines Γ_7 -Zustands stark ab. Die Ursache dafür dürfte zum großen Teil bei Kovalenzeffekten zu suchen sein.

Das SrNpO_4 zeigt ein gänzlich unerwartetes magnetisches Verhalten.

Die Suszeptibilität ist, verglichen mit den bisher bekannten $5f^1$ -Systemen, extrem hoch (Abb. 69).

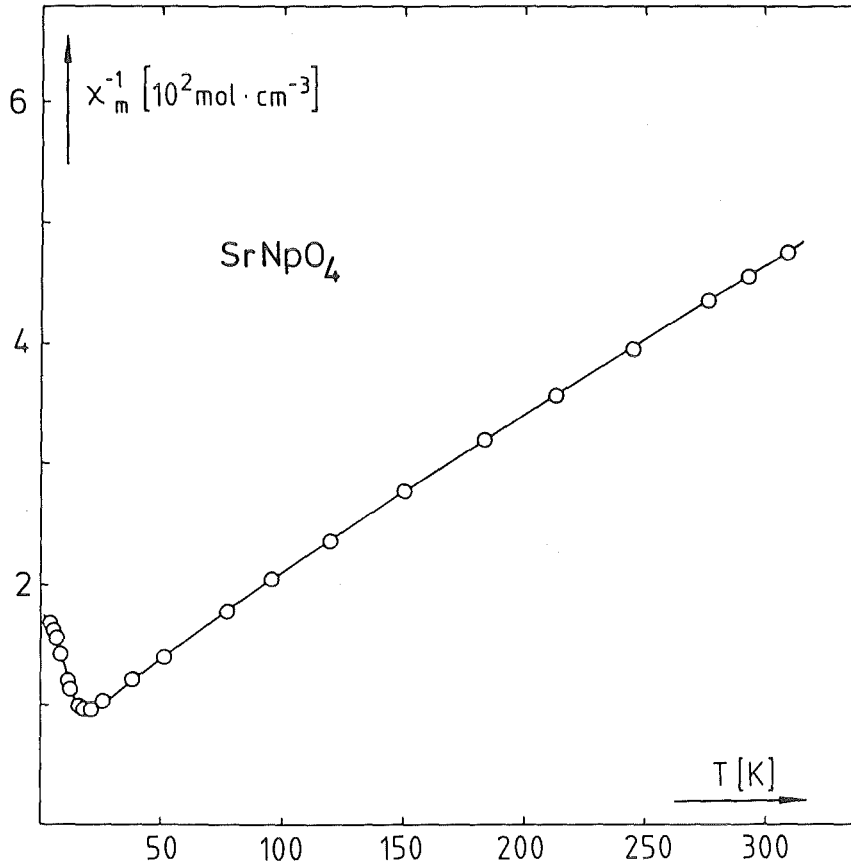


Abb. 69: Reziproke Molsuszeptibilität des SrNpO_4 -Präparats in Abhängigkeit von der Temperatur

Die entsprechenden Meßdaten finden sich im Anhang Tab. A22.

Der temperaturunabhängige Anteil der Suszeptibilität ergibt sich zu

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 430 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt zwar relativ hoch, ist jedoch mit den bisher bekannten χ_m^{TIP} -Werten von $5f^1$ -Systemen ($(270-440) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) noch vergleichbar.

Bei tiefen Temperaturen tritt ein antiferromagnetischer Übergang auf, mit einer Neel-Temperatur:

$$T_N = 19 \pm 1 \text{ K.}$$

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft im gesamten Temperaturbereich nicht linear; das quadratische magnetische Moment liegt im Vergleich mit anderen $5f^1$ -Systemen sehr hoch (Abb. 70).

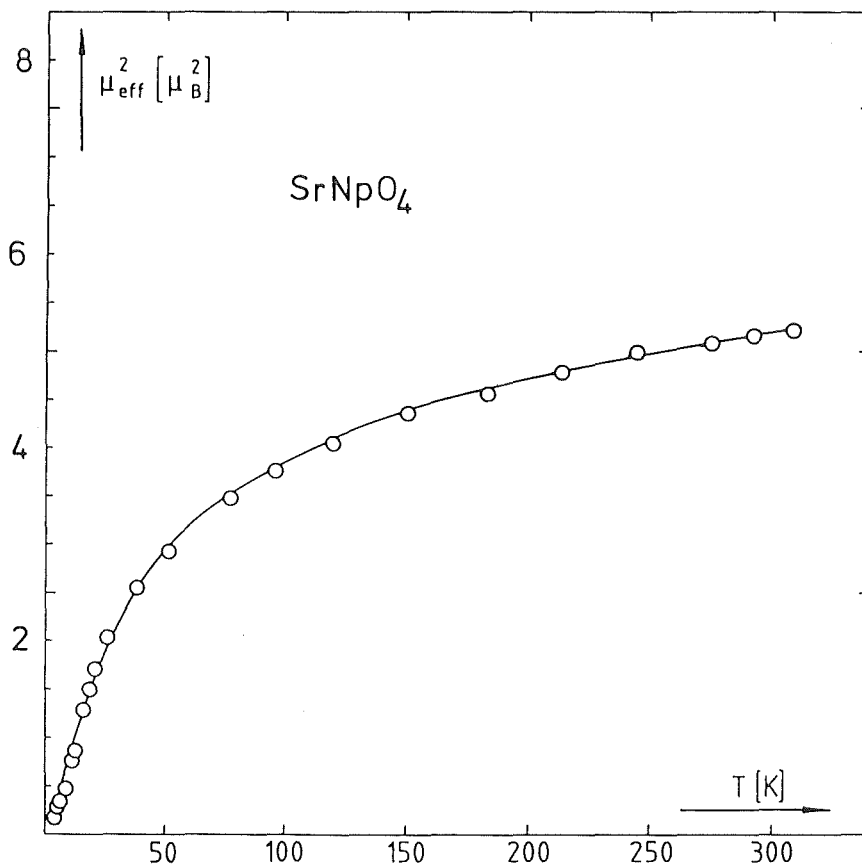


Abb. 70: Quadratisches magnetisches Moment des SrNpO_4 -Präparats in Abhängigkeit von der Temperatur

Für ein freies $5f^1$ -Ion berechnet sich das magnetische Moment bei Raumtemperatur zu

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)},$$

damit wird das quadratische Moment zu

$$\mu^2 = g^2 \mu_B^2 J(J+1).$$

Für ein $5f^1$ -System mit $g = 0,875$ ist für das quadratische magnetische Moment ein Wert von

$$\mu^2 = 6,54 \mu_B^2$$

zu erwarten.

Bei oxidischen Verbindungen liegen die quadratischen Momente üblicherweise zwischen $0,8 \mu_B^2$ und $1,3 \mu_B^2$. Der beobachtete Wert von $\mu^2(300 \text{ K}) = 5,2 \mu_B^2$ des SrNpO_4 liegt eher in der Größenordnung von $5f^3$ -Systemen, zum Beispiel findet sich im SrNpO_3 ein quadratisches Moment von ca. $5,9 \mu_B^2$ bei Raumtemperatur (128, 129).

Daß bei der Darstellung des SrNpO_4 die Verbindung SrNpO_3 entstand, ist allerdings wenig wahrscheinlich, da dieses sich bei den strukturellen Untersuchungen aufgrund seiner Perowskit-ähnlichen Struktur zu erkennen gegeben hätte. Aus entsprechenden Gründen kann das hohe magnetische Moment nicht auf unreaktiertes NpO_2 zurückgeführt werden.

Die analoge Verbindung SrUO_4 läßt sich bis zu einer Zusammensetzung $\text{SrUO}_{3,867}$ ohne Strukturänderung reduzieren (213). Das Np-Homologe hätte einen Gehalt von 13,3 % an Np(IV) oder von 26,6 % an Np(V); doch auch dafür scheint das beobachtete magnetische Moment noch zu hoch.

Die gefundene Übergangstemperatur von 19 K läßt sich weder mit der des SrNpO_3 (30,6 K) noch mit der des NpO_2 (25,4 K) korrelieren.

Für das magnetische Verhalten des SrNpO_4 gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. SrNpO_4 hat aufgrund seiner Koordination (gewellte hexagonale Bipyramide) wirklich ein sehr hohes magnetisches Moment, oder

2. Das untersuchte Präparat ist eine Mischphase, die einen großen Anteil an niederwertigem Neptunium, jedoch nicht in Form von SrNpO_3 oder NpO_2 , enthält.

Aufgrund der schon erwähnten Diskrepanzen bei der Analyse der Infrarotspektren ist jedoch die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher.

Daher sollten am SrNpO_4 Messungen unternommen werden, die direkt auf den Oxidationszustand des Neptuniums zielen, wie z.B. Thermogravimetrie oder Elektronenabsorptions- und Elektronenspinresonanzspektroskopie an diamagnetisch verdünnten Proben.

4.3.5. Mößbaueruntersuchungen am BaNpO_4

Schon früher war BaNpO_4 mößbauerspektroskopisch untersucht worden (126). Dort war lediglich ein magnetischer Übergang bei ca. 15 K und ein kompliziertes Verhalten bei tiefen Temperaturen festgestellt worden.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit präparierten BaNpO_4 wurden im Institut für Experimentelle Kernphysik der Universität Karlsruhe Mößbaueruntersuchungen angestellt (214, 215, 216), Die dabei erzielten Ergebnisse seien im folgenden kurz dargestellt.

Die Substanz zeigt eine Isomerieverschiebung von -54 mms^{-1} relativ zu NpAl_2 , was eindeutig den Oxidationszustand +6 des Neptuniums bestätigt.

Im bei 19 K aufgenommenen Spektrum liegt eine große Quadrupol-aufspaltung von $105,3 \text{ mms}^{-1}$ vor (Abb. 71). Sie ist im wesentlichen auf den in Richtung der Neptunylgruppe ungleich großen elektrischen Feldgradienten zurückzuführen.

Weiterhin ist zur Parametrisierung des Spektrums ein Asymmetriekoeffizient $\eta = 0,37$ erforderlich, der die insgesamt orthorhombische Kristallstruktur bestätigt.

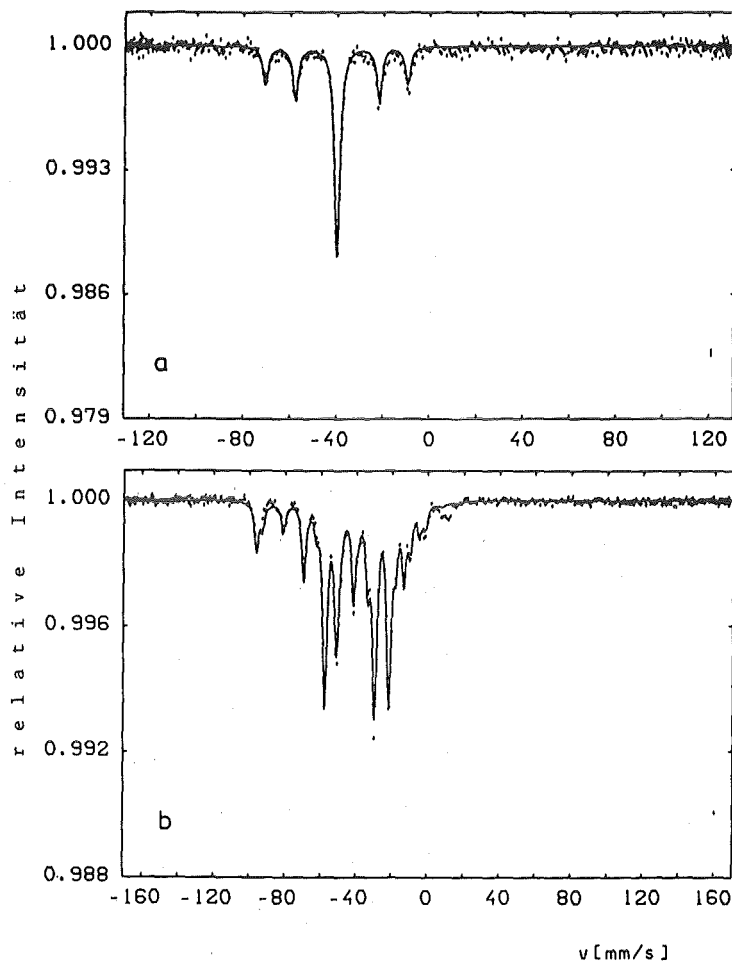


Abb. 71: Mößbauer-Spektrum des BaNbO_4 bei a) 19 K und b) 4,2 K

Bei tiefen Temperaturen tritt magnetische Ordnung auf. Die Übergangstemperatur von $18,2 \pm 0,3$ K steht in exzellenter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen (Kap. 4.3.4.).

Die magnetische Aufspaltung unterhalb von T_N ist in der Größe vergleichbar mit der Quadrupolaufspaltung, das Spektrum wird daher recht unübersichtlich.

Zur Beschreibung dieses Verhaltens waren besondere Modellrechnungen notwendig, die folgende Größen als Parameter enthalten (216):

- Die Stärke des internen magnetischen Feldes H
- Die Größe des elektrischen Feldgradienten
- Den Asymmetriekoeffizienten η
- Einen Winkel θ zwischen der Richtung von H und der des Feldgradienten.

Unter der Voraussetzung, daß keine Strukturänderung am Übergangspunkt auftritt ($V_{zz} = \text{konst.}$, $\eta = \text{konst.}$) wurde ein Winkel von 32° für θ bestimmt.

Dieser Winkel liegt in der Größenordnung des aus kristallographischen Daten bestimmten Winkels zwischen der Neptunylgruppierung und der kristallographischen a -Achse.

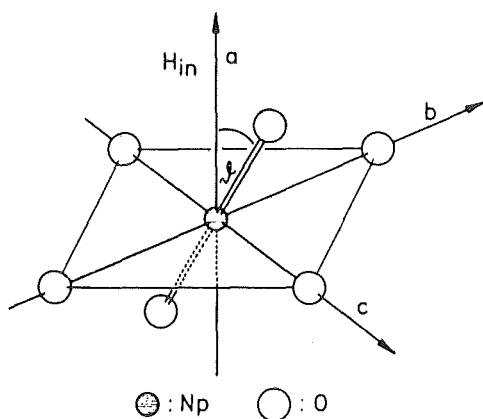


Abb. 72: Winkel zwischen Neptunylgruppe und internem Feld im BaNPo_4

Es wird daher angenommen, daß die magnetischen Momente der Np-Ionen im geordneten Zustand entlang der a -Achse ausgerichtet sind. Die Temperaturabhängigkeit des internen magnetischen Feldes deutet auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin.

Die an die experimentellen Befunde angepaßte Brillouin-Funktion des Systems scheint für eine nur zweidimensionale magnetische Ordnung zu sprechen (216), was die aus den magnetischen Messungen gezogenen Schlüsse (Kap. 4.3.4.) bestätigt.

Wie die Mößbauer-Untersuchungen und die vorangegangenen Kapitel zeigen, ist auch im Fall des BaNPo_4 eine enge Beziehung zwischen den magnetischen Eigenschaften eines Systems und seiner Kristallstruktur eindeutig. Die Möglichkeit zur magnetischen An-An-Kopplung ist gegeben (relativ kurzer Np-Np-Abstand, Np-O-Np-Ketten)

- das System ordnet. Die Koordinationssymmetrie des Zentralions bestimmt die Richtung der Momente, die Gitterstruktur läßt hier Kopplung nur in zwei Dimensionen (in einer Ebene) und nicht dreidimensional zu.

4.4. Die "Mesoactinidate" $\text{Na}_4\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_5$

Verbindungen mit der Formel $\text{M}^{\text{I}}_4\text{An}^{\text{VI}}\text{O}_5$ liegen mit ihrem Basengehalt zwischen den "Metaactinidaten" (z.B. Na_2UO_4) und den "Orthoactinidaten" (z.B. Na_6UO_6) nach der Scholder'schen Nomenklatur (Kap. 4.2. (178)). Man kann sie daher als "Mesoactinidate" bezeichnen, obwohl auch hier Koordinationszahl und Wertigkeit des Zentralions übereinstimmen.

Das Na_4UO_5 wurde erstmals von Findley et al. durch Reaktion von UO_3 mit Na^+ in einer NaOH -Schmelze (217), später von Ippolitova et al. durch direkte Reaktion der Oxide erhalten (218). Eine Strukturbestimmung wurde damals allerdings nicht durchgeführt.

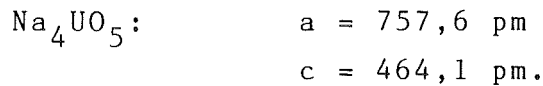
4.4.1. Strukturelle Untersuchungen

Über die ersten Strukturuntersuchungen an Na_4UO_5 und der isotypen Verbindung Li_4UO_5 wurde 1961 von Kovba berichtet (219).

Demnach kristallisieren beide Verbindungen tetragonal mit $a = 672,0$ pm, $c = 445,1$ pm für Li_4UO_5 und $a = 753,6$ pm und $c = 463,0$ pm für Na_4UO_5 . Als Raumgruppe wurde $C_{4h} - I4/m$ gefunden. Wesentliches Element des Gitters sind unendliche Ketten der Zusammensetzung $(\text{UO}_5)_\infty$ in Richtung der c-Achse.

1963 bestätigten Hoekstra und Siegel diese Struktur anhand von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten (220). Die Gitterkonstanten sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Li}_4\text{UO}_5: & a = 673,6 \text{ pm} \\ & c = 445,7 \text{ pm} \end{array}$$



Die Raumgruppe ist C_{4h}^5 - I4/m mit den Atomlagen:

Li_4UO_5	Na_4UO_5
2 U in (a)	2 U in (a)
2 O_{II} in (b)	2 O_{II} in (b)
8 O_{I} in (h), $x = 0,280$; $y = 0,097$	8 O_{I} in (h), $x = 0,244$; $y = 0,097$
8 Li in (h), $x = 0,197$; $y = 0,383$	8 Na in (h), $x = 0,180$; $y = 0,419$

Die entsprechenden Verbindungen des Neptuniums, Plutoniums und Americiums wurden von Keller, Koch und Walter dargestellt und untersucht (142, 143).

Dabei trat bei den Na-Verbindungen bei niedrigen Temperaturen eine instabile α -Phase auf, die sich oberhalb 400°C (Uran) bzw. 500°C (Neptunium) zur stabileren β -Phase umwandelte. Als Kristallstruktur dieser α -Phase wurde ein Kochsalzgitter mit statistischer Verteilung der Kationen bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde jeweils nur die β -Phase der Präparate synthetisiert, weil sie aufgrund der festgelegten Kristallgitterplätze für magnetische Untersuchungen geeigneter ist.

Die ermittelten Gitterkonstanten des $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ und $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ sind in Tab. 19 im Vergleich mit Literaturwerten aufgelistet.

Tab. 19: Gitterkonstanten von Na_4UO_5 , Na_4NpO_5 und Li_4NpO_5

Verbindung	Gitterkonstanten	
	Literaturwerte	Diese Arbeit
Na_4UO_5	$a = 757,6 \text{ pm}$ $c = 464,1 \text{ pm}$ (220)	$a = 749,3 \text{ pm}$ $c = 461,9 \text{ pm}$
Na_4NpO_5	$a = 751,5 \text{ pm}$ $c = 459,7 \text{ pm}$ (142, 143)	$a = 750,7 \text{ pm}$ $c = 461,1 \text{ pm}$
Li_4NpO_5	$a = 689,9 \text{ pm}$ $c = 443,2 \text{ pm}$ (142, 143)	

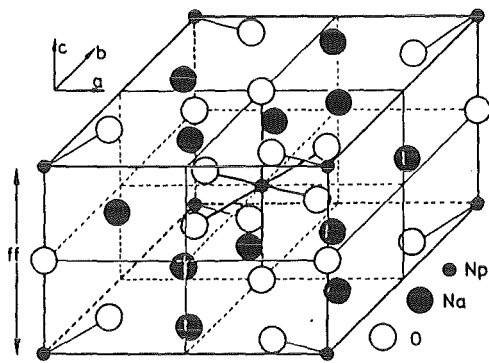


Abb. 73: Elementarzelle des Na_4NpO_5 ; das NpO_6 -Oktaeder ist hervorgehoben, der kürzeste Np-Np-Abstand (ff) ist eingetragen

Die Struktur ist mit der des $\alpha\text{-UF}_5$ eng verwandt (221). Sie läßt sich beschreiben als dichteste Packung von AnO_6 -Oktaedern, die in Richtung der Kristall-c-Achse über gemeinsame Ecken verknüpft sind (Abb. 73).

Die Koordinationszahl des Neptuniums ist 6; das Koordinationspolyeder ist ein tetragonal verzerntes Oktaeder mit den Abständen:

$$\begin{aligned} \text{Np} - 2 \text{O}_I &= c/2 = 230,5 \text{ pm} \\ \text{Np} - 4 \text{O}_{II} &= 197,2 \text{ pm}. \end{aligned}$$

Die kürzesten Np-Np-Abstände liegen in Richtung der c-Achse und betragen jeweils

$$\begin{aligned} ff = c &= 443,2 \text{ pm für } \text{Li}_4\text{NpO}_5 \text{ und} \\ ff = c &= 461,1 \text{ pm für } \text{Na}_4\text{NpO}_5. \end{aligned}$$

4.4.2. Infrarotspektren

Im Jahr 1963 wurden von Hoekstra und Siegel Li_4UO_5 und Na_4UO_5 dargestellt und im Bereich zwischen 4000 und 250 cm^{-1} schwingungsspektroskopisch untersucht.

Die Autoren stellten jeweils vier Absorptionsmaxima fest, die den in Tab. 20 aufgeführten Schwingungen zugeordnet wurden.

