

KFK-125

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Oktober 1962

KFK 125

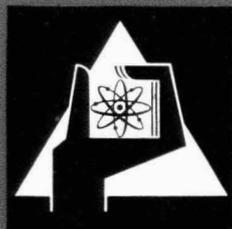
Institut für Radiochemie

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:

$\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  ( $a = 8,844 \text{ \AA}$ ),  $\text{Ba}_2\text{SrPuO}_6$  ( $a = 8,780 \text{ \AA}$ ),  $\text{BaSr}_2\text{PuO}_6$  ( $a = 8,717 \text{ \AA}$ ),  $\text{Sr}_3\text{PuO}_6$  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<sub>I</sub> = 1,89 Å und Pu—6 O<sub>II</sub> = 2,28 Å. In  $\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2$  liegt eine lineare [O—Pu—O]<sup>2+</sup>-Gruppierung vor. Calciumoxyd reagiert mit Plutoniumdioxid bei 950 bis 1050°C in oxydierender Atmosphäre nur teilweise unter Bildung von  $\text{Ca}_3\text{PuO}_6$ . Durch Hydrolyse von  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  konnte ein ternäres Oxyd der Zusammensetzung  $\text{BaPuO}_4$  erhalten werden.

Unter neutralen Bedingungen reagiert Plutoniumdioxid mit Barium- und Strontiumoxyd unter Bildung von  $\text{BaPuO}_3$  ( $a = 4,357 \text{ \AA}$ ) und  $\text{SrPuO}_3$  ( $a = 4,28 \text{ \AA}$ , pseudokubisch).  $\text{BaPuO}_3$  bildet mit  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  kubische Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{\text{IV}}, \text{Pu}_{\frac{1}{3}(1-x)}^{\text{VI}})_3$ ,  $\text{Ba}_{\frac{1}{3}(1-x)}\text{O}_3$ .  $\text{BaPuO}_3$  und  $\text{SrPuO}_3$  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  $\text{BaPuO}_3$ ,  $\text{SrPuO}_3$  sowie einiger ternärer Oxyde des  $\text{A}^{\text{III}}\text{Pu}^{\text{III}}\text{O}_3$ -Typs mit Perowskit-Struktur.  $\text{BaPuO}_3$  und  $\text{SrPuO}_3$  enthielten stets bei der Darstellung nichtumgesetztes  $\text{PuO}_2$ . Eine Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{PuO}_2$  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  $\text{PuO}_2$  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  $\text{UO}_2$  mit  $\text{BeO}$  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  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  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  $\text{BaO}_2$  mit  $\text{PuO}_2$  im Sauerstoffstrom bei 800—1300°C wurde ein ternäres Oxyd der Zusammensetzung  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  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  $\text{PuO}_2^{2+}$  vorliegt und das Reaktionsprodukt kein niederwertigeres Plutonium enthält.  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  ist im Argonstrom bis 1400°C stabil, oberhalb dieser Temperatur tritt eine Sauerstoffabgabe unter Bildung von  $\text{BaPuO}_3$  ein.

$\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  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  $\rho$  beträgt 7,17 g/cm<sup>3</sup>.

Entsprechend  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  konnte durch Reaktion von 3 Mol  $\text{SrO}$  (bzw.  $\text{SrCO}_3$ ) mit 1 Mol  $\text{PuO}_2$  bei 900 bis 1200°C im Sauerstoffstrom  $\text{Sr}_3\text{PuO}_6$  dargestellt werden. Dieses ist ebenfalls braun gefärbt, gegen Methanol stabil und wird mit Wasser hydrolytisch zersetzt.  $\text{Sr}_3\text{PuO}_6$  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  $\text{Sr}_3\text{PuO}_6$  besitzen die auf gleiche Weise dargestellten, „gemischten“ ternären



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 $a$
$Ba_3PuO_6$ . . . . .	$8,844 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$Ba_{2,5}Sr_{0,5}PuO_6$ . . . . .	$8,811 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$Ba_2SrPuO_6$ . . . . .	$8,780 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$Ba_{1,5}Sr_{1,5}PuO_6$ . . . . .	$8,749 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$BaSr_2PuO_6$ . . . . .	$8,717 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$Ba_{0,75}Sr_{2,25}PuO_6$ . . . . .	$8,701 \pm 0,006 \text{ \AA}$

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 <sub>III</sub>	1050 °C, 140h	1:3,0	11,5	88,5
V 45 <sub>II</sub>	950 °C, 140h	1:3,0	18,5	81,5
V 45 <sub>I</sub>	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%	$PuO_2$ (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  $a = 6,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$

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

$\rho$  ber. =  $7,72 \text{ g/cm}^3$

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<sub>I</sub> in 2c ± (u, u, u)  
 2 O<sub>II</sub> 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 dienten die Atomparameter von  $Sr(UO_2)_2O_2$  [17].

