

KFK-225

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

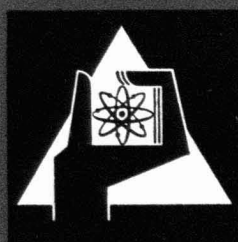
Februar 1964

KFK 225

Institut für Radiochemie

Über die Festkörperchemie der Actiniden-Oxide

Cornelius Keller



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1964

K F K 225

Institut für Radiochemie

ÜBER DIE FESTKÖRPERCHEMIE DER ACTINIDEN - OXIDE x)

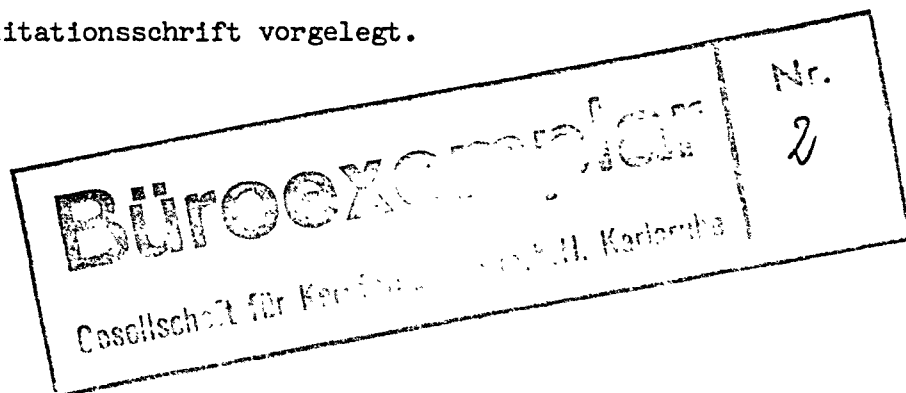
von

Cornelius Keller

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe und Lehrstuhl
für Radiochemie Technische Hochschule Karlsruhe

- x) Diese Arbeit wurde der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Fridericiana zu Karlsruhe als Habilitationsschrift vorgelegt.



Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Radiochemie in der Zeit von Januar 1960 bis März 1963 durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Seelmann-Eggebert danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit.

Ebenfalls danke ich den Herren J. Prause, U. Berndt, Dipl.-Chem. L. Koch und Dipl.-Chem. K.H. Walter, die an der experimentellen Durchführung dieser Arbeit mitbeteiligt waren.

INHALTSVERZEICHNIS

| | Seite |
|--|-------|
| INHALTSVERZEICHNIS | 1 |
| 1. EINLEITUNG | 9 |
| 2. NOMENKLATURFRAGEN | 21 |
| 2.1. Zur Nomenklatur der Actinidenelemente | 21 |
| 2.2. Zur Nomenklatur der Oxide | 21 |
| 3. TERNÄRE OXIDE DER ACTINIDENELEMENTE | 23 |
| 3.1. Die Reaktion der Oxide der Actinidenelemente mit Erdalkalioxiden | 23 |
| 3.1.1. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Erdalkalioxiden zu Oxometallaten(VI) | 23 |
| 3.1.1.1. Einführung | 23 |
| 3.1.1.2. Erdalkalioxometallate(VI) des Typs $MeXO_4$ | 25 |
| 3.1.1.2.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften | 25 |
| 3.1.1.2.2. Röntgenografische Untersuchungen | 29 |
| 3.1.1.2.2.1. Oxometallate mit $Ba(UO_2)_2O_2$ -Struktur | 30 |
| 3.1.1.2.2.2. Oxometallate mit $Ca(UO_2)_2O_2$ -Struktur | 32 |
| 3.1.1.2.2.3. Oxometallate mit $Mg(UO_2)_2O_2$ -Struktur | 38 |
| 3.1.1.3. Erdalkalioxometallate des Typs Me_3XO_6 | 39 |
| 3.1.1.3.1. Darstellungsbedingungen | 39 |
| 3.1.1.3.2. Eigenschaften | 41 |
| 3.1.1.3.3. Röntgenografische Untersuchungen | 42 |
| 3.1.1.3.3.1. Allgemeine Betrachtungen über die Me_3XO_6 -Struktur | 42 |
| 3.1.1.3.3.2. Strukturangaben über die ternären Oxide des Urans und der Transurane mit Me_3XO_6 -Struktur | 45 |
| 3.1.1.4. Ternäre Oxide der sechswertigen Actinidenelemente verschiedener Zusammensetzung | 48 |

| | Seite |
|--|-------|
| 3.1.1.4.1. Polyuranate(VI) und analoge ternäre Oxide der Transurane | 48 |
| 3.1.1.4.2. Pentaoxometallate(VI) des Urans und der Transurane | 50 |
| 3.1.2. Versuche zur Darstellung ternärer Oxide des Uran(V), Neptunium(V) und Plutonium(V) mit Erdalkalien | 51 |
| 3.1.3. Die Reaktion der Oxide der Elemente Thorium- Americium mit Erdalkalioxiden zu Oxometallaten(IV) | 54 |
| 3.1.3.1. Darstellung und Eigenschaften | 54 |
| 3.1.3.2. Röntgenografische Untersuchungen | 60 |
| 3.1.4. Die Reaktion der Elemente Plutonium und Americium mit Erdalkalioxiden zu Oxometallaten(III) | 63 |
| 3.2. Oxometallate des Urans und der Transurane mit zweiwertigen Elementen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Blei | 66 |
| 3.3. Oxometallate des Thoriums und Urans stöchiometrischer Zusammensetzung mit mehrwertigen Elementen | 69 |
| 3.4. Fluoritphasen der Dioxide der Actinidenelemente | 73 |
| 3.4.1. Fluoritphasen des Thoriumdioxids | 73 |
| 3.4.1.1. Fluoritphasen des Thoriumdioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente | 73 |
| 3.4.1.2. Fluoritphasen des Thoriumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente | 75 |
| 3.4.1.3. Die Reaktion von ThO_2 mit ThF_4 | 75 |
| 3.4.2. Fluoritphasen des Urandioxids | 75 |
| 3.4.2.1. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden einwertiger Elemente | 76 |
| 3.4.2.2. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden zweiwertiger Elemente | 76 |
| 3.4.2.2.1. Fluoritphasen des Urandioxids mit Magnesiumoxid | 77 |
| 3.4.2.2.2. Fluoritphasen des Urandioxids mit Cadmiumoxid | 78 |

| | Seite |
|---|-------|
| 3.4.2.2.3. Fluoritphasen des Urandioxids mit weiteren Oxiden zweiwertiger Elemente | 81 |
| 3.4.2.2.4. Das System UO_2-CaF_2 | 83 |
| 3.4.2.3. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente | 83 |
| 3.4.2.3.1. Das System $UO_2-YO_{1,5}-O_2$ | 84 |
| 3.4.2.4. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente | 86 |
| 3.4.2.4.1. Die Systeme UO_2-ThO_2 und $UO_2-ThO_2-O_2$ | 87 |
| 3.4.2.4.2. Die Systeme UO_2-CeO_2 und $UO_2-CeO_2-O_2$ | 89 |
| 3.4.2.4.3. Das System UO_2-SnO_2 | 90 |
| 3.4.3. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids | 91 |
| 3.4.3.1. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden zweiwertiger Elemente | 91 |
| 3.4.3.2. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente | 91 |
| 3.4.3.3. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente | 91 |
| 3.4.4. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids | 92 |
| 3.4.4.1. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids mit Oxiden zwei- und dreiwertiger Elemente | 92 |
| 3.4.4.2. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente | 93 |
| 3.4.4.2.1. Die Systeme ThO_2-PuO_2 und CeO_2-PuO_2 | 93 |
| 3.4.4.2.2. Das System UO_2-PuO_2 | 94 |
| 3.5. Die Reaktion der Elemente Thorium-Americium mit Alkali-oxiden | 98 |
| 3.5.1. Ternäre Oxide der Elemente Thorium und Protactinium mit Alkalien | 98 |
| 3.5.2. Ternäre Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalien | 98 |

| | Seite |
|---|-------|
| 3.5.2.1. Einführung | 98 |
| 3.5.2.2. Die Reaktion der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(VI) | 101 |
| 3.5.2.2.1. Darstellungsbedingungen | 101 |
| 3.5.2.2.2. Chemische Eigenschaften | 105 |
| 3.5.2.2.2.1. Thermische Stabilität | 105 |
| 3.5.2.2.2.2. Hydrolysenverhalten | 109 |
| 3.5.2.2.2.3. Spektrometrische Untersuchungen von wässrigen Lösungen der Alkalioxometallate(VI) der Transurane | 109 |
| 3.5.2.2.3. Röntgenografische Untersuchungen | 115 |
| 3.5.2.2.3.1. Ternäre Oxide des Typs $Me_2X_2O_7$ u. Polyuranate | 115 |
| 3.5.2.2.3.2. Ternäre Oxide des Typs Me_2XO_4 | 117 |
| 3.5.2.2.3.3. Ternäre Oxide des Typs Me_4XO_5 | 121 |
| 3.5.2.2.3.4. Ternäre Oxide des Typs Me_6XO_6 | 125 |
| 3.5.2.3. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(V) | 126 |
| 3.5.2.3.1. Darstellungsbedingungen | 126 |
| 3.5.2.3.2. Eigenschaften | 130 |
| 3.5.2.3.3. Röntgenografische Untersuchungen | 132 |
| 3.5.2.4. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(IV) | 133 |
| 3.5.2.5. Anwendungsmöglichkeiten der ternären Oxide der Transurane mit Alkalien | 133 |
| 3.5.2.5.1. Ausgangssubstanzen für Untersuchungen in wässriger Lösung | 133 |
| 3.5.2.5.2. Verwendung als Neutronenquellen | 135 |
| 3.5.3. Allgemeine Betrachtungen über die Strukturen der Uranate(VI) und ihre Beziehungen zu chemischen Eigenschaften | 135 |

| | Seite |
|---|-------|
| 3.6. Ternäre Oxide $\text{Me}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}\text{O}_3$ des Plutoniums und Americiums mit Perowskitstruktur | 144 |
| 3.6.1. Einführung | 144 |
| 3.6.2. Darstellungsbedingungen | 146 |
| 3.6.3. Eigenschaften | 147 |
| 3.6.4. Röntgenografische Untersuchungen | 149 |
| 3.7. Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs MeXO_4 der Elemente Thorium bis Americium | 154 |
| 3.7.1. Einführung | 154 |
| 3.7.2. Darstellungsbedingungen | 156 |
| 3.7.2.1. Thermische Reaktion | 156 |
| 3.7.2.2. Hydrothermale Reaktion | 156 |
| 3.7.3. Strukturen und Eigenschaften der Germanate des Typs MeGeO_4 | 157 |
| 3.7.3.1. Germanate mit Scheelitstruktur (α -Germanate) | 157 |
| 3.7.3.2. Germanate mit Zirkonstruktur (β -Germanate) | 159 |
| 3.7.4. Strukturen und Eigenschaften der Silikate des Typs MeSiO_4 | 163 |
| 3.7.4.1. Silikate mit Zirkonstruktur (α -Silikate) | 163 |
| 3.7.4.2. Silikate mit Huttonitstruktur (β -Silikate) | 166 |
| 3.7.5. Untersuchungen über die Mischkristallbildung der Actinidengermanate und -silikate | 167 |
| 3.7.6. Untersuchungen über die hydrothermale Darstellung von Germanaten und Silikaten des Typs MeXO_4 der Elemente Zirkon, Cer und Hafnium | 169 |
| 3.7.7. Zur thermischen Stabilität der Actinidengermanate und -silikate | 169 |
| 3.7.8. Betrachtungen über die mögliche Existenz von Germanaten und Silikaten des Curiums und Berkeliums | 173 |

| | Seite |
|--|-------|
| 3.8. Ternäre und quarternäre Oxide des Niobs, Tantal und Protactiniums mit Fergusonit-, Fluorit- und geordneter Perowskitstruktur | 174 |
| 3.8.1. Einführung | 174 |
| 3.8.2. Die Reaktion von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit den Sesquioxiden der Actiniden | 174 |
| 3.8.2.1. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $X_2O_5:Me_2O_3 = 1:1$ | 174 |
| 3.8.2.1.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften | 174 |
| 3.8.2.1.2. Röntgenografische Untersuchungen | 175 |
| 3.8.2.2. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $X_2O_5:Me_2O_3 \neq 1:1$ | 178 |
| 3.8.3. Die Reaktion von Pa_2O_5 mit den Sesquioxiden der Lanthaniden, Actiniden und chemisch verwendeter Elemente | 181 |
| 3.8.3.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften | 181 |
| 3.8.3.2. Röntgenografische Untersuchungen | 182 |
| 3.8.3.3. Die Struktur von $CePaO_4$ und $PuPaO_4$ | 184 |
| 3.8.3.4. Die Bestimmung des Ionenradius von Pa(V) | 185 |
| 3.8.3.5. Zur Frage der Existenz von $AcPaO_4$ | 186 |
| 3.8.4. Die Reaktion der ternären Oxide $MeXO_4$ ($X = Nb, Ta, Pa$) mit Erdalkalioxiden zu quarternären Oxiden mit geordneter Perowskitstruktur | 188 |
| 3.8.4.1. Darstellungsbedingungen | 188 |
| 3.8.4.2. Röntgenografische Untersuchungen | 188 |
| 3.8.5. Ternäre Oxide im System "Erdalkalioxid-Protactiniumpentoxid" mit Perowskitüberstruktur | 193 |
| 3.8.5.1. Ternäre Oxide mit geordneter Perowskitstruktur in den Systemen $MeO-Nb_2O_5$ und $MeO-Ta_2O_5$ | 193 |
| 3.8.5.2. Ternäre Oxide im System $MeO-Pa_2O_5$ mit geordneter Perowskitstruktur | 195 |
| 3.9. Die Reaktion der Dioxide der Elemente Thorium bis Americium mit den Pentoxiden der Elemente Niob und Tantal | 197 |

| | Seite |
|--|-------|
| 3.9.1. Einführung | 197 |
| 3.9.2. Die Systeme $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | 199 |
| 3.9.2.1. Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ | 199 |
| 3.9.2.1.1. Untersuchungsmethoden | 199 |
| 3.9.2.1.2. Ergebnisse | 200 |
| 3.9.2.2. Röntgenografische Untersuchungen | 202 |
| 3.9.2.2.1. Die Struktur von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 204 |
| 3.9.3. Die Systeme $\text{MeO}_2\text{-X}_2\text{O}_5$ (Me = U, Np, Pu ; X = Nb, Ta) | 208 |
| 3.9.3.1. Darstellungsbedingungen | 208 |
| 3.9.3.2. Röntgenografische Untersuchungen | 208 |
| 3.10. Strahlenchemische Effekte in oxidischen Festkörpern durch die α -Eigenstrahlung | 211 |
| 3.10.1. Einführung | 211 |
| 3.10.2. Eigenstrahlungseffekte in binären und ternären Oxiden | 216 |
| 3.10.2.1. Effekte in Plutoniumverbindungen | 216 |
| 3.10.2.2. Effekte in Protactiniumverbindungen | 217 |
| 3.10.2.3. Effekte in Americiumverbindungen | 218 |
| 3.10.3. Die Abhängigkeit der relativen Gitteränderung von der integralen Zerfallsrate radioaktiver Verbindungen | 220 |
| 3.10.4. Beeinflussung der durch "inneren" α -Zerfall hervorgerufenen Änderung der Gitterkonstanten des PuO_2 durch einen äußeren Druck | 222 |
| 4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN | 223 |
| 4.1. Allgemeine Versuchsdurchführung | 223 |
| 4.2. Spezielle Versuchsdurchführung | 227 |

| | Seite |
|---|-------|
| 4.2.1. Darstellung von α -PaGeO ₄ | 227 |
| 4.2.2. Darstellung von β -PaGeO ₄ | 227 |
| 4.2.3. Darstellung von AmTaO ₄ | 228 |
| 4.2.4. Darstellung von CmTaO ₄ | 229 |
| 5. ANALYSENMETHODEN | 230 |
| 5.1. Chemische Analysen | 230 |
| 5.2. Röntgenografische Untersuchungen | 231 |
| 6. VERWENDETE SUBSTANZEN | 233 |
| 7. ZUSAMMENFASSUNG | 235 |
| 8. LITERATURÜBERSICHT | 239 |

1. EINLEITUNG

Die Entdeckungs- und Anwendungsgeschichte der Transurane, die in der Reihe der Actiniden eine führende Stelle einnehmen, ist in ihrer Gesamtheit einer der - wenn auch teilweise tragischen und schrecklichen - Meilensteine in der Geschichte der Naturwissenschaften (1,2). Daher soll sie zu Beginn dieser Arbeit etwas ausführlicher behandelt werden.

Als Beginn der Transuranforschung gilt das Jahr 1934, in welchem Fermi, Amaldi, Agostino, Rasetti und Segré feststellen konnten, daß eine Neutronenbestrahlung in den meisten Elementen - auch im Uran - radioaktive Isotope erzeugt. Aber erst nach der Entdeckung der Atomspaltung durch Hahn und Straßmann (Dezember 1938) war es möglich, die ersten Transurane wirklich nachzuweisen, zu identifizieren und die bis dahin herrschende Verwirrung aufzuklären.

Im Frühjahr 1940 entdeckten McMillan und Abelson das Neptunium (^{239}Np). Die Entdeckung des Plutoniums (^{238}Pu) erfolgte am 14. Dezember 1940 durch Seaborg, McMillan, Wahl und Kennedy.

(Kernreaktion: $^{238}\text{U}(\text{d},2\text{n})\ ^{238}\text{Np} \xrightarrow[2\text{d}]{\beta^-} \ ^{238}\text{Pu}$; Nachweis des Plutoniums durch Anstieg der α -Aktivität im abgetrennten Neptunium.)

Interessanter jedoch ist die Geschichte des kerntechnisch wichtigen Isotops ^{239}Pu . Es wurde zu Beginn des Jahres 1941 in Mengen von einigen Tausend Atomen erstmals erhalten. Am 28. März 1941 fanden die Physiker des California Radiation Laboratory, daß ^{239}Pu beim Beschuß mit langsamen Neutronen ebenfalls eine Kernspaltungsreaktion zeigt. Mit einer Probe von 0,5 μg ^{239}Pu stellten sie weiter fest, daß der Spaltquerschnitt um ca. 50 % größer ist als derjenige von ^{235}U . Die erste reine Verbindung dieses Elements wurde von Cunningham am 18. Aug. 1942 dargestellt. Er erhielt durch Fällungsreaktion ca. 1 μg PuF_4 , und damit konnte ein synthetisches Element in reiner Verbindung zum ersten Male vom menschlichen Auge wahrgenommen werden. Die erste wägbare Menge - 2,77 μg PuO_2 - wurde am 10. September 1942 aus cyclotronbestrahltem Uran abgetrennt. Diese Probe wird zur geschichtlichen Erinnerung noch heute aufbewahrt. Am 2. Februar 1945 erfolgte die erste größere

Lieferung von Plutonium von Hanford-Plant (Erzeugung und Abtrennung) an die Atombomben-Laboratorien von Los Alamos. Die erste Plutonium - Atombombe wurde am 16. Juli 1945 in der Wüste von New Mexico gezündet und am 9. August des gleichen Jahres erfolgte die Zerstörung von Nagasaki.

Der erste Reaktor, der - zumindest teilweise - mit Plutonium als Kernbrennstoff betrieben wurde, war der "Schnelle" Reaktor Clementine in Los Alamos. Er wurde im Jahre 1946 kritisch (3).

Das Plutonium besitzt in vieler Hinsicht eine einzigartige Stellung unter den Elementen des Periodensystems. Mit seiner Synthese ging zum ersten Male der alte Traum der Menschheit in Erfüllung, durch Umwandlungen chemischer oder physikalischer Art neue Elemente in größeren Mengen herzustellen. Obwohl es nicht das erste synthetische Element ist, so ist es doch das künstlich geschaffene Element, das zum ersten Male in Substanz gesehen werden konnte. Seine Abtrennung und Reinigung im technischen Maßstab wurden in den Jahren 1942-1945 unter strengster Geheimhaltung nach Methoden und in Apparaturen durchgeführt, die direkt nach Versuchen im Ultramikromaßstab entwickelt wurden. Hierbei wurden Größenanordnungen von 10^8 bis 10^{10} mit einem Schlage übersprungen. Plutonium besitzt auch sehr viele sonst seltene chemische Eigenschaften, z.B. sind Lösungen stabil, die Ionen in vier verschiedenen Wertigkeitsstufen (+3 bis +6) nebeneinander enthalten (s. z.B. Abbildung 35). Eines der Isotope des Plutoniums (^{239}Pu) hat Eigenschaften, die ihm eine einflußreiche Stellung im Leben der Menschheit einräumt. Und nicht zuletzt ist es das erste und bisher auch einzige Element, von dessen Existenz die Mehrzahl der Menschen erstmals durch ein Schreckensereignis bis dahin fast unbekannter Größe erfuhr (Nagasaki, 9. August 1945).

Nicht weniger interessant sind die einzelnen Etappen in der Zeitgeschichte der Transplutoniumforschung, die ab 1943 parallel mit der Plutoniumforschung lief und der wir bis heute die Entdeckung der Elemente bis zur Ordnungszahl 103 (Lawrencium) verdanken.

Teilweise wurden diese Elemente nur in wenigen Atomen isoliert und teilweise konnte ihre Existenz nur aus der Untersuchung der radioaktiven Zerfallsprodukte geschlossen werden.

Seit einigen Jahren sind in zahlreichen Ländern große und teure Programme im Anlaufen, die das Ziel haben, wägbare Mengen der Elemente

bis zur Ordnungszahl 100 zu erhalten. So werden in den USA ab dem Jahre 1966 jährlich einige hundert Milligramm ^{252}Cf und geringere Mengen ^{249}Bk , ^{253}Es und ^{254}Fm zur Verfügung stehen (4), wobei zu deren Produktion eigens ein Hochflußreaktor (HFIR = High Flux Isotope Reactor mit $2\text{-}3 \cdot 10^{15}\text{nv}$ bei Beladung mit 200-300 g ^{242}Pu und $5 \cdot 10^{15}\text{nv}$ ohne Beladung) gebaut wird. Ausgangssubstanzen sind hierbei ^{242}Pu , ^{243}Am und ^{244}Cm , die - wie ebenfalls ^{242}Cm und ^{241}Am - heute schon in größeren Mengen durch Langzeit-Neutronenbestrahlung von ^{239}Pu in herkömmlichen Kernreaktoren erhalten werden. Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung über die Bildung von höheren Plutoniumisotopen und Isotopen von Transplutoniumelementen durch Langzeitbestrahlung von ^{239}Pu mit einem Neutronenfluß von $3 \cdot 10^{14}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ (nach 5).

Die dabei auftretende Spaltproduktmenge und deren Aktivität in Curie sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Bildung von höheren Pu-Isotopen, ^{243}Am , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{250}Cf und ^{252}Cf durch Bestrahlung von ^{239}Pu (Zahlenwerte in g)

| | Bestrahlungsdauer (Monate) | | | | | | | |
|-------------------|----------------------------|------|-----|-----|-----|-----|---------------------|-------|
| | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 18 | 24 | 30 |
| ^{239}Pu | 100 | 8 | 1 | 0,1 | | | | |
| ^{240}Pu | | 13 | 5 | 2 | 0,1 | | | |
| ^{241}Pu | | 5 | 2 | 1 | 0,2 | | | |
| ^{242}Pu | | 33 | 5,7 | 6,4 | 6,4 | 5,7 | 5 | 4,3 |
| ^{243}Am | | 0,06 | 0,3 | 0,6 | 0,8 | 1,1 | 1,2 | 1,1 |
| ^{244}Cm | | | | 0,2 | 0,4 | 0,9 | 1,4 | 2 |
| ^{245}Cm | | | | | | | 0,014 | 0,019 |
| ^{250}Cf | | | | | | | $4 \cdot 10^{-7}$ | |
| ^{252}Cf | | | | | | | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | |

Tabelle 2

Spaltprodukte bei der erschöpfenden Bestrahlung von 100 g ^{239}Pu nach zweijähriger Lagerzeit

| Spaltprodukt | Gewichtsmenge (g) | Aktivität (C) |
|-------------------|-------------------|---------------|
| ^{85}Kr | 0,025 | 11 |
| ^{90}Sr | 0,80 | 225 |
| ^{106}Ru | 0,40 | 2700 |
| ^{137}Cs | 2,94 | 470 |
| ^{144}Ce | 0,36 | 2320 |
| ^{147}Pm | 0,80 | 750 |

In Tabelle 3 ist die Isotopenzusammensetzung von Curiumpräparaten angegeben, die aus erschöpfend bestrahltem ^{239}Pu bei verschiedenen integralen Neutronenflüssen gewonnen wurden (6).

Tabelle 3

Zusammensetzung der aus erschöpfend bestrahltem ^{239}Pu erhaltenen Curium-Proben

| | Präparat 1 | Präparat 2 | Präparat 3 |
|--|----------------------|----------------------|------------------------------|
| Integraler Neutronenfluß (nvt) | $4 \cdot 10^{21}$ | $1 \cdot 10^{22}$ | $1,4 \cdot 10^{22}$ |
| mg ^{239}Pu eingesetzt | 350 | 350 | 170 |
| Cm - Ausbeute (mg) | 0,5 | 3 | 2,3 |
| Cm - α - Aktivität (Zerfälle / min) | $\text{ca.} 10^{12}$ | $\text{ca.} 10^{12}$ | $\text{ca.} 5 \cdot 10^{11}$ |
| Isotopenzusammensetzung (Atom %) | | | |
| ^{242}Cm | 16,8 | 1,84 | 0,68 |
| ^{244}Cm | 82,1 | 95,51 | 96,29 |
| ^{245}Cm | 0,93 | 1,27 | 1,14 |
| ^{246}Cm | 0,24 | 1,36 | 1,86 |
| ^{247}Cm | | 0,016 | 0,028 |

Als Angaben für die Isotopenzusammensetzung des durch multiplen (n, γ)-Prozeß mit anschließendem β^- -Zerfall gebildeten Californiums sind in Tabelle 4 die Werte angeführt, die ein Cf-Präparat besitzt, welches aus einem vorgegebenen Curium-Präparat bei einem integralen Flux von $2,4 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$ erhalten wurde. Gleichzeitig zeigt diese Tabelle die Änderung der Isotopenzusammensetzung des Curiums als Ergebnis der Bestrahlung. Bei einem Einsatz von 120 mg Curium der angegebenen Isotopenzusammensetzung wurden nach der Aufarbeitung folgende Fraktionen erhalten (7,8):

| | |
|-----|----------------------------|
| I | ca. 90 mg Cm |
| II | 1,5 µg ^{249}Bk |
| III | 37,7 µg Cf |
| IV | 0,289 µg ^{253}Es |

Tabelle 4

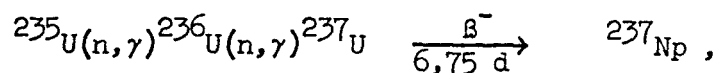
Isotopenzusammensetzung verschiedener Cm- und Cf-Proben (Atom %)

| | Target - Zusammensetzung | Cm - Produkt Zusammensetzung | Cf-Produkt Zusammensetzung |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| ^{243}Cm | | 0,7 | |
| ^{244}Cm | 89,35 | 81,81 | |
| ^{245}Cm | 1,22 | 0,833 | |
| ^{246}Cm | 8,89 | 15,9 | |
| ^{247}Cm | 0,29 | 0,547 | |
| ^{248}Cm | 0,25 | 0,914 | |
| ^{249}Cf | | | 5,01 |
| ^{250}Cf | | | 12,34 |
| ^{251}Cf | | | 3,91 |
| ^{252}Cf | | | 78,12 |
| ^{253}Cf | | | 0,58 |
| ^{254}Cf | | | 0,04 |

Die Curiumfraktion setzt sich nach langer Neutronenbestrahlung hauptsächlich aus den Isotopen 244 , 246 und 248 zusammen, da die Isotopen der Massenzahlen 243 , 245 , 247 neben hohen (n,γ) - auch hohe (n,f) - Wirkungsquerschnitte besitzen.

^{237}Np bildet sich in Uran-Kernreaktoren auf zwei Wegen :

- a) doppelter Neutroneneinfang von ^{235}U und β^- -Zerfall des gebildeten ^{237}U



- b) $(n,2n)$ -Reaktion des ^{238}U mit schnellen Neutronen



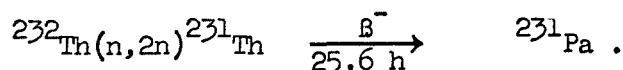
Welche Reaktion die größte Neptuniumausbeute liefert, ist eine Funktion der Art des eingesetzten Brennstoffs (ob und wie stark mit ^{235}U angereichert) und des Neutronenspektrums eines Kernreaktors.

^{231}Pa wird wie ^{227}Ac heute noch ausschließlich aus Abfallösungen der Uranproduktion gewonnen, doch werden in späteren Jahren auch Kernumwandlungen größere Mengen ^{227}Ac und ^{231}Pa liefern :

- a) ^{227}Ac durch (n,γ) -Prozeß aus ^{226}Ra ($\sigma(n,\gamma) = 20$ barn)



- b) ^{231}Pa durch $(n,2n)$ -Prozeß mit schnellen Neutronen in Thorium - Brutreaktoren



In Tabelle 5 sind die für präparatives Arbeiten geeigneten Isotope der Actiniden - ohne Uran und Thorium - aufgeführt, wobei die am leichtesten zugänglichen Isotope sowie die den Hauptbestandteil einer Elementfraktion bildenden Isotope unterstrichen sind.

Die Tabelle zeigt, daß bis zum Element 99 (Einsteinium) für präparative Untersuchungen geeignete Isotope vorhanden sind.

Nachteilig bei ^{252}Cf - das den Hauptbestandteil der Californiumfraktion darstellt, die durch multiple (n,γ) -Reaktion und anschließendem β^- -Zerfall aus ^{239}Pu gebildet wird - ist, daß es eine sehr geringe Spontanspalthalbwertszeit besitzt und damit einen hohen Neutronenfluß liefert (ca. $3,0 \cdot 10^9$ n/mg·sec mit $v = 3,799$ n/Sp.Sp) (9), so daß ein präparatives Arbeiten nur in heißen Zellen möglich ist. Ein Ausweg bietet sich in einigen Jahren darin, daß man aus dann vorhandenen größeren Mengen ^{249}Bk in gewissen Zeitabständen ^{249}Cf "abmelken" kann. Dieses Isotop besitzt als (g,u) - Kern eine lange Spontanspalthalbwertszeit ($1,5 \cdot 10^9$ a) und ist für präparative Untersuchungen sehr geeignet.

Tabelle 5

Für präparatives Arbeiten geeignete Isotope der Actiniden

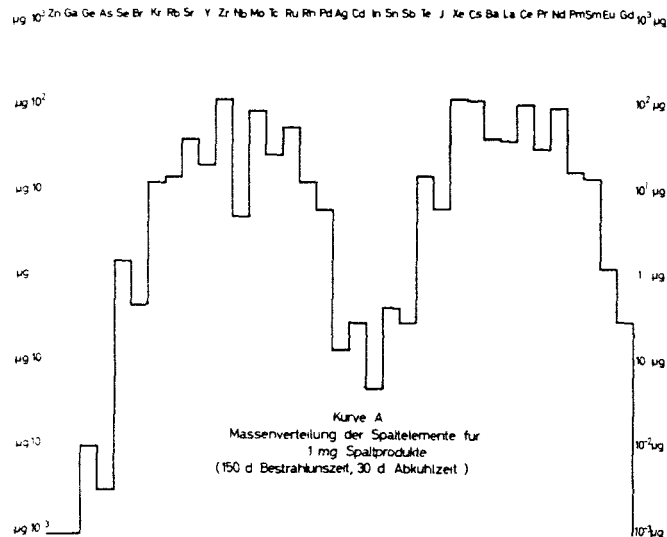
| Element | Isotop | ausgesandte Strahlung | Energie MeV | Halbwertszeit | spez. Aktivität $\mu\text{C} / \text{mg}$ |
|---------|------------|----------------------------|-------------|---|---|
| Ac | 227 | $\beta^- (\alpha, \gamma)$ | 0,04 | 22 a | $71,7 \cdot 10^3$ |
| Pa | 231 | α | 4,67-5,05 | $3,24 \cdot 10^4$ a | 47,8 |
| Np | 236 | ? | ? | 5000 a | 300 |
| | <u>237</u> | α | 4,70-4,86 | $2,2 \cdot 10^6$ a | 0,69 |
| Pu | 238 | α | 5,35-5,49 | 86,3 a | $17,4 \cdot 10^3$ |
| | <u>239</u> | α | 5,10-5,15 | $2,44 \cdot 10^4$ a | 61,4 |
| | <u>240</u> | α | 5,01-5,16 | 6600 a | 226,0 |
| | 242 | α | 4,86-4,89 | $3,8 \cdot 10^5$ a | 3,89 |
| | 244 | α | | $7,6 \cdot 10^7$ a | 0,019 |
| Am | <u>241</u> | $\alpha(\gamma)$ | 5,38-5,54 | 458 a | $3,24 \cdot 10^3$ |
| | <u>243</u> | α | 5,17-5,34 | 7950 a | 183,4 |
| Cm | 243 | $\alpha(\gamma)$ | 5,79-5,89 | 35 a | $45,3 \cdot 10^3$ |
| | <u>244</u> | $\alpha(\gamma)$ | 5,76-5,80 | 17,6 a | $83,4 \cdot 10^3$ |
| | <u>245</u> | α | 5,36-5,45 | 9300 a | 157 |
| | 246 | α | 5,4 | 5500 a | 265 |
| | 247 | α | ? | $1,64 \cdot 10^7$ a | 0,016 |
| | 248 | α | 5,05 | $4,7 \cdot 10^5$ a | 3,07 |
| Bk | 247 | α | 5,30-5,67 | 7000 a | 207 |
| | <u>249</u> | $\beta^- (\alpha)$ | 0,11 | 314 d | $1,67 \cdot 10^6$ |
| Cf | 249 | $\alpha(\text{Sp. Sp.})$ | 5,69-6,19 | 360 a | $4 \cdot 10^3$ |
| | 250 | $\alpha(\text{Sp. Sp.})$ | 5,98-6,02 | $10,9 \text{a} (1,5 \cdot 10^4 \text{a})$ | $131 \cdot 10^3$ |
| | 251 | α | ? | 800 a | $1,78 \cdot 10^3$ |
| | <u>252</u> | $\alpha(\text{Sp. Sp.})$ | 6,07-6,11 | 2,55 a (66 a) | $557 \cdot 10^3$ |
| Es | 254 | α | 6,42 | 480 d | $1,07 \cdot 10^6$ |
| Fm | 253 | E.C. (α) | | 5 d | $103 \cdot 10^6$ |

Während man heute schon eine teilweise recht gute Kenntnis des chemischen (10-23), komplexchemischen (24), radiochemischen (25) und metallurgischen (26-29) Verhaltens der Transurane und besonders des Plutoniums besitzt, sind von den keramischen Materialien nur die Karbide, Nitride und Oxide des Plutoniums und in geringerem Maße des Neptuniums, Americiums und Curiums bearbeitet worden. Über ternäre Oxid-systeme sind praktisch keine Angaben vorhanden.

Schon heute zeichnet sich die Verwendung von $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ -Mischoxiden in

Hochtemperaturreaktoren und "Schnellen Brutreaktoren" ab (30). Man hofft, hierbei Abbrände von mehr als 100 000 MWd/t (das entspricht einem Abbrand von ca. 10 % des eingesetzten Brennstoffs) erreichen zu können. Bei diesen hohen Abbränden treten zahlreiche Spaltprodukte in nicht zu vernachlässigenden Konzentrationen (> 1 Gew.%) auf. Die unedlen Spaltprodukte reagieren hierbei mit dem bei der Spaltung eines U- bzw. Pu-Atoms frei werdenden Sauerstoff des (U,Pu)O₂-Brennstoffs zu den entsprechenden Oxiden. Diese Spaltproduktoxide treten bei den hohen Temperaturen eines Oxidreaktors mit dem Brennstoff in chemische Reaktion und verändern die Eigenschaften des Brennstabes. Daher scheint neben zahlreichen anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften auch eine Kenntnis der ternären Oxidsysteme der Kernbrennstoffe als nötig.

In Abbildung 1 ist die gewichtsmäßige Zusammensetzung der Spaltprodukte sowie deren Aktivitätsanteil an der gesamten Strahlenaktivität für ein Milligramm Spaltprodukte angegeben, wobei die Ausbeuten für die Spaltung von ²³⁵U berechnet wurden unter der Annahme einer Bestrahlungszeit von 150 Tagen und einer Abkühlzeit von 30 d (31).



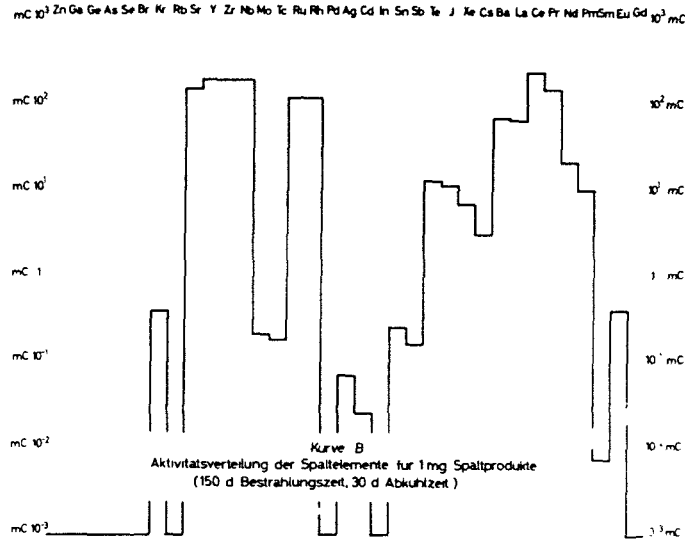


Abbildung 1

Zusammensetzung von 1 mg Spaltprodukte der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen (150 d Bestrahlungszeit, 30 d Lagerzeit)

Pro gespaltenem UO_2 - bzw. PuO_2 -Molekül werden zwei Sauerstoffatome frei, die mit den Spaltelementen in chemische Reaktion treten.

In Abbildung 2 ist der Sauerstoffverbrauch der Spaltprodukte für zwei Fälle angegeben (32). In Kurve A wurden für die Wertigkeiten der Spaltprodukte der ^{235}U -Spaltung folgende Zahlen angenommen :

| Element | Wertigkeit |
|------------------------|------------|
| Se, Te | - 2 |
| Br, J | - 1 |
| Kr, Xe | 0 |
| Rb, Cs, Ag | + 1 |
| Sr, Ba, Cd, Pd | + 2 |
| Y, SE, Rh, As, Sb, In | + 3 |
| Zr, Mo, Nb, Tc, Ge, Sn | + 4 |

Die Berechnung von Kurve B erfolgte unter Annahme der Nullwertigkeit von Ge, As, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb und Ru .

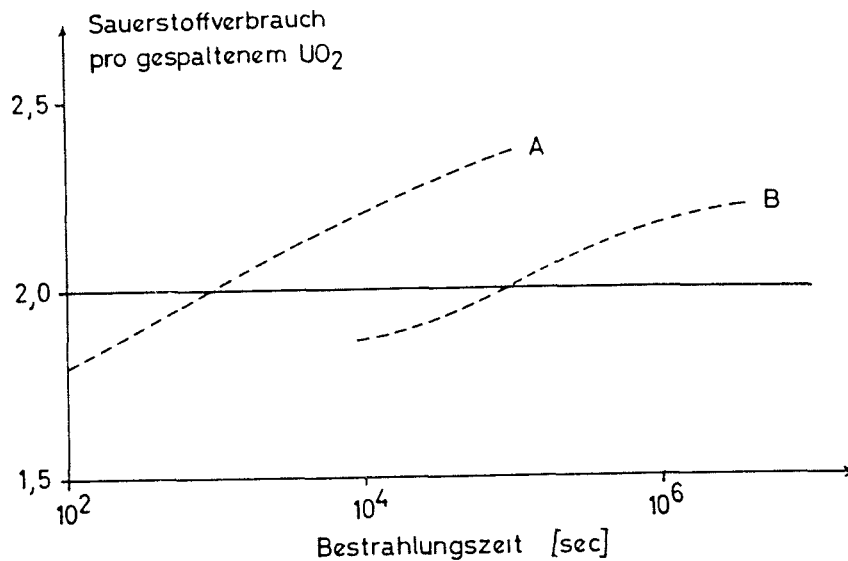


Abbildung 2 Sauerstoffverbrauch der Spaltprodukte der ²³⁵U-Spaltung

Eine exakte Berechnung des Sauerstoffverbrauchs der Spaltprodukte bei den hohen Temperaturen in den Brennstäben eines Oxidreaktors (im Innern der Brennstäbe bis über 2500°C) ist aufgrund der unzureichend bekannten thermodynamischen Daten bei hohen Temperaturen nicht möglich. Aus den abgeschätzten Werten ergibt sich jedoch, daß in einem Oxidreaktor kurze Zeit nach dem Anlaufen ein Sauerstoffunterschuß vorliegt.

In einzelnen Gebieten des Brennstabes kann jedoch eine oxydierende Atmosphäre aus folgenden Gründen nicht ausgeschlossen werden :

- a) Das im (U,Pu)O₂-Mischkristall eingesetzte Uranoxid entspricht meist nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung UO_{2,00}, sondern enthält gemäß UO_{2+x} (x ≤ 0,25 ; meist x = 0,05-0,12) Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen, der bei hohen Temperaturen wieder abgegeben werden kann.
- b) Bei Temperaturen oberhalb ca. 1500°C tritt bei PuO₂ in nichtoxydierender Atmosphäre Sauerstoffabgabe auf unter Bildung von PuO_{2-x} bzw. α-Pu₂O_{3+x}.

Die Untersuchungen über das chemische Verhalten der Spaltproduktoxide

in Gegenwart von Kernbrennstoff und Brutstoff müssen auf den gesamten Temperaturbereich, der in einem oxidischen Brennstoff herrscht (600 - 2800°C), ausgedehnt werden, da die Spaltprodukte über den gesamten Querschnitt des Brennelements gebildet werden, in welchem ein großes Temperaturgefälle herrscht (Abbildung 3).

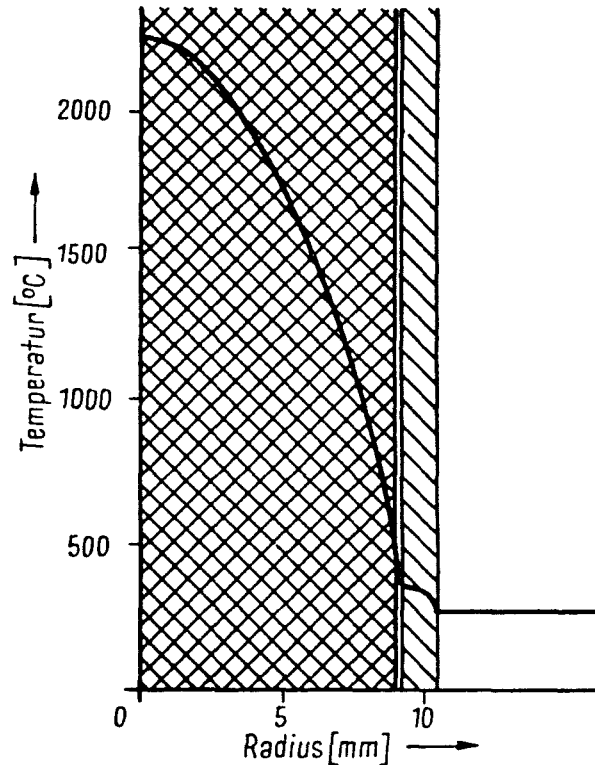


Abbildung 3

Temperaturgefälle in einem keramischen Reaktor-brennelement

Durch chemische Transport- und Diffusionsreaktionen werden an bestimmten Stellen des Brennelements einige Spaltprodukte an- oder abgereichert, so daß keine homogene Verteilung der Spaltprodukte im Brennelement vorliegt (33, 34) und daher an manchen Stellen stärkere chemische Veränderungen stattfinden werden. Die Reaktion der Spaltproduktoxide untereinander kann dabei vernachlässigt werden.

Für einige Reaktoren wurde vorgeschlagen, den oxidischen Brennstoff nicht in reiner Form zu verwenden, sondern in eine Oxidmatrix einzubauen, z.B. UO_2 in ZrO_2 (Pressurized-Water-Reactor) bzw. in Al_2O_3 , BeO , CeO_2 etc. oder anstelle eines binären Oxids ein ternäres Oxid (PuAlO_3 , PuVO_3 etc., z.B. französisches Patent (35)) zu verwenden. Zur Klärung aller Zusammenhänge sind auch hierfür noch umfangreiche festkörperchemische und strahlenchemische Untersuchungen nötig.

Für Vergleiche und Voraussagen ist es vorteilhaft, möglichst viele Oxidsysteme chemisch ähnlicher Elemente zu kennen. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit eine weitgehend vollständige Zusammenfassung polynärer (außer binärer) Oxidsysteme der Actiniden allgemein gegeben. Hierbei kann auf eine - vielleicht etwas willkürliche - Abgrenzung nicht verzichtet werden. So werden z.B. die Systeme $\text{UO}_2\text{-TeO}_2$ und $\text{UO}_2\text{-TeO}_2\text{-O}_2$ noch mit aufgenommen, dagegen keine Sulfate, Phosphate etc. Aus prinzipiellen Gründen wurden ebenfalls die Systeme $\text{PuO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ThO}_2\text{-ZrO}_2$ und $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-O}_2$ nicht beschrieben, da die ausführliche Erörterung der chemischen und strahlenchemischen Eigenschaften dieser Systeme zu umfangreich wäre (36-78).

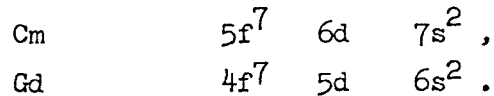
Zur Literaturübersicht sei kurz bemerkt, daß nur die Literatur nach 1945 aufgenommen wurde, da für die vorhergehende Zeit gute Zusammenfassungen vorhanden sind (79-83) und die Mehrzahl der ternären Oxidsysteme erst nach dieser Zeit eine eingehendere Bearbeitung gefunden haben. Falls nötig, wird in den neueren Arbeiten auch auf die ältere Literatur eingegangen. Die Literatur wurde bis Ende Juni 1963 berücksichtigt.

2. NOMENKLATURFRAGEN

2.1. Zur Nomenklatur der Actinidenelemente

Unter dem Begriff der Actinidenelemente werden sämtliche Elemente der Ordnungszahl 90 (Thorium) bis zur Ordnungszahl 103 (Lawrencium) zusammengefaßt, obwohl für die Elemente Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium die Frage nach der 5f oder 6d Konfiguration noch nicht eindeutig geklärt ist. Aufgrund magnetochemischer Untersuchungen ist es jedoch sicher, daß Plutonium 5f-Elektronen besitzt.

In der Reihe der Actiniden nimmt Curium dieselbe Mittelstellung ein wie Gadolinium bei den Lanthaniden (halbbesetzte f-Schale):



2.2. Zur Nomenklatur der Oxide

Die überwiegende Mehrzahl der bekannten ternären Oxide des allgemeinen Typs $A_xB_yO_z$ lassen sich wie folgt in drei Gruppen einteilen :

- Ternäre Oxide mit einem abgeschlossenen Komplexanion (BO_y). Ein solches liegt z.B. bei den Phosphaten, Sulfaten usw. vor .
- Ternäre Oxide mit einem Riesenanion $(BO_y)_\infty$. Ein solches liegt z.B. bei der Wolframitstruktur usw. vor .
- Ternäre Oxide ohne Komplexanion oder Riesenanion. Dies ist z.B. bei $LiFeO_2$ (84) oder Na_2CeO_3 (85) der Fall. Beide besitzen NaCl-Struktur. Hier liegt nur eine mehr oder weniger gute statistische Verteilung von Li^+ und Fe^{+++} bzw. Na^+ und Ce^{4+} auf die Gitterplätze des Na^+ im Kochsalzgitter vor.

Eine exakte Systematik der ternären Oxide hat noch den Einfluß der eindimensionalen oder mehrdimensionalen Verknüpfung der Sauerstoffionen (86) sowie das Verhältnis der Größe der einzelnen Ionenradien zur Grö-

Be der Lücken in der dichtesten Kugelpackung des Sauerstoffs zu berücksichtigen (87).

Substanzen mit einem Komplexanion gemäß a) oder einem Riesenanion gemäß b) werden allgemein als Metallate (Chromate, Wolframate usw.) bezeichnet (88).

Ternäre Oxide, bei denen gemäß c) weder ein Komplexanion noch ein Riesenanion vorliegen, sind als reine Doppeloxyde aufzufassen und zu bezeichnen, wie z.B. LiFeO_2 als Lithium-Eisen(III)-Oxid. Die exakte Schreibweise wäre daher z.B. $(\text{Li}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})\text{O}$, doch wird zur besseren Übersicht meist die Formel mit ganzen Atomzahlen benutzt.

