

KFK-150

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

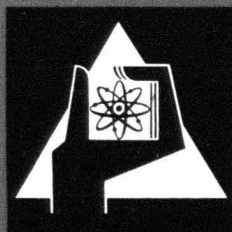
April 1963

KFK 150

Institut für Radiochemie

Über die Reaktion von Neptuniumdioxid mit Erdalkalioxyden

Cornelius Keller



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

25. Juli 1963

KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

Über die Reaktion von Neptuniumdioxid mit Erdalkalioxyden

Von CORNELIUS KELLER

(Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
und Institut für Radiochemie der Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H., Karlsruhe)

(Eingegangen am 27. November 1962)

Zusammenfassung. Bei der thermischen Umsetzung von Neptuniumdioxid mit Erdalkalioxyden unter oxydierenden, neutralen und reduzierenden Bedingungen wurde eine Reaktion mit Barium-, Strontium- und Calciumoxyd festgestellt. In den Systemen CaO—NpO₂, MgO—NpO₂—O₂, MgO—NpO₂ und BeO—NpO₂ tritt weder die Bildung einer Verbindung noch einer festen Lösung ein.

In den Systemen BaO—NpO₂—O₂ und BaO—NpO₂ konnten folgende ternäre Oxyde dargestellt werden: Ba(NpO₂)₂O₂ ($a = 5,730 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $b = 8,089 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $c = 8,167 \pm 0,007 \text{ \AA}$), Ba₃NpO₆ ($a = 8,860 \pm 0,005 \text{ \AA}$), BaNp₂O₇, BaNp₂O_{6,1±0,2} (Fluoritphase, $a = 5,437 \pm 0,005 \text{ \AA}$) und BaNpO₃ ($a = 4,384 \pm 0,006 \text{ \AA}$). In den Systemen SrO—NpO₂—O₂ und SrO—NpO₂ konnte die Existenz folgender ternärer Oxyde nachgewiesen werden: Sr(NpO₂)₂O₂ ($a = 6,522 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $\alpha = 35^\circ 40' \pm 10'$), Sr₂NpO₆ und SrNpO₃. Im System CaO—NpO₂—O₂ gelang die Darstellung von Ca(NpO₂)₂O₂ ($a = 6,245 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $\alpha = 35^\circ 41' \pm 10'$) und Ca₃NpO₆. Ba₃NpO₆ bildet mit Sr₃NpO₆ eine lückenlose Mischkristallreihe Ba_{3-x}Sr_xNpO₆, deren einzelne Glieder bis $x \leq 2,25$ kubische Struktur besitzen.

Durch Fällung einer konzentrierten Neptunylacetatlösung mit einer Lösung von Barium- bzw. Strontiumacetat wurden die Doppelacetate Ba(NpO₂)₂(CH₃COO)₆ · 2 H₂O und Sr(NpO₂)₂(CH₃COO)₆ · 2 H₂O erhalten.

Durch Vergleich mit entsprechenden ternären Oxyden des Urans und Plutoniums wird eine echte Mittelstellung des Neptuniums zwischen Uran und Plutonium festgestellt.

I. Einleitung

Über ternäre Oxyde des Neptuniums sind bisher nur zwei Arbeiten bekannt. ROBERTS und Mitarb. [1] untersuchten die Bildung fester Lösungen in den Systemen ThO₂—NpO₂, UO₂—NpO₂ und NpO₂—Y₂O₃. In einer älteren Arbeit berichten CUNNINGHAM und HINDMAN [2] über die Fällung von Np(VI)-Salzlösungen mit Natronlauge und Ammoniak, wobei die Fällungsprodukte die vermutliche Zusammensetzung (NH₄)₂Np₂O₇ · H₂O bzw. Na₂Np₂O₇ · H₂O besitzen. Da das Fällungsprodukt einer U(VI)-Salzlösung mit Ammoniak kein (NH₄)₂U₂O₇ sein soll [3], bedürfen die aus Lösung durch Fällung erhaltenen Präparate der Überprüfung.

Bezüglich der thermischen Reaktion von Neptuniumoxyd mit Erdalkalioxyden erhebt sich die Frage, ob das Neptunium in seinen Eigenschaften mehr dem Uran oder mehr dem Plutonium gleicht oder ob es eine echte Mittelstellung zwischen diesen Elementen einnimmt.