Mit Hilfe dieser Atomparameter lassen sich folgende Atomabstände bestimmen:

$$Pu - 2 O_I = 1,89 \text{ \AA}$$

$$Pu - 6 O_{II} = 2,28 \text{ \AA}$$

$$Sr - 6 O_I = 2,59 \text{ \AA}$$

$$Sr - 2 O_{II} = 2,62 \text{ \AA}$$

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  $Ba_3PuO_6$  ( $a = 8,843 \text{ \AA}$ ). 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  $\text{BaPuO}_3$  wurden nicht gefunden. Die Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte liegen jeweils zwischen den Werten für  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  ( $a = 8,844 \text{ \AA}$ ) und dem verdoppelten Wert für  $\text{BaPuO}_3$  ( $a = 2 \times 4,357 \text{ \AA}$ ). Da die  $\text{A}_3\text{XO}_6$ -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

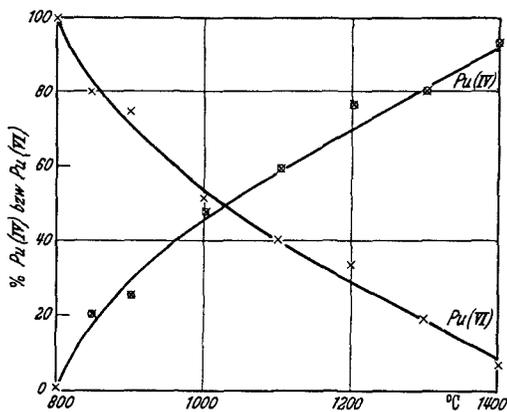


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des bei der Reaktion  $\text{BaO} + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$  aufgeschlossenen  $\text{PuO}_2$ .

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  $\text{BaPuO}_4$  auf thermischem Wege nicht möglich war, wurde versucht,  $\text{BaPuO}_4$  durch Hydrolyse von  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  zu erhalten. Die

Tabelle 6. Analysendaten der  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$ -Hydrolysenpräparate

Versuch Nr.	Rückstand		$\text{PuO}_2 : \text{BaO}$
	% BaO	% $\text{PuO}_2$	
V 48 <sub>II</sub> . . . . .	34,7	64,0	1:1,02
V 53 <sub>III</sub> . . . . .	34,1	64,2	1:0,99
Berechnet für $\text{BaPuO}_4$	34,8	65,2	1:1,00

Hydrolyse von  $\text{Ba}_3\text{UO}_6$  führt bekanntlich [8], [12] zu  $\text{BaUO}_4$ . In zwei Versuchen wurden ungefähr 50 mg bzw. 140 mg  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  mit 30 ml  $\text{CO}_2$ -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  $\text{BaPuO}_4$  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  $\text{BaPuO}_3$  Sauerstoff ab.

Da von  $\text{BaPuO}_4$  keine verwertbaren Röntgendiagramme erhalten werden konnten, ist die Existenz von  $\text{BaPuO}_4$  noch nicht vollständig gesichert.

Die Gründe für das Fehlen eines thermisch darstellbaren  $\text{BaPuO}_4$  und die Existenz von  $\text{SrPuO}_4$  mit dem schwächer basischen SrO dürften in der Kristallstruktur zu suchen sein.  $\text{SrPuO}_4$  bildet ein Kristallgitter, in dem die  $\text{Sr}^{2+}$ -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  $\text{BaPuO}_4$  wäre entsprechend die  $\text{BaUO}_4$ -Struktur zu erwarten, in der tetragonale  $[(\text{UO}_2)\text{O}_2]^{2-}$ -Schichten mit  $\text{Ba}^{2+}$  in der sechser Koordination auftreten.

Daß Plutonium kein ternäres Oxyd mit  $\text{BaUO}_4$ -Struktur zu bilden vermag, zeigt auch das Fehlen von  $\text{SrPuO}_4$  mit  $\text{BaUO}_4$ -Struktur. Die Umwandlungstemperatur von  $\alpha$ - $\text{SrUO}_4$  ( $\text{CaUO}_4$ -Typ) zu  $\beta$ - $\text{SrUO}_4$  ( $\text{BaUO}_4$ -Typ) liegt unterhalb 750 °C [18]. Für Plutonium wäre eine Umwandlungstemperatur von 900–1000 °C zu erwarten. Aber selbst oberhalb 1250 °C, bei der  $\text{SrPuO}_4$  ( $\text{CaUO}_4$ -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  $\text{BaU}_2\text{O}_7$  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  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  zu  $\text{BaPuO}_3$  unter Aufschluß des  $\text{PuO}_2$  statt:



$\text{BaPuO}_3$  reagiert mit dem unzersetzten  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  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  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  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 $\text{BaPuO}_3$

$\text{BaPuO}_3$  kann — in Übereinstimmung mit den Angaben von L. E. RUSSELL et al. [2] — durch Reaktion von BaO (bzw.  $\text{BaCO}_3$ ) mit  $\text{PuO}_2$  im  $\text{H}_2$  — bzw.