1970 führte Ohwada für diese Substanzen eine Normalkoordinatenanalyse durch (222). Er ging dabei zunächst nur von der $(\text{UO}_5)_\infty$ -Kette aus, für deren Normalschwingungen sich folgende Darstellung ergab:

$$A_{1g}(\nu_1) + 2A_{2u}(\nu_2, \nu_3) + B_{1g}(\nu_4) + B_{2g}(\nu_5) + B_{2u}(\nu_6) + E_g(\nu_7) + 3E_u(\nu_8, \nu_9, \nu_{10})$$

Tab. 20: Schwingungszuordnung des Li_4UO_5 und Na_4UO_5 (220)

Energie (cm^{-1})		Zuordnung
Li_4UO_5	Na_4UO_5	
590	590	E_u : asymmetrische Streckschwingung (UO_4)-Ebene
430	410	A_u : asymmetrische Streckschwingung U-O-U-O-Kette
333	350	A_u : Biegeschwingung aus der Ebene U-O _I -Bindung
292	260	E_u : Biegeschwingung der U-O-U-Kette

Von diesen Schwingungen sind die Moden A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und E_g Raman-aktiv, die Moden A_{2u} und E_u IR-aktiv und B_{2u} inaktiv. Demnach werden für die $(\text{UO}_5)_\infty$ -Kette fünf Banden im Infrarotspektrum erwartet; die zugehörigen Fundamentalschwingungen sind in Abb. 74 gezeigt.

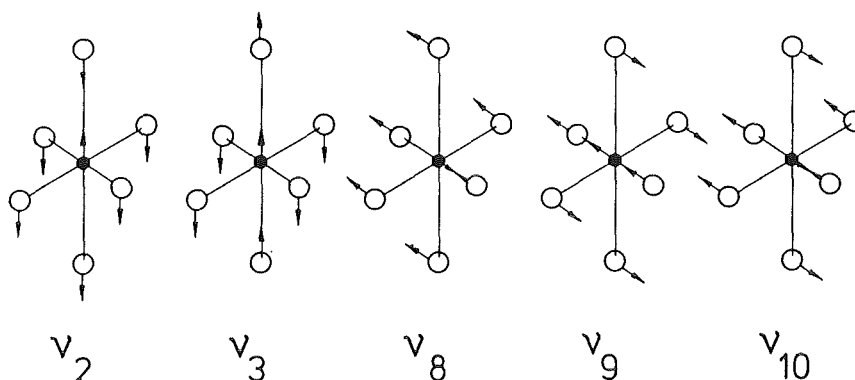


Abb. 74: IR-aktive Fundamentalschwingungen der $(\text{UO}_5)_\infty$ -Kette

Mit Hilfe eines Potentialmodells wurden die Banden aus Ref. 220 zugeordnet und Kraftkonstanten angepaßt. Eine verfeinerte Rechnung schloß den Einfluß der Alkaliionen mit ein; dabei erscheinen noch zwei zusätzliche IR-aktive Schwingungen für E_u - und eine IR-aktive Schwingung für die A_{2u} -Rasse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das IR-Spektrum des Na_4NpO_5 untersucht (Abb. 75). Die Absorptionsbanden sind in Tab. 21 im Vergleich mit den beobachteten Werten von Ohwada aufgelistet.

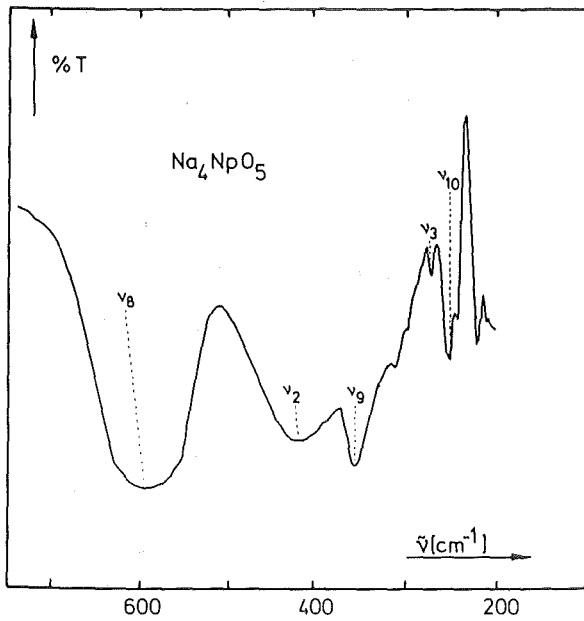


Abb. 75: Infrarotspektrum des Na_4NpO_5

In dem von uns untersuchten Spektrum finden sich außer den dort genannten Absorptionen noch Banden bei 1450 cm^{-1} und 864 cm^{-1} (Na_2CO_3) sowie bei 881 cm^{-1} (UO_2^{2+}), deren Intensität von Dauer und Bedingungen der Preßlingspräparation und IR-Messung abhängig sind. Sie können den Substanzen zugeordnet werden, die bei Zersetzung des Na_4NpO_5 durch CO_2 und H_2O entstehen.

Beim Vergleich der von Ohwada auf verschiedene Arten berechneten mit den beobachteten Werten ist ersichtlich, daß

Tab. 21: Schwingungsübergänge des Na_4NpO_5 im Vergleich mit am Na_4UO_5 beobachteten (220) und berechneten (222) Werten

Schwingung	Na_4UO_5 -Banden (cm^{-1})			Na_4NpO_5 -Banden (cm^{-1}) Diese Arbeit	
	beob. (220)	ber. (120)			
		mit Na	ohne Na		
Kette	$\nu_2 A_{2u}$	410	410	410	420
	$\nu_3 A_{3u}$	260	200	260	272
	$\nu_8 E_u$	590	590	590	594
	$\nu_9 E_u$	350	350	350	357
	$\nu_{10} E_u$	-	317	246	250
Gitter	A_{2u}		465		
	E_u		455		312
	E_u		455		220

die Rechnung ohne Einfluß der Na-Ionen die Realität besser wiedergibt, d.h., daß der Potentialansatz für den Einfluß der Kationen offensichtlich Mängel aufweist.

Man kann die Schwingungen ν_2 und ν_8 bzw. ν_3 und ν_9 als Aufspaltungsprodukte der inneren Oktaedermode $2 T_{1u}$ in tetragonaler Symmetrie betrachten (Kap. 4.1.2.), was die dort angestellten Überlegungen zur Symmetrie des $BaPrO_3$ bestätigt.

Bei der geringen Massendifferenz zwischen Uran und Neptunium ($\Delta A \approx 1$) sind kleine Verschiebungen der Na_4NpO_5 -Schwingungen gegenüber denen des Na_4UO_5 zu größeren Energien zu erwarten, was auch beobachtet wird.

Anhand der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wird die Isotypie zwischen Na_4UO_5 und Na_4NpO_5 bestätigt. Dieses Ergebnis deckt sich vollständig mit den Folgerungen aus Kap. 4.4.1.. Dort wurde die Kristallstruktur anhand röntgenographischer Daten bewiesen.

4.4.3. Elektronenabsorptionsspektren

Wie in Kap. 4.4.1. und 4.4.2. beschrieben, ist das Koordinationspolyeder des Np(VI) im Na_4NpO_5 ein stark tetragonal verzerntes Oktaeder mit den Np-O-Abständen:

$$Np - 2 O_I : 230,5 \text{ pm}$$

$$Np - 4 O_{II} : 197,2 \text{ pm.}$$

Wegen des großen Unterschieds zwischen den beiden Np-O-Abständen ist das Kristallfeld stark tetragonal verzernt; als Aufspaltungsmuster ergibt sich daher hier wieder das in Abb. 66 gezeigte und diskutierte Schema (Kap. 4.3.3.). Es sind folglich im Elektrenspektrum sechs Übergänge zu erwarten.

Das Absorptionsspektrum des Na_4NpO_5 ist in Abb. 76 dargestellt.

Deutlich sind vier Banden zu erkennen, die in Reihenfolge steigender Energie den Übergängen $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^t$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^t$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^{t'}$ zugeordnet werden.

Bei der elektronenspektroskopischen Untersuchung des Li_4NpO_5 , das die gleiche Kristallstruktur wie Na_4NpO_5 aufweist

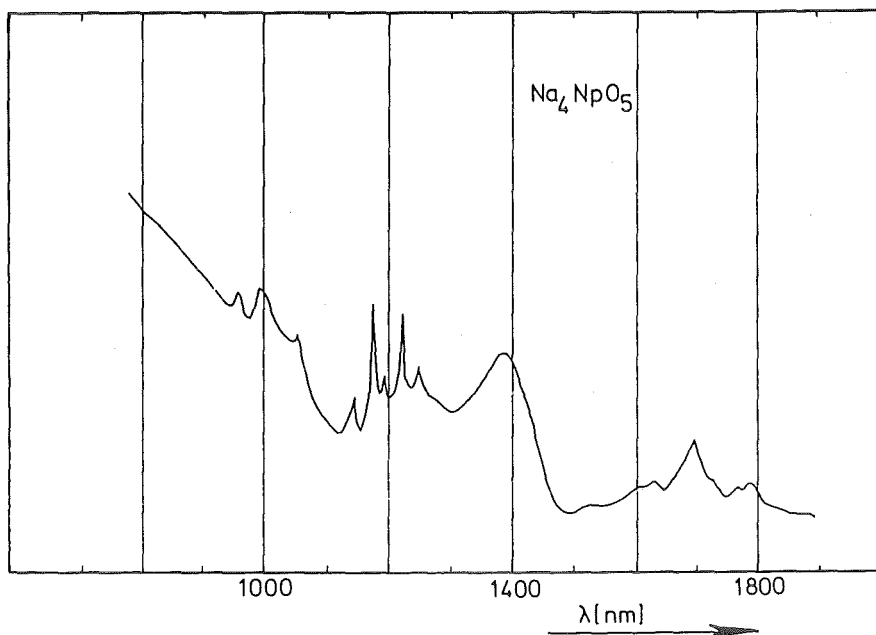


Abb. 76: Elektronenabsorptionsspektrum des Na_4NpO_5

(Kap. 4.4.1.), war der Übergang bei ca. 1400 nm nur als extrem schwache Absorption zu beobachten und wurde nicht berücksichtigt (122).

Aufgrund des starken Auftretens dieser Bande im Fall des Na_4NpO_5 wurde in der vorliegenden Arbeit eine andere Zuordnung gewählt (Tab. 22).

Tab. 22: Elektronische Übergänge des Na_4NpO_5

Übergang	Energie (cm^{-1})	
	Li_4NpO_5 (122)	Na_4NpO_5 Diese Arbeit
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^t$	6116	5910
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^t$	8547	7225
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$	10363	8375
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	12210	10124
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6^{t_1}$	15152	-
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$	>18700	-

Diese Bandenzuordnung führt zwangsweise zu einem Parametersatz (Δ , θ , ζ , k , k' ; Kap. 4.2.3.), der von dem für Li_4NpO_5 ermittelten abweicht. Da im Li_4NpO_5 und Na_4NpO_5 die Koordinationssphäre des Np(VI)-Ions fast gleich ist, ist jedoch nur ein sehr geringer Unterschied der entsprechenden Parametersätze zu erwarten.

Diese Systeme sollten daher zur Klärung dieser Diskrepanz weiter untersucht werden, insbesondere durch Spektroskopie an diamagnetisch verdünnten Proben (in einer $\text{M}^{\text{I}}_4\text{UO}_5$ -Matrix), weil dadurch Wechselwirkungseffekte in der Probe ausgeschaltet werden.

4.4.4. Magnetische Untersuchungen

Na_4UO_5 weist zwischen 77 und 300 K eine schwach paramagnetische, temperaturunabhängige Suszeptibilität auf. Der Wert von

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 162 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

steht im Einklang mit den Suszeptibilitäten anderer Uranate(VI) (Kap. 4.2.4., Kap. 4.3.4.).

Aus der Gitterstruktur des Na_4NpO_5 (Kap. 4.4.1.) läßt sich aufgrund der hier ebenfalls oktaedrischen Koordination des Np(VI) ein ähnliches magnetisches Verhalten wie bei den bisher untersuchten Np(VI)-Verbindungen vermuten. Tatsächlich zeigt die Suszeptibilität den für ein $5f^1$ -System im oktaedrischen Kristallfeld erwarteten Verlauf (Abb. 77).

Die entsprechenden Meßdaten sind in Tab. A23, A24 im Anhang aufgelistet.

Auch in diesem Fall bewirkt ein temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität, daß kein Curie-Weiß-Gesetz befolgt wird.

Durch die in Kap. 3.4.4. beschriebene Extrapolation wurde dieser Anteil ermittelt zu:

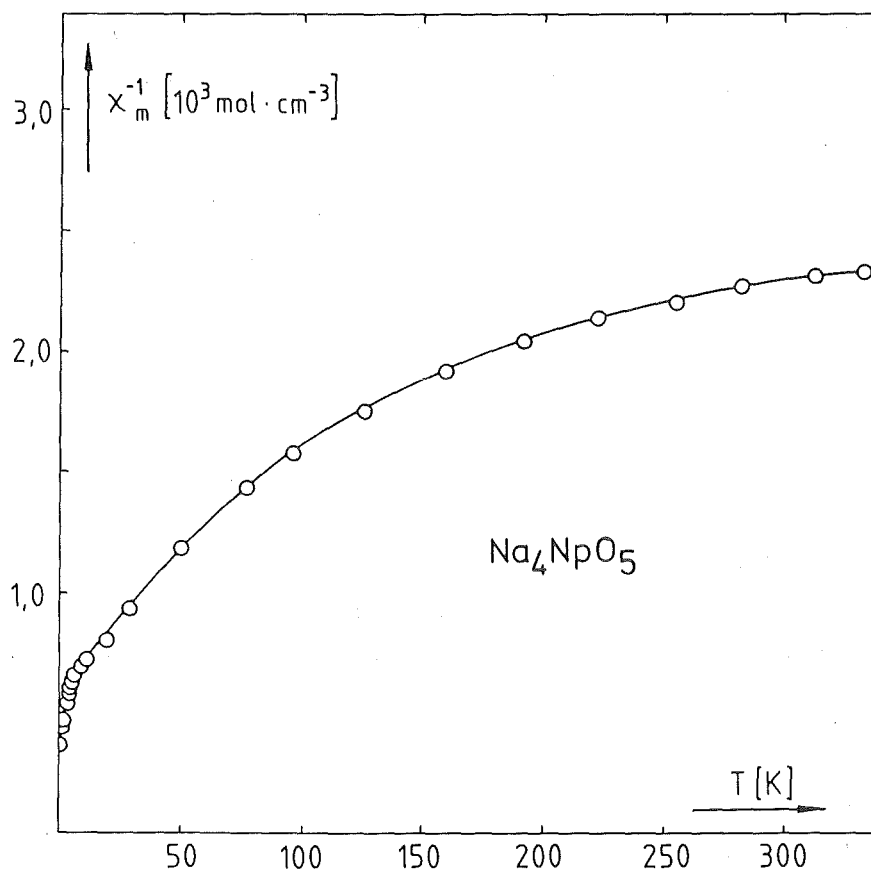


Abb. 77: Reziproke Molsuszeptibilität des Na_4NpO_5 in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 342 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Nach Korrektur der gemessenen Suszeptibilitätswerte bezüglich χ_m^{TIP} ergibt sich durch Auftrag von $(\chi_m - \chi_m^{\text{TIP}})$ gegen T ein Curie-Weiß-Gesetz, das bis zu ca. 30 K exakt befolgt wird. Die entsprechenden Konstanten lauten:

$$C = (2,9 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$$

$$\theta = (-2,9 \pm 3) \text{ K}.$$

Bei tiefen Temperaturen weichen die Meßwerte zwar leicht vom Curie-Weiß-Gesetz ab, ein deutlicher magnetischer Übergang wird jedoch nicht beobachtet. Dieser Befund ist auf den ersten Blick unerwartet, denn die isostrukturelle Verbindung Li_4NpO_5 ordnet bei ca. 20 K magnetisch (121, 122). In beiden Verbindungen ist

die Möglichkeit zum Superaustausch über Sauerstoffionen eindimensional gegeben, weil nur in Richtung der Kristall-c-Achse Np-O-Np-Ketten vorliegen.

Der Grund für das Fehlen eines magnetischen Übergangs beim Na_4NpO_5 kann nur der größere Np-Np-Abstand im Gitter sein. Aus Kap. 4.4.1. geht hervor, daß die kürzesten Np-Np-Abstände im Na_4NpO_5

$$ff = 461,1 \text{ pm} \quad \text{betragen,}$$

während im Li_4NpO_5 diese Abstände kleiner (443,2 pm) sind.

Daher sollte zwischen diesen Werten ein gewisser "kritischer Abstand" für die Möglichkeit einer magnetischen Ordnung (oberhalb von 2 K) über einen Superaustauschmechanismus liegen.

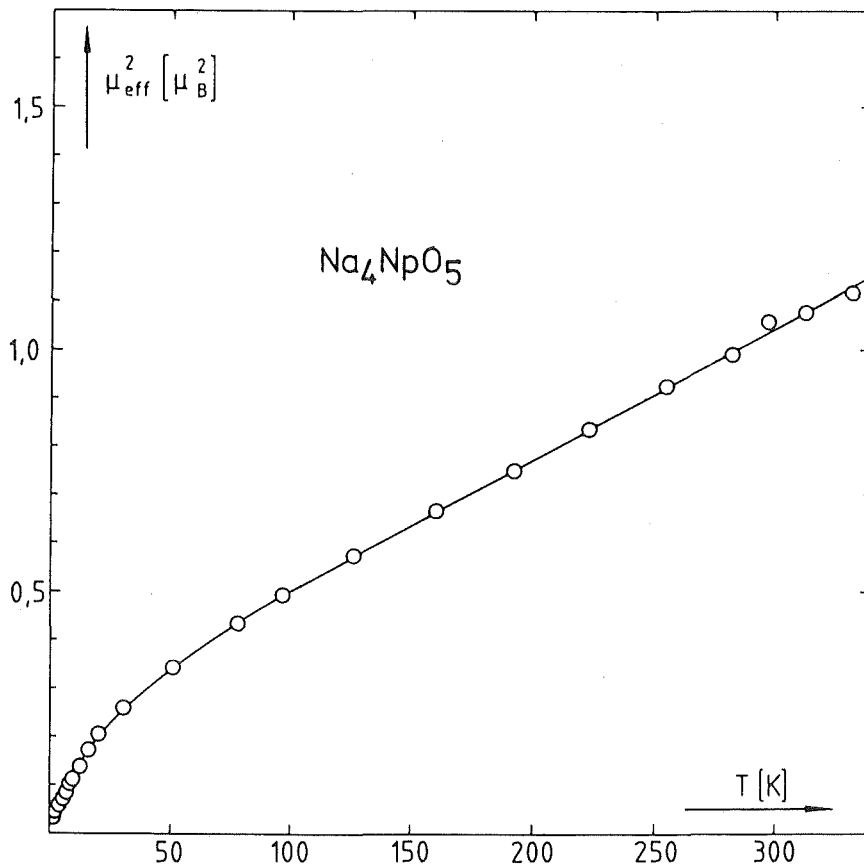


Abb. 78: Quadratisches magnetisches Moment des Na_4NpO_5 in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei Gitterabständen der paramagnetischen Zentren oberhalb dieses Grenzabstands sollte keine magnetische Ordnung über Superaustausch mehr möglich sein. Unterhalb des kritischen Abstands sollte dann eine magnetische Ordnung auftreten, wenn die Koordination des Zentralions und die Gittersymmetrie es zulassen.

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft oberhalb von 70 K linear (Abb. 78).

Das quadratische magnetische Moment des Grundzustands ergibt sich durch Extrapolation zu

$$\mu_{\text{eff}}^2(T \rightarrow 0) = 0,233 \mu_{\text{B}}^2.$$

Wie schon bei den anderen untersuchten Verbindungen ist auch hier die große Abweichung vom theoretischen Wert ($1,53 \mu_{\text{B}}^2$) durch starke Kovalenzeffekte bedingt.

4.5. Die Alkaliorthoneptunate Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6

Vom Formeltyp her sind diese Verbindungen als die Alkalihomologen der geordneten Perowskite (Kap. 4.2.) anzusehen. Auch hier ist die Koordinationszahl des Zentralions gleich seiner Wertigkeit, man kann diese Verbindungen daher ebenfalls als Orthosalze im Sinn der Scholder'schen Nomenklatur bezeichnen.

4.5.1. Strukturelle Untersuchungen

Die Verbindungen Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6 wurden 1964 von Keller, Koch und Walter synthetisiert (142, 143). Die entsprechenden Röntgenbeugungsaufnahmen wurden aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit denen des Li_5ReO_6 und Li_6ReO_6 (223, 224) hexagonal indiziert. Wie bei letzteren war jeweils eine Linie nicht indizierbar.

Die Gitterkonstanten ergaben sich

für Li_6NpO_6 zu $a = 521,7 \text{ pm}$ und $c = 1470 \text{ pm}$ und

für Na_6NpO_6 zu $a = 578 \text{ pm}$ und $c = 1600 \text{ pm}$.

In der vorliegenden Arbeit ergaben sich folgende Gitterkonstanten

für Li_6NpO_6 : $a = 520,9$ pm und $c = 1471$ pm und

für Na_6NpO_6 : $a = 577,6$ pm und $c = 1607$ pm.

Im Rahmen umfangreicher Forschungsarbeiten über Lithiumhexa-oxometallate (225, 226, 227, 228, 229, 230) wurden von Hauck die Strukturen des Li_5ReO_6 (225) und des damit isotypen $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ (227) aufgeklärt.

Die Atome besetzen folgende Punktlagen der Raumgruppe $D_3^3 - P3_112$:

3 Re	(a)	1/9	8/9	1/3
3 Li	(a)	4/9	5/9	1/3
3 Li	(a)	7/9	2/9	1/3
3 Li	(b)	1/9	8/9	5/6
3 Li	(b)	4/9	5/9	5/6
3 Li	(b)	7/9	2/9	5/6
6 O	(c)	1/9	8/9	7/12
6 O	(c)	4/9	5/9	7/12
6 O	(c)	7/9	2/9	7/12

Die Li- und Re-Ionen sind in einer kubisch dichtesten Sauerstoffpackung derart in Oktaederlücken angeordnet, daß Schichten von Li (b) mit Schichten von Li und Re im Verhältnis 2:1 (a) abwechseln. Es werden isolierte ReO_6 -Oktaeder mit einem Re-O-Abstand von 205 pm gebildet.

