

KFK-125

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Oktober 1962

KFK 125

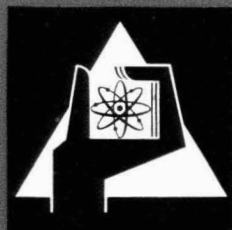
Institut für Radiochemie

Über die Reaktion von Plutoniumoxyd mit Erdalkalioxyden

C. Keller

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. B. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

4. Mrz 1963



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Über die Reaktion von Plutoniumoxyd mit Erdalkalioxyden

Von CORNELIUS KELLER

(Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und
Institut für Radiochemie Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 14. Juni 1962)

Zusammenfassung. Bei der thermischen Umsetzung von Plutoniumdioxid mit Erdalkalioxyden unter oxydierenden, neutralen und reduzierenden Bedingungen konnte eine Reaktion mit Barium-, Strontium- und Calciumoxyd festgestellt werden. Magnesium- und Berylliumoxyd reagieren nicht mit Plutoniumoxyd.

Folgende Oxyde mit sechswertigem Plutonium wurden dargestellt:

Ba_3PuO_6 ($a = 8,844 \text{ \AA}$), $\text{Ba}_2\text{SrPuO}_6$ ($a = 8,780 \text{ \AA}$), $\text{BaSr}_2\text{PuO}_6$ ($a = 8,717 \text{ \AA}$), Sr_3PuO_6 sowie $\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2$ ($a = 6,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 35^\circ 41'$). Die Atomabstände Pu—O in $\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2$ betragen: Pu—2 O_I = 1,89 Å und Pu—6 O_{II} = 2,28 Å. In $\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2$ liegt eine lineare [O—Pu—O]²⁺-Gruppierung vor. Calciumoxyd reagiert mit Plutoniumdioxid bei 950 bis 1050°C in oxydierender Atmosphäre nur teilweise unter Bildung von Ca_3PuO_6 . Durch Hydrolyse von Ba_3PuO_6 konnte ein ternäres Oxyd der Zusammensetzung BaPuO_4 erhalten werden.

Unter neutralen Bedingungen reagiert Plutoniumdioxid mit Barium- und Strontiumoxyd unter Bildung von BaPuO_3 ($a = 4,357 \text{ \AA}$) und SrPuO_3 ($a = 4,28 \text{ \AA}$, pseudokubisch). BaPuO_3 bildet mit Ba_3PuO_6 kubische Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{\text{IV}}, \text{Pu}_{\frac{1}{2}(1-x)}^{\text{VI}})$, $\text{Ba}_{\frac{1}{2}(1-x)}\text{O}_3$. BaPuO_3 und SrPuO_3 sind gegen thermische Oxydation stabil. Mit Plutonium(III)-oxyd bildet Bariumoxyd ein ternäres Oxyd $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$, das isotyp mit entsprechenden ternären Oxyden einiger Seltener Erden ist.

Einleitung

Während die Chemie und Technologie der binären Oxyde des Plutoniums [1] weitgehend bekannt sind, liegen über die ternären Oxyde des Plutoniums nur spärliche Angaben vor. L. F. RUSSELL, J. O. L. HARRISON und N. H. BRETT [2] beschreiben die Darstellung von BaPuO_3 , SrPuO_3 sowie einiger ternärer Oxyde des $\text{A}^{\text{III}}\text{Pu}^{\text{III}}\text{O}_3$ -Typs mit Perowskit-Struktur. BaPuO_3 und SrPuO_3 enthielten stets bei der Darstellung nichtumgesetztes PuO_2 . Eine Reaktion von CaCO_3 mit PuO_2 im Temperaturbereich von 1090—1600°C wurde von den Autoren nicht beobachtet.

In der älteren Literatur des Plutoniums [3], [4], [5], [6] wurden Niederschläge, die durch Fällung einer Pu(VI)-Lösung mit Erdalkalihydroxyd erhalten wurden, als Mg-, Ca- oder Ba-Plutonate bezeichnet, ohne daß genauere Angaben über die analytische Zusammensetzung des Niederschlags oder seiner Struktur gemacht wurden. So soll z. B. der Niederschlag, der beim Fällen einer Pu(VI)-Lösung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gebildet wird, die Zusammensetzung $\text{Ba}_{0,35}\text{PuO}_2(\text{OH})_{2,7}$ besitzen und beim Glühen $\text{BaPu}_3\text{O}_{10}$ ergeben. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit dürfte die thermische Darstellung eines ternären Oxyds mit Pu:Ba = 1:0,33 zumindest sehr fraglich sein.

Für Voraussagen über das thermische Verhalten von PuO_2 im Gemisch mit einem zweiten Oxyd ist es zweckmäßig, sich die entsprechenden Systeme des Urans anzusehen. Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung der neueren Arbeiten über ternäre Oxyde des Urans. Ergänzend zu Tabelle 1 sei hinzuzufügen, daß UO_2 mit BeO weder eine Verbindung noch eine feste Lösung bildet [10].

Überträgt man die Ergebnisse des Urans auf das Plutonium, so ist eine etwas geringere thermische

Stabilität der ternären Oxyde des sechswertigen Plutoniums zu erwarten. Aufgrund der Existenz von Pu_2O_3 könnte ein ternäres Oxyd mit dreiwertigem Plutonium darstellbar sein.

Ergebnisse

1. Ternäre Oxyde des Plutoniums mit $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur

Bei der Reaktion von 3 Mol BaO_2 mit PuO_2 im Sauerstoffstrom bei 800—1300°C wurde ein ternäres Oxyd der Zusammensetzung Ba_3PuO_6 erhalten. Die dunkelbraun gefärbte Substanz ist gegen Methanol stabil, wird jedoch von Wasser hydrolytisch zersetzt. Aus dem Absorptionsspektrum der in 1 n Salzsäure gelösten Substanz ist zu ersehen, daß das gesamte Plutonium als PuO_2^{2+} vorliegt und das Reaktionsprodukt kein niederwertigeres Plutonium enthält. Ba_3PuO_6 ist im Argonstrom bis 1400°C stabil, oberhalb dieser Temperatur tritt eine Sauerstoffabgabe unter Bildung von BaPuO_3 ein.

