

KFK-140

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

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

2. Juli 1963

Februar 1963

KFK 140

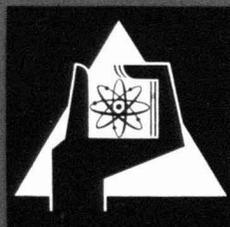
Institut für Radiochemie

Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO_4
der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium

C. Keller

Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs $Me^I TcO_4$

C. Keller und B. Kanellakopulos



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs ABO_4 der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium

2. Juli 1963

Von CORNELIUS KELLER

(Lehrstuhl für Radiochemie, Technische Hochschule Karlsruhe,
und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Leopoldshafen bei Karlsruhe)

(Eingegangen am 27. September 1962)

Zusammenfassung. Die Reaktion der Dioxide von Thorium bis Americium mit GeO_2 und SiO_2 wurden mittels thermischer und hydrothormaler Versuchsmethoden untersucht. Bei der thermischen Reaktion von MeO_2 ($Me = Th, Pa$) mit GeO_2 bildet sich α - $MeGeO_4$ (Scheelitstruktur), das sich bei höherer Temperatur in die β - $MeGeO_4$ - (Zirkon-) Struktur umlagert. UO_2 , PuO_2 , NpO_2 und AmO_2 reagieren thermisch, PuO_2 und AmO_2 auch hydrothormal mit GeO_2 unter Bildung von α - $MeGeO_4$. ThO_2 , PaO_2 und UO_2 bildeten unter hydrothormalen Bedingungen mit GeO_2 β - $MeGeO_4$. NpO_2 reagiert mit GeO_2 hydrothormal unter Bildung von $(\alpha + \beta)$ $MeGeO_4$. ThO_2 und PaO_2 reagieren mit SiO_2 auf thermischem Wege unter Bildung von β - $MeSiO_4$ (Huttonitstruktur). Die Dioxide von Th bis Am bildeten mit SiO_2 unter hydrothormalen Bedingungen α - $MeSiO_4$ (Zirkonstruktur). Verschiedene Mischkristallreihen von Actinidengermanaten und -silikaten wurden dargestellt. Von den genannten Germanaten und Silikaten werden die Gitterkonstanten, Darstellungsbedingungen und Eigenschaften angegeben.

I. Einleitung

Im Verlaufe unserer Arbeiten über ternäre Oxyde der Elemente der Actinidenreihe untersuchten wir die Germanate und Silikate der vierwertigen Elemente Thorium ($Z=90$) bis Americium ($Z=95$) vom Typ ABO_4 . Entsprechende Germanate und Silikate sind bisher nur von Thorium und Uran bekannt.

$ThSiO_4$ und $USiO_4$ kommen in der Natur als — zumeist metamikte — Minerale Orangit, Thorit bzw. Thorogummit [1], Uranothorit [2] sowie Coffinit [3], [4] vor. Dieselben besitzen Zirkon- ($ZrSiO_4$ -) Struktur. Da der Siliziumgehalt dieser natürlich vorkommenden Silikate zumeist geringer ist als man nach dem Thorium- bzw. Urangehalt erwarten sollte, werden diese als Variante [1], [3] mit Hydroxylgruppen $Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ bzw. $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ formuliert, für die geologisch ein sekundärer Ursprung angenommen wird. Eine monokline Modifikation von $ThSiO_4$ ist als Mineral Huttonit [5] ($a=6,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b=6,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $c=6,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\beta=104^\circ 55' \pm 10'$) bekannt. Diese monokline Modifikation — mit gleicher Struktur wie Monazit- ($CePO_4$) — ist auch das Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von ThO_2 mit SiO_2 [6], obwohl BERTAUT und DURIF [7] auf thermischem Weg auch $ThSiO_4$ mit Zirkonstruktur erhalten haben wollen. Auch PABST [8] will durch thermische Reaktion von ThO_2 mit SiO_2 als Nebenprodukt geringe Mengen $ThSiO_4$ mit Zirkonstruktur erhalten haben.

Im Gegensatz zu Thorit findet sich Huttonit in der Natur nicht in metamiktem Zustand. Thorit wird metamikt bei einer Strahlendosis von $0,13 \alpha$ -Teilchen/Molekül, Zirkon jedoch schon bei $3 \times 10^{-4} \alpha$ -Teilchen/Molekül [9], [10]. Die beim α -Zerfall auftretenden energiereichen Rückstoßatome wirken etwa um den Faktor 40 zerstörender als die α -Strahlen auf das Kristallgefüge von Thorit und Zirkon [11].

Eine Reaktion von UO_2 mit SiO_2 [12] sowie von PuO_2 mit SiO_2 [13] wurde im Temperaturbereich von 800 bis 1600°C nicht beobachtet.

Die Darstellung von $ThSiO_4$ und $USiO_4$ mit Zirkonstruktur gelingt nur durch hydrothermale Synthese

[14], [15], [16] oder aus dem Schmelzfluß [17]. Die hydrothormal dargestellten Silikate entsprechen der Formel $MeSiO_4$ und enthalten somit keine Hydroxylgruppen [14], [15].

$ThSiO_4$ und $USiO_4$ mit Zirkonstruktur besitzen folgende Gitterkonstanten:

$$ThSiO_4: a = 7,142 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ [14]* bzw. } a = 7,117 \text{ \AA} \text{ [1]}$$

$$c = 6,327 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad c = 6,295 \text{ \AA}$$

$$\text{bzw. } a = 7,104 \text{ \AA} \text{ [7]}$$

$$c = 6,296 \text{ \AA}$$

$$USiO_4: a = 6,995 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ [14]*}$$

$$c = 6,263 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Die Darstellung von $ThGeO_4$ und $UGeO_4$ beschreiben BERTAUT und DURIF [7] bzw. DURIF [18]. $UGeO_4$ besitzt Scheelit- ($CaWO_4$ -) Struktur mit $a=5,084 \text{ \AA}$ und $c=11,226 \text{ \AA}$. Die Scheelitstruktur des $ThGeO_4$ wandelt sich oberhalb 1100°C [7] bzw. 1180°C [6] in die Zirkonstruktur um. Die Gitterkonstanten der beiden $ThGeO_4$ -Modifikationen betragen:

$$\text{Scheelit-Typ: } a = 5,140 \text{ \AA} \text{ [7] bzw. } a = 5,140 \text{ \AA} \text{ [6]}$$

$$c = 11,540 \text{ \AA} \quad c = 11,531 \text{ \AA}$$

$$\text{Zirkon-Typ: } a = 7,238 \text{ \AA} \text{ [7] bzw. } a = 7,23 \text{ \AA} \text{ [6]}$$

$$c = 6,520 \text{ \AA} \quad c = 6,548 \text{ \AA}$$

In der Germanatklassifikation nach STRUNZ [19] gehören die Germanate mit Scheelit- bzw. Zirkonstruktur zu den Nesogermanaten mit inselartigen $[GeO_4]$ -Tetraedern.

Ziel dieser Arbeit war es, die Germanate und Silikate von Pa (IV), Np (IV), Pu (IV) und Am (IV) darzustellen und die Kristallstrukturen zu bestimmen. Ferner sollten die Germanate und Silikate von Th (IV) und U (IV) weiter untersucht werden.

II. Kurze Beschreibung der vorkommenden ABO_4 -Strukturen

Sowohl bei der Scheelit- ($CaWO_4$ -) als auch bei der Zirkon- ($ZrSiO_4$ -) Struktur sind die Sauerstoffionen in Gestalt von Tetraedern um die B-Ionen angeordnet.

* Von kX-Einheiten auf \AA umgerechnet.

Die Tetraeder sind bei der Scheelitstruktur in Richtung der c -Achse leicht gestaucht und daher nicht so regelmäßig gebaut wie bei der Zirkonstruktur. Jedes A-Atom ist von acht nahezu gleichweit entfernten Sauerstoffionen umgeben, die zu je vier Stück gleichwertig sind ($KZ=8$). Scheelit- und Zirkonstruktur besitzen ein tetragonal-raumzentriertes Gitter mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

Die Scheelitstruktur besitzt die Raumgruppe $C_{4h}^2 - I4_1/a$ mit folgenden Atomlagen:

- 4 A in 4(b)
 4 B in 4(a)
 16 O in 16(f) (Internationale Tabellen).