II. Ergebnisse und Diskussion

1. Ternäre Oxyde mit sechswertigem Neptunium

A. Ternäre Oxyde des Typs Me₃NpO₆. Die Reaktion von BaO₂ bzw. BaO mit NpO₂ im Molverhältnis 3,0:1 führt bei 900 bis 1300° C im Sauerstoffstrom zur Bildung von Ba₃NpO₆. Die olivgrüne Substanz besitzt analog Ba₃UO₆ [4] und Ba₃PuO₆ [5] (NH₄)₃FeF₆-Struktur (Perowskit-Überstruktur) mit $a = 8,860 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Ba₃NpO₆ wird wie die analogen ternären Oxyde des Urans und Plutoniums durch Wasser hydrolytisch zersetzt.

Entsprechend Ba₃NpO₆ wird durch Reaktion von 3 Mol SrO (oder SrCO₃) bzw. 3 Mol CaO (oder CaCO₃) mit NpO₂ bei 900 bis 1250° C im Sauerstoffstrom Sr₃NpO₆ und Ca₃NpO₆ erhalten. Diese ebenfalls oliv-

Tabelle 1. Darstellungsbedingungen und Analysendaten von Ba₃NpO₆, Sr₃NpO₆ und Ca₃NpO₆

Ver- such Nr.	Präparat	Tempe- ratur	Zeit	% NpO ₂	% MeO als Diff. zu 100 %	NpO ₂ : MeO
V 10	Ba ₃ NpO ₆	1200° C	2 × 8 h	gef. 37,9 ber. 38,25	62,1 61,75	1:3,04 1:3,00
V 9	Sr ₃ NpO ₆	1200° C	2 × 8 h	gef. 47,3 ber. 47,83	52,7 52,17	1:3,06 1:3,00
V 12	Ca ₃ NpO ₆	1200° C	2 × 8 h	gef. 62,7 ber. 62,89	37,3 37,11	1:3,01 1:3,00

grünen Substanzen erleiden mit Wasser Hydrolyse analog Ba₃NpO₆ · Sr₃NpO₆ und Ca₃NpO₆ besitzen wie die entsprechenden ternären Oxyde des Urans und Plutoniums keine kubische Struktur.

Ein partieller Ersatz von Ba²⁺ in Ba₃NpO₆ durch Sr²⁺ führt zu der Mischkristallreihe Ba_{3-x}Sr_xNpO₆. Die Glieder dieser Mischkristallreihe besitzen bis

Tabelle 2. Gitterkonstanten der kubischen Glieder der Mischkristallreihe Ba_{3-x}Sr_xNpO₆

Ver- such Nr.	Präparat	Gitterkonstante
10	Ba ₃ NpO ₆	8,860 ± 0,005 Å
19	Ba _{2,5} Sr _{0,5} NpO ₆	8,830 ± 0,004 Å
13	Ba ₂ SrNpO ₆	8,799 ± 0,004 Å
18	Ba _{1,5} Sr _{1,5} NpO ₆	8,768 ± 0,003 Å
7	BaSr ₂ NpO ₆	8,735 ± 0,007 Å
24	Ba _{0,75} Sr _{2,25} NpO ₆	8,72 ± 0,01 Å

$x \leq 2,25$ kubische Struktur mit den in Tabelle 2 angegebenen Gitterkonstanten.

Bei Ba_{0,75}Sr_{2,25}NpO₆ (Nr. 24 Tabelle 2) sind die Reflexe auf dem Röntgendiagramm stärker verwaschen, was mehr für eine pseudokubische als für

Tabelle 3. Gitterkonstanten von ABO_4 ($A = Ba, Ca, Sr; B = U, Np, Pu$)