Es sei ferner bemerkt, daß der Begriff "ternäres Oxid" stets für eine formale Zusammensetzung $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ benutzt wird, obwohl dieser Begriff des ternären Oxids nicht sehr eindeutig ist, da es sich bei $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ im Prinzip um ein gemischtes Oxid zweier Elemente, also eigentlich um ein binäres Oxid handelt.

Dieselbe Aussage gilt für die "quarternären Oxide" $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_w$.

Die Bezeichnung $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ wird dann gewählt, wenn damit die Gesamtheit einer Verbindungsklasse ausgedrückt werden soll. Für einzelne Strukturgruppen einer Verbindungsklasse wird die Bezeichnung $\text{Me}_n\text{X}_m\text{O}_p$ gewählt. Hierbei besitzt stets X eine höhere Wertigkeit als Me. Bei gleicher Wertigkeit von X und Me ist X das Ion mit dem kleineren Radius.

Diese Schreibweisen entsprechen den in der internationalen Literatur immer häufiger angewandten Bezeichnungen.

3. TERNÄRE OXIDE DER ACTINIDENELEMENTE

3.1. Die Reaktion der Oxide der Actinidenelemente mit Erdalkalioxiden

3.1.1. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Erdalkalioxiden zu Oxometallaten(VI)

3.1.1.1. Einführung

Da von zahlreichen Untersuchungen über die Chemie der Elemente Uran bis Americium in wässriger Lösung bekannt ist, daß die Beständigkeit der Wertigkeitsstufe +6 (als MeO_2^{++} -Ion vorliegend) in der Reihe U-Np-Pu-Am abnimmt (UO_2^{++} ist das stabilste Ion des Urans, AmO_2^{++} ein Oxydationsmittel von der Stärke des Permanganations) (das Normalpotential der Kette Am(VI)/Am(III) beträgt + 1,69 V), wird in dieser Reihenfolge ebenfalls eine Abnahme der thermischen Stabilität von Oxometallaten(VI) erwartet.

Für diese primär rein vergleichenden Untersuchungen eignen sich sehr vorteilhaft die Erdalkalioxometallate, da die zu erwartenden Kristallstrukturen bekannt sowie die experimentellen Bedingungen für die Durchführung der Versuche einfacher und die erhaltenen Ergebnisse sicherer zu interpretieren sind als bei entsprechenden Alkali- oder Schwermetalloxometallaten.

Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der bekannten Erdalkalioxometallate(VI) der Actiniden stöchiometrischer Zusammensetzung. Die Gitterkonstanten der einzelnen, in Tabelle 6 aufgeführten ternären Oxide werden bei der Besprechung der speziellen Strukturklassen angegeben.

Die Untersuchungen über die Bildung von Erdalkalioxometallaten werden weiterhin auf alle Wertigkeitsstufen des Urans und der Transurane ausgedehnt, um ein möglichst quantitatives Bild zu erhalten. In den Reihen $\text{U(VI)} \rightarrow \text{Am(VI)}$ und $\text{Th(IV)} \rightarrow \text{Cm(IV)}$ besitzen wir zwei im Periodensystem der Elemente einzigartig dastehende Reihen chemisch

sehr ähnlicher Elemente gleicher Wertigkeiten, die sich nur durch geringe Differenzen im Ionenradius unterscheiden. Daher lassen sich an diesen Reihen sehr gut vergleichende Untersuchungen durchführen, wie sie sonst nur bei den Lanthaniden in der Reihe dreiwertiger Ionen möglich sind.

Tabelle 6

Erdalkalioxometallate(VI) des Urans, Neptuniums, Plutoniums und Americiums

| Me(VI) Me(II) | Uran | Literatur | Neptunium | Lit. | Plutonium | Lit. | Americium | Lit. |
|------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|------|----------------------------------|------|
| Ba | BaU ₂ O ₇ | 89,90 | BaNp ₂ O ₇ | 91 | neg. | 101 | | 102 |
| | BaUO ₄ | 92-94 | BaNpO ₄ | 91 | neg. | 101 | neg. | 102 |
| | Ba ₃ UO ₆ | 89,94-100 | Ba ₃ NpO ₆ | 91 | Ba ₃ PuO ₆ | 101 | Ba ₃ AmO ₆ | 102 |
| Sr | SrU ₂ O ₇ | 90 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |
| | α-SrUO ₄ | 89,95,99-101,103 | SrNpO ₄ | 91 | SrPuO ₄ | 101 | neg. | 102 |
| | β-SrUO ₄ | 89,95,99,100,103-104 | neg. | 91 | neg. | 101 | neg. | 102 |
| | Sr ₂ UO ₅ | 105 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |
| | Sr ₃ UO ₆ | 89,95,97,99,100,103 | Sr ₃ NpO ₆ | 91 | Sr ₃ PuO ₆ | 101 | Sr ₃ AmO ₆ | 102 |
| Ca | CaU ₂ O ₇ | 89,90,106 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |
| | CaUO ₄ | 95,100,104,106 | CaNpO ₄ | 91 | neg. | 101 | | |
| | Ca ₂ UO ₅ | 105,106 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |
| | Ca ₃ UO ₆ | 89,95,99,100,106 | Ca ₃ NpO ₆ | 91 | Ca ₃ PuO ₆ | 101 | | |
| Mg | MgU ₃ O ₁₀ | 89,99,107,108 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |
| | MgUO ₄ | 89,99,107-110 | neg. | 91 | neg. | 101 | | |

3.1.1.2. Erdalkalioxometallate(VI) des Typs $MeXO_4$

3.1.1.2.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften

Die zu erwartende Abnahme der Stabilität der sechswertigen Stufe in der Reihe $U \rightarrow Am$ sollte sich sowohl bei der Reaktion der Oxide dieser Elemente mit einem speziellen Erdalkalioxid als auch bei der Reaktion eines speziellen Dioxids mit den verschiedenen Erdalkalioxiden der Reihe $Ba^{2+} \rightarrow Be^{2+}$ zu ternären Oxiden mit X(VI) feststellen lassen. Für diese Untersuchungen wurde die Reaktion $MeO + XO_2$ (1:1) in oxydierender Atmosphäre bei Temperaturen von ca. 800-1500°C benutzt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Ergebnisse der thermischen Reaktion $MeO + XO_2 + O_2$
(Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba ; X = U, Np, Pu, Am²⁺)

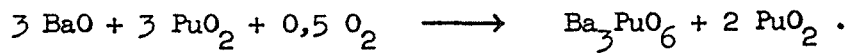
| MeO XO ₂ | BaO | SrO | CaO | MgO | BeO |
|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------|
| UO ₂ | BaUO ₄ | SrUO ₄ | CaUO ₄ | MgUO ₄ | neg. |
| NpO ₂ | BaNpO ₄ | SrNpO ₄ | CaNpO ₄ | neg. | neg. |
| PuO ₂ | +) s.u. | SrPuO ₄ | ++) s.u. | neg. | neg. |
| AmO ₂ | BaAmO ₃ | SrAmO ₃ | neg. | neg. | neg. |

+) $Ba (Pu_{0,5}^{4+}, Pu_{0,5(1-x)}^{6+}, Ba_{0,5(1-x)}) O_3$

++) partiell Ca_3PuO_6

Die experimentellen Ergebnisse entsprechen im Prinzip vollkommen den Erwartungen über die Stabilität der sechsten Wertigkeitsstufe. So bildet sich bei der thermischen Reaktion von BaO mit UO₂ und NpO₂ unter oxydierenden Bedingungen BaUO₄ und BaNpO₄ mit sechswertigem Uran und Neptunium, bei der entsprechenden Reaktion mit AmO₂ jedoch nur die Perowskitstruktur des BaAmO₃ mit Am(IV), d.h. es erfolgt keine Oxydation des eingesetzten Americiums.

Plutonium nimmt eine Zwischenstellung ein. Bei 800°C verläuft die zi - tierte Reaktion wie folgt :



2/3 des eingesetzten PuO_2 (experimentelle Werte : 64-67 % PuO_2) lagen nach der Reaktion in nicht aufgeschlossener, unveränderter Form vor. Sämtliches in ln HCl lösliches Plutonium war reines Pu(VI). Die Röntgendiagramme dieser Reaktionsprodukte zeigen nur die Reflexe von PuO_2 und Ba_3PuO_6 ($a = 8,843 \text{ \AA}$). Die Temperatur von $\leq 800^\circ\text{C}$ ist für die Bildung der Plutoniumperowskitphase zu gering.

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 800°C nimmt der Anteil des aufgeschlossenen PuO_2 zu, gleichzeitig aber enthält das Reaktionsprodukt einen mit Erhöhung der Temperatur zunehmenden Anteil an - in ln HCl löslichem - Pu(IV) (Abbildung 4).

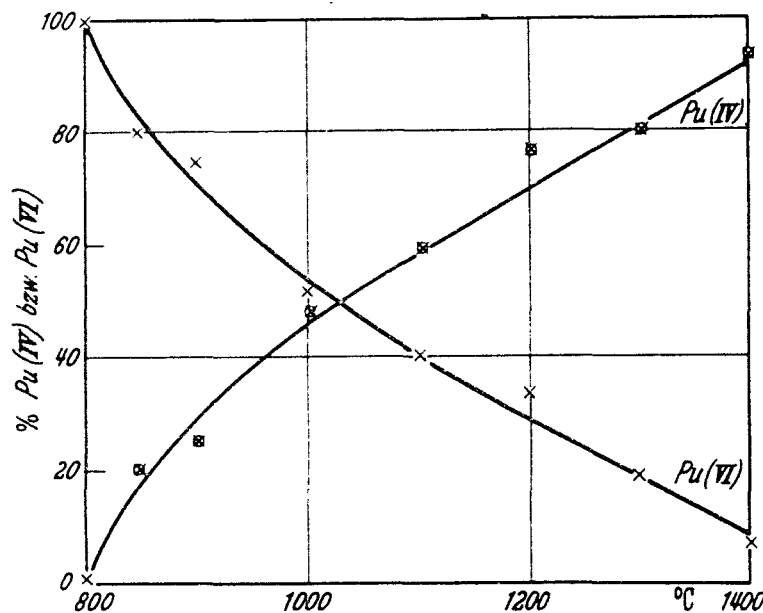


Abbildung 4

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

Auf den Röntgendiagrammen dieser Reaktionsprodukte treten neben den Linien des PuO_2 nur die Reflexe einer geordneten Perowskitstruktur auf. Linien, die einem BaPuO_3 zugeordnet werden können, wurden nicht festgestellt. Die Gitterkonstanten der erhaltenen Präparate liegen

- Je nach dem Verhältnis Pu(VI) : Pu(IV)_{lös.} - zwischen dem Wert für reines Ba₃PuO₆ (a = 8,844 Å) und dem verdoppelten Wert für BaPuO₃ (2a = 8,714 Å).

Es wird deshalb angenommen, daß diese Reaktionsprodukte eine partiell geordnete Perowskitstruktur der Formel Ba(Pu_x⁴⁺, Pu_{0,5(1-x)}⁶⁺, Ba_{0,5(1-x)})O₃ darstellen, d.h. ein Mischkristall von BaPuO₃ mit Ba(Ba_{0,5}, Pu_{0,5}⁶⁺)O₃. Mit dieser Annahme steht in Einklang, daß mit steigendem x die Gitterkonstanten der Mischkristalle abnehmen. In Analogie zu den Fluoritphasen werden diese Mischkristalle Perowskitphasen genannt.

Eine Annahme von Pu(V) anstelle von Pu(IV) und Pu(VI) in den Plutoniumperowskitphasen ist auszuschließen, da die in 0,01n Salzsäure gelöste Substanz im Absorptionsspektrum nur die Banden von Pu(IV) und Pu(VI) zeigt, dagegen keine Banden des Pu(V), obwohl bei pH 2 Pu(V) in wässriger Lösung über einen längeren Zeitraum stabil ist und nur langsam disproportioniert (so z.B. bei den ternären Oxiden des Pu(V) mit Alkalien).

Die Existenz der Pu(IV)-Pu(VI) Perowskitphase konnte dadurch noch erhärtet werden, daß es gelang, diese Phase ebenfalls durch thermische Reaktion von BaPuO₃ und Ba₃PuO₆ bei 900-1100°C zu erhalten. Bei gleicher Zusammensetzung der Ba(Pu_x⁴⁺, Pu_{0,5(1-x)}⁶⁺, Ba_{0,5(1-x)})O₃-Mischkristalle zeigen diese Substanzen gegenüber den nach der Reaktion BaO+PuO₂+O₂ erhaltenen Präparaten Unterschiede in der Größe der Gitterkonstanten von < 0,015 Å.

Versuche zur Darstellung von Perowskitphasen des Urans und Neptuniums anstelle von Plutonium durch Symproportionierung schlugen fehl. Nach der Reaktion lagen die Ausgangskomponenten weitgehend unverändert nebeneinander vor. Als Perowskitphasen des Urans können jedoch die durch partielle Oxydation fester Lösungen von BaO in BaUO₃ erhaltenen Substanzen betrachtet werden (98) (s. S. 62).

Chackraborty et al. (111) berichten ebenfalls über eine variable Perowskitstruktur Ba_xPuO₃ (x < 1) mit partiell sechswertigem Pu, geben jedoch keine Überstruktur an, sondern leiten diese Phase von der Wolframbronze ab. Genauere Angaben werden allerdings nicht gemacht. Auch erscheint ein ternäres Oxid mit Pu(VI) bei Pu:Ba = 1: < 1 etwas unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse der Reaktion XO_2 ($X = U, Np, Pu, Am$) mit SrO , CaO , MgO und BeO unter oxydierenden Bedingungen entsprechen ebenfalls den Erwartungen, wenn auch die Existenz von $SrPuO_4$ trotz Nichtexistenz des $BaPuO_4$ mit dem im Vergleich zu SrO stärker basischen BaO etwas überraschend ist. Durch Betrachtung der Kristallstrukturen wird dieser Befund jedoch verständlich gemacht werden (siehe Seite 37). In dem Maße, wie die Stabilität von $X(VI)$ abnimmt, nimmt auch das thermische Reaktionsvermögen der Oxide der sechswertigen Actinidenelemente in der Reihe $U \rightarrow Am$ ab. Überraschend ist vielleicht nur das Fehlen eines $BeUO_4$ (89,112). Ferguson (112) kommt aus geometrischen Überlegungen zu dem Schluß, daß infolge eines Fehlens einer Perowskitverbindung in den Systemen $BeO-UO_2$ und $BeO-PuO_2$ auch $BeUO_4$ und $BePuO_4$ nicht existieren können. Diese Folgerung dürfte zumindest sehr fraglich sein, da z.B. $MgUO_4$ existiert und ein Perowskit im System $MgO-UO_2$ niemals erhalten werden konnte.

Tabelle 8 zeigt für die Erdalkalioxometallate(VI) des Neptuniums und Plutoniums die Analysenwerte einiger Präparate sowie die genauen Darstellungsbedingungen.

Tabelle 8

Analysendaten und Darstellungsbedingungen von $BaNpO_4$, $SrNpO_4$, $CaNpO_4$ und $SrPuO_4$

| Präparat | Darstellgs. Bedinggn. | | % MeO_3 (lösl.) | % MeO_3 (unl.) | % MeO als Diff. zu 100% | $MeO_3:MeO$ |
|-----------|-----------------------|----------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------|
| | Temp. °C | Zeit | | | | |
| $BaNpO_4$ | 1050 | 2 x 8 h | gef. 64,1 ber. 65,02 | 0,6 | 35,3 34,98 | 1:1,02 1:1,00 |
| $SrNpO_4$ | 1050 | 2 x 12 h | gef. 72,1 ber. 73,33 | 0,8 | 27,1 26,67 | 1:1,03 1:1,00 |
| $CaNpO_4$ | 1050 | 2 x 36 h | gef. 82,6 ber. 83,56 | 1,0 | 16,4 16,44 | 1:1,02 1:1,00 |
| $SrPuO_4$ | 1050 | 2 x 8 h | gef. 71,4 ber. 73,47 | 1,4 | 27,2 26,53 | 1:1,06 1:1,00 |

Von der rein experimentellen Seite her brachte nur die Reindarstellung von $CaNpO_4$ einige Schwierigkeiten. Die Reaktion $NpO_2 + CaO + O_2$ führt

nur dann zu Reaktionsprodukten mit quantitativ aufgeschlossenem, d.h. in verdünnten Mineralsäuren löslichem Neptuniumdioxid, wenn ein Überschuß von 0,1-0,2 Mol CaO angewandt wird. Dieser CaO-Überschuß läßt sich jedoch aus dem Reaktionsprodukt nicht mehr entfernen. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle der Oxide von einem Gemisch $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ausgeht, das durch Eindampfen einer entsprechenden Lösung erhalten wird. Diese Mischung wird zweckmäßigerweise zuerst langsam auf 600°C erhitzt, bevor sie auf die eigentliche Reaktionstemperatur von $1000-1100^\circ\text{C}$ gebracht wird. Nach dieser Methode erhält man Präparate mit 95-99 % Neptunium(VI), 1-5 % des eingesetzten Neptuniums liegen als - in 1n HCl unlösliches - NpO_2 vor. Das in 1n HCl lösliche Neptunium enthält $<0,2$ % $\text{Np}(<\text{VI})$. Bei der Reaktion $\text{CaO} + \text{NpO}_2 + \text{O}_2$ erhält man selbst nach 100-stündiger Reaktionsdauer bei $900-1100^\circ\text{C}$ Präparate mit 5-10 % unumgesetztem NpO_2 .

3.1.1.2.2. Röntgenografische Untersuchungen

Das Uran unterscheidet sich von den ihm sonst teilweise chemisch nahe verwandten Elementen Chrom, Molybdän und Wolfram z.B. auch dadurch, daß alle Uranate in Wasser unlöslich sind, während dagegen die Chromate, Molybdate und Wolframate zumindest der Alkalimetalle teilweise in Wasser löslich sind. Da mit zunehmendem Ionenradius beim Übergang von $\text{Cr}(\text{VI})$ zu $\text{Mo}(\text{VI})$ und $\text{W}(\text{VI})$ eine stärkere Verzerrung der (XO_4) -Tetraeder in den Chromaten, Molybdaten und Wolframaten eintritt, liegt die Vermutung nahe, daß der Ionenradius des $\text{U}(\text{VI})$ zu groß ist, um eine stabile tetraedrische Anordnung der Sauerstoffionen zu ermöglichen (93). Infolge der hohen Stabilität des Uranyl-Ions in Lösung kann ebenfalls in den kristallinen Uranaten(VI) eine Uranylgruppe erwartet werden. Durch die Annahme einer Uranylgruppe im Kristallgitter wird eine - im Vergleich zu den Chromaten etc. - niedrigere Symmetrie des Kristallgitters und unter Umständen auch die Bildung von Schichtgittern erwartet.

Diese Annahmen konnten durch die Aufklärung der Kristallstrukturen der Erdalkaliuranate bestätigt werden. Es wurden sowohl die Erniedrigung der Kristallsymmetrie als auch die Bildung von Schichtstrukturen beobachtet, und zwar fand man zwei verschiedene Typen von Schichtgittern :

- a) tetragonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten, wie in BaUO_4 und
- b) hexagonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten, wie in CaUO_4 .

MgUO_4 bildet insofern eine Ausnahme, als es keine unendlichen Schichten, sondern endlose $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Ketten besitzt. Diese drei Arten von $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Anordnungen finden sich auch bei den Alkaliuranaten(VI) wieder.

Gleichartige Überlegungen wie für Uran gelten auch für die entsprechenden Oxometallate der sechswertigen Transurane. Von den chemischen Eigenschaften und der Größe der Ionenradien her betrachtet war zumindest eine Isotypie mit den entsprechenden Uranaten zu erwarten.

Bei sämtlichen Erdalkaliuranaten(VI) der Zusammensetzung MeUO_4 sowie - aus Isotypiebeziehungen zu erséhen - bei den entsprechenden Neptunaten(VI) und Plutonaten(VI) wurde eine linear und symmetrisch (114) gebaute -yl-Gruppe $(\text{XO}_2)^{++}$ als selbständiger Kristallbaustein nachgewiesen, so daß die exakte Schreibweise $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ etc. lauten muß anstelle BaUO_4 und CaNpO_4 . Dabei nimmt die Stabilität der XO_2^{++} -Gruppe in der Reihe $\text{U} \rightarrow \text{Am}$ ab, wie auch aus Untersuchungen in wässriger Lösung bekannt ist (115). Diese Schreibweise wird fernerhin auch angewandt.

Die lineare $(\text{O-U-O})^{++}$ -Gruppe wurde erstmals von Fankuchen im Natriumuranylacetat nachgewiesen (116). Die Uransauerstoffbindung der Uranylgruppe besitzt überwiegend kovalenten Charakter, während die restlichen U-O Bindungen in den Uranaten überwiegend ionischen Charakter zeigen. Eine endgültige Erklärung der U-O Bindungen kann noch nicht gegeben werden, es wird aber die Möglichkeit der f-Hybridisierung der 2+4 bzw. 2+6 -Uran-Sauerstoffbindungen diskutiert (104).

Es sei jedoch hier noch bemerkt, daß der U-O Abstand in der Uranylgruppe bei den Uranaten(VI) mit ca. 1,90 Å bedeutend größer ist als in anderen Uranylsalzen. Hier beträgt der U-O Abstand der Uranylgruppe 1,71-1,76 Å, wie z.B. Hoeckstra (117) und Jones (118,119) aus Infrarotspektren der festen Substanzen unter Benutzung der Regel von Badger (120,121) zeigen konnten.

3.1.1.2.2.1. Oxometallate mit $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur

Die Struktur des $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ wurde von Samson und Sillen aufgeklärt (93).

Ba(UO₂)O₂ sowie die damit isotypen α-Sr(UO₂)O₂ und Ba(NpO₂)O₂ besitzen orthorhombische Struktur mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Raumgruppe D_{2h}¹¹ - Pbcm).

Die Gitterkonstanten dieser drei ternären Oxide betragen :

$$\begin{aligned} \text{Ba(UO}_2\text{)O}_2 & \quad a = 5,751 \pm 0,005 \text{ \AA} & (93) \\ & \quad b = 8,135 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ & \quad c = 8,236 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ba(NpO}_2\text{)O}_2 & \quad a = 5,730 \pm 0,004 \text{ \AA} & (91) \\ & \quad b = 8,080 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ & \quad c = 8,167 \pm 0,007 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Sr(UO}_2\text{)O}_2 & \quad a = 5,487 \pm 0,005 \text{ \AA} & (101) \\ & \quad b = 7,972 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ & \quad c = 8,122 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{bzw.} & \quad a = 5,491 \pm 0,005 \text{ \AA} & (89) \\ & \quad b = 7,972 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ & \quad c = 8,128 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Atomlagen und Parameter für Ba(UO₂)O₂ sind :

$$\begin{aligned} 4 \text{ Ba} & \text{ in } 4(d) \quad (x, y, 1/4 ; \bar{x}, \bar{y}, 3/4 ; \bar{x}, 1/2+y, 1/4 ; \\ & \quad x, 1/2-y, 3/4) \\ & \quad x = 0,475 \pm 0,005, \quad y = 0,200 \pm 0,005. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ U} & \text{ in } 4(a) \quad (0, 0, 0 ; 0, 1/2, 0 ; 0, 0, 1/2 ; \\ & \quad 0, 1/2, 1/2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ O}_{\text{I}} & \text{ in } 8(e) \quad \pm(x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, 1/2+z; x, 1/2-z, \bar{z} ; \\ & \quad x, 1/2+y, 1/2-z) \\ & \quad x = 0,29, \quad y = -0,06, \quad z = 0,09. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ O}_{\text{II}} & \text{ in } 4(c) \quad (x, 1/4, 0 ; x, 3/4, 0 ; x, 1/4, 1/2 ; \\ & \quad x, 3/4, 1/2) \\ & \quad x = 0,11. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4 \text{ O}_{\text{III}} & \text{ in } 4(d) \quad (x, y, 1/4 ; \bar{x}, \bar{y}, 3/4 ; \bar{x}, 1/2+y, 1/4 ; \\ & \quad x, 1/2-y, 3/4) \quad x = -0,13, \quad y = -0,04. \end{aligned}$$

Daraus berechnen sich folgende Uran - Sauerstoff - Abstände :

$$\begin{aligned} \text{U} - 2 \text{O}_{\text{I}} &= 1,90 \text{ \AA} , \\ \text{U} - 2 \text{O}_{\text{II}} &= 2,12 \text{ \AA} , \\ \text{U} - 2 \text{O}_{\text{III}} &= 2,22 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Die Sauerstoffionen sind in Form eines stark verzerrten Oktaeders um die Metallionen angeordnet. Aus den U-O Abständen ist ersichtlich, daß zwei O-Ionen näher an das U-Ion gebunden sind und somit eine - bei geometrischen Betrachtungen ersichtliche - lineare $(\text{UO}_2)^{++}$ - Gruppe bilden. Diese zwei O-Atome werden im Gitter mit keinen anderen U-Atomen geteilt, während die restlichen 4 O-Atome Brückenglieder der unendlichen $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten sind.

Für die Systeme $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ - α - $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ - $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ konnte eine vollständige Mischkristallbildung, d.h. Isomorphie festgestellt werden. Für Präparate der Zusammensetzungen $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ bzw. $\text{Ba}(\text{U}_x\text{Np}_{1-x}\text{O}_2)_2\text{O}_2$ ($x = 0,05, 0,33, 0,5, 0,75, 0,95$) gilt für $\sqrt[3]{V/Z}$ (V=Volumen der Elementarzelle, Z=Zahl der Moleküle pro Elementarzelle) innerhalb der Fehlergrenzen die Vegard'sche Regel. Aus diesen Isomorphiebeziehungen ist zu schließen, daß in α - $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ ebenfalls lineare $(\text{O-X-O})^{++}$ -Gruppierungen vorliegen. In Tabelle 9 sind die berechneten und experimentell bestimmten $\sin^2\theta$ -Werte und Intensitäten für $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ aufgeführt.

3.1.1.2.2.2. Oxometallate mit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ erfolgte durch Zachariasen (104) im Jahre 1948.

$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ sowie die damit zumindest isotypen β - $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Sr}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2\text{O}_2$ besitzen rhomboedrische Struktur (Raumgruppe $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$) mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen :

$$\beta\text{-Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2 \quad \begin{aligned} a &= 6,54 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \alpha &= 35^\circ 32' \pm 20' \end{aligned} \quad (104)$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{aligned} a &= 6,514 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ \alpha &= 34^\circ 46' \end{aligned} \quad (89)$$

Tabelle 9

$\sin^2 \vartheta$ -Werte und Intensitäten für $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2\text{O}_2$

| Linie Nr. | hkl | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $I_{\text{gef.}}$ |
|-----------|-----|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 1 | 002 | 0,03563 | 0,03564 | 2 |
| 2 | 020 | 0,03634 | 0,03635 | 2 |
| 3 | 021 | 0,04523 | 0,04525 | 2 |
| 4 | 102 | 0,05371 | 0,05369 | 5 |
| 5 | 120 | 0,05442 | 0,05446 | 4 |
| 6 | 121 | 0,06337 | 0,06333 | 2 |
| 7 | 022 | 0,07196 | 0,07224 | 4 |
| 8 | 200 | 0,07240 | | |
| 9 | 122 | 0,09002 | 0,09003 | 3 |
| 10 | 202 | 0,10804 | 0,10806 | 1 |
| 11 | 131 | 0,10876 | 0,10880 | 1 |
| 12 | 220 | 0,10884 | | |
| 13 | 212 | 0,11699 | 0,11741 | 2 |
| 14 | 221 | 0,11765 | | |
| 15 | 123 | 0,13467 | 0,13463 | 1 |
| 16 | 004 | 0,14301 | 0,14304 | 3 |
| 17 | 222 | 0,14436 | 0,14484 | 4 |
| 18 | 040 | 0,14533 | | |

Bei den Intensitäten bedeuten :

- 5 sehr stark,
- 4 stark,
- 3 mittelstark,
- 2 schwach,
- 1 sehr schwach.

$$\text{Sr}(\text{NpO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} a = 6,522 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \alpha = 35^\circ 40' \pm 10' \end{array} \quad (91)$$

$$\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} a = 6,51 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \alpha = 35^\circ 41' \pm 10' \end{array} \quad (101)$$

$$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} a = 6,267 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ \alpha = 36^\circ 2' \pm 1' \end{array} \quad (104)$$

$$\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} a = 6,245 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ \alpha = 35^\circ 41' \pm 10' \end{array} \quad (91)$$

Der ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Unterschied in den Werten der Gitterkonstanten des β - $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2$ der russischen Autoren (89) und Zachariasen (104) beruht nach Angaben der ersteren darauf, daß das Präparat von Zachariasen kein SrUO_4 darstellt, sondern nur ein partiell oxydiertes SrUO_3 der Zusammensetzung $\text{SrUO}_{3,4}$.

Die Atomlagen für α - $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2$ sind :

| | | | | |
|---|-----------------|----|------|---------------------|
| 1 | U | in | 1(a) | (0 , 0 , 0) |
| 1 | Sr | in | 1(b) | (1/2,1/2,1/2) |
| 2 | O _I | in | 2(c) | \pm (x , x , x) |
| 2 | O _{II} | in | 2(c) | \pm (y , y , y) |

Die Sauerstoffparameter betragen für :

$$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} x = 0,109 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ y = 0,361 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{array} \quad (104)$$

$$\beta\text{-Sr}(\text{UO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} x = 0,104 \\ y = 0,357 \end{array} \quad (104)$$

$$\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} x = 0,104 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ y = 0,358 \pm 0,011 \text{ \AA} \end{array} \quad (101)$$

Mit Hilfe dieser Sauerstoffparameter berechnen sich folgende U-O bzw. Pu-O Abstände :

$$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} \text{U} - 2 \text{ O}_I = 1,91 \pm 0,10 \text{ \AA} \\ \text{U} - 6 \text{ O}_{II} = 2,29 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\beta\text{-Sr}(\text{UO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} \text{U} - 2 \text{ O}_I = 1,91 \text{ \AA} \\ \text{U} - 6 \text{ O}_{II} = 2,33 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\text{Sr}(\text{PuO}_2)_2 \quad \begin{array}{l} \text{Pu} - 2 \text{ O}_I = 1,89 \text{ \AA} \\ \text{Pu} - 6 \text{ O}_{II} = 2,28 \text{ \AA} . \end{array}$$

Aus den Werten der einzelnen X-O Abstände ist auch hier wieder auf das Vorliegen von $(O-X-O)^{++}$ -Gruppen zu schließen, die laut geometrischer Betrachtung lineare Form besitzen. Da die Debeye-Scherrer-Aufnahmen von $Sr(NpO_2)_2$ und $Ca(NpO_2)_2$ mit denjenigen von β - $Sr(UO_2)_2$ und $Sr(PuO_2)_2$ nach Lage und Intensität der einzelnen Reflexe - bis auf die zu erwartende Linienverschiebung - gut übereinstimmen, ist hier das Vorliegen von linearen $(O-Np-O)^{++}$ -Gruppen zu vermuten. In Tabelle 10 sind die berechneten und experimentell gefundenen $\sin^2 \vartheta$ -Werte sowie die abgeschätzten Intensitäten für die ersten 18 Reflexe von $Sr(NpO_2)_2$ und $Ca(NpO_2)_2$ angegeben.

Tabelle 10

$\sin^2 \vartheta$ -Werte und Intensitäten für $Sr(NpO_2)_2$ und $Ca(NpO_2)_2$

| Linie Nr. | hkl (hex.) | $Sr(NpO_2)_2$ | | | $Ca(NpO_2)_2$ | | |
|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| | | $\sin^2 \vartheta_{ber.}$ | $\sin^2 \vartheta_{gef.}$ | $I_{gef.}$ | $\sin^2 \vartheta_{ber.}$ | $\sin^2 \vartheta_{gef.}$ | $I_{gef.}$ |
| 1 | 111 ✓ | 0,01597 | 0,01595 | 4 | 0,01742 | 0,01738 | 4 |
| 2 | 100 ✓ | 0,05137 | 0,05136 | 3 | 0,05601 | 0,05602 | 4 |
| 3 | 110 ✓ | 0,05683 | 0,05679 | 5 | 0,06185 | 0,06184 | 5 |
| 4 | 222 ✓ | 0,06388 | 0,06392 | 5 | 0,06963 | 0,06961 | 5 |
| 5 | 211 ✓ | 0,07808 | 0,07810 | 4 | 0,08509 | 0,08512 | 4 |
| 6 | 221 ✓ | 0,09396 | 0,09397 | 2 | 0,10247 | 0,10244 | 3 |
| 7 | 322 ✓ | 0,13659 | 0,13663 | 2 | 0,14892 | 0,14889 | 3 |
| 8 | 333 ✓ | 0,14368 | 0,14367 | 4 | 0,15671 | 0,15673 | 4 |
| 9 | 110 | 0,14892 | 0,14988 | 3 | 0,16233 | 0,16234 | 3 |
| 10 | 332 ✓ | 0,16311 | 0,16312 | 4 | 0,17794 | 0,17786 | 3 |
| 11 | 210 ✓ | 0,16485 | 0,16492 | 3 | 0,17968 | 0,18069 | 3 |
| 12 | 111 | 0,20021 | 0,20020 | 1 | 0,21838 | 0,21837 | 1 |
| 13 | 200 ✓ | 0,20555 | 0,20556 | 2 | 0,22417 | 0,22418 | 2 |
| 14 | 321 ✓ | 0,21278 | 0,21282 | 3 | 0,23194 | 0,23190 | 3 |
| 15 | 220 ✓ | 0,22688 | 0,22692 | 3 | 0,24736 | 0,24740 | 3 |
| 16 | 433 | 0,22698 | | | 0,24743 | | |
| 17 | 311 ✓ | 0,24286 | 0,24287 | 1 | 0,26480 | 0,26479 | 1 |
| 18 | 444 † | 0,25546 | 0,25546 | 2 | 0,27862 | 0,27961 | 1 |

Der Abstand der hexagonalen $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten in der $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur beträgt im Falle des $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ 5,48 Å. Die Ca-Ionen liegen in der Mitte zwischen den $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten. Eine solche hexagonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schicht ist in Abbildung 5 zu sehen. Zum Vergleich ist dazu noch die tetragonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schicht des $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ abgebildet.

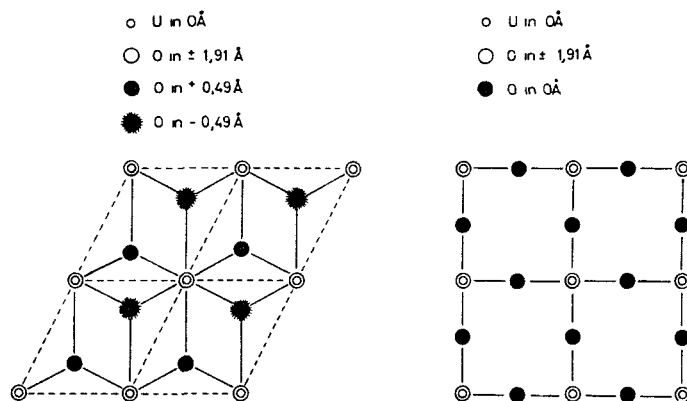
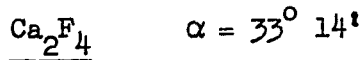


Abbildung 5 Schematische Darstellung der hexagonalen (links) und tetragonalen (rechts) $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten.

Der hauptsächlichste Unterschied zwischen der $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ - und der $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur liegt darin, daß das Uran-Atom in $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ neben den zwei Uranyl-sauerstoffbindungen noch sechs U-O Bindungen besitzt (Koordinationszahl 8), in $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ dagegen nur vier zusätzliche U-O Bindungen (Koordinationszahl 6).

Die $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur kann als eine schwach deformierte Fluoritstruktur aufgefaßt werden. Diese Verwandtschaft wird am besten dadurch demonstriert, daß man das Fluoritgitter in eine rhomboedrische Zelle mit 2 XO_2 -Molekülen pro Elementarzelle umwandelt. Die sich daraus ergebenden Atomlagen und der Winkel der rhomboedrischen Zelle sind den Werten der $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur sehr ähnlich, wie folgender Vergleich zeigt (104) :



| | | | | | |
|---|----|----|-----------------|-----|-----------|
| 1 | Ca | in | (0 , 0 , 0) | | |
| 1 | Ca | in | (1/2,1/2,1/2) | | |
| 2 | F | in | ± (x , x , x) | mit | x = 0,125 |
| 2 | F | in | ± (y , y , y) | mit | y = 0,375 |



| | | | | | |
|---|----|----|-----------------|-----|-------------|
| 1 | U | in | (0 , 0 , 0) | | |
| 1 | Ca | in | (1/2,1/2,1/2) | | |
| 2 | O | in | ± (x , x , x) | mit | x = 0,108 |
| 2 | O | in | ± (y , y , y) | mit | y = 0,361 . |

Aufgrund dieser kristallografischen Beziehung läßt sich die Existenz von Sr(PuO₂)O₂ und das Fehlen eines thermisch darstellbaren Ba(PuO₂)O₂ erklären. Die größere Gitterenergie des mit dem Fluoritgitter nahe verwandten Sr(PuO₂)O₂-Gitters reicht zwar noch zur Stabilisierung des Pu(VI) aus, was bei dem Gitter des Ba(UO₂)O₂, das die analoge Pu(VI)-Verbindung besitzen würde, infolge seiner verminderten Symmetrie und damit verminderten Gitterenergie nicht mehr der Fall ist. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß die Darstellung eines dem α-Sr(UO₂)O₂ entsprechenden α-Sr(NpO₂)O₂ und α-Sr(PuO₂)O₂ nicht gelungen ist, obwohl die Bedingungen der Darstellung von α- und β-Sr(UO₂)O₂ eine analoge α-Np- bzw. α-Pu-Verbindung durchaus erwarten lassen.

Trägt man in ein Diagramm die Bindungslänge Me-O als Funktion der Bindungsstärke (Definition nach Zachariasen) auf, so erhält man - unter Mitbenutzung der Werte für KPuO₂CO₃ - 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 aufgrund des kleineren Ionenradius von Pu(VI) im Vergleich zu U(VI) auch zu erwarten.

3.1.1.2.2.3. Oxometallate mit $Mg(UO_2)_2O_2$ -Struktur

Über die Kristallstruktur von $Mg(UO_2)_2O_2$ liegen sich widersprechende Ergebnisse vor, die bisher noch nicht geklärt wurden. Vermutlich dürften je nach Darstellungsbedingungen zwei Modifikationen gebildet werden.

Nach Zachariasen (110) besitzt $Mg(UO_2)_2O_2$ ein orthorhombisch flächenzentriertes Gitter (Raumgruppe D_{2h}^{28} - Imma) mit vier Molekülen pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 6,520 \pm 0,002 \text{ \AA} , \\ b &= 6,595 \pm 0,002 \text{ \AA} , \\ c &= 6,924 \pm 0,002 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

Diese Struktur wird auch für $Mn(UO_2)_2O_2$ und $Co(UO_2)_2O_2$ angenommen (122). Aus der vollständigen Strukturauflösung ist zu ersehen, daß $Mg(UO_2)_2O_2$ endlose $(UO_2)_2O_2$ -Ketten mit verzerrter oktaedrischer Anordnung (Koordinationszahl 6) der O-Atome um das U-Atom aufweist.

Die Atomlagen für $Mg(UO_2)_2O_2$ betragen :

$$\begin{aligned} 4 \text{ U} &\text{ in } (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) ; \pm (0, y, 1/4) \\ &\text{ mit } y = 0,0222 \pm 0,0010 \end{aligned}$$

$$4 \text{ Mg} \text{ in } (0, 1/2, 0 ; 0, 1/2, 1/2) \text{ etc.}$$

$$\begin{aligned} 8 \text{ O}_{\text{I}} &\text{ in } \pm (x, y, 1/4 ; \bar{x}, y, 1/4) \\ &\text{ mit } x = 0,295 \pm 0,003 \text{ und } y = 0,022 \pm 0,003 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8 \text{ O}_{\text{II}} &\text{ in } \pm (0, y, z ; 0, y, 1/2-z) \\ &\text{ mit } y = 0,200 \pm 0,004 \text{ und } z = -0,012 \pm 0,004. \end{aligned}$$

Nach Rüdorff und Pfitzer (99) besitzt $Mg(UO_2)_2O_2$ dagegen monokline Struktur (Raumgruppe C_{2h}^6 - C2/c) mit

$$a = 9,34 \text{ \AA} , \quad b = 7,00 \text{ \AA} , \quad c = 9,30 \text{ \AA} , \quad \beta = 89^\circ 28'$$

Die Atomlagen für Uran sind :

$$\begin{aligned} (1/4, 1/4, 0 ; 3/4, 1/4, 1/2 ; 3/4, 3/4, 0 ; 1/4, 3/4, 1/2 ; 1/4, 1/4, 1/2 ; \\ 3/4, 1/4, 0 ; 3/4, 3/4, 1/2 ; 1/4, 3/4, 0) . \end{aligned}$$

3.1.1.3. Erdalkalioxometallate des Typs Me_3XO_6

3.1.1.3.1. Darstellungsbedingungen

Durch thermische Reaktion von BaO und SrO (oder den entsprechenden Karbonaten) mit UO_2 (oder UO_3 bzw. U_3O_8), NpO_2 (oder Np_3O_8), PuO_2 und AmO_2 (oder Am_2O_3) in oxydierender Atmosphäre im Molverhältnis 3:1 bilden sich in glatter Reaktion die ternären Oxide des Typs Me_3XO_6 mit der geordneten Perowskitstruktur (Tabelle 11).

Tabelle 11

Analysendaten der ternären Oxide des Typs Me_3XO_6 (Me=Ba, Sr, Ca ; X=Np, Pu, Am) (Reaktionsmischung : $3MeO + XO_2$ in O_2 -Atmosphäre, 1200-1250°C, 2 x 8-10 h)

| Substanz | Analysenwerte | | | |
|-------------|---|-----------------------|-----------------------------------|------------------|
| | % MeO | % XO_2 unlöslich | % XO_3 löslich | $XO_3:MeO$ |
| Ba_3NpO_6 | gef. 62,1 % BaO ber. 61,75 % BaO | | 37,9 % NpO_3 38,25 % NpO_3 | 1:3,04 1:3,00 |
| Sr_3NpO_6 | gef. 52,7 % $SrO^{+)$ ber. 52,17 % SrO | | 47,3 % NpO_3 47,83 % NpO_3 | 1:3,06 1:3,00 |
| Ca_3NpO_6 | gef. 37,3 % $CaO^{+)$ ber. 37,12 % CaO | | 62,7 % NpO_3 62,88 % NpO_3 | 1:3,01 1:3,00 |
| Ba_3PuO_6 | gef. 61,5 % BaO ber. 61,58 % BaO | < 0,1 % | 37,9 % PuO_3 38,42 % PuO_3 | 1:3,03 1:3,00 |
| Sr_3PuO_6 | gef. 51,9 % $SrO^{+)$ ber. 52,00 % SrO | 1,0 % | 47,1 % PuO_3 48,00 % PuO_3 | 1:3,05 1:3,00 |
| Ba_3AmO_6 | gef. 62,9 % BaO ber. 61,42 % BaO | < 0,1 % | 37,1 % AmO_3 38,58 % AmO_3 | 1:3,15 1:3,00 |
| Sr_3AmO_6 | gef. 51,5 % $SrO^{+)$ ber. 51,82 % SrO | 1,7 % | 46,8 % AmO_3 48,18 % AmO_3 | 1:3,07 1:3,00 |

+) als Differenz zu 100 % berechnet

bereich 700-1300°C keine Reaktion eintritt.

Führt man die Reaktion $3 \text{CaO} + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$ durch, so erhält man im Temperaturbereich von 950-1050°C einen partiellen Aufschluß des PuO_2 . Das aufgeschlossene PuO_2 liegt als Ca_3PuO_6 vor, da im Absorptionsspektrum der in HCl gelösten Substanz nur die Banden des Pu(VI) zu beobachten sind. Unterhalb 950°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Ca_3PuO_6 zu gering, oberhalb etwa 1100°C zerfällt gebildetes Ca_3PuO_6 wieder in $\text{CaO} + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$ (Tabelle 12).

Tabelle 12

Die Reaktion von CaO mit PuO_2 im O_2 -Strom

| Temperatur | Zeit | $\text{PuO}_2 : \text{CaO}$ eingesetzt | % PuO_2 aufgeschloss. | % PuO_2 unlöslich |
|------------|-------|---|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1050°C | 140 h | 1 : 3,0 | 11,5 | 88,5 |
| 950°C | 140 h | 1 : 3,0 | 18,5 | 81,5 |
| 850°C | 140 h | 1 : 3,0 | 6,0 | 94,0 |
| 950°C | 140 h | 1 : 5,0 | 20,5 | 79,5 |
| 1000°C | 24 h | 1 : 3,0 | 3,8 | 96,2 |
| 1200°C | 24 h | 1 : 3,0 | 0,3 | 99,7 |

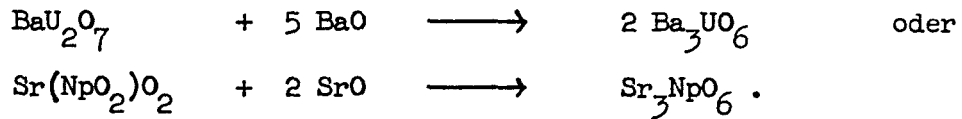
Auf den Röntgendiagrammen dieser Präparate treten neben den PuO_2 - und CaO -Reflexen nur Reflexe auf, die dem Ca_3UO_6 entsprechen mit gleicher Intensitätsverteilung, aber geringer Verschiebung der Reflexe zu Lagen mit kleineren Identitätsabständen.

L.E.Russel und Mitarbeiter (123) fanden bei ihren Untersuchungen im System CaO-PuO_2 in Luft keine Reaktion, da ihre Reaktionstemperatur zu hoch lag (1090-1600°C).

Durch Reaktion von $(3-x) \text{BaO} + x \text{SrO}$ mit UO_2 , NpO_2 , PuO_2 und wahrscheinlich auch AmO_2 (die Endglieder der Americiummischkristallreihe sind bekannt) in oxydierender Atmosphäre lassen sich alle beliebigen Zwischenglieder der Mischkristallreihe $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{XO}_6$ ($X=\text{U, Np, Pu}$) darstellen. Analog gelingt die Darstellung von Mischkristallen des Typs $\text{Ba}_{3-x}\text{Ca}_x\text{XO}_6$ ($X=\text{U, Np}$) und $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{XO}_6$.

Neben der direkten Darstellung aus den einzelnen Oxiden sind die ter-

nären Oxide Me_3XO_6 auch durch thermische Reaktion von ternären Oxiden mit geringerem Basengehalt unter Zugabe der berechneten Mengen Erdalkalioxid zu erhalten, z.B.



Ebenso führt eine Reaktion der im entsprechenden Molverhältnis durch Eindampfen einer wässrigen Lösung erhaltenen Gemische der Acetate oder Nitrate zur Bildung von Me_3XO_6 .

3.1.1.3.2. Eigenschaften

Die ternären Oxide des Typs Me_3XO_6 werden durch Wasser hydrolytisch zersetzt. Da die Hydrolyse von Ba_3UO_6 zu $Ba(UO_2)_2O_2$ führt (99,124), sollte es auch im Falle des Ba_3PuO_6 möglich sein, durch eine Hydrolysenreaktion das thermisch nicht darstellbare $Ba(PuO_2)_2O_2$ zu erhalten. In zwei Versuchen dazu wurden ca. 50 mg bzw. 140 mg Ba_3PuO_6 mit 30 ml CO_2 -freiem Wasser bei Raumtemperatur 15 bzw. 30 min geschüttelt. Durch Bestimmung des gelösten BaO und Analyse des über P_2O_5 getrockneten Rückstandes wurde festgestellt, daß der Hydrolysenrückstand die Zusammensetzung $Ba(PuO_2)_2O_2$ besaß (Tabelle 13). Die Absorptionsspektren der in ln HCl gelösten Substanzen zeigen nur Pu(VI) an.

Tabelle 13

Analysendaten der Ba_3PuO_6 -Hydrolysenpräparate

| Versuch Nr. | R ü c k s t a n d | | |
|-----------------------------------|-------------------|-----------|---------------|
| | % BaO | % PuO_3 | $PuO_3 : BaO$ |
| 1 | 34,7 | 64,0 | 1 : 1,02 |
| 2 | 34,1 | 64,2 | 1 : 0,99 |
| für $Ba(PuO_2)_2O_2$ berechnet | 34,8 | 65,2 | 1 : 1,00 |

Die Röntgendiagramme der Hydrolysenprodukte sowie dasjenige eines 24 h

bei 250°C getemperten Präparates zeigten stark verwaschene Reflexe, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Oberhalb 250°C geben die Hydrolysenprodukte Sauerstoff ab unter Bildung von BaPuO₃.