Die Größen der Sauerstoffparameter betragen etwa:

$$\begin{aligned} x &\approx 0,25 \\ y &\approx 0,1 \\ z &\approx 0,1. \end{aligned}$$

Die Zirkonstruktur besitzt die Raumgruppe $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ mit folgenden Atomlagen

- 4 A in 4(b)
 4 B in 4(a)
 16 O in 16(h).

Die Größen der Sauerstoffparameter betragen etwa:

$$\begin{aligned} x &\approx 0,05 \\ z &\approx 0,2. \end{aligned}$$

Die Huttonit- (β -ThSiO₄)-Struktur besitzt ein monoklines Gitter mit der Koordinationszahl 8 und vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P2_1/n$, die Atomlagen sind nicht genau bekannt [8].

III. Experimentelle Ergebnisse

1. Untersuchungen über die Germanate des Typs $MeGeO_4$ mit Scheelitstruktur (α -Typ der Germanate)

Die Darstellung der Germanate der vierwertigen Actinidenelemente des Typs ABO_4 mit Scheelitstruktur erfolgte auf thermischem Wege durch Festkörperreaktion von GeO_2 mit den entsprechenden Dioxyden der Actinidenelemente. Während die Darstellung von $ThGeO_4$ und $PuGeO_4$ mit keinen größeren Schwierigkeiten verbunden war, ergaben sich jedoch solche bei der Darstellung von $PaGeO_4$, $UGeO_4$ und $AmGeO_4$.

Die Reaktion von $PaO_2 + GeO_2$ wurde im gereinigten Argonstrom durchgeführt. Dabei konnte jedoch nicht verhindert werden, daß das gebildete $PaGeO_4$ mit Pa_2O_5 verunreinigt war. Die Oxydation des PaO_2 erfolgt durch seine reduzierende Wirkung auf GeO_2 , wobei metallisches Germanium verdampft. Bei den mit Substanzmengen von etwa 3 mg durchgeführten Versuchen betrug der Pa_2O_5 -Anteil etwa 3 bis 10 Mol %.

Auch UO_2 wirkt auf GeO_2 oberhalb 1100° C reduzierend. Wurde die Reaktion $UO_2 + GeO_2$ in einer evakuierten Ampulle durchgeführt, so bildete sich in der kälteren Zone ein Germaniumspiegel. Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen UO_2 und GeO_2 unterhalb 1050° C jedoch zu gering ist, empfiehlt sich für die Darstellung von α - $UGeO_4$ aus $UO_2 + GeO_2$ eine Temperatur von 1080 bis 1100° C und die Verwendung einer mit Argon als Schutzgas gefüllten Ampulle. Auf diese Weise werden höchstens 1 bis 3%

des eingesetzten UO_2 zu UO_{2+x} oxydiert. Der thermische Abbau eines Gemisches von $(NH_4)_2U_2O_7$ und $GeO_2 \cdot aq$, welches durch Fällung einer Lösung von Uranylнитrat und Germaniumchlorid mit Ammoniak erhalten wurde, ergab im Argonstrom zwar eine partielle Bildung von α - $UGeO_4$, jedoch war das Reaktionsprodukt noch stark verunreinigt (z.B. mit UO_{2+x} , U_3O_8 usw.), wie sich aus der röntgenographischen Analyse ergab.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung von α - $AmGeO_4$ lagen in der thermischen Instabilität von AmO_2 . Versuche im Sauerstoffstrom bei 1000° C ergaben stets einen starken Abbau des AmO_2 zu Am_2O_3 . Aus dem Vergleich der Intensitäten der Röntgendiagramme von Reaktionsprodukten der Umsetzung $AmO_2 + GeO_2$ bei 1000° C mit den Röntgendiagrammen von Mischungen aus $ThGeO_4 + GeO_2 + Sm_2O_3$ ist zu schließen, daß die Reaktionsprodukte nur zu etwa 25 bis 40 Mol % aus α - $AmGeO_4$ bestanden. Bei höheren Temperaturen war der Anteil α - $AmGeO_4$ im Reaktionsgemisch noch geringer.

Im Gegensatz zur thermischen Darstellung waren auf den Röntgendiagrammen hydrothermal erhaltener α - $AmGeO_4$ -Präparate fast ausschließlich nur die Reflexe der Zirkonstruktur zu bemerken. Reflexe, die AmO_2 zugeordnet werden können, konnten nur mit geringer Intensität festgestellt werden. Somit läßt sich α - $AmGeO_4$ auf hydrothermale Weg reiner darstellen als durch thermische Umsetzung. Oberhalb 1050° C beginnt die Zersetzung von α - $AmGeO_4$.

Bei hydrothermalen Versuchen zur Darstellung von Germanaten wurde bei $PuGeO_4$ und $AmGeO_4$ der α -Typ erhalten. Bei der Darstellung von $NpGeO_4$ mittels hydrothermalen Methoden wurde ein Gemisch der α - und β -Form erhalten. Dabei überwiegt α - $NpGeO_4$, wie sich aus den Intensitäten der Reflexe der Röntgendiagramme ergibt. Versuche zur Reindarstellung von α - bzw. β - $NpGeO_4$ durch Veränderung von Temperatur, p_H usw. wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 1 zeigt die Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der α -Actinidengermanate. Hierbei fällt besonders auf, daß mit zunehmender Ordnungszahl des Metallions der Wert von a prozentual stärker abnimmt als der Wert von c , was bei den Silikaten und Germanaten mit Zirkonstruktur auch zu bemerken ist.

2. Untersuchungen über die Germanate des Typs $MeGeO_4$ mit Zirkonstruktur (β -Typ der Germanate)

Die Darstellung von β - $ThGeO_4$ kann sowohl durch Reaktion von ThO_2 mit GeO_2 oberhalb 1150° C erfolgen als auch durch Umwandlung des bei etwa 1050° C dargestellten α - $ThGeO_4$, wenn man dieses auf 1150° C erhitzt. Eine genaue Bildungstemperatur für β - $ThGeO_4$ aus den Oxydkomponenten bzw. Umwandlungstemperatur für die Reaktion α - $ThGeO_4 \rightarrow \beta$ - $ThGeO_4$ konnte nicht ermittelt werden. Präparate von α - $ThGeO_4$, die bei 1080° C dargestellt wurden, enthielten stets geringe Mengen β - $ThGeO_4$, während das bei 1140° C gebildete β - $ThGeO_4$ noch mit geringen Mengen α - $ThGeO_4$ verunreinigt war. Die Reaktion α - $ThGeO_4 \rightarrow \beta$ - $ThGeO_4$ ist monotrop, da selbst 14tägiges Tempern von β - $ThGeO_4$ bei 1050 bzw. 1080° C keine Anzeichen für die Bildung von α - $ThGeO_4$ ergab. Oberhalb 1250° C zersetzt sich β - $ThGeO_4$ in ThO_2 und GeO_2 , wobei letzteres absublimiert.