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

Reines  $\text{BaPuO}_3$  mit vollständig aufgeschlossenem  $\text{PuO}_2$  erhält man, indem man  $\text{PuO}_2$  mit 2–3 Mol  $\text{BaO}$  umsetzt oder  $\text{Ba}_3\text{PuO}_6$  bei 1200 °C mit Wasserstoff reduziert. Das über dem Molverhältnis  $\text{PuO}_2:\text{Ba}=1:1$  in der Reaktionsmischung enthaltene  $\text{BaO}$  kann auf einfache Weise durch Extraktion mit Methanol entfernt werden.

$\text{BaPuO}_3$  besitzt Perowskit-Struktur mit  $a=4,357 \pm 0,007$  Å. Der Atomabstand  $\text{Pu}-\text{O}$  beträgt 2,179 Å, der für  $\text{BaPuO}_3$  berechnete Goldschmidtsche Toleranzfaktor  $t=0,85$  [2], die berechnete Dichte  $\rho$  (ber.) = 8,52 g/cm<sup>3</sup>.

Tabelle 7. Darstellungsbedingungen und Analysendaten von  $\text{BaPuO}_3$

Versuch Nr.	$\text{PuO}_2:\text{BaO}$ eingesetzt	Temperatur, Zeit	% $\text{PuO}_2$ löslich	% $\text{PuO}_2$ unlosl.	% $\text{BaO}$	$\text{PuO}_2$ (loesl.) : $\text{BaO}$
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 <sub>I</sub>	1:2,98	1200, 2 × 8h	62,8	—	36,4	1:1,02
V 32 <sub>II</sub>	1:3,03	1200, 2 × 8h	63,0	—	36,3	1:1,02
Ber. für $\text{BaPuO}_3$	—	—	63,8	—	36,2	1:1,00

Die etwas höhere Gitterkonstante für  $\text{BaPuO}_3$  ( $a=4,39$  Å) von L. E. RUSSELL et al. [2] ist vermutlich so zu erklären, daß die Autoren nicht reines  $\text{BaPuO}_3$  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%  $\text{Pu(VI)}$  gefunden werden. Die zusätzlichen Reflexe, die zu einer Verdoppelung der Gitterkonstanten führen, sind bei  $x > 0,7$  im Untergrund nur schwierig zu erkennen.

Reines  $\text{BaPuO}_3$  ist gegen Oxydation in einem Temperaturbereich von 600–1300 °C stabil.

#### b) Darstellung von $\text{SrPuO}_3$

Nach Angaben von L. E. RUSSELL et al. [2] besitzt  $\text{SrPuO}_3$  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  $2 \times 12$  h bei 1300 °C im  $\text{H}_2$ -Strom umgesetzt wurde, zeigt nach der Extraktion des überschüssigen  $\text{SrO}$  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  $\text{BaPuO}_3$ , was mehr für eine pseudokubische Struktur spricht. Die berechnete Dichte  $\rho$  (ber.) beträgt 7,94 g/cm<sup>3</sup>.

Das erwähnte  $\text{SrPuO}_3$ -Präparat besaß nach der Extraktion folgende Zusammensetzung:

71,6%  $\text{PuO}_2$  Ber. für  $\text{SrPuO}_3$ : 72,4%  $\text{PuO}_2$   
 28,4%  $\text{SrO}$  als Diff. zu 100% 27,6%  $\text{SrO}$   
 $\text{PuO}_2:\text{SrO}=1:1,04$   $\text{PuO}_2:\text{SrO}=1:1,00$ .

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  $\text{SrPuO}_4$ ,  $\text{SrPuO}_3$  (pseudokubisch) und  $\text{Sr}_3\text{PuO}_6$  zusammensetzen.

$\text{CaO}$  reagiert mit  $\text{PuO}_2$  in inerte Atmosphäre im Temperaturbereich von 800–1400 °C nicht. Fluoritphasen des  $\text{PuO}_2$  konnten ebenfalls weder mit  $\text{CaO}$  noch mit  $\text{BaO}$  oder  $\text{SrO}$  erhalten werden.