Da von dem Hydrolysenprodukt des Ba₃PuO₆ der Zusammensetzung Ba(PuO₂)O₂ keine Röntgenaufnahmen erhalten werden konnten, ist die Existenz von Ba(PuO₂)O₂ noch nicht als gesichert anzusehen.

3.1.1.3.3. Röntgenografische Untersuchungen

3.1.1.3.3.1. Allgemeine Betrachtungen über die Me₃XO₆-Struktur

Das Gitter der Mehrzahl der Verbindungen vom Typ Me₃XO₆ kann als Perowskitüberstruktur Me(Me_{0,5},X_{0,5})O₃ angesehen werden (125,126), wobei Me_{0,5} und X_{0,5} im Perowskitgitter bestimmte Gitterplätze einnehmen und nicht statistisch verteilt sind.

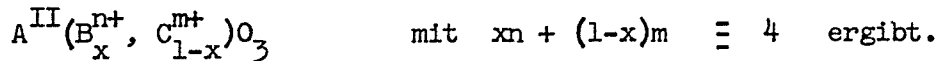
Bei einer Differenz der Ionenradien von Me und X von \leq ca. 15 % wird auf den Röntgendiagrammen das Auftreten von Überstrukturlinien nicht mehr beobachtet, d.h. es liegt eine statistische Verteilung vor, wie z.B. bei Ba(Fe_{0,5},Nb_{0,5})O₃ (127).

Da jedoch bei den ternären Oxiden des Typs Me₃XO₆ in den meisten Fällen eine größere Differenz der Ionenradien vorhanden ist, muß eine geordnete Perowskitstruktur mit doppelter Gitterkonstante des normalen Perowskits angenommen werden. In sehr vielen Fällen sind die Perowskitüberstrukturlinien sehr schwach ausgeprägt oder verwaschen, was durch kleine Bereiche der geordneten Struktur hervorgerufen wird. In diesen Fällen sind längere Belichtungszeiten bei der Herstellung von Röntgenaufnahmen erforderlich, um die Überstrukturlinien sichtbar zu machen. Auf diese Weise lassen sich auch die verschiedenen Auffassungen von Brixner (statistisch) (128) und Galasso (geordnet) (127) über die Verteilung des Me_{0,5} und Nb_{0,5} in Ba(Me_{0,5},Nb_{0,5})O₃ (Me = La,SE) erklären.

Es sei hinzugefügt, daß die Bezeichnungen Perowskitüberstruktur bzw. geordnete Perowskitstruktur in der Literatur gleichbedeutend benutzt werden.

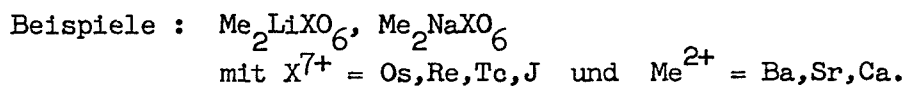
Die geordnete Perowskitstruktur ist eine sehr wandlungsfähige Struktur,

wie sich aus der allgemeinen Formel

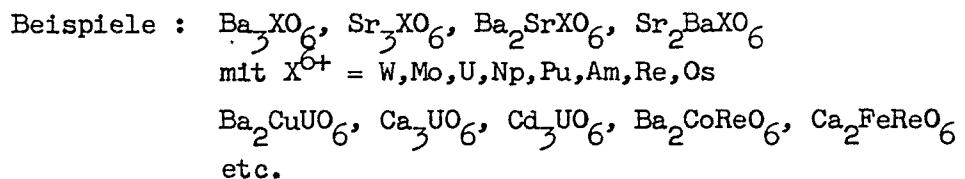


Die größte Zahl der bisher bekannten ternären Oxide leitet sich von dieser Formel ab mit $x = 0,5$. Hierbei sind folgende Variationen möglich, wobei zur besseren Übersicht stets die verdoppelte Formel A_2BCO_6 gewählt wird :

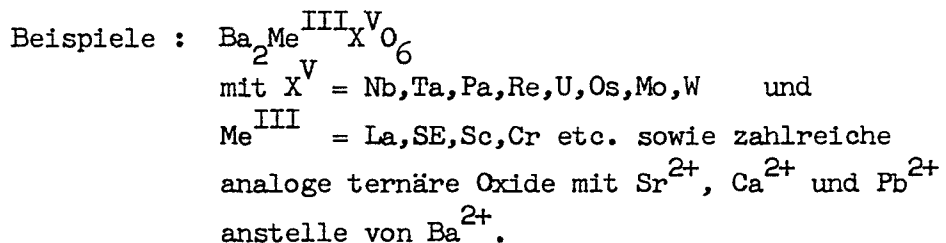
a) B ist ein 1 - wertiges, C ein 7 - wertiges Ion



b) B ist ein 2 - wertiges, C ein 6 - wertiges Ion

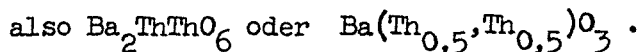


c) B ist ein 3 - wertiges, C ein 5 - wertiges Ion



d) B und C sind 4 - wertige Ionen

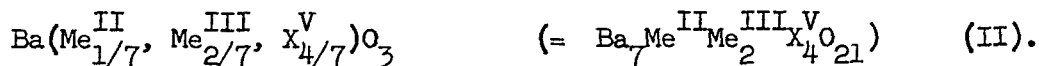
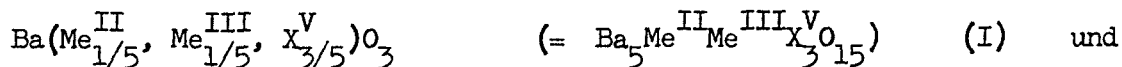
Mit absoluter Sicherheit sind ternäre Oxide dieses Typs noch nicht bekannt, jedoch entsprechen z.B. Ba_2CeReO_6 , Ba_2PuPaO_6 sowie Ba_2CePaO_6 mehr einer (4-4)-Verbindung als einer (3-5)-Verbindung, da die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sich nicht in der Reihe der anderen (3-5)-Selten-Erd-Oxid-Verbindungen einordnen lassen. Der exakt nur magnetochemisch zu führende Beweis für die (4-4)-Auffassung ist jedoch noch nicht erbracht. Unter diese Rubrik fällt auch $BaThO_3$, das nach Smith und Welch (129) Perowskitüberstruktur besitzt mit einer Gitterkonstanten, die doppelt so groß ist wie die eines normalen Perowskits ($a = ca. 4 \text{ \AA}$). Eine analoge Schreibweise für $BaThO_3$ wäre



Perowskitüberstrukturen besitzen ebenfalls $Ba_3NbO_{5,5}$, $Ba_3TaO_{5,5}$, $Sr_3NbO_{5,5}$, $Sr_3TaO_{5,5}$ und $Ba_3PaO_{5,5}$, wobei in deren Gitter Sauerstofffehlstellen auftreten müssen.

Die große Wandelbarkeit der Perowskitüberstruktur zeigt sich ferner darin, daß zahlreiche ternäre Oxide mit $X = 1/3$ dargestellt wurden, z.B. $Sr_2(Sr_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ ($=Sr_4Nb_2O_9$), $Sr(Cr_{2/3},Re_{1/3}^{6+})O_3$ ($=Sr_3Cr_2ReO_9$) und $Sr(In_{2/3},Re_{1/3})O_3$ ($=Sr_3In_2ReO_9$) (130).

Galasso et al. (127) berichten weiterhin über ternäre Oxide mit geordneter Perowskitstruktur der allgemeinen Zusammensetzung



Diese beiden Typen werden zur besseren Übersicht zweckmäßigerweise als Mischkristalle von $Ba(Me_{1/3}^{II}, X_{2/3}^V)_3 O_3$ und $Ba(Me_{1/2}^{III}, X_{1/2}^V)_3 O_3$ im Verhältnis 2:3 (I) bzw. 3:4 (II) aufgefaßt, da ja generell auch noch Mischkristalle in anderen molaren Verhältnissen denkbar sind, die Perowskitüberstruktur besitzen (Perowskitphasen).

Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der kubischen, geordneten Perowskitstruktur. Aus dieser Abbildung ist in übersichtlicher Weise zu erkennen, daß das geordnete Me_3XO_6 -Gitter ($A^{II}(B_x^{n+}, C_{1-x}^{m+})O_3$) aus 8 Formeleinheiten des einfachen Perowskitgitters aufgebaut ist, bei welchem $B \equiv C$ ist.

Die Atomlagen in der geordneten Perowskitstruktur A_2BCO_6 (Raumgruppe $O_h^5 = Fm\bar{3}m$) sind :

| | | | |
|------|----|---|-----------------------------|
| 8 A | in | (1/4, 1/4, 1/4) | (8 äquivalente Punktlagen) |
| 4 B | in | (0, 0, 1/2 ; 1/2, 0, 0 ; 0, 1/2, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) | |
| 4 C | in | (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0 ; 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2) | |
| 24 O | in | (x, 0, 0) | (24 äquivalente Punktlagen) |

Bei der einfachen Perowskitstruktur erfolgt die Besetzung der Punktlagen 4 B und 4 C mit gleichen Ionen. Die Mehrzahl der ternären und quaternären Oxide mit der geordneten Perowskitstruktur besitzt kubische

Struktur. In einigen Fällen treten Gitterverzerrungen zu tetragonaler oder evtl. rhombischer Struktur ein. So besitzt z.B. Ba_2CuUO_6 tetragonale Struktur infolge des Jahn-Teller-Effektes, d.h. das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Cu^{2+} ist nur halb aufgefüllt, was eine Verkürzung der Bindungsabstände und damit der Gitterkonstanten in der x- und y-Richtung gegenüber der z-Achse hervorruft.

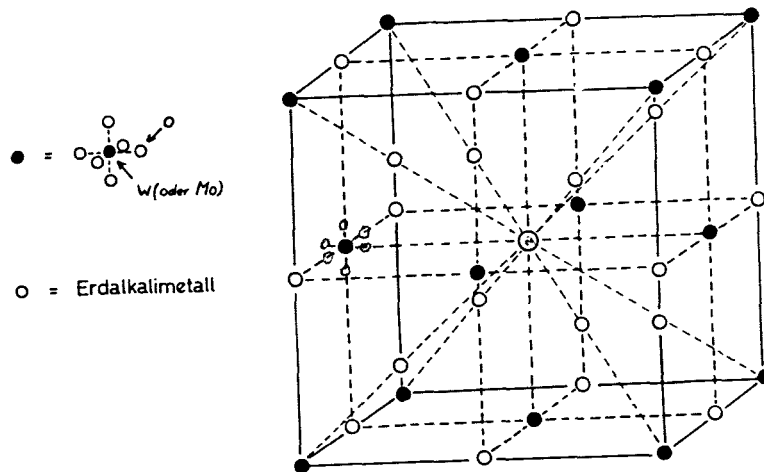


Abbildung 6

Schematische Darstellung der kubischen, geordneten Perowskitstruktur

3.1.1.3.3.2. Strukturangaben über die ternären Oxide des Urans und der Transurane mit Me_3XO_6 -Struktur

Da der Gittertyp der Perowskitüberstruktur sehr weit verbreitet ist ist es nicht überraschend, daß die Me_3XO_6 -Verbindungen des Urans und der Transurane Np-Pu-Am ebenfalls diesen Gittertyp aufweisen. Hierbei besitzen die ternären Oxide mit Ba^{2+} kubische Struktur (Tabellen 14 und 15), während die Sr- und Ca-Verbindungen verzerrte kubische Struktur aufweisen. In Tabelle 14 sind ferner die Mischkristalle von Ba_3XO_6 mit Sr_3XO_6 (X=Np, Pu) der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{XO}_6$ aufgenommen, die bis zu $x = 2,25$ kubische Struktur besitzen. Die Re-

flexe auf den Röntgendiagrammen von $Ba_{0,75}Sr_{2,25}XO_6$ (X=Np, Pu) sind stark diffus, jedoch noch nicht aufgespalten, so daß anstelle der rein kubischen Struktur eine pseudokubische Struktur angenommen wird.

Tabelle 14

Gitterkonstanten der kubischen Verbindungen der Transurane mit geordneter Perowskitstruktur

| Präparat | Neptunium a (Å) | Plutonium a (Å) | Americium a (Å) |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ba_3XO_6 | $8,860 \pm 0,005$ | $8,844 \pm 0,006$ | $8,81 \pm 0,02$ |
| $Ba_{2,5}Sr_{0,5}XO_6$ | $8,830 \pm 0,004$ | $8,811 \pm 0,005$ | |
| Ba_2SrXO_6 | $8,799 \pm 0,004$ | $8,780 \pm 0,002$ | |
| $Ba_{1,5}Sr_{1,5}XO_6$ | $8,768 \pm 0,003$ | $8,749 \pm 0,003$ | |
| $BaSr_2XO_6$ | $8,735 \pm 0,007$ | $8,717 \pm 0,008$ | |
| $Ba_{0,75}Sr_{2,25}XO_6$ | $8,72 \pm 0,01$ | $8,701 \pm 0,006$ | |

Tabelle 15

Erdalkalioxometallate des Urans mit geordneter Perowskitstruktur

| Substanz | Struktur | Gitterkonstanten (Å) | | | Literat. |
|--------------|------------------------|----------------------|-------|----------------------------------|----------|
| | | a | b | c | |
| Ba_3UO_6 | kubisch | 8,920 | | | 99 |
| | " +) | 8,89 | | | 131 |
| Ba_2SrUO_6 | " | 8,86 | | | 99 |
| | " +) | 8,84 | | | 131 |
| $BaSr_2UO_6$ | " | 8,66 | | | 99 |
| | orthorhomb. | 6,26 | 8,76 | 6,13 | 131 |
| Sr_3UO_6 | " | 6,22 | 8,65 | 6,01 | 131 |
| Ca_3UO_6 | " | 5,95 | 8,26 | 5,75 | 131 |
| | " | 5,72 | 5,94 | 8,27 | 106 |
| Sr_2CaUO_6 | " | 6,06 | 8,46 | 5,93 | 131 |
| $SrCa_2UO_6$ | " | 6,01 | 8,36 | 5,83 | 131 |
| Ba_2CaUO_6 | kubisch ⁺) | 8,67 | | | 131 |
| | " | 8,71 | | | 99 |
| Ba_2MgUO_6 | " | 8,381 | | | 131 |
| Sr_2MgUO_6 | " | 8,19 | | | 131 |
| Cd_3UO_6 | monoklin | 8,279 | 5,746 | $5,634$ $\alpha=89^\circ 22'$ | 89 |

+) leicht verzerrt

Der Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten der kubischen und der orthorhombischen Perowskitstruktur läßt sich ausdrücken durch

$$a_{\text{kub.}} \sim b_{\text{orthorhomb.}} \sim \sqrt{2} \cdot a_{\text{orthorhomb.}} \sim \sqrt{2} \cdot c_{\text{orthorhomb.}}$$

Bei Ca_3UO_6 (89) und Cd_3UO_6 sind die a-, b- und c-Achsen gegenüber der normalen Aufstellung vertauscht.

Sr_3XO_6 und Ca_3XO_6 (X = Np, Pu) sowie $\text{Ba}_2\text{CaNpO}_6$ und $\text{BaCa}_2\text{NpO}_6$ besitzen keine kubische Perowskitüberstruktur, sondern vermutlich ebenfalls ein orthorhombisches Gitter analog Ca_3UO_6 . Eine Indizierung der Pulveraufnahmen war jedoch nicht möglich.

Weiterhin berichten Sleight und Ward (131) über die Darstellung ternärer Oxide A_2BUO_6 (A = Ba, Sr ; B = zweiwertige Schwermetallkationen). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16

Ternäre Oxide des Urans(VI) mit geordneter Perowskitstruktur

| Substanz | Struktur | Gitterkonstanten (Å) | | |
|-------------------------------------|-------------|----------------------|------|------|
| | | a | b | c |
| Ba_2MnUO_6 | kubisch | 8,52 | | |
| Ba_2FeUO_6 | " | 8,312 | | |
| Ba_2CoUO_6 | " | 8,374 | | |
| Ba_2NiUO_6 | " | 8,336 | | |
| Ba_2CdUO_6 | orthorhomb. | 6,13 | 8,64 | 6,07 |
| Ba_2CuUO_6 | tetragonal | 8,18 | | 8,84 |
| Sr_2MnUO_6 | kubisch +) | 8,28 | | |
| Sr_2FeUO_6 | " +) | 8,11 | | |
| Sr_2CoUO_6 | " +) | 8,19 | | |
| Sr_2NiUO_6 | " +) | 8,15 | | |
| Sr_2CdUO_6 | orthorhomb. | 6,03 | 8,42 | 5,91 |
| $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{UO}_9$ | hexagonal | 5,82 | | 14,6 |
| $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$ | kubisch | 8,232 | | |
| $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{UO}_9$ | " | 8,49 | | |
| $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{UO}_9$ | " | 8,512 | | |
| $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{UO}_9$ | " +) | 8,70 | | |
| $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{UO}_9$ | " +) | 8,00 | | |
| $\text{Ba}_2\text{InUO}_{5,5}$ (?) | " | 8,551 | | |

+)
leicht verzerrt

3.1.1.4. Ternäre Oxide der sechswertigen Actinidenelemente verschiedener Zusammensetzung

3.1.1.4.1. Polyuranate(VI) und analoge ternäre Oxide der Transurane

Als basenärmste ternäre Oxide in den Systemen MeO-UO_3 ($\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca}$) existieren die Diuranate MeU_2O_7 , die sowohl durch thermische Reaktion als auch durch Fällung einer U(VI)-Salzlösung mit der entsprechenden Base erhalten werden können. In den Systemen $\text{UO}_3\text{-SrO}$ und $\text{UO}_3\text{-BaO}$ existieren ferner noch zwei Phasen variabler Zusammensetzung :

$\text{BaO} \cdot (2+x) \text{UO}_3$ mit $0,2 < x < 0,5$ und $\text{SrO} \cdot (2-x) \text{UO}_3$ mit $0,25 < x < 0,5$.

Ihre Strukturen sind wie die der Erdalkaliuranate noch nicht aufgeklärt (89). Im System MgO-UO_3 konnte die Existenz eines Diuranates nicht nachgewiesen werden (89,90,99), dagegen wurde die Bildung eines Triuranates beobachtet. $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$ besitzt einen engen Homogenitätsbereich (89). Seine Struktur ist nahe verwandt mit der Struktur von $\alpha\text{-UO}_3$. Die hexagonalen Gitterkonstanten betragen : $a = 3,788 \text{ \AA}$, $c = 4,080 \text{ \AA}$.

Von Rüdorff (99) wird weiterhin die Bildung eines Magnesiumtetrauranats vermutet.

Bei entsprechenden Versuchen zur Darstellung von Dineptunaten (91) durch thermische Reaktion gelang nur die Darstellung von BaNp_2O_7 . Die Reaktionen $\text{BaO}_2 + \text{NpO}_2$ (1:0,5) bzw. $\text{BaO}_2 + \text{Np}_3\text{O}_8$ (1,5:1) bringen nur eine anteilmäßig geringe Bildung von BaNp_2O_7 , wie sich anhand der Röntgendiagramme zeigen läßt. Die Reflexe des BaNp_2O_7 sind im Verhältnis zu den anderen Reflexen (NpO_2 , $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2$) nur sehr schwach ausgeprägt. Dagegen gelingt die Darstellung eines bedeutend reineren Produkts durch thermische Zersetzung von $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Sauerstoffstrom bei $400\text{-}1000^\circ\text{C}$. Die Verbindung wird jedoch auch hierbei nicht in vollständig reinem Zustand erhalten. Es wird als Verunreinigung stets eine zweite Phase mit Fluoritstruktur gefunden, deren Gehalt mit Erhöhung der Zersetzungstemperatur des Doppelacetats zunimmt (Tabelle 17).

Die Angaben "löslich" bzw. "unlöslich" in Tabelle 17 beziehen sich hierbei auf das Verhalten gegenüber $\ln \text{HCl}$.

Tabelle 17

Verhältnis $Np_{\text{lösli.}} : Np_{\text{unlösli.}}$ in den Reaktionsprodukten des thermischen Abbaus von $Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$

| Temperatur | $Np_{\text{löslich}} : Np_{\text{unlöslich}}$ |
|------------|---|
| 500°C | 1 : 0,17 |
| 700°C | 1 : 0,43 |
| 900°C | 1 : 0,78 |

Beim thermischen Abbau von $Sr(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ im Sauerstoffstrom im Temperaturbereich von 400-1000°C konnte die Bildung eines analogen $SrNp_2O_7$ nicht beobachtet werden. Laut Ausweis der Röntgendiagramme bildete sich stets $Sr(NpO_2)O_2 + NpO_2$, was auch analytisch bestätigt werden konnte, da das Verhältnis $Np_{\text{lösli.}} : Np_{\text{unlösli.}}$ der in $ln\ HCl$ gelösten Reaktionsprodukte stets $1:1,0 \pm 0,15$ betrug.

Die Darstellung von $Ba(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ und $Sr(NpO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ erfolgte durch Fällung einer konzentrierten $NpO_2(CH_3COO)_2$ -Lösung mit einer Lösung von $Ba(CH_3COO)_2$ bzw. $Sr(CH_3COO)_2$. Nach dem Trocknen der Niederschläge bei 60°C ergab die Analyse das Vorliegen der Dihydrate der Doppelacetate (Tabelle 18).

Tabelle 18

Analysen der Ba- und Sr-Neptunyl-doppelacetate

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

In der älteren Literatur des Plutoniums (132-135) werden Niederschläge, die durch Fällung einer Pu(VI)-Salzlösung mit Erdalkalihydroxid erhalten werden, als Mg-, Ca-, Sr- oder Ba-Plutonat bezeichnet, ohne daß zu- meist Angaben über die analytische Zusammensetzung oder die Struktur vorhanden sind. So soll z.B. der Niederschlag, der beim Fällen einer Pu(VI)-Salzlösung mit Ba(OH)₂-Lösung erhalten wird, die Zusammensetzung Ba_{0,35}PuO₂(OH)_{2,7} besitzen und beim Glühen BaPu₃O₁₀ ergeben. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen über das System BaO-PuO₂-O₂ dürfte die Existenz eines ternären Oxids mit Pu(VI) und Pu:Ba = 1:0,33 zumindest sehr fraglich sein.

3.1.1.4.2. Pentaoxometallate(VI) des Urans und der Transurane

Nach anfänglichen Unklarheiten dürfte jetzt mit großer Sicherheit fest- stehen, daß die formale Reaktion $2 \text{ MeO} + \text{UO}_3$ nur bei $\text{Me}^{2+} = \text{Sr}^{2+}$ und Ca^{2+} zu den gewünschten ternären Oxiden Me_2UO_5 (103,105,106) führt, während bei $\text{Me}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$ stets ein Gemisch von $\text{BaUO}_4 + \text{Ba}_3\text{UO}_6$ entsteht (124). Die Darstellung von Me_2UO_5 (Me = Sr, Ca) gelingt ebenfalls durch Basensympportionierung gemäß



Nach Bereznikova et al. (106) bildet sich aus Reaktionsmischungen mit Ca:U = 2:1 bei 900°C ein Gemisch von $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und Ca_3UO_6 , bei 1200°C jedoch das gewünschte Ca_2UO_5 , während Sawyer (105) als Bildungstempe- ratur für Ca_2UO_5 975°C und für Sr_2UO_5 1000°C angibt.

Ca_2UO_5 und Sr_2UO_5 besitzen monokline Struktur (Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1c$; Z=4) mit den Gitterkonstanten

| | | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ca_2UO_5 | a = 7,914 Å | b = 5,442 Å | c = 11,45 Å | β = 108°48' |
| Sr_2UO_5 | a = 8,112 Å | b = 5,656 Å | c = 11,92 Å | β = 108°53' |

Die Atomlagen betragen :

| | | |
|--------------------|-----|---|
| 2 U _I | in | (0 , 0 , 0 ; 0 , 1/2, 1/2) |
| 2 U _{II} | in | (1/2, 0 , 0 ; 0 , 1/2, 0) |
| 4 Sr _I | in | (x,y,z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z$; x, 1/2-y, 1/2+z) |
| | mit | x = 0,157 y = 0,028 z = 0,328 |
| 4 Sr _{II} | in | (x,y,z ; x,y,z ; x, 1/2+y, 1/2-z ; x, 1/2-y, 1/2+z) |
| | mit | x = 0,343 y = 0,477 z = 0,140 |

Versuche zur Darstellung von ternären Oxiden des Typs Me_2XO_5 mit $X = Np, Pu$ und $Me = Ba, Sr, Ca$ führten nicht zum Ziel, obwohl die Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur) stark variiert wurden.

3.1.2. Versuche zur Darstellung ternärer Oxide des Uran(V), Neptunium(V) und Plutonium(V) mit Erdalkalien

Versuche zur Darstellung von Bariumuranaten(V) der allgemeinen Zusammensetzung $Ba(UO_3)_2$, $Ba_3(UO_4)_2$, $Ba_5(UO_5)_2$ und $Ba_7(UO_6)_2$ durch Symproportionierung aus $U(IV) + U(VI)$ oder durch Reduktion von Uranaten(VI) führten trotz anfänglicher Hoffnungen nicht zum Ziel (124). Die Reduktion von BaU_2O_7 mit Wasserstoff liefert zwar Präparat mit $U:O_{def.} = 1: ca. 0,5$ (124), d.h. formal fünfwertigem Uran, doch ist aus den Röntgendiagrammen dieser Reduktionsprodukte zu schließen, daß es sich um eine Fluoritphase $(BaO)_x UO_{2+x}$ mit $x = 0,5$ handelt und nicht um ein definiertes ternäres Oxid im kristallchemischen Sinne. Ähnliche Ergebnisse werden bei der Reduktion bzw. beim thermischen Abbau von SrU_2O_7 , CaU_2O_7 und " MgU_2O_7 " erhalten (90).

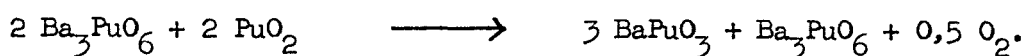
Die große Stabilität der geordneten Fluoritstruktur könnte dagegen ein ternäres Oxid $Ba_3UO_{5,5}$ mit U(V) und Sauerstofffehlstellen analog den entsprechenden Nb- und Ta-Verbindungen als existent erscheinen lassen. Durch thermische Reaktion in der Ampulle mit vorgegebenem U:O Verhältnis konnte $Ba_3UO_{5,5}$ dargestellt werden (124). Die Existenz eines ternären Oxids mit formal fünfwertigem Uran ist aber noch kein Beweis für dessen wirkliches Vorhandensein, da im Kristall auch eine statistische Verteilung von U(IV) und U(VI) anstelle U(V) vorliegen kann.

Man kann deshalb $Ba_3UO_{5,5}$ als Mittelglied eines Systems Ba_3UO_{5+x} mit $0 < x < 1$ (Perowskitphase) betrachten, dessen Endglieder Ba_3UO_6 und Ba_3UO_5 (98) (feste Lösung von 2 Mol BaO in $BaUO_3$) beide die geordnete Perowskitstruktur besitzen wie auch $Ba_3UO_{5,2}$ als Zwischenglied (99).

Da analytische Untersuchungen die Frage nach U(V) oder U(IV+VI) nicht zu klären vermögen (evtl. vorhandenes U(V) disproportioniert beim Auflösen der Substanz in Säuren sofort), müssen zur endgültigen Klärung des Problems magnetochemische Untersuchungen durchgeführt werden.

Führt man mit Neptunium und Plutonium entsprechende Versuche durch (z.B. $\text{Ba}_3\text{PuO}_6 + \text{PuO}_2 + 3 \text{BaO}$; $1000-1200^\circ\text{C}$, Argonatmosphäre), so erhält man ebenfalls Reaktionsprodukte der - vorgegebenen - Zusammensetzung $\text{Ba}_3\text{NpO}_{5,5}$ ($a = 8,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$) (91) und $\text{Ba}_3\text{PuO}_{5,5}$ (101) ($a = 8,813 \pm 0,007 \text{ \AA}$) mit der geordneten Perowskitstruktur. Da in wässriger Lösung Pu(V) sehr viel stabiler ist als U(V) und ferner Np(V) die in Lösung stabilste Wertigkeitsstufe des Neptuniums ist, könnte hier u.U. auch im festen Zustand die Bildung eines ternären Oxids mit X(V) bevorzugt angenommen werden. Bringt man $\text{Ba}_3\text{NpO}_{5,5}$ und $\text{Ba}_3\text{PuO}_{5,5}$ mit 0,5n HCl in Lösung, so zeigt das Absorptionsspektrum der gelösten Substanz - sofort nach dem Lösevorgang - nur die Banden einer äquimolaren Lösung von Np^{4+} und NpO_2^{2+} bzw. Pu^{4+} und PuO_2^{2+} . Anzeichen der für Np(V) sehr intensiven Bande bei $980 \text{ m}\mu$ (molarer Extinktionskoeffizienten ca. 400) sind nur sehr schwach zu beobachten. Da die Disproportionierungsgeschwindigkeit von Pu(V) bei pH 1 (ca. 20% in der ersten Stunde) und besonders von Np(V) sehr gering ist, kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Nichtexistenz von X(V) in den ternären Oxiden $\text{Ba}_3\text{XO}_{5,5}$ ($X = \text{Np}, \text{Pu}$) geschlossen werden, besonders da die in ln HCl gelösten Alkalineptunate(V) das reine Absorptionsspektrum von Np(V) zeigen. Exakte Angaben dürfen aber auch hier nur magnetochemische Messungen liefern.

Bei Umsetzungen $\text{Ba}_3\text{PuO}_6 + \text{PuO}_2 = 1 : 1$ im Argonstrom bei $1000-1200^\circ\text{C}$ tritt keine Bildung von $\text{Ba}_3(\text{PuO}_4)_2$ ein. Stattdessen findet ein partieller Abbau des Ba_3PuO_6 zu BaPuO_3 statt unter Aufschluß des PuO_2 :



BaPuO_3 reagiert mit Ba_3PuO_6 weiter zu $\text{Ba}(\text{Pu}_x^{4+}, \text{Pu}_{0,5(1-x)}^{6+}, \text{Ba}_{0,5(1-x)})_3\text{O}_3$ ($a = 8,801 \pm 0,007 \text{ \AA}$ bei $x = 0,6$) mit der geordneten Perowskitstruktur, wie röntgenografisch zu erkennen ist. Auch zeigt das Absorptionsspektrum der in ln HCl gelösten Substanz die Absorptionsbanden von Pu(VI) und Pu(IV) nebeneinander.

Versuche zur Darstellung von $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$ und $\text{Ba}_7(\text{XO}_6)_2$ ($X = \text{Np}, \text{Pu}$) durch Reaktion von Ba_3XO_6 , XO_2 und BaO im jeweilig benötigten Molverhältnis ergeben Präparate, die nach Lage und Intensitäten der Beugungsreflexe entsprechender Röntgenaufnahmen aus Gemischen der bekannten ternären Oxide mit X(IV) und X(VI) bestehen.

Versuche zur Darstellung von Ba_2LaNpO_6 und Ba_2LuNpO_6 führten ebenfalls nicht zum Ziel, obwohl vier verschiedene Reaktionswege eingeschlagen wurden :

- a) $Ba_3NpO_6 + BaO \cdot La_2O_3 + NpO_2$,
- b) $Ba_3NpO_6 + BaO + La_2O_3 + NpO_2$,
- c) $Ba_3NpO_6 + BaNpO_3 + La_2O_3$,
- d) $BaNpO_4 + BaNpO_3 \cdot BaO + BaO \cdot La_2O_3$.

Bei den stets im Hochvakuum ($p \approx 10^{-3}$ Torr) durchgeführten Versuchen tritt unterhalb $1000^\circ C$ keine durchgreifende Reaktion ein. Die Präparate enthalten stets Ba_3NpO_6 als - röntgenografisch erkennbare - Hauptkomponente. Oberhalb $1000^\circ C$ tritt Sauerstoffabgabe ein. Nahezu das gesamte Neptunium liegt danach als $BaNpO_3$ vor. Eventuell führen jedoch Versuche unter milderen Bedingungen zum Ziel.

Sleight und Ward (131) berichten über die Darstellung von ternären Oxiden des Typs $A_2B^{III}UO_6$ ($A = Ba, Sr$; $B = Cr, In, Sc, Y, Er$) mit der geordneten Perowskitstruktur (Tabelle 19). In diesen Substanzen wird fünfwertiges Uran angenommen, obwohl eine exakte Bestätigung noch aussteht.

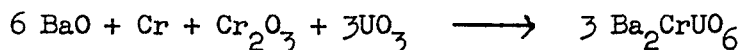
Tabelle 19

Ternäre Oxide $A_2B^{III}UO_6$ mit geordneter Perowskitstruktur

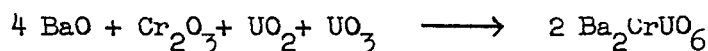
| Substanz | Struktur | Gitterkonstanten (Å) | |
|-------------------------|------------|----------------------|------|
| | | a | c |
| α - Ba_2CrUO_6 | kubisch | 8,297 | |
| Ba_2ScUO_6 | " | 8,49 | |
| Ba_2InUO_6 | " | 8,521 | |
| Ba_2ErUO_6 | " +) | 8,67 | |
| Ba_2YUO_6 | " +) | 8,69 | |
| β - Ba_2CrUO_6 | hexagonal | 5,83 | 14,4 |
| Ba_2RhUO_6 | " | 5,84 | 14,9 |
| Sr_2CrUO_6 | kubisch +) | 8,09 | |
| Sr_2InUO_6 | " +) | 8,33 | |

+) leicht verzerrt

α -Ba₂CrUO₆ wird bei Anwendung der Reaktionen



gebildet, während die Reaktion

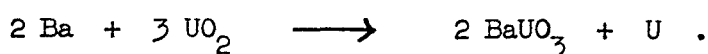


zur Bildung von β -Ba₂CrUO₆ führen soll. Über eine gegenseitige Umwandlung der beiden Modifikationen liegen keine Angaben vor.

3.1.3. Die Reaktion der Oxide der Elemente Thorium bis Americium mit Erdalkalien zu Oxometallaten(IV)

3.1.3.1. Darstellung und Eigenschaften

Durch thermische Reaktion von Barium- bzw. Strontiumoxid mit XO₂ (X = Th, Pa, U, Np, Pu, Am) im Molverhältnis 1:1 werden ternäre Oxide des Typs BaXO₃ bzw. SrXO₃ erhalten. Zur Reindarstellung dieser Verbindungen sind in den meisten Fällen längere Reaktionszeiten (> 10 Stunden) bei höheren Temperaturen (> 1100°C) notwendig. Substanzen mit vollständig säurelöslichem, d.h. aufgeschlossenem XO₂ erhält man in vielen Fällen nur durch Anwendung eines Überschusses BaO bzw. SrO, welches nach der Reaktion nur in einigen Fällen mit Methanol aus dem Reaktionsprodukt extrahiert werden kann (Th, Pu). In anderen Fällen bildet der Überschuss Erdalkalioxid mit dem gebildeten ternären Oxid eine feste Lösung (U, Np) und kann dann aus dem Reaktionsprodukt ohne dessen Zerstörung nicht mehr entfernt werden. Die Darstellung von BaUO₃, SrUO₃, BaNpO₃, SrNpO₃ und SrPuO₃ kann ferner in einfacher Weise durch Reduktion der entsprechenden Oxometallate(VI), wie Ba(UO₂)O₂ etc. mit Wasserstoff erfolgen. Für die Darstellung von reinem BaPuO₃ wird zweckmäßigerweise Ba₃PuO₆ mit Wasserstoff reduziert, das bei der Reaktion in Freiheit gesetzte BaO (2 Mol) wird anschließend mit Methanol extrahiert. BaUO₃ bildet sich auch bei der Reaktion von UO₂ mit Barium-Metall (109) gemäß



Mit Ausnahme des weißen BaThO_3 (SrThO_3 konnte nicht dargestellt werden) sind sämtliche Ba- und Sr-Actinidenoxometallate(IV) braun-schwarz bis tiefschwarz gefärbt. Tabelle 20 zeigt die Darstellungsbedingungen für die ternären Oxide des MeXO_3 -Typs der Elemente Th, Pa, U, Np, Pu, Am sowie die Analysendaten der Transuranverbindungen dieses Typs.

Tabelle 20

Darstellungsbedingungen und Analysendaten der ternären Oxide des Typs MeXO_3 (X = Th, Pa, U, Np, Pu, Am ; Me = Sr, Ba ; Reaktionszeit 2 x 8h)

| Substanz | $\text{XO}_2:\text{MeO}$ einges. | Temp. °C | % XO_2 löslich | % XO_2 unlösl. | % MeO XO_2 | $\text{XO}_2(\text{lösl.}):\text{MeO}$ |
|---|--------------------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|--|
| BaThO_3 (nach ³ 127) | 1:1,05 | 1250(6h) | gef. 60,91 | 2,9 | 36,23 | 1:1,02 |
| | 1:2,20 | 1150(5h) | | 0,1 | | 1:1,02 ⁺⁺⁺⁾ |
| BaPaO_3 | 1:1,04 | 1350 | | | | ++) |
| SrPaO_3 | 1:1,10 | 1350 | | | | ++) |
| BaUO_3 | BaUO_4/H_2 | 1200 | | 0,2 | | |
| | 1:1,02 | | | | | |
| SrUO_3 | $\beta\text{-SrUO}_4/\text{H}_2$ | 1300 | | 1,4 | | |
| | 1:1,01 | | | | | |
| BaNpO_3 | $\text{BaNpO}_4/\text{H}_2$ | 1200 | gef. 57,0 | 6,2 | 36,8 ^{+))} | 1:1,13 |
| | 1:1,04 | 1250 | gef. 60,1 | 3,3 | 36,6 ^{+))} | 1:1,07 |
| | 1:1,02 | | ber. 63,69 | 36,31 | 1:1,00 | |
| SrNpO_3 | $\text{SrNpO}_4/\text{H}_2$ | 1200 | gef. 65,2 | 7,0 | 27,8 ^{+))} | 1:1,11 |
| | | | ber. 72,19 | 27,81 | 1:1,00 | |
| BaPuO_3 | 1:1,02 | 1300 | gef. 58,4 | 4,7 | 35,9 | 1:1,09 |
| | $\text{Ba}_3\text{PuO}_6/\text{H}_2$ | 1200 | gef. 62,8 ⁺⁺⁺⁾ | 0,1 | 36,3 | 1:1,02 |
| | | | ber. 63,86 | | 36,14 | 1:1,00 |
| SrPuO_3 | 1:3,00/ H_2 | 1300 | gef. 71,6 ⁺⁺⁺⁾ | <0,1 | 28,4 ^{+))} | 1:1,04 |
| | | | ber. 72,34 | | 27,66 | 1:1,00 |
| BaAmO_3 | 1:1,03 | 1250 | gef. 63,2 | | 36,8 ^{+))} | 1:1,04 ⁺⁺⁾ |
| | | | ber. 64,03 | | 35,97 | 1:1,00 |
| SrAmO_3 | 1:1,05 | 1250 | gef. 71,5 | | 28,5 ^{+))} | 1:1,05 ⁺⁺⁾ |
| | | | ber. 72,48 | | 27,52 | 1:1,00 |

Hierbei bedeuten :

- +) % MeO als Differenz zu 100 % berechnet,
- ++) im Röntgendiagramm noch XO_2 -Reflexe erkennbar,
- +++) nach Extraktion des frei vorliegenden BaO mit Methanol.

Die Darstellung der ternären Oxide - wie in Tabelle 20 beschrieben - erfolgte stets in Wasserstoffatmosphäre mit Ausnahme der Thorium- und Americiumverbindungen, die in oxydierender Atmosphäre (O_2) dargestellt wurden. Der Anteil des nicht umgesetzten AmO_2 bei $BaAmO_3$ läßt sich analytisch nicht exakt bestimmen, da AmO_2 ebenfalls in verdünnten Säuren in Lösung geht. Ein AmO_2 -reflexfreies Röntgendiagramm erhält man bei Reaktionsprodukten $AmO_2:MeO = 1:1,3$.

Während $BaPuO_3$ und $SrPuO_3$ im Temperaturbereich von $600-1300^\circ C$ gegen Oxydation stabil sind, werden die entsprechenden ternären Oxide des Urans und Neptuniums zu den entsprechenden Oxometallaten(VI), $BaPaO_3$ bzw. $SrPaO_3$ vermutlich zu $Ba(PaO_3)_2$ und $Sr(PaO_3)_2$ oxydiert. Im letzteren Falle stehen allerdings noch eingehendere Untersuchungen aus. Nach Furman (136) tritt bei $780^\circ C$ noch keine Oxydation von $BaUO_3$ ein.

Die Darstellung von $BaPuO_3$ durch Reaktion von $BaCO_3$ mit PuO_2 in Luftatmosphäre stößt auf Schwierigkeiten, da selbst das bei der Reaktion $PuO_2:BaO = 1:1$ im O_2 -Strom bei $1500^\circ C$ erhaltene Reaktionsprodukt noch ca. 4 % Pu(VI) enthält. Dieses Reaktionsprodukt stellt - wie auch aus dem höheren Wert der Gitterkonstanten ($a = 4,39 \text{ \AA}$) hervorgeht - ein Mischkristall $Ba(Pu_x^{4+}, Pu_{0,5(1-x)}^{6+}, Ba_{0,5(1-x)})O_3$ mit $x = \text{ca. } 0,96$ dar.

Überstrukturlinien, die zu einer Verdoppelung der Gitterkonstanten gemäß der geordneten Perowskitstruktur führen müssen, sind auf dem Röntgendiagramm des bei $1500^\circ C$ hergestellten Präparates nicht zu erkennen, sind jedoch auf Röntgenaufnahmen von Verbindungen mit $x = 0,7$ im Untergrund kaum erkennbar.

Unter der Annahme der Bildung einer Pu(IV)-Pu(VI) Perowskitphase läßt sich auch die etwas größere Gitterkonstante des kubischen $BaPuO_3$ ($a = 4,39 \text{ \AA}$) von L.E. Russell et al. (123) erklären, da diese Versuche ebenfalls in Luft durchgeführt wurden.

Von den Dioxiden der Actinidenelemente reagiert nur UO_2 mit CaO . Nach Lang et al. (112) bilden sich jedoch nicht die von Anderson et al. (138, 139) beschriebenen $CaUO_3$ (C-Typ der SE-Oxide, $a = 10,727 \text{ \AA}$) und Ca_2UO_4 (tetragonal, $a = 16,760 \text{ \AA}$ $c = 9,208 \text{ \AA}$), sondern ein ternäres Oxid $Ca(Ca,U)O_x$ mit orthorhombischer Perowskitstruktur ($a = 5,78 \text{ \AA}$, $b = 8,29 \text{ \AA}$, $c = 5,97 \text{ \AA}$ bei $Ca:U = 2:1$). Die Existenz eines ternären Oxids mit Perowskitstruktur im System UO_2-CaO ist jedoch zumindest sehr zu bezweifeln, da U^{4+} ($0,93 \text{ \AA}$) und Ca^{2+} ($0,94 \text{ \AA}$)

nahezu den gleichen Ionenradius besitzen. Der damit berechnete Goldschmidt'sche Toleranzfaktor ist mit $t = 0,5$ viel zu klein für eine Perowskitstruktur. Obwohl die Versuche von Lang et al. in Helium - Atmosphäre durchgeführt wurden, konnten die Autoren eine partielle Oxydation der eingesetzten Präparate nicht vermeiden, wie sich sowohl aus der von ihnen angegebenen Größe der Gitterkonstanten und dem Nachweis der Bildung von $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ ergibt. (s.a. (22)). Die Gitterkonstanten des $\text{Ca}(\text{Ca,U})\text{O}_x$ entsprechen sehr gut den Werten für Ca_3UO_6 nach Sleight und Ward, so daß sogar die Bildung von Ca_3UO_6 bzw. $\text{Ca}_3\text{UO}_{6-x}$ vermutet werden muß, d.h. es würde kein Perowskitgitter des U(IV) vorliegen, sondern eine geordnete Perowskitstruktur des U(VI), evtl. mit Sauerstoffstellen.

Analoge Angaben werden von Lang et al. (112) für $\text{Sr}(\text{Sr,U})\text{O}_x$ anstelle SrUO_3 gemacht. Auch hier entsprechen die Gitterkonstanten für $\text{Sr}(\text{Sr,U})\text{O}_x$ sehr gut den Werten für Sr_3UO_6 .

Die Existenz von SrUO_3 dürfte jedoch nicht mehr umstritten sein, da die Darstellung eines Präparates mit $\text{Sr:U} = 1:1$ und nahezu aufgeschlossenen UO_2 keine Schwierigkeiten bereitet (97,140).

In den Abbildungen 7-11 sind die Phasendiagramme der Systeme UO_2 -BaO (141), UO_2 -CaO (138, abgeändert), UO_2 -MgO (142,143), UO_{2+x} -MgO (144) und UO_2 -BeO (112) aufgeführt, wobei noch ergänzt werden muß, daß in den Systemen UO_2 -BeO und U_3O_8 -BeO auch bei hohen Drucken (bis $6 \cdot 10^4 \text{ atm}$, $< 1000^\circ\text{C}$) keine Reaktion erfolgt (145). Eine Verbindungsbildung ist ebenfalls im System ThO_2 -BeO nicht zu bemerken (146).

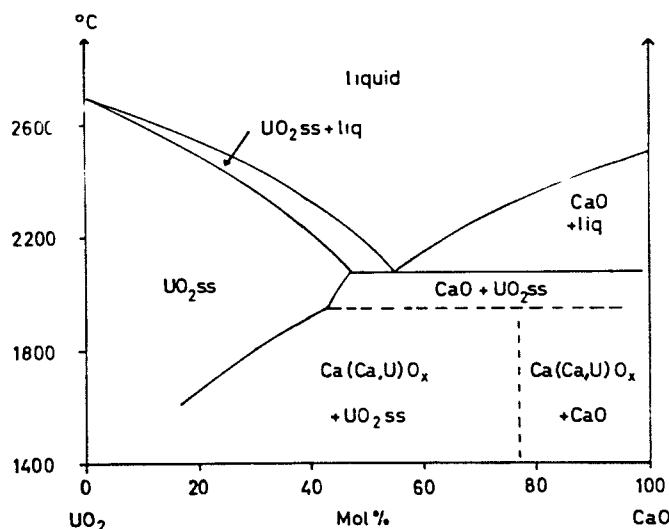


Abbildung 7

Phasendiagramm des Systems UO_2 -CaO

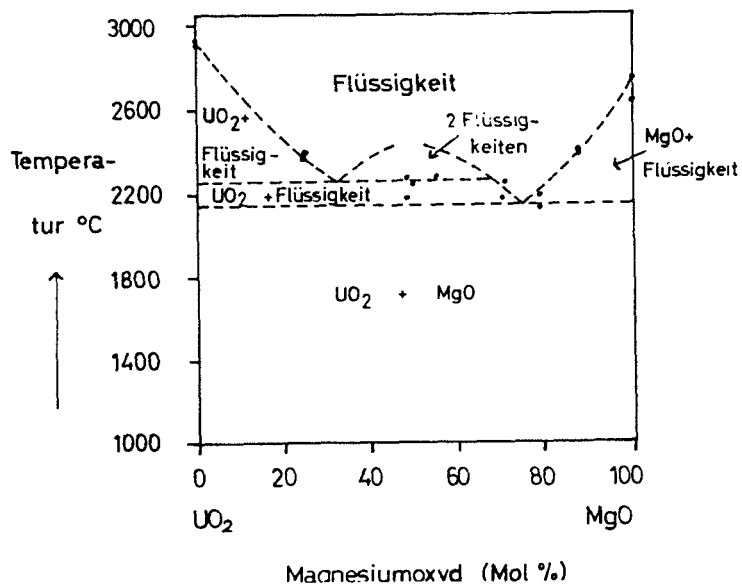


Abbildung 8

Phasendiagramm des Systems UO_2 - MgO

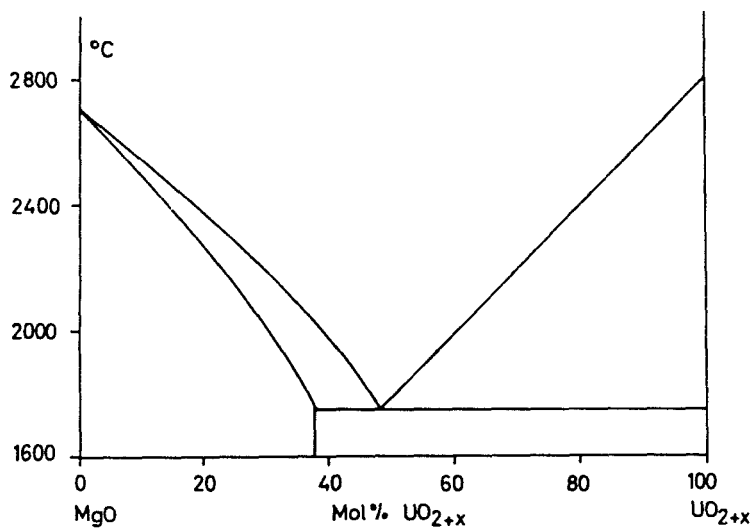


Abbildung 9

Phasendiagramm des Systems UO_{2+x} - MgO

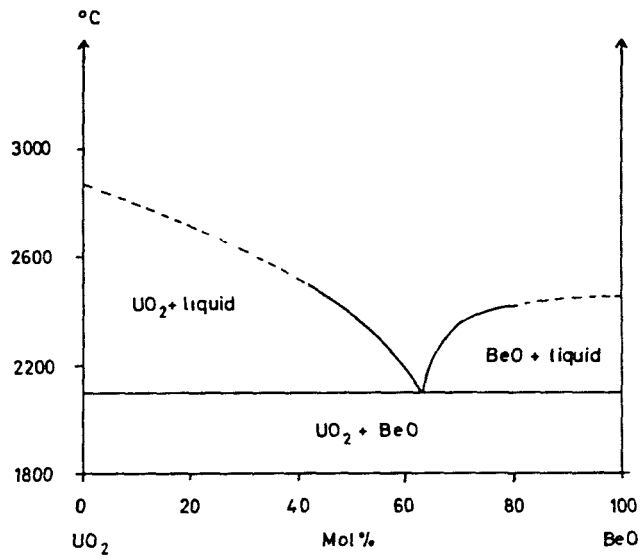


Abbildung 10

Phasendiagramm des Systems UO_2 - BeO

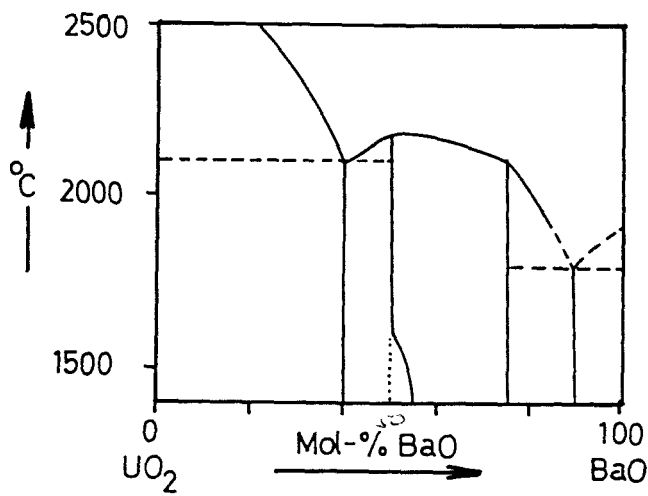


Abbildung 11

Phasendiagramm des Systems UO_2 - BaO

3.1.3.2. Röntgenografische Untersuchungen

Die Lage der MeXO_3 -Verbindungen der Actiniden im Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ -Verbindungen zeigt Abbildung 12.