Tabelle 1. Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Germanate der vierwertigen Actinidenelemente mit Scheelitstruktur (α -MeGeO₄)

Nr.	Präparat	Darstellungsbedingungen			Farbe	Gitterkonstanten		c/a
		Temperatur	Zeit	Gas		a (Å)	c (Å)	
1	ThGeO ₄	1050° C	2 × 48 Std	O ₂	weiß	5,137 ± 0,001	11,53 ± 0,01	2,25 ₄
2	PaGeO ₄	1100° C	2 × 12 Std	Ar	dunkelbraun	5,106 ± 0,002	11,38 ± 0,01	2,22 ₉
3	UGeO ₄	1100° C	2 × 20 Std	Ar	grün	5,080 ± 0,004	11,24 ± 0,02	2,21 ₃
4	NpGeO ₄	1100° C	2 × 22 Std	O ₂	hellbraun	5,061 ± 0,002	11,16 ± 0,02	2,20 ₅
4a	NpGeO ₄	hydrothermal			olivbraun	5,065 ± 0,008	11,17 ± 0,04	2,20 ₅
5	PuGeO ₄	1100° C	2 × 12 Std	O ₂	hellbraun	5,040 ± 0,002	11,11 ± 0,01	2,20 ₄
5a	PuGeO ₄	hydrothermal			olivbraun	5,043 ± 0,009	11,13 ± 0,03	2,20 ₇
6	AmGeO ₄	1000° C	8 Std	O ₂	hellbraun	5,033 ± 0,003	11,05 ± 0,02	2,20 ₁
6a	AmGeO ₄	hydrothermal			dunkelbraun	5,04 ± 0,02	11,03 ± 0,04	2,18 ₉

Tabelle 2. Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Germanate der vierwertigen Actinidenelemente mit Zirkonstruktur (β -MeGeO₄)

Nr.	Präparate	Darstellungsbedingungen	Farbe	Gitterkonstanten		c/a
				a	c	
1	β -ThGeO ₄	thermisch, 2 × 8 Std — 1150° C	weiß	7,234 ± 0,003	6,526 ± 0,008	0,903
1a	β -ThGeO ₄	hydrothermal	weiß	7,238 ± 0,006	6,530 ± 0,006	0,903
1b	β -ThGeO ₄	Nr. 1a 8 Std 800° C	weiß	7,233 ± 0,004	6,525 ± 0,006	0,902
2	β -PaGeO ₄	thermisch, 2 × 10 Std — 1200° C Ar	graubraun	7,157 ± 0,004	6,509 ± 0,007	0,910
2a	β -PaGeO ₄	hydrothermal	graubraun	7,159 ± 0,006	6,508 ± 0,003	0,909
2b	β -PaGeO ₄	Nr. 2a 8 Std 500° C Ar	graubraun	7,156 ± 0,005	6,509 ± 0,004	0,910
3	β -UGeO ₄	hydrothermal	grün	7,073 ± 0,004	6,499 ± 0,003	0,918
3a	β -UGeO ₄	Nr. 3a 8 Std 500° C Ar	grün	7,072 ± 0,003	6,496 ± 0,002	0,918
4	β -NpGeO ₄	hydrothermal	olivgrün	7,034 ± 0,007	6,493 ± 0,004	0,923

Erhitzt man α -PaGeO₄ auf etwa 1200° C im Argonstrom, so tritt eine teilweise Zersetzung in PaO_{2+x} ($x \leq 0,5$) sowie Ge und GeO₂ ein. Der unzersetzte Anteil von PaGeO₄ besitzt Zirkonstruktur (β -PaGeO₄). Da die Umwandlungstemperatur der Reaktion α -PaGeO₄ → β -PaGeO₄ sowie die Zersetzungstemperatur von β -PaGeO₄ sehr nahe beisammen liegen, gelang die Reindarstellung von β -PaGeO₄ nicht. Aus den Intensitäten einer Röntgenaufnahme eines 2 Std bei 1200° C behandelten α -PaGeO₄ ist auf einen Anteil von etwa 75% β -PaGeO₄ zu schließen.

Beim Erhitzen von α -UGeO₄ und α -NpGeO₄ auf ≥ 1150 ° C tritt vor einer möglichen Umwandlung in den β -Typ Zersetzung unter Sublimation von GeO₂ ein.

Die Darstellung von β -ThGeO₄, β -PaGeO₄, β -UGeO₄ und — mit α -NpGeO₄ enthaltendem — β -NpGeO₄ gelingt durch hydrothermale Reaktion der als Mischfällung erhaltenen „MeO₂·aq + GeO₂·aq“. Bei einem eingesetzten Molverhältnis MeO₂:GeO₂ = 1:1,02 ist die Reaktion bei 230 bis 240° C nach 5 bis 6 d vollständig. Die Röntgendiagramme zeigen reine Zirkonstruktur, wobei in einzelnen Fällen die Reflexe des MeO₂ noch sehr schwach zu erkennen waren.

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Ordnungszahl des Metallions ab (Tabelle 2). Innerhalb der Fehlergrenze sind die Gitterkonstanten der hydrothermal und thermisch dargestellten sowie diejenigen der thermisch nachbehandelten Präparate identisch. Daher ist eine Hydroxylsubstitution wie Me(GeO₄)_{1-x}(OH)_{4x} auszuschließen und die Präparate als β -MeGeO₄ zu bezeichnen.

Eine Löslichkeit von GeO₂ und MeO₂ in β -ThGeO₄ und β -UGeO₄ konnte nicht festgestellt werden, da die Gitterkonstanten hydrothermalen Reaktionsprodukte mit MeO₂:GeO₂ = 1:1,3 bzw. 1,3:1 sich gegenüber reinem β -ThGeO₄ nicht veränderten, was für den Fall von thermisch dargestelltem β -ThGeO₄ schon früher festgestellt wurde [6].

Versuche, thermisch dargestelltes α -ThGeO₄ oder α -UGeO₄ durch hydrothermale Reaktion in den β -Typ umzuwandeln, führten auch bei Zusatz von 8 Mol % des β -Typs als möglichem Kristallkeim nicht zum Ziel. Diese Beobachtung ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß α -MeGeO₄ das Germanat mit dem geringeren Molvolumen (und höherer Dichte) ist (Tabelle 6), obwohl eine thermische Umwandlung bei α -ThGeO₄ möglich ist.

3. Untersuchungen über die Silikate des Typs MeSiO₄ mit Zirkonstruktur (α -Typ der Silikate)

Die Darstellung der Silikate des Typs α -MeSiO₄ (Me = Pa, Np, Pu, Am) gelingt durch hydrothermale Reaktion der entsprechenden Hydroxyde, Oxyhydrate bzw. Oxydaquate analog der Darstellung der entsprechenden Germanate bzw. von α -ThSiO₄ und α -USiO₄ [12], [13], [14]. Wie bei der Darstellung der entsprechenden Germanate muß bei der Darstellung von α -PaSiO₄, α -USiO₄ und α -NpSiO₄ unter Schutzgas gearbeitet werden, um die Oxydation von MeO₂·aq zu verhindern.

Die Röntgenaufnahmen der erhaltenen Präparate waren nicht sehr scharf, wobei der diffuse Charakter der Reflexe von α -ThGeO₄ in Richtung α -AmSiO₄ zunahm, was auch bei den hydrothermal dargestellten Germanaten in abgeschwächter Form zu bemerken war. So betrug das Auflösungsvermögen (Verhältnis der Halbwertsbreite zur Peaklage in Prozent) für den (200)-Reflex bei der Zirkonstruktur bzw. (112)-Reflex bei der Scheelitstruktur:

α -ThSiO ₄ : 2,0%
α -PuSiO ₄ : 3,6%
α -ThGeO ₄ : 1,4%
α -PuGeO ₄ : 1,3% (thermisch dargestellt)
α -PuGeO ₄ : 2,5% (hydrothermal dargestellt)
β -ThGeO ₄ : 1,5% (thermisch dargestellt)
β -ThGeO ₄ : 1,8% (hydrothermal dargestellt)
β -UGeO ₄ : 2,0%.

Tabelle 3. Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Silikate der vierwertigen Actinidenelemente mit Zirkonstruktur (α - $MeSiO_4$)

Nr.	Präparate	Darstellungsbedingungen	Farbe	Gitterkonstanten		c/a
				a (Å)	c (Å)	
1	α -ThSiO ₄	hydrothermal (nachbehandelt)	weiß	7,135 ± 0,005	6,318 ± 0,006	0,863
2	α -PaSiO ₄	hydrothermal (nachbehandelt)	graubraun	7,068 ± 0,007	6,288 ± 0,006	0,883
3	α -USiO ₄	hydrothermal (nachbehandelt)	grün	6,994 ± 0,005	6,263 ± 0,005	0,896
3a	α -USiO ₄	Nr. 3 6 Std 500° C Ar	grün	6,992 ± 0,004	6,262 ± 0,004	0,896
4	α -NpSiO ₄	hydrothermal	olivgrün	6,950 ± 0,007	6,243 ± 0,006	0,897
4a	α -NpSiO ₄	Nr. 4 6 Std 500° C	olivgrün	6,947 ± 0,004	6,244 ± 0,005	0,897
5	α -PuSiO ₄	hydrothermal	grün	6,906 ± 0,006	6,221 ± 0,006	0,899
5a	α -PuSiO ₄	Nr. 5 6 Std 500° C	grün	6,904 ± 0,006	6,222 ± 0,005	0,899
6	α -AmSiO ₄	hydrothermal	braun	6,87 ± 0,01	6,20 ± 0,02	0,902