Ba_3PuO_6 besitzt erwartungsgemäß $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur (Raumgruppe O_h^h) mit $a = 8,844 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Der Atomabstand Pu—O beträgt 2,211 Å (berechnet aus den Ionenradien 2,18 Å). Die berechnete Dichte ρ beträgt 7,17 g/cm³.

Entsprechend Ba_3PuO_6 konnte durch Reaktion von 3 Mol SrO (bzw. SrCO_3) mit 1 Mol PuO_2 bei 900 bis 1200°C im Sauerstoffstrom Sr_3PuO_6 dargestellt werden. Dieses ist ebenfalls braun gefärbt, gegen Methanol stabil und wird mit Wasser hydrolytisch zersetzt. Sr_3PuO_6 besitzt keine kubische $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur, da die meisten Reflexe auf dem Röntgendiagramm zwei- oder dreifach aufgespalten sind.

Im Gegensatz zu Sr_3PuO_6 besitzen die auf gleiche Weise dargestellten, „gemischten“ ternären

Tabelle 1. Ternäre Oxyde des Urans mit Erdalkalien

Erdalkalimetall	IV			IV-VI			VI		
	Verbindungstyp	Struktur	Verbindungstyp	Struktur	Verbindungstyp	Struktur	Verbindungstyp	Struktur	
Ba ²⁺	BaUO ₃ [7], [8] BaUO ₃ [9]	Perowskit; $a = 4,40 \text{ \AA}$ Perowskit; $a = 4,402 \text{ kX}$	BaU ₂ O ₆ [12]	Fluoritphase	Ba(UO ₂) ₂ O ₂ [14]	orthorhombisch; $a = 5,739 \text{ kX}$; $b = 8,119 \text{ kX}$; $c = 8,210 \text{ kX}$ (NH ₄) ₂ FeF ₆ -Struktur; $a = 8,904 \text{ kX}$ (NH ₄) ₃ FeF ₆ -Struktur			
	BaUO ₃ [10] Ba ₂ UO ₄ [7] BaUO ₃ · BaO = Ba ₂ UO ₄ [9] BaUO ₃ · 2 BaO = Ba ₃ UO ₅ [9]	Perowskit; $a = 4,387 \text{ \AA}$ Perowskit; $a = 4,43 \text{ \AA}$ feste Lösung von BaO in BaUO ₃ $a = 4,389 \text{ kX}$ feste Lösung von BaO in BaUO ₃ mit (NH ₄) ₃ FeF ₆ -Struktur; $a = 2 \times 4,447 \text{ kX}$	Ba(UO ₂) ₂ [7], [?], [13] BaUO _{3+x} [9] Ba ₂ UO _{5,2} [8] Ba ₃ UO _{5,5} [12]	Perowskit, falls $x \leq 0,462$ (NH ₄) ₂ FeF ₆ -Struktur (NH ₄) ₃ FeF ₆ -Struktur	Ba ₂ UO ₆ [8] Ba ₂ UO ₆ [7], [15] BaU ₂ O ₇ [16] Ba ₂ UO ₃ [7], [12], [15], [?]	orthorhombisch; $a = 8,84 \text{ kX}$ (NH ₄) ₂ FeF ₆ -Struktur; $a = 8,64 \text{ kX}$ (NH ₄) ₃ FeF ₆ -Struktur; $a = 8,69 \text{ kX}$ verzerrte (NH ₄) ₂ FeF ₆ -Struktur			
Sr ²⁺	SrUO ₃ [7] Sr(Sr, U)O _x [10] Sr ₂ UO ₄ [7]	— orthorhombischer Perowskit; $a = 6,01 \text{ \AA}$; $b = 8,60 \text{ \AA}$; $c = 6,17 \text{ \AA}$	Sr ₂ O _{6+x} [13]	Fluoritphase	β-Sr(UO ₂) ₂ O ₂ [17], [32] α-Sr(UO ₂) ₂ O ₂ [8], [18], [3]	rhomboedrisch; $a = 6,53 \text{ kX}$; $\alpha = 35,922'$ (CaUO ₄ -Struktur) orthorhombisch; $a = 5,487 \text{ \AA}$; $b = 7,972 \text{ \AA}$; $c = 8,122 \text{ \AA}$; (BaUO ₄ -Struktur)			
	CaUO ₃ [7], [10], [?], [11] Ca ₂ UO ₄ [10], [?], [11] Ca(Ca, U)O _x [10]	C-Typ der S.E.-Oxyde; $a = 10,727 \text{ kX}$ tetragonal; $a = 16,760 \text{ kX}$; $b = 9,208 \text{ kX}$ orthorhombischer Perowskit; $a = 5,78 \text{ \AA}$; $b = 8,29 \text{ \AA}$, $c = 5,97 \text{ \AA}$	CaU ₂ O _{6+x} [13]	Fluoritphase	Sr ₂ UO ₅ [7], [15] SrU ₂ O ₇ [13], [32] Sr ₃ UO ₆ [8]	verzerrte (NH ₄) ₂ FeF ₆ -Struktur — —			
Mg ²⁺	MgO/UO ₂ [20], [21], [35]	feste Lösung	(MgO) _x UO _{2+x} [8] (MgO) _x UO _{2+y} [20] U ₃ O ₈ /MgO [34]	Fluoritphase Fluoritphase	Ca(UO ₂) ₂ O ₂ [17] CaU ₂ O ₇ [13], [32] Ca ₂ UO ₅ [15] Ca ₃ UO ₆ [8], [32]	rhomboedrisch; $a = 6,254 \text{ kX}$; $\alpha = 360'$ — $a = 5,72 \text{ kX}$; $b = 5,94 \text{ kX}$; $c = 8,112 \text{ kX}$			
					MgUO ₄ [8] Mg(UO ₂) ₂ O ₂ [19] MgU ₃ O ₁₀ [8], [32]	monoklin; $a = 9,32 \text{ kX}$; $b = 6,99 \text{ kX}$; $c = 9,28 \text{ kX}$; $\beta = 89^\circ 29'$ orthorhombisch; $a = 6,520 \text{ \AA}$; $b = 6,595 \text{ \AA}$; $c = 6,924 \text{ \AA}$ $a = 3,780 \text{ kX}$; $c = 4,702 \text{ kX}$			

Oxyde Ba₂SrPuO₆ und BaSr₂PuO₆ kubische Struktur. Diese beiden Verbindungen sind als Zwischenglieder der Mischkristallreihe

Ba_{3-x}Sr_xPuO₆ aufzufassen. Sie besitzen bis $x \leq 2,25$ reine kubische Struktur, deren Gitterkonstante linear mit steigendem x abnimmt, wie es nach der Vegard'schen Regel zu erwarten ist (Tabelle 3).