B ²⁺	A ³⁺		
	U ²⁺	Np ³⁺	Pu ³⁺
Ba ²⁺	$a = 5,751 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [7]* $b = 8,135 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 8,236 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a = 5,730 \pm 0,004 \text{ \AA}$ $b = 8,089 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $c = 8,167 \pm 0,007 \text{ \AA}$	thermisch nicht darstellbar [5]
Sr ²⁺	$\alpha = 6,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [6]* $\alpha = 35^\circ 32' \pm 20'$ $a = 5,487 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [5] $b = 7,972 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 8,122 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a = 6,522 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $\alpha = 35^\circ 40' \pm 10'$	$a = 6,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [5] $\alpha = 35^\circ 41' \pm 10'$
Ca ²⁺	$a = 6,267 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [6]* $\alpha = 36^\circ 2' \pm 1'$	$a = 6,245 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $\alpha = 35^\circ 41' \pm 10'$	thermisch nicht darstellbar [5]

* Von kX-Einheiten auf \AA umgerechnet.Tabelle 4. d -Werte und Intensitäten für $BaNpO_4$

Linie Nr.	hkl	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{exp.}}$	$I_{\text{exp.}}$
1	002	4,0808	4,0800	s
2	020	4,0405	4,0404	s
3	021	3,6215	3,6212	s
4	202	3,3237	3,3244	ss
5	120	3,3019	3,3025	st
6	121	3,0598	3,0592	s
7	022	2,8714	2,8660	st
8	200	2,8624		
9	122	2,5672		
10	102	2,3433	2,3432	ss
11	131	2,3351		
12	220	2,3363		
13	212	2,2510	2,2479	s
14	221	2,2455		
15	123	2,0988		
16	004	2,0368	2,0371	m
17	222	2,0273		
18	040	2,0204		

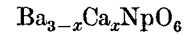
Es bedeuten für die Intensitäten: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

Tabelle 5. d -Werte und Intensitäten für $SrNpO_4$ und $CaNpO_4$

Linie Nr.	hkl	SrNpO ₄			CaNpO ₄		
		$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{exp.}}$	$I_{\text{exp.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$d_{\text{exp.}}$	$I_{\text{exp.}}$
1	111	6,0954	6,0959	st	5,8355	5,8374	st
2	100	3,3984	3,3987	m	3,2545	3,2540	st
3	110	3,2337	3,2348	ss	3,0972	3,0975	ss
4	222	3,0476	3,0469	ss	2,9190	2,9188	ss
5	211	2,7575	2,7571	st	2,6405	2,6400	st
6	221	2,5128	2,5127	s	2,4061	2,4068	m
7	322	2,0841	2,0837	s	1,9959	1,9964	m
8	333	2,0321	2,0320	st	1,9457	1,9453	st
9	110	1,9959	1,9952	m	1,9117	1,9151	m
10	332	1,9072	1,9071	st	1,8260	1,8275	m
11	210	1,8971	1,8962	m	1,8172	1,8170	m
12	111	1,7214	1,7215	ss	1,6483	1,6485	ss
13	200	1,6990	1,6989	s	1,6268	1,6267	s
14	321	1,6698	1,6690	m	1,5993	1,5998	m
15	220	1,6171	1,6170	m	1,5487	1,5486	m
16	433	1,6166			1,5480		
17	311	1,5630			1,4968		
18	444	1,5239	1,5239	ss	1,4592	1,4594	ss

eine rein kubische Struktur spricht. Eine Aufspaltung der einzelnen Reflexe ist jedoch noch nicht festzustellen.

Die Mischkristallreihe



wurde nicht näher untersucht, nachdem festgestellt wurde, daß $\text{Ba}_2\text{CaNpO}_6$ keine rein kubische Struktur besitzt. Die Reflexe auf dem Röntgendiagramm eines $\text{Ba}_2\text{CaNpO}_6$ -Präparates sind zwar noch nicht aufgespalten, jedoch sehr unscharf. Auch $\text{BaCa}_2\text{NpO}_6$ besitzt keine kubische Struktur.