Beim isotypen $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ befindet sich ein Teil der Li-Ionen in Tetraederlücken (227).

Analog sehen die Strukturen des Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6 aus. Das Koordinationspolyeder des Np ist ein praktisch ideales Oktaeder mit dem Np-O-Abstand 213 pm im Li_6NpO_6 und 236,2 pm im Na_6NpO_6 .

In Abb. 79 ist die vereinfachte Elementarzelle des Li_6NpO_6 mit den drei NpLi_2 -Schichten abgebildet. Der kürzeste Np-Np-Abstand berechnet sich über

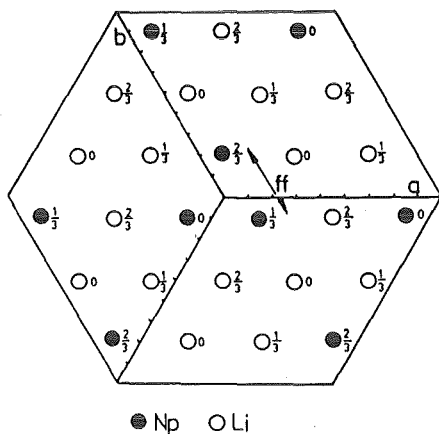


Abb. 79: Die drei NpLi_2 -Schichten in der Elementarzelle des Li_6NpO_6 ; der kürzeste Np-Np-Abstand (ff) ist angegeben

$$ff = \sqrt{c^2/9 + a^2/9}$$

zu $ff = 520 \text{ pm}$ im Li_6NpO_6

und zu

$ff = 569,2 \text{ pm}$ im Na_6NpO_6 .

Das von Hauck 1973 untersuchte $\alpha\text{-Li}_6\text{UO}_6$ (230) mit einer von $\beta\text{-Li}_6\text{NpO}_6$ verschiedenen Struktur war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Präparat der Zusammensetzung $\text{Li}_{6,43}\text{UO}_{6,215}$ (231).

Die schon angesprochene Ähnlichkeit der Darstellungsbedingungen von Li_6NpO_6 und Li_5NpO_6 (Kap. 3.1.6.) hat ihr Pendant bei den Kristallstrukturen: Da Li_5NpO_6 ebenfalls in der Li_5ReO_6 -Struktur mit ähnlichen Gitterkonstanten kristallisiert (Gitterkonstanten $a = 521 \text{ pm}$, $c = 1461 \text{ pm}$ (146)), ist eine Mischkristallbildung zu erwarten und eine röntgenographische Unterscheidung der beiden Phasen wenn überhaupt nur mit genauesten Meßmethoden möglich.

Damit erklärt sich, daß die später mit Mößbauermethoden gefundene Zusammensetzung des Li_6NpO_6 -Präparats (ca. 50 % Np(VII)) durch Röntgenmethoden nicht aufgedeckt wurde.

4.5.2. Infrarotspektren

Das Infrarotspektrum ist in diesem Fall schwer zu deuten, weil die untersuchte Substanz, wie schon erwähnt, zu etwa gleichen Teilen aus Li_6NpO_6 und Li_5NpO_6 besteht (Abb. 80).

Jedoch auch hier sind die Oktaederschwingung ν_3 und die Oktaederdeformationsschwingung ν_4 zu erwarten (Kap. 4.1.2.). Beim Li_6NpO_6 , wo die Oktaeder fast ideal kubisch sind, sollten diese Schwin-

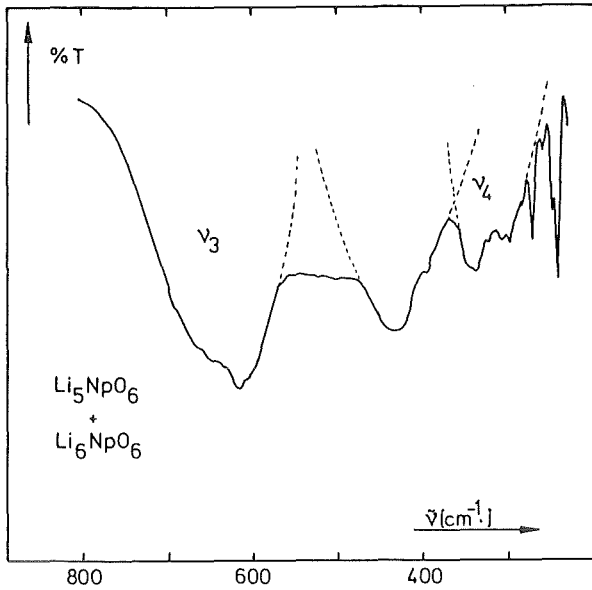


Abb. 80: Infrarotspektrum der Mischung Li_5NpO_6
+ Li_6NpO_6

gungen nicht oder nur wenig aufgespalten sein, beim Li_5NpO_6 sind Aufspaltungen wahrscheinlich.

Diese internen Oktaedermoden treten bei allen bisher untersuchten Lithiumhexaoxometallaten auf, außerdem noch eine breite Bande, die den Li-O-Schwingungen (externe Moden) zugeordnet wurde (232, 233, 234, 235).

Hauck ordnete bei Untersuchungen des Li_6UO_6 der Oktaedermode ν_3 die beobachteten Absorptionen bei 675 cm^{-1} und 630 cm^{-1} zu; die Zuordnung von Absorptionsbanden bei 470 cm^{-1} und 415 cm^{-1} zu ν_4 oder Li-O-Schwingungen wurde nicht näher erläutert.

Im Li_2O liegt die Li-O-Schwingung bei 480 cm^{-1} ; bei Hexaoxometallaten zwischen 410 cm^{-1} und 485 cm^{-1} . Es erscheint daher vernünftig, die Banden bei 430 cm^{-1} und 395 cm^{-1} im Spektrum der Lithiumhexaoxoneptunate den externen Moden zuzuordnen.

Die internen Oktaedermoden wurden den Banden bei 645 cm^{-1} , 615 cm^{-1} (ν_3) und bei 340 cm^{-1} , 303 cm^{-1} (ν_4) zugeordnet, was mit den Energien der Oktaedermoden bei geordneten Perowskiten (Kap. 4.2.2.) konsistent ist.

Die vollständige Zuordnung zeigt Tab. 23.

Tab. 23: Zuordnung der Schwingungen beim
 $\text{Li}_5\text{NpO}_6/\text{Li}_6\text{NpO}_6$

Schwingung	Energie (cm^{-1})	
ν_3	645	Oktaedermoden
	615	
ν_4	303	
	340	
Li-O	395	externe Moden
	430	
	270	
	240	
(2·430)	865	
(615+395)	1017	

Eine eindeutige Zuordnung der externen Moden kann hier aufgrund des Vorliegens einer Mischung nicht erfolgen.

Es ist aus Abb. 80 und Tab. 23 ersichtlich, daß die internen Moden aufgespalten sind, d.h., daß bei einer der Verbindungen, wahrscheinlich dem Li_5NpO_6 , die Oktaeder stärker verzerrt sind als bei der anderen.

4.5.3. Elektronenabsorptionsspektrum

Wie aus Kap. 4.5.1. und 4.5.2. hervorgeht, weist das Np(VI) -Ion im Li_6NpO_6 eine fast ideal oktaedrische Koordination auf. Daher ist für die elektronischen Übergänge das in Kap. 4.1.3. diskutierte Aufspaltungsschema anzuwenden, nach dem vier Banden im Absorptionsspektrum zu erwarten sind.

In Abb. 81 ist das Elektronenabsorptionsspektrum des Li_6NpO_6 dargestellt. Auch hier stimmen Raumtemperatur- und Tieftemperaturabsorptionsspektrum völlig überein.

Die breite, dreifach aufgespaltene Bande bei 1619 nm (6177 cm^{-1}) wird aufgrund ihrer niedrigen Energie dem Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ zu-

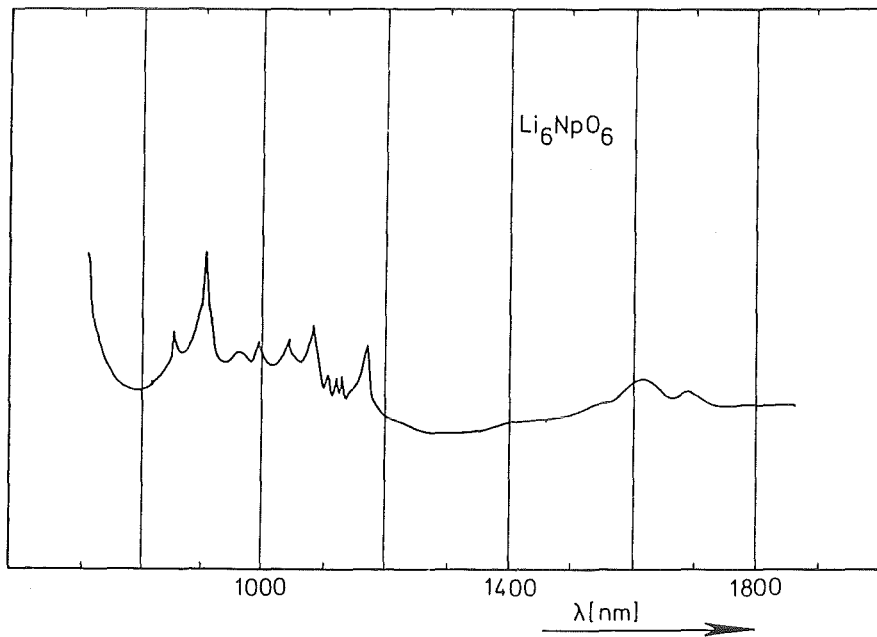


Abb. 81: Elektronenabsorptionsspektrum des Li_6NpO_6

geordnet. Die dreizehn Absorptionsbanden zwischen 810 nm (12350 cm^{-1}) und 1202 nm (8320 cm^{-1}) werden durch die elektronischen Übergänge $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ verursacht.

Die höchstenergetische Bande bei 905 nm (11050 cm^{-1}), die eine fünffach aufgespaltene Schwingungsfeinstruktur aufweist, muß dem $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ -Übergang zugerechnet werden. Den beiden verbleibenden Elektronenübergängen entspricht jeweils der Schwerpunkt der Banden bei 1040 nm (9615 cm^{-1}) und 1080 nm (9260 cm^{-1}) bzw. bei 1165 nm (8564 cm^{-1}) und 1202 nm (8320 cm^{-1}).

Es ergibt sich folgende Zuordnung:

$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$:	6177 cm^{-1}
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$:	8460 cm^{-1}
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$:	9434 cm^{-1}
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$:	11050 cm^{-1}

Sowohl die insgesamt relativ niedrigen Energien als auch die dichte Abfolge der drei Übergänge $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$

zeigen, daß das oktaedrische Kristallfeld der Sauerstoffionen hier schwächer sein muß als z.B. in Ca_3NpO_6 und Sr_3NpO_6 (Kap. 4.2.3.).

Dieser Effekt ist vermutlich eine Auswirkung der stark polarisierenden Li^+ -Ionen im Gitter, die die Ladungsdichte vom Sauerstoff an sich ziehen. Dadurch geht dem Kristallfeld des Np-Ions Ladungsdichte verloren und es wird abgeschwächt.

4.5.4. Magnetische Untersuchungen

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Li_6NpO_6 ergab sich der erste Hinweis auf einen möglichen Gehalt des Präparats an Np(VII).

Die röntgenographischen und infrarotspektroskopischen Daten belegen eine oktaedrische Koordination mit Np-O-Abständen, die den in vergleichbaren Verbindungen (Ca_3NpO_6 , Sr_3NpO_6) vorkommenden Abständen ähnlich sind. Es wird daher zunächst erwartet, daß die magnetische Suszeptibilität bzw. das magnetische Moment von Li_6NpO_6 in der gleichen Größenordnung liegt wie die entsprechenden Werte der Erdalkalineptunate.

Daß dies nicht der Fall ist, zeigen Abb. 82 und Abb. 83 (jew. offene Symbole).

Die entsprechenden Meßdaten sind im Anhang, Tab. A25 aufgeführt.

Das quadratische magnetische Moment der Verbindung ist für ein $5f^1$ -System relativ niedrig. Während bei Raumtemperatur ein Wert von ca. $1 \mu_B^2$ erwartet worden war, ergab sich aus den Messungen ein Wert von ca. $0,8 \mu_B^2$ (Abb. 83, weiße Symbole).

Auch ist der Anteil des temperaturunabhängigen Paramagnetismus an der gesamten Suszeptibilität mit $305 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ niedriger als erwartet.

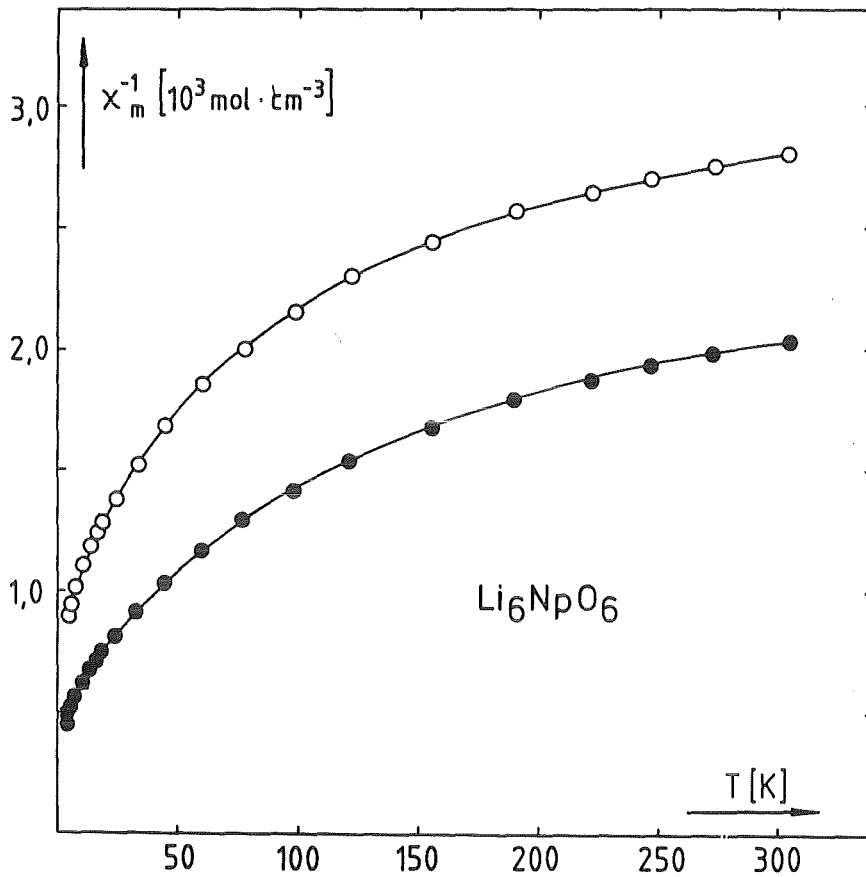


Abb. 82: Reziproke magnetische Suszeptibilität von $\text{Li}_5\text{NpO}_6 + \text{Li}_6\text{NpO}_6$ (○: experimentelle Werte) und Li_6NpO_6 (●: berechnete Werte) in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus den magnetischen Daten ist nicht auszuschließen, daß das synthetisierte und untersuchte Präparat nicht nur sechswerdiges Neptunium enthält, sondern auch Np(VII) , wahrscheinlich in Form von Li_5NpO_6 . Mit Hilfe der an diesem Präparat durchgeführten Mößbauerspektroskopischen Messungen (Kap. 4.5.5.) wurde dies bestätigt. Es ließ sich ein $\text{Np(VI)}:\text{Np(VII)}$ -Verhältnis von 1:1 ermitteln.

Aufgrund der Kenntnis dieses Verhältnisses und den Daten von Henrich (121), der ein Präparat mit der Zusammensetzung $\text{Np(VI)}:\text{Np(VII)}$ im Verhältnis 1:4 magnetisch untersucht hatte, ließ sich der Beitrag des Li_6NpO_6 berechnen. Der Rechenweg sei im folgenden kurz skizziert.

Die Bestimmung der jeweiligen χ_m^{TIP} -Werte erfolgte durch Extrapolation ($T \rightarrow \infty$), d.h. der temperaturabhängige Paramagnetismus

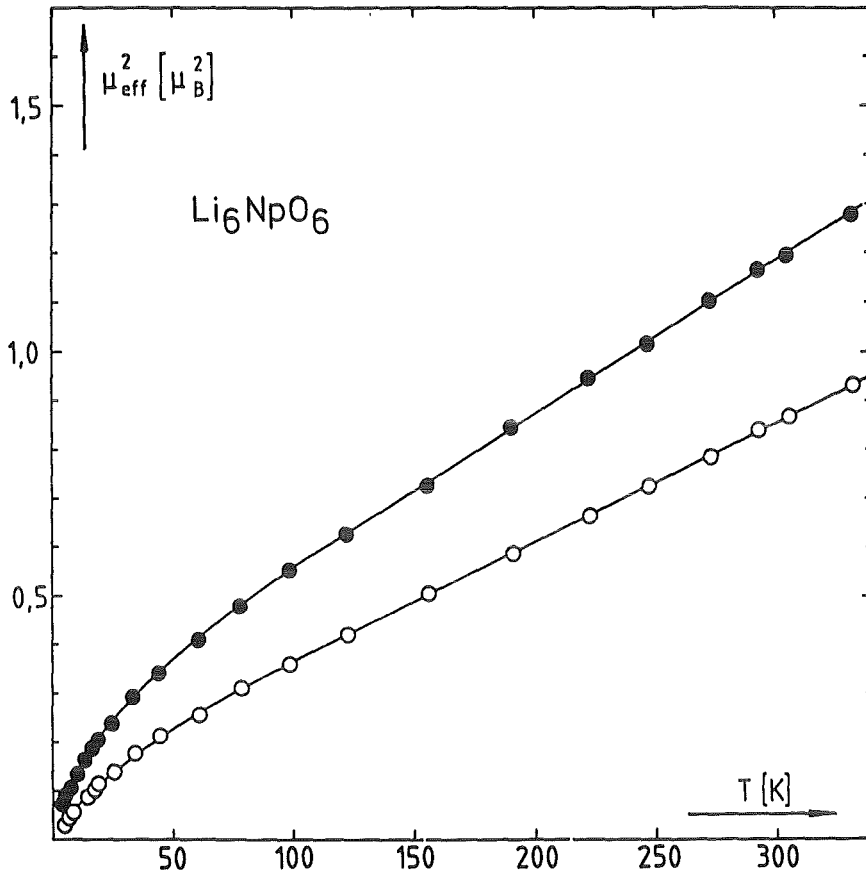


Abb. 83: Quadrat des magnetischen Moments von $\text{Li}_5\text{NpO}_6 + \text{Li}_6\text{NpO}_6$
 (○: experimentelle Werte) und Li_6NpO_6 (●: berechnete Werte)
 in Abhängigkeit von der Temperatur

liefert keinen Beitrag zur Suszeptibilität. Weiterhin gilt das Wiedemann'sche Gesetz der additiven Suszeptibilitäten:

$$\chi_{\text{gesamt}} = \sum_i \chi_i$$

Die bestimmten χ_m^{TIP} -Werte betragen:

1:1-Mischung: $\chi_m^{\text{TIP}}(1) = 305 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

1:4-Mischung: $\chi_m^{\text{TIP}}(2) = 250 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Daraus ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\chi_m^{\text{TIP}}(1) = 0,5\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VI}) + 0,5\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VII})$$

$$\chi_m^{\text{TIP}}(2) = 0,2\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VI}) + 0,5\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VII})$$

Dabei bedeuten $\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VI})$ und $\chi_m^{\text{TIP}}(\text{VII})$ die Suszeptibilitäten des Li_6NpO_6 bzw. Li_5NpO_6 .

Aus diesen Gleichungen berechnen sich die temperaturunabhängigen Anteile der Suszeptibilitäten zu:

$$\chi_m^{\text{TIP}}(\text{Li}_6\text{NpO}_6) = 389 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_m^{\text{TIP}}(\text{Li}_5\text{NpO}_6) = 217 \cdot 10^{-6}$$

Jeder Suszeptibilitätswert der untersuchten Mischung setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\chi_m^{\text{exp}} = 0,5\chi_m(\text{Li}_6\text{NpO}_6) + 0,5\chi_m(\text{Li}_5\text{NpO}_6)$$

Da Np(VII) die Elektronenkonfiguration $(\text{Rn})5f^0$ besitzt, kann es nur einen konstanten, temperaturunabhängigen Anteil zur Suszeptibilität beitragen. Die Suszeptibilitätsanteile des Li_6NpO_6 lassen sich daher für jede Temperatur wie folgt berechnen:

$$\chi_m(\text{Li}_6\text{NpO}_6) = 2 \chi_m^{\text{exp}} - \chi_m^{\text{TIP}}(\text{Li}_5\text{NpO}_6).$$

In Abbildung 82 und Abb. 83 sind die auf diese Weise ermittelten Kurven für das reine Li_6NpO_6 abgebildet (ausgefüllte Symbole).

Nach Auftragen von $(\chi_m - \chi_m^{\text{TIP}})$ gegen die Temperatur wird ein Curie-Weiß-Gesetz befolgt. Die Konstanten betragen:

$$C = (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\theta = (13 \pm 3) \text{ K}.$$

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft bis ca. 100 K linear (Abb. 83). Durch Extrapolation ($T \rightarrow 0$) ergibt sich das quadratische magnetische Moment des Grundzustands zu $\mu_{\text{eff}}^2(T \rightarrow 0) = 0,255 \mu_B^2$.