Tabelle 4. Ergebnisse der thermischen Nachbehandlung eines hydrothermal dargestellten ThSiO₄-Präparats mit Zirkonstruktur (β - $MeSiO_4$)

Nr.	Nachbehandlung		Gewichtsverlust	Struktur	Gitterkonstanten			
	Temperatur	Zeit			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
1	Ausgangspräparat		—	Zirkon	7,160 ± 0,002	—	6,319 ± 0,006	—
2	220° C	3 d	1,3%	Zirkon	7,140 ± 0,005	—	6,319 ± 0,006	—
3	500° C	2 d	0,2%	Zirkon	7,135 ± 0,005	—	6,321 ± 0,005	—
4	1000° C	8 h	—	Zirkon	7,136 ± 0,005	—	6,320 ± 0,005	—
5	1100° C	8 h	—	Zirkon	7,135 ± 0,003	—	6,318 ± 0,006	—
6	1200° C	8 h	—	Zirkon + Huttonit	—	—	—	—
7	1250° C	8 h	—	Huttonit	6,78 ± 0,01	6,97 ± 0,01	6,50 ± 0,02	104° 42' ± 12'
8	1400° C	8 h	—	Huttonit	6,77 ± 0,01	6,98 ± 0,02	6,51 ± 0,02	104° 47' ± 12'

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens der beiden intensivsten Reflexe des jeweiligen Typs wurden Debye-Scherrer-Filmaufnahmen photometrisch ausgewertet. Die Linienverbreiterung bei den hydrothermal dargestellten Präparaten ist vermutlich auf ein nicht vollständig geordnetes Gitter zurückzuführen. Die Kristallgröße dürfte für die Linienverbreiterung nicht der Grund sein, da zumindest äußerlich unter dem Mikroskop zwischen thermisch und hydrothermal dargestelltem β -ThGeO₄ keine sehr unterschiedliche Kristallgröße festgestellt werden konnte.

Röntgenreflexe, die den Metalldioxyden zugeordnet werden konnten, waren — falls überhaupt — nur sehr schwach zu erkennen, nahmen jedoch von α -ThSiO₄ zu α -AmSiO₄ hin an Intensität geringfügig zu.

Ein das Molverhältnis $MeO_2:SiO_2=1:1$ übersteigender SiO_2 -Gehalt ist bei der Darstellung von α -ThSiO₄ nicht erforderlich; bei der Darstellung der übrigen α - $MeSiO_4$ ($Me=Pa, U, Np, Pu, Am$) jedoch angebracht, wie von FUCHS und HOECKSTRA [14] bei der Darstellung von α -USiO₄ angegeben. Im allgemeinen reicht jedoch ein Überschuß von 50 bis 100 Mol % SiO_2 über die theoretisch erforderliche Menge aus. Eine Trennung des SiO_2 von α - $MeSiO_4$ durch Sedimentation — analog FUCHS und HOECKSTRA [14] bei α -USiO₄ — ist infolge der geringen Substanzmenge bei α - $MeSiO_4$ ($Me=Pa, Np, Pu, Am$) nicht möglich. Der Überschuß von SiO_2 ist auf den Röntgenogrammen nicht zu erkennen und besitzt auch keinen Einfluß auf die Gitterkonstante, da weder bei α -ThSiO₄ noch bei α -USiO₄ und α -PuSiO₄ eine Löslichkeit von SiO_2 oder MeO_2 in α - $MeSiO_4$ festgestellt werden konnte.

Tabelle 3 bringt eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten der hydrothermal dargestellten Actinidensilikate des Typs α - $MeSiO_4$. Entsprechend einer Verkleinerung des Ionenradius von Me^{4+} in der Reihe $Th^{4+} \rightarrow Am^{4+}$ nehmen auch die Gitterkonstanten der

entsprechenden Silikate ab, wobei a mit zunehmender Ordnungszahl von Me^{4+} stärker abnimmt als c .

Um eine Hydroxylsubstitution auszuschließen, wurde α -ThSiO₄ einer Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen unterzogen (Tabelle 4). Das im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknete Präparat verliert bis 500° C 1,5 Gew.-% Wasser. Die Abnahme von a um 0,02 Å liegt außerhalb der Fehlergrenze der Gitterkonstanten; c dagegen bleibt konstant. Die Abnahme von a ist auf eine bessere Gitterordnung — erfolgt durch die thermische Nachbehandlung — zurückzuführen und nicht auf eine Hydroxylsubstitution des α - $MeSiO_4$, besonders da die Hydroxylgruppenvariante $Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ erst oberhalb 700° C Wasser abspalten soll [1]. Nach der thermischen Nachbehandlung sind die Röntgenreflexe schärfer ausgeprägt. Oberhalb etwa 1180° C tritt Umwandlung von α -ThSiO₄ in β -ThSiO₄ (Huttonitstruktur) ein.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei α -PuSiO₄ erhalten. Einem Gewichtsverlust von 0,9% beim Erhitzen auf 500° C steht parallel eine Abnahme von a um 0,016 Å, während die Größe der c -Achse der tetragonalen Elementarzelle erhalten bleibt.

Erhitzt man die Silikate α - $MeSiO_4$ ($Me=U, Np, Pu, Am$) im Vakuum auf 1000 bis 1100° C, so tritt Zersetzung ein, unter Bildung von $MeO_2 + SiO_2$. Ein Silikat mit Huttonitstruktur (β - $MeSiO_4$) konnte nicht erhalten werden.

4. Untersuchungen über die Silikate des Typs $MeSiO_4$ mit Huttonitstruktur (β -Typ der Silikate)

Der β -Typ der Silikate ist das Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von MeO_2 ($Me=Th, Pa$) mit SiO_2 bei Temperaturen oberhalb 1200° C. β -ThSiO₄ und β -PaSiO₄ können auch durch Erhitzen der entsprechenden α - $MeSiO_4$ auf 1250° C erhalten werden. Die Gitterkonstanten des monoklinen β -ThSiO₄ sind in Tabelle 4 aufgeführt; sie stimmen mit den Werten

von PABST [4] für ein natürliches Vorkommen des β - $ThSiO_4$ gut überein.

Die Gitterkonstanten für β - $PaSiO_4$ lauten:

$$\begin{aligned} a &= 6,76 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 6,92 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 6,45 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \beta &= 104^\circ 50' \pm 15'. \end{aligned}$$

Eine thermische Darstellung der Silikate des β -Typs mit Uran, Neptunium und Plutonium durch Festkörperreaktion $MeO_2 + SiO_2$ führte nicht zum Ziel. Die Zersetzungstemperatur der β - $MeSiO_4$ liegt tiefer als die Bildungstemperatur.

5. Untersuchungen über die Mischkristallbildung der Actinidengermanate und -silikate des Typs ABO_4

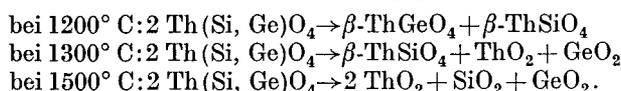
Die Untersuchungen der Mischkristallbildung wurde hauptsächlich hydrothermal durchgeführt. Neben einer Bildung von Mischkristallen, z.B. des Typs $Me(Si, Ge)O_4$, bestand noch die Möglichkeit, daß $MeSiO_4$ und $MeGeO_4$ nebeneinander gebildet werden, was jedoch nie beobachtet wurde.