B. Ternäre Oxyde des Typs MeNpO_4 . Durch Reaktion von BaO,

SrO und CaO mit NpO_2 bei 1000 bis 1100° C im Sauerstoffstrom wurden BaNpO_4 , SrNpO_4 und CaNpO_4 erhalten. Diese Präparate sind dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt. BaNpO_4 und CaNpO_4 sind isotyp mit den entsprechenden Uranverbindungen, während SrNpO_4 die Struktur von $\beta\text{-SrUO}_4$ und SrPuO_4 besitzt. $\beta\text{-SrUO}_4$ kann jedoch durch thermische Reaktion nicht in reinem Zustand erhalten werden, die Darstellung erfolgt aus einer SrCl_2 -Schmelze [6]. Die Gitterkonstanten von BaNpO_4 , SrNpO_4 und CaNpO_4 sind — zusammen mit den entsprechenden ternären Oxyden des Urans und Plutoniums — in Tabelle 3 aufgeführt.

Die beobachteten und berechneten d -Werte sowie die experimentell bestimmten relativen Intensitäten für BaNpO_4 zeigt Tabelle 4, für SrNpO_4 und CaNpO_4 Tabelle 5. Es werden darin jeweils die Werte für die ersten 18 Linien eines Spektrometerdiagramms angegeben.

Die Darstellung von BaNpO_4 und SrNpO_4 bot keine besonderen Schwierigkeiten. Um jedoch ein möglichst reines CaNpO_4 zu erhalten, muß entweder ein Überschuß von 0,1 bis 0,2 Mol CaO angewandt werden — welches sich aus dem Präparat nachträglich nicht mehr entfernen läßt — oder es muß von einer eingedampften Lösung $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ausgegangen werden. Diese Mischung wird dann zweckmäßigerweise zuerst 3 bis 4 Std auf 600° C erhitzt, bevor sie auf die eigentliche Reaktionstemperatur von 1000° bis 1100° C gebracht wird. Nach der letzteren Methode erhält man Präparate mit 95 bis 99% Np(VI), 1 bis 5% des eingesetzten Neptuniums liegen als unlösliches NpO_2 vor. Das in 1 n HCl lösliche Neptunium enthält < 0,2% niederwertiges Neptunium (Np(V)). Bei der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{NpO}_2 + \text{O}_2$ erhält man selbst nach 100stündiger Reaktionsdauer bei 900 bis 1100° C schwarzbraune bis schwarze Präparate, die noch 5 bis 10% nicht umgesetztes NpO_2 enthalten.

Da BaNpO_4 , SrNpO_4 und CaNpO_4 mit den entsprechenden ternären Oxyden des Urans isotop sind, liegen in ihrem Kristallgitter den linearen [O-U-O]-Gruppierungen entsprechende [O-Np-O]-Gruppierungen vor. Die exakte Schreibweise dieser ternären Np-Oxyde ist somit $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$, entsprechend den Uranverbindungen.

Eine Reaktion von MgO mit NpO_2 unter oxydierenden oder neutralen Bedingungen wurde nicht beobachtet. Die Röntgendiagramme von Reaktionsmischungen $\text{NpO}_2:\text{MgO} = 1:0,5$ bis 3,0, die bis zu

Tabelle 6. *Darstellungsbedingungen und Analysendaten von $MeNpO_4$ (Me = Ba, Sr, Ca)*

Versuch Nr.	Präparat	Darstellung		% NpO_2	% NpO_3	% MeO als Diff. zu 100%	NpO_2 : MeO
		Temperatur	Zeit				
4	$BaNpO_4$	1050°C	2 × 8h	gef.: 64,1 ber.: 65,01	0,6 —	35,3 34,99	1:1,02 1:1,00
8	$SrNpO_4$	1050°C	2 × 12h	gef.: 72,1 ber.: 73,33	0,8 —	27,1 26,67	1:1,03 1:1,00
11	$CaNpO_4$	1050°C	2 × 36h	gef.: 82,6 ber.: 83,56	1,0 —	16,4 16,44	1:1,01 1:1,00

7 Tagen auf 800 bis 1300°C erhitzt wurden, zeigen neben den Linien des MgO die Reflexe des reinen NpO_2 mit $a = 5,429 \pm 0,002$ Å, was ebenfalls die Bildung einer festen Lösung von MgO in NpO_2 ausschließt. Die Bildung einer festen Lösung von NpO_2 in MgO ist unwahrscheinlich, kann jedoch nicht vollständig verneint werden. Die Gitterkonstante des MgO liegt bei den verschiedenen Reaktionsprodukten ($a = 4,217$ bis $4,230$ Å) etwas höher als die Gitterkonstante des reinen MgO ($a = 4,211$ Å [8]). Ferner sind die Reflexe des MgO auf den verschiedenen Röntgendiagrammen nicht so scharf ausgeprägt, eine $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ -Aufspaltung ist bei kleinen d -Werten auch nicht zu beobachten, im Gegensatz zu den Reflexen des NpO_2 .