Bei $x > 2,25$ besitzen die Glieder dieser Mischkristallreihe keine kubische Struktur mehr.

Versuche zur Darstellung von Ca₃PuO₆ ergaben auch bei mehrtägigem Tempern einer Reaktionsmischung von 3 bzw. 5 Mol CaO/Mol PuO₂ bei 950 bis 1050 °C im Sauerstoffstrom nur teilweise eine Reaktion des PuO₂. Das abgeschlossene PuO₂ liegt als Ca₃PuO₆ vor, da im Absorptionsspektrum der in 1 n Salzsäure gelösten Substanz nur Pu(VI) nachgewiesen werden konnte. Im Röntgendiagramm treten die Reflexe des Ca₃PuO₆ neben den Reflexen des nicht umgesetzten PuO₂ nur schwach hervor, weisen aber die gleiche Intensitätsverteilung wie Ca₃UO₆ auf mit geringer Verschiebung zu Werten mit größerem θ .

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß für die Reaktion CaO + PuO₂ + O₂ das Reaktionsmaximum bei 950–1000 °C liegt. Unterhalb dieser Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, oberhalb 1000 °C ist Ca₃PuO₆ thermisch nicht mehr stabil. L. E. RUSSEL et al. [2] fanden bei ihren Untersuchungen im System CaO—PuO₂ in Luft keine Reaktion, da ihre Reaktionstemperatur zu hoch lag (1090–1600 °C).

2. Untersuchungen über ternäre Oxyde des Typs $A^{II}Pu^{IV}O_4$

a) $SrPuO_4$

Bei der Reaktion von SrO mit PuO_2 (1:1) in oxydierender Atmosphäre bei 900–1100 °C wurde das eingesetzte PuO_2 fast quantitativ aufgeschlossen. Das in 1 n Salzsäure gelöste Reaktionsprodukt zeigt im Ab-

Tabelle 2. Analysendaten von Ba_3PuO_6 -Präparaten

Versuch	Temperatur, Zeit	% BaO	% Pu(IV)	% PuO_2	PuO_2 :BaO
V 28 . . .	1250°, 2 × 8h	61,5	< 0,1	37,9	1:3,03
V 53 . . .	1150°, 2 × 8h	61,7	< 0,1	37,8	1:3,05
Ber. für Ba_3PuO_6	—	61,6	—	38,4	1:3,00

Tabelle 3. Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Ba_{3-x}Sr_xPuO_6$ mit $x \leq 2,25$

Zusammensetzung	Gitterkonstante a
Ba_3PuO_6	8,844 ± 0,006 Å
$Ba_{2,5}Sr_{0,5}PuO_6$	8,811 ± 0,005 Å
Ba_2SrPuO_6	8,780 ± 0,002 Å
$Ba_{1,5}Sr_{1,5}PuO_6$	8,749 ± 0,003 Å
$BaSr_2PuO_6$	8,717 ± 0,008 Å
$Ba_{0,75}Sr_{2,25}PuO_6$	8,701 ± 0,006 Å

Tabelle 4. Versuche zur Reaktion von CaO mit PuO_2 im O_2 -Strom

Versuch Nr.	Temperatur, Zeit	PuO_2 :CaO eingesetzt	% PuO_2 aufgeschlossen	% PuO_2 unlöslich
V 45 _{III}	1050 °C, 140h	1:3,0	11,5	88,5
V 45 _{II}	950 °C, 140h	1:3,0	18,5	81,5
V 45 _I	850 °C, 140h	1:3,0	6,0	94,0
V 44	950 °C, 140h	1:5,0	20,5	79,5
V 43	1000 °C, 2 × 12h	1:3,0	3,8	96,2
V 42	1200 °C, 2 × 12h	1:3,0	0,3	99,7

Tabelle 5. Analysendaten von $SrPuO_4$

Versuch Nr.	Temperatur, Zeit	% PuO_2 löslich	% PuO_2 unlöslich	% SrO als Differenz zu 100%	PuO_3 (löslich):SrO
V 39	950 °C, 2 × 10h	71,1	2,6	26,3	1:1,02
V 40	1050 °C, 2 × 8h	71,4	1,4	27,2	1:1,06
Ber. für $SrPuO_4$	—	73,5	—	26,5	1:1,00

sorptionsspektrum nur die Banden des PuO_2^{2+} -Ions. Das Röntgendiagramm dieser Substanz ist mit dem Röntgendiagramm von $CaUO_4$ bis auf die zu erwartende Linienverschiebung identisch. Bei dem auf obige Weise dargestellten ternären Oxyd handelt es sich also um $SrPuO_4$.

Aus den Röntgenreflexen berechnen sich die Werte der

Elementarzelle zu $a = 6,51 \pm 0,02$ Å

$\alpha = 35^\circ 41' \pm 10'$

ρ ber. = 7,72 g/cm³

Für $SrPuO_4$ gilt analog $SrUO_4$:

Raumgruppe: $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$

Atomlagen: 1 Pu in 1a (0, 0, 0)
 1 Sr in 1b (1/2, 1/2, 1/2)
 2 O_I in 2c ± (u, u, u)
 2 O_{II} in 2c ± (v, v, v)

Mit Hilfe der Intensitäten eines Spektrometerdiagramms im Winkelbereich $2\theta = 15^\circ - 80^\circ$ ergeben sich folgende Werte der Atomparameter:

$$u = 0,104 \pm 0,008$$

$$v = 0,358 \pm 0,011.$$

Als Anhaltspunkte zur Berechnung dieser Atomparameter dienen die Atomparameter von $Sr(UO_2)_2O_2$ [17].