Im Fall des Na_6NpO_6 waren die Suszeptibilitätswerte feldabhängig, vermutlich aufgrund einer schlecht ausgebildeten Kristallstruktur oder eines Phasengemisches. Die Ergebnisse der Messungen sind

wegen der erfolgten Extrapolation gegen unendliches Feld (Kap. 3.4.4.) mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Den Verlauf der reziproken Suszeptibilität und des quadratischen magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 84 und Abb. 85 dargestellt.

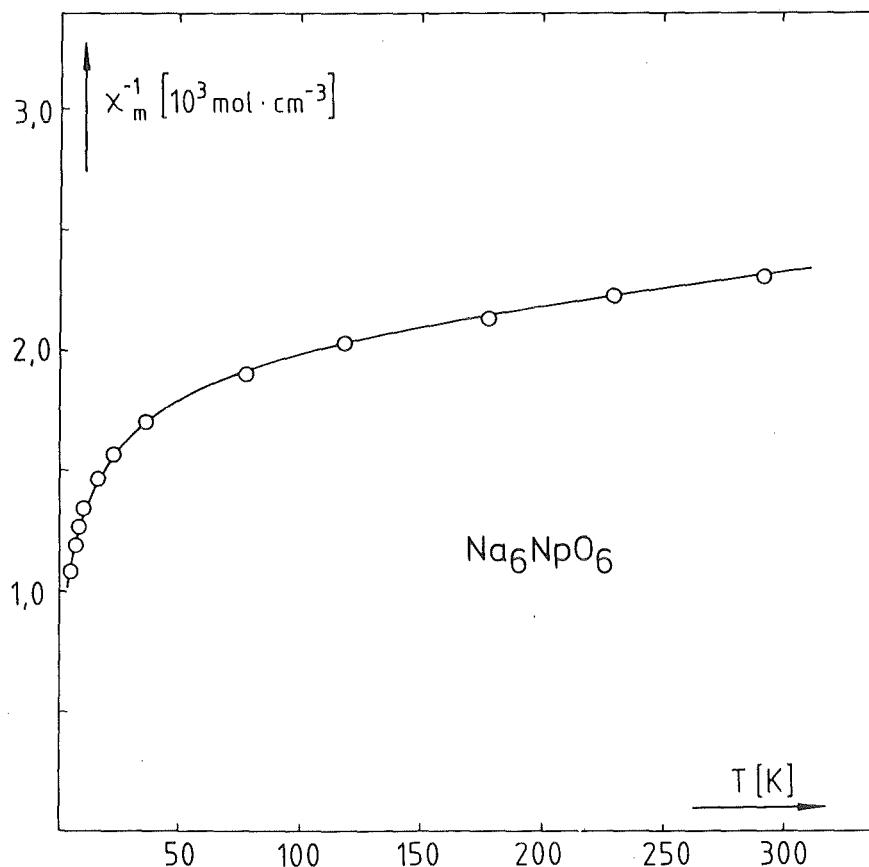


Abb. 84: Reziproke Molsuszeptibilität des Na_6NpO_6 in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Suszeptibilität zeigt den für ein $5f^1$ -System im oktaedrischen Kristallfeld erwarteten Verlauf. Auch hier liegt ein temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität vor; er ergibt sich durch Extrapolation (Kap. 3.4.4.) zu:

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 376 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft bis ca. 70 K linear. Durch Extrapolation ($T \rightarrow 0$) ergibt sich ein quadratisches magnetisches Moment des Grundzustands von $0,1 \mu_B^2$.

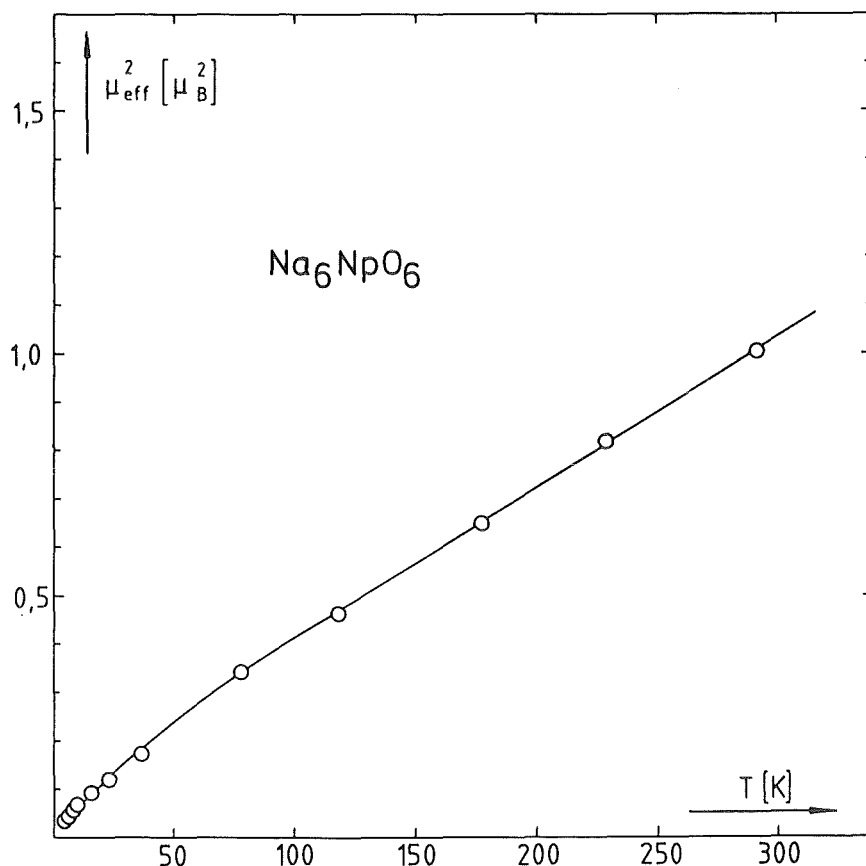


Abb. 85: Quadratisches magnetisches Moment des Na_6NpO_6 in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Auftreten von magnetischer Ordnung wurde weder im Fall des Li_6NpO_6 noch beim Na_6NpO_6 beobachtet. Im Gitter dieser Verbindungen liegen isolierte NpO_6 -Oktaeder vor (Kap. 4.5.1.), ähnlich den Erdalkaliorthoneptunaten (Kap. 4.2.). Wie dort ist auch hier bei den entsprechenden Alkaliverbindungen der Np-Np-Abstand für die Kopplung über Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu groß; als Ordnungsmechanismus kommt folglich nur Superaustausch über Sauerstoffionen in Frage. Dazu müßten jedoch An-O-An-Ketten im Kristall vorliegen. Da das nicht der Fall ist, ist eine magnetische Ordnung auszuschließen.

4.5.5. Mößbauerspektroskopie mit Li_6NpO_6

Die Mößbauerspektren wurden vom Institut für Experimentelle Kernphysik, Universität Karlsruhe aufgenommen (siehe Kap. 4.3.5.)

Aus dem Mößbauerspektrum des Präparats ist sofort ersichtlich, daß ein Phasengemisch vorliegt (Abb. 86 a). Eine der zwei Komponenten kann als das gut bekannte Spektrum des Li_5NpO_6 (20) identifiziert werden. Die zweite Komponente wird dem Li_6NpO_6 zugerechnet (Abb. 86 b).

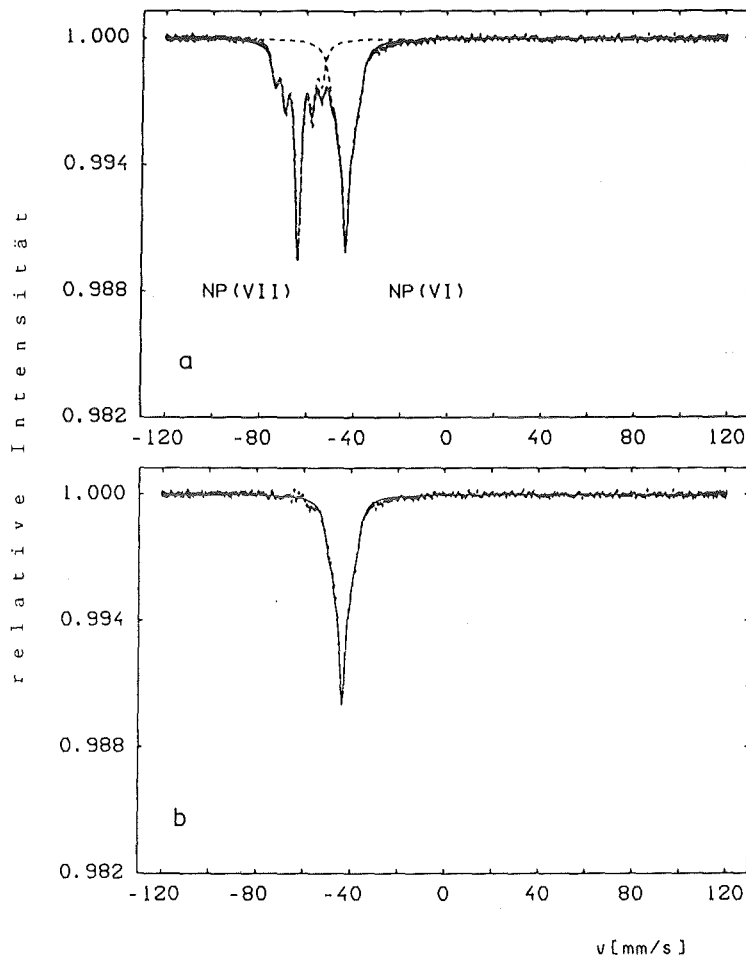


Abb. 86: Mößbauerspektrum von a) $\text{Li}_5\text{NpO}_6 + \text{Li}_6\text{NpO}_6$ und
b) Li_6NpO_6

Durch Integration der Kurven wurde ein Mischungsverhältnis von $\text{Np(VI)}:\text{Np(VII)} = 1:1$ ermittelt (215, 216).

Die Mößbauerparameter der beiden Verbindungen sind in Tab. 24 aufgeführt.

Die Parameter des Li_5NpO_6 stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (20).

Tab. 24: Mößbauerparameter von Li_5NpO_6 und Li_6NpO_6

	δ (NpAl_2)	eqV_{zz}	η
Li_5NpO_6	-78	34	0,34
Li_6NpO_6	-58	20	0,22

Die Isomerenverschiebung von -58 mms^{-1} (NpAl_2) beweist das Vorliegen von Np(VI).

Die im Vergleich mit Li_5NpO_6 kleinere Quadrupolaufspaltung des Li_6NpO_6 und der kleinere Asymmetriekoeffizient η sprechen für eine höhere Koordinationssymmetrie des Np(VI)-Ions im Li_6NpO_6 .

Das Auftreten einer magnetischen Ordnung wurde oberhalb $4,2 \text{ K}$ nicht beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang mit dem in Kap. 4.5.4. gezogenen Schluß, daß bei diesem System eine Kopplung der Np(VI)-Ionen über Superaustausch aufgrund der Kristallstruktur unmöglich ist.

4.6. Die Verbindung NpGeO_4 mit Np(IV)($5f^3$ -Konfiguration)

Die Germanate der vierwertigen Actiniden von Thorium bis Americium wurden 1962 von Keller untersucht (139, 144). Sie können in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommen. Bei beiden setzt sich das Gitter aus An^{4+} -Ionen und tetraedrischen GeO_4^{4-} -Ionen zusammen. Diese Tetraeder sind bei der Zirkonstruktur praktisch ideal, bei der Scheelit-Struktur leicht in Richtung der Kristall-c-Achse gestaucht.

4.6.1. Strukturelle Untersuchungen

Das Scheelit(CaWO_4)-Gitter ist tetragonal-raumzentriert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 87). Die Raum-

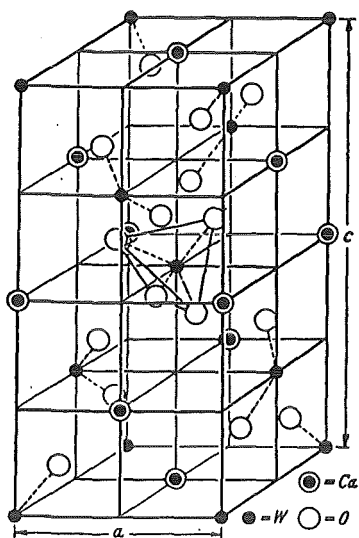


Abb. 87: Elementarzelle der Scheelit (CaWO_4)-Struktur

gruppe ist C_{4h}^6 bzw. $I4_1/a$ (236, 237).

Die Atomlagen sind:

4 Ca in 4(b)

4 W in 4(a)

16 O in 16(f)

Die Sauerstoffparameter betragen (238, 239):

$x = \text{ca. } 0,25$

$y = \text{ca. } 0,15$

$z = \text{ca. } 0,08$

Die Wolframionen sind von vier Sauerstoffionen tetraedrisch umgeben; die Tetraeder sind leicht gestaucht. Die Koordinationszahl der Ca(II)-Ionen ist

acht; jeweils vier Sauerstoffionen haben den gleichen Abstand.

Mit tetragonaler Indizierung der aufgetretenen Beugungsreflexe ergeben sich für NpGeO_4 die Gitterkonstanten zu

$a = 505,8 \text{ pm}$ und

$c = 1123 \text{ pm}$

Keller gab die Gitterkonstanten mit $a = 506,1 \text{ pm}$ und $c = 1116 \text{ pm}$ an (144).

Für die Diskussion der magnetischen, spektroskopischen und Mößbauer-Ergebnisse ist die Kenntnis der Koordination und Lage-symmetrie des Np(IV)-Ions wichtig.

Wie erwähnt, beträgt die Koordinationszahl acht; die Sauerstoffionen sind in Form eines stark verzerrten Würfels um das Np(IV)-Ion angeordnet, dessen Hälfte in Abb. 88 dargestellt ist. Die Koordination läßt sich auch als zwei ineinandergestellte Tetraeder mit verschiedenen Seitenlängen deuten; die Tetraedermittelpunkte sind identisch und befinden sich am Ort des Np(IV)-Ions, die Np-O-Bindungen zeigen an die acht Ecken eines Würfels.

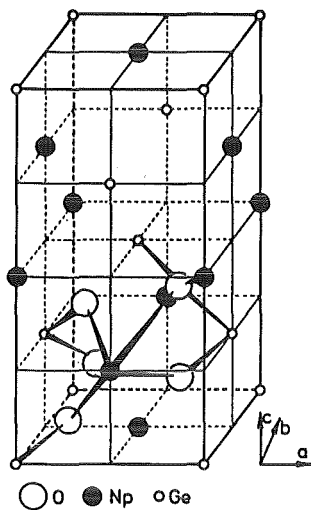


Abb. 88: Schema der Struktur des NpGeO_4 ; die Hälfte des Np-Koordinationspolyeders ist dargestellt

Aus den Gitterkonstanten und den Sauerstoffparametern berechnen sich zwei Np-O-Abstände von 241,3 pm und 235,4 pm.

Der kürzeste Np-Np-Abstand beträgt

$$ff_d = \sqrt{(a/2)^2 + (c/2)^2} = 378 \text{ pm,}$$

der kürzeste Abstand über Sauerstoffionen ist

$$241,3 \text{ pm} + 235,4 \text{ pm} = 476,7 \text{ pm.}$$

4.6.2. Infrarotspektren

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, setzt sich die Scheelitstruktur des NpGeO_4 aus Np^{4+} -Ionen und tetraedrischen GeO_4^{4-} -Ionen zusammen. Die GeO_4^{4-} -Ionen besitzen allerdings keine T_d -Symmetrie, sondern sind leicht gestaucht, d.h. ihre wirkliche Symmetrie ist D_{2d} .

Die Analyse des Infrarotspektrums soll hier mit Hilfe der Unterscheidung zwischen internen und externen Moden, in Analogie zu der in Kap. 4.1.2. beschriebenen Methode erfolgen. Demnach sind die internen Moden die Schwingungen des GeO_4^{4-} -Ions, die externen Moden entsprechen Schwingungen des Np^{4+} gegen die GeO_4^{4-} -Gruppe.

Die Fundamentalschwingungen des idealen Tetraeders sind die symmetrische Valenzschwingung $\nu_1(A_1)$, die symmetrische Deformationsschwingung $\nu_2(E)$, die antisymmetrische Valenzschwingung $\nu_3(F_2)$ und die antisymmetrische Deformationsschwingung $\nu_4(F_2)$ (161). Aufgrund der reduzierten Symmetrie spalten die entarteten Moden auf (240). Ein Schema der Aufspaltung der Tetraedermoden aufgrund der D_{2d} -Symmetrie ist in Tab. 25 dargestellt.

Tab. 25: Aufspaltung der Tetraedermoden in D_{2d} -Symmetrie

Symmetrie	Rasse der Fundamentalschwingungen			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1	E	F_2	F_2
D_{2d}	A_1	A_1 B_1	B_2 E	B_2 E

Von den in Tab. 25 aufgeführten Schwingungen sind nur B_1 , B_2 und E-Moden IR-aktiv. Daher sind fünf Banden zu erwarten, die internen Schwingungen angehören.

Weiterhin sind aufgrund der gruppentheoretischen Ableitung für das Scheelit-Gitter noch drei externe Moden zu erwarten (240, 241, 242, 243, 244).

Hubin und Tarte untersuchten die Verbindungen $ThGeO_4$ und $UGeO_4$ infrarotspektroskopisch (244). Dabei wurde der antisymmetrischen Valenzschwingung des Tetraeders ν_3 die höchste Energie zugeordnet. Aufgrund eines Vergleichs der Spektren von $ThGeO_4$ (Scheelit) und $ThGeO_4$ (Zirkon) konnte die Bande mit der nächsttieferen Energie eindeutig der IR-aktiven Komponente ν_2 (Tab. 25) zugeordnet werden. Dadurch war auch die restliche Tetraedermode (ν_4) festgelegt.

Das Infrarotspektrum des $NpGeO_4$ ist in Abb. 89 dargestellt.

In Tab. 26 ist die Bandenzuordnung im Vergleich mit den von Hubin und Tarte bestimmten Banden des $ThGeO_4$ und $UGeO_4$ aufgeführt.

Im Gegensatz zu den Spektren des $ThGeO_4$ und $UGeO_4$ sind die Banden bei 395 und 300 cm^{-1} sowie die Bande bei 245 cm^{-1} im Fall des $NpGeO_4$ leicht aufgespalten. Das deutet entweder auf eine weitere Symmetrierniedrigung oder auf einen kleinen Gehalt an $NpGeO_4$ mit Zirkonstruktur hin.

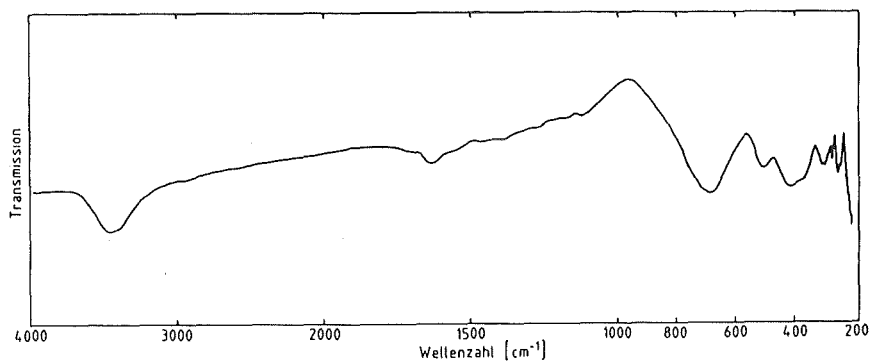


Abb. 89: Infrarotspektrum des NpGeO_4

Tab. 26: Schwingungsübergänge des NpGeO_4 im Vergleich mit ThGeO_4 und UGeO_4

E n e r g i e (c m ^{- 1})			Zuordnung
NpGeO_4 Diese Arbeit	UGeO_4 (244)	ThGeO_4 (244)	
710	703	723	ν_3
680		690	
505	504	498	ν_2
395	410	415	ν_4
300	315	323	
245	268	260	externe Moden
-	195	184	
-	172		

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich auch in diesem Fall das Konzept der Separation der Schwingungen in interne und externe Moden bewährt hat. Die mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchungen bestimmte Gitterstruktur und die damit verbundene Koordination des Np(IV) -Ions werden anhand des Infrarotspektrums bestätigt.

4.6.3. Elektronenspektren

Das Aufspaltungsschema eines f^3 -Systems ist komplizierter als bei f^1 -Systemen. Während im Fall einer f^1 -Konfiguration nur Übergänge innerhalb des Grundmultipletts (${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$) in den Spektralbereich zwischen 300 und 2000 nm fallen, sind bei f^3 -Systemen auch Absorptionen zu erwarten, die Übergängen zu angeregten Multipletts entsprechen. Eine exakte Zuordnung der Spektren ist daher meist schwierig.

Untersuchungen der f-f-Übergänge des Np(IV)-Ions in D_{2d} -Symmetrie (ThSiO_4 -Matrix, Zirkonstruktur) wurden von Lahalle, Krupa und Musikas mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie mit polarisiertem Licht an Einkristallen bei 4,2 K durchgeführt (245). Dabei wurden im Bereich zwischen 2000 und 800 nm die elektronischen Übergänge ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ und ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ beobachtet.

Da die Lagesymmetrie des Np(IV)-Ions in NpGeO_4 (Scheelitstruktur) der in der entsprechenden Zirkonstruktur sehr ähnlich ist, sollten diese Übergänge im NpGeO_4 bei vergleichbaren Energien liegen.

Das Absorptionsspektrum des NpGeO_4 ist in Abb. 90 dargestellt.