α - $ThSiO_4$ bildet mit β - $ThGeO_4$ (beide Zirkonstruktur) eine lückenlose Mischkristallreihe, deren $\sqrt[3]{V_{mol}}$ linear mit steigendem Anteil an β - $ThGeO_4$ zunimmt (Tabelle 5). Eine lineare Beziehung ist bei den einzelnen

Tabelle 5. Gitterkonstanten der hydrothermal dargestellten β - $Th(Si_x, Ge_{1-x})O_4$ -Mischkristalle

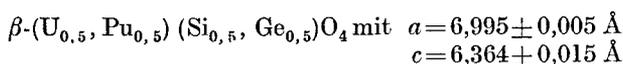
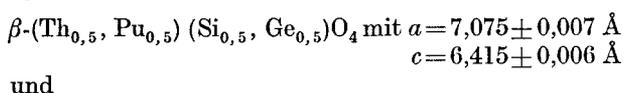
Nr.	Präparate	Gitterkonstanten		$\sqrt[3]{V_{mol}}$ (Å)
		a (Å)	c (Å)	
1	$ThSiO_4$	$7,135 \pm 0,005$	$6,318 \pm 0,006$	$6,851_6$
2	$Th(Si_{0,9}, Ge_{0,1})O_4$	$7,147 \pm 0,004$	$6,334 \pm 0,006$	$6,865_0$
3	$Th(Si_{0,75}, Ge_{0,25})O_4$	$7,168 \pm 0,005$	$6,360 \pm 0,005$	$6,888_0$
4	$Th(Si_{0,50}, Ge_{0,50})O_4$	$7,195 \pm 0,007$	$6,410 \pm 0,008$	$6,923_4$
5	$Th(Si_{0,25}, Ge_{0,75})O_4$	$7,219 \pm 0,005$	$6,466 \pm 0,006$	$6,958_6$
6	$Th(Si_{0,1}, Ge_{0,9})O_4$	$7,231 \pm 0,004$	$6,503 \pm 0,005$	$6,980_4$
7	$ThGeO_4$	$7,238 \pm 0,006$	$6,530 \pm 0,006$	$6,993_7$

Gitterkonstanten jedoch nicht festzustellen. Beim Erhitzen oberhalb $1180^\circ C$ tritt Zersetzung der Mischkristalle ein, und zwar erwartungsgemäß nach:



α - $ThSiO_4$ bildet mit α - $USiO_4$ eine vollständige Mischkristallreihe [14].

Mischkristalle mit Zirkonstruktur wurden mittels hydrothermalen Methoden auch erhalten bei



obwohl bei der hydrothermalen Darstellung von $PuGeO_4$ stets α - $PuGeO_4$ gebildet wird.

Versuche zur Darstellung von Mischkristallen β - $(Th, U)GeO_4$ durch thermische Reaktion führten nur teilweise zum Ziel. Erhitzt man eine Reaktionsmischung ($UO_2:GeO_2=1:1$): β - $ThGeO_4=1:0,09$ in einer mit Argon gefüllten Ampulle 3 Tage auf $1150^\circ C$, so erhält man neben α - $UGeO_4$ Mischkristalle des β -Typs der Zusammensetzung β - $(U_{0,81}, Th_{0,19})GeO_4$

mit $a=7,117 \pm 0,004 \text{ \AA}$ und $c=6,501 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Eine Mischkristallreihe β - $(U, Th)GeO_4$ läßt sich ebenfalls durch hydrothermale Reaktion darstellen. Erhitzt man β - $(U_{0,5}, Th_{0,5})GeO_4$ auf $1150^\circ C$ im Vakuum, so tritt keine Veränderung ein. Wie bei $Th(Si_{1-x}, Ge_x)O_4$ nimmt auch bei $(Th_x, U_{1-x})GeO_4 \sqrt[3]{V_{mol}}$ mit fallendem x linear ab.

6. Untersuchungen über die hydrothermale Darstellung von Germanaten des Typs $MeGeO_4$ der Elemente Cer, Zirkon und Hafnium

Die Germanate von Ce(IV) [7], Zr(IV) [21] und Hf(IV) [20], [21] besitzen α - $MeGeO_4$ - (Scheelit-) Struktur. Infolge der kleineren Ionenradien von Zr^{4+} und Hf^{4+} besitzen diese Germanate auch kleinere Gitterkonstanten als die entsprechenden Germanate der Elemente Thorium bis Americium. Der Ionenradius von Ce(IV) mit $r=0,92 \text{ \AA}$ ist gleich groß [20] wie der Ionenradius von Np^{4+} , so daß zumindest eine partielle Bildung von β - $CeGeO_4$ auf hydrothermale Wege erwartet werden konnte. Das Experiment konnte diese Erwartung jedoch nicht bestätigen. Als Reaktionsprodukt einer hydrothermalen Umsetzung von „ $CeO_2 \cdot aq + GeO_2 \cdot aq$ “ unter analogen Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung der β -Actinidengermanate bildete sich reines α - $CeGeO_4$ mit Scheelitstruktur.

Setzt man eine Mischfällung „ $ZrO_2 \cdot aq + GeO_2 \cdot aq$ “ bzw. „ $HfO \cdot aq + GeO_2 \cdot aq$ “ unter analogen Bedingungen um, so erhält man keine Reaktionsprodukte mit Scheelitstruktur. Für die Bildung von β -Germanaten sind die Ionenradien von Zr^{4+} und Hf^{4+} zu klein.

Bei der hydrothermalen Synthese aus „ $MeO_2 \cdot aq + SiO_2 \cdot aq$ “ bilden sich die α -Silikate, die bei hoher Temperatur wieder in die Ausgangskomponenten $MeO_2 + SiO_2$ zerfallen. Anzeichen für die Bildung von β -Silikaten des Zr^{4+} und Hf^{4+} waren nicht zu erkennen.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen über die Germanate und Silikate der vierwertigen Actinidenelemente miteinander, so fällt auf, daß α - $ThGeO_4$ und α - $PaGeO_4$ bei ihrer thermischen Umwandlung in die β -Form eine Struktur einnehmen, die ein größeres Molvolumen und damit eine geringere Dichte besitzt. Die übrigen α - $MeGeO_4$ ($Me=U, Np, Pu, Am$) erleiden vor ihrer Umwandlung in den β -Typ Zersetzung. Eine Umwandlung von α - $PuGeO_4$ und α - $AmGeO_4$ ist nach den Ergebnissen der hydrothermalen Versuche auch nicht zu erwarten; hier sind die Ionenradien von Me^{4+} zur Bildung der Zirkonstruktur mit regelmäßiger ausgebildeten $[GeO_4]$ -Tetraedern zu gering. Die Nichtexistenz von β - $MeGeO_4$ ($Me=Ce, Zr, Hf$) bestätigt diese Annahme. Neptunium bildet hier die Grenze, da sowohl die Darstellung von α - $NpGeO_4$ als auch die Darstellung von β - $NpGeO_4$ gelang, letzteres allerdings nicht in reinem Zustand, sondern stets mit α - $NpGeO_4$ zusammen. Auch bei den Tribromiden $MeBr_3$ ($Me=U, Np, Pu, Am$) tritt bei $NpBr_3$ ein Strukturwechsel ein [23]. UBr_3 und α - $NpBr_3$ kristallisieren hexagonal, während β - $NpBr_3$, $PuBr_3$ und $AmBr_3$ orthorhombische Struktur besitzen.

Mit abnehmendem Ionenradius von Me^{4+} wird die Scheelitstruktur mit ihren leicht gestauchten $[GeO_4]$ -Tetraedern gegenüber der Zirkonstruktur bei den

Germanaten energetisch begünstigt, so daß der Umwandlungspunkt α -MeGeO₄ \rightarrow β -MeGeO₄ zu Temperaturen rückt, bei denen schon Zersetzung von α -MeGeO₄ (Me = U, Np, Pu, Am) eintritt. Betrachtet man die Dichten der α - und β -Germanate, so bemerkt man mit Zunahme der Ordnungszahl des Me⁴⁺-Ions eine Vergrößerung der Differenz der Dichten zwischen α - und β -MeGeO₄. Bei den Silikaten MeSiO₄ besitzt — soweit erhalten — die β -Form die geringere Dichte, wie auch zu erwarten ist (Tabelle 6).