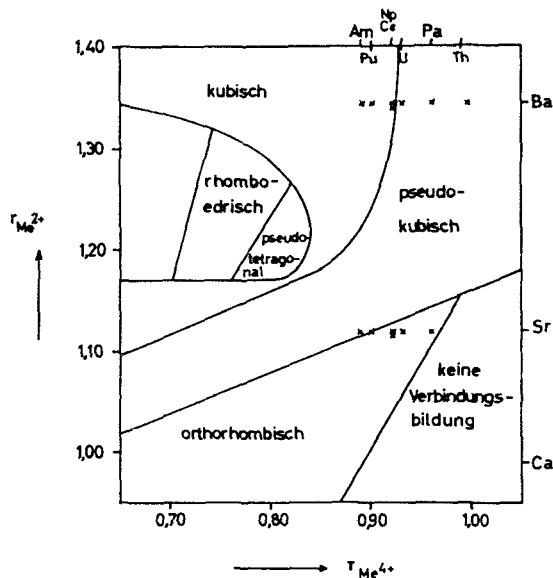


Abbildung 12

Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ -Verbindungen

Die ternären Oxide des Typs MeXO_3 ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{X} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) besitzen Perowskitstruktur, wobei die Oxometallate des Bariums ein kubisches Gitter aufweisen (Tabelle 21). Infolge der etwas unscharfen Reflexe auf den Röntgendiagrammen wird für BaUO_3 pseudokubische Struktur angenommen. Die gleiche Annahme trifft für BaPaO_3 zu, während das Auftreten von Überstrukturlinien in BaThO_3 eine Verdoppelung der Gitterkonstanten nötig macht (129). Erwartungsgemäß nimmt die Gitterkonstante der kubischen Perowskitverbindungen mit zunehmender Ordnungszahl des vierwertigen Actinidenelementes (d.h. mit Abnahme des Ionenradius) ab.

Oberhalb 1600°C wandelt sich das kubische BaPuO_3 in eine zweite orthorhombische Modifikation um (111) mit den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned}
 a &= 5,795 \pm 0,004 \text{ \AA} \\
 b &= 5,861 \pm 0,004 \text{ \AA} \\
 c &= 5,983 \pm 0,004 \text{ \AA} .
 \end{aligned}$$

Tabelle 21

Gitterkonstanten der ternären Oxide mit kubischer Perowskitstruktur

| Substanz | a (Å) | Literat. | Bemerkungen |
|--------------------|---------------|------------------|--|
| BaThO ₃ | 8,985 ± 0,005 | 129 | Raumgruppe T ⁴ -P ₂ ₁ ³ oder O ² -P ₂ ₃₂ |
| | 4,497 ± 0,005 | 147 | |
| BaPaO ₃ | 4,45 ± 0,02 | 148 | |
| BaUO ₃ | 4,411 | 98 | BaUO _{3,00} |
| | 4,37 - 4,40 | 96,97, 99,136 | |
| BaNpO ₃ | 4,357 | 91 | |
| BaPuO ₃ | 4,357 ± 0,007 | 101 | |
| | 4,39 | 123 | |
| | 4,373 ± 0,003 | 111 | |
| BaAmO ₃ | 4,35 ± 0,01 | 102 | |

Der geringe Unterschied in den Gitterkonstanten des von verschiedenen Autoren dargestellten BaUO₃ ist sicher darin zu finden, daß die meisten Autoren kein reines BaUO_{3,00} untersuchten. Nach Trzebiatowski und Jablonski (98) wird BaUO_{3,00} bei Raumtemperatur an der Luft langsam über BaUO_{3,051} (nach 1 Stunde) und BaUO_{3,141} (nach 21 Tagen) zu BaUO_{3,3-3,4} oxydiert unter gleichzeitiger Abnahme der Gitterkonstanten von 4,411 Å auf 4,392 Å. Aus Dichtebestimmungen ist zu schließen, daß sich der überschüssige Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen befindet.

BaUO₃ nimmt bis zu 2 Mol BaO in fester Lösung auf (98), wobei die Elementarzelle des BaUO₃ sich von pseudokubisch nach streng kubisch verändert. Ab 65 Mol % BaO treten jedoch im Röntgendiagramm Überstrukturlinien auf, die einen Übergang von der einfachen Perowskitstruktur in die Perowskitüberstruktur andeuten. Mit der festen Lösung

$\text{BaUO}_3 \cdot 2\text{BaO} \equiv \text{Ba}_3\text{UO}_{5,0}$ ($a = 2 \times 4,486 \text{ \AA}$) ist das eine Grenzzglied der Perowskitphase $\text{Ba}_3\text{UO}_{5+x}$ erreicht.

Präparate einer festen Lösung von BaO in BaUO_3 mit Perowskitüberstruktur nehmen beim Liegen an der Luft ebenfalls Sauerstoff auf unter Bildung von $\text{BaUO}_{3+x} \cdot y \text{BaO}$ mit $y < 2$ und $x' < 1$.

Bei $x' = \frac{y}{2}$ erhält man Glieder der der Plutoniumperowskitphase analogen Uranperowskitphase $\text{Ba}(\text{U}_x^{4+}, \text{U}_{0,5(1-x)}^{6+}, \text{Ba}_{0,5(1-x)})\text{O}_3$.

Während BaThO_3 (137) und BaPuO_3 (101) keine festen Lösungen mit BaO bilden, existiert eine solche feste Lösung im System BaNpO_3 -BaO (91), wie aus der Zunahme der Gitterkonstanten mit steigendem BaO-Gehalt des BaNpO_3 zu schließen ist :

$$\begin{array}{ll} \text{BaNpO}_3 \cdot 0,5 \text{BaO} & a = 4,395 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ \text{BaNpO}_3 \cdot \text{BaO} & a = 4,401 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{array}$$

Die Löslichkeit von BaO in BaNpO_3 ist jedoch geringer als im entsprechenden System BaO-UO_2 , da auf dem Röntgendiagramm von $\text{BaNpO}_3 \cdot 2\text{BaO}$ (dargestellt durch Reduktion von Ba_3NpO_6) Reflexe von BaO mit geringer Intensität festgestellt werden konnten.

Die entsprechenden ternären Oxide des Strontiums SrXO_3 ($X = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) besitzen keine kubische Struktur, sondern ein orthorhombisch verzerrtes Perowskitgitter. Die Gitterkonstanten von reinem SrUO_3 betragen nach Brisi (140) :

$$a = 6,03 \text{ \AA} \quad b = 6,18 \text{ \AA} \quad c = 8,62 \text{ \AA} ,$$

wobei eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Lang et al. (103) für $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{U})\text{O}_x$ mit $\text{U}:\text{Sr} = 1:2$ festgestellt werden kann, von der Vertauschung der Werte für die b- und c-Achse abgesehen ($a = 6,01$, $b = 8,60$ und $c = 6,17 \text{ \AA}$).

Bei SrPuO_3 und SrAmO_3 sind auf den Röntgendiagrammen keine Aufspaltungen und zusätzlichen Linien, die eine Symmetrierniedrigung des kubischen Gitters verlangen, zu erkennen. Die Beugungsreflexe sind jedoch etwas diffus, eine K_{α_1} - K_{α_2} Aufspaltung ist auch bei kleinen d-Werten nicht zu erkennen, so daß eine orthorhombisch-pseudokubische Zelle angenommen werden kann mit geringer Abweichung von der ideal-kubischen Elementarzelle. Die Gitterkonstanten des Pseudokubus betragen für SrPuO_3 $a = 4,28 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (101) und für SrAmO_3 $a = 4,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (102).

Die von Naray-Szabo (149) beschriebenen SrThO_3 , CaThO_3 , MgThO_3 , CdThO_3 und PbThO_3 stellten nach Smith und Welch (129) nur Gemische der einzelnen oxydischen Komponenten und keine Oxometallate(IV) dar.

MgO und BeO bilden mit NpO_2 und PuO_2 (150) (D.F. Carroll in 151) weder definierte Verbindungen noch feste Lösungen von MeO in XO_2 bzw. XO_2 in MeO. Dasselbe ist ebenfalls für die Systeme UO_2 -MgO (142,152) und UO_2 -BeO (112,143,153) bekannt. Auch UO_2 löst sich weder in BaO noch in SrO (138) unter Bildung einer festen Lösung. Dagegen bildet CaO mit UO_2 eine anomale feste Lösung, wie auch aus dem nahezu gleichen Ionenradius von U^{4+} und Ca^{2+} herzuleiten ist. Es lösen sich bei 1650°C 20 Mol % und bei 2080°C (Eutektikum) 47 Mol % CaO in UO_2 (138) zu einer sogenannten heterotypen Mischphase, wie von Brauer (154) feste Lösungen zwischen Oxiden verschiedener Zusammensetzung bezeichnet werden.

Die Bildung einer festen Lösung von NpO_2 in MgO ist unwahrscheinlich, kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden (91). Die Röntgendiagramme von Reaktionsmischungen NpO_2 : MgO = 1:0,5-3, die bis zu 7 Tagen auf 800 bis 1300°C erhitzt werden, zeigen neben den Reflexen des NpO_2 ($a = 5,429 \pm 0,002 \text{ \AA}$) nur die Reflexe des MgO. Die aus diesen Reflexen berechnete Gitterkonstante des MgO liegt bei den verschiedenen Reaktionsprodukten ($a = 4,213$ - $4,230 \text{ \AA}$) etwas höher als die des reinen MgO ($a = 4,211 \text{ \AA}$) (155).

Ferner sind die Reflexe des MgO auf den verschiedenen Röntgendiagrammen nicht scharf ausgeprägt, sondern leicht diffus. Eine K_{α_1} - K_{α_2} Aufspaltung ist auch bei kleinen d-Werten nicht zu beobachten im Gegensatz zu den Reflexen des NpO_2 .

3.1.4. Die Reaktion der Oxide der Elemente Plutonium und Americium mit Erdalkalioxyden zu Oxometallaten(III)

Versuche zur Darstellung von ternären Oxiden mit dreiwertigen Elementen können z.Z. nur mit Plutonium und Americium durchgeführt werden, da die höheren Transurane nur in geringsten Substanzmengen zu erhalten sind.

Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium bilden im dreiwertigem Zu-

stand keine Oxide oder Oxidphasen.

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

Als Reaktionsweg zur Darstellung der Erdalkalioxometallate(III) des Plutoniums (101) und Americiums empfahl sich die direkte Synthese aus $\text{BaO} + \text{Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}$), da die Reduktion von BaPuO_3 erst ca. oberhalb 1400°C möglich und hier noch sehr unvollständig ist. Die Darstellung von $\text{BaO} \cdot \text{Am}_2\text{O}_3$ ($2 \times 8\text{h}$, 1250°C , H_2) bietet durch direkte Synthese aus den Oxiden keine besonderen Schwierigkeiten. Da sich jedoch Pu_2O_3 durch Reduktion von PuO_2 mit Wasserstoff nur sehr schwer in reiner Form herstellen läßt, wurde folgender Reaktionsweg eingeschlagen: Ein Reaktionsgemisch von Pu-Metall (in Form eines Metallsplitters von $21,03\text{ mg}$), PuO_2 und BaO im Molverhältnis $1:3:2$ wurde bei 400°C 4h im Wasserstoffstrom behandelt. Dabei reagierte Pu-Metall zu PuH_2 . Das entstandene Gemisch wurde unter Ausschluß von Sauerstoff in der Glove-Box feinst gepulvert, im Argonstrom zwei Stunden lang auf 600°C und danach acht Stunden lang auf 1200°C erhitzt. Bei 600°C tritt Zersetzung von PuH_2 unter Bildung von fein verteiltem Pu-Metall ein, das mit PuO_2 zu Pu_2O_3 reagiert. Pu_2O_3 tritt dann mit BaO in Reaktion unter Bildung von $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$. Das entstandene Reaktionsprodukt enthielt noch $11,3\%$ PuO_2 und etwa 10% BaPuO_3 , also insgesamt etwa 20% Pu(IV). Die erhaltenen ternären Oxide $\text{BaO} \cdot \text{Pu}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO} \cdot \text{Am}_2\text{O}_3$ sind isotyp mit den entsprechenden ternären Oxiden einiger Seltener Erden.

In Abbildung 13 ist das Phasendiagramm des Systems $\text{BeO}-\text{Sm}_2\text{O}_3$ (156) angegeben. Dieses Diagramm steht stellvertretend für die Systeme $\text{BeO}-\text{Ac}_2\text{O}_3$ ($\text{Ac} = \text{Element der Actinidenreihe}$), deren Phasendiagramme nicht sehr abweichend sein dürften.

Aus diesem Phasendiagramm läßt sich die Existenz eines definierten ternären Oxids nicht erkennen, obwohl Harris et al. (157) die Verbindung $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BeO}$ (orthorhombisch, $Z=4$, Raumgruppe $D_{2h}^{16} - \text{Pmcn}$, $a = 3,51 \text{ \AA}$, $b = 9,88 \text{ \AA}$, $c = 10,36 \text{ \AA}$) nachgewiesen haben und sich Yttrium in den meisten Fällen wie ein Element der SE - Reihe verhält. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß sich das zu erwartende $\text{SE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BeO}$ unterhalb des Schmelzpunktes zersetzt.

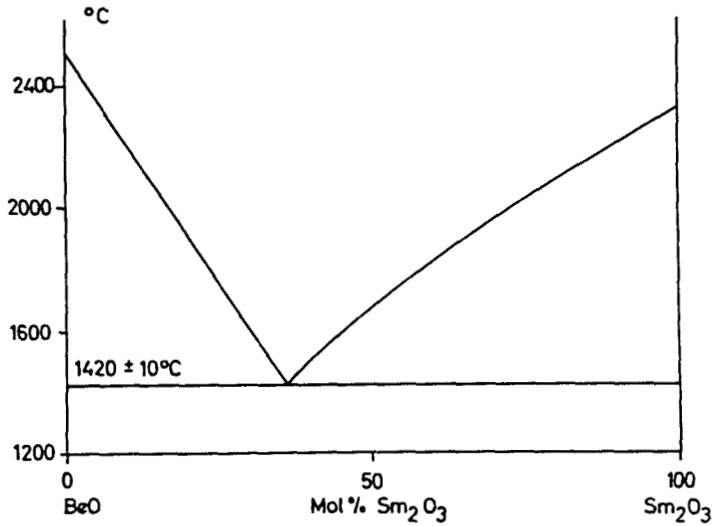


Abbildung 13

Phasendiagramm des Systems $\text{BeO-Sm}_2\text{O}_3$

In einer ausführlichen Untersuchung des Systems $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$ beschreibt Bartram (158) die folgenden ternären Oxide :

| | | |
|--|---------------|---|
| $\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ | (orthorhomb.) | $a = 10,444 \text{ \AA}$ $b = 3,533 \text{ \AA}$ $c = 9,901 \text{ \AA}$ |
| $4 \text{ BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ | (tetragonal) | $a = 7,31 \text{ \AA}$ $c = 4,75 \text{ \AA}$ |
| $9 \text{ BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ | (monoklin) | $a = 4,72 \text{ \AA}$ $b = 8,97 \text{ \AA}$ $c = 6,83 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ$ |

Die Gitterkonstanten von $\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ stimmen - abgesehen von der Vertauschung - gut mit den Werten von Harris et al. für $2 \text{ BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ überein.

Welche dieser beiden Formeln die richtige ist, kann nicht angegeben werden, doch ist überraschend, daß Bartram die Gitterkonstanten für $\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ von einem Präparat bestimmt, das ein Verhältnis $\text{BeO}:\text{Y}_2\text{O}_3=2:1$ besitzt. Aus den Angaben von Bartram ist nicht zu entnehmen, ob das zweite Mol BeO frei vorliegt, so daß u.U. sein Präparat auch die Zusammensetzung $2 \text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ besitzen könnte. Aus der Größe des Volumens der Elementarzelle ($365,3 \text{ \AA}^3$) und dem Raumbedarf des Sauerstoffs in oxydischen Verbindungen ($18-20 \text{ \AA}^3$) ist eher auf eine Zusammensetzung $2 \text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ($18,3 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$) als auf $\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ($22,8 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$) zu schließen.

Be^{2+} und Y^{3+} beanspruchen keinen größeren Raum in der Elementarzelle, da sie infolge ihrer kleinen Ionenradien ohne größere Deformation in die Lücken der dichtesten Sauerstoffkugelpackung passen, so daß der Raumbedarf des Moleküls sich praktisch nur aus dem Raumbedarf des Sauerstoffs zusammensetzt.

Nach den Angaben des vorläufigen Phasendiagramms schmelzen alle drei ternären Oxide des Systems $\text{BeO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ inkongruent. Das Eutektikum des Systems liegt bei 66 Mol % BeO und 1590°C , d.h. bei der Zusammensetzung $2 \text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, was als Argument gegen die Auffassung von $2 \text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ als definierte Verbindung gedeutet werden könnte.

Im System $\text{BeO}-\text{La}_2\text{O}_3$ fanden Weir und van Vandenberg ein ternäres Oxid der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ unbekannter Struktur (159).

Weiterhin beschreibt Foex (160) neben $\text{BeO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ ein ternäres Oxid $2 \text{BeO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$. $\text{BeO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ besitzt zwei Modifikationen, wobei die oberhalb 1350°C erhaltene Hochtemperaturmodifikation tetragonale Struktur besitzt mit $a = 4,11 \text{ \AA}$ und $c = 6,86 \text{ \AA}$.

Nach Tresswjatski et al. existieren in den Systemen $\text{BeO}-\text{Sm}_2\text{O}_3$ und $\text{BeO}-\text{Gd}_2\text{O}_3$ jedoch weder eine feste Lösung noch eine definierte Verbindung (156).

3.2. Oxometallate des Urans und der Transurane mit zweiwertigen Elementen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Blei

Die schon bei den Erdalkalioxometallaten(VI) in der Reihe Uran \longrightarrow Americium beobachtete starke Abnahme der Tendenz, mit den schwächer

basischen Oxiden Oxometallate(VI) zu bilden, ist bei Versuchen über die thermische Reaktion von UO_2 bzw. PuO_2 mit Oxiden zweiwertiger Elemente der Nebengruppen des Periodensystems noch ausgeprägter zu erkennen.

So reagiert weder MnO und ZnO noch CdO und PbO mit PuO_2 unter Bildung eines Oxometallates(IV), (V) oder (VI) bzw. einer festen Lösung, selbst wenn die thermischen Reaktionen mit eingedampften Lösungen $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ durchgeführt werden und die Ausgangsgemische somit in homogener Mischung und in sehr reaktionsfähiger Form vorliegen. Analoge Untersuchungen mit NpO_2 bzw. AmO_2 wurden bisher noch nicht beschrieben, doch dürften die Versuche zumindest mit AmO_2 wenig erfolgversprechend sein.

Dagegen reagiert UO_2 bzw. UO_3 mit den genannten Oxiden zweiwertiger Elemente sehr oft in glatter Weise, wobei je nach den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Molverhältnis verschiedene Oxometallate gebildet werden.

Tabelle 22 zeigt eine Zusammenstellung der bekannten ternären Oxide des Urans mit zweiwertigen Elementen der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente sowie Blei. Auf eine nähere Erörterung der in Tabelle 22 beschriebenen ternären Oxide des Urans braucht nicht näher eingegangen zu werden, da die erhaltenen ternären Oxide durchaus den Erwartungen entsprechen.

Hervorzuheben ist vielleicht, daß die ternären Oxide $\text{CuO} \cdot 3\text{UO}_3$ und $\text{NiO} \cdot 3\text{UO}_3$ durch hydrothermale Synthese bei 300°C dargestellt wurden. Der Weg über die hydrothermale Synthese könnte bei Neptunium und Plutonium ebenfalls erfolgversprechender sein als die Darstellung durch Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen.

| System | Zusammensetzung | Literatur | Strukturtyp | Gitterkonstanten (Å) | | | |
|-------------------------------------|--|----------------|--|----------------------|-----------|-----------|-----------------------|
| | | | | a | b | c | α oder β |
| CuO-UO ₂ -O ₂ | CuUO ₄ | 161 | | | | | |
| | CuO·3UO ₃ | 162,163 | | | | | |
| ZnO-UO ₂ -O ₂ | ZnUO ₄ | 109,161,164 | | | | | |
| | kein ZnUO ₄ | 89,165 | | | | | |
| CdO-UO ₂ -O ₂ | ZnU ₃ O ₁₀ | 89 | α -UO ₃ -Typ(hexagonal) | 7,58 | | 16,418 | |
| | Cd ₂ U ₂ O ₇ = 2CdO·U ₂ O ₅ | 166 | rhomboedrisch | 10,715 | | | 91°18' |
| | CdU ₂ O ₇ | 68,89 | | | | | |
| | α -CdUO ₄ | 89 | Ca(UO ₂) ₂ -Typ | 6,230 | | | 36° 8' |
| | β -CdUO ₄ | 89,161,167-171 | orthorhomb.flächenz. | 7,024 | 6,850 | 3,526 | |
| | α -CdUO _{4-x} | 89 | Ca(UO ₂) ₂ -Defektstrukt. | 6,263 | | | 36°20' |
| | Cd ₃ UO ₆ | 89 | Perowskitüberstruktur | 8,279 | 5,746 | 5,634 | 89°22' |
| | Cd _x U _{1-x} O _{3-y} 0,25 x 0,17; y 2x | 89 | orthorhombisch raumzentriert | 6,61-6,63 | 4,03-4,04 | 4,13-4,14 | |
| HgO-UO ₂ -O ₂ | HgUO ₄ | 161 | | | | | |
| PbO-UO ₂ -O ₂ | PbUO ₄ | 172 | orthorhombisch | 5,52 | 3,973 | 4,103 | |
| | PbUO ₄ | 89,168 | Ba(UO ₂) ₂ -Typ | 5,528 | 7,952 | 8,810 | |
| | Pb _{2,5} U ₂ O _{7,5} | 166 | rhomboedrisch | 11,20 | | | 90°18' |
| MnO-UO ₂ -O ₂ | MnUO ₄ | 122,173 | Mg(UO ₂) ₂ -Typ | 6,66 | 6,76 | 6,99 | |
| CoO-UO ₂ -O ₂ | CoUO ₄ | 122,173,174 | Mg(UO ₂) ₂ -Typ | 6,49 | 6,52 | 6,96 | |
| NiO-UO ₂ -O ₂ | NiO·3UO ₃ | 162 | | | | | |
| | NiUO ₄ | 109,162 | | 6,552 | 4,028 | 4,152 | |

3.3. Oxometallate des Thoriums und Urans stöchiometrischer Zusammensetzung mit mehrwertigen Elementen

Tabelle 23 enthält eine Zusammenstellung weiterer ternärer Oxide des Urans und Thoriums stöchiometrischer Zusammensetzung, soweit diese nicht im späteren Rahmen dieser Arbeit noch behandelt werden.

Interessant an den Ergebnissen dieser Tabelle ist, daß neben der festen Lösung von Y_2O_3 in UO_2 bzw. UO_{2+x} noch ein ternäres Oxid stöchiometrischer Zusammensetzung $UO_{2,9} \cdot 3Y_2O_3$ (Grenzwert $UO_3 \cdot 3Y_2O_3$) mit Tb_7O_{12} - bzw. Pr_7O_{12} -Struktur existiert ($UY_6O_{11,9}$).

Da keine Überstrukturlinien auf dem Röntgendiagramm dieses ternären Oxids auftreten, ist eine statistische Verteilung von U und Y auf die Tb- bzw. Pr-Plätze des Me_7O_{12} anzunehmen. Ternäre Oxide des Typs $UO_{2,9} \cdot 3Me_2O_3$ konnten auch mit Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu anstelle Y dargestellt werden (185-187, 200, 201).

Interessante Ergebnisse dürfte auch die Aufklärung der Wertigkeit des Chroms und Urans in $CrUO_4$ bringen. Aus der Isotypie des $CrUO_4$ mit Bucherit $BiVO_4$ ist evtl. ein $Cr^{III}U^V O_4$ oder wahrscheinlicher ein $Cr^{III}(U^{IV}_{1/2}, U^{VI}_{1/2})O_4$ anzunehmen. Bei den von anderen Autoren beschriebenen $CrUO_x$ und $Cr_2O_3 \cdot 2UO_3$ handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls um $CrUO_4$.

Die Systeme $UO_2-MoO_2-O_2$ und $UO_2-TiO_2-O_2$ sind noch nicht eindeutig geklärt, ebenfalls fehlen noch jegliche Angaben über die Reaktionsweisen der Uranoxide mit Oxiden der Platinmetalle.

In den Systemen $UO_2-Al_2O_3-O_2$ (112, 175) und $UO_2-SnO_2-O_2$ (112) konnte weder die Bildung einer festen Lösung noch einer stöchiometrischen Verbindung beobachtet werden. Das gleiche Ergebnis dürfte für das System $UO_2-Ga_2O_3-O_2$ zu erwarten sein, wenngleich auch Daniel (176) Anzeichen für die Bildung einer festen Lösung von Ga_2O_3 in UO_2 zu besitzen glaubt.

Nach Roberts et al. bildet Al_2O_3 mit UO_2 doch eine feste Lösung, wie aus der Abnahme der Gitterkonstanten des UO_2 geschlossen wird (198).

| System | Zusammensetzung | Literatur | Strukturtyp | Gitterkonstanten (Å) | | | |
|--|--|-----------|---------------------------------|----------------------|--------|-------|-----------------------|
| | | | | a | b | c | α oder β |
| $\text{Ag}_2\text{O}-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | Ag_2UO_4 | 161 | | | | | |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | $\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (OH_2O) | 177 | | | | | |
| | $2\text{UO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 178 | orthorhombisch | 4,857 | 11,692 | 5,074 | |
| | CrUO_4 | 179 | BiVO_4 -Typ | | | | |
| | $\text{CrUO}_x \equiv \text{CrUO}_4$ | 180 | | | | | |
| $\text{TiO}_2-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | $\text{TiO}_2 \cdot \text{UO}_3 = (\text{UO}_2)\text{TiO}_3$ | 55 | tetragonal | 6,31 | | 4,90 | |
| | keine Reaktion | 112 | | | | | |
| $\text{MoO}_2-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | $\text{UO}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 177,181 | monoklin | 14,30 | 7,50 | 6,38 | $99^\circ 5'$ |
| | UMoO_{5+x} | 177 | | | | | |
| $\text{WO}_2-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | UO_2WO_4 | 177 | | | | | |
| | UWO_{5+x} | 177 | ähnlich U_3O_8 | | | | |
| | $(\text{U,W})\text{O}_{3-x}$ | 177 | kub. prim. Zelle | | | | |
| | $\text{U}_{0,083}\text{WO}_3$ | 182 | " | 3,812 | | | |
| | $\text{U}_{0,125}\text{WO}_3$ | 182 | " | 3,821 | | | |
| | | | | | | | |
| $\text{UO}_2-\text{TeO}_2-\text{O}_2$ | $\text{U}(\text{TeO}_3)_2$ | 183 | | | | | |
| | UO_2TeO_3 | 184 | | | | | |
| $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{UO}_2-\text{O}_2$ | $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{U}_3\text{O}_8 = \text{Y}_6\text{U}_3\text{O}_{17}$ | 185 | | | | | |
| | $\text{UO}_{2,9} \cdot 6\text{YO}_{1,5}$ | 186 | Tb_7O_{12} -Typ | 6,530 | | | $99^\circ 4'$ |
| | $\text{UO}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ | 187 | " | 6,5297 | | | $99^\circ 3'$ |

| System | Zusammensetzung | Literatur | Strukturtyp | Gitterkonstanten (Å) | | | |
|--|--|-----------|--|----------------------|-------|--------|----------|
| | | | | a | b | c | α oder β |
| UO ₂ -VO ₂ -O ₂ | VO ₂ ·UO ₂ ; 3VO ₂ ·UO ₂ | 112 | | | | | |
| | feste Lösg. UO ₂ /VO ₂ | 188 | | | | | |
| | 3V ₂ O ₅ ·2U ₃ O ₈ | 188 | | | | | |
| | Ca(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₇) | 189 | | | | | |
| | α-(UO ₂) ₂ V ₂ O ₇ | 190 | orthorhombisch, Raumgruppe D ₂ ^h -P222 | 10,42 | 11,92 | 5,70 | |
| | β-(UO ₂) ₂ V ₂ O ₇ | 190 | tetragonal | 3,468 | | 4,18 | |
| | UV ₃ O ₁₀ | 190 | " | 3,470 | | 4,06 | |
| | UVO ₅ | 190 | " | 3,568 | | 4,131 | |
| | UV ₂ O _{6,1} | 190 | " | 3,65 | | 4,28 | |
| | (UO ₂) ₃ (VO ₄) ₂ | 190,191 | | | | | |
| | α+β(UO ₂) ₂ V ₂ O ₇ | 190,192 | | | | | |
| | UV ₂ O ₆ | 190 | PbSb ₂ O ₆ (trig.) Raumgruppe D ₃ ^d -P321 | 4,996 | | 4,765 | |
| | KUO ₂ VO ₄ | 193 | monokl., C _{2h} ⁵ -P2 ₁ /c | 6,530 | 8,403 | 10,430 | 104°12' |
| ThO ₂ -VO ₂ | ThV ₂ O ₆ | 190 | Trirutiltyp | 5,056 | | 9,49 | |
| ThO ₂ -B ₂ O ₃ | ThB ₂ O ₅ | 194 | | | | | |
| ThO ₂ -TiO ₂ | α-ThTi ₂ O ₆ | 195 | (<1300°C) | 16,7 | 14,95 | 4,1 | |
| | β-ThTi ₂ O ₆ | 195 | (>1300°C) tetrag. | 7,58 | | 10,45 | |
| ThO ₂ ·MoO ₃ | ThO ₂ ·2MoO ₃ | 196,197 | | | | | |

In Abbildung 14 ist das Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ angegeben. Die Liquiduskurven, von Lang et al. (112) sowie Lambertson und Mueller (175) zeigen dabei einen sehr unterschiedlichen Verlauf, wobei der Kurvenverlauf nach Lang et al. der von Epstein und Howland theoretisch berechneten Liquiduskurve (199) sehr nahe kommt.

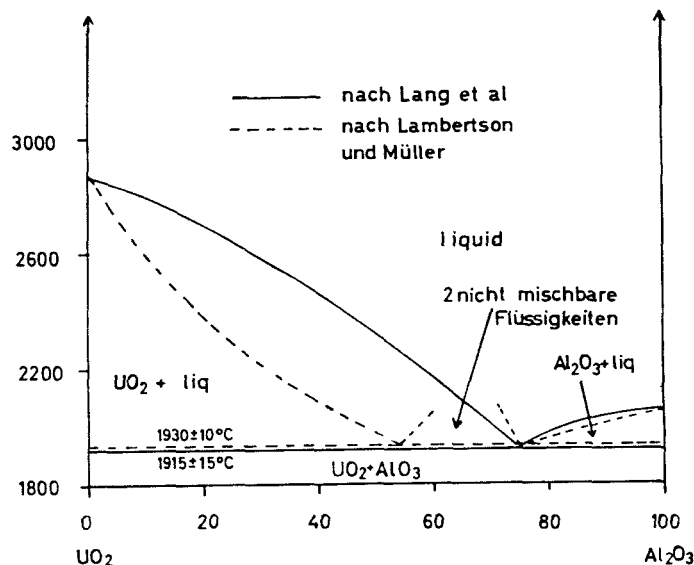


Abbildung 14

Phasendiagramm des Systems $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Über ternäre Oxide des Thoriums mit mehrwertigen Elementen sind nur sehr wenige Einzelheiten bekannt. Interessant ist jedoch, daß ThO_2 im Gegensatz zu UO_2 mit B_2O_3 und TiO_2 unter Bildung definierter ternärer Oxide reagiert.

Überträgt man die Ergebnisse der Untersuchungen über die Bildung ternärer Oxide mehrwertiger Elemente des Urans und Thoriums auf die zu erwartenden Ergebnisse bei den Transuranen, so ist nur in einzelnen Fällen die Bildung stöchiometrischer ternärer Oxide zu erwarten, da sich die meisten entsprechenden Verbindungen des Urans von U(VI) ableiten. Eine erhöhte Tendenz der Bildung stöchiometrischer ternärer Oxide und fester Lösungen dürfte wieder bei denjenigen Transplutoniumelementen zu beobachten sein, bei denen die Wertigkeit +3 am stabilsten ist.

Die Darstellung von Verbindungen wie $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Pyrochlorstruktur), CmVO_4 (Zirkonstruktur), $\text{KAm}(\text{WO}_4)_2$ (Scheelittyp) und AmAsO_4 (Huttonitstruktur) dürfte keine prinzipiellen Schwierigkeiten bringen.

In einigen Fällen, bei denen eine Darstellung oberhalb 1300°C in reduzierender Atmosphäre möglich ist, dürfte auch die Darstellung entsprechender ternärer Oxide des Pu(III) möglich sein, z.B. $\text{Pu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Pyrochlorotyp).

3.4. Fluoritphasen der Dioxide der Actinidenelemente

Eine Fluoritphase erhält man durch den Einbau einer 2. oder 3. Komponente in ein Kristallgitter mit Fluoritstruktur, ohne daß die Fluoritstruktur des Wirtsgitters verändert wird. Je nach Art der eingelagerten Komponente tritt eine Gitterverengung oder Gittererweiterung ein. Oxydische Fluoritphasen sind bisher nur von CeO_2 sowie einigen Dioxiden der Actinidenelemente bekannt.

3.4.1. Fluoritphasen des Thoriumdioxids

3.4.1.1. Fluoritphasen des Thoriumdioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente

Der Anteil des von ThO_2 in fester Lösung aufgenommene $\text{MeO}_{1,5}$ ist von der Temperatur und von der Größe des Ionenradius des Me(III) abhängig.

So wurden für ThO_2 ($r = 0,98 \text{ \AA}$) bei 1400°C folgende Grenzzusammensetzungen der festen Lösungen mit Fluoritstruktur gefunden (154, 202-204) (Ionenradien unkorrigiert) :

| | | | |
|--------|---------------------------------|-------------------------------|--|
| System | $\text{ThO}_2\text{-LaO}_{1,5}$ | : 48 Mol % $\text{LaO}_{1,5}$ | $(r_{\text{La}^{3+}} = 1,06 \text{ \AA})$ |
| | $\text{ThO}_2\text{-NdO}_{1,5}$ | : 50 Mol % $\text{NdO}_{1,5}$ | $(r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,99 \text{ \AA})$ |
| | $\text{ThO}_2\text{-SmO}_{1,5}$ | : 60 Mol % $\text{SmO}_{1,5}$ | $(r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA})$ |
| | $\text{ThO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ | : 50 Mol % $\text{GdO}_{1,5}$ | $(r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,94 \text{ \AA})$ |
| | $\text{ThO}_2\text{-YO}_{1,5}$ | : 25 Mol % $\text{YO}_{1,5}$ | $(r_{\text{Y}^{3+}} = 0,88 \text{ \AA})$. |

Die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1,5}$ in ThO_2 ist somit umso geringer, je größer die Differenz $|r_{\text{Th}^{4+}} - r_{\text{Me}^{3+}}|$ ist. Die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1,5}$ in ThO_2 nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls zu, wie Gingerich (205) am Beispiel des Systems ThO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$ zeigen konnte. Bei 1300°C nimmt ThO_2 40 Mol % $\text{EuO}_{1,5}$, bei 1800°C dagegen ca. 70 Mol % $\text{EuO}_{1,5}$ in fester Lösung auf. Dagegen ist die Löslichkeit von ThO_2 in $\text{YO}_{1,5}$ und $\text{EuO}_{1,5}$ gering (ca. 1 %), in $\text{PrO}_{1,5}$ jedoch ca. 10 %, wobei die kubische Modifikation stabilisiert wird (206).

In einer neueren Arbeit beschreiben Brauer und Gingerich (207) den Temperatureinfluß auf die Bildung fester Lösungen in den Systemen ThO_2 - Eu_2O_3 und ThO_2 - Yb_2O_3 . Die Verhältnisse im ersteren System sind in Abbildung 15 und Tabelle 24 wiedergegeben.

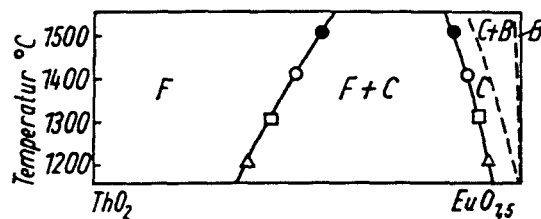
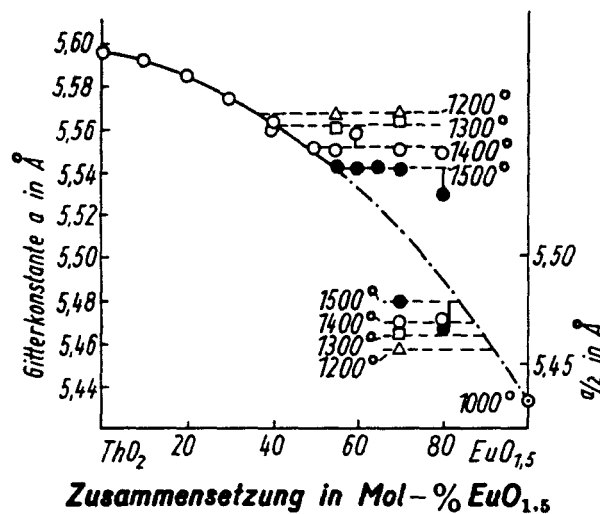


Abbildung 15

Phasenverhältnisse im System ThO_2 - $\text{EuO}_{1,5}$

Tabelle 24

Grenzzusammensetzung der Fluoritphase des Systems $\text{ThO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$

| Temperatur (°C) | Mol % $\text{EuO}_{1,5}$ |
|-------------------|--------------------------|
| 1200 | 36 ± 1 |
| 1300 | 40 ± 1 |
| 1400 | 47 ± 2 |
| 1500 | 53 ± 1 |

3.4.1.2. Fluoritphasen des Thoriumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente

ThO_2 bildet mit CeO_2 eine vollständige Mischkristallreihe, deren Gitterkonstanten die Vegard'sche Regel befolgen (148).

3.4.1.3. Die Reaktion von ThO_2 mit ThF_4

Bei der Reaktion ThO_2 mit ThF_4 bei 1000°C bildet sich bei einem ThF_4 -Anteil von ≤ 30 Mol % eine feste Lösung von ThF_4 in ThO_2 mit maximal 25 Mol % ThF_4 . Damit ist eine Vergrößerung der Gitterkonstanten der kubischen Elementarzelle von $5,597 \text{ \AA}$ auf $5,674 \text{ \AA}$ verbunden. Die das Verhältnis $\text{Th:F} = 1:2$ übersteigenden Fluoridionen sitzen auf Zwischengitterplätzen. Bei einem Molverhältnis $\text{ThO}_2:\text{ThF}_4 = 1:1$ bildet sich orthorhombisches ThOF_2 (208). Dagegen bildet UF_4 mit UO_2 weder eine feste Lösung noch ein Oxyfluorid (209,210).

3.4.2. Fluoritphasen des Urandioxids

Die mittlere Wertigkeit \bar{W} des Urans in den Fluoritphasen läßt sich berechnen nach :

$$\bar{W} = \frac{\sum_{A_i}^{A_n} \text{Mol \% } A_i \times \text{Wertigkeit } W_{A_i} \times \text{Atome pro Molekül } A_i}{\sum_{A_i}^{A_n} \text{Mol \% } A_i \times \text{Atome pro Molekül } A_i}$$

hierbei bedeuten : A_1 = Verbindung wie U_3O_8 , Me_2O_3 etc.
 \bar{W}_{A_1} = Wertigkeit des Kations in A_1 .

Nach Wilson (211) soll die maximale Wertigkeit \bar{W} des Urans in den Fluoritphasen 4,6 betragen. Dies entspricht dem Oxid $UO_{2,33}$, das die Grenzphase im System UO_2-O_2 vor dem Strukturwechsel darstellt.

Für die Betrachtung der Fluoritphasen des Urans ist die Kenntnis der Ionenradien der verschiedenen Wertigkeiten des Urans wichtig :

| | |
|-------|------------------------------------|
| U(VI) | r = 0,83 Å |
| U(V) | r = 0,87 Å |
| U(IV) | r = 0,93 Å (nach Zachariasen 212). |

Fluoritphasen des Urandioxids sind bisher mit Oxiden ein- bis vierwertiger Elemente bekannt.

3.4.2.1. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden einwertiger Elemente

Beim thermischen Abbau von Li_2UO_4 erhielten Kovba und Golubenko (213) eine Fluoritphase $(Li,U)O_{2+x}$. Das von Rüdorff et al. (166) beschriebene $Li_2O \cdot 2U_2O_5 = LiU_{2,5,5}$ (Fluoritüberstruktur, $a = 10,70$ Å) dürfte ein Glied dieser Reihe sein, da die Zersetzung von Li_2UO_4 nach $(Li,U)O_{2+x}$ über $LiUO_3$ verläuft, d.h. unter Li_2O -Abgabe.

3.4.2.2. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden zweiwertiger Elemente

Die Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden zweiwertiger Elemente sind teilweise schon sehr gut untersucht worden. Die Bildung einer festen Lösung von MeO im Gitter des UO_2 erfolgt in den meisten Fällen nur dann, wenn gleichzeitig damit eine Sauerstoffaufnahme verbunden ist (z.B. 142).

Für die Schreibweise der Fluoritphasen des Urans mit Oxiden zweiwertiger Elemente werden in der Literatur die Formulierungen $(MeO)_x UO_{2+y}$ und $(Me_x U_{1-x})O_{2+y}$ gleichbedeutend gewählt. Besonders eingehend untersucht sind die Fluoritphasen von UO_2 mit MgO und CdO.

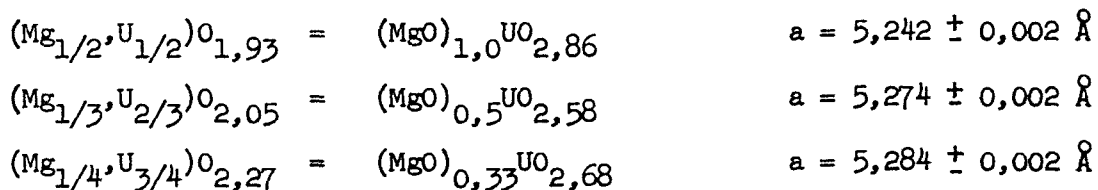
3.4.2.2.1. Fluoritphasen des Urandioxids mit Magnesiumoxid

Fluoritphasen des Urandioxids mit MgO sind bis zu Werten von $x = \text{ca.} 0,5$ bekannt. Nach Rüdorff und Pfitzer (99) erhält man durch Reduktion oder thermischen Abbau von $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2$ eine Fluoritphase der maximalen Zusammensetzung $(\text{MgO})_{0,45}(\text{UO}_2)_{2,45}$ mit $a = 5,30 \text{ \AA}$; das bei der Reduktion gebildete, frei vorliegende MgO läßt sich mit einer NH_4Cl -Lösung extrahieren.

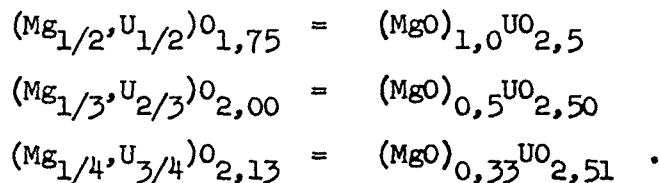
In einer zweiten Arbeit beschreiben Rüdorff et al. (166) die Darstellung von $\text{MgO} \cdot \text{U}_2\text{O}_5 = \text{Mg}(\text{UO}_3)_2 (= (\text{MgO})_{0,5}(\text{UO}_2)_{2,5})$, welches Fluoritstruktur ($a = 5,275 \text{ \AA}$) mit statistischer Verteilung der Metallionen $(\text{Mg}_{0,33}\text{U}_{0,67}^{5+})_2$ besitzt. Beweise für U(V) werden nicht angeführt.

Fluoritphasen der Zusammensetzung $(\text{MgO})_{0,5}(\text{UO}_2)_{2,5}$ wurden jedoch zuvor von Hoeckstra und Katz (MgU_2O_6 , $a = 5,284 \text{ \AA}$) (90) sowie von Ippolitova et al. (89) beschrieben. Der thermische Abbau von "MgU₂O₇" ($\text{MgUO}_4 + \text{MgU}_3\text{O}_{10}$) verläuft nach Hoeckstra und Katz in zwei Stufen. Als erste Stufe bildet sich $\text{MgU}_2\text{O}_{6,67} (= (\text{MgO})_{0,5}(\text{UO}_2)_{2,84})$, welches dann unter Sauerstoffverlust weiter zu $\text{MgU}_2\text{O}_6 (= (\text{MgO})_{0,5}(\text{UO}_2)_{2,5})$ abbaut (214).

Nach Angaben der russischen Autoren (89) erhält man beim Erhitzen von Mischungen UO_2 und MgO (1:1, 1:2, 1:3) auf 1200°C Fluoritphasen der Zusammensetzung :



Diese Werte stimmen gut mit denen von Hoeckstra und Siegel (215) angegebenen Grenzwerten der $(\text{Mg}, \text{U})_{0,2 \pm x}$ -Fluoritphase überein :



Eine Fluoritphase $(\text{MgO})_x(\text{UO}_2)_{2+y}$ mit $0,4 < y < x$ wurde ebenfalls von Anderson und Johnson (152) beschrieben. Nach Haag und Muncy (216) liegt bei

$\text{MgUO}_{3,5}$ ($= (\text{MgO})_{1,0}\text{UO}_{2,5}$) eine Fluoritphase vor in Übereinstimmung mit Hoeckstra und Siegel. Bei der Oxydation von $\text{MgUO}_{<3,5}$ bildet sich bei $\text{MgUO}_{>3,75}$ die orthorhombische $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur. In Abbildung 16 ist im Dreiecks-Diagramm des Systems $\text{MgO}-\text{UO}_2-\text{UO}_3$ der Existenzbereich der Fluoritphase $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+y}$ eingetragen (nach 22).