Mit Hilfe dieser Atomparameter lassen sich folgende Atomabstände bestimmen:

$$Pu - 2 O_I = 1,89 \text{ Å}$$

$$Pu - 6 O_{II} = 2,28 \text{ Å}$$

$$Sr - 6 O_I = 2,59 \text{ Å}$$

$$Sr - 2 O_{II} = 2,62 \text{ Å}$$

Der Abstand $Pu - O_I$ ist bedeutend kleiner als der Abstand $Pu - O_{II}$. In $SrPuO_4$ liegt daher ebenfalls eine lineare $[O - Pu - O]^{2+}$ -Gruppe vor. Die exakte Schreibweise für $SrPuO_4$ ist also $Sr(PuO_2)_2O_2$. Eine entsprechende lineare $[O - U - O]^{2+}$ -Gruppierung wurde erstmals von J. FANKUCHEN [22] am Natrium-Uranylacetat nachgewiesen. W. H. ZACHARIASEN konnte später diese $[O - U - O]^{2+}$ -Gruppe an $Mg(UO_2)_2O_2$ [19] und $K_3UO_2F_5$ [23] beweisen und damit die von ihm an $Sr(UO_2)_2O_2$ aus räumlichen Gründen vermutete $[O - U - O]^{2+}$ -Gruppe bestätigen.

Eine endgültige Erklärung dieser Bindungen kann nicht gegeben werden, es wird aber die Möglichkeit der f-Hybridisierung der 2 + 6-Bindungen diskutiert [19].

Trägt man in einem Diagramm die Bindungslänge als Funktion der Bindungsstärke auf, so erhält man — unter Mitbenutzung der Werte für $KPuO_2CO_3$ [25], [26] — für die $Pu - O$ -Bindung eine Kurve, die parallel der Kurve für die $U - O$ -Bindung zu kleineren Werten der Bindungslänge verschoben ist. Dies ist auf Grund des etwas kleineren Ionenradius von $Pu(VI)$ im Vergleich zu $U(VI)$ auch zu erwarten.

Ein dem SrU_2O_7 entsprechendes ternäres Oxyd des Plutoniums konnte nicht erhalten werden.

b) $BaPuO_4$

Versuche zur Darstellung von $BaPuO_4$ durch Umsetzung von BaO_2 mit PuO_2 oder durch thermische Reaktion einer eingedampften Lösung von $Ba(NO_3)_2$ und $PuO_2(NO_3)_2$ im Sauerstoffstrom brachten ein anderes Ergebnis als bei den entsprechenden Sr-Versuchen. Die oberhalb 800 °C erhaltenen Reaktionsprodukte enthielten neben unverändertem PuO_2 einen mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur zunehmenden Anteil an $Pu(IV)$. Unterhalb 800 °C läuft die Reaktion folgendermaßen:



Genau $\frac{2}{3}$ des eingesetzten PuO_2 lagen nach dieser Reaktion in nicht aufgeschlossener Form vor. Das Röntgendiagramm enthielt nur die Linien von PuO_2 und Ba_3PuO_6 ($a = 8,843$ Å). Mit Erhöhung der Temperatur nimmt der Anteil des $Pu(VI)$ ab und der Anteil des $Pu(IV)$ zu, wie Abb. 1 zeigt. Gleichzeitig nimmt auch der Anteil des nicht aufgeschlossenen PuO_2 ab.

Auf den Röntgendiagrammen dieser Reaktionsprodukte treten neben den Linien des PuO_2 nur die

Reflexe der $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur auf, Linien des BaPuO_3 wurden nicht gefunden. Die Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte liegen jeweils zwischen den Werten für Ba_3PuO_6 ($a = 8,844 \text{ \AA}$) und dem verdoppelten Wert für BaPuO_3 ($a = 2 \times 4,357 \text{ \AA}$). Da die A_3XO_6 -Struktur als geordnete Perowskit-Struktur $\text{A}(\text{A}_1, \text{X}_2)\text{O}_3$ [27] aufgefaßt werden kann, ist wahrscheinlich, daß diese Präparate eine geordnete Perowskit-Struktur der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{4+}, \text{Pu}_{\frac{1}{2}(1-x)}^{6+}, \text{Ba}_{\frac{1}{2}(1-x)}\text{O}_3)$ besitzen. Damit steht im Einklang, daß mit steigendem x die Gitterkonstante

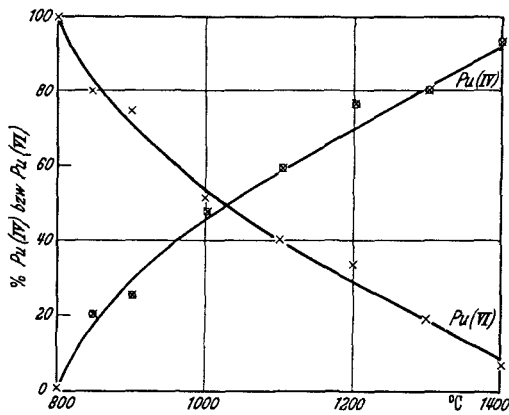


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des bei der Reaktion $\text{BaO} + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$ aufgeschlossenen PuO_2 .

abnimmt, ohne daß jedoch eine lineare Beziehung erkennbar ist. Die Abnahme von Pu(V) ist aus später zu beschreibenden Gründen auszuschließen.

Da eine Darstellung von BaPuO_4 auf thermischem Wege nicht möglich war, wurde versucht, BaPuO_4 durch Hydrolyse von Ba_3PuO_6 zu erhalten. Die

Tabelle 6. Analysendaten der Ba_3PuO_6 -Hydrolysenpräparate

Versuch Nr.	Rückstand		$\text{PuO}_2 : \text{BaO}$
	% BaO	% PuO_2	
V 48 _{II}	34,7	64,0	1:1,02
V 53 _{III}	34,1	64,2	1:0,99
Berechnet für BaPuO_4	34,8	65,2	1:1,00

Hydrolyse von Ba_3UO_6 führt bekanntlich [8], [12] zu BaUO_4 . In zwei Versuchen wurden ungefähr 50 mg bzw. 140 mg Ba_3PuO_6 mit 30 ml CO_2 -freiem Wasser bei Zimmertemperatur 15 bzw. 30 min geschüttelt. Durch Bestimmung des gelösten BaO und Analyse des Rückstandes wurde festgestellt, daß der Rückstand die Zusammensetzung BaPuO_4 besaß (Tabelle 4). Das Absorptionsspektrum der gelösten Substanz zeigt nur Pu(VI).

Die Röntgendiagramme der Hydrolysenprodukte sowie dasjenige eines bei 250 °C 24 h lang nachbehandelten Präparats zeigen erwartungsgemäß nur verwaschene Reflexe, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Oberhalb 250 °C gibt die Substanz unter Bildung von BaPuO_3 Sauerstoff ab.