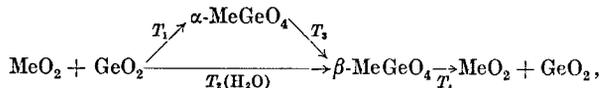
Tabelle 6. Berechnete und (zum Teil) gemessene Dichten der Actinidengermanate und -silikate

Metallion	MeGeO ₄					MeSiO ₄	
	α -Form		β -Form		Differenz zwischen α - u. β -Form	α -Form	β -Form
	ber. g/cm ³	exp. g/cm ³	ber. g/cm ³	exp. g/cm ³		ber. g/cm ³	ber. g/cm ³
Th ⁴⁺	8,048	7,98	7,158	7,08	0,890	6,693	7,227
Pa ⁴⁺	8,224	—	7,320	—	0,904	6,832	7,358
U ⁴⁺	8,580	8,51	7,660	7,52	0,920	7,164	—
Np ⁴⁺	8,681	—	7,724	—	0,957	7,254	—
Pu ⁴⁺	8,800	—	—	—	—	7,415	—
Am ⁴⁺	8,960	—	—	—	—	7,561	—

Daß bei ThGeO₄, PaGeO₄, UGeO₄ und partiell bei NpGeO₄ hydrothermal der β -Typ gebildet wird, steht dieser Annahme nicht entgegen, da hier andere experimentelle Bedingungen vorliegen. Infolge des größeren Molvolumens und der damit verbundenen geringeren Dichte ist hier die Bildung von β -MeGeO₄ gegenüber α -MeGeO₄ auch zu erwarten.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich folgende Reaktionsschemen für die Bildung und Zersetzung der Actinidengermanate aufzeichnen:

a) Für Th, Pa, U:



wobei für Th und Pa

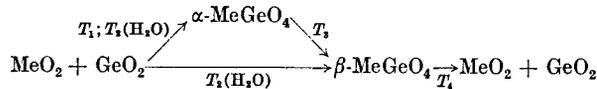
$$T_2 \ll T_1 < T_3 < T_4 \gg T_2$$

und für U

$$T_2 \ll T_1 < T_3 > T_4 \gg T_2$$

gilt.

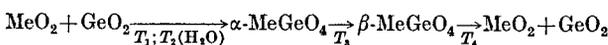
b) Für Np gilt:



mit

$$T_2 \ll T_1 < T_3 > T_4 \gg T_2.$$

c) Für Pu, Am (Ce⁴⁺, Cm⁴⁺, Bk⁴⁺)



mit

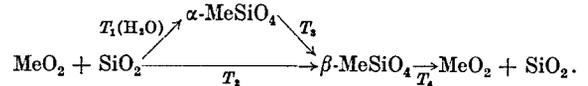
$$T_2 \ll T_1 < T_3 > T_4 \gg T_2.$$

Daß diese Prozesse nicht als echte Kreisprozesse durchgeführt werden können — obwohl Anfangs- und Endglieder identisch sind —, liegt an der Sublimation des bei der Zersetzung der Germanate gebildeten GeO₂.

Die aufgezeichneten Reaktionsschemen sind bei Pa, U und Am in ihrer letzten Stufe etwas komplizierter. UO₂ und PaO₂ wirken reduzierend auf GeO₂ unter

Bildung von MeO_{2+x} ($x \leq 0,5$) und Freisetzung von Ge-Metall. Bei AmO₂ tritt oberhalb 1000° C partielle Zersetzung zu Am₂O₃ ein. Durch diese Nebenreaktionen wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Zersetzung der Germanate hin verschoben, so daß die Zersetzungstemperaturen von UGeO₄, PaGeO₄ und AmGeO₄ (~ 1150 bis 1200°C) etwas niedriger liegen als die Zersetzungspunkte der übrigen Germanate ($\sim 1200^\circ \text{C}$).

Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich für die Bildung und Zersetzung der Actinidensilikate folgendes Reaktionsschema aufzeichnen:



Hierbei ist:

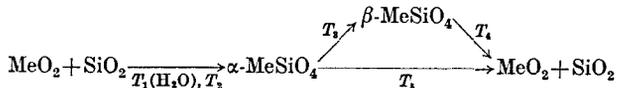
Für Th und Pa:

$$T_1 \ll T_3 \approx T_2 < T_4 \gg T_1,$$

für U, Np, Pu, Am und wahrscheinlich auch für Cm⁴⁺ und Bk⁴⁺ ist:

$$T_1 \ll T_3 \approx T_2 > T_4 \gg T_1.$$

Für Ce, Zr und sicher für Hf gilt folgendes Reaktionsschema:



mit

$$T_1 \ll T_2 < T_5 < T_3 < T_4 \gg T_1.$$

Bei ThSiO₄, PaSiO₄, CeSiO₄, ZrSiO₄ [24] und HfSiO₄ sind die letzten Prozesse reversibel, da das bei hoher Temperatur zersetzte β -MeSiO₄ bzw. α -MeSiO₄ bei Temperaturerniedrigung aus den Zersetzungs-komponenten wieder gebildet wird, falls nicht direkt abgeschreckt wird.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den Actinidengermanaten und -silikaten liegt darin, daß bei der hydrothermalen Darstellung der Germanate die thermisch stabile Modifikation gebildet wird, während bei den Silikaten die thermisch instabile Modifikation gebildet wird, wenn man davon absieht, daß einige β -Germanate und β -Silikate vor ihrer Bildung schon Zersetzung erleiden.

Von den weiteren Actinidenelementen treten nur Curium und Berkelium im vierwertigen Zustand auf. Extrapoliert man die Ergebnisse dieser Arbeit auf Curium und Berkelium, so ist eine thermische Darstellung der α -Germanate nicht mehr zu erwarten. Auch eine thermische Reaktion von MeO₂ (Me = Cm, Bk) mit SiO₂ dürfte an der thermischen Instabilität der Dioxide scheitern. Da neuerdings Methoden bekannt sind, Verbindungen von Cm⁴⁺ und Bk⁴⁺ aus Lösung zu erhalten, erscheint die Darstellung von α -MeGeO₄ und α -MeSiO₄ durch hydrothermale Verfahren möglich. Eine thermische Umwandlung von α -MeSiO₄ in β -MeSiO₄ dürfte jedoch nicht gelingen. Es ist allerdings zu bedenken, daß das einzige leicht zugängliche Bk-Isotop Bk-249 (erhältlich durch multiplen (n, γ)-Prozeß aus Pu-239) für präparatives Arbeiten eine relativ kurze Halbwertszeit besitzt ($T_{1/2} = 314$ d). Das langlebige Bk-247 ($T_{1/2} = 10^4$ a) kann nur durch Kernprozesse mit Beschleunigern — und daher nur in unwägbar Mengen — gewonnen werden. Für

das Arbeiten mit Curium sind die — in Gewichtsmengen erhältlichen — Isotope Cm-244 sowie besonders Cm-245 bis Cm-248 sehr geeignet. Versuche zur Darstellung von Germanaten und Silikaten des Curiums sollen in Kürze mit dem Isotop Cm-244 ($T_{1/2} = 18,8$ a) durchgeführt werden. Von diesem Isotop steht eine Menge von 0,5 mg zur Verfügung.

V. Präparative Methoden

Sämtliche Versuche mit Pa, Np, Pu und Am mußten infolge der hohen spezifischen α -Aktivität der benutzten Isotope in sog. „Glove-Boxen“ durchgeführt werden. Es wurden folgende Nuklide verwendet:

Thorium und Uran natürlicher Isotopenzusammensetzung,

Pa-231: $T_{1/2} = 3,25 \cdot 10^4$ a, spez. Aktivität = 45,4 μ Ci/mg;
Np-237 (enthält 0,1% Pu und 1% U): $T_{1/2} = 2,2 \cdot 10^6$ a;
spez. Aktivität = 0,69 μ Ci/mg;

Pu-239 (enthält 3,2% Pu-240): $T_{1/2} = 2,44 \cdot 10^4$ a;
spez. Aktivität = 61,1 μ Ci/mg.

Am-241: $T_{1/2} = 458$ a; spez. Aktivität = 3,24 m Ci/mg.

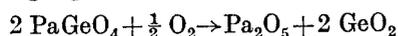
Die verwendete Substanzmenge betrug bei den Versuchen mit Thorium und Uran 0,5 bis 2 g; bei Pu 20 bis 30 mg; bei Pa 2 bis 5 mg; bei Np und Am 5 bis 10 mg.