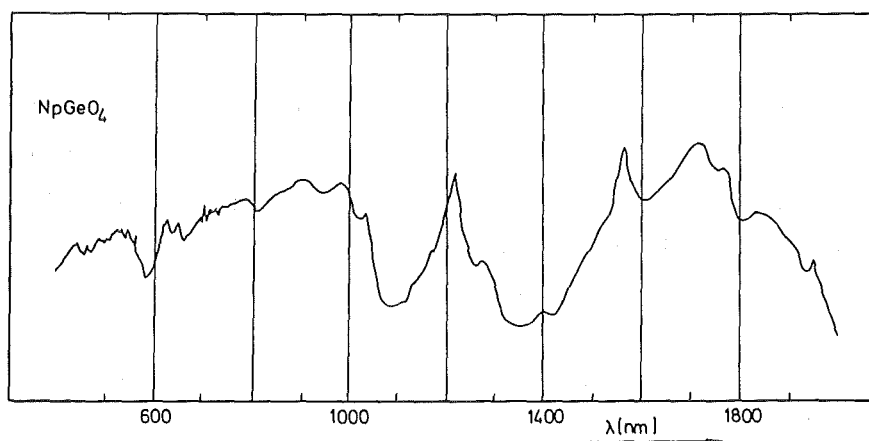


Abb. 90: Elektronenabsorptionsspektrum des NpGeO_4

Die Hauptabsorptionsbanden liegen bei 1705 nm (5865 cm^{-1}), 1203 nm (8312 cm^{-1}) und 990 nm (10100 cm^{-1}). Sie entsprechen in der Reihenfolge steigender Energie den Übergängen $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ und $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Die Zuordnung ist im Vergleich mit den von Lahalle, Krupa und Musikas erhaltenen Werten in Tab. 27 aufgeführt.

Tab. 27: Elektronische Übergänge des Np(IV) in ThSiO_4 (Zirkon) und in NpGeO_4 (Scheelit)

Übergang	Energie (cm^{-1}) des Np(IV)-Übergangs	
	Zirkon (245)	Scheelit (diese Arbeit)
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	5900	5865
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	8403	8312
$I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	ca.10500	10100

Das Auftreten der beobachteten Banden beweist klar das Vorliegen von Np(IV) im untersuchten Kristallgitter. Die erwartete Lagesymmetrie D_{2d} des Np(IV)-Ions wird durch die auftretenden Übergänge bestätigt.

4.6.4. Magnetische Untersuchungen

Wie aus Kap. 4.6.1. bis 4.6.3. hervorgeht, liegt im NpGeO_4 das Np(IV)-Ion achtfach koordiniert im verzerrt kubischen Kristallfeld vor. Aufgrund seiner $(\text{Rn})5f^3$ -Elektronenkonfiguration ist hier ein erheblich höheres magnetisches Moment und damit eine höhere Suszeptibilität zu erwarten als bei $5f^1$ -Systemen.

Während sich für das freie $(\text{Rn})5f^1$ -Ion nach Kap. 1.1.2.1. ein magnetisches Moment von

$$\mu(5f^1) = 2,54 \mu_B$$

berechnen läßt, beträgt der entsprechende Wert für das freie

(Rn)5f³-Ion

$$\mu(5f^3) = 3,67 \mu_B.$$

Dieser Wert sollte in Analogie zu den bisher untersuchten Systemen durch den Einfluß der Bindungen des Np(IV)-Ions zu den Sauerstoffionen des Koordinationspolyeders erheblich verringert werden.

In Abb. 91 ist der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität des NpGeO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt; die entsprechenden Meßdaten finden sich in Tab. A27 im Anhang.

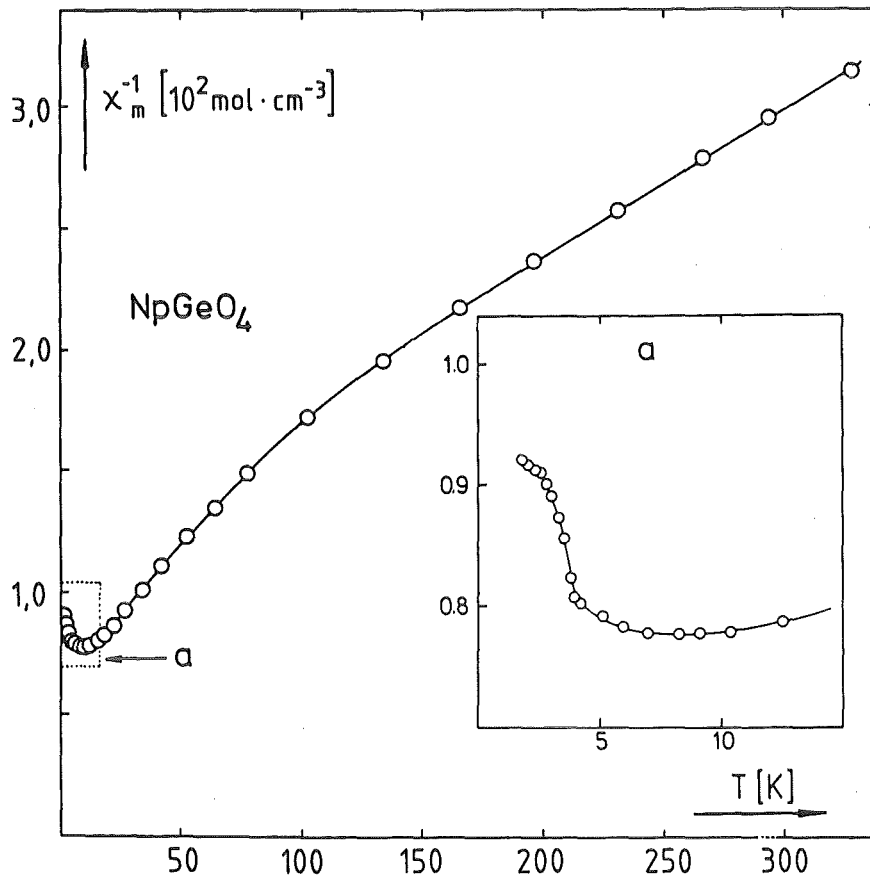


Abb. 91: Reziproke magnetische Suszeptibilität des NpGeO₄ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die χ_m^{-1} -Werte liegen ungefähr eine Größenordnung niedriger als bei den 5f¹-Systemen. Die temperaturunabhängige, paramagnetische Suszeptibilität weist einen höheren Wert als bei den 5f¹-Systemen auf; durch Extrapolation ergibt sich:

$$\chi_m^{\text{TIP}} = 1400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Oberhalb von ca. 50 K zeigt NpGeO_4 paramagnetisches Verhalten, bei tiefen Temperaturen tritt magnetische Ordnung auf (Abb. 91a). Aufgrund des sehr flachen Minimums der χ_m^{-1} vs T-Kurve ist es schwierig, eine genaue Übergangstemperatur festzulegen. Im Minimum ergibt sich eine Temperatur von

$$T_{\text{min}} \approx 8 \text{ K}.$$

Der Wendepunkt im steilen Anstieg bei tiefen Temperaturen liegt bei ca. 3,5 K. Bei Mößbaueruntersuchungen wird ein magnetischer Übergang unterhalb von 4 K beobachtet (Kap. 4.6.5.).

Die μ_{eff}^2 vs T-Kurve verläuft im gesamten Temperaturbereich nicht linear (Abb. 92).

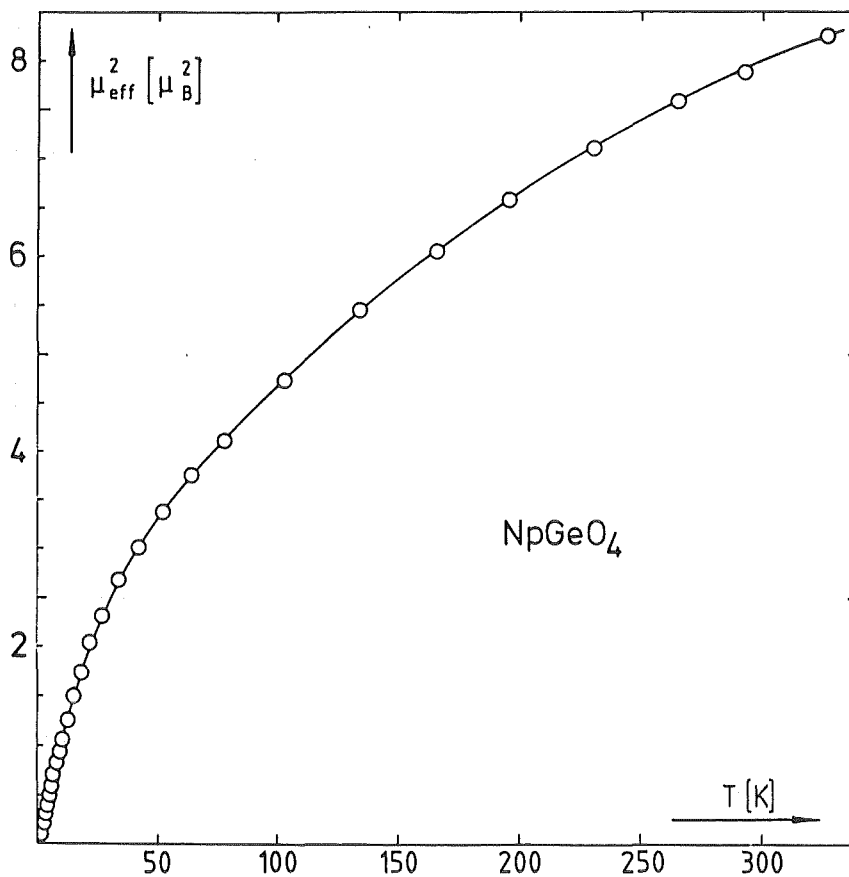


Abb. 92: Quadrat des magnetischen Moments des NpGeO_4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Aufgrund des relativ kleinen Np-Np-Abstands ($ff = 378$ pm, Kap. 3.6.1.) ist im NpGeO_4 eigentlich eine höhere Ordnungstemperatur zu erwarten. Im Gitter sind allerdings in Richtung von ff keine Np-O-Np-Ketten vorhanden; der Abstand über die Np-O-Np-Bindung beträgt $476,7$ pm (Kap. 3.6.1.). Hier zeigt sich, daß die Voraussetzungen, die für das Auftreten magnetischer Ordnung gegeben sein müssen (Np-O-Np-Ketten, kleine Np-Np-Abstände), gekoppelt sind: Der Einfluß des Abstands ff ist relativ klein, wenn er nicht in Richtung der Np-O-Np-Ketten liegt.

4.6.5. Mößbauerspektroskopie mit NpGeO_4 *

Das Mößbauerspektrum des NpGeO_4 besteht aus einer breiten, unsymmetrischen Resonanzlinie (215, 216). Sie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Einer schwachen Einzellinie bei

$$\delta(\text{NpAl}_2) = - 6 \text{ mms}^{-1}$$

und einer stärkeren Linie bei

$$\delta(\text{NpAl}_2) = - 8 \text{ mms}^{-1},$$

die eine Quadrupolaufspaltung von

$$eqV_{zz} = 13 \text{ mms}^{-1} \text{ mit } \eta \approx 0$$

aufweist. Die Einzellinie beruht wahrscheinlich auf einem kleinen Anteil von NpGeO_4 mit Zirkonstruktur. Im Zirkongitter ist die Symmetrie etwas höher als im Scheelitgitter, was das Fehlen einer meßbaren Quadrupolaufspaltung dieser Linie erklärt.

Die Quadrupolaufspaltung der starken Absorptionslinie ist relativ klein im Vergleich mit anderen untersuchten Systemen des vierwertigen Neptuniums. Das deutet auf eine ziemlich hohe Koordinationssymmetrie des Np(IV)-Ions hin, was im Hinblick auf das vorliegende Koordinationspolyeder (verzerrter Würfel) überrascht.

*Die Mößbauerspektren wurden im Institut für Experimentelle Kernphysik der Universität Karlsruhe aufgenommen.

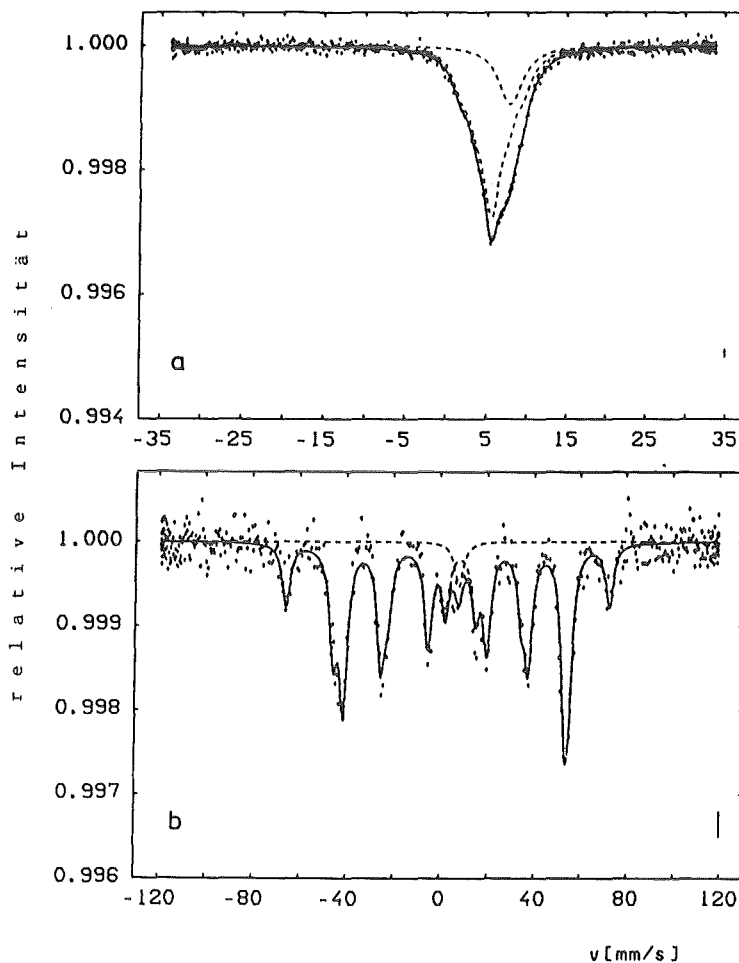


Abb. 93: Mößbauerspektren des NpGeO_4 bei a) 77 K und b) 4 K

Extrem kleine Quadrupolaufspaltungen (im Idealfall $eqV_{zz} = 0$) treten nur bei exakt kubischen Polyedern auf, d.h. beim Tetraeder, Oktaeder und Würfel. Betrachtet man jedoch das Np(IV) -Koordinationspolyeder, wie in Kap. 4.6.1. beschrieben, als ineinandergeschachtelte Tetraeder, wird die kleine Quadrupolaufspaltung verständlich. Sie rührt dann lediglich von der Verzerrung dieser Tetraeder zu D_{2d} -Symmetrie (Kap. 4.6.2.) her.

Unterhalb von 4 K wird magnetische Ordnung beobachtet. Das Verhalten der magnetischen Aufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur deutet auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin (215, 216).

5. Zusammenfassende Betrachtungen und Vergleiche mit anderen sauerstoffhaltigen Systemen

5.1. Weitere ternäre Oxide des U(V), Np(VI), Pu(VII) und Np(IV)

Hier sollen kurz die Kristallstrukturen und magnetischen Eigenschaften weiterer oxidischer Verbindungen mit $(Rn)5f^1$ - oder $(Rn)5f^3$ -Elektronenkonfiguration des Zentralions beschrieben werden, um dann in den folgenden Kapiteln die magnetischen Eigenschaften sämtlicher bisher untersuchter ternärer Oxide vergleichend betrachten zu können.

5.1.1. Die Lithiumuranate(V)

$LiUO_3$ wurde 1962 von Kemmler-Sack und Rüdorff dargestellt und untersucht (246, 247). Es kristallisiert in der rhomboedrischen $LiNbO_3$ -Struktur mit $a = 590,1$ pm und $\alpha = 54,1^\circ$ (248).

Das $LiNbO_3$ -Gitter kann formal als stark deformiertes Perowskitgitter angesehen werden (249). Die auftretende rhomboedrische Verzerrung ist in Kap. 4.1.1., Abb. 40 angedeutet. Der kürzeste U-U-Abstand im $LiUO_3$ beträgt

$$ff = 400,2 \text{ pm.}$$

Bei tiefen Temperaturen ordnet $LiUO_3$ magnetisch (121, 122, 123, 124, 130). Die Ordnungstemperatur wurde bestimmt zu:

$$T_c = 16,9 \text{ K.}$$

Li_3UO_4 , die nächst basenreichere Verbindung, weist eine geordnete Kochsalzstruktur mit oktaedrischer Koordination des U(V)-Ions auf (252, 253). Eine Darstellung der Elementarzelle zeigt Abb. 94. Der kürzeste U-U-Abstand liegt in Richtung der Kristall-a- und b-Achsen und beträgt

$$ff = 449 \text{ pm.}$$

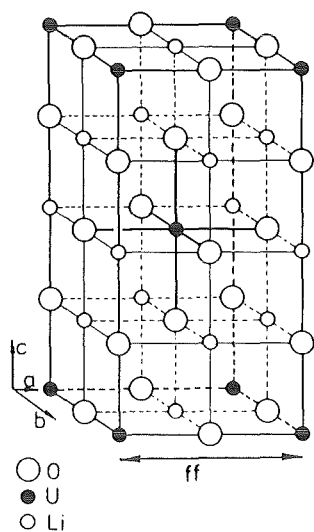


Abb. 94: Elementarzelle des Li_3UO_4 ; das Koordinationsoktaeder des U(V) ist hervorgehoben, der kürzeste U-U-Abstand (ff) ist dargestellt

Auch bei dieser Verbindung tritt magnetische Ordnung auf, allerdings bei weit tieferer Temperatur als im LiUO_3 (121, 122, 130, 251). Die Übergangstemperatur liegt bei

$$T_c = 6 \text{ K.}$$

Das basenreichste Lithiumuranat(V), Li_7UO_6 hat eine hexagonale Struktur ähnlich der des Li_7SbO_6 (254, 255, 256). Die Gitterkonstanten sind $a = 555 \text{ pm}$ und $c = 1576 \text{ pm}$ (228). Damit berechnen sich die kürzesten U-U-Abstände zu

$$ff = 615,4 \text{ pm.}$$

Im Fall des Li_7UO_6 tritt keine magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen auf (121, 122, 124).

5.1.2. Die Uranate(V) $\text{M}^{\text{I}}\text{UO}_3$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K und Rb}$

KUO_3 und RbUO_3 kristallisieren in der idealen Perowskitstruktur (Abb. 38, Kap. 4), während beim NaUO_3 eine orthorhombische Verzerrung vorliegt (Abb. 39, Kap. 4) (246, 247). Folgende Gitterkonstanten wurden bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{NaUO}_3: & \quad a = 577,5 \text{ pm, } b = 590,5 \text{ pm, } c = 825,0 \text{ pm} \\ \text{KUO}_3: & \quad a = 429,0 \text{ pm} \\ \text{RbUO}_3: & \quad a = 432,3 \text{ pm} \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die kürzesten Abstände zwischen den U(V) -Ionen im Gitter zu:

$$\begin{aligned} \text{NaUO}_3: & \quad ff = 413 \text{ pm} \\ \text{KUO}_3: & \quad ff = 429 \text{ pm} \\ \text{RbUO}_3: & \quad ff = 432,3 \text{ pm.} \end{aligned}$$

Alle drei Verbindungen ordnen bei tiefen Temperaturen magnetisch (121, 122, 123, 125), beim NaUO_3 wurde auch ein λ -Punkt der spezifischen Wärme beobachtet (251). Die folgenden Übergangstemperaturen wurden mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen ermittelt:

NaUO_3 : 31,1 K
 KUO_3 : 16,0 K
 RbUO_3 : 32-33 K.

5.1.3. Die Neptunate(VI) Na_2NpO_4 und K_2NpO_4

Na_2NpO_4 und K_2NpO_4 sind die Alkali homologen der Verbindungen $\text{M}^{\text{VI}}\text{NpO}_4$ (Kap. 4.3.), das heißt, es liegt hier wieder die lineare Neptunylgruppierung NpO_2^{2+} vor.

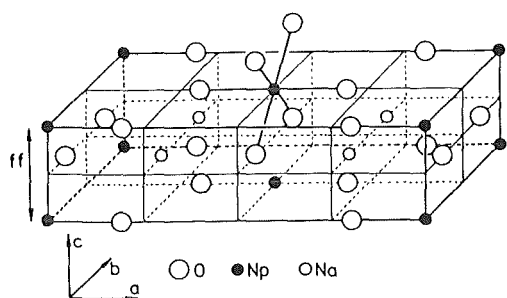


Abb. 95: Elementarzelle des Na_2NpO_4 ; das Koordinationsoktaeder des Np(VI) ist hervorgehoben, der kürzeste Np-Np -Abstand ist dargestellt

Na_2NpO_4 ist isostrukturell mit $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (143). Die NpO_6 -Oktaeder sind kettenförmig in Richtung der Kristall-c-Achse untereinander verknüpft (Abb. 95) (257), die Gitterkonstanten der orthorhombischen Struktur wurden ermittelt zu (143):

$a = 968,5 \text{ pm}$
 $b = 570,5 \text{ pm}$
 $c = 345,5 \text{ pm}$.

Der kürzeste direkte Np-Np -Abstand liegt in Richtung der Kristall-c-Achse (Abb. 95) und beträgt

$$ff_d = c = 345,5 \text{ pm}.$$

Allerdings weist die Struktur in Richtung von ff_d keine Np-O-Np -Ketten auf (Abb. 95); der Abstand in Richtung der Np-O-Np -Bindungen beträgt

$$ff_{\text{Np-O}} = 444 \text{ pm.}$$

Na_2NpO_4 zeigt unterhalb von 120 K anomales magnetisches Verhalten (121, 122). Die χ_m^{-1} vs T-Kurve weist ein sehr breites, flaches Minimum bei ca. 50 K und ein scharfes Maximum bei 7 K auf. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei ca. 12 K.