Im System MgO— UO_2 ist im Bereich von 20 bis 98 Mol-% UO_2 keine Bildung einer Verbindung oder einer festen Lösung zu bemerken [9].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in den Systemen UO_2 —BeO [9] und PuO_2 —BeO [5] erfolgt bei der Umsetzung von BeO mit NpO_2 in oxydierender und neutraler Atmosphäre bei 800 bis 1300°C keine Bildung eines ternären Oxyds oder einer festen Lösung.

C) *Untersuchungen über ternäre Oxyde der Zusammensetzung $Me_2^{II}NpO_5$ und $Me^{II}Np_2O_7$.* In Übereinstimmung mit Ergebnissen bei Uran [10, 11, 12] wurden bei der Reaktion $2MeO + NpO_2 + O_2$ (Me = Ba, Sr) im Temperaturbereich von 900 bis 1200°C nur Präparate erhalten, die laut Ausweis der Röntgendiagramme Gemische von Me_3NpO_6 und $MeNpO_4$ darstellen. Ebenso führte eine 24stündige Reaktion eines Gemisches von Me_3NpO_6 : $MeNpO_4 = 1:1$ bei 1100°C nicht zur Bildung von Me_2NpO_5 . Auch eine Bildung von Ca_2NpO_5 konnte nicht festgestellt werden, obwohl die Darstellung von Ca_2UO_5 gelungen ist [13].

Die Versuche zur Darstellung von $BaNp_2O_7$ und $SrNp_2O_7$ wurden analog der Darstellung von BaU_2O_7 und SrU_2O_7 [14] durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden zuerst die Doppelacetate $Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ und $Sr(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ durch Fällung einer konzentrierten $NpO_2(CH_3COO)_2$ -Lösung mit Ba- bzw. Sr-Acetat erhalten. Nach Trocknen der Niederschläge bei 60°C ergab die Analyse das Vorliegen der Dihydrate (Tabelle 7).

Beim thermischen Abbau von $Sr(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ im Sauerstoffstrom im Temperaturbereich von 400 bis 1000°C konnte die Bildung eines $SrNp_2O_7$ nicht beobachtet werden. Laut Ausweis der Röntgendiagramme bildete sich stets $SrNpO_4 + NpO_2$, was auch analytisch bestätigt werden konnte. Dagegen brachte der thermische Abbau von $Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ bei 400 bis 1000°C im O_2 -Strom die Bildung

Tabelle 7. *Analysen der Ba- und Sr-Neptunyl-doppelacetate*

Präparat	% $Me(CH_3COO)_2$ aus MeO berechnet	% $NpO_2(CH_3COO)_2$ aus Np-Gehalt berechnet	% H_2O als D.H.F. zu 100%	Np:Me:H ₂ O
$Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$				
	gef.: 24,1 ber.: 23,97	72,4 72,65	3,5 3,38	1:0,51:1,04 1:0,50:1,00
$Sr(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$				
	gef.: 20,5 ber.: 20,25	75,8 76,21	3,7 3,54	1:0,51:1,05 1:0,50:1,00

von $BaNp_2O_7$, das isotyp mit BaU_2O_7 ist. Die Verbindung wurde jedoch nicht in reinem Zustand erhalten, es wurde stets als Verunreinigung eine 2. Phase mit Fluoritstruktur gefunden, deren Gehalt mit Zunahme der Reaktionstemperatur anstieg (Tabelle 8).