Die thermischen Versuche wurden in Röhrenöfen durchgeführt, wobei die angegebene Temperatur auf $\pm 10^\circ$ C konstant gehalten wurde. Die auf $\pm 0,01$ bis 0,02 Mol eingewogenen Oxyde wurden nach guter Durchmischung in Sinterkorundschiffchen zur Reaktion gebracht. Zur besseren Homogenisierung wurden die Substanzen nach etwa der Hälfte der Reaktionszeit nochmals gepulvert.

Bei den hydrothermalen Versuchen wurde bei den Germanaten sowie α -ThSiO₄ und α -USiO₄ von einer Mischfällung (z. B. PuO₂ · aq + GeO₂ · aq) ausgegangen. Die Versuche wurden in „Parr Peroxide Bombs“ durchgeführt. Mittels einer 1 m NaHCO₃-Lösung wurde ein p_H-Wert von 8,2 bis 8,6 eingestellt. Nach beendeter Reaktion wurden die Präparate Na⁺-frei gewaschen und im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet. Zur Darstellung der α -Silikate von Pa, Np, Pu und Am wurde zu den Metallhydroxyd-Niederschlägen die über dem Molverhältnis 1:1 liegende Menge SiO₂ als SiO₂ · aq zugegeben, da sich diese Methode als zweckmäßiger erwies. Das Am(OH)₃ wurde nach der Methode von PENNEMAN et al. [25] durch Oxydation von Am(OH)₂ mit NaOCl in alkalischer Lösung erhalten.

Als Beispiel für die Durchführung der Versuche seien die Methoden zur Darstellung von α -PaGeO₄ und β -PaGeO₄ angeführt, welche die größten experimentellen Schwierigkeiten boten.

a) *Thermische Darstellung von α -PaGeO₄*. 2,78 mg Pa₂O₅ wurden bei 1400° C 24 Std mit H₂ zu PaO₂ reduziert (Gewichtsverlust: gefunden = 0,09 mg; berechnet = 0,082 mg). 2,57 mg PaO₂ (mit $a = 5,508 \pm 0,006$ Å) wurden mit 1,04 mg GeO₂ (PaO₂:GeO₂ = 1:1,02) nach Durchmischung 2 × 12 Std im gereinigten Argonstrom auf 1100° C erhitzt. Nach Aufnahme eines Röntgendiagramms wurde der Rest der Substanz (3,02 mg) im O₂-Strom 5 Std 1400° C erhitzt. Unter Zugrundelegung der Reaktion

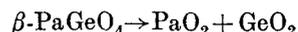


berechnet sich ein Gewichtsverlust von 0,79 mg; gefunden wurde ein Gewichtsverlust von 0,74 mg (was etwa 6% Pa₂O₅ in PaGeO₄ entspricht). Das erhaltene Pa₂O₅ zeigt im Röntgendiagramm keine Fremdreflexe.

b) *Hydrothermale Darstellung von β -PaGeO₄*. Da eine wäßrige Lösung von Pa(IV) sehr leicht zu Pa(V) oxydiert wird, mußte die Darstellung von PaGeO₄ in einer „Glove-Box“ mit Argonatmosphäre durchgeführt werden.

2,00 ml einer Lösung mit 1,97 mg Pa/ml in 1 n HCl wurde — nach Auffüllung auf etwa 10 ml — mit etwa 30 mg Zinkgrieß versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde das Zink von vierwertigem Protaktinium mit Hilfe eines Anionenaustauschers abgetrennt (Verteilungskoeffizienten in 2 n HCl gegenüber Dowex 1 × 8: Zn⁺⁺ = etwa 10³ [26], Pa⁴⁺ = etwa 0,5 [27]). Die so erhaltene Zn⁺⁺-freie Pa(IV)-Chloridlösung wurde unter Vakuum auf etwa 3 ml eingedampft, mit 1,57 mg GeO₂ (als Natriumgermanatlösung) versetzt und mit Ammoniak PaO₂ · aq + GeO₂ · aq gemeinsam ausgefällt. Nach mehrmaligem Auswaschen wurde der Niederschlag in eine „Parr Peroxide Bomb“ gegeben, mit 1 m NaHCO₃-Lösung p_H = 8,5 eingestellt und bei 230° C 7 d zur Reaktion gebracht. Danach wurde das erhaltene β -PaGeO₄ im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet. Eine thermische Nachbehandlung bei 500° C (Argon-Schutzgas, 5 Std) ergab einen Gewichtsverlust (H₂O) von 2,1%.

Zur Analyse wurden 3,27 mg dieses vorbehandelten β -PaGeO₄ im H₂-Strom 6 Std auf 1250° C erhitzt. Unter Zugrundelegung der Reaktion



berechnet sich ein Gewichtsverlust von 0,93 mg; gefunden wurden 0,88 mg. Der Rückstand war laut Ausweis des Röntgendiagramms reines PaO₂ ($a = 5,506 \pm 0,008$ Å).

Die Darstellung von α -PaSiO₄ erfolgte auf analoge Weise.

VI. Analytische Methoden

Das Germanium wurde durch Gewichts Differenz bestimmt, indem eine eingewogene Substanzmenge auf 1130 bis 1400° C erhitzt wurde, wobei GeO₂ quantitativ verdampft.

SiO₂ wurde in einer mit K₂S₂O₇ aufgeschlossenen Probe durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure bestimmt.

Uran, Neptunium und Plutonium wurden nach der Methode von MAECK u. Mitarb. [28], [29] bestimmt. Dabei werden U(VI), Np(VI) und Pu(VI) aus einer „acid deficient“, Al(NO₃)₃ enthaltenden Lösung als [n-C₃H₇)₄N] [MeO₂(NO₃)₃] (Me = U, Np, Pu) in Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert und aus der Extinktion der organischen Phase bei 452, 448 bzw. 502 m μ der Gehalt an Me(VI) bestimmt. Die Bestimmung des Americiums erfolgte durch Messung der γ -Aktivität in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall und Vergleich mit einer Eichkurve.

Thorium wurde — nach Abtrennung des Si und Ge — maßanalytisch bestimmt durch Titration mit Komplexon (III) unter Zugabe von Brenzkatechin-violett als Indikator [30].

Auf die Bestimmung von Pa wurde verzichtet.

Bei den zur röntgenographischen Untersuchung verwendeten Präparate betrug das analytisch gefundene Molverhältnis $MeO_2:SiO_2(GeO_2)$ stets $1:1,00 \pm 0,01$.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte nach der pycnometrischen Methode. Die Röntgenaufnahmen wurden mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung (Ni-gefiltert) in einer 114,6 mm Röntgenkamera durchgeführt. Teilweise stand für die Röntgenaufnahmen von Thorium und Uran auch ein Kristalloflex IV der Firma Siemens und Halske zur Verfügung.

Die Auswertung der Pulveraufnahme erfolgte nach der asymmetrischen Methode von STRAUMANIS. Die Bestimmung von a und c des tetragonalen Systems erfolgte durch Extrapolation der Reflexe (hko) und (hoo) bzw. (001) nach der Methode von NELSON-RILEY. Da der Wert von a auf diese Weise genauer als der Wert von c zu erhalten ist, wurde mit Hilfe dieses a -Wertes der Wert für c aus den allgemeinen Reflexen (hkl) bestimmt.

Herrn Professor Dr. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die stets wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit. Ebenfalls habe ich Herrn J. PRAUSE für die fleißige Mitwirkung an den experimentellen und röntgenographischen Untersuchungen zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die freundliche leihweise Überlassung des Röntgengerätes „Kristalloflex II“ der Firma Siemens und Halske.