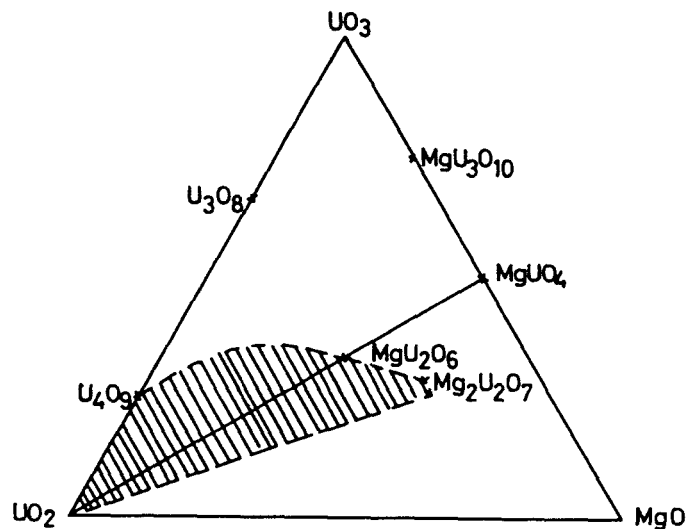


Abbildung 16

Existenzbereich der Fluoritphase $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+y}$
im System $\text{MgO}-\text{UO}_2-\text{UO}_3$

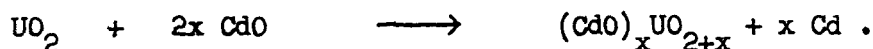
Erhitzt man $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+y}$ im inerten Gasstrom auf 2000°C oder im H_2 -Strom auf $> 700^\circ\text{C}$, so tritt Sauerstoffabgabe der Fluoritphase ein, was mit der gleichzeitigen Ausfällung von MgO aus der Fluoritphase verbunden ist (143).

3.4.2.2.2. Fluoritphasen des Urandioxids mit Cadmiumoxid

Die Bildung der Fluoritphase $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ kann ebenfalls durch thermische Zersetzung von α - oder β - $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ erfolgen. Nach Ippolitova et al. (89)

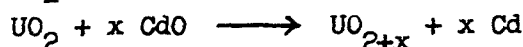
bildet sich bei der Zersetzung von $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2$ intermediär bei 925°C eine Defektstruktur CdUO_{4-y} ($= \text{Cd}(\text{UO}_2)_{2-y}$) des $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2$ -Typs. Neben der Darstellung durch thermischen Abbau können die einzelnen Glieder dieser Fluoritphase auch durch Oxydation von UO_2 - CdO -Gemischen entsprechender Zusammensetzung erhalten werden.

Interessant ist die Darstellung von $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ mit $x \leq 0,43$ durch Reaktion von UO_2 mit CdO in inerter Gasatmosphäre oder im Vakuum oberhalb 750°C (217). Diese Reaktion verläuft nach der Summengleichung



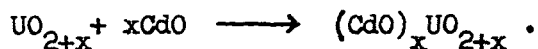
Der Reaktionsmechanismus, der gemäß vorhergehender Gleichung zu der Bildung der U-Cd-O Fluoritphase führt, konnte in den einzelnen Teilschritten aufgeklärt werden :

a) UO_2 reagiert mit CdO gemäß



Dieses Gleichgewicht wird oberhalb 750°C vollständig nach rechts verschoben, da das gebildete Cd-Metall verdampft.

b) UO_{2+x} nimmt weiter maximal $x \text{CdO}$ in fester Lösung auf unter Bildung der Fluoritphase gemäß



Fluoritphasen mit einem höheren CdO -Gehalt als dem entsprechenden Sauerstoffgehalt des UO_{2+x} entspricht, konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

Die Gitterkonstante der erhaltenen Fluoritphase $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ nimmt linear mit steigendem x ab. Die Gitterkonstante der Fluoritphase nimmt dabei schneller ab als diejenige von UO_{2+x} bei gleichem x (Abbildung 17).

Die Abhängigkeit der Gitterkonstante a von x für $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ und UO_{2+x} läßt sich mathematisch ausdrücken durch :

$$\begin{aligned} a_x &= 5,469 - 0,24 x && \text{für } (\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x} && \text{und} \\ a_x &= 5,469 - 0,12 x && \text{für } \text{UO}_{2+x} && (218) . \end{aligned}$$

Nach Young et al. (219) existieren im Gebiet zwischen $\text{UO}_{2,00}$ und U_4O_9 ($\text{UO}_{2,25}$) jedoch zwei Phasen UO_{2+x} und U_4O_{9-y} , deren kubische Gitterkon-

stanten sich wie folgt ändern (a in Å) :

$$a = 5,4705 - 0,094 \cdot x \quad (0 \leq x \leq 0,125) \quad \text{für } \text{UO}_{2+x} \quad \text{und}$$

$$a = 5,4423 + 0,029 \cdot y \quad (0 \leq y \leq 0,31) \quad \text{für } \text{U}_4\text{O}_{9-y} .$$

Damit übereinstimmend sind Angaben von Schaner (220) und Miller et al. (221).

Als Maximalwert für x der Fluoritphase $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ wurde nach der beschriebenen Methode $x = 0,43$ erhalten.

Rüdorff et al. (166) beschrieben weiterhin ein $\text{CdO} \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ mit Fluoritstruktur, welches sie durch Symproportionierung erhalten haben. Es handelt sich hierbei um die Ausdehnung des Existenzbereiches der Fluoritphase $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ auf $x = 0,5$, allerdings mittels verschiedener präparativer Methoden. Die Gitterkonstante für $\text{CdO} \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ beträgt $5,357$ Å und liegt damit innerhalb der Fehlergrenzen auf der Verlängerung der Geraden $a = f(x)$ für $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$.

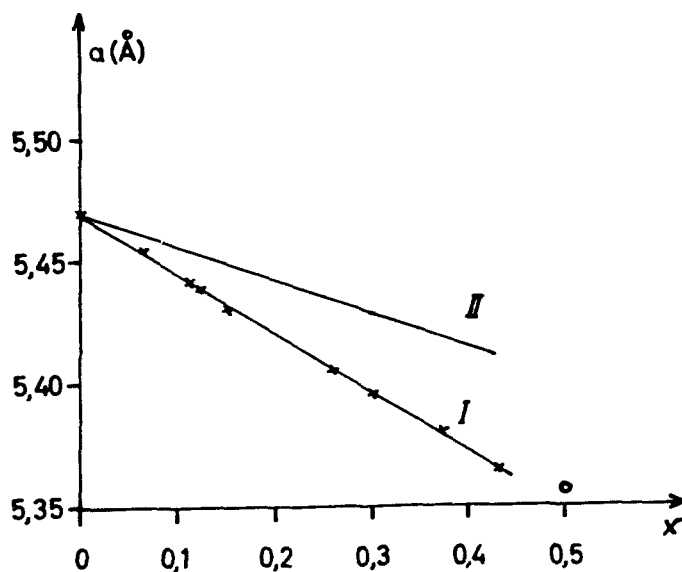


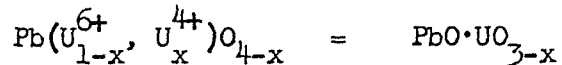
Abbildung 17

Gitterkonstanten von $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$ (I) und UO_{2+x} (II) als Funktion von x .

3.4.2.2.3. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden weiterer zweiwertiger Elemente

CuO reagiert bei höheren Temperaturen mit UO_2 unter Bildung von UO_{2+x} , Cu_2O und Cu je nach dem Mengenverhältnis von $UO_2:CuO$, wie auch von Lang et al. (112) bestätigt wurde. Die Bildung einer Fluoritphase konnte nicht beobachtet werden, wie auch für die Systeme $UO_2-MeO-O_2$ (Me = Zn, Co, Ni, Mn) gefunden wurde.

Das "isometrische $PbUO_4$ " von Frondel und Barnes (172) der Formel

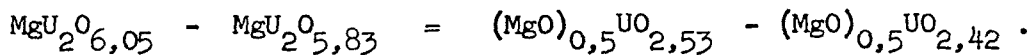
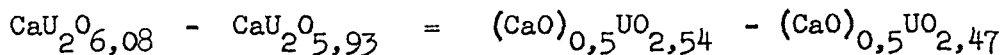
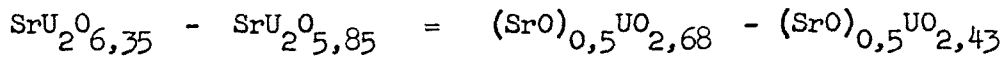


besitzt ebenfalls Fluoritstruktur mit $a = 5,600 \pm 0,002 \text{ \AA}$ für $x = 0,2$.

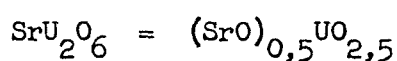
Auch Rüdorff et al. (166) erhielten eine Fluoritphase im System $PbO-UO_2-O_2$ mit dem Homogenitätsbereich $1,6 PbO \cdot U_2O_5$ ($= (PbO)_{0,8}UO_{2,5}$) bis $2,5 PbO \cdot U_2O_5$ ($= (PbO)_{1,25}UO_{2,5}$). Das Glied dieser Phase $2 PbO \cdot U_2O_5 = (PbO)_{1,0}UO_{2,5}$ besitzt Fluoritüberstruktur (C-Typ der Seltenen-Erd-Oxide) mit $a = 11,18 \text{ \AA}$, ist demnach also keine echte Fluoritphase mehr.

UO_2 reagiert in inerter Gasatmosphäre bei höheren Temperaturen mit PbO analog wie mit CdO, wie auch von Hoeckstra und Siegel gefunden wurde (222). Es bildet sich primär $UO_{2+x} + Pb_{met}$, welches verdampft. UO_{2+x} nimmt weiterhin maximal x PbO auf unter Bildung einer festen Lösung. $Pb_2U_2O_7 \equiv (PbO)_{1,0}UO_{2,5}$ als ein Glied dieser Fluoritphase besitzt eine Gitterkonstante von $a = 5,61 \text{ \AA}$ (222).

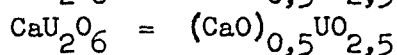
Hoeckstra und Katz erhielten beim thermischen Abbau von SrU_2O_7 , CaU_2O_7 und " MgU_2O_7 " die folgenden homogenen Bereiche mit Fluoritstruktur :



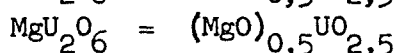
Die Gitterkonstanten der Zwischenglieder SrU_2O_6 , CaU_2O_6 und MgU_2O_6 dieser Reihen betragen hierbei :



$$a = 5,452 \text{ \AA}$$



$$a = 5,379 \text{ \AA}$$



$$a = 5,284 \text{ \AA} \text{ (interpoliert).}$$

Die thermische Zersetzung von BaU_2O_7 ergibt bei $1125^\circ C$ $BaU_2O_{6,51}$ ohne Fluoritstruktur. $BaU_2O_6 = (BaO)_{0,5}UO_{2,5}$ (124) wird durch Reduktion von BaU_2O_7 bei $650^\circ C$ erhalten. Es weist ebenfalls Fluoritstruktur auf.

Durch Reaktion von U_3O_8 mit CaO (1:1) bei $900^\circ-1200^\circ C$ und 60 000 atm gelang Schwartz und Young (109,223) die Darstellung von CaU_3O_9 ($= (CaO)_{0,33}UO_{2,67}$) mit geordneter Cu_3Au -Struktur.

Bei der Zusammensetzung CaU_3O_{8+x} mit $-0,25 < x < 0,6$ erhielten die Autoren eine kubische, ungeordnete Fluoritstruktur. Der Unterschied zwischen der CaU_3O_9 -Struktur und der Fluoritstruktur besteht nur darin, daß im ersten Falle in der Mitte des Elementarkubus des Fluoritgitters sich noch ein zusätzliches Sauerstoffion befindet. Die zusätzliche Einlagerung eines Sauerstoffions in das Fluoritgitter ist nur bei Anwendung hoher Drucke möglich. Im Gegensatz zu CaU_3O_9 besitzt CdU_3O_9 kubische, ungeordnete Fluoritstruktur, auch nach der Darstellung bei $1200^\circ C$ und 60 000 atm.

In einer - Mitte des Jahres 1963 erschienenen - Arbeit beschreibt Marinkovic (224) den Einbau zahlreicher Oxide in stöchiometrisches UO_2 während des thermischen Abbaus von U_3O_8 zu UO_2 im elektrischen Lichtbogen (keine Temperaturangaben). Es wurden dabei folgende maximale Konzentrationen von Fremdionen in UO_2 gefunden, wobei die beobachteten Änderungen der Gitterkonstanten in Klammern gesetzt sind :

| | |
|-----------------------------------|--------------|
| 13,4 Mol % CdO | (- 0,011 Å) |
| 4,8 Mol % ZnO | (- 0,0093 Å) |
| ca. 7 Mol % Bi_2O_3 | (- 0,0036 Å) |
| 3,7 Mol % MgO | (- 0,0071 Å) |
| 1 Mol % PbO | |
| 0,1-0,4 Mol % CaO, In_2O_3, NiO | |

Seltsamerweise soll ThO_2 nicht in das UO_2 -Gitter eingebaut werden können, obwohl aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist, daß UO_2 mit ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe bildet.

Mit La_2O_3 soll nur dann eine - vollständige - Mischkristallbildung erfolgen, wenn anstelle von $U_3O_8-La_2O_3$ von einer Mischung $U_3O_8+La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ausgegangen wird.

Aus Dichtemessungen an Mischkristallen des UO_2 mit CdO und ZnO wird gefolgert, daß es sich um die Bildung eines Substitutionsmischkristalls

mit unversehrtem Kationengitter gemäß $U_{1-x}Me_xO_{2-y}$ handelt, während das Anionengitter teilweise Leerstellen enthält.

Aus der Beobachtung, daß bei der thermischen Behandlung mit Wasserstoff eine starke Abnahme der Löslichkeit der Metalloxide in UO_2 erfolgt, ist zu schließen, daß im Substitutionsmischkristall mit größter Wahrscheinlichkeit UO_{2+x} und nicht $UO_{2,00}$ vorlag, womit die Übereinstimmung mit den Beobachtungen zahlreicher anderer Autoren wieder hergestellt wäre. Allerdings soll der Einbau von geringen Mengen Fremdoxid in hochoerhitztes und schnell abgeschrecktes $UO_{2,00}$ nicht in Frage gestellt werden.

3.4.2.2.4. Das System UO_2 - CaF_2

CaF_2 bildet mit $\leq 0,1$ Gew.-% UO_2 ein anomales Mischkristallsystem, das unterhalb 0,01 Gew.-% farblos, bei 0,05 Gew.-% blaßrot und bei 0,1 Gew.-% dunkelrot ist.

Bei der Oxydation dieser Mischkristalle fluoreszieren dieselben und entfärben sich gleichzeitig. CaF_2 bildet mit $Ca(UO_2)_2O_2$ partiell eine isomorphe Mischkristallreihe (225).

3.4.2.3. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente

Als Fluoritphasen dieses Typs sind sämtliche feste Lösungen der Oxide $MeO_{1,5}$ in UO_2 sowie deren Oxydationsprodukte aufzufassen, soweit sie Fluoritstruktur besitzen. Die Literatur über diese festen Lösungen ist sehr umfangreich, so daß hier nur das System UO_2 - $YO_{1,5}O_2$ näher beschrieben werden soll. Die anderen Systeme UO_2 - $MeO_{1,5}O_2$ (Me = La, SE) unterscheiden sich von diesem System nur in quantitativer Hinsicht.

UO_2 bildet mit den Sesquioxiden der Seltene Erden und verwandter Elemente kein ternäres Oxid mit Pyrochlorstruktur $Me_2^{III,IV}X_2O_7$, wie an den Systemen Y_2O_3 - UO_2 (112), Dy_2O_3 - UO_2 (226, 227), Nd_2O_3 - UO_2 (112, 228) und La_2O_3 - UO_2 (229) festgestellt werden konnte.

In Abbildung 18 ist das Phasendiagramm des Systems UO_2 - Nd_2O_3 aufgeführt.

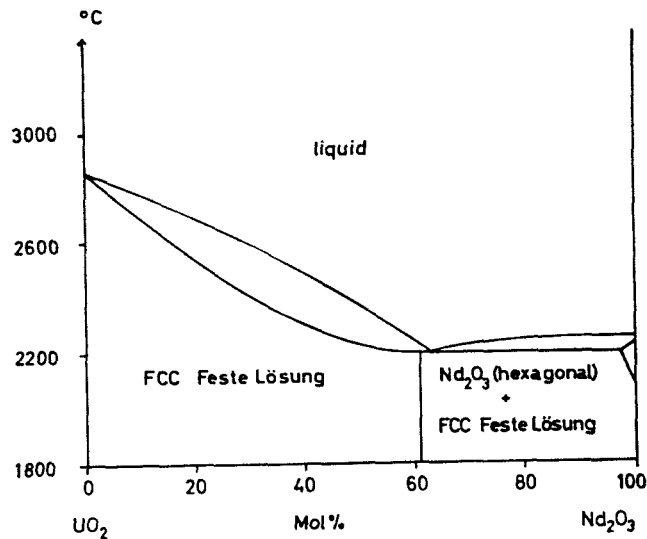


Abbildung 18

Phasendiagramm des Systems UO₂-Nd₂O₃

Da die Pyrochlorstruktur ebenfalls als geordnete Fluoritstruktur $(Me_{1/2}, X_{1/2})O_{1,75}$ betrachtet werden kann, besteht zwischen der Verbindung $Me_2O_3 \cdot 2XO_2$ und der festen Lösung von $MeO_{1,5}$ in XO_2 (1:1) nur der Unterschied, daß es sich bei der Pyrochlorverbindung um eine geordnete, bei der festen Lösung um eine ungeordnete Verteilung der O-Fehlstellen im Fluoritgitter handelt. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien der dreiwertigen Seltenen Erden und der vierwertigen Actiniden ist eine statistische Verteilung der einzelnen Ionen auf die Gitterplätze wahrscheinlich

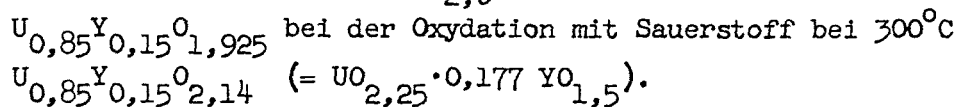
3.4.2.3.1. Das System UO₂-YO_{1,5}-O₂

Unter reduzierenden Bedingungen nimmt UO₂ maximal 68 Mol % (230) bzw. 78 Mol % YO_{1,5} (231) in fester Lösung auf, d.h. die Löslichkeit von YO_{1,5} in UO₂ ist um den Faktor 2,5-3 höher als im System ThO₂-YO_{1,5}.

Dies ist bedingt durch die geringe Differenz der Ionenradien von U(IV) und Y(III) :

$$\begin{aligned}(r_{\text{Th}} - r_{\text{Y}}) &= 0,10 \text{ \AA} , \\(r_{\text{U}} - r_{\text{Y}}) &= 0,05 \text{ \AA} .\end{aligned}$$

Die geringe Diskrepanz der beiden Werte der Löslichkeit von $\text{YO}_{1,5}$ in UO_2 verschiedener Autoren ist auf vermutlich verschiedene Reaktionstemperaturen zurückzuführen, da die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1,5}$ in XO_2 temperaturabhängig ist (205). Diese festen Lösungen $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_{1,5+0,5x}$ ($= x \text{UO}_2 \cdot (1-x)\text{YO}_{1,5}$) oxydieren sich zwischen -20°C und $+20^\circ\text{C}$ leicht zu $(\text{U,Y})\text{O}_2$ (232), besonders wenn das Verhältnis $\text{U}:\text{Y} = > 1$ ist. Dies erfordert die Annahme einer hohen Beweglichkeit des Sauerstoffs bei der Diffusion in das Gitter mit Sauerstofffehlstellen. Bei der Oxydation nimmt die Gitterkonstante ab. Fluoritphasen mit hohem UO_2 -Gehalt lassen sich leicht über $\text{MeO}_{2,0}$ hinaus oxydieren. So gibt z.B.



Der über $\text{MeO}_{2,0}$ hinausgehende Sauerstoff befindet sich auf Zwischen-gitterplätzen, wie aus Dichtebestimmungen geschlossen werden kann (Formulierung als MeO_{2+x} oder $\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$). Er läßt sich durch thermische Reduktion mit CO bei 600°C wieder leicht entfernen. Durch Zusatz von Y_2O_3 zu U_3O_8 unter Bildung der Fluoritphase wird der Dampfdruck der festen Phase und damit die Flüchtigkeit des Urans (als UO_3) herabgesetzt (233).

Hagemark (234) untersuchte weiterhin die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks von der Oxydationszahl des Systems $\text{UO}_2\text{-YO}_{1,5}\text{O}_2$.

In Abbildung 19 sind die Phasengrenzen verschiedener Fluoritphasen des Urans mit Oxiden der Seltenen Erden angegeben. Die Darstellung dieser Fluoritphasen erfolgte durch Glühen eines Gemisches $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Me}(\text{NO}_3)_3$ oberhalb 1200°C . Leider fehlen bei diesen ausgezeichneten Untersuchungen von Hund und Mitarbeitern (235-239) die Analysenwerte, so daß nicht absolut sicher auf das Vorliegen von Fluoritphasen des Urans mit dem Oxydationswert $\text{UO}_{2,67}(\text{U}_3\text{O}_8)$ geschlossen werden kann. Dies ergibt sich besonders aus später zu beschreibenden Versuchen im System U-Th-O.

Die Fluoritphase mit 52 Mol % $\text{YO}_{1,5}$ zeigt den niedrigsten Wert der

elektrischen Leitfähigkeit, da sie am nächsten dem perfekten Fluoritgitter MeO_2 entspricht. Die Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit ist mit 0,12 eV (2,8 kcal) sehr niedrig infolge leichtem $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ Austausch (237).

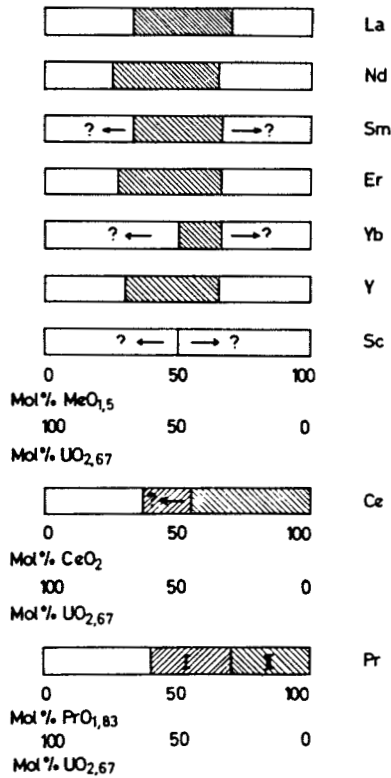


Abbildung 19

Grenzwerte der Fluoritphasen in den Systemen $\text{UO}_2\text{-MeO}_{1,5}\text{-O}_2$

3.4.2.4. Fluoritphasen des Urandioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente

Zu diesem Typ der Fluoritphasen gehören sämtliche feste Lösungen des UO_2 mit den Dioxiden der verschiedenen Elemente, soweit diese Fluoritstruktur besitzen.

3.4.2.4.1. Die Systeme UO_2-ThO_2 und $UO_2-ThO_2-O_2$

UO_2 bildet mit ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe $(U,Th)O_2$. Die Gitterkonstanten der einzelnen Glieder befolgen die Vegard'sche Regel (240-243), was jedoch von J.A.Christensen (in 151) nicht bestätigt werden konnte.

Die Oxydation der $(U,Th)O_2$ -Mischkristalle führt zu Fluoritphasen $(U,Th)O_{2+x}$. Unter der Voraussetzung der Aufrechterhaltung der Fluoritstruktur hängt der Maximalwert von x sowohl vom Verhältnis U:Th als auch von der Temperatur ab, bei der die Gleichgewichtseinstellung durchgeführt wurde (244,245) (Tabelle 25).

Tabelle 25

Maximalwerte von x in den Fluoritphasen $(U,Th)O_{2+x}$.

| Mol % ThO_2 | Mol % UO_2 | x | |
|---------------|--------------|-------|--------|
| | | 300°C | 1500°C |
| 70 | 30 | 0,17 | 0,155 |
| 60 | 40 | 0,235 | 0,19 |
| 40 | 60 | 0,325 | 0,245 |
| 20 | 80 | 0,39 | 0,28 |

Zur Gleichgewichtseinstellung sind in einigen Fällen Reaktionszeiten bis zu 100 Tagen erforderlich.

Feste Lösungen UO_2-ThO_2 mit mehr als 50 Mol % U^{4+} oxydieren sich wie reines UO_2 , d.h. es liegt hier eine O_2 -diffusionsbestimmte Reaktion vor (139,246).

In Abbildung 20 ist das für das System $UO_2-ThO_2-O_2$ unter isobaren Versuchsbedingungen ($p(O_2) = 0,21$ atm) aufgestellte Zusammensetzung-Temperaturdiagramm aufgeführt.

Abbildung 21 zeigt weiterhin das isotherme Dreiecksdiagramm

$UO_2-UO_3-ThO_2$ in schematischer Darstellung, ebenfalls für $p(O_2)=0,21$ atm (244).

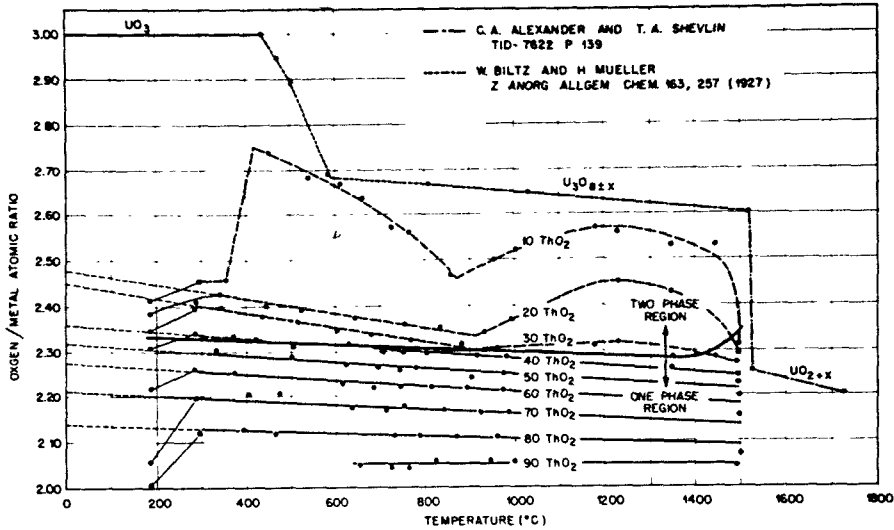


Fig. 14.1. Composition-Temperature Diagram for the System UO_2 - ThO_2 - O_2 at 0.21 atm Oxygen.

Abbildung 20

Temperatureinfluß auf die Zusammensetzung der Phasen im System UO_2 - ThO_2 - O_2 ($p(O_2) = 0,21$ atm)

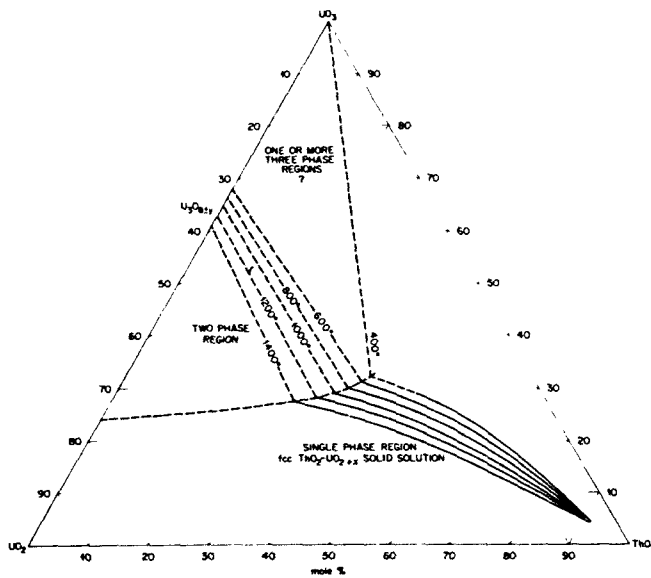


Fig. 14.2. Isothermal isobars (Schematic) for the System UO_2 - UO_3 - ThO_2 , $P_{O_2} = 0.21$ atm.

Abbildung 21

Isothermes Dreiecksdiagramm des Systems UO_2 - UO_3 - ThO_2 ($p(O_2) = 0,21$ atm)

Erhitzt man eine Mischung $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ auf 1200°C , so erhält man dann eine Fluoritphase, falls die Probe weniger als 56,5 Mol % U_3O_8 enthält (247). Dies entspricht der Grenzzusammensetzung $\text{MeO}_{2,38}$, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von Roberts et al. (230) gefundenem Wert von $\text{MeO}_{2,34}$ festgestellt werden kann.

Nach Wilson (211) sind diese Werte jedoch zu hoch, da sie einer mittleren Wertigkeit des Urans von $\bar{W} = 5,14$ entsprechen würden. Nach seinen Angaben sollte die Fluoritphase $(\text{U,Th})\text{O}_{2+x}$ maximal 34 Mol % U_3O_8 enthalten, was $\bar{W} = 4,66$ entspricht.

Die Klärung dieser Frage könnte u.U. darin zu finden sein, daß die Oxydation der $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Gemische nicht in allen Fällen zur Wertigkeit $\text{UO}_{2,67}$ ($1/3 \text{U}_3\text{O}_8$) des Urans führt. Analytische Untersuchungen über die Reaktionsprodukte sind in den meisten Fällen nicht bekannt, doch wiesen Lynch et al. (248) darauf hin, daß die mittlere Sauerstoffzahl des Urans in U_3O_8 - ThO_2 Festkörpern (70,4 Mol % $\text{UO}_2 + 29,6$ Mol % ThO_2) nach Sinterung bei 1450°C nicht 2,67 - wie für U_3O_8 berechnet - , sondern nur 2,55 betrug.

Die Autoren führten dies auf nichterreichte Gleichgewichtseinstellung zurück. In den von Lynch et al. untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereichen wurden stets Sauerstoffzahlen von $< 2,67$ gefunden, die Mehrzahl lag bei 2,43-2,52 .

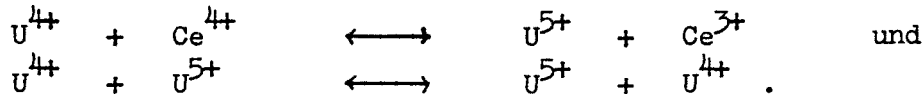
Dawson und Lister (249), Dawson und Roberts (250) sowie Trzebiatowski und Selwood (251) berichten mit übereinstimmenden Ergebnissen über magnetochemische Untersuchungen am System UO_2 - ThO_2 . Das magnetische Moment des U^{4+} zeigt dabei eine geringe - falls überhaupt meßbare - Abhängigkeit von der Konzentration. Das magnetische Moment des U^{4+} in unendlicher Verdünnung stimmt dabei mehr mit einer 6d- als mit einer 5f-Elektronenkonfiguration überein.

Desweiteren berichten Gruen (252) über Absorptionsspektren und elektrische Leitfähigkeit am System UO_2 - ThO_2 sowie Aronson und Clayton (253) über thermodynamische Eigenschaften, die mittels einer Hochtemperaturkette ($\text{Fe,FeO} - (\text{ZrO}_2+\text{CaO}) - \text{U}_y\text{Th}_{1-y}\text{O}_{2+x} - \text{Pt}$) gemessen wurden.

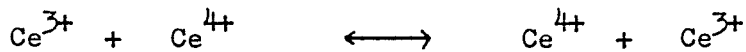
3.4.2.4.2. Die Systeme UO_2 - CeO_2 und UO_2 - CeO_2 - O_2

UO_2 bildet mit CeO_2 ebenfalls eine lückenlose Mischkristallreihe

$(U,Ce)O_2$ (42,112,254-257). Im Gegensatz zu den Mischkristallreihen $(U,Th)O_2$ und $(Th,Ce)O_2$ sind die Glieder dieser $(U,Ce)O_2$ -Mischkristallreihe tiefblau gefärbt (Cer-Uranblau). Diese blaue Farbe wird erklärt (256, (431) durch einen Wertigkeitsaustausch gemäß



Der Wertigkeitsaustausch



spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Diese Annahme konnte durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Proben bestätigt werden.

Durch Glühen der $(U,Ce)O_2$ -Mischkristallreihe im Sauerstoffstrom wird keine vollständige Oxydation des Urans zu $UO_{2,67}$ erreicht (256). Unter Erhalt des Fluoritgitters (Bedingung $U/Ce < 1$) bilden sich CeO_2-UO_{2+x} Mischkristalle mit $x = 0,3-0,6$. Bei dieser Oxydation nimmt die Gitterkonstante ab, wie auch aus den Systemen $UO_2-ThO_2-O_2$ und $UO_2-YO_{1,5}-O_2$ bekannt ist.

Nach Zuromsky und Chernock (255) entsteht bei der Oxydation von $(U,Ce)O_2$ bei $1500^\circ C$ jedoch nur dann eine rein kubische Phase, wenn die feste Lösung $(U,Ce)O_2$ nicht mehr als 21 Mol % UO_2 enthält. Zwischen 21 und 50 Mol % UO_2 soll ein Gebiet zweier Phasen mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten vorliegen, da die Reflexe auf den Röntgendiagrammen stark diffus sind. Diese zweite Phase erscheint deutlich auf den Röntgendiagrammen von Substanzen, die lange Zeit (ca. 130 h) bei $1500^\circ C$ getempert wurden. Welcher Art diese zweite Phase des 3-Phasensystems $(U,Ce)O_{2+x}$, $(U,Ce)O_2$ und $(U,Ce)O_{2-x}$ ist, ist nicht geklärt.

3.4.2.4.3. Das System UO_2-SnO_2

Im System UO_2-SnO_2 tritt bis $1400^\circ C$ keine Reaktion ein. Bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich SnO_2 (112).

3.4.3. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids

3.4.3.1. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden zweiwertiger Elemente

Infolge der großen thermischen Stabilität des NpO_2 und der Instabilität des Np_3O_8 ist es nicht verwunderlich, daß Versuche zur Darstellung von Fluoritphasen des NpO_2 mit CaO , SrO , MgO und CdO ohne Erfolg blieben. Durch thermische Zersetzung von $\text{Ba}(\text{NpO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Sauerstoffstrom bei 600°C erhält man neben BaNp_2O_7 eine zweite Phase mit Fluoritstruktur und der Zusammensetzung $\text{BaNp}_2\text{O}_{6 \pm 0,2}$ ($a = 5,437 \pm 0,005 \text{ \AA}$). Oberhalb 650°C zersetzt sich die Fluoritphase nach $\text{NpO}_2 + \text{BaO} + \text{O}_2$ (101).

3.4.3.2. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden dreiwertiger Elemente

NpO_2 bildet mit $\text{YO}_{1,5}$ eine feste Lösung, die bis zu ca. 66 Mol % $\text{YO}_{1,5}$ Fluoritstruktur besitzt. Trotz der aus dem System $\text{UO}_2\text{-YO}_{1,5}\text{-O}_2$ bekannten Stabilität des MeO_2 gelingt es nicht, im System $\text{NpO}_2\text{-YO}_{1,5}$ eine Oxydation des Neptuniums zu $\text{Np}(>\text{IV})$ zu erreichen (230).

3.4.3.3. Fluoritphasen des Neptuniumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente

Das System $\text{NpO}_2\text{-UO}_2$ bildet eine lückenlose Mischkristallreihe, deren Gitterkonstanten die Vegard'sche Regel befolgen. Bei der Oxydation der $(\text{U,Np})\text{O}_2$ -Mischkristallreihe zu $(\text{U,Np})\text{O}_{2+x}$ bleibt die kubische Fluoritstruktur dann erhalten, wenn die feste Lösung weniger als 45 Mol % UO_2 enthält. Da dieser Grenzwert von 45 Mol % UO_2 auch annähernd für die Oxydation der $(\text{U,Th})\text{O}_2$ -Mischkristalle unter analogen Bedingungen gilt, ist eine Oxydation des $\text{Np}(\text{IV})$ in der $(\text{U,Np})\text{O}_{2+x}$ -Fluoritphase als sehr unwahrscheinlich anzusehen (230).

Mit dieser Annahme steht der Befund in Übereinstimmung, daß die

lückenlosen Mischkristallreihen $(\text{Np,Th})\text{O}_2$ und $(\text{Np,Ce})\text{O}_2$ sich nicht zu MeO_{2+x} oxydieren lassen. Die Gitterkonstanten dieser beiden festen Lösungen befolgen ebenfalls die Vegard'sche Regel (Abbildung 22).

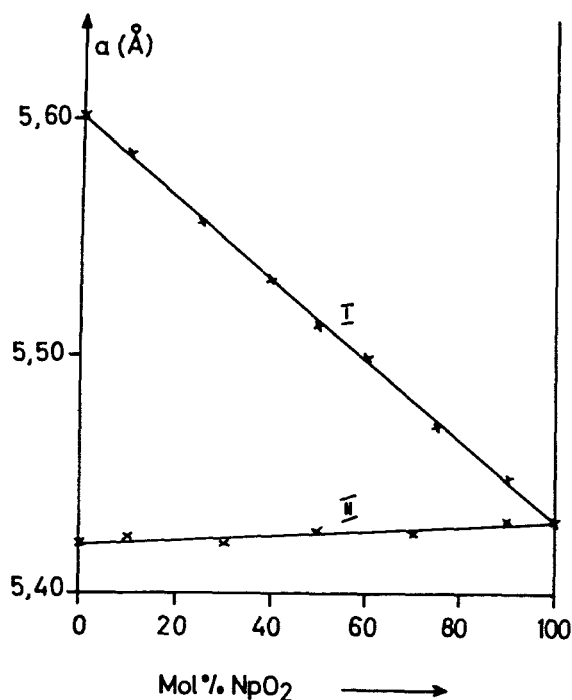


Abbildung 22

Gitterkonstanten der Fluoritphasen $(\text{Np,Th})\text{O}_2$ (I) und $(\text{Np,Ce})\text{O}_2$ (II)

3.4.4. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids

3.4.4.1. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids mit Oxiden zwei- und dreiwertiger Elemente

Da PuO_2 das höchste Oxid des Plutoniums ist, ist es nicht überraschend, daß keine Fluoritphasen mit Oxiden zweiwertiger Elemente gebildet werden. UO_2 nimmt bekanntlich auch nur dann Oxide zweiwertiger Elemente in fester Lösung auf, wenn gleichzeitig damit eine Sauerstoff-

aufnahme verbunden ist (einzige Ausnahme: feste Lösung von CaO in UO_2). ThO_2 bildet mit Oxiden zweiwertiger Elemente ebenfalls keine festen Lösungen.

Als Fluoritphase im weitesten Sinne des Begriffs kann u.U. PuO_{2-x} aufgefaßt werden, d.h. als feste Lösung von Pu_2O_3 in PuO_2 . PuO_{2-x} bildet sich beim Schmelzen von PuO_2 sowie bei der Reduktion von PuO_2 mit H_2 bei 1300-1500°C. Die Sauerstoffabgabe des PuO_2 äußert sich in einer Zunahme der Gitterkonstanten (150).

Weitere Fluoritphasen des PuO_2 mit Oxiden dreiwertiger Elemente sind nicht bekannt.

3.4.4.2. Fluoritphasen des Plutoniumdioxids mit Oxiden vierwertiger Elemente

3.4.4.2.1. Die Systeme ThO_2 - PuO_2 und CeO_2 - PuO_2

PuO_2 bildet mit ThO_2 (150, 258-260) (M.D.Freshley und H.H.Mattys in 151) und CeO_2 (258) unter entsprechenden Reaktionsbedingungen lückenlose Mischkristallreihen $(Pu,Th)O_2$, deren Gitterkonstanten die Vegard'sche Regel befolgen (Abbildung 23). Die Liquiduskurven der Systeme UO_2 - ThO_2 und PuO_2 - ThO_2 zeigt die Abbildung 24.

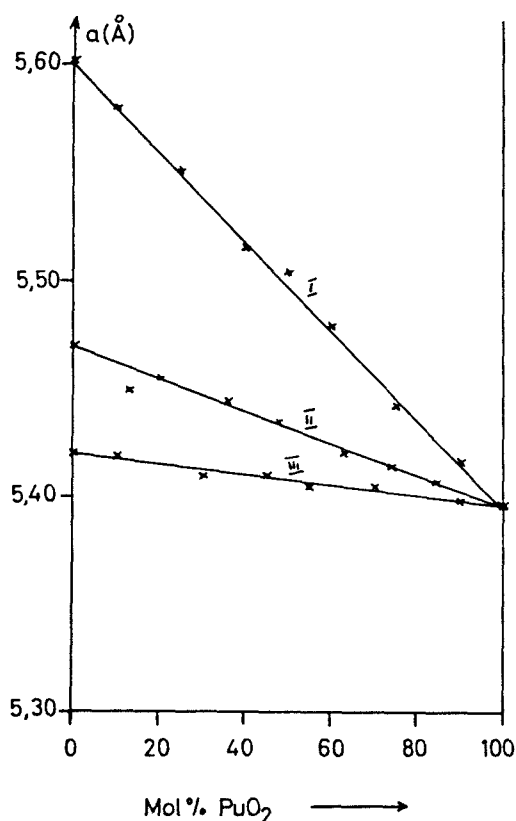


Abbildung 23
Gitterkonstanten der Fluoritphasen $(Pu,Th)O_2$ (I), $(Pu,U)O_2$ (II), $(Pu,Ce)O_2$ (III)

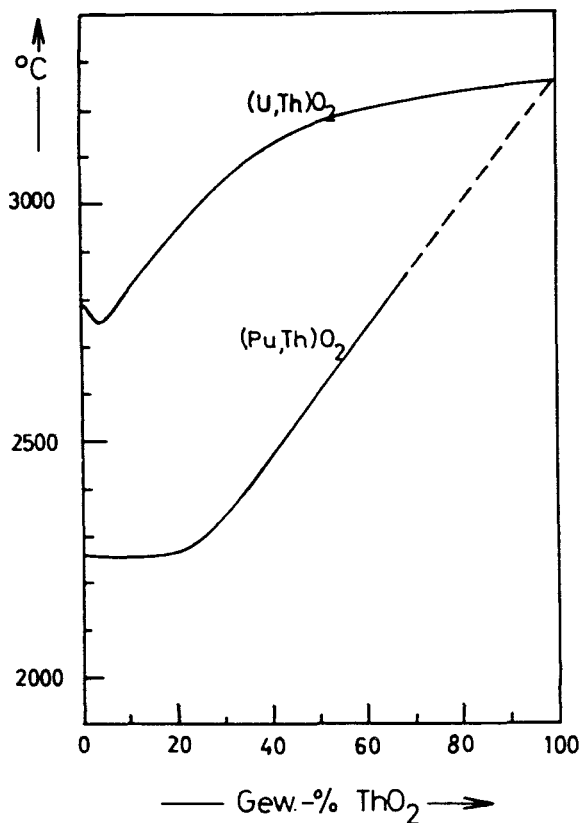


Abbildung 24

Liquiduskurven der Systeme UO_2-ThO_2 und PuO_2-ThO_2

3.4.4.2.2. Das System UO_2-PuO_2

UO_2 bildet mit PuO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe (151,230,261-264). Die Gitterkonstanten der einzelnen Glieder befolgen die Vegard'sche Regel, falls die Präparate bis $1200^{\circ}C$ in H_2 -Atmosphäre oder bis $1500^{\circ}C$ in Edelgasschutzatmosphäre dargestellt werden. Beim Schmelzen der festen Lösung $(U,Pu)O_2$ in Edelgasatmosphäre nimmt die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle geringfügig zu, da Sauerstoffverluste auftreten (265) (partieller Übergang $PuO_2 \rightarrow 1/2 Pu_2O_{3+x}$).

Nach Russel et al. zeigen die bei 1600°, 1650° und 1750°C hergestellten Mischkristalle $(U,Pu)O_2$ jedoch Abweichungen von der Vegard'schen Regel.

Die Verhältnisse im System UO_2 - PuO_2 werden sehr kompliziert (267-269), wenn man oberhalb 1500°C in Wasserstoffatmosphäre arbeitet, da hier eine partielle Zersetzung des PuO_2 zu α - Pu_2O_3 (Struktur: C-Typ der Oxide der Seltenen Erden) eintritt. Im ungünstigsten Falle (längeres Schmelzen eines $(U,Pu)O_2$ -Mischkristalls im Lichtbogen unter Argon-Schutzgasatmosphäre) erhält man ein Gemisch dreier Phasen :

- Phase I : feste Lösung von UO_2 und PuO_2 mit Fluoritstruktur,
- Phase II : kubisch raumzentrierte Phase: α - Pu_2O_{3+x} ,
- Phase III : feste Lösung von α - Pu_2O_3 in UO_2 mit Fluoritstruktur .

Der jeweilige Anteil der einzelnen Phasen in UO_2 - PuO_2 -Mischkristallen hängt vom Verhältnis U:Pu ab, jedoch ist der Anteil der Phase II stets gering. Das Schmelzen von PuO_2 alleine ergibt ein Oxid, dessen Sauerstoffzahl nur 1,62 beträgt (270).

Abbildung 25 zeigt die Gitterkonstanten der Phasen in UO_2 - PuO_2 -Mischkristallen, die unter Argonschutzgasatmosphäre geschmolzene Proben aufweisen. Die Bildung der festen Lösung $(U,Pu)O_2$ aus den beiden einzelnen Oxiden UO_2 und PuO_2 erfolgt durch Diffusion des kleineren Pu^{4+} -Ions in das UO_2 -Gitter.

Auf diese Weise (geringere Aktivierungsenergie der Diffusion) ist auch die bevorzugte Bildung der festen Lösung von α - Pu_2O_3 in PuO_2 zu erklären.

Die Oxydation von $(U,Pu)O_2$ -Mischkristallen mit > 20 Mol % PuO_2 führt zu einer Fluoritphase $(U,Pu)O_{2+x}$ ($a = ca. 5,40 \text{ \AA}$), die jedoch nicht näher untersucht wurde.

In "Plutonium 1960" berichtet Chikalla (271) über den Diffusionsprozeß, der von UO_2 (I) und PuO_2 (II) ausgehend zu den $(U,Pu)O_2$ -Mischkristallen führt. Es werden dabei u.a. die "d"-Werte der Reaktionsprodukte als Funktion der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit angegeben. Eine grafische Darstellung dieser Werte ist in Abbildung 26 angegeben. In Abbildung 26 gibt die Kurve A die Werte für eine Reaktionszeit von jeweils 1 h, Kurve B für jeweils 8 h an bei 60 Gew.% PuO_2 und 40 Gew.% UO_2 , was auch etwa gleichen Molprozenten entspricht. Der Verlauf der Kurven ist nicht exakt zu deuten.

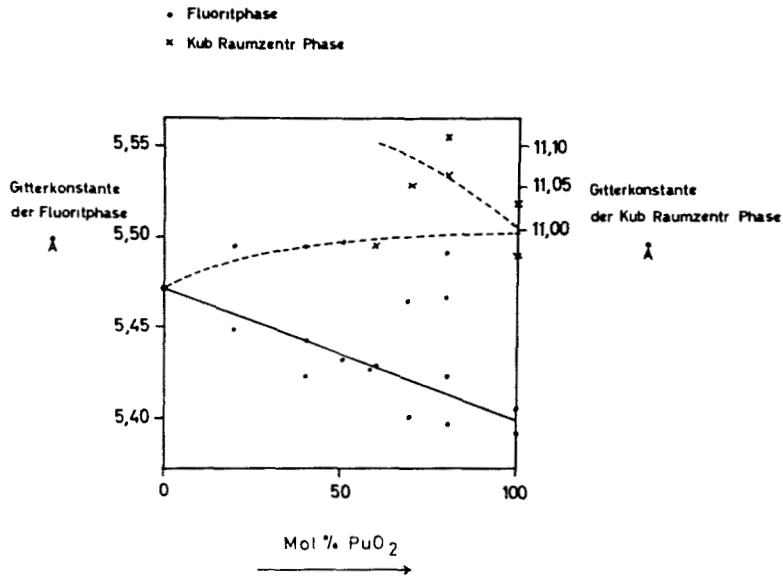


Abbildung 25

Gitterkonstanten der Phasen in geschmolzenen $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ -Mischkristallen

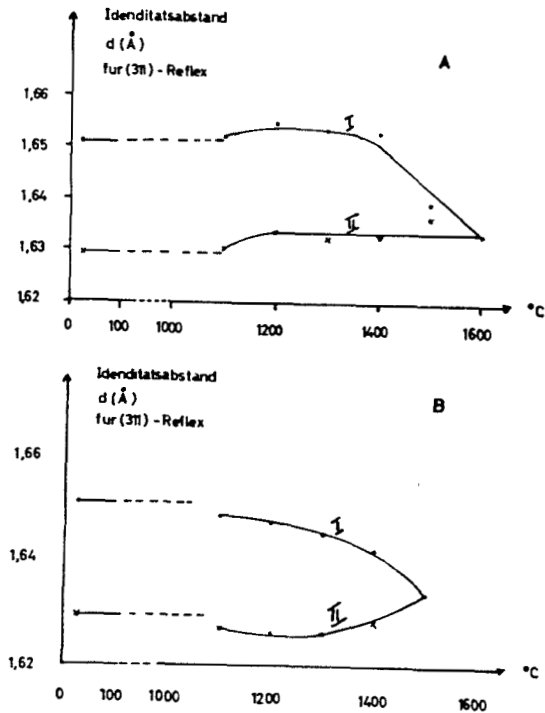


Abbildung 26

"d"-Werte der Reaktionsprodukte der Reaktion $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$ als Funktion von Zeit u. Reaktionstemperatur (A=1^h, B=8^h)

So ist bei der einstündigen Erhitzungskurve eine Zunahme der Gitterkonstanten des UO_2 -reicheren Anteils im Gemisch zu beobachten, die nicht zu erklären ist, da sowohl bei UO_{2+x} als auch bei $(\text{U}_{1-x}, \text{Pu}_x)\text{O}_2$ mit steigendem x die Gitterkonstante kleiner werden muß. Reell könnte dieser Effekt nur sein, wenn für diese Versuche kein $\text{UO}_{2,00}$ eingesetzt wurde, sondern UO_{2+y} , welches nach UO_{2+x} ($y > x$) übergeht.