Da von BaPuO_4 keine verwertbaren Röntgendiagramme erhalten werden konnten, ist die Existenz von BaPuO_4 noch nicht vollständig gesichert.

Die Gründe für das Fehlen eines thermisch darstellbaren BaPuO_4 und die Existenz von SrPuO_4 mit dem schwächer basischen SrO dürften in der Kristallstruktur zu suchen sein. SrPuO_4 bildet ein Kristallgitter, in dem die Sr^{2+} -Ionen in achter Koordination

in der Mitte zwischen den hexagonalen $(\text{PuO}_2)\text{O}_2^{2-}$ -Schichten liegen. Diese Struktur ist nahe verwandt mit der Fluoritstruktur und damit energetisch stark begünstigt. Für BaPuO_4 wäre entsprechend die BaUO_4 -Struktur zu erwarten, in der tetragonale $[(\text{UO}_2)\text{O}_2]^{2-}$ -Schichten mit Ba^{2+} in der sechser Koordination auftreten.

Daß Plutonium kein ternäres Oxyd mit BaUO_4 -Struktur zu bilden vermag, zeigt auch das Fehlen von SrPuO_4 mit BaUO_4 -Struktur. Die Umwandlungstemperatur von $\alpha\text{-SrUO}_4$ (CaUO_4 -Typ) zu $\beta\text{-SrUO}_4$ (BaUO_4 -Typ) liegt unterhalb 750 °C [18]. Für Plutonium wäre eine Umwandlungstemperatur von 900–1000 °C zu erwarten. Aber selbst oberhalb 1250 °C, bei der SrPuO_4 (CaUO_4 -Typ) schon Sauerstoff abgibt, sind im Röntgendiagramm keine Anzeichen für die Bildung eines ternären Oxyds mit $\beta\text{-SrUO}_4$ -Struktur zu beobachten.

Ein dem BaU_2O_7 entsprechendes ternäres Oxyd des Plutoniums konnte nicht dargestellt werden.

3. Versuche zur Darstellung eines ternären Oxyds mit fünfwertigem Plutonium

Obwohl kein ternäres Oxyd mit U(V) und Erdalkalioxyden bekannt ist, war die Möglichkeit der Existenz eines ternären Oxyds mit fünfwertigem Plutonium nicht auszuschließen, da die Wertigkeit +5 bedeutend stabiler ist als bei Uran.

Bei Umsetzungen von $\text{Ba}_3\text{PuO}_6 + \text{PuO}_2$ im Argonstrom bei 1000–1200 °C trat keine Bildung von $\text{Ba}_3(\text{PuO}_4)_2$ ein. Statt dessen fand ein partieller Abbau des Ba_3PuO_6 zu BaPuO_3 unter Aufschluß des PuO_2 statt:



BaPuO_3 reagiert mit dem unzersetzten Ba_3PuO_6 weiter zu $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{\text{IV}}, \text{Pu}_{\frac{1}{2}(1-x)}^{\text{VI}}, \text{Ba}_{\frac{1}{2}(1-x)}\text{O}_3)$ ($a = 8,801 \pm 0,007 \text{ \AA}$) mit $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur, wie aus dem Röntgendiagramm zu ersehen ist.

Wurde eine Reaktionsmischung $\text{Ba}_3\text{PuO}_6 + \text{PuO}_2 + 3 \text{BaO}$ im Argonstrom bei 1000 °C bzw. 1200 °C umgesetzt, so besaß das tief schwarze Reaktionsprodukt die vorgegebene Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{PuO}_{5,5}$ mit $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur ($a = 8,813 \pm 0,007 \text{ \AA}$). Daraus kann aber nicht auf Pu(V) geschlossen werden, da Pu(IV) und Pu(VI) äquivalent nebeneinander vorliegen können. Gegen ein ternäres Oxyd mit Pu(V) spricht, daß die in der Kälte in 0,5 n Salzsäure gelöste Substanz — sofort nach dem Lösevorgang — nur das Absorptionsspektrum einer äquimolaren Mischung von Pu^{4+} und PuO_2^{2+} zeigt, obwohl unter diesen Bedingungen die Disproportionierungsgeschwindigkeit von Pu(V) gering ist (etwa 20% in der ersten Stunde [28]).

Eine Entscheidung, ob in $\text{Ba}_3\text{PuO}_{5,5}$ Pu(V) oder Pu(IV) + Pu(VI) vorliegt, kann wohl nur durch magnetochemische Untersuchungen erfolgen. Dabei liegt es jedoch näher, diese Untersuchungen am ebenfalls noch ungeklärten System $\text{Ba}_3\text{UO}_{5+x}$ mit $0 < x < 1$ durchzuführen. Entsprechende Untersuchungen sind vorgesehen.

4. Untersuchungen über ternäre Oxyde $\text{A}^{\text{II}}\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_3$

a) Darstellung von BaPuO_3

BaPuO_3 kann — in Übereinstimmung mit den Angaben von L. E. RUSSELL et al. [2] — durch Reaktion von BaO (bzw. BaCO_3) mit PuO_2 im H_2 — bzw.

Argonstrom als schwarzes Pulver erhalten werden. Es wurde ebenfalls festgestellt, daß bei einem eingestzten Molverhältnis $\text{PuO}_2:\text{BaO}=1:1$ kein vollständiger Aufschluß des PuO_2 erreicht wird, was auch vom System BaO/ThO_2 [29] bekannt ist.

Reines BaPuO_3 mit vollständig aufgeschlossenem PuO_2 erhält man, indem man PuO_2 mit 2–3 Mol BaO umsetzt oder Ba_3PuO_6 bei 1200 °C mit Wasserstoff reduziert. Das über dem Molverhältnis $\text{PuO}_2:\text{Ba}=1:1$ in der Reaktionsmischung enthaltene BaO kann auf einfache Weise durch Extraktion mit Methanol entfernt werden.

BaPuO_3 besitzt Perowskit-Struktur mit $a=4,357 \pm 0,007$ Å. Der Atomabstand $\text{Pu}-\text{O}$ beträgt 2,179 Å, der für BaPuO_3 berechnete Goldschmidtsche Toleranzfaktor $t=0,85$ [2], die berechnete Dichte ρ (ber.) = 8,52 g/cm³.