K_2NpO_4 ist ebenfalls mit der entsprechenden Uranverbindung isostrukturell (258). Es bildet ein Schichtengitter ähnlich dem des BaUO_4 aus, unterscheidet sich jedoch von diesem in den Lagen der

Kationen und weist sowohl eine höhere Gittersymmetrie als auch eine höhere Koordinationssymmetrie des Zentralions auf (Abb. 96). Die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle wurden ermittelt zu:

$$a = 429,9 \text{ pm}$$

$$c = 1315 \text{ pm.}$$

Wie aus Abb. 96 ersichtlich ist, liegt der kürzeste Np-Np-Abstand in Richtung der a- und b-Achsen des Kristalls. Er berechnet sich zu:

$$ff = a = b = 429,9 \text{ pm.}$$

Hier ist, wie auch im Fall des BaNpO_4 (Kap. 4.3.), nur die Möglichkeit zu zweidimensionaler Austauschwechselwirkung gegeben (Abb. 96).

Mit Hilfe von Mößbaueruntersuchungen wurde ein magnetischer Übergang festgestellt (126, 127), der sich allerdings bei Suszeptibilitätsmessungen nicht als Anomalie in der χ_m^{-1} vs T-Kurve bemerkbar machte (127). Eine Erklärung dieses Verhaltens steht noch aus.

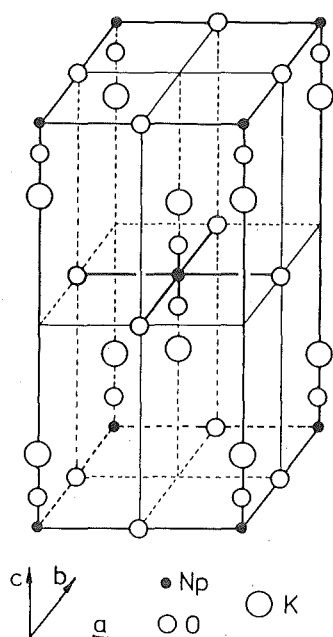


Abb. 96: Elementarzelle des K_2NpO_4 ; das Np-Oktaheder ist hervorgehoben

5.1.4. Die Neptunate(IV) BaNpO_3 und SrNpO_3

BaNpO_3 und SrNpO_3 wurden zuerst von Keller dargestellt und röntgenographisch untersucht (140). Beide Verbindungen kristallisieren in der Perowskitstruktur. Im Fall des BaNpO_3 ließen sich die Beugungsdiagramme unter Annahme des idealen Strukturtyps indizieren, für SrNpO_3 wurden nicht näher beschriebene Verzerrungen festgestellt. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu:

$$\text{BaNpO}_3: a = 438,4 \text{ pm}$$

$$\text{SrNpO}_3: a = 428 \text{ pm.}$$

Damit berechnen sich die ungefähren Np-Np-Abstände zu:

$$\text{BaNpO}_3: ff = 438,4 \text{ pm}$$

$$\text{SrNpO}_3: ff = 428 \text{ pm.}$$

Mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen und Elektronenabsorptionsspektren wurden bei beiden Verbindungen Störungen der kubischen Kristallsymmetrie bewiesen (128, 129). Dieser Befund bestätigte sich bei Mößbaueruntersuchungen am BaNpO_3 (21) und am SrNpO_3 (215, 216, 259).

Für BaNpO_3 ergab sich eine rhomboedrische Koordinationssymmetrie des Zentralions, die aufgrund des Toleranzfaktors (Kap. 4.1.1.) $t = 0,94$ auch zu erwarten ist (21).

Im Fall des SrNpO_3 ist aufgrund des Toleranzfaktors ($t = 0,88$) eine orthorhombische Struktur zu erwarten. Tatsächlich zeigt sich bei Mößbaueruntersuchungen, daß die höchstmögliche Symmetrie am Ort des Np(IV)-Ions orthorhombisch ist (215, 216, 259).

Beide Verbindungen ordnen bei tiefen Temperaturen magnetisch. Die kritischen Temperaturen ergaben sich zu (128):

$$\text{BaNpO}_3: T_c = 48,3 \text{ K}$$

$$\text{SrNpO}_3: T_c = 30,6 \text{ K.}$$

5.1.5. Das Plutonat Li_5PuO_6 ((Rn)5f¹-Konfiguration)

Li_5PuO_6 ist mit Li_5ReO_6 isostrukturell. Wie aus Kap. 4.5.1. hervorgeht, wo dieser Strukturtyp beschrieben wird, berechnet sich der kürzeste Np-Np-Abstand zu:

$$ff = \sqrt{c^2/9 + a^2/9}$$

Demnach ergibt sich aus den Gitterkonstanten des Li_5PuO_6 ($a = 519$ pm, $c = 1448$ pm) (147) ein Abstand von:

$$ff = 513 \text{ pm.}$$

Das magnetische Verhalten dieser Verbindung wurde von Henrich untersucht (121). Suszeptibilitätsmessungen bestätigen ein Verhalten des Pu(VII), das mit dem anderer 5f¹-Systeme (U(V), Np(VI)) vollkommen konsistent ist. Der Verlauf der χ_m^{-1} vs T-Kurve entspricht den Erwartungen für das 5f¹-System im oktaedrischen Kristallfeld.

Das Auftreten einer magnetischen Ordnung wurde nicht beobachtet.

5.2. Die (Rn)5f⁰-Systeme

Sämtliche bisher untersuchten Verbindungen mit (Rn)5f⁰-Elektronenkonfiguration des Zentralions weisen eine schwache temperaturunabhängige, paramagnetische Suszeptibilität auf (Tab. 28).

Während die Suszeptibilitätswerte aller untersuchten ternären U(VI)-Oxide zwischen 110 und $160 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegen, liegt der entsprechende Wert des isoelektronischen Np(VII) höher.

Die (Rn)5f⁰-Zentralionen besitzen selbst keine f-Elektronen, die eine paramagnetische Suszeptibilität erzeugen können. Daß diese dennoch vorliegt, ist ein deutliches Zeichen für eine gewisse Kovalenz in den U-O-Bindungen, d.h. die ternären Oxide des U(VI) und Np(VII) können keinesfalls als rein ionische Verbindungen angesehen werden.

Tab. 28: Temperaturunabhängige Suszeptibilitäten
der (Rn)5f⁰-Systeme

Verbindung	χ_m^{TIP} ($10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Referenz
$\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$	152	121
$\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$	114	121
Li_2UO_4	240 a)	121
$\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$	142	121
$\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$	135	250
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	133	250
Sr_3UO_6	158	diese Arbeit
Ca_3UO_6	156	diese Arbeit
BaUO_4	143	diese Arbeit
SrUO_4	143	diese Arbeit
Na_4UO_5	162	diese Arbeit
Li_5NpO_6	225	121
Li_5NpO_6	217	diese Arbeit

a) die anomal hohe Suszeptibilität des Li_2UO_4 wurde durch eine in der Probe vorhandene ferromagnetische Verunreinigung erklärt (121).

Liegen im Kristallgitter der untersuchten Oxide Uranyl- bzw. Neptunylgruppen vor, ist das Auftreten starker Kovalenzeffekte nicht überraschend. Jedoch auch im Fall eines UO_6 -Oktaeders mit etwa gleich langen U-O-Bindungen liegt der Wert für χ_m^{TIP} in der gleichen Größenordnung, d.h. auch hier ist der Einfluß bindender Elektronen auf das magnetische Verhalten keineswegs vernachlässigbar.

Daß die Suszeptibilitäten der Np(VII)- durchweg höher als die der U(VI)-Verbindungen liegen, bestätigt die allgemeine Beobachtung, daß bei den Actiniden mit steigender Oxidationsstufe die Kovalenz zunimmt.

5.3. Die (Rn)5f¹-Systeme

Alle Verbindungen mit (Rn)5f¹-Elektronenkonfiguration des Zentralions weisen ebenfalls einen temperaturunabhängigen Anteil der Suszeptibilität mit Werten zwischen 240 und 420 · 10⁻⁶ cm³ mol⁻¹ auf (Tab. 29).

Tab. 29: Temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität der ternären Oxide mit (Rn)5f¹-Elektronenkonfiguration

Verbindung	χ_m^{TIP} (10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹)	Referenz
LiUO ₃	272	121, 122
NaUO ₃	345	121, 122
KUO ₃	440	121, 122
Li ₃ UO ₄	280	121, 122
Li ₇ UO ₆	238	121, 122
Na ₂ NpO ₄	372	121, 122
Li ₄ NpO ₅	331	121, 122
Na ₄ NpO ₅	342	diese Arbeit
Li ₆ NpO ₆	389	diese Arbeit
Na ₆ NpO ₆	376	diese Arbeit
Ba ₃ NpO ₆	340	121, 122
Sr ₃ NpO ₆	283	diese Arbeit
Ca ₃ NpO ₆	347	diese Arbeit
BaNpO ₄	335	diese Arbeit
Li ₅ PuO ₆	300	121, 122

Zieht man von diesen χ_m^{TIP} -Werten den auf den (Rn)-Rumpf zurückzuführenden Wert von ca. 144 · 10⁻⁶ cm³ mol⁻¹ ab (Kap. 5.2.), ergeben sich χ_m^{TIP} -Werte zwischen 96 und 296 · 10⁻⁶ cm³ mol⁻¹. Diese entsprechen dem Anteil der temperaturunabhängigen Suszeptibilität, der auf den Einfluß des Kristallfelds auf das einzelne 5f-Elektron zurückzuführen ist (Kap. 1.1.2.2.).

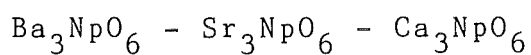
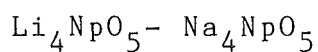
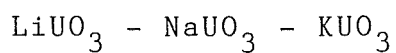
Diese Werte sollten beim Vorliegen von rein ionischen Np-O-Bindungen sowohl mit den Energien der $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ -Elektronenübergänge als auch mit den magnetischen Momenten der 5f¹-Ionen (Tab. 30)

korrelieren, weil alle drei Parameter von der Kristallfeldstärke abhängen (Kap. 1). Wie aus den Tabellen 29 und 30 hervorgeht, liegt eine solche Korrelation bei isostrukturellen Verbindungen auch tatsächlich qualitativ vor.

Tab. 30: Magnetische Momente des Zentralions der bisher untersuchten ternären oxidischen $5f^1$ -Systeme bei Raumtemperatur

Verbindung	μ (μ_B)	Referenz
LiUO_3	1,117	121, 122
NaUO_3	1,117	121, 122
KUO_3	1,212	121, 122
RbUO_3	ca. 1,216	123
Li_3UO_4	0,922	121, 122
Li_7UO_6	0,873	121, 122
Na_2NpO_4	1,053	121, 122
Li_4NpO_5	0,994	121, 122
Na_4NpO_5	1,018	diese Arbeit
Li_6NpO_6	1,083	diese Arbeit
Na_6NpO_6	1,005	diese Arbeit
Ba_3NpO_6	1,012	121, 122
Sr_3NpO_6	0,933	diese Arbeit
Ca_3NpO_6	1,089	diese Arbeit
BaNpO_4	1,097	diese Arbeit
Li_5PuO_6	0,955	121, 122

In den Reihen



korrelieren die Werte der temperaturunabhängigen, paramagneti-

schen Suszeptibilität mit den magnetischen Momenten der Zentralionen: Bei stärkerem TIP treten auch größere effektive Momente auf, weil mit sinkender Stärke des oktaedrischen Kristallfelds die $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ -Aufspaltung kleiner wird (Kap. 4.1.3., Abb. 46).

Prinzipiell sind die gemessenen effektiven Momente der $(Rn)5f^1$ -Systeme im gesamten Temperaturbereich kleiner als für reine Kristallfeldwechselwirkung erwartet wird (Kap. 4.). Dies deutet darauf hin, daß wie bei den $5f^0$ -Systemen auch hier starke Kovalenzeffekte in den Np-O- bzw. U-O-Bindungen wirksam sind.

Der große Einfluß des Kovalenzgrads der An-O-Bindungen auf die magnetischen Momente beruht darauf, daß der Beitrag der kovalent gebundenen ("gepaarten") Elektronen zum Paramagnetismus praktisch null ist. Besonders deutlich wird dieser Effekt in Kristallen, in denen die Bindungsabstände so kurz sind, daß sich Energiebänder ausbilden können: Dort werden keine lokalisierten magnetischen Momente beobachtet, sondern allenfalls ein schwacher Pauli-Bandmagnetismus (260).

5.4. Kriterien für das Auftreten von magnetischer Ordnung

In den vorangegangenen Kapiteln (4.1. bis 5.3.) wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften einer Reihe ternärer Oxide beschrieben. Dabei wurde in einigen Fällen das Auftreten einer magnetischen Ordnung beobachtet, bei anderen nicht. Die schon an den entsprechenden Stellen gezogenen Schlüsse über den Zusammenhang zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften sollen hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden.

Bei Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl des Zentralions, d.h. mit einem magnetischen Grundzustand, ist im allgemeinen mit magnetischer Kopplung bei tiefen Temperaturen zu rechnen. In Tab. 31 sind sämtliche bisher untersuchten ternären Oxide mit $5f^{2n+1}$ -Elektronenkonfiguration, ihre Kristallstrukturen und, falls vorhanden, ihre Übergangstemperaturen aufgelistet.

Tab. 31: Liste der untersuchten ternären Oxide, ihre Kristallstrukturen, An-An-Abstände und Übergangstemperaturen

Elektronen- konfiguration	Verbindung	Kristall- struktur	kürzester An-An-Abstand (pm)	Übergangs- temperatur (K)	Referenz	
5f ¹ :	LiUO ₃	rhomboedrisch	400	16,9	122, 130	
	NaUO ₃	orthorhombisch	413	31,1	123, 125, 130	
	KUO ₃	kubisch	429	16,0	122, 130	
	RbUO ₃	kubisch	432	32,0	123	
	Li ₃ UO ₄	tetragonal	449	6	122, 123, 130	
	Li ₇ UO ₆	hexagonal	615	a)	122	
	Na ₂ NpO ₄	orthorhombisch	444	7	122	
	K ₂ NpO ₄	tetragonal	423	19,5	126, 127	
	Li ₄ NpO ₅	tetragonal	443	20	122	
	Na ₄ NpO ₅	tetragonal	459	a)	diese Arbeit	
	Li ₆ NpO ₆	hexagonal	520	a)	diese Arbeit	
	Na ₆ NpO ₆	hexagonal	567	a)	diese Arbeit	
	Ba ₃ NpO ₃	orthorhombisch?	627	a)	121, 122	
	Sr ₃ NpO ₆	orthorhombisch	598	a)	diese Arbeit	
	Ca ₃ NpO ₆	orthorhombisch	574	a)	diese Arbeit	
	BaNpO ₄	orthorhombisch	404	18,3	diese Arbeit	
	5f ³ :	BaNpO ₃	rhomboedrisch	438	48,3	128, 130
		SrNpO ₃	orthorhombisch?	428	30,6	130, 128, 215 216, 259
NpGeO ₄		tetragonal	477	<4	diese Arbeit	

a) keine Ordnung oberhalb von 4,2 K

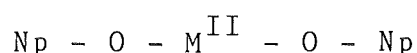
Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungsklasse liegen die Abstände zwischen benachbarten paramagnetischen Zentren im Kristallgitter im Bereich von 350 bis 700 pm. Aus der in Kap. 1.2.1.1. durchgeführten Modellrechnung geht klar hervor, daß bei solchen Abständen und magnetischen Momenten bis ca. 1,5 μ_B (Kap. 5.3.) das Auftreten magnetischer Ordnungsphänomene bei Temperaturen oberhalb von 1 K aufgrund von Dipol-Dipol-Wechsel-

wirkung auszuschließen ist. Es muß daher angenommen werden, daß die beobachteten magnetischen Übergänge die Folge der Kopplung über einen Austauschmechanismus (Kap. 1.2.1.4.) sind.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen machen eine direkte Austauschwechselwirkung praktisch unmöglich: Einerseits sind die Abstände zwischen den $5f^q$ -Ionen zu groß, um eine nennenswerte direkte Überlappung der f-Orbitale zuzulassen, andererseits ist die Verbindung zwischen zwei An-Ionen im Gitter in den meisten Fällen durch ein oder mehrere Sauerstoff- bzw. Metallionen unterbrochen. Der maßgebliche Kopplungsmechanismus muß folglich Superaustausch über Sauerstoffionen sein.

Eine notwendige Bedingung für einen Superaustauschmechanismus ist das Vorliegen von An-O-An-Ketten im Gitter. Sämtliche untersuchten Verbindungen, die diese Konfiguration nicht aufweisen, ordnen nicht magnetisch.

Zum Beispiel besteht das Gitter der Alkalinaptunate Li_6NpO_6 und Na_6NpO_6 (Kap. 4.5.) aus isolierten NpO_6 -Oktaedern, daher wurde auch keine magnetische Ordnung beobachtet. Noch deutlicher wird die Notwendigkeit solcher Ketten für den Superaustausch im Fall der Erdalkalineptunate $\text{M}^{\text{II}}_3\text{NpO}_6$ (Kap. 4.2.). Im Gitter dieser Verbindungen liegen Ketten der Art



vor, der Superaustausch wird durch ein dazwischenliegendes diamagnetisches Ion unterdrückt. Der Ersatz dieses diamagnetischen Ions durch ein paramagnetisches Übergangsmetallion wie Mn^{2+} oder Fe^{2+} führt zum Auftreten von magnetischer Ordnung: Die geordneten Perowskite $\text{Ba}_2\text{MnNpO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{FeNpO}_6$ weisen Übergangstemperaturen von 65 K bzw. 200 K auf (261).

Ob die An-O-An-Ketten in ein, zwei oder drei Kristallrichtungen vorliegen, hat dabei praktisch keinen Einfluß. So wird das Auftreten von magnetischen Übergängen beispielsweise im Li_4NpO_5 (Ketten eindimensional, Kap. 4.4.), im BaNpO_4 (Ketten zweidi-

mensional, Kap. 4.3.) sowie im KUO_3 (Ketten dreidimensional, Kap. 5.1.) beobachtet.

Einen großen Einfluß hat dagegen der An-An-Abstand im Kristallgitter. Bei allen bisher untersuchten Verbindungen mit linearer An-O-An-Konfiguration tritt oberhalb eines gewissen kritischen Abstands (Kap. 4.4.) zwischen den An-Ionen keine magnetische Ordnung mehr auf (Abb. 97).

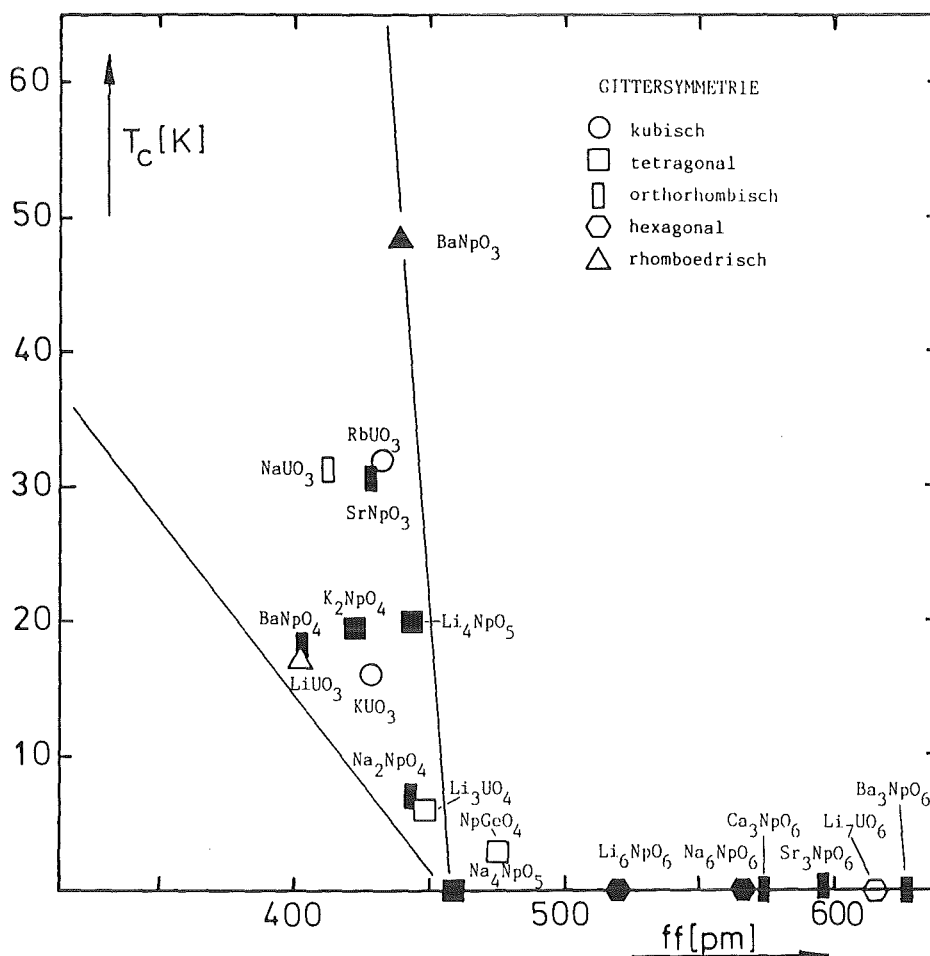


Abb. 97: Übergangstemperaturen ternärer An-Oxide als Funktion des An-An-Abstands

Besonders deutlich wird dieser Befund beim Vergleich der Neptunate Li_4NpO_5 und Na_4NpO_5 (Kap. 4.4.). Während Li_4NpO_5 mit einem Np-Np-Abstand von

$$ff = 443,2 \text{ pm}$$

bei ca. 20 K magnetisch ordnet, wurde ein Übergang im isostrukturellen Na_4NpO_5 mit

$$ff = 461,1 \text{ pm}$$

nicht beobachtet. Nach den bisher vorliegenden experimentellen Daten liegt der kritische Abstand daher bei ca. 460 pm. Dieser Wert sollte allerdings mit Hilfe magnetischer Untersuchungen an weiteren ternären Oxiden noch genauer festgelegt werden.