In der Diskussion über diese Arbeit wird bemerkt, daß die Ergebnisse englischer und amerikanischer Arbeiten größere Abweichungen zeigen, was auch für das Phasendiagramm des Systems UO_2 - PuO_2 zutrifft.

Pijanowski und de Luca (272) bestimmten die Liquiduskurve des Systems UO_2 - PuO_2 in Wasserstoff und Heliumatmosphäre. Sie zeigt bei 10 Gew.-% PuO_2 und 2825°C ein stark ausgeprägtes Maximum und fällt dann kontinuierlich mit steigendem PuO_2 -Gehalt. Das Schmelzpunktmaximum liegt etwa 100°C über der auf einen PuO_2 -Gehalt von Null extrapolierten Liquiduskurve. Bei neueren Messungen fand Chikalla (265,273) (Abbildung 27) den gleichen Verlauf im Gegensatz zu den von ihm selbst früher durchgeführten Untersuchungen (271).

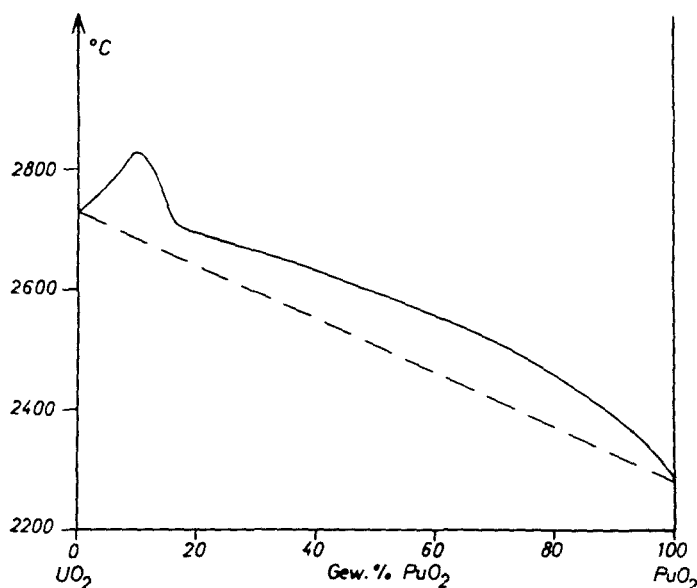


Abbildung 27

Liquiduskurve des Systems UO_2 - PuO_2 (272)

3.5. Die Reaktion der Oxide der Elemente Thorium - Americium mit Alkalioxiden

3.5.1. Ternäre Oxide der Elemente Thorium und Protactinium mit Alkalien

Thoriumdioxid reagiert mit Na_2O bei $400-600^\circ\text{C}$ unter Bildung von Na_2ThO_3 (274). ThO_2 ist das einzige vierwertige Element der Actinidenreihe, von dem bisher ein ternäres Oxid mit Alkalien bekannt ist. Ein quantitativer Aufschluß des ThO_2 , d.h. vollständige Verbindungsbildung, ist jedoch nur bei Anwendung eines Überschusses Na_2O über das stöchiometrische Verhältnis 1:1 möglich. Trotz der sehr ähnlichen Ionenradien von Na^+ und Th^{4+} besitzt Na_2ThO_3 keine Kochsalzstruktur wie z.B. Na_2CeO_3 (85), sondern eine noch nicht aufgeklärte Struktur.

Li_2O geht mit ThO_2 keine Reaktion ein (274). Versuche über die Reaktion von ThO_2 mit anderen Alkalioxiden sind noch nicht bekannt.

Auch über die Reaktion von Pa_2O_5 mit Alkalioxiden sind noch keine ausführlichen Versuche bekannt. Nach Maddock und Flegenheimer (275) gelingt es nicht, Pa_2O_5 durch eine Schmelze mit Na_2O_2 in einen wasserlöslichen Zustand zu überführen, wie dies von Niob und Tantal bekannt ist. Aus den bisher bekannten chemischen Eigenschaften des Protactiniums ist jedoch eher zu vermuten, daß das Pa_2O_5 mit Na_2O_2 in der Schmelze in chemische Reaktion trat, beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser jedoch Totalhydrolyse erfolgte. Dagegen soll ein Aufschluß des Pa_2O_5 mit einer KOH-Schmelze möglich sein, wie von Jakovac und Lederer (276) aus papierchromatografischen und elektrophoretischen Untersuchungen mit Tracermengen ^{233}Pa geschlossen wurde. Der Aufschluß kann dabei nur über die Bildung eines ternären Oxids im System $\text{K}_2\text{O}-\text{Pa}_2\text{O}_5$ erfolgen.

3.5.2. Ternäre Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalien

3.5.2.1. Einführung

In den vergangenen Jahren wurde besonders von russischen Autoren das thermische Reaktionsvermögen der verschiedenen Oxide des Urans mit Alkalioxiden systematisch bearbeitet, wobei neben chemischen Untersuchungen besonderer Wert auf die Aufklärung der jeweiligen Kristall -

| Me ⁺ | Uran | Literatur | Neptunium | Literat. | Plutonium | Literat. | Americium | Literatur |
|-----------------|---|--|--|----------|------------------------------------|----------|--|-----------|
| Li ⁺ | Li ₂ U ₃ O ₁₀ | 277,278 | neg. | 279 | neg. | 279 | | |
| | Li ₂ U ₂ O ₇ | 277,278 | neg. | 279 | neg. | 279 | | |
| | α-Li ₂ UO ₄ | 92,277,278, 280-282 | neg. | 279 | neg. | 279 | | |
| | β-Li ₂ UO ₄ | 92,277,278, 282 | neg. | 279 | neg. | 279 | | |
| | Li ₄ UO ₅ | 274,277,278, 283,284 | Li ₄ NpO ₅ | 279 | Li ₄ PuO ₅ | 279 | Li ₄ AmO ₅ | 102 |
| | Li ₆ UO ₆ | 285 | Li ₆ NpO ₆ | 279 | Li ₆ PuO ₆ | 279 | Li ₆ AmO ₆ | 102 |
| Na ⁺ | Na ₂ U ₂ O _{7-x} | 286 | | | neg. | 279 | | |
| | Na ₂ U ₂ O ₇ | 169,278,282, 287-292 | Na ₂ Np ₂ O ₇ | 279 | neg. | 279 | | |
| | α-Na ₂ UO ₄ | 168,169,278, 282,289,292 | α-Na ₂ NpO ₄ | 279 | neg. | 279 | | |
| | β-Na ₂ UO ₄ | 92,167,278, 280,282,286, 289,292 | β-Na ₂ NpO ₄ | 279 | neg. | 279 | | |
| | α-Na ₄ UO ₅ | 279 | α-Na ₄ NpO ₅ | 279 | α-Na ₄ PuO ₅ | 279 | α-Na ₄ AmO ₅ (?) | 102 |
| | β-Na ₄ UO ₅ | 278,283,284, 289,290 | β-Na ₄ NpO ₅ | 279 | β-Na ₄ PuO ₅ | 279 | neg. | 102 |
| | neg. | 124 | Na ₆ NpO ₆ | 279 | Na ₆ PuO ₆ | 279 | Na ₆ AmO ₆ | 102 |

Tabelle 27

Alkalioxometallate(VI) des Urans mit Kalium, Rubidium und Cäsium

| Kalium | Literatur | Rubidium | Literatur | Cäsium | Literatur |
|--------------------|----------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|---------------------|
| $K_2U_6O_{19}$ | 278,293 | $Rb_2U_6O_{19}$ | 278,294 | $Cs_2U_6O_{19}$ | 278, 295 |
| $K_2U_4O_{13}$ | 278,293 | $Rb_2U_4O_{13}$ | 278,294 294 | $Cs_2U_4O_{13}$ | 278,295 |
| $K_2U_3O_{10}$ | 278,291,293 | neg. | 294 | $Cs_2U_4O_{13-x}$ | 296 |
| $K_2U_2O_{7-x}$ | 286 | | | $Cs_2U_3O_{10}$ | 278,295 |
| $\alpha-K_2U_2O_7$ | 95,278,282, 288,291-293 | $Rb_2U_2O_7$ | 95,278,282, 288,294 | $Cs_2U_2O_7$ | 278,295 |
| $\beta-K_2U_2O_7$ | 288 | | | | |
| $\alpha-K_2UO_4$ | 95,278,280, 282,293 | Rb_2UO_4 | 278,280, 282,294 | Cs_2UO_4 | 278,280, 282,295 |
| $\beta-K_2UO_4$ | 297 | | | | |
| K_4UO_5 | 278,293,297 | Rb_4UO_5 | 278,294 | | |

Tabelle 28

Alkalioxometallate(V) des Urans und der Transurane mit Alkalien

| Uran | Literatur | Neptunium | Lit. | Plutonium | Lit. | Americium | Lit. |
|----------------|-----------------------------------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|
| $LiUO_3$ | 95,100,124 214,286, 298,299 | neg. | 279 | neg. | 279 | neg. | 102 |
| Li_3UO_4 | 124 | Li_3NpO_4 | 279 | Li_3PuO_4 | 279 | Li_3AmO_4 | 102 |
| Li_7UO_6 | 124 | neg. | 279 | neg. | 279 | neg. | 102 |
| $NaUO_3$ | 95,100,166, 286,297-299 | neg. | 279 | neg. | 279 | | |
| Na_3UO_4 | 124 | Na_3NpO_4 | 279 | Na_3PuO_4 | 279 | | |
| KUO_3 | 95,166,286, 299 | | | | | | |
| $RbUO_3$ | 166 | | | | | | |
| Rb_xUO_3 | 286,299 | | | | | | |
| $l \times 0,8$ | | | | | | | |

struktur gelegt wurde. Man besitzt somit heute eine weitgehende Kenntnis der ternären Oxide von U(V) und U(VI) mit Alkalien, wenn auch teilweise bisher noch nicht aufgeklärte Diskrepanzen in der Deutung der Ergebnisse vorhanden sind.

Die Tabellen 26-28 enthalten eine Zusammenstellung der durch Festkörperreaktion erhältlichen ternären Oxide des U(V) und U(VI) mit Alkalien. Präparate verschiedener Zusammensetzung, die nur aus wässriger Lösung erhalten werden, sind nicht mit aufgeführt, da besonders hier noch die widersprechendsten Ergebnisse vorliegen, die eine eindeutige Beschreibung nicht gestatten. Diese Tabellen enthalten gleichzeitig die bisher bekannten Alkalioxometallate(V) und (VI) der Transurane. In diese Tabellen sind auch Versuche mit negativen Ergebnissen aufgenommen worden. Eine freie Stelle in den Tabellen bedeutet, daß darüber noch keine Untersuchungen bekannt sind.

3.5.2.2. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(VI)

3.5.2.2.1. Darstellungsbedingungen

Die einfachste Methode zur Darstellung der Uranate(VI) ist die Festkörperreaktion von UO_2 , U_3O_8 oder UO_3 (bzw. einem verglühbaren Salz von U(VI) wie $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ etc.) mit dem Oxid, Peroxid, Hydroxid etc. des betreffenden Alkalimetalls im jeweils benötigten Molverhältnis unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen. Für die Darstellung der Uranate(VI) mit $\text{U:Me} = 1:>2$ ist es jedoch vorteilhaft, die Reaktion mit dem Peroxid oder - falls leicht darzustellen - mit dem Oxid des Alkali-elements durchzuführen. In mehreren Fällen ist auch eine Darstellung mit Alkalihydroxid oder -karbonat möglich, jedoch sind dann bis zum quantitativen Umsatz höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten nötig. Teilweise (z.B. bei Li_6UO_6) sind eng umgrenzte Reaktionsbedingungen einzuhalten, da bei höheren Temperaturen Zersetzungerscheinungen oder Verluste von Alkalioxid infolge Sublimation auftreten. Ferner soll z.B. Na_4UO_5 oberhalb 400°C nach $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{O}$ (290) zerfallen, was jedoch nicht bestätigt werden konnte (279). Na_4UO_5 bildet sich auch bei der Reaktion von UO_3 mit NaOH in der Schmelze, wobei es bei 400°C als unlöslicher Niederschlag aus der NaOH-Schmelze ausfällt (290).

Die bei den Monouranaten Me_2UO_4 (Me = Li, Na, K) erhältliche α -Modifikation ist das Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von $400\text{-}900^\circ\text{C}$. Oberhalb ca. 900°C wandeln sich die α -Monouranate in die β -Modifikation

um (Umwandlungstemperatur für Li_2UO_4 : $\sim 1300^\circ\text{C}$, für Na_2UO_4 : 930°C und für K_2UO_4 : 900°C).

Bei Versuchen zur Darstellung von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ bzw. $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ aus $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Me}_2\text{CO}_3$ (MeCl , MeNO_3 , Me_2SO_4) ergab sich eine abnehmende Reaktionsfähigkeit in der Reihe $\text{CO}_3^{--} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{--}$ (290-292).

Die Darstellung der ternären Oxide des Np(VI), Pu(VI) und Am(VI) mit Lithium und Natrium erfolgt zweckmäßigerweise ebenfalls durch Festkörperreaktion des entsprechenden Transurandioxids mit Lithiumoxid bzw. Natriumperoxid im Sauerstoffstrom bei $400-900^\circ\text{C}$. Auf diese Weise werden sehr reine Präparate mit jeweils vollständiger Oxydation des X(IV) zu X(VI) erhalten, wie sich aus den Absorptionsspektren der in verdünnten Säuren gelösten Substanzen ergibt. Im Falle der Natrium- oder Kaliumverbindungen kann ein Peroxidgehalt der Präparate mittels des Absorptionsspektrums der gelösten Substanz nachgewiesen werden. Das beim Auflösen von - evtl. vorhandenem - Na_2O_2 oder KO_x in verdünnten Säuren (ln HNO_3 oder ln HCl) in der Kälte gebildete H_2O_2 reagiert mit Pu(VI) und Np(VI) sehr schnell unter Reduktion derselben zu Pu(IV) und Np(V), die im Absorptionsspektrum leicht festgestellt werden können. H_2O_2 reagiert dabei mit X(VI) bedeutend schneller als mit dem Chloridion in ln HCl . Aus dem Fehlen der X(<VI)-Absorptionsbanden ergibt sich somit auch das Kriterium der Peroxidfreiheit der Reaktionsprodukte. Wässrige Lösungen von Am(VI) oder Am(V) reagieren mit H_2O_2 sofort unter Bildung von Am(III) und Sauerstoff.

Während NpO_2 unter oxydierenden Bedingungen mit Soda zu Na_2NpO_4 reagiert, d.h. aufgeschlossen wird, tritt bei der Reaktion von PuO_2 mit Na_2CO_3 nur ein sehr unvollständiger Aufschluß des eingesetzten PuO_2 ein. Bei Anwendung eines sehr großen Sodaüberschusses und langen Reaktionszeiten (z.B. 40 h bei 700°C) gelingt auch ein vollständiger Aufschluß des PuO_2 unter Bildung von $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$.

Die den Di- und Monouranaten(VI) entsprechenden ternären Oxide in den Systemen $\text{Li}_2\text{O-PuO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-NpO}_3$ und $\text{Na}_2\text{O-PuO}_3$ konnten nicht erhalten werden. Bei Umsetzungen $\text{XO}_2:\text{Me}_2\text{O} = 1:<2$ ($\text{X} = \text{Np}, \text{Pu}$) im Temperaturbereich von $400-900^\circ\text{C}$ bildete sich stets Me_4XO_5 , während die restliche Menge XO_2 unverändert blieb. Als Erklärung für diesen Befund bietet sich die geringe thermische Stabilität von X(VI), verbunden mit den zu erwartenden, komplizierteren Kristallstrukturen niedrigerer Symmetrie als bei Me_4XO_5 . Auf diese Weise dürfte sich auch der von Scholder (274)

an mehreren ternären Metalloxidsystemen beobachtete Befund erklären lassen, daß eine Zunahme der Sauerstoffkoordinationszahl (Zunahme des Basengehalts) eine erhöhte thermische Stabilität höherer Wertigkeitsstufen von Elementen mit sich bringt.

Die Oxometallate des Typs Me_6XO_6 zeigen zumindest bei den Actiniden Np + Pu eine bedeutend herabgesetzte thermische Stabilität gegenüber dem - kristallografisch höhersymmetrischen - Typ Me_4XO_5 , obwohl bei den Zersetzungstemperaturen von Me_6XO_6 das frei werdende Alkalioxid zumeist im Reaktionsprodukt bleibt, was z.B. am Eintreten einer Rückreaktion bei tieferen Temperaturen zu erkennen ist. Eine Zunahme des Verhältnisses Metalloxid:Basenoxid ist also zumindest bei den Actiniden nicht gleichbedeutend mit Erhöhung der thermischen Stabilität der höchsten Wertigkeitsstufe.

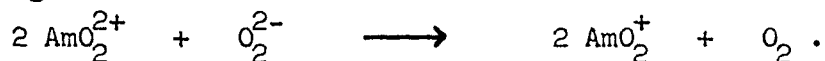
Da die Bildungsenthalpien (300) der Alkalimonouranate(VI) untereinander kaum verschieden sind, dürften die Bildungsenthalpien auch für sämtliche "hypothetischen" Alkalimonoplutonate(VI) zumindest sehr ähnlich sein. Dies bedeutet, daß Versuche zur Darstellung von Me_2PuO_4 (Me = K, Rb, Cs) nicht sehr erfolgversprechend sein werden. Das gleiche Ergebnis ist auch für die Monoamericat(VI) zu erwarten.

Dagegen reagiert NpO_2 mit Na_2O_2 im Molverhältnis 2:1 und 1:1 zu $Na_2Np_2O_7$ und α - oder β - Na_2NpO_4 . Bei der Darstellung von α - Na_2NpO_4 ist unterhalb $400^\circ C$ zuvor eine partielle Bildung von $Na_2Np_2O_7$ zu bemerken.

XO_2 (X = U, Np, Pu, Am) reagiert mit Me_2O (Me = Li, Na) im Verhältnis 1:2 in Sauerstoffatmosphäre unter Bildung von Me_4XO_5 . Bei Versuchen zur Darstellung von Na_4XO_5 erhält man bei $400^\circ C$ bis $450^\circ C$ die bisher unbekannte α -Modifikation, die sich bei höheren Temperaturen in die β -Modifikation umlagert. Bei der Darstellung von Na_6XO_6 (X = Np, Pu) erhält man vor der Bildung dieses ternären Oxids ebenfalls zuerst α - Na_4XO_5 , das in weiterer Reaktion bei erhöhter Reaktionstemperatur oder längerer Reaktionszeit mit dem eingesetzten Na_2O zu Na_6XO_6 reagiert, welches bei weiterer Temperaturerhöhung nach β - Na_4XO_5 zerfällt. Nach Ippolitova et al. (289) führt die Darstellung von β - Na_4UO_5 über die intermediäre Bildung von $Na_2U_2O_7$ bzw. Na_2UO_4 . Dieser Bildungsweg konnte bei der Darstellung von $(\alpha+\beta)$ - Na_4NpO_5 nicht beobachtet werden, da bei den niedersten Reaktionstemperaturen als erstes Reaktionsprodukt α - Na_4NpO_5 beobachtet wurde.

Die Reaktion $AmO_2 + 3 Na_2O_2$ führt bei $400-500^\circ C$ in Sauerstoffatmosphäre

zu Reaktionsprodukten, die nach Ausweis des Röntgendiagramms mit größter Wahrscheinlichkeit Na_6AmO_6 darstellen. Die Reflexe auf den Röntgendiagrammen entsprechen vollständig denjenigen von z.B. Na_6NpO_6 , so daß zumindest Isotypie vorliegen dürfte. Der chemische Beweis für das Vorliegen von Am(VI) konnte jedoch noch nicht einwandfrei erbracht werden. Eine vollständige Oxydation des Am(IV) zu Am(VI) gelingt nur dann, wie aus dem Verschwinden der AmO_2 -Reflexe auf den Röntgendiagrammen zu erkennen ist, wenn ein Überschuß von 0,3-0,5 Mol Na_2O_2 über das stöchiometrische Molverhältnis hinaus angewandt wird. Das bei der Hydrolyse dieses Na_2O_2 gebildete H_2O_2 reagiert mit dem Am(VI) des Na_6AmO_6 in alkalischer Lösung nach



Da ein Mol H_2O_2 demnach 2 Äquivalente Am(VI) zu Am(V) reduziert, ist es nicht verwunderlich, daß nach Auflösung der Na_6AmO_6 -Reaktionsprodukte - dies erfolgt unter starker Gasentwicklung (O_2) ! - die Absorptionsspektren dieser Lösungen als Hauptbestandteil Am(V) anzeigen. Die Untersuchungen über das System AmO_3 - Na_2O sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Li_2O reagiert mit XO_2 im Verhältnis 3:1 in oxydierender Atmosphäre oberhalb 400°C direkt zu Li_6XO_6 . Eine Li_4XO_5 -Zwischenstufe wurde nicht beobachtet.

Tabelle 29 zeigt eine Zusammenfassung von Analysendaten für die ternären Oxide der Systeme $\text{Me}_2\text{O-XO}_3$ (Me = Li, Na ; X = Np, Pu). Die Darstellungstemperaturen ergeben sich aus den im nächsten Abschnitt (3.5.2.2.2.1.) angegebenen Daten. Als Reaktionszeiten wurden für Me_6XO_6 und $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ 2 x 8h, für die übrigen Verbindungstypen 2 x 24-36h gewählt, wobei die ternären Oxide mit Me = Li die längeren Reaktionszeiten benötigen.

Tabelle 29

Analysendaten der Systeme $\text{Me}_2\text{O}-\text{XO}_3$ (Me = Li, Na ; X = Np, Pu)

| Substanz | % XO_3 | % $\text{Me}_2\text{O}^{+)$ | $\text{XO}_3:\text{Me}_2\text{O}$ |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Na_2NpO_4 | gef. 81,8 % NpO_3 | 18,2 % Na_2O | 1:1,02 |
| | ber. 82,13 % NpO_3 | 17,87 % Na_2O | 1:1,00 |
| Na_4NpO_5 | gef. 69,5 % NpO_3 | 30,5 % Na_2O | 1:2,02 |
| | ber. 69,68 % NpO_3 | 30,32 % Na_2O | 1:2,00 |
| Na_6NpO_6 | gef. 60,8 % NpO_3 | 39,2 % Na_2O | 1:2,96 |
| | ber. 60,51 % NpO_3 | 39,49 % Na_2O | 1:3,00 |
| Na_4PuO_5 | gef. 70,5 % PuO_3 | 29,5 % Na_2O | 1:1,94 |
| | ber. 69,83 % PuO_3 | 30,17 % Na_2O | 1:2,00 |
| Na_6PuO_6 | gef. 60,3 % PuO_3 | 39,7 % Na_2O | 1:3,05 |
| | ber. 60,68 % PuO_3 | 39,32 % Na_2O | 1:3,00 |
| Li_4NpO_5 | gef. 83,1 % NpO_3 | 16,9 % Li_2O | 1:1,94 |
| | ber. 82,67 % NpO_3 | 17,33 % Li_2O | 1:2,00 |
| Li_4PuO_5 | gef. 83,1 % PuO_3 | 16,9 % Li_2O | 1:1,95 |
| | ber. 82,76 % PuO_3 | 17,24 % Li_2O | 1:2,00 |
| Li_6NpO_6 | gef. 76,4 % NpO_3 | 23,6 % Li_2O | 1:2,95 |
| | ber. 76,07 % NpO_3 | 23,93 % Li_2O | 1:3,00 |
| Li_6PuO_6 | gef. 76,4 % PuO_3 | 23,6 % Li_2O | 1:2,97 |
| | ber. 76,20 % PuO_3 | 23,80 % Li_2O | 1:3,00 |

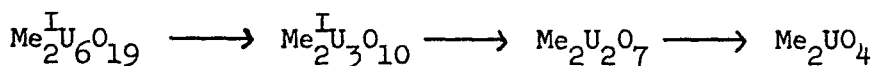
+) als Differenz zu 100 %

3.5.2.2.2. Chemische Eigenschaften

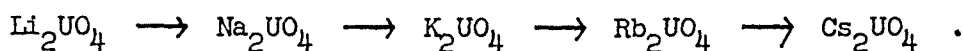
3.5.2.2.2.1. Thermische Stabilität

Die ternären Oxide des Lithiums und Natriums mit den sechswertigen Transuranen sind - wie schon bei den ternären Oxiden der Erdalkalien zu beobachten - tiefer gefärbt (dunkelgrün bis braunschwarz) als die entsprechenden Uranate. Dies ist aufgrund der geringeren Bindungsabstände X - O auch zu erwarten.

Erwartungsgemäß nimmt bei den Uranaten in der Reihe



die thermische Stabilität ab (301). Dies gilt auch für die Monouranate der Reihe



Die thermische Stabilität der Monouranate nimmt demnach in der Reihe von Li zu Cs hin ab, d.h. in Richtung zunehmender Flüchtigkeit des entsprechenden Alkalioxids und erhöhter Polarisierbarkeit des Alkali-Ions.

In Tabelle 30 sind Angaben über die zeitliche Zersetzung von Uranaten des Typs Me_2UO_4 ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) aufgeführt (278). Es wird dabei das Verhältnis $\text{UO}_{2+x} : \text{Me}_2\text{O}$ angegeben, das die Präparate nach sechsständigem Erhitzen bei den angegebenen Temperaturen besitzen.

Tabelle 30

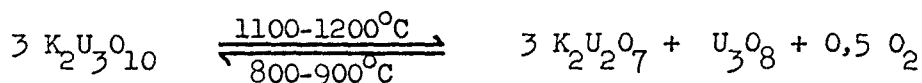
Ergebnisse der thermischen Zersetzung der Monouranate

| Temp. °C | $\text{UO}_{2+x} : \text{Me}_2\text{O}$ | | | | |
|-------------|---|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Li_2UO_4 | Na_2UO_4 | K_2UO_4 | Rb_2UO_4 | Cs_2UO_4 |
| 700 | 1:1 | 1:1,00 | 1:0,99 ₅ | 1:0,99 ₅ | 1:0,99 |
| 800 | 1:1 | 1:0,99 | 1:0,98 | 1:0,98 | 1:0,88 |
| 900 | 1:1 | 1:0,99 | 1:0,98 | 1:0,94 | 1:0,64 |
| 1000 | 1:1 | 1:0,98 | 1:0,96 | 1:0,78 | 1:0,41 |
| 1100 | 1:1 | 1:0,95 | 1:0,93 | 1:0,51 | 1:0,32 |

Es zeigt sich, daß Li_2UO_4 bis oberhalb 1300°C beständig ist, Rb_2UO_4 und Cs_2UO_4 jedoch schon bei $\leq 800^\circ\text{C}$ stärkere Me_2O -Verluste erleiden. $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ sind bis 1300°C stabil, während bei $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ schon bei 1200°C Zersetzung eintritt.

Im System $\text{Rb}_2\text{O-UO}_3$ ist $\text{Rb}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ das thermisch stabilste ternäre Oxid. Es ist noch bei 1200°C (30 h) beständig, während $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ bereits bei 900°C zu U_3O_8 abbaut. In den Systemen $\text{K}_2\text{O-UO}_3$ und $\text{Cs}_2\text{O-UO}_3$ sind jedoch die Hexauranate thermisch weitaus am stabilsten.

Die Zersetzung von $\text{K}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ verläuft reversibel nach :



In der thermischen Beständigkeit nehmen die Kaliumuranate somit eine ausgeprägte Zwischenstellung zwischen den Uranaten der leichten Alkalien (Na, Li) und der schweren Alkalien (Rb, Cs) ein. Weiterhin lassen sich z.B. Li_2UO_4 , Na_2UO_4 (Fp: $1635^\circ \pm 10^\circ$) und K_2UO_4 (Fp: $1620^\circ \pm 10^\circ$) noch unzersetzt schmelzen (302), während dies für Rb_2UO_4 und Cs_2UO_4 nicht mehr zutrifft.

Für den quantitativen Übergang $\text{Na}_2\text{UO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ist eine Reaktionszeit von 24 Stunden bei 1300°C nötig, für denjenigen von $\text{K}_2\text{UO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ eine solche von 30 Stunden bei 1200°C , während die gleiche Zersetzung von Rb_2UO_4 bei 1200°C innerhalb kurzer Zeit erfolgt (296).

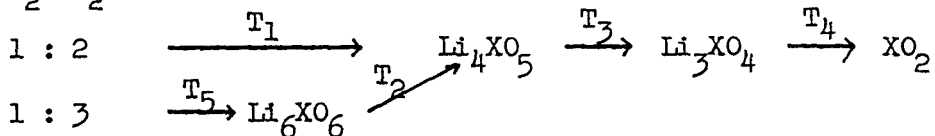
Das bei dieser Umwandlung frei werdende Alkalioxid verflüchtigt sich bei den hohen Temperaturen vollständig.

Eine abnehmende thermische Stabilität ist ebenfalls in der Reihe U - Np - Pu - Am beim Vergleich ternärer Oxide gleicher formaler Zusammensetzung zu beobachten. Dazu sind im folgenden die Darstellungs- und Zersetzungstemperaturen neben den Zersetzungswegen für die Systeme $\text{Li}_2\text{O}-\text{XO}_2-\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{PuO}_2-\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}_2$ (Abbildung 28) in Sauerstoffatmosphäre angegeben :

a) System $\text{Li}_2\text{O}-\text{XO}_2-\text{O}_2$ (X = U, Np, Pu, Am)

Molverhältnis

$\text{XO}_2:\text{Li}_2\text{O}$

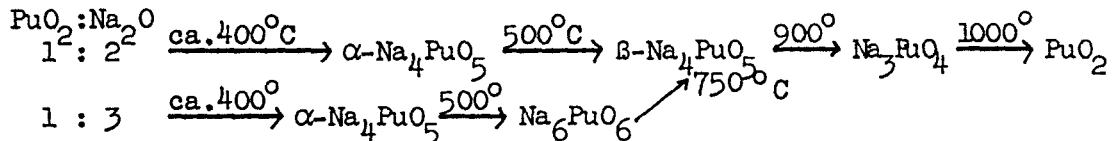


hierbei bedeuten :

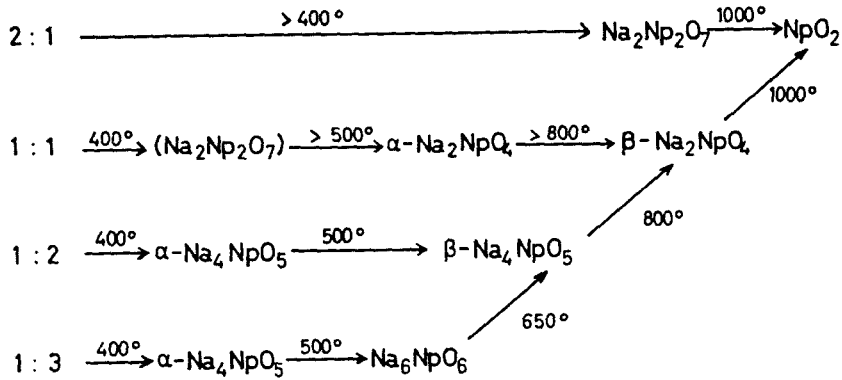
| T_x ($^\circ\text{C}$) | U | Np | Pu | Am |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $T_1 \sim T_5$ | 400-500 | 400-500 | 400-500 | 350-400 |
| T_2 | 500 | 600 | 800 | 440 |
| T_3 | > 1100 | 1100 | 900 | 550 |
| T_4 | > 1100 | 1100 | 1050 | 650 |

b) System $\text{Na}_2\text{O}-\text{PuO}_2-\text{O}_2$

Molverhältnis



c) System $\text{Na}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}_2$



Molverhältnis
 $\text{NpO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$

Abbildung 28

Bildungs- und Zersetzungsbedingungen
 im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}_2$

In inerter Gasatmosphäre liegt die Zersetzungstemperatur für den Übergang der Stufe $X(\text{VI}) \rightarrow X(\text{V})$ erwartungsgemäß niedriger. So beträgt z.B. T_3 im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{NpO}_2-\text{O}_2$ $850-900^\circ\text{C}$ und im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{PuO}_2-\text{O}_2$ $600-650^\circ\text{C}$.

Aufgrund dieser Reaktionsbedingungen läßt sich auch die Nichtexistenz von Na_6UO_6 (124) erklären. Aus den Zersetzungstemperaturen für Na_6XO_6 in der Reihe $\text{Na}_6\text{NpO}_6 \rightarrow \text{Na}_6\text{PuO}_6 \rightarrow \text{Na}_6\text{AmO}_6$ läßt sich für Na_6UO_6 eine Bildungstemperatur von etwa $500-550^\circ\text{C}$ abschätzen, bei welcher die Reaktion $3 \text{Na}_2\text{O} + \text{UO}_3$ jedoch nur $\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$ liefert.

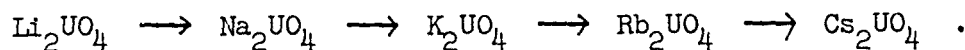
Die Reduktion der ternären Oxide des Neptuniums und Plutoniums mit Natrium und Lithium mit Wasserstoff oberhalb 400°C führt stets direkt zum Metalloxid und Alkalioxid bzw. -hydroxid. Die intermediäre Bildung eines Alkalioxometallates(V) oder (IV) während der Reaktion wurde nicht beobachtet.

Die Reduktion der Mono- und Diuranate im Wasserstoffstrom beginnt bei 500°C (299). Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 1200°C ist stets UO_2 das Endprodukt der Reduktion. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen

werden jedoch die entsprechenden Alkaliuranate(V) erhalten. Durch Zusatz von Alkalioxid zu den niederbasischen Uranaten vor der Reduktion mit Wasserstoff erhält man im Falle des Lithiums und Natriums die entsprechenden höhersauerstoffkoordinierten Uranate(V) (124).

3.5.2.2.2.2. Hydrolysenverhalten

Das hydrolytische Verhalten der Alkaliuranate(VI) im Vergleich zu den entsprechenden Alkalitransuranaten(VI) ist teilweise sehr verschieden. Die Hydrolysenempfindlichkeit der Monouranate(VI) $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{UO}_4$ nimmt zu in der Reihe



Werden jeweils 0,5 g dieser Monouranate mit 100 ml Wasser 50 bis 60 Stunden unter Rückfluß erhitzt (303), so beträgt danach das Verhältnis $\text{UO}_3:\text{Me}_2\text{O}$ im Rückstand bei

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| Li_2UO_4 | = | 1 : 0,53 |
| Na_2UO_4 | = | 1 : 0,47 |
| Rb_2UO_4 | = | 1 : 0,26 |
| Cs_2UO_4 | = | 1 : 0,28 . |

Die Hydrolyse von Na_4UO_5 gibt in glatter Reaktion $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (290). Die Hydrolyse von Li_4UO_5 und Li_6UO_6 führt ebenfalls zu Präparaten, die der analytischen Zusammensetzung des $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$ nahe kommen (124).

In allen Fällen der Hydrolyse von Alkaliuranaten(VI) enthält die wässrige Lösung kein Uran.

Auf ähnlichem Wege führt die Hydrolyse von Na_2NpO_4 , Na_4NpO_5 und indirekt auch von Na_6NpO_6 zu $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$, wie sich durch röntgenografische Untersuchung des Lösungsrückstandes nach Tempern bei 200°C ergibt.

3.5.2.2.2.3. Spektralphotometrische Untersuchungen der wässrigen Lösungen der Alkalioxotransuranate(VI)

Behandelt man die ternären Oxide Li_4XO_5 ($\text{X} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$), Na_4XO_5 ($\text{X} = \text{Pu}, \text{Am}$) und Me_6XO_6 ($\text{X} = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$; $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$) mit Wasser oder verdünnten Alkalien, so tritt bis zu einer Konzentration von 0,2-2 mg X(VI)/ml

quantitative Lösung ein. Die maximale Konzentration ist dabei eine Funktion der gelösten Verbindung. Bei höheren Metallkonzentrationen tritt Niederschlagsbildung auf. Der primär röntgenamorphe Niederschlag zeigt nach kurzzeitigem Erhitzen auf 200°C im Röntgendiagramm nur die Reflexe von NpO_2 bzw. PuO_2 .

Die entstandenen Lösungen von Me_4XO_5 bzw. Me_6XO_6 sind gelbbraun bzw. grün gefärbt und enthalten die Ionen der Transurane in molekularer, keineswegs in kolloidaler Form, wie aus den Absorptionsspektren und dem Verhalten gegenüber Ultrafiltern zu erkennen ist. Hierbei zeigen die Lösungen der ternären Oxide Me_4XO_5 und Me_6XO_6 ein vollständig verschiedenes Verhalten, das teilweise aus den Kristallstrukturen der gelösten Verbindungen zu erklären ist. Dieses verschiedene Verhalten ist durch das Vorliegen verschiedener Ionenspecies zu deuten.

Bringt man die Oxometallate(VI) des Typs Me_4XO_5 mit Wasser oder in MeOH in Lösung, so ergeben sich Lösungen, deren Absorptionsspektren vollständig mit den Spektren der Lösungen identisch sind, die man durch Zugabe des entsprechenden Alkalihydroxids zu sauren XO_2^{++} -Lösungen erhält. Diese Prozesse sind reversibel, d.h. durch Zugabe von Säure bzw. Alkali lassen sich die Ionenspecies gegenseitig ineinander überführen. $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ und $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ machen hierbei eine Ausnahme, da bei Zugabe von Wasser zu Na_4NpO_5 sofort Hydrolyse zu $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ eintritt. Auch bei Zugabe von NaOH zu Np(VI)-Salzlösungen tritt oberhalb pH 7 die Ausfällung von $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ ein, so daß auch hier gegenseitige Übereinstimmung herrscht.

Die Veränderungen der Ionenspecies bei Zugabe von Alkali zeigt sich sehr deutlich in den Absorptionsspektren von Pu(VI). Die im sauren Gebiet bei 833 μ liegende Hauptabsorptionsbande von PuO_2^{++} verschiebt sich bei Zugabe von Alkalihydroxid in das Gebiet längerwelliger Absorption. Konform damit geht eine Aufspaltung dieser Bande. Diese Verschiebung und Neubildung von Absorptionsbanden ist auf die Bildung von Komplexen mit zusätzlichen Pu-O Bindungen zurückzuführen. Dabei handelt es sich um die Bildung von Pu-OH Komplexen und nicht um Pu-O-Pu Brückenkomplexe, da in letzterem Falle bei stärkerer Alkalität eine Kolloidbildung zu erwarten wäre.

Abbildung 29 zeigt das Absorptionsspektrum von Na_4PuO_5 in Wasser (I) bzw. in 1n HCl (II) bei 1,9 mg Pu/ml.

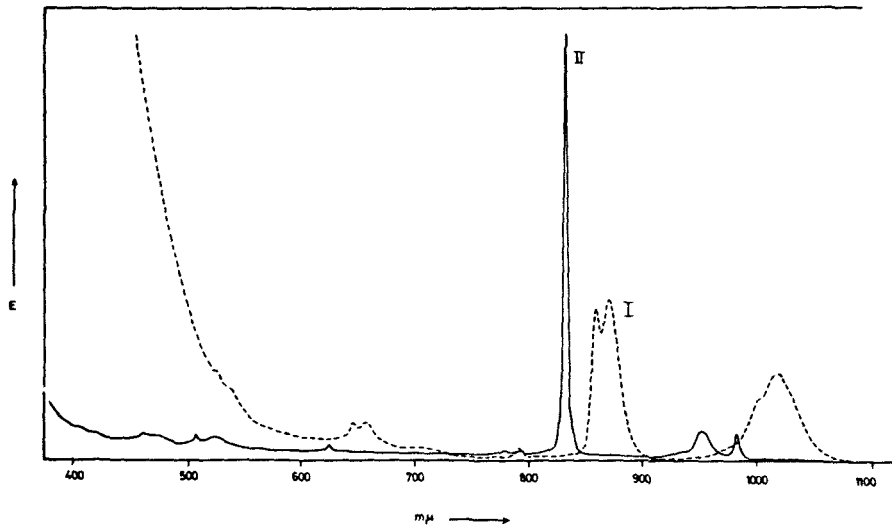
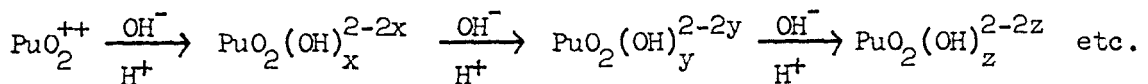


Abbildung 29

Absorptionsspektrum des in Wasser (I) bzw. in $\ln \text{HCl}$ (II) gelösten Na_4PuO_5

Mit zunehmender Alkalität nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei $868 \text{ m}\mu$ zu und die der $856 \text{ m}\mu$ Bande ab. Dieselbe Erscheinung ist auch beim Vergleich der wässrigen Lösungen von Li_4PuO_5 und Na_4PuO_5 zu beobachten. Bei der Lösung von Li_4PuO_5 besitzt die $856 \text{ m}\mu$ Bande die größere molare Extinktion, bei der Lösung von Na_4PuO_5 dagegen die $868 \text{ m}\mu$ Bande. Analoges gilt für die Absorptionsbanden bei $953 \text{ m}\mu$ und $983 \text{ m}\mu$.

Diese Verschiebung der Absorptionsbanden ist bedingt durch die Änderung des von der $(\text{OH})^-$ -Konzentration abhängigen Gleichgewichts



mit $z > y > x$. Über die einzelnen Zahlenwerte von x , y und z lassen sich vorerst keine genauen Angaben machen. Daß diese Verschiebung der $833 \text{ m}\mu$ Absorptionsbande des Pu(VI) bei Zugabe von Alkali auf die Bildung zusätzlicher Pu-O Bindungen zurückzuführen ist, zeigt auch das Verhalten des Pu^{4+} -Ions in verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Je mehr Sulfationen der gebildete Komplex $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_x]^{4-2x}$ enthält, desto größer ist die Verschiebung der - in perchlorsaurer

oder salzsaurer Lösung - bei 469 m μ liegenden intensivsten Absorptionsbande des Pu(IV) zu größeren Wellenlängen. Die Bildung dieser Sulfatkomplexe, deren Existenz auf anderen Wegen sichergestellt wurde, geschieht ebenfalls über Pu-O Bindungen.

Als weiteres Beispiel für das Auftreten neuer Absorptionsbanden bei größeren Wellenlängen als Funktion der Bildung zusätzlicher Me-O Bindungen kann auch die Bildung der Chelatkomplexe des Np(V) mit 8-Hydroxychinolin angesehen werden (304). Abbildung 30 zeigt das Absorptionsspektrum einer wässrigen Lösung, die neben nicht komplex gebundenem Np(V) die Chelatkomplexe des Np(V) mit 7-J-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure der Zusammensetzungen $\text{Np(V):A}^- = 1:1$ und $1:2$ enthält, wobei die Zusammensetzungen der Chelatkomplexe nach der Methode von Job ermittelt wurden. Anstelle des 8-Hydroxychinolins wurde bei diesen Untersuchungen dessen 7-J-5-Sulfonsäure-Derivat verwendet, da diese Np(V)-Chelatkomplexe in Wasser löslich sind. Die Sulfonsäuregruppe beteiligt sich hierbei nicht an der Komplexbildung.

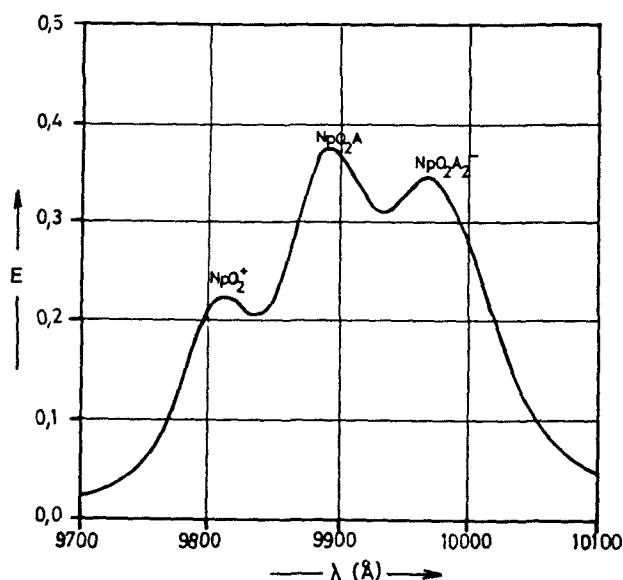
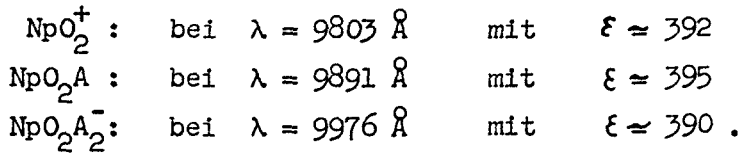


Abbildung 30

Chelatkomplexe des Np(V) mit 7-J-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure

(pH = 4,44 ; $\text{NpO}_2^+ = 1,88 \text{ mM/l}$; $\text{C}_9\text{H}_4\text{NCSO}_3\text{H} = 10,0 \text{ mM/l}$; A = Anion der 7-J-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure = $\text{C}_9\text{H}_4\text{NCSO}_3^-$)

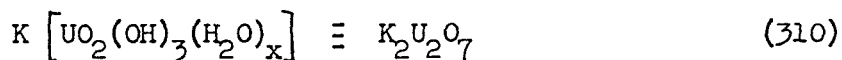
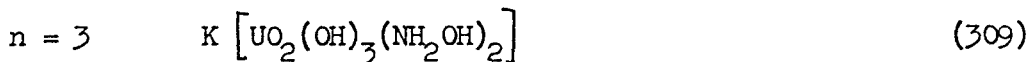
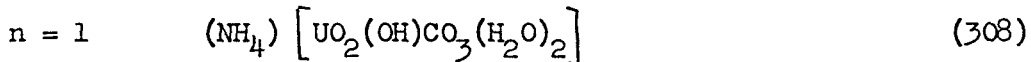
Die Maxima der Absorptionsbanden der einzelnen Ionenspecies liegen für



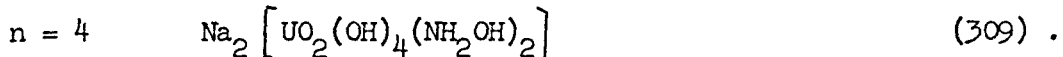
Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden mit einem "Cary Model 14 Recording Spectrophotometer" bestimmt.

Die Beständigkeit der alkalischen Lösungen von X(VI) steigt in der Reihe U-Np-Pu-Am, d.h. mit abnehmendem Ionenradius, wie auch gefordert werden muß. Die Zunahme der Beständigkeit von Hydroxokomplexen als Funktion des Ionenradius läßt sich sehr gut an der Reihe der den Actiniden analogen Lanthaniden zeigen.

Hier bilden Yb^{3+} und Lu^{3+} (sowie Sc^{3+} und In^{3+}) Hydroxokomplexe der Formel $\text{Na}_3 [\text{X}(\text{OH})_6]$ (305-307), was bei den leichten Seltenen Erden mit ihren größeren Ionenradien nicht der Fall ist. Die Hydroxokomplexe des Yb und Lu zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von NaYbO_2 bzw. NaLuO_2 . Während bei Np-Pu-Am die Hydroxokomplexe in Lösung stabil sind, lassen sich von U(VI) Komplexe $[\text{UO}_2(\text{OH})_n]^{2-2n}$, die Hydroxylionen enthalten, nur in fester Form isolieren, z.B.