#### 5. Ternäre Oxyde mit Pu(III)

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

Ein ternäres Oxyd dieser Zusammensetzung konnte auch von  $\text{Pu(III)}$  erhalten werden. Da sich  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  durch Reduktion von  $\text{PuO}_2$  nur sehr schwierig in reiner Form darstellen läßt, wurde folgender Reaktionsweg gewählt:

Ein Reaktionsgemisch von  $\text{Pu}$ -Metall (in Form eines Metallsplitters von 21,03 mg)  $\text{PuO}_2$  und  $\text{BaO}$  im Molverhältnis 1:3:2 wurde bei 400 °C 4 h im Wasserstoffstrom behandelt. Dabei reagiert  $\text{Pu}$ -Metall zu  $\text{PuH}_2$ . 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  $\text{PuH}_2$  unter Bildung von feinverteilten  $\text{Pu}$ -Metall ein, das mit  $\text{PuO}_2$  zu  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  reagiert.  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  tritt dann mit  $\text{BaO}$  in Reaktion unter Bildung von  $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ . Das entstandene Reaktionsprodukt enthielt noch 11,3%  $\text{PuO}_2$  und etwa 10%  $\text{BaPuO}_3$ , also insgesamt etwa 20%  $\text{Pu(IV)}$ .

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 Seltenen Erden von Lanthan bis Samarium mit Erdalkalien nur das ternäre Oxyd  $\text{BaO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$  bilden, wurden deshalb mit  $\text{Pu(III)}$  keine weiteren Versuche mehr durchgeführt.

#### 6. Reaktion von $\text{PuO}_2$ mit $\text{MgO}$ und $\text{BeO}$

Eine Reaktion von  $\text{PuO}_2$  mit  $\text{MgO}$  und  $\text{BeO}$  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  $\text{PuO}_2$ . 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  $\text{CaO}$  zu gering zur Bildung von  $\text{CaPuO}_4$ , 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  $1100^\circ\text{C}$  zerfällt  $\text{Ca}_3\text{PuO}_6$  wieder unter Sauerstoffabgabe in  $\text{CaO}$  und  $\text{PuO}_2$ . Überraschend ist das Fehlen eines thermisch stabilen  $\text{BaPuO}_4$ . Hierfür dürfte die Kristallstruktur trotz der großen Basizität des  $\text{BaO}$  ausschlaggebend sein. Die verminderte thermische Stabilität des  $\text{Pu(VI)}$  zeigt sich auch im Fehlen von ternären Oxyden des Plutoniums, die den Diuranaten ( $\text{Ba}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrU}_2\text{O}_7$  usw.) entsprechen würden.

Dagegen sind die ternären Oxyde  $\text{BaPuO}_3$  und  $\text{SrPuO}_3$  mit Perowskit-Struktur gegen Oxydation stabil, während die entsprechenden Uranverbindungen schon oberhalb  $300^\circ\text{C}$  zu den  $\text{ABO}_4$ -Verbindungen oxydiert werden.  $\text{PuO}_2$  bildet im Gegensatz zu  $\text{UO}_2$  keine Fluoritphasen  $(\text{MeO})_x\text{PuO}_{2+x}$ , was mit der Tatsache übereinstimmt, daß  $\text{PuO}_2$  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.  $\text{BaUO}_3$ . 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  $\text{Ba}_3\text{AmO}_6$  [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 ( $\text{Pu-239}$  mit  $3,2\%$   $\text{Pu-240}$ ,  $1 \text{ mg} = 61 \mu\text{C} = 1,34 \cdot 10^8 \alpha\text{-Zerfälle min}$ ) 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  $\text{PuO}_2$ -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  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Plutonium wurde in verdünnter Salpetersäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als  $\text{PuO}_4 \cdot \text{aq}$  ausgefällt, oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  zu  $\text{PuO}_2$  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  $\alpha$ -Aktivität eines definierten, eingedampften Volumens bestimmt.

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

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

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

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

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

Einen Anhaltspunkt für die in den Reaktionsprodukten vorliegende Wertigkeit gab schon die Farbe der gelösten Substanz: eine Lösung von  $\text{Pu(VI)}$  ist orangerot, eine von  $\text{Pu(IV)}$  gelb und diejenige von  $\text{Pu(III)}$  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  $0,1\%$   $\text{Pu(VI)}$  in einer Lösung von  $\text{Pu(IV)}$  bestimmen, da der molare Extinktionskoeffizient der  $833 \mu\text{m}$ -Bande denjenigen der  $470 \mu\text{m}$ -Bande um ein mehrfaches übertrifft.  $\text{Pu(IV)}$  ist dagegen in einer Lösung von  $\text{Pu(VI)}$  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 STRAUMANNIS. Die durchschnittliche Belichtungszeit betrug  $15 \text{ h}$ .

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.