Tabelle 7. Darstellungsbedingungen und Analysendaten von BaPuO_3

Versuch Nr.	$\text{PuO}_2:\text{BaO}$ eingesetzt	Temperatur, Zeit	% PuO_2 löslich	% PuO_2 unlosl.	% BaO	PuO_2 (loesl.) : BaO
V 30	1:1,02	1300, 2 × 8h	58,4	4,7	35,9	1:1,09
V 31	1:2,00	1200, 2 × 8h	63,1	0,5	36,7	1:1,03
V 32 _I	1:2,98	1200, 2 × 8h	62,8	—	36,4	1:1,02
V 32 _{II}	1:3,03	1200, 2 × 8h	63,0	—	36,3	1:1,02
Ber. für BaPuO_3	—	—	63,8	—	36,2	1:1,00

Die etwas höhere Gitterkonstante für BaPuO_3 ($a=4,39$ Å) von L. E. RUSSELL et al. [2] ist vermutlich so zu erklären, daß die Autoren nicht reines BaPuO_3 vorliegen hatten, sondern Mischkristalle $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{\text{IV}}, \text{Pu}_{\frac{1}{2}(1-x)}^{\text{VI}}, \text{Ba}_{\frac{1}{2}(1-x)}\text{O}_3)$ mit $x > 0,9$. Dafür spricht auch die Darstellung in Luft. Selbst bei 1500 °C konnte bei einer Reaktion $\text{BaO} + \text{PuO}_2$ in Sauerstoffatmosphäre noch etwa 4% Pu(VI) gefunden werden. Die zusätzlichen Reflexe, die zu einer Verdoppelung der Gitterkonstanten führen, sind bei $x > 0,7$ im Untergrund nur schwierig zu erkennen.

Reines BaPuO_3 ist gegen Oxydation in einem Temperaturbereich von 600–1300 °C stabil.

b) Darstellung von SrPuO_3

Nach Angaben von L. E. RUSSELL et al. [2] besitzt SrPuO_3 keine kubische Perowskit-Struktur. Mit einem Goldschmidtschen Toleranzfaktor von $t=0,78$ [2] wäre die Existenz eines kubischen oder zumindest pseudokubischen Perowskits noch gerade gegeben [30]. Das Röntgendiagramm einer Reaktionsmischung von $3 \text{SrO} + \text{PuO}_2$, die 2×12 h bei 1300 °C im H_2 -Strom umgesetzt wurde, zeigt nach der Extraktion des überschüssigen SrO mit Methanol Reflexe, die sich kubisch mit $a=4,28 \pm 0,03$ Å indizieren lassen. Die Reflexe waren jedoch nicht so scharf ausgeprägt wie bei den Diagrammen von BaPuO_3 , was mehr für eine pseudokubische Struktur spricht. Die berechnete Dichte ρ (ber.) beträgt 7,94 g/cm³.

Das erwähnte SrPuO_3 -Präparat besaß nach der Extraktion folgende Zusammensetzung:

71,6% PuO_2 Ber. für SrPuO_3 : 72,4% PuO_2
 28,4% SrO als Diff. zu 100% 27,6% SrO
 $\text{PuO}_2:\text{SrO}=1:1,04$ $\text{PuO}_2:\text{SrO}=1:1,00$.

Die von L. E. RUSSELL et al. [2] angegebenen d -Werte lassen sich — mit Ausnahme von zwei sehr

schwachen Linien — aus den d -Werten von SrPuO_4 , SrPuO_3 (pseudokubisch) und Sr_3PuO_6 zusammensetzen.

CaO reagiert mit PuO_2 in inerte Atmosphäre im Temperaturbereich von 800–1400 °C nicht. Fluoritphasen des PuO_2 konnten ebenfalls weder mit CaO noch mit BaO oder SrO erhalten werden.

5. Ternäre Oxyde mit Pu(III)

Aus Vorversuchen, bei denen Erdalkalioxyde (BaO , SrO , CaO) mit Oxyden einiger Seltener Erden zur Reaktion gebracht wurden, war zu ersehen, daß nur BaO mit La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 und Sm_2O_3 ein ternäres Oxyd der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ bildet.

Ein ternäres Oxyd dieser Zusammensetzung konnte auch von Pu(III) erhalten werden. Da sich Pu_2O_3 durch Reduktion von PuO_2 nur sehr schwierig in reiner Form darstellen läßt, wurde folgender Reaktionsweg gewählt:

Ein Reaktionsgemisch von Pu -Metall (in Form eines Metallsplitters von 21,03 mg) PuO_2 und BaO im Molverhältnis 1:3:2 wurde bei 400 °C 4 h im Wasserstoffstrom behandelt. Dabei reagiert Pu -Metall zu PuH_2 . Das entstandene Gemisch wurde unter Ausschluß von Sauerstoff feinst gepulvert, im Argonstrom 2 h auf 600 °C und danach 8 h auf 1200 °C erhitzt. Bei 600 °C tritt Zersetzung von PuH_2 unter Bildung von feinverteilten Pu -Metall ein, das mit PuO_2 zu Pu_2O_3 reagiert. Pu_2O_3 tritt dann mit BaO in Reaktion unter Bildung von $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$. Das entstandene Reaktionsprodukt enthielt noch 11,3% PuO_2 und etwa 10% BaPuO_3 , also insgesamt etwa 20% Pu(IV) .

Die aus einem Röntgendiagramm von $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ erhaltenen Reflexe liegen zwischen den entsprechenden Reflexen von $\text{BaO} \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$. Dies ist aus der Größe der Ionenradien der dreiwertigen Ionen zu erwarten. Da die Oxyde der Seltener Erden von Lanthan bis Samarium mit Erdalkaliden nur das ternäre Oxyd $\text{BaO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ bilden, wurden deshalb mit Pu(III) keine weiteren Versuche mehr durchgeführt.

6. Reaktion von PuO_2 mit MgO und BeO

Eine Reaktion von PuO_2 mit MgO und BeO konnte nicht beobachtet werden. Selbst Mischungen im Verhältnis $\text{PuO}_2:\text{MeO}=1:5$ im Temperaturbereich zwischen 800 und 1400 °C ergaben weder in oxydierender, neutraler noch reduzierender Atmosphäre auch nur einen geringen Aufschluß des PuO_2 . Es wird also keine Verbindung gebildet. Da die Röntgendiagramme auch keine Verschiebung der Lage der einzelnen Reflexe zeigten, entfällt auch die Möglichkeit der Bildung einer festen Lösung.