Literatur: [1] FRONDEL, C.: Amer. Mineral. **38**, 1007 (1953). — [2] PABST, A.: Amer. Mineral. **36**, 557 (1951). — [3] STEFF, L.R., T.W. STERN and A.M. SHERWOOD: Science **121**, 608 (1955). — [4] STEFF, L.R., T.W. STERN and A.M. SHERWOOD: Amer. Mineral. **41**, 675 (1956). — [5] PABST, A. and C.O. HUTTON: Amer. Mineral. **36**, 60 (1951). — [6] PEREZ y JORBA, M., H. MONDANGE et R. COLLONGUES: Bull. Soc. chim. France, Ser. V **23**, 79 (1961). — [7] BERTAUT, F., et A. DURIF: C.R. Acad. Sci., Paris **238**, 2173 (1954). — [8] PABST, A.: Amer. Mineral. **37**, 137 (1952). — [9] BELLE, J.: Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications US.AEC. Wash. 1961. — [10] PELLAS, P.: C.R. Acad. Sci., Paris **233**, 1369 (1951). — [11] KINCHIN, G.H., and R.S. PEAS: Rep. Progr. Phys. **18**, 1 (1955). — [12] LANG, S.M., F.P. KNUDSON, C.L. FILLMORE and R.S. ROTH: NBS Circ. 538 (1956). — [13] RUSSEL, L.E.: In: Progr. in Nuclear Energy, Ser. IV **4**, 147 (1961). — [14] FUCHS, L.H., and E. GEBERT: Amer. Mineral. **43**, 243 (1958). — [15] HOEKSTRA, H.R., and L.H. FUCHS: Science **123**, 105 (1956). — [16] FUCHS, L.H., and H.R. HOEKSTRA: Amer. Mineral. **44**, 1057 (1959). — [17] FUCHS, L.H.: Amer. Mineral. **43**, 367 (1958). — [18] DURIF, A.: Acta Cryst. **9**, 533 (1956). — [19] STRUNZ, H.: Naturwissenschaften **47**, 154 (1960). — [20] DURIF, A.: Acta Cryst. **14**, 312 (1961). — [21] LEFÈVRE, J., et R. COLLONGUES: C.R. Acad. Sci., Paris **251**, 1016 (1960). — [22] KATZ, J.J., and G.T. SEALBERG: In: The Chemistry of the Actinide Elements. London: Methuen & Co. Ltd. 1957. — [23] ZACHARIASEN, W.H.: Acta Cryst. **1**, 265 (1948). — [24] CURTIS, C.E., and H.G. SOWMAN: J. Amer. Ceram. Soc. **36**, 190 (1953). — [25] PENNEMAN, A., J.S. COLEMAN and T.K. KENAN: J. Inorg. and Nuclear Chem. **17**, 138 (1961). — [26] KRAUS, K.A., and F. NELSON: P/837 Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955. — [27] KELLER, C.: Radiochim. Acta (im Druck). — [28] MAECK, W.J., G.L. BOOMANN, M.C. ELLIOT and J.F. REIN: Analyt. Chem. **31**, 1130 (1959). — [29] MAECK, W.J., G.L. BOOMANN, M.C. ELLIOT and J.F. REIN: Analyt. Chem. **33**, 998 (1961). — [30] SUK, V., M. MALAT u. O. RYBA: Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 679 (1954).

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

Darstellung und Untersuchung einiger Pertechnetate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$

Von C. KELLER und B. KANELAKOPULOS, Lehrstuhl für Radiochemie Technische Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie Kernreaktor Bau- u. Betriebsgesellschaft m. b. H., Karlsruhe

(Eingegangen am 30. Oktober 1962)

Eine vor kurzer Zeit erschienene Arbeit über die Kristallstruktur von KTcO_4 , NH_4TcO_4 und CsTcO_4 ¹ veranlaßt uns, über eigene Arbeiten des Tc(VII) zu berichten. Wir haben die Pertechnetate $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li, K, Na, Rb, Cs, NH}_4, \text{Ag, Tl}$) dargestellt. RbTcO_4 , CsTcO_4 , AgTcO_4 und TlTcO_4 wurden durch Fällung von HTcO_4 mit den entsprechenden Karbonaten bzw. Nitraten erhalten, während LiTcO_4 , NaTcO_4 , KTcO_4 und NH_4TcO_4 durch Neutralisation von HTcO_4 mit der entsprechenden Base und anschließendem Eindampfen erhalten wurde. Die schwerlöslichen Pertechnetate wurden durch Umkristallisation gereinigt. Zur Analyse wurde bei allen Präparaten das Technetium spektrophotometrisch bestimmt. Die Pertechnetate sind – mit Ausnahme von AgTcO_4 (schwach gelb gefärbt) – farblos.

Die Pertechnetate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$ sind isotyp mit den entsprechenden Perrhenaten, wobei der Wert der Gitterkonstanten a und b kleiner, der Wert von c größer ist als bei den entsprechenden Perrhenaten.

NaTcO_4 , KTcO_4 , NH_4TcO_4 , RbTcO_4 und AgTcO_4 besitzen tetragonale Scheelitstruktur, während CsTcO_4 und TlTcO_4 orthorhombisch verzerrte Scheelitstruktur aufweisen (Tab. 1). LiTcO_4 ist isotyp mit LiReO_4 , die Struktur ist aber nicht bekannt.

Die Werte der Gitterkonstanten von NH_4TcO_4 und CsTcO_4 stimmen mit den Werten von McDONALD und TYSON¹ gut überein, die Werte für KTcO_4 sind dagegen etwas verschieden. Der von uns angegebene Wert der Gitterkonstanten für KTcO_4 ^I ist der Mittelwert von drei verschiedenen Präparaten. Eine Verunreinigung des Technetiums ist auszuschließen, da das benutzte Technetium mehrmals über das flüchtige Tc_2O_7 gereinigt wurde. Die Röntgenaufnahmen wurden mit CuK_α -Strahlung in einer 114,6 mm Röntgenkamera durchgeführt.

Tab. 2 zeigt für die schwerlöslichen Pertechnetate die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen. Der

¹ B. J. McDONALD, G. I. TYSON, Acta Crystallogr. 15, 87 (1962).

Tabellé 1. Gitterkonstanten der Pertechnetate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$

Nr.	Substanz	Struktur	Gitterkonstanten (Å)		
			a	b	c
1	NaTcO_4	tetragonal	$5,337 \pm 0,002$	—	$11,88 \pm 0,02$
2	KTcO_4	tetragonal	$5,630 \pm 0,002$	—	$12,87 \pm 0,02$
			5,654		13,030 (1)
3	NH_4TcO_4	tetragonal	$5,794 \pm 0,002$	—	$13,29 \pm 0,02$
			5,790		13,310 (1)
4	RbTcO_4	tetragonal	$5,758 \pm 0,002$	—	$13,54 \pm 0,02$
5	CsTcO_4	orthorhombisch	$5,726 \pm 0,002$	$5,922 \pm 0,002$	$14,36 \pm 0,02$
			5,718	5,918	14,304 (1)
6	AgTcO_4	tetragonal	$5,317 \pm 0,002$	—	$11,87 \pm 0,02$
7	TlTcO_4	orthorhombisch	$5,501 \pm 0,002$	$5,747 \pm 0,002$	$13,45 \pm 0,01$

Tabelle 2. Löslichkeiten von TlTcO_4 , CsTcO_4 , AgTcO_4 und RbTcO_4 in Wasser
(g pro 100 ml Lösung)

Nr.	Substanz	15° C	20 °C	25° C	30°C	35° C	40° C	Lösungswärme ΔH kcal/mol
1	TlTcO_4	—	0,072	0,087	0,117	0,138	0,171	+ 8,04
2	CsTcO_4	0,34	0,412	0,485	0,605	0,721	0,879	+ 6,69
3	AgTcO_4	0,42	0,563	0,712	0,937	1,220	1,630	+ 9,63
4	RbTcO_4	—	1,167	—	—	—	—	—

Logarithmus der Löslichkeit nimmt dabei linear mit $\frac{1}{T(^{\circ}\text{K})}$ ab. Die daraus berechneten Lösungswärmen am Sättigungspunkt sind ebenfalls in Tab. 2 angeführt.

Herrn Professor Dr. SEELMANN-EGGEBERT haben wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die leihweise Überlassung des Röntengerätes „Kristalloflex II“ der Firma Siemens und Halske.

Anhang

Nach Einsendung unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis über eine kurz vorher erschienene Arbeit von K. SCHWOCHAU² „Die Kristallstruktur von Natrium- und Silberpertechnetat“. Die darin angegebenen Gitterkonstanten stimmen mit unseren Werten für NaTcO_4 und AgTcO_4 gut überein.

² K. SCHWOCHAU, Z. Naturforschung **17a**, 630 (1962).