Die einzige Ausnahme in Abb. 97 ist das tetragonale NpGeO_4 . Wie in Kap. 4.6. beschrieben, weist diese Verbindung im Gitter keine linearen, sondern gewinkelte Np-O-Np-Gruppierungen auf. Es muß daher geschlossen werden, daß hier, trotz eines relativ großen Np-Np-Abstands, aufgrund des auftretenden Winkels eine bessere Überlappung der beteiligten Orbitale ermöglicht wird. Wegen fehlender experimenteller Daten kann hier zur Zeit allerdings keine Systematik festgestellt werden.

Zur Klärung der Frage nach dem Einfluß des Np-O-Np-Winkels auf den Superaustausch sollten daher unbedingt weitere Verbindungen mit gewinkelten An-O-An-Ketten magnetisch untersucht werden.

LITERATURVERZEICHNIS

Allgemeine Literatur

1. K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik II, Springer Verlag, Heidelberg, 1970
2. J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, J. Wiley + Sons, New York, 1963
3. E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, Theory and Application of Molecular Paramagnetism, J. Wiley + Sons, New York, 1976
4. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 5. Auflage, R. Oldenburg Verlag, München, 1980
5. J.S. Smart, Effective Field Theories of Magnetism, W.B. Saunders Cie, Philadelphia, 1966
6. A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973
7. P. Erdös, J.M. Robinson, The Physics of Actinide Compounds, Plenum Press, New York, 1983
8. S.V. Vonsovskii, Magnetism, Vol. I und II, Holsted Press, New York, 1974
9. A.J. Freeman, J.B. Darby (ed), The Actinides, Electronic Structure and Related Properties, Academic Press Inc., New York, 1974
10. C. Keller, The Chemistry of the Transuranium Elements, Verlag Chemie, Weinheim, 1971
11. J.H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, 1965

Spezielle Literatur

12. P. Fulde in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K.A. Gschneider, R. Eyring (eds), North Holland, 1979
13. V. Dohm, P. Fulde, Z. Phys. B21 (1975) 369
14. E. Gamp, N. Edelstein, C. Khan Malek, S. Hubert, M. Genet, J. Chem. Phys. 79 (1983) 2023
15. B. Kanellakopulos, R. Klenze, Workshop on the Utilisation of X-Ray Structure Determination, Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe, 15. Mai 1985
16. G.H. Lander, J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (1980) 1208
17. S.S. Sidhu, W. Vogelsang, K.D. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1197
18. W.L. Pillinger, J.A. Stone, Moessbauer Effect Methodology, Vol 4, 1968
19. W. Potzel, J. Moser, L. Asch, G.M. Kalvius, Hyperfine Interactions 13 (1983) 175
20. K. Fröhlich, P. Gütlich, C. Keller, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972) 971
21. T. Krüger, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1982
22. H. Bethe, Ann. Phys. 3 (1929) 133
23. H.U. Rahman, Physica, 45 (1970) 511
24. K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1381
25. N.M. Edelstein in "Organometallics of the f-Elements", T.J. Marks, R.D. Fischer (eds), D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1979
26. W. Trzebiatowski, P.W. Selwood, J. Chem. 72 (1950) 4504

27. W.M. Jones, J. Gordon, E.A. Long, J. Chem. Phys. 20 (1952) 695
28. E. Slowinsky, N. Elliott, Acta Cryst. 5 (1952) 768
29. D.W. Osborne, E.F. Westrum, J. Chem. Phys. 21 (1953) 114
30. D.G. Henshaw, B.N. Brockhouse, Bull. Am. Phys. Soc. 2 (1957) 9
31. C.A. Hutchinson, G.A. Candela, J. Chem. Phys. 27 (1957) 707
32. A. Arrott, J.E. Goldman, Phys. Rev. 108 (1957) 948
33. B. Béthoux, P. Thomas, Cpt. Rend. 253 (1961) 2043
34. B.T.M. Willis, R.I. Taylor, Phys. Lett. 17 (1965) 188
35. B.C. Frazer, G. Shirane, D.E. Cox, C.E. Olsen, Phys. Rev. A140 (1965) 1448
36. M. Blume, Phys. Rev. 141 (1966) 517
37. G. Dolling, R.A. Cowley, Phys. Rev. Lett. 16 (1966) 683
38. M.R. Daniel, Phys. Lett. 22 (1966) 131
39. H.U. Rahman, W.A. Runciman, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1983
40. O.G. Brandt, C.T. Walker, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 11
41. K. Aring, A.J. Sievers, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1496
42. R.J. Elliott, M.F. Thorpe, J. Appl. Phys. 39 (1968) 802
43. J.B. Comly, J. Appl. Phys. 39 (1968) 716
44. S.J. Allen, Phys. Rev. 166 (1968) 530
45. S.J. Allen, Phys. Rev. 167 (1968) 492
46. M.P. Eastman, H.G. Hecht, W.B. Lewis, J. Chem. Phys. 54 (1971) 4141
47. G.H. Lander, M.H. Mueller, Phys. Rev. B10 (1974) 1194
48. B.W. Veal, D.J. Lam, Phys. Rev. B10 (1974) 4902
49. J. Faber, G.H. Lander, B.R. Cooper, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1770

50. G.H. Lander, J. Faber, A.J. Freeman, J.P. Desclaux, Phys. Rev. B13 (1976) 1177
51. S.A. Brazovskii, I.E. Dzyaloshinskii, B.G. Kukharenko, Sov. Phys. JETP, 43 (1976) 1178
52. J. Faber, G.H. Lander, Phys. Rev. B14 (1976) 1151
53. I.E. Dzyaloshinskii, Comm. Phys. 2 (1977) 69
54. B.R. Cooper, Phys. Rev. B17 (1978) 293
55. R. Siemann, B.R. Cooper, Phys. Rev. B20 (1979) 2869
56. A. Andreeff, T. Frauenheim, K. Hennig, B. Lippold, W. Matz, G. Schuster, Report JINR-E14-80-648
57. S.E. Nave, R.G. Haire, P.G. Huray, J.M. Moore, Report ORNL 6037
58. S. Kern, C.K. Loong, G.H. Lander, Phys. Rev. z. Zt. in Druck
59. B. Kanellakopoulos, R. Klenze in "Plutonium Chemistry", W.T. Carnall, G.R. Choppin (ed), ACS Symposium Series, 1983
60. B. Kanellakopoulos, F. Baumgärtner, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, "Uran" E2 (1980) 113
61. B. Kanellakopoulos in "NATO Advanced Study Institute", C44 (1978/79)
62. F. Baumgärtner, B. Kanellakopoulos, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, "Transurane", C4 (1972) 271
63. T.J. Marks, J. Organomet. Chem., 79 (1974) 181; 95 (1975) 293; 119 (1976) 229; 138 (1977) 157; 158 (1978) 325; 180 (1979) 153; 227 (1982) 317
64. D. Damien, C.H. de Novion, J. Nucl. Mat. 100 (1981) 167
65. M. Goeppert Mayer, Phys. Rev. 60 (1941) 184
66. R. Latter, Phys. Rev. 99 (1955) 510
67. C.A. Coulson, C.S. Sharma, Proc. Phys. Soc. 79 (1962) 920
68. J. Brickmann, M. Klöffler, H.U. Raab, Chemie in unserer Zeit 1 (1978) 23

69. C.K. Jørgensen, J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 301
70. B. Kanellakopulos, KfK-Nachrichten, 4 (1980) 49
71. J.C. Eisenstein, J. Chem. Phys. 25 (1956) 142
72. S.J. Lippard in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol 8, F.A. Cotton (ed), Interscience 1967
73. S.E. Nave, R.G. Haire, P.G. Huray, Phys. Rev. B28 (1983) 2317
74. B. Kanellakopulos, pers. Mitteilung 1985
75. B. Kanellakopulos, Chemiker Zeitung, 97 (1973) 515
76. B. Kanellakopulos, R.D. Fischer in "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, "Transurane" Teil A2,
77. B. Kanellakopulos und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse
78. P. Erdös, G. Solt, Z. Zolnierek, A. Blaise, J.M. Fournier, Physica 102B (1980) 164
79. G. Solt, P. Erdös, J. Magnet. Magn. Mat. 15-18 (1980) 57
80. B.D. Dunlap, G.M. Kalvius, D.J. Lam, M.B. Brodsky, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1365
81. R.D. Meeker, B.D. Dunlap, D. Cohen, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 551
82. E.F. Westrum jr., J.B. Hatcher, D.W. Osborne, J. Chem. Phys. 21 (1953) 419
83. B.W. Veal, D.J. Lam, H. Diamond, Physica 86-88B (1977) 1193
84. R.P. Richardson, J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 56 (1972) 256
85. R.P. Richardson, J.B. Gruber, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1269
86. L. Heaton, M.H. Mueller, J.M. Williams, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1651
87. D.E. Cox, B.C. Frazer, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1649
88. G. Raphael, R. Lallement, Sol. State Commun. 6 (1968) 383
89. P. Chereau, J.-F. Wadier, J. Nucl. Mat. 46 (1973) 1

90. C.E. McNeilly, J. Nucl. Mat. 11 (1964) 53
91. D.G. Karraker, J. Chem. Phys. 63 (1975) 3174
92. G.M. Kalvius, S.L. Ruby, B.D. Dunlap, G.K. Shenoy, D. Cohen, M.B. Brodsky, Phys. Lett. 29B (1969) 489
93. W. Kolbe, N. Edelstein, C.B. Finch, M.M. Abraham, J. Chem. Phys. 60 (1974) 607
94. M.M. Abraham, L.A. Boatner, C.B. Finch, R.W. Reynolds, Phys. Rev. B 3 (1971) 2864
95. M. Noé, J. Fuger, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7 (1971) 421
96. J.R. Peterson, J. Fuger, J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 4111
97. B. Kanellakopoulos, W. Müller, Chemiedozententagung Berlin, BRD, 1983 April 2-7
98. R.G. Haire, S.E. Nave, P.G. Huray, Proc. 12^{ièmes} Journées des Actinides, Orsay, 1982, Institut de Physique Nucleaire, Orsay, 1982, S. 35
99. B. Kanellakopoulos, R.G. Haire, J.R. Peterson, E. Dornbeger, bisher unveröffentlicht
100. M. Bickel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1982
101. D.G. Karraker, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1444
102. L.A. Boatner, R.W. Reynolds, C.B. Finch, M.M. Abraham, Phys. Lett. A42 (1972) 93
103. S.E. Nave, R.G. Haire, P.G. Huray, Rep. LBL-12441, 144
104. L.B. Asprey, F.H. Ellinger, S. Fried, W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1707
105. H.O. Haug, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2753
106. W.C. Mosley, Report DP-MS-67-104
107. M. Noé, J. Fuger, G. Duyckaerts, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6 (1970) 111

108. J. C. Wallmann, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 2053
109. J.R. Peterson, B.B. Cunningham, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3 (1967) 327
110. R.D. Baybarz, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 1769
111. R.D. Baybarz, R.G. Haire, J.A. Fahey, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 557
112. G.Raphael, C. de Novion, Journal de physique, 30 (1969) 261
113. B. McCart, G.H. Lander, A.T. Aldred, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5263
114. H.E. Flotow, M. Tetenbaum, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5269
115. L.R. Morss, J. Fuger, J. Goffart, R.G. Haire, Inorg. Chem 22 (1983) 1993
116. P.G. Huray, S.E. Nave, J. Less. Comm. Met. 93 (1983) 293
117. W. Rüdorff, W. Menzer, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 292 (1957) 188
118. S. Kemmler-Sack, E. Stumpp, W. Rüdorff, H. Erfurth, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 354 (1967) 287
119. L.R. Morss, Proceedings of Actinides 1981, Asimular, California, USA
120. H.H. Hill in "Plutonium 1970", W.N. Miner (ed), Met. Soc. AIME, New York
121. E. Henrich, Dissertation, Universität Heidelberg, 1971
122. B. Kanellakopoulos, E. Henrich, C. Keller, F. Baumgärtner, E. König, V.P. Desai, Chemical Phys. 53 (1980) 197
123. C. Miyake, K. Fuji, S. Imoto, Chem. Phys. Lett. 61 (1979) 124
124. C. Miyake, H. Takeuchi, H. Ohya-Nishiguchi, S. Imoto, Phys. Stat. Sol. 74 (1982) 17
125. C. Miyake, K. Fuji, S. Imoto, Chem. Phys. Lett. 46 (1977) 349
126. J. Jové, F. Nectoux, A. Tabuteau, M. Pagés, Proceeding of the Indian Science Academy, Physical Science, International Conf. on the Appl. of the Moessbauer effect, 410 (1982) 580

127. F. Nectoux, J. Jové, A. Cousson, M. Pagés, J. Gal, J. Magn. Magn. Mat. 24 (1981) L113
128. B. Kanellakopoulos, C. Keller, R. Klenze, A.H. Stollenwerk, Physica 102B (1980) 221
129. A.H. Stollenwerk, Dissertation, Universität Heidelberg, 1979
130. E. König, C. Rudowicz, V.P. Desai, B. Kanellakopoulos, J. Chem. Phys. 78 (1983) 576
131. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Euke Verlag, Stuttgart, 1960
132. P. Pierron, Bull. Soc. Chim. France 6 (1939) 235
133. E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Ztschr. Elektrochem. 40 (1934) 588
134. A. Hoffmann, Z. Phys. Chem. B28 (1935) 65
135. H. Dienert, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1958
136. M. Bickel, B. Kanellakopoulos, R. Klenze, bisher unveröffentlicht
137. I.A. Bereznikova, E.A. Ippolitova, Y.P. Simanov, L.M. Kovba, ANL-Trans-33 (1961) 176
138. E.A. Ippolitova, I.A. Bereznikova, V.D. Kosynkin, Y.P. Simanov, L.M. Kovba, ANL-Trans-33 (1961) 180
139. C. Keller, KfK-225, (1964)
140. C. Keller, Nukleonik, 5 (1963) 7
141. E.A. Ippolitova, I.A. Bereznikova, V.Y. Leanidov, C.M. Kovba, ANL-Trans-33 (1961) 186
142. L. Koch, KfK-196 (1964)
143. C. Keller, L. Koch, K.H. Walter, J. inorg. nucl. Chem. 27 (1965) 1205
144. C. Keller, Nukleonik 5 (1963) 4
145. S.K. Awasthi, L. Martinot, J. Fuger, G. Duyckaerts, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7 (1971) 145

146. C. Keller, H. Seiffert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 51
147. C. Keller, H. Seiffert, *Angew. Chem.* 81 (1969) 294
148. M. Pagés, F. Nectoux, M.W. Freundlich, *Compt. Acad. Sc. Paris*, C273 (1971) 978
149. K. Krogmann, Programm GIVER zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, Universität Karlsruhe (TH), 1971
150. J. Ziolkowski, *J. Sol. State Chem.* 57 (1985) 269
151. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
152. H. Schmieder, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, *Appl. Spectroscopy*, 24 (1970) 499
153. C. Aderhold, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1972
154. V.M. Goldschmidt, *Skrifter Utgitt Norsk. Vidensk. Akad. Oslo Math. Naturw. Kl.* 1926, Nr. 2
155. W.H. Zachariasen, *Skrifter Utgitt Norsk. Vidensk. Akad. Oslo Math. Naturw. Kl.* 1928, Nr. 4
156. I. Naray-Szabo, *Publ. Univ. Tech. Sci. Budapest* 1 (1947) 30
157. J.B. Goodenough, J.M. Longo, *Landolt-Börnstein, Numerical and Functional Data*, Vol. III/4a, 131, Springer, N.Y. 1970
158. A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender, *Acta Cryst.* B28 (1972) 956
159. W.R. Angus, *Proc. Roy. Soc. London* 136 (1932) 569
160. S. Geller, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 1236
161. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, New York, 1960
162. P. Schuster, *Ligandenfeldtheorie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973
163. J.T. Last, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1740
164. C.H. Perry, B.N. Khanna, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* A135 (1964) 408

165. T. Dupuis, V. Lorenzelli, C.R. Acad. Sci B264 (1967) 1019
166. J. Hauck, Z. Naturforschg. 25 b (1970) 224
167. A.F. Corsmit, H.E. Hoefdraad, G. Blasse, J. inorg. nucl. Chem. 34 (1972) 3401
168. G. Blasse, J. inorg. nucl. Chem. 35 (1973) 680
169. G. Blasse, A.F. Corsmit, J. Sol. State Chem. 6 (1973) 513
170. A. Lentz, Z. anorg. allg. Chem. 402 (1973) 153
171. H.-J. Schittenhelm, S. Kemmler-Sack, Z. anorg. allg. Chem. 407 (1974) 181
172. H.-J. Schittenhelm, S. Kemmler-Sack, Z. anorg. allg. Chem. 410 (1974) 39
173. M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, Spectrochimica Acta, 30A (1974) 1771
174. A. Lentz, Z. anorg. allg. Chem. 392 (1972) 218
175. S. Kemmler-Sack, I. Seemann, Z. anorg. allg. Chem. 411 (1975) 61
176. R. Klenze, Dissertation, Universität Heidelberg, 1985
177. A.M. Crosswhite, H. Crosswhite, J. Opt. Soc. Am. B1 (1984) 246
178. R. Scholder, Angew. Chem. 70 (1958) 583
179. E.G. Steward, H.P. Rooksby, Acta Cryst. 4 (1951) 503
180. R. Scholder, L. Brixner, Z. Naturforschg. 10 b (1955) 178
181. R. Gens, J. Fuger, L.R. Morss, C.W. Williams, J. Chem. Thermodynamics 17 (1985) 561
182. A.W. Sleight, R. Ward, Inorg. Chem. 1 (1962) 790
183. L. Katz, R. Ward, Inorg. Chem. 3 (1964) 205
184. G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 993
185. W. Rüdorff, F. Pfitzner, Z. Naturforschg. 9 b (1954) 568

186. H.M. Rietveld, Acta Cryst. 20 (1966) 508
187. B.O. Loopstra, H.M. Rietveld, Acta Cryst. B25 (1969) 787
188. L.R. Morss, J. Fuger, H.D.B. Jenkins, J. Chem. Thermodynamics 14 (1982) 377
189. L.R. Morss, C.W. Williams, I.K. Chol, R. Gens, J. Fuger, J. Chem. Thermodynamics 15 (1983) 1093
190. D.G. Karraker, Inorg. Chem. 3 (1964) 1618
191. M.J. Reisfeld, G.A. Crosby, Inorg. Chem. 4 (1965) 65
192. S. Kemmler-Sack, Z. anorg. allg. Chem. 363 (1968) 282
193. S. Kemmler-Sack, Z. anorg. allg. Chem. 363 (1968) 295
194. J. Selbin, C.J. Ballhausen, D.G. Durrett, Inorg. Chem. 11 (1972) 510
195. J. Mulak, J. Zolnierek, Bull. Acad. Polon. Sciences, 20 (1972) 1081
196. W.B. Lewis, H.G. Hecht, M.P. Eastman, Inorg. Chem. 12 (1973) 1634
197. W.H. Zachariasen, MDDC-1152, 1947
198. S. Samson, L.G. Sillén, Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi 25 A, Nr. 21 (1947) 1
199. W.H. Zachariasen, Acta Cryst. 1 (1948) 281
200. C. Keller, Nukleonik, 4 (1962) 271
201. L.H. Jones, R.A. Penneman, J. Chem. Phys. 21 (1953) 542
202. L.H. Jones, Spectrochim. Acta 10 (1958) 395
203. L.H. Jones, Spectrochim. Acta 11 (1959) 409
204. H.R. Hoekstra, Inorg. Chem. 2 (1963) 492
205. J.G. Allpress, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964) 1847
206. H.R. Hoekstra, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 801
207. J. Klima, D. Jakes, J. Moravec, J. inorg. nucl. Chem. 28 (1966) 1861

208. W.T. Carnall, S.J. Neufeldt, A. Walker, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1808
209. D. Jakes, J. Moravec, I. Krivy, L. Sedlakova, *Z. anorg. allg. Chem.* 347 (1966) 218
210. C.G. Barraclough, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* 136 (1959) 3552
211. W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 7 (1954) 795
212. P. Caillet, R. Brochu, *Bull. Soc. Chim. France* 1 (1970) 41
213. H. Tagawa, T. Fujino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 489
214. S. Geggus, G. Adrian, H. Appel, M. Bickel, H. Haffner, B. Kanellakopulos, *Roy. Soc. Chem.*, 26th Moessbauer Discussion Group Meeting, University of East Anglia, Birmingham, July 8-10, 1985
215. M. Bickel, S. Geggus, H. Appel, H. Haffner, B. Kanellakopulos, *Proceedings of ACTINIDES 85*, Aix en Provence, September 1-6, 1985, S. 64
216. S. Geggus, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe (TH), 1986
217. J.R. Findley, J.N. Gregory, G. Weldrick, *Report AERE-C/M-265* (1955)
218. J. Hauck, *Z. Naturforschg.* 24 b (1969) 647
219. L.M. Kovba, *Zhurn. Strukt. Khim.* 3 (1962) 159
220. H. Hoekstra, S. Siegel, *J. inorg. nucl. Chem.* 26 (1964) 693
221. W.H. Zachariasen, *Act. Cryst.* 2 (1949) 296
222. K. Ohwada, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2281
223. R. Scholder, K.L. Huppert, *Dissertation K.L. Huppert*, Technische Hochschule Karlsruhe, 1958
224. R. Scholder, K.L. Huppert, P.P. Pfeiffer, *Angew. Chem.* 75 (1963) 375