Tabelle 8. *Verhältnis Np (löslich): Np (unlöslich) in den Reaktionsprodukten des thermischen Abbaus von $Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$*

Temperatur	Np (löslich): Np (unlöslich)
500°C	1:0,17
700°C	1:0,43
900°C	1:0,78

Aus der Analyse — jodometrische Bestimmung des $Np(>IV)$ — und der Größe der Gitterkonstanten ergab sich, daß oberhalb 650°C diese 2. Phase reines NpO_2 war. Ebenso zeigte es sich, daß unterhalb 630°C die 2. Phase eine Fluoritphase $BaNp_2O_{6,1 \pm 0,2}$ bzw. $(BaO)_{0,3}(NpO_{2,55 \pm 0,10})$ ist mit $a = 5,437 \pm 0,005$ Å. Entsprechende Fluoritphasen des Urans mit Calcium [14], Strontium [14] und Barium [10, 14] sind bekannt. Da die Oxydphasen des Neptuniums mit $Np(>IV)$ sehr instabil sind, ist es nicht überraschend, daß die Fluoritphase des Neptuniums mit Barium sich oberhalb 650°C in NpO_2 , $BaO + O_2$ zersetzt. Die Reaktionen $BaO_2 + Np_2O_8$ bzw. $BaO_2 + NpO_2$ brachten nur eine anteilmäßig kleine Bildung von $BaNp_2O_7$, da auf den Röntgendiagrammen die Reflexe des $BaNp_2O_7$ im Verhältnis zu den anderen Reflexen (NpO_2 , $BaNpO_4$) nur sehr schwach ausgeprägt waren.

2. Versuche zur Darstellung von ternären Oxyden mit fünfwertigem Neptunium

Versuche zur Darstellung von $Ba(NpO_3)_2$, $Ba_3(NpO_4)_2$ bzw. $Ba_7(NpO_6)_2$ durch Reaktion von $BaNpO_4$, NpO_2 und BaO im jeweilig benötigten Molverhältnis ergaben Präparate, die nach Lage und Intensitäten der Beugungsreflexe der Röntgenaufnahmen aus Gemischen der bekannten ternären Oxyde des $Np(IV)$ und $Np(VI)$ bestanden. Auch die Darstellung von Ba_2LaNpO_6 bzw. Ba_2LuNpO_6 führte nicht zum Ziel, obwohl vier verschiedene Reaktionswege versucht wurden:

- $Ba_3NpO_6 + BaO \cdot La_2O_3 + NpO_2$,
- $Ba_3NpO_6 + La_2O_3 + BaNpO_3$,
- $Ba_3NpO_6 + La_2O_3 + NpO_2 + BaO$ und
- $BaNpO_4 + BaNpO_3 \cdot BaO + BaO \cdot La_2O_3$.

Die Versuche wurden stets im Hochvakuum ($< 10^{-3}$ Torr) durchgeführt. Bei Temperaturen unterhalb 1000°C trat keine durchgreifende Reaktion ein, die Präparate enthielten als — röntgenografisch erkennbare — Hauptkomponente Ba_3NpO_6 . Oberhalb 1000°C trat Sauerstoffabgabe ein; das gesamte Neptunium lag danach als BaNpO_3 vor.

3. Ternäre Oxyde mit vierwertigem Neptunium

In inerte und reduzierender Atmosphäre (Ar , H_2) reagiert NpO_2 mit BaO bzw. SrO bei 1100 bis 1300°C unter Bildung von BaNpO_3 und SrNpO_3 . Setzt man für diese Reaktion ein Molverhältnis $\text{NpO}_2:\text{MeO} = 1:1$ ein, so werden nur etwa 90 bis 95% des eingesetzten NpO_2 aufgeschlossen. Für eine quantitative Reaktion des NpO_2 ist ein Molverhältnis von $\text{NpO}_2:\text{MeO} = 1:1,3$