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Ergebnisse der ternären Oxyde des Plutoniums mit den Erdalkalioxyden mit den entsprechenden Ergebnissen des Urans, so bestätigt sich die Voraussage, daß die ternären Oxyde des sechswertigen Plutoniums eine deutlich verminderte thermische Stabilität zeigen. So ist z. B. die Basizität des CaO zu gering zur Bildung von CaPuO_4 , obwohl der zu erwartende Strukturtyp ein ternäres Oxyd dieser Zusammensetzung erlauben würde. Dagegen wird

die energiemäßig stark begünstigte $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Struktur im System $\text{CaO}/\text{PuO}_2/\text{O}_2$ noch gebildet. Eine quantitative Umsetzung erfolgt aber auch hier nicht. Oberhalb 1100°C zerfällt Ca_3PuO_6 wieder unter Sauerstoffabgabe in CaO und PuO_2 . Überraschend ist das Fehlen eines thermisch stabilen BaPuO_4 . Hierfür dürfte die Kristallstruktur trotz der großen Basizität des BaO ausschlaggebend sein. Die verminderte thermische Stabilität des Pu(VI) zeigt sich auch im Fehlen von ternären Oxyden des Plutoniums, die den Diuranaten ($\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$, SrU_2O_7 usw.) entsprechen würden.

Dagegen sind die ternären Oxyde BaPuO_3 und SrPuO_3 mit Perowskit-Struktur gegen Oxydation stabil, während die entsprechenden Uranverbindungen schon oberhalb 300°C zu den ABO_4 -Verbindungen oxydiert werden. PuO_2 bildet im Gegensatz zu UO_2 keine Fluoritphasen $(\text{MeO})_x\text{PuO}_{2+x}$, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß PuO_2 das höchste Oxyd des Plutoniums ist und nicht weiter oxydiert werden kann.

Während Plutonium ein ternäres Oxyd $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ bildet, ist die entsprechende Verbindung des Urans nicht bekannt. $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ entspricht in seiner Oxydationsempfindlichkeit $\text{BaO} \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$ bzw. BaUO_3 . Die Bildung von $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ charakterisiert das Plutonium als typisches Actinidenelement, entsprechend den Lanthaniden, die den gleichen ternären Oxydtyp bilden.

Interessante Ergebnisse dürften die entsprechenden ternären Oxyde des Neptuniums und Americiums bringen, mit deren Untersuchungen wir beschäftigt sind. Für Neptunium erhebt sich die Frage, ob es in der Beständigkeit der sechswertigen Stufe mehr dem Uran oder mehr dem Plutonium gleicht. Bei Americium ist dagegen die sechswertige Stufe sehr instabil, dennoch konnte Ba_3AmO_6 [18] dargestellt werden, welches sich jedoch durch die hohe spezifische Aktivität des verwendeten Am-241 ($1 \text{ mg Am-241} = 7,2 \cdot 10^9 \alpha\text{-Zerfälle/min} = 3,2 \text{ mC}$) in kürzester Zeit strahlenchemisch zersetzt.

Versuchsdurchführung

Infolge der hohen spezifischen Aktivität des verwendeten Plutoniums (Pu-239 mit $3,2\%$ Pu-240 , $1 \text{ mg} = 61 \mu\text{C} = 1,34 \cdot 10^8 \alpha\text{-Zerfälle min}$) mußten sämtliche Operationen (Wägung, Reaktion, Analysen, Rückgewinnung des Plutoniums usw.) in Handschuhkästen (Glove-Boxen) durchgeführt werden. Nur die zur Röntgenuntersuchung innerhalb der Glove-Boxen präparierten Röntgenkapillaren wurden unter größten Vorsichtsmaßnahmen durch eine Schleuse nach außen gebracht.

Zur Orientierung sei erwähnt, daß die vom Körper aufgenommene Plutoniummenge $4 \times 10^{-2} \mu\text{C} (= 0,66 \mu\text{g})$ ohne die Gefahr körperlicher Schädigung nicht überschreiten darf.

Die zu den einzelnen Versuchen verwendete PuO_2 -Menge betrug im allgemeinen $10\text{--}30 \text{ mg}$. Die auf $\pm 0,01 \text{ Mol}$ eingewogenen Substanzen wurden in einer Achatschale feinst gepulvert und durchmischt. Die thermische Reaktion erfolgte in Röhrenöfen, in welche die Substanz in einem Platin- oder Sinterkorundschiffchen gegeben wurde. Nach beendeter Reaktion wurden die Präparate stets abgeschreckt.

Analytische Methoden

Nach Abtrennung des Plutoniums mittels eines Anionenaustauschers (Dowex 1 X 8, $50\text{--}100 \text{ mesh}$) wurde das Barium gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt.

Plutonium wurde in verdünnter Salpetersäure mit H_2O_2 als $\text{PuO}_4 \cdot \text{aq}$ ausgefällt, oberhalb 1000°C zu PuO_2 verglüht und ausgewogen. Am Ende der Arbeit wurde das Plutonium auch spektrometrisch nach W. J. MAECK et al. [31] bestimmt. Hierbei wird $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_3\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3$ aus einer „acid-deficient“, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ enthaltenden Lösung durch Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert und aus der Extinktion bei $502 \mu\text{m}$ der Gehalt an Plutonium bestimmt.

In einzelnen Fällen wurde Plutonium auch radio-metrisch durch Auszählung der α -Aktivität eines definierten, eingedampften Volumens bestimmt.

Zur Bestimmung der Wertigkeit des Plutoniums wurde von der in 1 n Salzsäure gelösten Substanz mit einem „Cary 14 Recording Spectrometer“ ein Absorptionsspektrum von $400\text{--}1000 \mu\text{m}$ aufgenommen. Charakteristische Banden sind für

Pu(VI) : $983 \mu\text{m}$, $953 \mu\text{m}$ und $833 \mu\text{m}$

Pu(V) : $775 \mu\text{m}$ und $569 \mu\text{m}$

Pu(IV) : $815 \mu\text{m}$ und $470 \mu\text{m}$

Pu(III) : $603 \mu\text{m}$, $600 \mu\text{m}$ und $560 \mu\text{m}$.