225. J. Hauck, Z. Naturforschg. 23 b (1968) 1603
226. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 251
227. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 455
228. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 1067
229. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 647
230. J. Hauck, Z. Naturforschg. 28 b (1973) 215
231. G. Prins, E.H.P. Cordfunke, J. Less Comm. Met. 91 (1983) 177
232. J. Hauck, J. inorg. nucl. Chem. 36 (1974) 2291
233. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 645
234. J. Hauck, A. Fadini, Z. Naturforschg. 25 b (1970) 422
235. J. Hauck, Z. Naturforschg. 25 b (1970) 647
236. J. Palacios, I. Navarro, An. Soc. Espan. Fis. Quim. 29 (1931) 21
237. P. Niggly, Zeitschr. f. Krist. 59 (1924) 473
238. A. Zalkin, D.H. Templeton, J. Chem. Phys. 40 (1964) 501
239. M.I. Kay, B.C. Frazer, I. Almodovar, J. Chem. Phys. 40 (1964) 504
240. J.P. Russell, R. Loudon, Proc. Phys. Soc. 85 (1965) 1029
241. A.S. Barker jr., Phys. Rev. 135 (1964) A742
242. G.M. Clark, W.P. Doyle, Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1441
243. R.K. Khanna, E.R. Lippincott, Spectrochim. Acta 24A (1968) 905
244. R. Hubin, P. Tarte, Spectrochim. Acta, 27A (1971) 683
245. M.P. Lahalle, J.C. Krupa, C. Musikas, Abstr. of the presentations of the 15^{èmes} Journées des Actinides, Feb. 26-27, Lüttich, 1985, S. III.6
246. W. Rüdorff, S. Kemmler, H. Leutner, Angew. Chem. 74 (1962) 429
247. S. Kemmler-Sack, W. Rüdorff, Z. Anorg. Allg. Chem. 354 (1967) 255

248. S. Kemmler, Z. Anorg. Allg. Chem. 338 (1965) 9
249. Y. Shiozaki, T. Mitsui, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 1057
250. Spitsyn et al, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 2733
251. W.G. Lyon, D.W. Osborne, H.E. Flotow, H.R. Hoekstra, J. Chem. Thermodynamics 9 (1977) 201
252. G. Blasse, Z. Anorg. Allg. Chem. 327 (1964) 16
253. R. Scholder, H. Gläser, Z. Anorg. Allg. Chem. 327 (1964) 16
254. K.W. Ganter, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1957
255. H. Gläser, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961
256. J. Hauck, Z. Naturforschg. 24 b (1969) 252
257. L.M. Kovba, G.P. Polunina, E.A. Ippolitova, Y.P. Simanov, V.I. Spitsyn, Russ. J. Phys. Chem. 35 (1961) 350
258. H.R. Hoekstra, E. Gebert, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 2219
259. S. Geggus, G. Adrian, H. Appel, H. Haffner, B. Kanellakopoulos, Proceedings of International Conference on the Application of the Moessbauer Effect, 16.-20. Sept. 1985, Leuven
260. J.M. Fournier, Proceedings of ACTINIDES 85, Aix en Provence, Frankreich, 2.-6. Sept. 1985, S. 7
261. E. Simoni, H. Abazli, A. Cousson, M. Pagés, Radiochem. Radioanal. Lett. 49 (1981) 37

A N H A N G

Tab. A1: Radien der vorkommenden Ionen (151)

Ion	Koordinationszahl	Radius (pm)
Li ⁺	4	73,0
Li ⁺	6	90
Na ⁺	4	113
Na ⁺	6	116
Na ⁺	8	132
Na ⁺	12	152
K ⁺	12	178
Rb ⁺	12	186
Ba ²⁺	6	149
Ba ²⁺	12	175
Sr ²⁺	6	132
Sr ²⁺	12	158
Ca ²⁺	6	114
Ca ²⁺	12	148
Ge ⁴⁺	4	53
Pr ⁴⁺	6	99
Ce ⁴⁺	6	101
U ³⁺	6	116,5
U ⁴⁺	6	103
U ⁴⁺	8	114
U ⁵⁺	6	90
U ⁶⁺	6	87
Np ⁴⁺	6	101
Np ⁴⁺	8	112
Np ⁶⁺	6	86
Np ⁷⁺	6	85
O ²⁻	6	126

Tab. A2: $\sin^2\theta$ -Werte des Ca_3UO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
011	26,0	25,5	SW
101	27,6	27,2	SW
110	35,4	35,2	MSW
020	67,6	67,4	SW
112	70,5	70,2	S
200	73,6	73,2	SW
121	94,7 {	94,6	SW
-103		94,9	
-211	98,3	98,1	SW
022	102,5	101,9	SSW
023	143,7	144,9	m
130	169,9	170,0	SSW
114	174,5 {	174,2	SSW
301		174,2	
024	205,5	205,3	m
204	213,8	213,5	SW
-312		214,2	
312	217,4	217,9	SW

Tab. A3: $\sin^2\theta$ -Werte des Sr_3UO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
011	23,6	23,6	SSW
101	32,1	32,0	SSW
020	61,6	61,5	SW
-112	64,1	64,2	S
200	66,3	66,6	SW
201	75,2	75,4	SSW
121	86,8	86,6	SSW
-103	89,5 {	89,5	SSW
-211		89,7	
220	127,8	128,1	S
300	150,2	149,9	SW
-213	154,3	154,1	SSW
-222	159,5	159,8	SSW
-132	186,4	187,2	MSW
-204	195,4	195,5	S

Tab. A4: $\sin^2\theta$ -Werte des Ca_3NpO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
011	25,8	25,7	m
101	27,2	27,2	m
110	35,3 {	35,2	s
002		35,4	
112	70,4	70,6	ss
200	73,2	73,4	sw
121	94,7	94,6	sw
103	98,3	98,0	sw
022	102,5	102,8	ssw
220	140,4	140,8	s
300	164,5	165,1	ssw
213	170,2 {	169,9	sw
130		170,0	
301	174,9	174,0	sw
132	205,6	205,4	m
204	214,8	215,0	msw

Tab. A5: $\sin^2\theta$ -Werte des Sr_3NpO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
011	24,2	23,6	ssw
101	25,3	25,0	ssw
002	32,7	32,6	sw
020	62,5	61,9	sw
112	65,2	65,0	s
200	67,1	67,5	sw
121	87,4	87,0	ssw
103	90,7 {	90,3	msw
211		91,2	
220	129,6	129,5	m
132	188,8	188,9	m
024	192,2	192,5	sw
204	198,3	198,1	s
040	247,2	247,7	ssw
224	258,7	260,1	msw

Tab. A6: $\sin^2\theta$ -Werte des BaUO_4 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
120	54,3	54,2	ss
200	72,4	72,1	s
023	114,5	115,5	ssw
004	141,3	141,1	ssw
040	144,2	144,7	s
140	162,8	162,7	sw
141	171,6	171,5	sw
042	179,6	180,0	ssw
311	179,6	180,0	
124	195,3	195,3	msw
320	198,5	198,4	s
204	213,1	213,2	sw
240	216,9	216,8	ssw
322	233,9	233,7	ssw
242	251,6	252,1	ssw
324	340,2	339,5	m
422	359,1	359,8	m
253	378,0	377,5	sw
431	378,0	378,6	

Tab. A7: $\sin^2\theta$ -Werte des SrUO_4 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
102	56,5	55,8	s
120	57,6	57,3	s
022	73,9	73,8	m
200	76,8	78,7	sw
122	93,7	93,4	sw
031	93,7	93,8	
220	116,3	116,4	ssw
004	144,6	144,4	sw
014	153,2	153,8	s
140	170,1	170,3	ssw
301	186,4	186,2	ssw
310	186,4	186,6	
042	186,4	186,7	
124	201,9	201,7	m
142	206,0	206,4	m
320	215,0	214,8	s
321	223,9	223,8	sw
240	229,8	229,4	sw
322	251,4	250,9	sw

Tab. A8: $\sin^2\theta$ -Werte des BaNpO_4 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
120	57,1	54,6	ss
200	74,2	72,4	s
222	144,7	144,6	s
140	164,4	164,0	sw
310	172,5	172,2	sw
141		172,9	
042	182,2	181,5	sw
124	197,1	197,2	ms
320	199,7	199,5	s
142		199,7	
204	214,8	215,1	sw
240	217,8	218,4	ssw
322	235,4	235,2	sw
242	253,7	254,0	sw
044	288,8	288,5	sw
234	297,4	297,2	ssw
144	306,0	306,6	sw
324	342,5	342,2	m
422	361,8	362,1	m
253	380,4	380,7	sw

Tab. A9: $\sin^2\theta$ -Werte des SrNpO_4 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
003	16,5	16,1	sw
011	51,2	51,3	sw
012	57,2	56,7	s
006	64,7	64,4	m
104	78,4	78,2	s
107	136,7	137,2	ssw
009	145,6	145,0	msw
111	150,6	150,5	ssw
108	163,4	164,1	m
1010	227,7	228,5	msw

Tab. A10: $\sin^2\theta$ -Werte des Na_4NpO_5 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
110	21,1	21,1	s
011	38,5	38,4	s
200	42,1	42,1	sw
121	80,7	80,5	s
220	84,0	84,2	ssw
130	105,3	105,3	m
002	112,0	111,6	sw
031	123,0	122,7	ssw
112	132,6	132,7	sw
022	153,9	153,7	sw
231	164,5	164,8	sw
040	171,6	168,4	ssw
222	195,9	195,8	ssw
141	206,7	206,9	sw
420	209,6	210,5	sw
132	216,7	216,9	ms
051	290,6	291,1	m
123	303,4	303,8	sw
242	321,3	322,2	msw

Tab. A11: $\sin^2\theta$ -Werte des Li_6NpO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
003	25,0	24,7	m
010	29,0	29,1	sw
011	31,9	31,9	m
012	40,2	40,1	sw
004	43,8	43,9	sw
013	53,9	53,8	m
014	73,2	73,0	m
111	89,8	90,1	sw
015	97,7	97,8	m
021	121,2	119,4	ssw
016	127,9	127,9	ssw
114	132,1	131,3	s
023	138,7	141,3	ssw
115	156,5	156,0	ssw
017	165,6	163,6	ssw
116	186,0	186,2	ssw
018	204,7	204,8	msw
122	214,9	215,0	sw

Tab. A11: $\sin^2\theta$ -Werte des Li_6NpO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
003	25,0	24,7	m
010	29,0	29,1	sw
011	31,9	31,9	m
012	40,2	40,1	sw
004	43,8	43,9	sw
013	53,9	53,8	m
014	73,2	73,0	m
111	89,8	90,1	sw
015	97,7	97,8	m
021	121,2	119,4	ssw
016	127,9	127,9	ssw
114	132,1	131,3	s
023	138,7	141,3	ssw
115	156,5	156,0	ssw
017	165,6	163,6	ssw
116	186,0	186,2	ssw
018	204,7	204,8	msw
122	214,9	215,0	sw

Tab. A12: $\sin^2\theta$ -Werte des Na_6NpO_6 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
003	20,7	20,7	m
010	23,6	23,7	ss
011	25,9	26,0	ms
	28,4		sw
012	32,1	32,9	ms
004	35,4	36,8	msw
013	44,2	44,4	m
014	59,9	60,5	m
110	68,5	71,1	ssw
111	72,7	73,4	sw
112	79,8	80,3	s
020	94,8	94,8	sw
022	104,4	104,0	ms
016	106,9	106,5	ms

Tab. A13: $\sin^2\theta$ -Werte des NpGeO_4 im Vergleich mit theoretischen Werten

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^3$ ber.	I
011	28,2	27,9	m
112	65,8	65,2	m
013		65,5	
004	73,9	75,3	m
020	93,0	92,9	m
121	121,1	120,8	m
114		121,7	
015	142,4	140,9	ssw
123	158,9	158,5	m
006	168,9	169,4	s
220	185,6	185,8	ms
222	204,5	204,6	msw
031	213,8	213,7	sw
116	216,7	215,9	s
125	233,5	233,8	ssw
132	250,9	251,1	s
224	261,3	261,1	ms

Tab. A14: Magnetische Daten des BaPrO₃

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu (\mu_B)$
4.2	3192	0.327
4.88	3011	0.344
5.62	2894	0.361
6.91	2746	0.390
8.43	2691	0.427
9.83	2717	0.463
11.57	2786	0.508
11.82	2927	0.526
12.12	2871	0.528
12.69	2739	0.527
15.82	2484	0.561
20.39	2264	0.608
26.70	2152	0.678
41.6	1788	0.771
56.4	1570	0.841
77.43	1384	0.922
77.54	1373	0.923
105.0	1210	1.008
134.7	1105	1.091
166.2	1027	1.168
195.5	975.1	1.235
226.0	934.1	1.300
251.8	908.2	1.352
271.3	890.4	1.390
291.9	873.5	1.428
323.0	858.8	1.490

Tab. A15: Magnetische Daten des Ca₃UO₆

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
77,8	169,4
100,3	165,3
143,5	162,1
198,8	159,8
255,0	159,4
289,3	158,5
331,0	158,5

Tab. A16: Magnetische Daten des Sr₃UO₆

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
77,87	173,0
99,7	169,4
142,9	166,5
199,3	164,7
291,1	162,9
331,1	161,7

Tab. A17: Magnetische Daten des Ca_3NpO_6

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
4,20	9463	0,564	36,28	1457	0,650 a
4,20	9586	0,568	36,71	1447	0,652 b
4,20	9535	0,566	37,07	1360	0,635 a
4,20	9616	0,568	37,47	1397	0,647 a
5,13	7993	0,573 a	38,21	1408	0,656 b
6,24	6687	0,578 a	39,50	1352	0,654 a
8,23	5186	0,584 a	40,24	1361	0,662 a
11,04	3880	0,585 a	41,68	1321	0,664 a
13,93	3152	0,593 a	43,93	1288	0,673 a
14,94	2971	0,596 a	47,32	1220	0,680 a
17,67	2552	0,601 a	52,11	1147	0,691 a
17,98	2538	0,604 a	56,72	1092	0,704 a
20,28	2313	0,613 a	66,82	987,8	0,727 a
21,78	2182	0,617 a	77,50	922,0	0,756
23,10	2084	0,621 a	77,52	921,6	0,756
24,53	1983	0,624 a	77,54	918,3	0,755
25,43	1918	0,625 a	77,54	917,9	0,755
26,02	1864	0,623 b	77,62	918,0	0,755
27,50	1796	0,629 a	95,9	821,0	0,794
28,96	1702	0,628 a	124,4	718,8	0,846
29,00	1696	0,627 a	158,7	643,4	0,904
30,16	1652	0,631 a	186,8	600,9	0,948
30,81	1631	0,634 b	215,5	569,2	0,991
31,17	1565	0,625 a	245,3	541,7	1,031
32,06	1551	0,631 a	275,1	518,4	1,068
32,86	1563	0,641 b	292,0	508,1	1,089
33,52	1493	0,633 a	292,1	503,6	1,085
34,81	1502	0,647 b	292,3	507,2	1,089
34,96	1426	0,632 a	311,8	498,8	1,115
36,19	1429	0,643 a	332,4	488,3	1,139

a) heizen, b) kühlen

Tab. A18: Magnetische Daten des Sr_3NpO_6

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\nu_{\text{eff}} (\mu_B)$
4,20	6145	0,455
4,20	6113	0,453
4,20	6174	0,456
5,68	4533	0,454
7,51	3494	0,458
10,48	2628	0,470
13,43	2083	0,473
17,84	1635	0,483
24,21	1278	0,498
36,77	944,7	0,528
49,26	782,7	0,556
61,67	681,4	0,580
77,69	595,6	0,609
77,77	595,6	0,609
98,4	540,2	0,652
119,8	490,1	0,686
149,2	446,6	0,731
178,1	421,0	0,775
208,5	401,3	0,819
241,2	384,1	0,861
268,8	375,7	0,899
294,1	369,8	0,933
295,5	368,0	0,933
308,9	365,0	0,950
332,5	357,3	0,975

Tab. A19: Magnetische Daten des BaUO_4

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
77,77	143,7
98,4	143,3
146,1	143,3
193,3	142,9
253,0	142,4
292,2	142,4
330,8	142,4

Tab. A20: Magnetische Daten des SrUO_4

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
77,83	154,7
98,5	150,4
145,4	148,1
196,8	146,5
252,0	146,5
293,1	145,7
330,8	145,7

Tab. A21: Magnetische Daten des BaNpO₄

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
1,27	2712	0,166
1,39	2709	0,174
1,82	2617	0,195
2,13	2602	0,211
2,47	2590	0,226
2,97	2553	0,247
3,25	2532	0,257
4,20	2527	0,292
5,04	2479	0,316
6,03	2408	0,341
7,33	2328	0,370
9,08	2267	0,406
10,32	2243	0,431
11,18	2234	0,447
13,02	2238	0,483
14,57	2266	0,514
14,69	2271	0,517
16,07	2329	0,548
16,98	2401	0,572
17,44	2450	0,585
17,93	2574	0,608
18,18	2586	0,614
18,76	2523	0,616
19,88	2354	0,612
21,85	2093	0,605
26,22	1748	0,606
30,67	1548	0,617
35,38	1414	0,633
46,87	1216	0,676
56,47	1109	0,708
66,02	1030	0,738
77,40	944,7	0,765
77,56	944,8	0,766
77,73	943,9	0,767
98,7	834,3	0,812
129,0	729,5	0,868
163,0	652,4	0,923
193,0	605,5	0,967
224,6	567,4	1,010
255,1	538,9	1,049
291,7	513,9	1,096
293,3	512,6	1,097
330,6	490,6	1,140

Tab. A22: Magnetische Daten des SrNpO₄

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
4,2	5899	0,445
4,2	5892	0,445
5,38	6091	0,512
6,57	6398	0,580
8,32	6978	0,681
11,38	8266	0,867
12,26	8757	0,927
15,98	10030	1,132
18,52	10150	1,226
21,11	10189	1,312
26,10	9763	1,428
38,72	8274	1,601
51,27	7145	1,712
77,58	5613	1,867
77,62	5601	1,865
95,9	4900	1,939
119,6	4232	2,012
151,4	3599	2,088
183,5	3129	2,143
213,8	2802	2,189
246,3	2527	2,232
276,5	2297	2,254
293,9	2200	2,274
294,1	2184	2,267
310,0	2106	2,286

Tab. A23: Magnetische Daten des Na₄UO₅

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
4,20	193,0
6,28	187,2
10,18	179,8
17,98	175,7
29,82	169,6
77,65	163,3
104,0	162,9
165,6	162,4
292,2	162,1
330,0	162,0

Tab. A24: Magnetische Daten des Na_4NpO_5

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
1,36	2784	0,152
1,99	2279	0,191
2,47	2175	0,208
3,18	1963	0,224
3,60	1904	0,234
4,2	1706	0,240
4,87	1641	0,256
5,62	1607	0,268
6,66	1509	0,284
8,08	1545	0,316
8,99	1456	0,324
12,05	1403	0,368
15,30	1393	0,413
19,96	1260	0,449
29,74	1080	0,507
50,18	854,3	0,586
77,63	698,9	0,659
77,72	697,2	0,658
77,73	714,0	0,666
96,7	634,0	0,700
126,2	570,0	0,759
159,7	522,2	0,817
192,1	489,9	0,868
223,2	468,6	0,915
255,4	454,3	0,963
282,2	439,6	0,996
292,6	442,8	1,018
294,9	437,9	1,016
296,7	447,3	1,030
312,7	431,8	1,039
332,3	428,5	1,067

Tab. A25: Magnetische Daten des Li_6NpO_6

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$		$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	
	$\text{Li}_6\text{NpO}_6 + \text{Li}_5\text{NpO}_6$ (exp.)	Li_6NpO_6 (ber.)	$\text{Li}_6\text{NpO}_6 + \text{Li}_5\text{NpO}_6$ (exp.)	Li_6NpO_6 (ber.)
4,20	1212	2199	0,202	0,272
4,88	1121	2020	0,209	0,281
5,84	1064	1907	0,223	0,299
7,41	993,9	1766	0,243	0,324
10,50	908,8	1596	0,276	0,366
13,58	849,1	1476	0,303	0,401
16,53	806,5	1392	0,327	0,429
18,83	781,4	1342	0,344	0,450
24,19	727,5	1234	0,375	0,489
33,41	657,9	1094	0,420	0,541
44,49	594,5	967,7	0,465	0,587
60,14	539,0	856,9	0,509	0,642
77,71	501,4	781,2	0,559	0,697
77,77	495,4	769,2	0,555	0,692
98,5	464,0	707,0	0,605	0,746
121,9	434,5	647,8	0,651	0,795
155,6	408,5	595,4	0,713	0,861
191,2	388,8	556,4	0,771	0,923
222,9	377,5	534,0	0,820	0,976
247,7	369,0	516,7	0,855	1,012
273,8	362,2	504,7	0,891	1,051
293,8	360,1	498,7	0,920	1,083
306,3	356,4	491,3	0,934	1,097
332,9	352,5	483,8	0,969	1,135

Tab. A26: Magnetische Daten des Na_6NpO_6

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
4,2	921,2	0,176
6,03	837,2	0,201
7,54	787,5	0,217
9,63	746,9	0,240
15,77	680,9	0,293
22,51	637,3	0,339
35,61	586,7	0,409
77,53	545,4	0,582
77,58	519,4	0,568
117,8	491,7	0,681
177,1	468,3	0,815
229,2	448,2	0,907
291,6	432,8	1,005

Tab. A27: Magnetische Daten des NpGeO_4

T(K)	$\chi_m (10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
1,27	11003	0,335
1,27	10728	0,330
1,31	10735	0,336
4,20	12473	0,647
4,20	12463	0,647
4,20	12452	0,647
5,11	12642	0,719
5,98	12778	0,782
6,93	12824	0,843
8,28	12887	0,924
9,08	12887	0,967
10,00	12848	1,014
10,40	12847	1,034
11,28	12797	1,075
12,53	12701	1,128
15,11	12480	1,228
18,11	12157	1,327
22,25	11557	1,434
27,00	10849	1,531
34,13	9891	1,643
41,90	9032	1,740
52,13	8159	1,845
64,27	7388	1,949
77,57	6711	2,041
77,60	6701	2,040
77,67	6700	2,040
77,68	6712	2,042
102,7	5805	2,184
134,0	5101	2,338
165,9	4592	2,469
196,3	4216	2,573
230,9	3879	2,677
266,3	3581	2,762
293,3	3376	2,814
294,1	3385	2,819
327,6	3168	2,881