Diese Formulierung des bei Zugabe von verdünnter Kalilauge zu einer UO_2^{++} -Salzlösung ausgefällten, meist als " $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ " bezeichneten Produktes erfolgte nach dem Nachweis von 3 OH^- -Gruppen im Niederschlag.



Beim Auflösen von Me_6XO_6 in ln MeOH erhält man primär eine rein grüne Lösung mit einem charakteristischen Absorptionsspektrum. Diese Lösungen sind jedoch thermodynamisch nicht stabil. Sie wandeln sich in die Lösungen um, die man durch Auflösen von Me_4XO_5 erhält. Diese Umwandlung ist irreversibel, d.h. die grünen Lösungen von X(VI) können nur durch Auflösen von Me_6XO_6 erhalten werden und nicht aus Lösungen von X(VI) durch Zugabe von Alkalihydroxid. Die Geschwindigkeit der Umwand-

lung der Ionenspecies dieser Lösungen nimmt in der Reihe Np-Pu-Am zu. Ebenso ist eine Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit abnehmender $(OH)^-$ -Konzentration zu beobachten, d.h. die Lösungen von Me_6XO_6 in Wasser sind instabiler als die Lösungen in ln MeOH. Die Umwandlungen sind von höherer als von 1. Ordnung.

Im Falle der Speciesänderung des gelösten Na_6NpO_6 ist diese Umwandlung mit der Ausfällung von $Na_2Np_2O_7$ verbunden (Fällung aus homogener Lösung).

Abbildung 31 zeigt das Absorptionsspektrum der wässrigen grünen Lösung von Li_6NpO_6 (ca. 0,1 mg Np/ml) etwa 10 Minuten nach dem Lösungsvorgang.

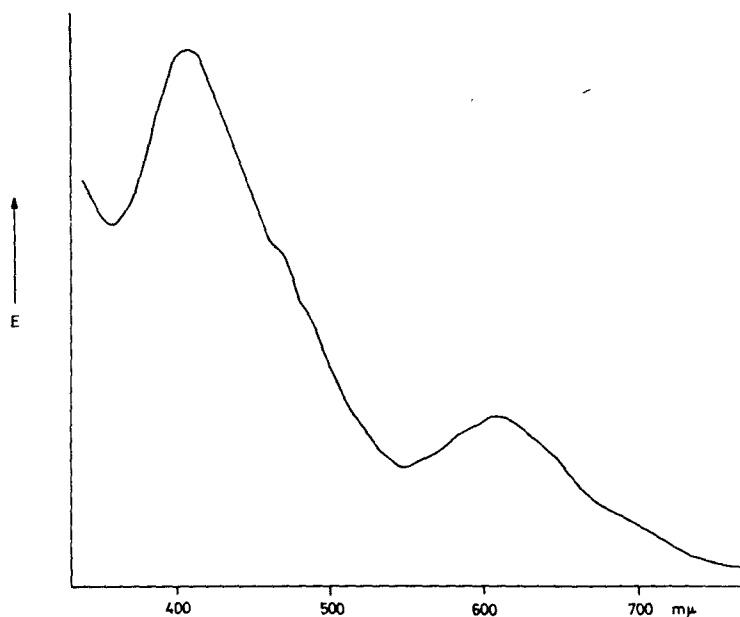


Abbildung 31

Absorptionsspektrum von Li_6NpO_6 in Wasser

Im Absorptionsspektrum von Me_6NpO_6 äußert sich die Umwandlung der Ionenspecies im Verschwinden der Bande bei 617 mμ und im Anstieg der Extinktion der Bande bei 406 mμ, d.h. die "grüne" Lösung verändert ihre Farbe nach braun. Eine analoge Erscheinung ist bei Me_6PuO_6 zu beobachten. Auch hier verschwindet die bei 630 mμ gelegene Absorptionsbande. Diese Beobachtungen zeigen, daß in den Lösungen von

Me_6XO_6 ($\text{X} = \text{Np}, \text{Pu}$) sehr ähnliche Ionenspecies vorliegen müssen, was verständlich ist, da die ternären Oxide Me_6XO_6 des Neptuniums und Plutoniums zumindest isotyp sind.

Verfolgt man die zeitliche Veränderung des Absorptionsspektrums des gelösten Na_6PuO_6 (oder Li_6PuO_6) und extrapoliert man die Veränderung der Absorptionsbanden auf den Lösezeitpunkt ($t = 0$), so kann man ersehen, daß die - je nach OH^- -Konzentration - bei 830-870 μ liegende - der Pu-O Schwingung in der PuO_2^{++} -Gruppe zugeschriebene - Absorptionsbande fehlt. Dies läßt sich unter der Annahme erklären, daß die isolierten, oktaedrischen (PuO_6) -Komplexe des Me_6PuO_6 -Kristallgitters als ganze Einheit in Lösung gehen, da bei diesem Vorgang keine gleichartigen Pu-O-Pu Bindungen gelöst werden müssen. In Lösung tritt nun eine zeitabhängige Veränderung dieser (PuO_6) -Gruppe ein, die über die Anlagerung von H^+ an die Pu-O Bindung zu hydroxylhaltigen Ionenspecies führt. Damit steht auch die zeitliche Umwandlungsgeschwindigkeit als Funktion des pH in Einklang.

3.5.2.2.3. Röntgenografische Untersuchungen

In den vergangenen Jahren wurden besonders von russischen Autoren neben chemischen Untersuchungen über die Uranate auch noch umfangreiche röntgenografische Untersuchungen durchgeführt, zumeist mit vollständigen Strukturangaben (Angabe von Raumgruppen, Bindungsabständen etc.).

3.5.2.2.3.1. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}_2\text{X}_2\text{O}_7$ und Polyuranate

Die Strukturen der Diuranate des Natriums, Kaliums und Rubidiums (282) sind Defektstrukturen des $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_7$ -Typs. Eine entsprechende Schreibweise wäre demnach $\text{Na}(\text{UO}_2)_{1,5}$ anstelle $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ etc.

Tabelle 31 enthält die hexagonalen sowie die daraus berechneten rhomboedrischen Gitterkonstanten der genannten drei Diuranate sowie $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.

Der Unterschied zwischen α - und β - $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ besteht darin, daß die $(\text{UO}_2)_{1,5}$ -Schichten in β - $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ungeordnet sind (288).

Tabelle 31

Gitterkonstanten und U-O Abstände von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$

| Substanz | Gitterkonstanten (Å) | | | | Atomabstände (Å) | |
|--|----------------------|---------------------|----------------------|----------------|-------------------|--------------------|
| | hexagonal | | rhomboedrisch | | U-20 _I | U-60 _{II} |
| | a | c | a | α | | |
| $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 3,93 | 17,76 | 6,34 | $36^\circ 7'$ | 1,92 | 2,36 |
| $\beta\text{-K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 3,98 | 19,67 | 6,95 | $33^\circ 18'$ | 1,93 | 2,38 |
| $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 4,00 | 20,77 | 7,23 | $31^\circ 49'$ | 1,93 | 2,39 |
| $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ | 3,915 $\pm 0,005$ | 17,68 $\pm 0,02$ | 6,312 $\pm 0,008$ | $36^\circ 8'$ | 1,91 | 2,35 |

Tabelle 32 enthält die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte nebst Intensitäten für die ersten 15 Linien des Röntgendiagrammes von $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.

Tabelle 32

$\sin^2 \vartheta$ -Werte und Intensitäten für $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$

| hkl rhomb. | hkl hexag. | $\sin^2 \vartheta$ gef. | $\sin^2 \vartheta$ ber. | $I_{\text{gef.}}$ |
|---------------|---------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|
| 111 | 003 | 0,0173 | 0,0171 | 3 |
| 100 | 101 | 0,0540 | 0,0536 | 4 |
| 110 | 012 | 0,0594 | 0,0593 | 5 |
| 222 | 006 | 0,0689 | 0,0684 | 2 |
| 211 | 104 | 0,0826 | 0,0821 | 3 |
| 221 | 015 | 0,0994 | 0,0992 | 2 |
| 322 | 107 | 0,1452 | 0,1448 | 2 |
| 333 | 009 | 0,1549 | 0,1539 | 4 |
| 110 | 210 | | 0,1551 | |
| 210 | 113 | | 0,1722 | |
| 332 | 018 | 0,1730 | 0,1733 | 5 |
| 111 | 021 | 0,2089 | 0,2092 | 2 |
| 200 | 202 | 0,2145 | 0,2144 | 2 |
| 321 | 116 | 0,2234 | 0,2235 | 4 |
| 220 | 024 | 0,2365 | 0,2372 | 2 |

In den Strukturen der Diuranate sowie $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ liegen hexagonale Schichten der Zusammensetzung $\text{XO}_{3,5} = (\text{XO}_2)_{0,5}$ vor.

$\text{NaUO}_3\text{F} = \text{Na}(\text{UO}_2)\text{OF}$ besitzt ebenfalls $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur ($a=3,96 \text{ \AA}$; $c=17,66 \text{ \AA}$ (286)). Es geht beim Glühen an der Luft nach $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ über,

wobei wahrscheinlich zwischen NaUO_3F und $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ eine lückenlose Mischkristallbildung existiert (288). Das Kristallgitter von

$\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ besitzt tetragonale Symmetrie mit 2 Molekülen pro Elementarzelle und $a = 5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 12,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Die Polyuranate des Kaliums $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{-}6\text{UO}_3$ besitzen hexagonale Struktur mit $a = 3,960\text{-}3,969 \text{ \AA}$ und $c = 7,001\text{-}7,010 \text{ \AA}$. $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ besitzt neben dieser hexagonalen Hochtemperaturmodifikation ($> 800^\circ\text{C}$) noch eine orthorhombische Tieftemperaturmodifikation mit $a = 6,95 \text{ \AA}$,

$b = 3,900 \text{ \AA}$ und $c = 7,19 \text{ \AA}$. Diese Strukturen bestehen aus unendlichen $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten, zwischen welchen die K-Atome und die restlichen U-Atome eingelagert sind (311). NaF nimmt bis zu ca. 2% $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ röntgenindifferent in das eigene Kristallgitter auf (312).

Die Reaktion von CaUO_4 mit $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ führt zu Reaktionsprodukten, die bei $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{UO}_{4-x}$ ($x < 0,625$) hexagonale Struktur besitzen. Dagegen weist $\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{UO}_{3,62}$ monokline Struktur auf mit $a \cdot \sin \beta = b = c \cdot \sin \beta = 4,121 \text{ \AA}$ und $\beta = 88^\circ 16'$ (286,313).

3.5.2.2.3.2. Ternäre Oxide des Typs Me_2XO_4

Nach Zachariasen (92) sind Li_2UO_4 , Na_2UO_4 und K_2UO_4 isomorph. Eine Isomorphie konnte von den russischen Autoren für $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$ und $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (Raumgruppe $D_{2h}^{23}\text{-Fmmm}$) gefunden werden ebenso wie für $\alpha\text{-K}_2\text{UO}_4$, Rb_2UO_4 und Cs_2UO_4 (Raumgruppe $D_{4h}^{17}\text{-I}4/\text{mmm}$). $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ besitzt die Raumgruppe $D_{2h}^{19}\text{-Cmmm}$.

Die Monouranate von Kalium, Rubidium und Cäsium gehören zum tetragonalen Strukturtyp des K_2NiF_4 (314), $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ kann als orthorhombisch verzerrte Struktur des K_2NiF_4 betrachtet werden. $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$, $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$, $\alpha\text{-K}_2\text{UO}_4$, Rb_2UO_4 und Cs_2UO_4 besitzen in ihrem Kristallgitter tetragonale oder pseudotetragonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten analog dem $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ (315), während $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (282) aus unendlichen $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Ketten analog $\beta\text{-Cd}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ und $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ aufgebaut ist. $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$ besitzt hexagonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten analog $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$.

Da die Uranate(VI) des Li, Na und K von Zachariasen eine andere Struktur besitzen als die Struktur der Uranate der russischen Autoren, dürfte es sich hierbei um eine - allerdings noch nicht vollständig beschriebene - 3.Modifikation handeln.

Tabelle 33 enthält eine Zusammenfassung der Gitterkonstanten der Alkali-

monouranate(VI) sowie Na_2NpO_4 , wobei die Np-O Abstände unter Verwendung der Sauerstoffparameter der analogen ternären Oxide des Urans berechnet wurden, was keinen größeren Fehler bei den einzelnen Werten bedingen dürfte.

Tabelle 33

Gitterkonstanten der ternären Oxide des Typs Me_2XO_4

| Verbindung | Gitterkonstanten (Å) | | | Atomabstände (Å) | | Literatur |
|--|----------------------|-------|--------|------------------|--------|-----------|
| | a | b | c | X-20I | X-40II | |
| (α -) Li_2UO_4 | 5,11 | 6,04 | 10,52 | | | 281 |
| α - Li_2UO_4 | 6,06 | 5,13 | 10,52 | 1,89 | 1,98 | 282 |
| β - Li_2UO_4 | 3,904 | | 16,49 | | | 167,277 |
| α - Na_2UO_4 | 9,74 | 5,72 | 3,49 | 1,90 | 2,24 | 282 |
| β - Na_2UO_4 | 5,97 | 5,795 | 11,68 | 1,93 | 2,08 | 282 |
| α - K_2UO_4 | 4,335 | | 13,10 | 1,90 | 2,17 | 282 |
| β - K_2UO_4 | 4,31 +) | | | | | 297 |
| K_2UO_4 | 7,96 | 6,90 | 19,74 | | | 92 |
| Rb_2UO_4 | 4,345 | | 13,83 | 1,91 | 2,17 | 282 |
| Cs_2UO_4 | 4,38 | | 14,79 | 1,91 | 2,19 | 282 |
| α - Na_2NpO_4 | 9,685 ++) | 5,705 | 3,455 | 1,89 | 2,22 | 279 |
| β - Na_2NpO_4 | 5,936 ++) | 5,785 | 11,652 | 1,92 | 2,07 | 279 |

+) für pseudokubische Elementarzelle , ++) jeweils $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Tabelle 34

Berechnete und gefundene $\sin^2 \vartheta$ -Werte und abgeschätzte Intensitäten für die ersten 15 Reflexe von α - Na_2NpO_4

| hkl | $\sin^2 \vartheta$ gef. | $\sin^2 \vartheta$ ber. | I gef. |
|-----|----------------------------|----------------------------|-----------|
| 110 | 0,0246 | 0,0245 | 5 |
| 200 | 0,0255 | 0,0253 | 2 |
| 001 | 0,0500 | 0,0497 | 2 |
| 020 | 0,0735 | 0,0730 | 1+) |
| 111 | | 0,0742 | |
| 310 | 0,0752 | 0,0752 | 5 |
| 201 | | 0,0750 | |
| 220 | 0,0981 | 0,0983 | 2-3 |
| 400 | 0,1015 | 0,1014 | 2 |
| 021 | 0,1229 | 0,1228 | 2-3 |
| 311 | 0,1252 | 0,1249 | 3 |
| 221 | 0,1480 | 0,1480 | 4 |
| 401 | 0,1511 | 0,1511 | 2 |
| 130 | 0,1704 | 0,1706 | 2 |
| 420 | 0,1738 | 0,1744 | 2 |

+) diffus

Tabelle 35

Berechnete und gefundene $\sin^2 \vartheta$ -Werte sowie Intensitäten für die ersten 15 Linien von $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$

| hkl | $\sin^2 \vartheta$ gef. | $\sin^2 \vartheta$ ber. | I gef. | I ber. (relativ) |
|-----|-------------------------|-------------------------|--------|------------------|
| 002 | 0,0178 | 0,0175 | 3 | 250 |
| 111 | 0,0394 | 0,0390 | 5 | 499 |
| 200 | 0,0677 | 0,0674 | 1-2 | 53 |
| 004 | 0,0703 | 0,0700 | 1-2 | 51 |
| 020 | 0,0713 | 0,0711 | 1 | 49 |
| 113 | 0,0745 | 0,0740 | 4 | 189 |
| 202 | 0,0856 | 0,0850 | 1-2 | 78 |
| 022 | 0,0890 | 0,0885 | 1-2 | 73 |
| 220 | | 0,1385 | | 68 |
| 204 | 0,1385 | 0,1375 | 2-3 | 68 |
| 024 | 0,1416 | 0,1416 | 1 | 39 |
| 115 | 0,1447 | 0,1440 | 2-3 | 74 |
| 222 | 0,1564 | 0,1560 | 3 | 73 |
| 006 | 0,1579 | 0,1576 | 1 | 18 |
| 311 | 0,1743 | 0,1739 | 2-3 | 56 |

In den Tabellen 34 und 35 sind die berechneten und experimentell gefundenen $\sin^2 \vartheta$ -Werte und abgeschätzten Intensitäten angegeben.

Für $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ enthält Tabelle 34 auch noch die berechneten Intensitäten, deren grafische Darstellung in Abbildung 32 wiedergegeben ist.

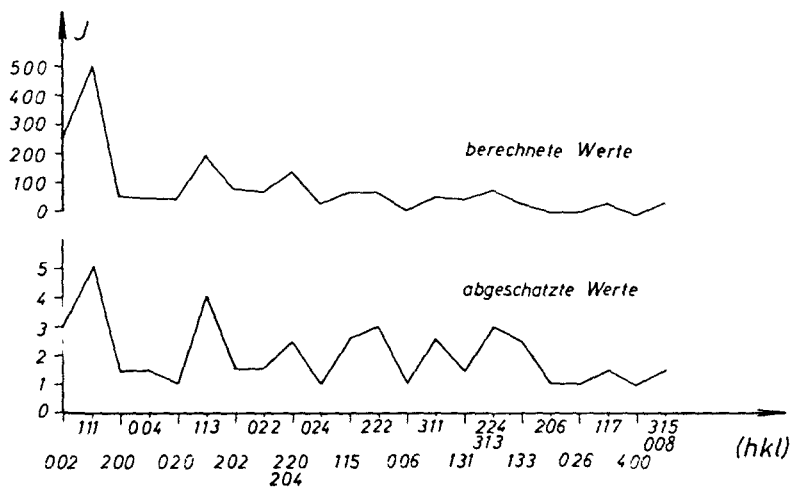


Abbildung 32

Grafische Darstellung der berechneten und gefundenen Intensitäten für die ersten 25 Linien von $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$

Aus den Werten der Abbildung 32 ist eine gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Intensitäten für $\beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ zu ersehen, wobei zur Berechnung der Intensität nach

$$I \sim P \cdot L \cdot G \cdot H \cdot F \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta} \cdot H \cdot F$$

P = Polarisationsfaktor,
L = Lorentzfaktor,
G = Geometriefaktor

H = Flächenhäufigkeitsfaktor,
F = Strukturfaktor,

nur der Anteil der Punktlagen des Neptuniums herangezogen wurde, da die leichteren Ionen Na^+ und O^{2-} nur geringe Beiträge zur Gesamtintensität der Röntgenreflexe liefern. Die Berechnung des benötigten Atomfaktors für Np^{6+} erfolgte - wie später ebenfalls für Pu^{6+} - in Anlehnung an die Werte für U-U^{6+} (316), da die Werte für die Elemente der Transurane bekannt sind (155).

Die Atomlagen betragen :

a) für $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (167)

2 U in (0 , 0 , 0 ; 1/2,1/2,1/2)
2 Na in (1/4,1/4,1/2 ; 3/4,1/4,1/2) etc.
4 O_I in \pm (0 , 0 , y) mit y = 0,195
4 O_{II} in \pm (x , 0 , 1/2) mit x = 0,245

Die Struktur des $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ kann als eine Überstruktur des Kochsalzgitters betrachtet werden, wobei nur 3/4 der Oktaederzwischenräume mit Na^+ bzw. U^{6+} ausgefüllt sind. Die Punktlagen von Uran und Natrium sind dabei nicht vertauschbar.

b) für $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ (280)

4 U in (0 , 0 , 0 ; 0 , 1/2,1/2) etc.
8 Na in (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) etc. mit z = 0,38
8 O_I in (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) etc. mit z = 0,165
8 O_{II} in (1/4,1/4, 0 ; 1/4,1/4,1/2) etc.

c) für $\alpha\text{-K}_2\text{UO}_4$ (280)

2 U in (0 , 0 , 0 ; 1/2,1/2,1/2)
4 K in (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) mit z = 0,36
4 O_I in (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) mit z = 0,145
4 O_{II} in (0 , 1/2, 0 ; 0 , 0 , 1/2)

Die nahe Verwandtschaft des $\alpha\text{-K}_2\text{UO}_4$ mit K_2NiF_4 wird sehr deutlich, wenn man die Punktlagen im K_2NiF_4 -Gitter mitbetrachtet:

| | | | |
|-------------------|----|-----------------------------------|---------------|
| 2 Ni | in | (0 , 0 , 0 ; 1/2,1/2,1/2) | |
| 4 K | in | (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) | mit z = 0,352 |
| 4 F _I | in | (0 , 0 , z ; 0 , 0 , \bar{z}) | mit z = 0,151 |
| 4 F _{II} | in | (0 , 1/2, 0 ; 0 , 0 , 1/2) . | |

3.5.2.2.3.3. Ternäre Oxide des Typs Me_4XO_5

Die ternären Oxide des Typs Me_4XO_5 (X = U, Np, Pu, Am) besitzen bei Me=Na zwei Modifikationen, während die übrigen Alkalioxometallate dieses Typs nur in einer Modifikation auftreten.

$\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ besitzt NaCl-Struktur mit statistischer Verteilung von Na^+ und X^{6+} auf die Plätze des Na^+ im Kochsalzgitter, womit die exakte Schreibweise $(\text{Na}_{0,8}, \text{X}_{0,2})\text{O}$ wäre. Aufgrund der niedrigen Darstellungstemperaturen wurden nur Röntgendiagramme mit stark diffusen Linien erhalten. Tabelle 36 enthält die Gitterkonstanten von Na_4XO_5 und Tabelle 37 die Indizierung von $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$.

Tabelle 36
Gitterkonstanten und X-O Abstände von $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$

| Substanz | a (Å) | X-O (Å) |
|---------------------------|---------------|---------|
| Na_4UO_5 | 4,766 ± 0,005 | 2,38 |
| Na_4NpO_5 | 4,739 ± 0,005 | 2,37 |
| Na_4PuO_5 | 4,718 ± 0,005 | 2,36 |
| Na_4AmO_5 | 4,70 ± 0,01 | 2,35 |

Tabelle 37
Berechnete und gefundene $\sin^2 \vartheta$ -Werte sowie abgeschätzte Intensitäten für $\alpha\text{-Na}_4\text{NpO}_5$

| hkl | $\sin^2 \vartheta$ gef. | $\sin^2 \vartheta$ ber. | $I_{\text{gef.}}$ |
|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 111 | 0,0791 | 0,0795 | 3 |
| 200 | 0,1059 | 0,1059 | 5 |
| 220 | 0,2118 | 0,2119 | 4 |
| 311 | 0,2912 | 0,2913 | 3 |
| 222 | 0,3180 | 0,3178 | 2 |
| 400 | 0,4238 | 0,4237 | 1 |
| 331 | 0,5035 | 0,5032 | 1 |
| 420 | 0,5297 | 0,5297 | 2 |

Li_4XO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ besitzen ebenfalls ein Gitter, das sich vom Kochsalzgitter ableiten läßt. Das Grundgerüst des Li_4XO_5 - und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ -Gitters ist dasjenige von $\alpha\text{-UF}_5$ (317), welches bekanntlich ebenfalls sehr nahe mit der Kochsalzstruktur verwandt ist.

Das Gitter von Li_4XO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ besitzt die Raumgruppe $C_{4h}^5\text{-I4/m}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und den Atomlagen (für $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$)

2 U in (0 , 0 , 0 ; 1/2,1/2,1/2)
 8 Na in (x , y , 1/2) etc.
 8 O_I in (x , y , 0) etc. mit x = 0,105 und y = 0,25
 2 O_{II} in (0 , 0 , 1/2 ; 1/2,1/2, 0)

Die entsprechenden Parameter für Li_4UO_5 betragen : x = 0,1 ; y = 0,28.

Für $\alpha\text{-UF}_5$ betragen die Parameter von 8 F_I: x = 0,113 ; y = 0,315.

Im tetragonalen Gitter dieses Typs liegen kettenförmige Schichten vor, die über die Spitzen der UO_6 -Oktaeder parallel der c-Achse miteinander verbunden sind.

Bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ handelt es sich um einen der relativ seltenen Fälle, bei der eine stärker geordnete Form bei höheren Temperaturen gebildet wird. Die im $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ statistisch verteilten Na^+ und U^{6+} nehmen in $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ diskrete Punktlagen ein, d.h. die Umwandlung verläuft von einer ungeordneten zu einer geordneten Struktur, allerdings mit einer Symmetrierniedrigung des Gitters verbunden.

Tabelle 38 enthält die Gitterkonstanten der in diesem Typ kristallisierenden ternären Oxide, Tabelle 39 die Indizierung von $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$.

Tabelle 38

Gitterkonstanten und X-O Abstände von Li_4XO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$

| Substanz | a (Å) | c (Å) | c/a | Lit. | U-40 _I | U-20 _{II} |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------|------|---------------------|--------------------|
| Li_4UO_5 | 6,721±0,001 | 4,451±0,002 | 0,662 | 284 | 2,00 | 2,22 |
| Li_4UO_5 | 6,736 | 4,457 | 0,662 | 283 | 1,99 ⁺) | |
| Li_4NpO_5 | 6,698±0,002 | 4,432±0,003 | 0,662 | 279 | 1,99 | 2,216 |
| Li_4PuO_5 | 6,677±0,002 | 4,421±0,003 | 0,662 | 279 | 1,98 ₅ | 2,21 |
| Li_4AmO_5 | 6,666±0,003 | 4,410±0,003 | 0,662 | 102 | 1,98 ₅ | 2,205 |
| $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ | 7,536±0,005 | 4,630±0,005 | 0,614 | 284 | 2,11 | 2,32 |
| $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ | 7,576 | 4,641 | 0,613 | 283 | 1,99 ⁺) | |
| $\beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ | 7,515±0,005 | 4,597±0,005 | 0,612 | 279 | 2,10 | 2,30 |
| $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ | 7,449±0,005 | 4,590±0,005 | 0,616 | 279 | 2,09 | 2,29 ₅ |

+) aus IR-Spektren (s.S. 30)

Tabelle 39

Berechnete und gefundene $\sin^2 \vartheta$ -Werte sowie Intensitäten für die ersten 15 Linien von $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

| hkl | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ | $I_{\text{gef.}}$ | $I_{\text{ber.}}$ |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| 110 | 0,0218 | 0,0214 | 5 | 102 |
| 101 | 0,0393 | 0,0389 | 5 | 104 |
| 200 | 0,0432 | 0,0428 | 3 | 46 |
| 211 | 0,0824 | 0,0817 | 5 | 82 |
| 220 | 0,0859 | 0,0856 | 1 | 19 |
| 310 | 0,1075 | 0,1070 | 4 | 29 |
| 002 | 0,1134 | 0,1128 | 2 | 7 |
| 301 | 0,1249 | 0,1245 | 2 | 23 |
| 112 | 0,1349 | 0,1342 | 3 | 20 |
| 202 | 0,1562 | 0,1556 | 2 | 17 |
| 321 | 0,1676 | 0,1673 | 3 | 30 |
| 400 | 0,1715 | 0,1712 | 1 | 7 |
| 222 | 0,1990 | 0,1984 | 1 | 11 |
| 411 | 0,2100 | 0,2101 | 3 | 21 |
| 420 | 0,2143 | 0,2140 | 2-3 | 10 |

In Abbildung 33 sind die gefundenen und aus den Punktlagen von Pu(VI) berechneten relativen Intensitäten der Reflexe von Röntgenaufnahmen des $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ wiedergegeben.

Für die Punktlagen der Atome in $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$ wurden die entsprechenden Parameter des $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ eingesetzt. Dies ist besonders daher berechtigt, weil sich beim Übergang der Uranverbindungen zu den Americiumverbindungen die einzelnen Gitterachsen gleichmäßig kontrahieren, d.h. c/a bleibt innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Messungen konstant.

In einer ersten Veröffentlichung russischer Autoren (278) wurde für Li_4UO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$ eine orthorhombische Struktur angenommen mit

$$a = 10,94, \quad b = 7,97, \quad c = 4,98 \text{ \AA} \quad (\text{für } \text{Li}_4\text{UO}_5; Z = 4) \quad \text{und}$$

$$a = 10,93, \quad b = 5,72, \quad c = 5,03 \text{ \AA} \quad (\text{für } \beta\text{-Na}_4\text{UO}_5; Z = 2).$$

Nähere Angaben über diese Struktur wurden nicht gemacht. Die mit diesen Gitterkonstanten berechnete Rauminanspruchnahme des Sauerstoffs für Na_4UO_5 ist mit $31,4 \text{ \AA}^3$ viel zu hoch, so daß diese Strukturangaben auch wenig wahrscheinlich sind. Die entsprechende Rauminanspruchnahme des Sauerstoffs in $\alpha\text{-Na}_4\text{XO}_5$ ($4(\text{Na}_{0,8}\text{X}_{0,2})\text{O}$ pro EZ) beträgt $27,0 \text{ \AA}^3$ für $X = \text{U}$ und $26,3 \text{ \AA}^3$ für $X = \text{Pu}$, in $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ $26,2 \text{ \AA}^3$ für $X = \text{U}$

und $25,8 \text{ \AA}^3$ für $X = \text{Pu}$, d.h. das Na^+ -Ion besitzt einen erheblichen Einfluß auf die Größe der Elementarzelle im Gegensatz zu den entsprechenden Li^+ -Verbindungen ($20 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$ bei Li_4UO_5 und $19,6 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$ für Li_4AmO_5). Dies läßt sich auch aus den Differenzen der Gitterkonstanten der Reihe Me_4XO_5 von $X = \text{U}$ zu $X = \text{Pu}$ erkennen:

| | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Li_4XO_5 | $a = 0,054 \pm 0,003 \text{ \AA}$, | $c = 0,030 \pm 0,003 \text{ \AA}$ |
| $\beta\text{-Na}_4\text{XO}_5$ | $a = 0,087 \pm 0,010 \text{ \AA}$, | $c = 0,040 \pm 0,010 \text{ \AA}$. |

Der mit einem Ionenradius von $1,32 \text{ \AA}$ für O^{2-} berechnete "theoretische" Raumbedarf des Sauerstoffs beträgt $18,4 \text{ \AA}^3$ für die oktaedrische Anordnung (Kfz-Gitter).

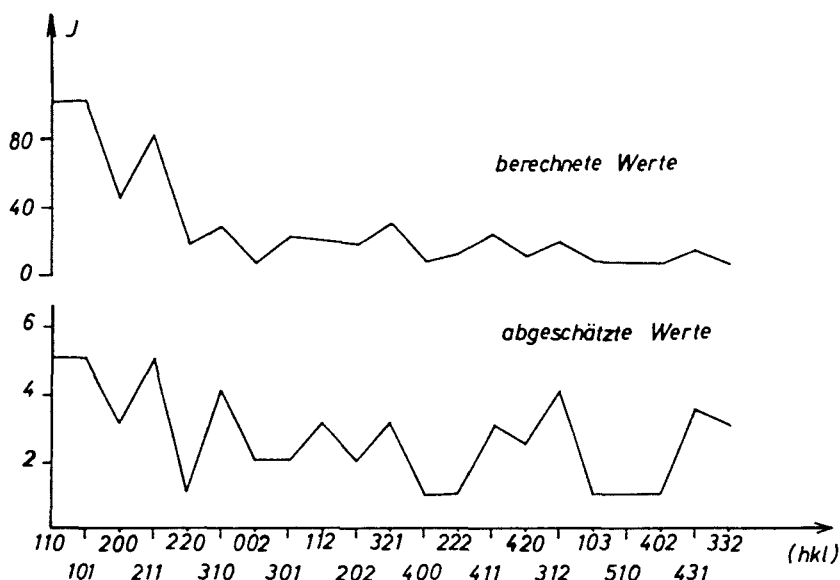


Abbildung 33

Berechnete und abgeschätzte Intensitäten für $\beta\text{-Na}_4\text{PuO}_5$

K_4UO_5 besitzt orthorhombische Symmetrie ($a = 12,92 \text{ \AA}$, $b = 3,49 \text{ \AA}$, $c = 8,57 \text{ \AA}$ mit $Z = 2$), während Rb_4UO_5 tetragonale Symmetrie ($a = 8,16 \text{ \AA}$, $c = 13,7 \text{ \AA}$ mit $Z = 4$) (278) aufweist. Es sind jedoch noch keine genaueren Strukturuntersuchungen bekannt. Infolge der größeren Ionenradien von K^+ und Rb^+ setzt sich hierbei der Raumbedarf der Elementarzelle nicht nur aus dem Raumbedarf des Sauerstoffs

zusammen wie bei den ternären Oxiden mit Li^+ und in abgeschwächter Form mit Na^+ ($38,9 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$ für K_4UO_5 und $44,2 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$ in Rb_4UO_5), sondern auch aus dem Raumbedarf der Metallionen.

3.5.2.2.3.4. Ternäre Oxide des Typs Me_6XO_6

Die ternären Oxide des Typs Li_6XO_6 ($\text{X} = \text{Np, Pu, Am}$) sowie Na_6NpO_6 und Na_6PuO_6 besitzen eine mit Li_5ReO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ (318,319) isotype Struktur. Diese hexagonale Struktur weisen auch Li_5TcO_6 und $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ auf (320). Mit der in (321) angegebenen Indizierung wurden die in Tabelle 40 angegebenen Gitterkonstanten berechnet. Eine vollständige Strukturklärung von Li_5ReO_6 wurde noch nicht durchgeführt, so daß die in Tabelle 40 angegebenen Gitterkonstanten mehr einer Pseudozelle entsprechen und nur relativ zu beurteilen sind, da bei der Indizierung des Li_5ReO_6 noch einige Unklarheiten vorhanden sind.

Tabelle 40

Gitterkonstanten ternärer Oxide des Typs Me_6XO_6

| Substanz | a (Å) | c (Å) | Literatur |
|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------|
| Li_6NpO_6 | $5,217 \pm 0,002$ | $14,70 \pm 0,05$ | 279 |
| Li_6PuO_6 | $5,184 \pm 0,002$ | $14,59 \pm 0,05$ | 279 |
| Li_6AmO_6 | $5,174 \pm 0,005$ | $14,59 \pm 0,05$ | 102 |
| Na_6NpO_6 | $5,78 \pm 0,02$ | $16,0 \pm 0,1$ | 279 |
| Na_6PuO_6 | $5,76 \pm 0,02$ | $15,9 \pm 0,1$ | 279 |
| $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ | 5,034 | 14,12 | 319 |
| $\beta\text{-Li}_6\text{TcO}_6$ | $5,05 \pm 0,01$ | $14,20 \pm 0,04$ | 320 |
| Li_5ReO_6 | 5,053 | 14,2 | 319 |
| Li_5TcO_6 | $5,04 \pm 0,01$ | $14,10 \pm 0,04$ | 320 |

3.5.2.3. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium, Plu-
tonium und Americium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(V)

3.5.2.3.1. Darstellungsbedingungen

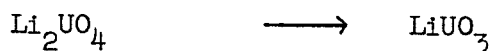
Im System X_2O_5 - Me_2O sind ternäre Oxide der Zusammensetzung $MeXO_3$ (Me = Li-Rb ; X = U), Me_3XO_4 (Me = Li, Na ; X = U, Np, Pu, Am) und Me_7XO_6 (Me = Li ; X = U) bekannt.

Die Darstellung der verschiedenen Alkaliuranate(V) kann prinzipiell nach sechs verschiedenen Methoden erfolgen :

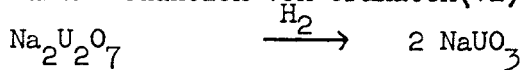
a) durch Symproportionierung



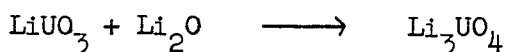
b) durch thermische Zersetzung von Uranaten(VI) gemäß



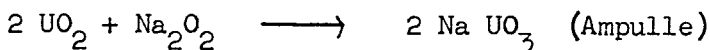
c) durch Reduktion von Uranaten(VI) gemäß



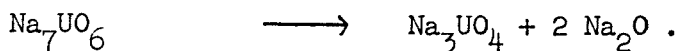
d) durch Aufbau bei höhersauerstoffkoordinierten Uranaten(V)



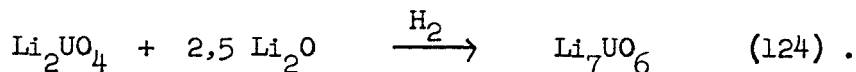
e) durch Oxydation von UO_2 bei exakter Dosierung des Oxydationsmittels gemäß



f) durch thermische Zersetzung höhersauerstoffkoordinierter Uranate(V) gemäß

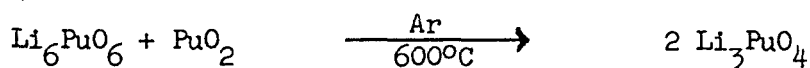


Die Methoden a) und d) ergeben sehr reine Präparate, während nach Methode c) nur bei höhersauerstoffkoordinierten Uranaten(V) reine Substanzen erhalten werden, z.B.

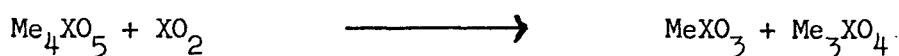


Für die Darstellung von Alkalioxometallaten(V) des Neptuniums, Plutoniums und Americiums kommen die meisten bei den Uranaten(V) genannten Methoden nur bedingt in Frage, besonders da bei den Transuranen keine $Me^I, V X O_3$ -Typen erhalten werden konnten. Die Reaktion nach a) (Symproportionierung) ist prinzipiell möglich, z.B. bei der Darstellung von

Li_3PuO_4 gemäß



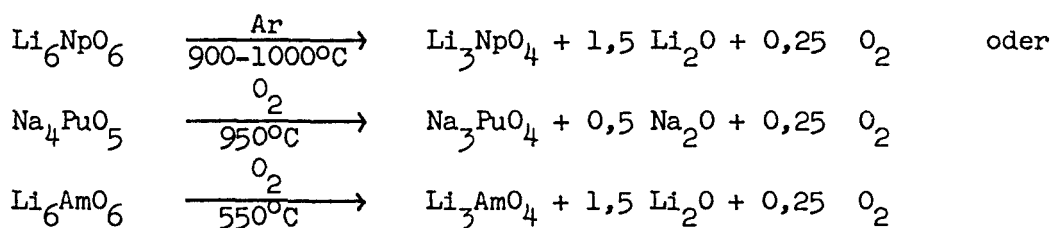
Eine partielle Bildung von ternären Oxiden des Typs MeXO_3 wäre auch durch folgende Reaktion möglich:



Es sei jedoch schon an dieser Stelle erwähnt, daß entsprechende Versuche mit $\text{X} = \text{Np, Pu}$ stets nicht in dieser Form verliefen.

Die Reaktion nach c) (Reduktion) ist dagegen nicht möglich, da die Reduktion von ternären Oxiden des Np(VI) und Pu(VI) mit Alkalien stets $\text{XO}_2 + \text{Me}_2\text{O}$ bzw. MeOH liefert und bei der fünfwertigen Stufe keinen Haltepunkt aufweist.

Die Reaktion nach d) (Aufbau) wäre - ausgehend von Me_3XO_4 - prinzipiell zwar möglich, doch konnten bisher keine höhersauerstoffkoordinierten Lithium- und Natriumoxometallate(V) der Transurane erhalten werden. Auch Versuche zur Darstellung von Na_7UO_6 blieben ohne Erfolg (124). Dagegen können die Oxometallate(V) des Typs Me_3XO_4 ($\text{Me} = \text{Li, Na}$; $\text{X} = \text{Np, Pu, Am}$) auf einfache Weise durch thermische Zersetzung entsprechender Metallate(VI) (Methode b) erhalten werden, z.B.

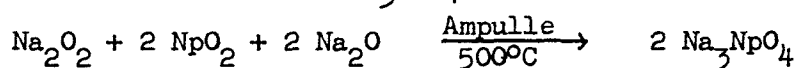


Das bei der thermischen Zersetzung gebildete Alkalioxid sublimiert bei Reaktionstemperaturen oberhalb 900°C innerhalb kurzer Reaktionszeiten quantitativ ab.

In noch einfacherer Weise werden die ternären Oxide Me_3XO_4 ($\text{Me} = \text{Li, Na}$; $\text{X} = \text{Pu, Am}$) durch Oxydation eines Gemisches $\text{XO}_2 + 1,5 \text{Me}_2\text{O}$ (Methode e) gebildet. Die benötigten Reaktionstemperaturen betragen hierbei 700°C bis 900°C (Pu) und $500-600^\circ\text{C}$ (Am).

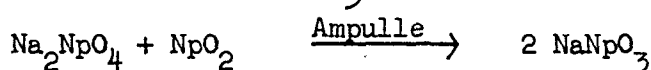
Die auf diese Weise erhaltenen ternären Oxide Me_3XO_4 sind sehr rein, auch was die Wertigkeitsstufe(V) betrifft. Zur Feststellung der Wertigkeit wurde von den in verdünnten gelösten Substanzen Absorptionsspektren aufgenommen. Die Darstellung von Na_3NpO_4 läßt sich nicht durch thermischen Abbau von Na_4NpO_5 oder Na_6NpO_6 durchführen, da der

Abbau dieser ternären Na-Np-Oxide über β - Na_2NpO_4 direkt zu NpO_2 führt. Die Darstellung von Na_3NpO_4 erfolgt daher durch Symproportionierung aus $\text{Na}_6\text{NpO}_6 + \text{NpO}_2$ bei 500°C (Ampulle, 2 x 12h). Das auf diese Weise erhaltene Na_3NpO_4 enthält jedoch noch geringe Mengen NpO_2 , wie sich aus chemischen Untersuchungen und der röntgenografischen Analyse ergibt. Die Darstellung von Na_3NpO_4 nach Methode e) gemäß



ergibt sehr unreine Präparate, die einen größeren Gehalt an NpO_2 aufweisen.

Versuche zur Darstellung von NaNpO_3 gemäß



verliefen im Temperaturbereich von $400\text{--}800^\circ\text{C}$ stets negativ, es trat keine Reaktion ein. Auch führt die thermische Zersetzung von Na_3NpO_4 direkt zu NpO_2 ohne Ausbildung einer NaNpO_3 -Zwischenstufe (Methode f).

In Tabelle 41 sind die Analysenwerte für Li_3NpO_4 , Na_3PuO_4 und Li_3PuO_4 angegeben. Für Na_3NpO_4 wurden keine Analysen durchgeführt, da die erhaltenen Präparate stets mehrere Prozent NpO_2 enthielten.

Tabelle 41

Analysendaten für Me_3XO_4 (Me = Li, Na ; X = Np, Pu), dargestellt durch thermischen Abbau von Me_4XO_5 bei $900\text{--}950^\circ\text{C}$

| Substanz | | % $\text{XO}_{2,5}$ | % $\text{Me}_2\text{O}^{+)$ | $\text{XO}_{2,5} : \text{Me}_2\text{O}$ |
|---------------------------|------|----------------------------|-----------------------------|---|
| Li_3NpO_4 | gef. | 86,4 % $\text{NpO}_{2,5}$ | 13,6 | 1 : 1,46 |
| | ber. | 86,07 % $\text{NpO}_{2,5}$ | 13,93 | 1 : 1,50 |
| Li_3PuO_4 | gef. | 86,2 % $\text{PuO}_{2,5}$ | 13,8 | 1 : 1,50 |
| | ber. | 86,15 % $\text{PuO}_{2,5}$ | 13,85 | 1 : 1,50 |
| Na_3PuO_4 | gef. | 75,2 % $\text{PuO}_{2,5}$ | 24,8 | 1 : 1,48 |
| | ber. | 75,01 % $\text{PuO}_{2,5}$ | 24,99 | 1 : 1,50 |

+) als Differenz zu 100 %

In Abbildung 34 ist das Absorptionsspektrum von Li_3AmO_4 - in ca. in HCl gelöst - wiedergegeben, wobei das Spektrum erst ca. 10 Minuten nach der Auflösung aufgenommen werden konnte.

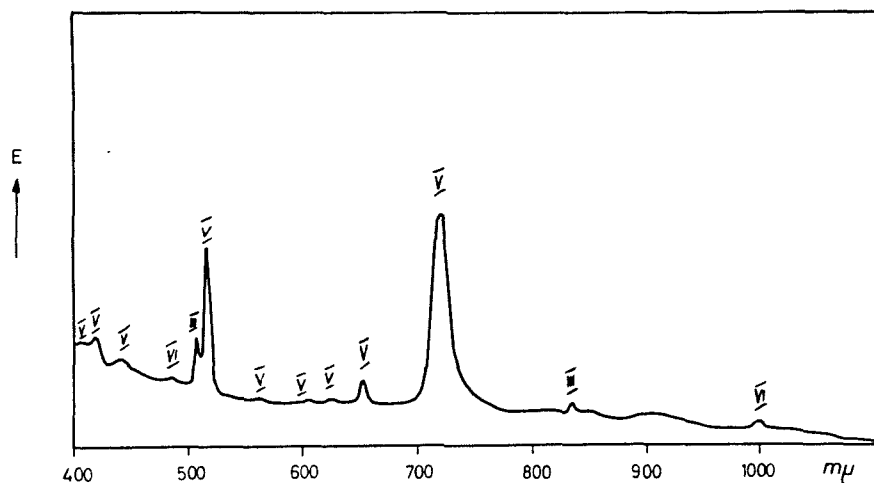


Abbildung 34

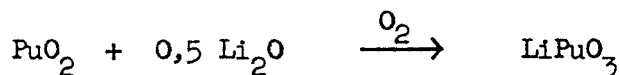
Absorptionsspektrum von Li_3AmO_4 in 1N HNO_3

Es zeigt zu > 96 % Am(V) an. Die schwachen Absorptionsbanden von Am(III) und Am(IV) stammen von der Disproportionierung des Am(V). Die relativ hohe Intensität der Am(III)-Bande bei 503 mμ im Vergleich zur Am(V)-Bande bei 514 mμ rührt daher, daß der molare Extinktionskoeffizient der ersten Bande bedeutend größer ist ($E_{\text{mol}}(503\text{m}\mu)$ ca. 380; $E_{\text{mol}}(514\text{m}\mu) = 45$). Aus dem Vergleich der beiden schwachen Banden mit annähernd gleichem molarem Extinktionskoeffizienten bei 812 mμ (Am(III)) und 995 mμ (Am(VI)) läßt sich ein Verhältnis $\text{Am}^{\text{III}}:\text{Am}^{\text{VI}}=1:1$ abschätzen. Für die Disproportionierung des Am(V) berechnet sich ein Verhältnis $\text{Am}^{\text{III}}:\text{Am}^{\text{VI}} = 1:2$. Dieser - bei einem disproportionierten Anteil von ca. 3-4 % des gesamten Am(V) - geringe Unterschied liegt zum Teil darin, daß Am(V) und Am(VI) in Lösung eine sehr rasche Selbstreduktion (ca. 4% /h) durch die hohe α -Aktivität des verwendeten Am-241 erleiden. Die strahlenchemische α -Selbstreduktion von Am(VI) ist eine Reaktion erster Ordnung und abhängig von der Art der Säure (322-324).

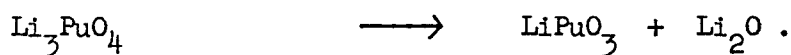
Versuche zur Darstellung von Alkalioxometallaten(V) des Typs MeXO_3 (Me = Li, Na ; X = Np, Pu, Am) schlugen fehl. Eine Darstellung durch Disproportionierung, wie z.B.



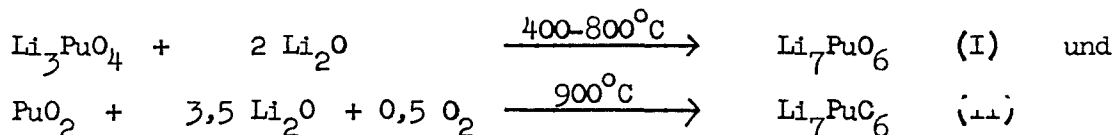
ist nicht möglich, da mit Ausnahme von Na_2NpO_4 die entsprechenden Monooxometallate(VI) nicht existieren. Die Oxydation eines Gemisches XO_2 + Alkalioid z.B.



führt ebensowenig zum Ziel (Bildung von $\text{Li}_3\text{PuO}_4 + \text{PuO}_2$ bei $400-800^\circ\text{C}$) wie ein thermischer Abbau höhersauerstoffkoordinierter Metallate(V), z.B.