Einen Anhaltspunkt für die in den Reaktionsprodukten vorliegende Wertigkeit gab schon die Farbe der gelösten Substanz: eine Lösung von Pu(VI) ist orangerot, eine von Pu(IV) gelb und diejenige von Pu(III) blau.

Zur genauen Bestimmung der Wertigkeitsanteile wurde mit dem „Zeiss-Spektralphotometer PMQ II“ die Extinktion bei $470 \mu\text{m}$ und bei $833 \mu\text{m}$ bestimmt. Auf diese Weise lassen sich noch $0,1\%$ Pu(VI) in einer Lösung von Pu(IV) bestimmen, da der molare Extinktionskoeffizient der $833 \mu\text{m}$ -Bande denjenigen der $470 \mu\text{m}$ -Bande um ein mehrfaches übertrifft. Pu(IV) ist dagegen in einer Lösung von Pu(VI) nach dieser Methode erst bei einem Gehalt über 1% nachweisbar.

In einigen Fällen wurde eine jodometrische Bestimmung der Wertigkeit zur Kontrolle der spektrophotometrischen Bestimmung durchgeführt. Die gegenseitige Abweichung lag dabei unter $1,5\%$.

Die Röntgenaufnahmen wurden in einer $114,6\text{-mm}$ -Kamera mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Auswertung der Röntgendiagramme erfolgte nach der asymmetrischen Methode von STRAUMANIS. Die durchschnittliche Belichtungszeit betrug 15 h .

Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode von NELSON und RILEY [33] bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die leihweise Überlassung des Röntgengerätes (Kristalloflex II).

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT möchte ich für die allseitige Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herrn J. PRAUSE danke ich für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Literatur: [1] HOLLAY jr., C.E., R.N.R. MULFORD, E.J. HUBER jr., E.C. HEAD, F.H. ELLINGER and C.W. BJORKLUND: Proc. 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Paper 701. — [2] RUSSEL, L.E., J.D.L. HARRISON and N.H. BRETT: Report AERE-3044 (1959) und J. Nucl. Materials 12, 310 (1960). — [3] DAM, J.R.: Report

- Cl-P-376 (1945). — [4] GERANTMAN, L.H., and K.A. KRAUS: Paper 421, S. 602 of „The Transuranium Elements“. Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B (1949). — [5] CONNICK, R.E., and W.H. McVEY: Paper 623, S. 830 of „The Transuranium Elements“. Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14B (1949). — [6] CUNNINGHAM, B.B.: Chap. 10, S. 371 of „The Actinide Elements“. Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14A (1949). — [7] SCHOLDER, R., u. L.H. BRIKNER: Z. Naturforsch. 10b, 178 (1955). — Diss. L.H. BRIKNER, Tech. Hochschule Karlsruhe 1955. — [8] RÜDORFF, W., u. F. PFITZER: Z. Naturforsch. 9b, 568 (1954). — [9] TRZEBIATOWSKI, W., u. A. JABLONSKI: Nukleonika 5, 587 (1960). — [10] LANG, S.M., E.P. KNUDSON, C. FILMORE and R.S. ROTH: Nat. Bur. Stand. Circ. 568 (1956). — [11] ALBERMAN, K.B., R.C. BLAKEY and J.S. ANDERSON: J. Chem. Soc. 1951, 1352. — [12] SCHOLDER, R., u. H. GLÄSER: Diss. H. GLÄSER, Technische Hochschule Karlsruhe 1961. — [13] HOECKSTA, H.R., and J.J. KATZ: J. Amer. Chem. Soc. 74, 1683 (1952). — [14] SAMSON, ST., u. L.G. SILLÉN: Ark. Kemi, Min. Geol. 25, No. 21 (1947). — [15] IPPOLITOVA, E.A. i L.M. KOVBA: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 138, 605 (1961). — [16] HARWOOD, M.G.: Proc. Phys. Soc. Lond. B 68, 586 (1955). — [17] ZACHARIASEN, W.H.: Acta crystallogr. 1, 281 (1948). — [18] KELLER, C.: Unveröffentlicht. — [19] ZACHARIASEN, W.H.: Acta crystallogr. 7, 788 (1954). — [20] ANDERSEN, J.S., and K.D.B. JOHNSON: J. Chem. Soc. 1953, 1731. — [21] LAMBERTSON, W.A., and M.H. MUELLER: J. Amer. Chem. Soc. 36, 332 (1953). — [22] FANKUCHEN, J.: Z. Kristallogr. 9, 473 (1935). — [23] ZACHARIASEN, W.H.: Acta crystallogr. 7, 783 (1954). — [24] ZACHARIASEN, W.H.: Acta crystallogr. 7, 795 (1954). — [25] ASPREY, L.B., F. ELLINGER and E. STARITZKY: J. Phys. Chem. 58, 403 (1954). — [26] ELLINGER, F., and W.H. ZACHARIASEN: J. Phys. Chem. 58, 405 (1954). — [27] STEWART, S.G., u. H.P. ROOKSBY: Acta crystallogr. 4, 503 (1951). — [28] KATZ, J.J., G.T. SEABORG in: The Chemistry of the Actinide Elements, S. 322. London: Methuen & Co. Ltd. 1957. — [29] SCHOLDER, R., u. D. RÄDE: Diss. D. RÄDE, Technische Hochschule Karlsruhe 1959. — [30] ROTH, R.S.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 58, 89 (1957). — [31] MAECK, W.J., M.E. KUSSY, G.L. BOOMAN and J.E. REIN: Anal. Chem. 33, 998 (1961). — [32] IPPOLITOVA, E.A., J.P. SIMONOV, L.M. KOVBA, G.P. PALMINA, J.A. BEREZNIKOVA: Radiokhimiya 1, 660 (1959); s. a. DEG-Inf.-Ser. 145. — [33] NELSON, J.B., and D.P. RILEY: Proc. Phys. Soc. Lond. 57, 160 (1945). — [34] LAMBERTSON, W.A., and M.H. MUELLER: Report ANL-5312 (1954). — [35] BUDNIKOV, J.R., S.G. TRESVATSKY and V. J. KUSHAKOVSKY: Proc. 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Vol. 6, pp. 124–131. United Nations, Genf 1958.