Tabelle 9. Darstellungsbedingungen und Analysendaten für BaNpO_3 und SrNpO_3

Versuch Nr.	Präparat	Darstellungsbedingungen	% NpO_2 löslich	% NpO_2 unlöslich	% MeO als Diff. zu 100%	$\text{NpO}_2:\text{MeO}$
18	BaNpO_3	BaNpO_4 , $2 \times 8\text{h}$, H_2 , 1200°C	60,1	3,3	36,6	1:1,07
21	BaNpO_3	$\text{BaO}:\text{NpO}_2 = 1,02:1$, $2 \times 8\text{h}$, H_2 , 1250°C	57,0	6,2	36,8	1:1,13
4	BaNpO_3	$\text{BaO} + \text{NpO}_2 = 1,05:1$, $2 \times 8\text{h}$, H_2 , 1250°C	56,5	7,0	36,5	1:1,13
	BaNpO_3	ber.	63,69	—	36,31	1:1,00
8 _I	SrNpO_3	SrNpO_4 , $2 \times 8\text{h}$, H_2 , 1200°C	65,2	7,0	27,8	1:1,11
19	SrNpO_3	$\text{SrO} + \text{NpO}_2 = 1,02:1$, $2 \times 8\text{h}$, H_2 , 1250°C	64,0	7,7	28,3	1:1,11
	SrNpO_3	ber.	72,19	—	27,81	1:1,00

nötig. Der überschüssige Basengehalt läßt sich — zumindest bei BaNpO_3 — nicht mit Methanol entfernen, was für die Bildung einer festen Lösung von BaO in BaNpO_3 spricht. Derartige feste Lösungen sind ebenfalls im System BaO/BaUO_3 [15] bekannt. Auch durch Reduktion von BaNpO_4 mit H_2 bei 1200°C erhält man keine quantitative Bildung von BaNpO_3 ; neben BaNpO_3 liegen noch etwa 3 bis 7% NpO_2 vor.

Für die Bildung einer festen Lösung von BaO in BaNpO_3 sprechen auch die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung. BaNpO_3 besitzt kubische Perowskit-Struktur mit $a = 4,384 \pm 0,006 \text{ \AA}$ (Präparat Nr. 18, Tabelle 9). Präparate der Zusammensetzung $\text{BaNpO}_3 \cdot 0,5 \text{ BaO}$ bzw. $\text{BaNpO}_3 \cdot \text{BaO}$ besitzen eine größere Gitterkonstante: $4,395 \pm 0,007 \text{ \AA}$ bzw. $4,401 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Bei Präparaten der Zusammensetzung $\text{BaNpO}_3 \cdot 2 \text{ BaO}$ (Darstellung durch Reduktion von Ba_3NpO_6) konnte freies BaO festgestellt werden. SrPuO_3 besitzt keine kubische Perowskit-Struktur. Aussagen über die Bildung fester Lösungen von SrO in SrNpO_3 können nicht gemacht werden, da das Röntgendiagramm keine scharf ausgeprägten Beugungsreflexe enthält und somit keine Lageverschiebungen festgestellt werden konnten. Für Ver-

suche zur Extraktion von SrO mit Methanol war die vorhandene Substanzmenge zu gering.

Eine Reaktion von CaO mit NpO_2 im Temperaturintervall 800 bis 1300°C wurde in inerte Gasatmosphäre nicht beobachtet. Auch die Reduktion von CaNpO_4 und Ca_3NpO_6 liefert nur ein Gemisch von CaO und NpO_2 . Die Bildung fester Lösungen im System CaO/NpO_2 wurde nicht festgestellt.

Faßt man abschließend die Ergebnisse über die ternären Oxyde des Neptuniums mit den Erdalkalien zusammen, so läßt sich eine echte Mittelstellung des Neptuniums zwischen den Elementen Uran und Plutonium erkennen.

III. Versuchsdurchführung

Die beschriebenen Versuche wurden mit jeweils etwa 5 mg NpO_2 durchgeführt, wobei in einzelnen Fällen (z. B. bei der Darstellung der Fluoritphase) auch 15 bis 20 mg NpO_2 eingesetzt wurden. Da das verwendete Np-237 ein α -strahlendes Nuklid mit einer Halbwertszeit von $2,2 \cdot 10^6 \text{ a}$ ($1 \text{ mg} = 0,69 \mu\text{Ci}$) ist, mußten zur Vermeidung von Kontaminationen sämtliche Versuche in „Glove-Boxen“ durchgeführt werden. Nur die röntgenografischen Aufnahmen wurden außerhalb der Glove-Boxen durchgeführt.

Analytische Untersuchungen

Die Bestimmung des Neptuniums erfolgte durch Extraktion von $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}] [\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$ aus einer „acid-deficient“, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ enthaltenden Lösung in Hexon und anschließender Bestimmung der Extinktion bei $448 \text{ m}\mu$ [16].

Zur Bestimmung der Wertigkeit des Np wurde mit dem „Cary 14 Recording-Spectrometer“ ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Ein Gehalt an $\text{Np}(< \text{VI})$ in $\text{Np}(\text{VI})$ bzw. $\text{Np}(> \text{IV})$ in $\text{Np}(\text{IV})$ macht sich im Erscheinen der $\text{Np}(\text{V})$ -Bande bei $617 \text{ m}\mu$ bemerkbar.

Ba^{++} , Sr^{++} und Ca^{++} wurde nach Bestimmung des Neptuniums als Differenz zu 100% angenommen. In einzelnen Fällen wurden Ba^{++} und Sr^{++} auch als Sulfate gravimetrisch bestimmt. Die Röntgenaufnahmen wurden in einer $114,6 \text{ mm}$ Kamera mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Für 3 Spektrometernaufnahmen wurde ein mit einer Kunststoffolie abgeschlossenes, auf eine Glasplatte aufgetragenes Präparat verwendet.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die allseitige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn U. BERNDT danke ich für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Das benutzte Röntgengerät „Kristalloflex II“ ist eine Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich für die Überlassung ebenfalls danke.

Literatur: [1] ROBERTS, L. E. J., L. E. RUSSEL, A. J. ADWICK, A. J. WALTER and M. H. RAND: Proc. 2nd United Nations Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, vol. 28, p. 215. — [2] CUNNINGHAM, B. B., and J. C. HINDMAN: Chapter 12 of „The Actinide Elements“, Div. IV, vol. 14A of „Nat. Nucl. Energy Ser.“ New York: McGrawhill Comp. 1954. — [3] CORDFUNKE, E. H.: J. Inorg. & Nuclear Chem. 24, 303 (1962). — [4] RÜDORFF, W., u. F. PFITZER: Z. Naturforsch. 10b, 178 (1955). — [5] KELLER, C.: Nukleonik 4, 271 (1962). — [6] ZACHARIASEN, W. H.: Acta Cryst. 1, 281

(1948). — [7] SAMSON, ST., u. L.J. SILLÉN: Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 25, No. 21 (1947). — [8] SAGEL, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. — [9] LANG, S.M., E.P. KNUDSON, C.L. FILMORE and R.S. ROTH: NBS. Circ. 568 (1956). — [10] SCHOLDER, R., u. H. GLÄSER: Diss. H. GLÄSER, Techn. Hochschule Karlsruhe 1961. — [11] JPPOLITOVA, E.A., J.A. BEREZNIKOVA, V.D. KOSYNKIN, YU. P. SIMANOV i L.M. KOVBA: Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 1961, S. 154. — [12] JPPOLITOVA, E.A., J.A. BEREZNIKOVA, V.YA. LEONIDOV i L.M. KOVBA: Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 1961, S. 159. — [13] BEREZNIKOVA, J.A., E.A. JPPOLITOVA, YU. D. SIMONOV i L.M. KOVBA: Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 1961, S. 151. — [14] HOEKSTRA, H.R., and J.J. KATZ: J. Am. Chem. Soc. 74, 1683 (1952). — [15] TRZEBIATOWSKI, W., u. A. JABLONSKI: Nukleonika 5, 587 (1960). — [16] MAECK, W.J., M.E. KUSSY, G.L. BOOMAN and J. E. REIN: Anal. Chem. 33, 998 (1961).

[12] JPPOLITOVA, E.A., J.A. BEREZNIKOVA, V.YA. LEONIDOV i L.M. KOVBA: Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 1961, S. 154. — [13] BEREZNIKOVA, J.A., E.A. JPPOLITOVA, YU. D. SIMONOV i L.M. KOVBA: Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei 1961, S. 151. — [14] HOEKSTRA, H.R., and J.J. KATZ: J. Am. Chem. Soc. 74, 1683 (1952). — [15] TRZEBIATOWSKI, W., u. A. JABLONSKI: Nukleonika 5, 587 (1960). — [16] MAECK, W.J., M.E. KUSSY, G.L. BOOMAN and J. E. REIN: Anal. Chem. 33, 998 (1961).