Im ersteren Falle bildet sich stets Me_3XO_4 neben unreaktiertem XO_2 . Im letzteren Falle tritt Abbau zu PuO_2 ein ohne Ausbildung einer MeXO_3 -Zwischenstufe. Auch Russel et al. (123) konnten kein KPuO_3 erhalten, allerdings wurden die Reaktionsbedingungen ($\text{PuO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$, 1300°C , O_2) in diesem Falle nicht gerade sehr vorteilhaft gewählt. Ebenso waren Versuche zur Darstellung von Li_7XO_6 ($\text{X} = \text{Np, Pu, Am}$) ergebnislos. Bei den beiden eingeschlagenen Reaktionswegen, z.B.



reagierte im Falle (I) das Li_3PuO_4 mit dem Überschuß Li_2O nicht weiter bzw. es bildete sich nur Li_3PuO_4 (II).

Das gleiche Ergebnis war bei entsprechenden Versuchen mit Na^+ anstelle von Li^+ zu beobachten.

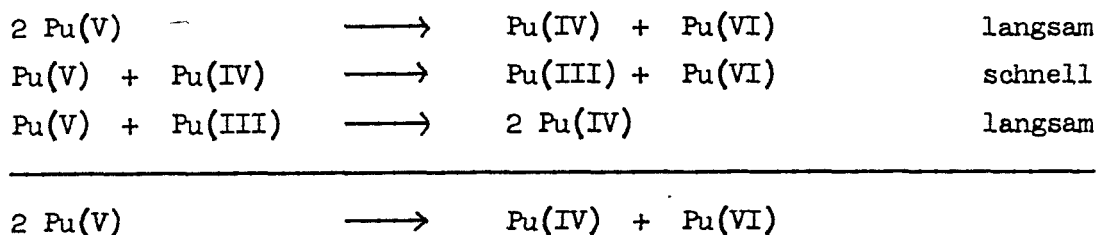
3.5.2.3.2. Eigenschaften

Magnetische Untersuchungen an LiUO_3 und NaUO_3 (325) bestätigten die Wertigkeitsstufe +5. Aus den gemessenen magnetischen Momenten mit $\mu = 1,81 \text{ BM}$ (LiUO_3) und $\mu = 1,66 \text{ BM}$ (NaUO_3) ist auf eine $6d^1$ -Elektronenkonfiguration des U(V) zu schließen. Die magnetischen Momente der beiden Uranate(V) befolgen das Curie-Weiss-Gesetz.

Die Monouranate(V) sind gegenüber Wasser stabil und werden von verdünnten Säuren in der Kälte nur langsam angegriffen (164,298).

Die Tetra- und Hexaoxouranate(V) erleiden wie die Tetraoxometallate(V) des Neptuniums und Plutoniums mit Wasser Totalhydrolyse. Mit verdünnt-

ten Säuren können sie leicht in Lösung gebracht werden. Die Uranate(V) disproportionieren hierbei sofort nach U(VI) und U(IV), die Plutonate(V) erleiden ebenfalls eine langsame, säurekonzentrationsabhängige Disproportionierung nach Pu(IV) und Pu(VI) mit etwas komplizierterem Mechanismus (326).



Das Auftreten von Pu(III) ist aus den Absorptionsspektren partiell disproportionierter Pu(V)-Lösungen eindeutig zu beobachten, wie z.B. aus dem Absorptionsspektrum des in 0,1n HCl gelösten Na_3PuO_4 zu sehen ist (Abbildung 35).

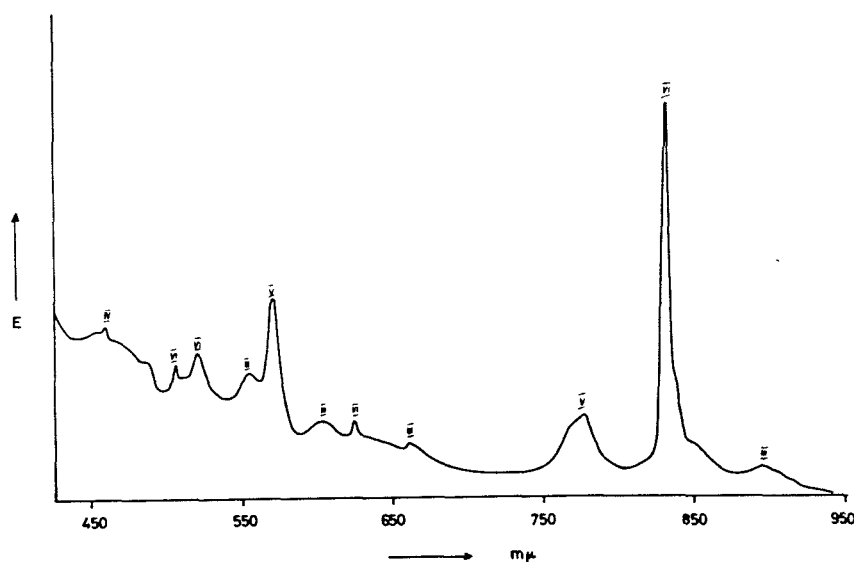


Abbildung 35

Absorptionsspektrum von Na_3PuO_4 in 0,1n HCl

Die Neptunate(V) zeigen nach dem Auflösen in 1n HCl das Spektrum von reinem Np(V). Die Disproportionierungsgeschwindigkeit des Np(V) ist sehr gering, da Np(V) in wässriger Lösung die beständigste Wertigkeitsstufe ist.

Die Americate(V) zeigen nach Auflösung in $\ln \text{HNO}_3$ ebenfalls das Spektrum von Am(V). Infolge Disproportionierung von Am(V) nach Am(VI) und Am(III) und Selbstreduktion des Am(VI) enthält die Lösung nach einigen Stunden nur noch Am(III).

Ein gegenüber allen anderen Li_3XO_4 -Verbindungen ($X = \text{U, Np, Pu}$) verschiedenes Verhalten zeigt Li_3AmO_4 . Es löst sich in Wasser zu einer gelb-braunen Lösung, die jedoch keine diskreten Absorptionsbanden zeigt.

3.5.2.3.3. Röntgenografische Untersuchungen

Während die Strukturen der ternären Oxide Li_3XO_4 ($X = \text{U, Np, Pu, Am}$) und Li_7UO_6 nicht bekannt sind, liegen Strukturuntersuchungen über Na_3UO_4 und die ternären Oxide des Typs MeUO_3 ($\text{Me} = \text{Li, Rb}$) vor. Na_3UO_4 besitzt Kochsalzstruktur mit $a = 4,77 \text{ \AA}$, die exakte Schreibweise ist somit $(\text{Na}_{0,75}\text{U}_{0,25})\text{O}$ (124).

Da keine Überstrukturlinien im Röntgendiagramm auftreten, muß eine statistische Verteilung von Na und U auf den Plätzen des Na^+ im Steinsalzgitter angenommen werden. Na_3PuO_4 und Na_3NpO_4 sind nicht isotyp mit Na_3UO_4 , die erhaltenen Röntgendiagramme lassen jedoch eine NaCl-Überstruktur vermuten, allerdings eine niedersymmetrische NaCl-Überstruktur.

Die Kristallstrukturen der Monouranate MeUO_3 ($\text{Me} = \text{Li-Rb}$) sind in Tabelle 42 angegeben.

Tabelle 42

Strukturtypen und Gitterkonstanten der Alkaliuranate(V)

| Substanz | Struktur | Literatur | Gitterkonstanten (Å) | | | |
|-----------------|--------------------------------------|-----------|----------------------|-------|-------|----------------|
| | | | a | b | c | α |
| LiUO_3 | Ilmenit hexagon. | 166,213 | 5,901 5,418 | | 7,521 | $54^\circ 36'$ |
| NaUO_3 | GdFeO_3 CaTiO_3 | 95,166 | 5,775 4,129 | 5,905 | 8,25 | $88^\circ 36'$ |
| KUO_3 | CaTiO_3 CaTiO_3 | 95,166 | 4,290 4,290 | | | |
| RbUO_3 | CaTiO_3 | 166 | 4,323 | | | |

Im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$ existiert neben LiUO_3 noch eine kubische Phase $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{U}_2\text{O}_5$ mit Fluoritstruktur ($a = 10,70 \text{ \AA}$) und Anionenfehlstellen (166). Bei weiterer Erniedrigung des Li_2O -Gehaltes ($\text{U}:\text{Li} = 1: < 0,5$) tritt neben der kubischen Phase eine hexagonale Phase ($a = 6,815 \text{ \AA}$, $c = 4,130 \text{ \AA}$) auf. Hierbei dürfte es sich um ein durch Einbau geringer Mengen Li_2O stabilisiertes U_3O_8 handeln, da beide nahezu die gleichen Gitterkonstanten besitzen. Bei sehr geringem Li_2O -Gehalt (1 Li_2O / 15-20 U_2O_5) spalten die Linien der hexagonalen Modifikation auf und geben die orthorhombische $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ -Modifikation. Daneben bildet sich $\text{UO}_{2,25}$.

3.5.2.4. Die Reaktion der Oxide der Elemente Uran, Neptunium und Plutonium mit Alkalioxiden zu Oxometallaten(IV)

Uran, Neptunium und Plutonium bilden keine Oxometallate(IV). Bei der Reaktion $\text{UO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ unter inerten Versuchsbedingungen wirkt UO_2 reduzierend auf das Na_2O , es bildet sich teilweise NaUO_3 und metallisches Natrium, welches in die kälteren Teile der Versuchsanordnung sublimiert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch im System $\text{PuO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ beobachtet. Es bildete sich hierbei ebenfalls partiell Na_3PuO_4 . Heumann et al. (327) fanden einige Andeutungen über die Bildung von Na_4UO_4 in Aufschlemmungen von UO_2 in flüssigem NaK, doch dürften die ungenügenden experimentellen Daten die Aufstellung einer Formel nicht rechtfertigen.

Ebensowenig reagiert Li_2O mit ThO_2 , UO_2 und PuO_2 unter Bildung eines Oxometallates(IV), obwohl die Darstellung von Li_4CeO_4 sowie Li_2PrO_3 (274) gelungen ist und Ce(IV) im allgemeinen ähnliche Eigenschaften wie Np(IV) und Pu(IV) zeigt.

3.5.2.5. Anwendungsmöglichkeiten der ternären Oxide der Transurane mit Alkalien

3.5.2.5.1. Ausgangssubstanzen für Untersuchungen in wässriger Lösung

Da die Elemente Np-Pu-Am in den Wertigkeitsstufen +5 und +6 kein binäres Oxid bilden, ist man zur Herstellung wässriger Lösungen die-

ser Wertigkeiten genötigt, Lösungen niederer Wertigkeitsstufen mit einem entsprechenden Oxydationsmittel nach Me(V) oder Me(VI) zu überführen.

Lösungen der Wertigkeitsstufen +5 und +6 von Np-Pu-Am sind jedoch in der Mehrzahl der Fälle sehr instabil. Sie erleiden infolge Disproportionierung oder Selbstreduktion durch die α -Strahlen rasch Veränderungen. Auch treten bei chemischen Untersuchungen dann sehr oft Schwierigkeiten auf, wenn die hergestellte Lösung nicht frei von Oxydations- oder Reduktionsmitteln ist oder noch katalytisch wirkende Schwermetallionen (Ag^+ , Bi^{3+} , Mn^{2+} etc.) enthält. Man erhält zwar in quantitativer Ausbeute z.B. Me(VI) durch Oxydation wässriger Lösungen der entsprechenden Metallionen mit Ozon oder teilweise auch durch Abrauchen mit konz. Perchlorsäure, doch steht in vielen Fällen keine Ozonisierungsapparatur zur Verfügung bzw. das Ozon reagiert ebenfalls mit der entsprechenden Säure der wässrigen Lösung. Untersuchungen in perchlorsaurem Lösung werden sehr häufig durch Hydrolysenreaktionen der Schwermetallionen erschwert, da das Perchlorat-Ion nur eine äußerst geringe Komplexbildungstendenz zeigt.

In Gestalt der Alkalioxotransuranate(V) und (VI) - und hierbei besonders der stets peroxidfreien Li-Verbindungen - besitzen wir eine "potentielle" Quelle für die Herstellung von Lösungen entsprechender Wertigkeiten der Transurane. Diese ternären Oxide lassen sich in einfacher Weise wertigkeitsrein darstellen und erleiden auch in festem Zustand über einen längeren Zeitraum keine Wertigkeitsstrahlenschäden. Sie sind in den meisten Säuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HF , CH_3COOH , CCl_3COOH etc.) leicht löslich. Die dementsprechend bereiteten Lösungen enthalten dann zwar noch Li^+ , welches in der Mehrzahl der Fälle nicht störend wirken dürfte, da seine katalytische Wirksamkeit bei chemischen Reaktionen gering ist. Bei vielen Untersuchungen (z.B. Bestimmung von Stabilitätskonstanten, Ionenspecies, Kinetik oder Disproportionierung) arbeitet man von vornherein überwiegend in Lösungen definierter Ionenstärke, so daß das Alkali-Ion des entsprechenden ternären Oxids sowieso ohne Einfluß ist.

3.5.2.5.2. Verwendung als Neutronenquellen

Bei vielen Elementen niedriger Ordnungszahl (Li, Be, F) besitzt der Wirkungsquerschnitt für die (α, n) -Reaktion bei $E_\alpha \sim 5$ MeV einen hohen Wert ; relative Werte der Wirkungsquerschnitte z.B. für die α -Strahlen des Pu-239 ($E_\alpha = 5,14$ MeV) sind :

$$\sigma_{\text{Li}} : \sigma_{\text{F}} : \sigma_{\text{Be}} = 1 : 1,2 : 15 .$$

Damit berechnet sich z.B. für Li_4AmO_5 ein Neutronenstrom von 0,8 bis $1 \cdot 10^5$ n/sec·g in dem Raumwinkel 4π . Wesentlich höhere spezifische Neutronenausbeuten liefern jedoch die Doppelfluoride des Berylliums mit Americium, z.B. $\text{BeF}_2 \cdot \text{AmF}_3$ o.ä. (ca. $1-2 \cdot 10^7$ n/sec·g).

3.5.3. Allgemeine Aussagen über die Strukturen der Uranate(VI) und ihre Beziehungen zu chemischen Eigenschaften

Während in den vorhergehenden Kapiteln die ternären Oxide des Urans und der Transurane mit Alkalien und Erdalkalien stets strukturweise behandelt wurden, soll im folgenden ein genereller Vergleich der einzelnen Strukturtypen untereinander gegeben werden. Erste Überlegungen einer solchen Struktursystematik der Uranate und deren Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften stammen von Kovba (328), werden jedoch hier in einer wesentlich erweiterten Form aufgeführt.

Wenn auch diese Struktursystematik hauptsächlich nur für die Uranate (VI) angegeben wird, so gilt sie dennoch in gleicher Weise auch für die Transuranate. Da die Uranate in ihrer Gesamtheit intensiver bearbeitet worden und ihre Eigenschaften vollständiger bekannt sind, werden sie als Modellsubstanzen gewählt, da die einzelnen Aussagen dann mehr Gewicht besitzen.

Das bestimmende Strukturelement der Uranate ist die Uran-Sauerstoff-Bindung. Bei den Uranaten findet man sechs Typen, die im folgenden stets mit I, II, III, IV, V oder VI bezeichnet werden, wobei die ersten drei Typen für die Monouranate charakteristisch sind :

- I. Hexagonale oder pseudohexagonale $(\text{UO}_2)_2$ -Schichten aus $(\text{UO}_2)_6$ -Kuben, die durch Kanten miteinander verbunden sind.

- II. Tetragonale oder pseudotetragonale $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten aus $(\text{UO}_2)_4\text{O}_4$ -Oktaedern, die durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind.
- III. Unendliche $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Ketten aus $(\text{UO}_2)_4\text{O}_4$ -Oktaedern, die ebenfalls über Kanten miteinander verbunden sind.
- IV. Unendliche UO_2 -Ketten aus $(\text{UO}_4)_2\text{O}_2$ -Oktaedern, die über gegenüberliegende Ecken miteinander verbunden sind (z.B. in Li_4UO_5 und $\beta\text{-Na}_4\text{UO}_5$).
- V. Regelmäßige oder verzerrte, quasi isolierte (UO_6) -Oktaeder, die nicht direkt miteinander verknüpft sind und keine kürzesten U-O Bindungen aufweisen (z.B. in Ba_3UO_6 und Li_6NpO_6).
- VI. Unendliche, regelmäßige XO_6 -Oktaeder, die U^{6+} und Na^+ statisch verteilt enthalten und keine kürzesten U-O Bindungen aufweisen (z.B. in $\alpha\text{-Na}_4\text{UO}_5$).

Die Strukturtypen IV bis VI treten nur in Me_nXO_m ($m > 4$, $X = \text{U, Np, Pu, Am}$) auf.

Der Typ der Uran-Sauerstoffgruppe ändert sich bei gleichem Formeltyp gesetzmäßig mit dem Ionenradius des ein- oder zweiwertigen Kations, wie sich besonders gut bei den Monouranaten zweiwertiger Elemente zeigen läßt (Tabelle 43). Es erfolgt dabei mit zunehmendem Ionenradius ein Übergang $\text{III} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{II}$. Diese Beziehung gilt analog auch für die Transurane, wenn man davon absieht, daß mit zunehmender Instabilität von X(VI) die $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur nicht mehr gebildet wird, was abgeschwächt auch für die $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Struktur zu gelten hat.

Tabelle 43

Einfluß des Kationenradius auf den Typ der Uran-Sauerstoffgruppe

| Uranat | r (Å) | Typ | Uranat | r (Å) | Typ |
|--------------------------|---------|----------|-----------------|---------|---------|
| Li_2UO_4 | 0,68 | I + II | MgUO_4 | 0,74 | III |
| Na_2UO_4 | 0,98 | II + III | CdUO_4 | 0,99 | III + I |
| K_2UO_4 | 1,33 | II | CaUO_4 | 1,04 | I |
| Rb_2UO_4 | 1,49 | II | SrUO_4 | 1,20 | I + II |
| Cs_2UO_4 | 1,65 | II | PbUO_4 | 1,26 | II |
| | | | BaUO_4 | 1,38 | II |

Für jede dieser Uran-Sauerstoffgruppen ist auch ein kürzester U-U Abstand im Kristallgitter charakteristisch, wobei dieser U-U Abstand in der Reihe III \rightarrow I \rightarrow II zunimmt (Tabelle 44).

Innerhalb eines Strukturtyps stimmen bei den Monouranaten Me_2XO_4 die kürzesten U-U Abstände auf besser als $\pm 2,5\%$ überein.

Tabelle 44

Kürzeste U-U Abstände als Funktion der Gittersymmetrie

| Symmetrie | Uranat | kürzester U-U Abstand (Å) | mittlerer U-U Abstand (Å) |
|--|---|---------------------------|---------------------------|
| unendliche Ketten (orthorhombisch) | MgUO ₄ | 3,38 | 3,50 \pm 0,02 |
| | β -CdUO ₄ | 3,52 | |
| | α -Na ₂ UO ₄ | 3,49 | |
| hexagonale Schichten (hexag. bzw. rhomboedr.) | β -Li ₂ UO ₄ | 3,96 | 3,91 \pm 0,05 |
| | α -CdUO ₄ | 3,86 | |
| | CaUO ₄ | 3,87 | |
| | β -SrUO ₄ | 3,89 | |
| tetrag. oder pseudotetragon. Schichten (orthorhomb.) | α -Li ₂ UO ₄ | 3,96 | 4,06 \pm 0,10 |
| | β -Na ₂ UO ₄ | 4,16 | |
| | α -SrUO ₄ | 3,98 | |
| | PbUO ₄ | 3,96 | |
| | BaUO ₄ | 4,07 | |
| tetragonale Ketten (tetragonal) | Li ₄ UO ₅ | 4,03 | 4,23 \pm 0,2 |
| | β -Na ₄ UO ₅ | 4,43 | |
| tetragonale Schichten (tetragonal) | α -K ₂ UO ₄ | 4,34 | 4,36 \pm 0,02 |
| | Rb ₂ UO ₄ | 4,35 | |
| | Cs ₂ UO ₄ | 4,38 | |
| isolierte Oktaeder (kubisch) | Ba ₃ UO ₆ | 6,29 | 6,21 \pm 0,08 |
| | Ba ₂ SrUO ₆ | 6,26 | |
| | BaSr ₂ UO ₆ | 6,13 | |
| | Ba ₂ CaUO ₆ | 6,16 | |

Vergleicht man weiterhin das Molekularzellvolumen V_{EZ} / Z der Mono-uranate(VI), so zeigen die Uranate mit kubischer Koordination des Sauerstoffs einen kleineren Wert als die Uranate mit oktaedrischer Anordnung des Sauerstoffs (Tabelle 45).

Tabelle 45

Einfluß der Sauerstoffkoordinaten auf das Molekularzellvolumen V_{EZ} / Z der Uranate

| oktaedrische Koordination | | kubische Koordination | |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Uranat | $V_{EZ} / Z (\text{Å})^3$ | Uranat | $V_{EZ} / Z (\text{Å})^3$ |
| $\beta\text{-CdUO}_4$ | 84,3 | $\alpha\text{-CdUO}_4$ | 74,7 |
| $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$ | 81,8 | $\beta\text{-Li}_2\text{UO}_4$ | 74,8 |
| $\alpha\text{-SrUO}_4$ | 88,6 | $\beta\text{-SrUO}_4$ | 79,8 |

Das Molekularzellvolumen bei den Uranaten mit kubischer Sauerstoffanordnung liegt somit um 9-13% niedriger als bei der oktaedrischen Sauerstoffkonfiguration. Dies bedeutet, daß bei den Uranaten mit kubischer Sauerstoffanordnung die Sauerstoffionen stärker komprimiert sind, was sich auch in den kleineren O-O Abständen äußert.

Das Gitter sucht nun diesem "Innendruck" durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen auszuweichen, d. h. es bilden sich Defektstrukturen MeUO_{4-x} , wenn die Uranate MeUO_4 bei niedrigerer Temperatur reduziert oder in inerter Gasatmosphäre auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Da mit dieser Sauerstoffabgabe eine Verminderung der Wertigkeit des Urans, d. h. eine Zunahme des Ionenradius verbunden ist, ist das Molekularzellvolumen der Defektstrukturen größer als das der Uranate mit vollständigem Sauerstoffgitter. Auf die Gitterkonstanten äußert sich dieser Effekt im allgemeinen in der Weise, daß die Gitterkonstante a stärker zunimmt, während c sich praktisch nicht verändert. Auf diese Weise läßt sich auch erklären, daß eine Bestimmung des Schmelzpunktes der Uranate nicht möglich ist, da vor Eintreten der Schmelzreaktion Sauerstoffverluste auftreten, d. h. eine chemische Veränderung der Substanz erfolgt. Verluste von Alkalioxid durch Sublimation ließen sich jedoch durch schnelles Aufheizen auf ein Minimum beschränken, so daß damit keine größeren Fehler mit verbunden sein würde.

Auch die Diuranate passen gut in dieses Schema, da es sich ebenfalls um Defektstrukturen des CaUO_4 -Typs mit kubischer Sauerstoffanordnung handelt. Die Diuranat-Defektstrukturen können noch weiteren Sauerstoff abgeben unter Ausbildung von Phasen wie $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7-x}$ und $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_{7-x}$.

Die Sauerstofffehlstellen in den Diuranaten können weiterhin im Gitter statistisch verteilt oder in gewissem Grade geordnet sein, wie von Kovba et al (328) sowie Neuhaus (329) an den Beispielen des $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ demonstriert wurde. Mit der Ausbildung einer partiellen Ordnung in den Sauerstofffehlstellen ist eine Symmetrierniedrigung des Gitters von hexagonal nach pseudohexagonal-rhomboedrisch verbunden.

Die kürzesten Uran-Uran Abstände in den Diuranaten zeigt Tabelle 46.

Tabelle 46

Kürzeste Uran-Uran Abstände in den Alkalidiuranaten

| Uranat | $r_{\text{Me}} (\text{\AA})$ | U - U (\AA) |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------------|
| $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 0,98 | 3,95 |
| $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 1,33 | 3,98 |
| $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ | 1,49 | 4,00 |

Diese kürzesten U-U Abstände reihen sich ausgezeichnet in die Klasse der Nicht-Defektstrukturen des gleichen Strukturtyps ein. Sie zeigen ebenfalls nur eine geringe Abhängigkeit vom Kation des jeweiligen Uranats.

Die Uran-Uran Abstände bei den Mesouranaten Me_4UO_5 sind größer als bei den meisten Strukturtypen der Monouranate. Setzt man nun das Hydrolysenverhalten der verschiedenen Alkaliuranate in Beziehung zu den kürzesten Uran-Uran Abständen, so findet man, daß die Hydrolysierbarkeit konform mit Zunahme des U-U Abstandes ebenfalls zunimmt. Dies ist verständlich unter der Annahme, daß

die Hydrolyse an den "U-U-Bindungen" (in Wirklichkeit gewinkelte U-O-U-Bindungen) des Kristallgitters angreift. Es bilden sich dann wasserhaltige Polyuranate, die anstelle der $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten $(\text{UO}_2)(\text{O}, \text{OH})_2$ -Schichten besitzen. Die Ladung der Schicht und die Zahl der Kationen, die sich zwischen den einzelnen Schichten befinden, ist von der Anzahl der Hydroxylionen abhängig, die die Sauerstoffionen der Schichten ersetzen. Damit sind die großen Schwankungen in den Zusammensetzungen der wasserhaltigen Uranate zu erklären, womit auch die zahlreichen, verschiedenen Literaturangaben über die "sauren" Uranate ihre Erklärung finden. Man kann die wasserhaltigen Uranate, z. B. des Natriums, unter der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot n(\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ zusammenfassen, wobei die Uranate mit $n < 5$ eine dem Diuranat ähnliche Struktur besitzen und die Uranate mit $5 < n < 16$ eine orthorhombische Struktur ($a = \text{ca. } 6,1 \text{ \AA}$; $b = \text{ca. } 4,0 \text{ \AA}$; $c = \text{ca. } 7,4 \text{ \AA}$) einnehmen (330), die auch bei mineralischen, wasserhaltigen Polyuranaten des Bleis und Bariums gefunden wurde, die pseudohexagonale $\text{U}(\text{O}, \text{OH})_n$ -Schichten enthalten (331). Bei vollständigem Ersatz der Sauerstoffionen in den $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ -Schichten durch Hydroxylionen erhalten wir die mit den Uranaten vollkommen verwandte Struktur der Uranylhydroxide (315, 332).

Auch die durch Fällung einer Uranylsalzlösung mit verdünntem Ammoniak erhaltenen als $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ bezeichneten Niederschläge sind in Wirklichkeit Gemische mehrerer Komponente, wie Cordfunke (442) durch chemische und Debets et al (443) durch röntgenografische Untersuchungen zeigen konnten. Bei Zugabe von $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ zu einer UO_2^{++} -Salzlösung erhält man je nach Reaktionsbedingungen $\text{B-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombisch), $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombisch), $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hexagonal) oder $3\text{UO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hexagonal), aber keinen definierten Niederschlag mit $\text{UO}_3 : \text{NH}_3 = 1:1$. Die bei der normalen chemischen Fällung erhaltenen Niederschläge sind Gemische obiger Komponenten mit wechselnder Zusammensetzung, die aber stets $2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Hauptbestandteil enthalten.

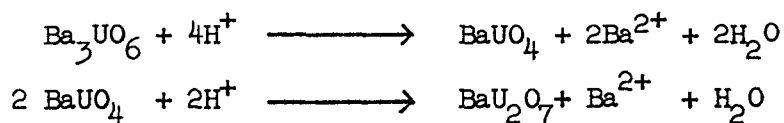
Das Grundgerüst der erhaltenen Substanzen besteht aus hexagonalen oder pseudo-hexagonalen $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ - Schichten, zwischen welche die überschüssigen O- und N - Atome des Wassers bzw. Ammoniaks eingelagert sind.

Mit diesen Betrachtungen in Beziehung zu setzende Ergebnisse erhält man auch bei Versuchen zur Darstellung von Erdalkali-uranaten (VI) aus wässrigen Lösungen (437). Mittels potentiometrischer und konduktometrischer Methoden wurde nachgewiesen, daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers, der bei Zugabe verschiedener Mengen $\text{Me}(\text{OH})_2$ (Me = Ba, Sr, Ca) zu einer $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gebildet wird, eine eindeutige Funktion des pH der Lösung ist. Es wurden erhalten:

| | |
|--------------------------------|---|
| bei p_{H} 4,15 - 4,70 | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{UO}_2(\text{OH})_2 + \text{MeU}_6\text{O}_{19}$ |
| bei p_{H} 6,55 - 6,70 | $\text{MeU}_4\text{O}_{13}$ |
| bei p_{H} 9,18 - 9,50 | $\text{MeU}_3\text{O}_{10}$ |
| bei p_{H} 10,3 - 11 | MeU_2O_7 und |
| bei $p_{\text{H}} > 11$ | MeUO_4 . |

Damit steht in Übereinstimmung, daß die Hydrolyse von Ba_3UO_6 (und Ba_3PuO_6) unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen zu Hydrolysenprodukten mit $\text{U}(\text{Pu}):\text{Ba} = 1:1$ führt wie ebenfalls die Hydrolyse von BaUO_4 zu Hydrolysenprodukten mit $\text{U}:\text{Ba} = 1 : \sim 0,5$ (50 mg $\text{Ba}_3\text{PuO}_6 + 30 \text{ ml H}_2\text{O}$ ergibt - bei vollständiger Hydrolyse zu BaPuO_4 (s. Seite 41) - eine wässrige Lösung mit $\text{pH} \sim 12$ bei Annahme der vollständigen Dissoziation des gebildeten $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 50 mg $\text{BaUO}_4 + 100 \text{ ml H}_2\text{O}$ ergibt - bei vollständiger Hydrolyse zu BaU_2O_7 - eine wässrige Lösung mit $p_{\text{H}} \sim 11$. Da letzterer Wert an der Hydrolysegrenze $\text{BaUO}_4/\text{BaU}_2\text{O}_7$ liegt, ist es zu verstehen, daß man bei der Hydrolyse von BaUO_4 unter verschiedenen Hydrolysebedingungen Präparate mit schwankenden $\text{U}:\text{Ba}$ -Verhältnissen erhält).

Die entsprechenden Hydrolysenreaktionen sind:



Betrachtet man die Verknüpfung der einzelnen $(\text{UO}_2)_4$ -Oktaeder in den einzelnen Schichten, so findet man bei den Monouranaten eine Verknüpfung über vier U-O-Bindungen und bei den Mesouranaten $\beta\text{-Me}_4\text{UO}_5$ eine Verknüpfung über zwei U-O-Bindungen (Spitzen der Oktaeder). Nimmt man nun für Me_6XO_6 (X=U, Np, Pu, Am) ebenfalls Oktaederkonfiguration an, so ist eine Verknüpfung der einzelnen Oktaeder über X-O-Bindungen nicht möglich, d. h. in dieser Struktur müßten quasi isolierte, inselartige XO_6 -Oktaeder, wie in Me_3XO_6 auftreten. Die Annahme eines isolierten Oktaeders mit sechs gleichen X-O-Bindungen ohne Brückencharakter läßt einen X-O-Abstand von $2,20 \pm 0,10 \text{ \AA}$ erwarten (U-O-Abstand im $\text{Ba}_3\text{UO}_6 = 2,26 \text{ \AA}$). Der kürzeste X-X-Abstand ist dabei infolge der isolierten XO_6 -Oktaeder bedeutend größer als bei $\beta\text{-Me}_4\text{XO}_5$ (Tabelle 44). Damit muß eine bedeutend stärkere Hydrolysenempfindlichkeit verbunden sein, welche experimentell bestätigt wurde. Me_6XO_6 hydrolysiert beim Liegen an der Luft innerhalb weniger Sekunden, so daß Untersuchungen mit den Transuranverbindungen dieses Typs in der Glove-Box sehr erschwert sind.

Die Annahme einer einzigen X-O-Bindungsart in Me_6XO_6 ist auch aus einem IR-Spektrum von Li_6NpO_6 zu schließen, wobei unter Benutzung der Konstanten für Uran nach der Badger-Regel sich ein Np-O-Abstand von $2,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ abschätzen läßt. Infolge partieller Hydrolyse des Li_6NpO_6 bei der Annahme des Spektrums konnte jedoch kein reines IR-Spektrum erhalten werden.

Für die Annahme von isolierten XO_6 -Oktaedern spricht auch das Hydrolysenverhalten der Me_6XO_6 -Verbindungen der Transurane. Die beim Auflösen von Me_6XO_6 in verdünnten Alkalien erhaltenen Lösungen sind vollkommen von den entsprechenden Lösungen der Me_4XO_5 verschieden. Letztere sind identisch mit den Lösungen,

die durch Zugabe von Alkali zu sauren X(VI)-Lösungen erhalten werden, wie sich jeweils aus den Absorptionsspektren der erhaltenen Lösungen zeigen läßt. Die schwach alkalischen Lösungen von Me_6XO_6 sind jedoch nicht stabil, sie wandeln sich langsam in die normalen, alkalischen Lösungen von Me(VI) um. Diese Umwandlung läßt sich einwandfrei aus dem hydrolytischen Angriff auf die X-O Bindungen erklären, wenn man annimmt, daß der isolierte XO_6 - Oktaeder des Kristalls beim Lösevorgang erhalten bleibt. Theoretisch wäre ein derartiger Hydrolysenmechanismus auch für Me_3XO_6 zu erwarten, doch führt die Hydrolyse dieses Verbindungstyps sofort zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge mit kleinerem Pu:Me-Verhältnis. X(VI) zeigt dabei keine meßbare Löslichkeit.

Eine weitere Möglichkeit für die XO_6 -Anordnung wäre eine hexagonale, jedoch nicht dichteste, Kugelpackung. Eine derartige Anordnung ist, wie aus Modellbetrachtungen heraus zu ersehen ist, bei Me_6XO_6 (X=U, Np, Pu, Am) wenig wahrscheinlich. Sie könnte jedoch in der zweiten Modifikation des Li_6XO_6 (X=Re, Tc) vorhanden sein. Untersuchungen an α - und β - Li_6ReO_6 oder Li_6TcO_6 als Modellsubstanz lassen sich in Lösung nicht durchführen, da Re(VI) und Tc(VI) einer raschen Disproportionierungsreaktion unterliegen und somit primäre Ionenspecies sich nicht isolieren lassen.

Die im vorhergehenden angeführten Betrachtungen zeigen interessante Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und chemischem Verhalten, deren vollständige Beschreibung eines der Ziele der neueren Forschung ist, wobei die bisherigen Überlegungen Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen ergeben. Es zeigt sich auch, daß die Miteinbeziehung der radioaktiven Elemente in dieses Arbeitsgebiet einen größeren Beitrag zur Lösung der Probleme zu leisten vermag.

3.6. Über ternäre Oxide $\text{Me}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}\text{O}_3$ des Plutoniums und Americiums mit Perowskitstruktur

3.6.1. Einführung

Die Festkörperreaktion von X_2O_3 ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ etc.) mit Me_2O_3 ($\text{X} = \text{SE}, \text{Y}, \text{In}, \text{Sc}$) wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Arbeiten beschrieben, wobei besonders die Veröffentlichungen von Schneider, Roth, Geller und Roy (z.B. 333-348) aus den über 100 Veröffentlichungen, die sich mit diesem Gebiet befassen, hervorzuheben sind, ohne daß damit eine Beurteilung der einzelnen Arbeiten erfolgen soll.

Wenn auch noch nicht alle Systeme (z.B. $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-X}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ und $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$) vollständig aufgeklärt sind, so besitzen wir doch eine sehr umfassende Kenntnis der Perowskite und sonstiger ternärer Oxide der Systeme $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-X}_2\text{O}_3$, die nahezu sichere Voraussagen ermöglicht.

In Tabelle 47 sind für die einzelnen ternären Oxidsysteme die in diesen Systemen auftretenden Strukturtypen angegeben.

Es bedeuten hierbei :

- B = B-Typ der Oxide der SE (monoklin)
- C = C-Typ der Oxide der SE (kubisch)
- D = β -Aluminiumoxidstruktur ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$)
- E = Ternäres Oxid $3 \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}_2\text{O}_3$ unbekannter Struktur
- F = Ternäres Oxid $2 \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}_2\text{O}_3$ unbekannter Struktur ($2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{kubisch}$)²
- G = Granatstruktur $3 \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{X}_2\text{O}_3$ (kubisch)
- H = Ternäres Oxid MeXO_3 mit hexagonaler Struktur (439, 440)
- P_R = Rhomboedrischer Perowskit MeXO_3
- P_O = Orthorhombischer Perowskit MeXO_3
- P_K = Kubischer Perowskit MeXO_3
- P_T = Tetragonaler Perowskit MeXO_3
- X = $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}_2\text{O}_3$ (pseudohexagonal)
- Y = $6 \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{X}_2\text{O}_3$ (orthorhombisch)

Die Lage der ternären Oxide MeXO_3 mit Perowskitstruktur im Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ Verbindungen zeigt Abbildung 35.

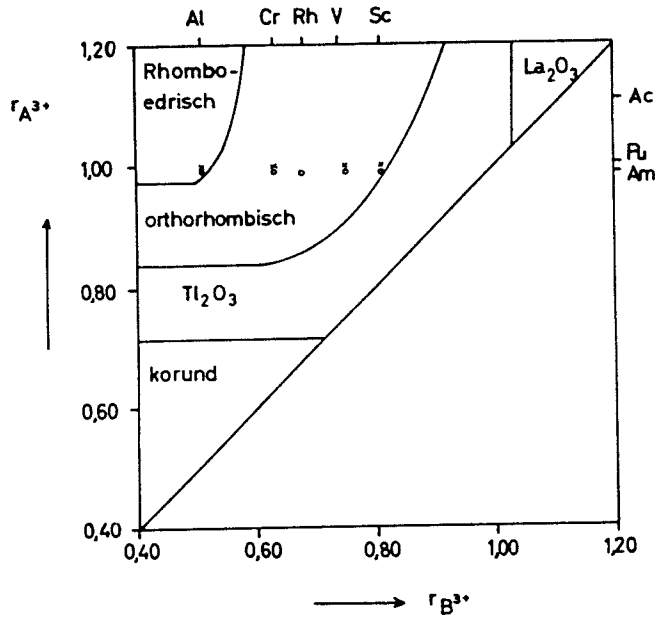


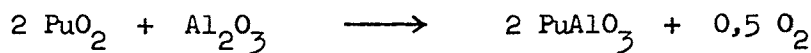
Abbildung 35

A^{III}B^{III}O₃-Strukturdiagramm

Im Strukturdiagramm der A^{III}B^{III}O₃-Verbindungen ist die Lage einiger Perowskite MeXO₃ des Plutoniums und Americiums angegeben. Man kann daraus ersehen, daß für diese Perowskite - mit Ausnahme von PuAlO₃ und AmAlO₃ (rhombodrisch) - eine orthorhombische Struktur zu erwarten ist.

3.6.2. Darstellungsbedingungen

Die Reaktion zwischen PuO₂ und Al₂O₃



beginnt in Wasserstoffatmosphäre bereits bei 1100°C. Zum quantitativen Umsatz führt man die Reaktion jedoch besser bei etwa 1500°C durch (349). Die Umsetzung verläuft partiell auch in nichtreduzierender Atmosphäre (Ar, N₂).

Russel et al. (123) beschreiben neben der Darstellung von PuAlO₃ auch die Synthese von PuMnO₃, PuCrO₃ und PuVO₃. Die Autoren konnten jedoch kein PuFeO₃ und kein PuGaO₃ erhalten, wobei die Untersuchungen im Falle

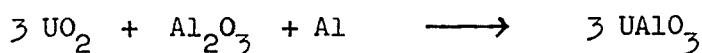
des PuFeO_3 unzweckmäßigerweise in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurden (Bildung niederer Eisenoxide). Die Darstellung erfolgte stets mit PuO_2 als Ausgangskomponente ; dieses muß bei den Reaktionen erst zu Pu(III) reduziert werden. Die Verwendung von $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ anstelle von PuO_2 würde präparativ große Vorteile bieten, doch ist die Darstellung von reinem $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$ sehr schwierig (Darstellung aus $\text{PuO}_2 + \text{Pu}$).

Mit Ausnahme von PuMnO_3 wurden die restlichen Plutoniumperowskite in reinem Zustand erhalten.

Die Darstellung der Perowskite des Americiums erfolgt vorteilhafter durch thermische Reaktion einer Mischfällung " $\text{Am(OH)}_3 \cdot \text{aq} + \text{X(OH)}_3 \cdot \text{aq}$ " bei 1250°C anstelle einer Mischung $\text{AmO}_2 + \text{X}_2\text{O}_3$ (102). Auf diese Weise können die Reaktionstemperaturen um ca. $100\text{-}150^\circ\text{C}$ herabgesetzt werden, was besonders für das Arbeiten mit Wasserstoff in Glove-Boxen sehr vorteilhaft ist.

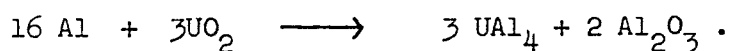
Die Darstellung von AmVO_3 erfolgte durch Reduktion von AmVO_4 (Zirkonstruktur $a = 7,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 6,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$) mit Wasserstoff bei 1250°C (102).

Versuche zur Darstellung von UA1O_3 gemäß



verliefen im Temperaturbereich von $1000\text{-}1500^\circ\text{C}$ stets negativ (148).

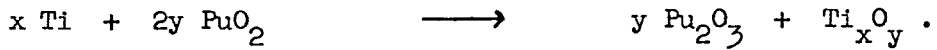
Das metallische Aluminium wirkt reduzierend auf UO_2 unter Bildung von U-Metall, welches mit weiterem Aluminium zu UA1_4 reagiert (350) :



3.6.3. Eigenschaften

Für die Herstellung von Cermets für Hochtemperaturreaktoren ist die Kenntnis der Reaktion von PuO_2 mit verschiedenen Metallen von großem Interesse. Infolge der großen Stabilität der Perowskitstruktur wäre es möglich, daß bei hohen Temperaturen eine Reaktion von PuO_2 mit Metallen wie Chrom, Aluminium, Titan etc. erfolgt, wobei das gebildete niedere Pu-Oxid (Pu_2O_3) weiter mit X_2O_3 zu PuXO_3 reagieren könnte. Die Experimente zeigen jedoch, daß Chrom und Molybdän bis ca. 1200°C nicht mit PuO_2 reagieren, wie auch aus thermodynamischen Berech-

nungen hervorgeht (351). Dagegen reagiert Ti-Metall mit PuO_2 gemäß

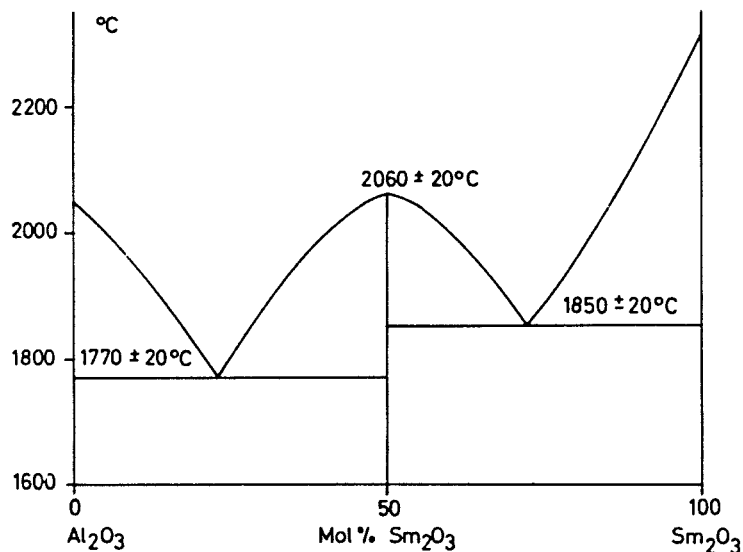


Nach Waldron et al. (352) reagiert auch metallisches Eisen mit PuO_2 schon bei Temperaturen unterhalb 1350°C . Es bildet sich zu etwa 10 % $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$.

Interessant in diesem Zusammenhange ist, daß PuO_2 von Th- und U-Metall zu Pu-Metall bzw. $(\text{U+Th})\text{-Pu}_2\text{O}_3$ reduziert wird. Bei 1200°C wird durch Th-Metall die Hälfte des PuO_2 zu Pu reduziert, d.h. U- und Th-Metall sind stärkere Reduktionsmittel als metallisches Plutonium.

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Pu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist noch nicht bekannt. Um jedoch eine Voraussage über dieses System zu erhalten, ist in Abbildung 36 das Phasendiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (353) wiedergegeben, das als Repräsentant für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}_3$ (Me = SE, Act.) angesehen werden kann.

Der Schmelzpunkt von PuAlO_3 liegt nach McEvan (349) bei 1810°C .



In $\text{La}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_3$ lassen sich bis zu 4 % ThO_2 einbauen gemäß $(\text{La}_{1-x}^{3+}, \text{Th}_x^{4+}, \text{Co}_{1-x}^{3+}, \text{Co}_x^{2+})\text{O}_3$ (354), wobei die orthorhombische Perowskitstruktur erhalten bleibt. Der Wertigkeitsausgleich für den Einbau des Th^{4+} anstelle La^{3+} erfolgt durch partiellen Ersatz des Co^{3+} durch Co^{2+} .

3.6.4. Röntgenografische Untersuchungen

In Tabelle 48 sind die bisher bekannten ternären Oxide des Plutoniums und Americiums mit Perowskitstruktur aufgeführt. Zum Vergleich enthält diese Tabelle noch die Gitterkonstanten der entsprechenden ternären Oxide des Praseodyms und Neodyms, die infolge der nahezu gleichen Ionenradien die Homologen des Plutoniums und Americiums bei den Seltenen Erden darstellen. Die aufgrund der Stellung im Periodensystem der Elemente "wahren" Homologen des Plutoniums und Americiums sind Samarium und Europium, die jedoch einen kleineren Ionenradius besitzen.

Tabelle 48

Gitterkonstanten einiger ternärer Oxide der Elemente Plutonium, Americium, Praseodym und Neodym mit Perowskitstruktur

| Typ | Struktur | Pu (Å) | Lit. | Am (Å) | Lit. | Pr (Å) | Lit. | Nd (Å) | Lit. |
|------------------|---------------|--------------------------------|-------|---|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| MeAlO_3 | rhomboedr. | a=5,33 $\alpha=56^\circ 4'$ | (123) | a=5,292±0,010 $\alpha=60^\circ 32'$ | (102) | a=5,307 $\alpha=60^\circ 20'$ | (344) | a=5,286 $\alpha=60^\circ 25'$ | (344) |
| MeCrO_3 | orthorhomb. | a=5,46 b=5,51 c=7,76 | (123) | | | a=5,444 b=5,484 c=7,710 | (344) | a=5,412 b=5,494 c=7,695 | (344) |
| MeVO_3 | orthorhomb. | a=5,48 b=5,61 c=7,78 | (123) | a=5,45 ± 0,01 b=5,58 ± 0,01 c=7,76 ± 0,02 | (102) | a=5,477 b=5,545 c=7,759 | (344) | a=5,440 b=5,589 c=7,733 | (344) |
| MeMnO_3 | pseudokubisch | a=3,86 | (123) | | | | | | |

Aus Tabelle 48 ist zu ersehen, daß die für PuAlO_3 und AmAlO_3 erwartete rhomboedrische Perowskitstruktur gefunden wurde, sowie ebenfalls die

orthorhombische Struktur für PuCrO_3 und PuVO_3 . Die Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte AmFeO_3 , AmScO_3 und AmCrO_3 sind untereinander, aber nicht mit den analogen ternären Oxiden des Neodyms und Praseodyms identisch. Es lassen sich zur Zeit noch keine genauen Aussagen über diese Strukturen machen.

Einige Unklarheiten herrschen über PuMnO_3 . Eine Reaktion von MnO mit PuO_2 in inerter Gasatmosphäre konnte bis 1400°C nicht beobachtet werden. Bei den von Russel et al. (123) für die Bildung von PuMnO_3 angegebenen Reaktionsbedingungen (1500°C , H_2 -Atmosphäre) liegt sicher kein Mn(III) vor, so daß eine Formulierung $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_3$ sehr unwahrscheinlich ist. Eine Annahme von $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_3$ erscheint ebenfalls etwas unsicher, besonders da keine Perowskite von Pu(IV) mit CdO bzw. PbO erhalten wurden, wenn auch hier die Versuchsbedingungen von Russel et al. etwas unglücklich gewählt wurden. Bei 1500°C erfolgt ferner in H_2 -Atmosphäre schon eine stärkere Reduktion des PuO_2 zu Pu_2O_3 .

Vollkommen verwirrend sind die Angaben von Russel et al. über die Gitterkonstanten von PuAlO_3 . Primär läßt sich zu den Angaben in (123) bemerken, daß der Winkel der rhomboedrischen Elementarzelle mit $\alpha=56^\circ 4'$ sicher zu klein ist. Bei den Umrechnungen der Gitterkonstanten von der hexagonalen Elementarzelle (I) in die primitiv-rhomboedrische Zelle (II) bzw. in die rhomboedrische Pseudozelle (III) müssen den Autoren weiterhin einige Fehler unterlaufen sein.

In (123) werden für PuAlO_3 angegeben :

$$\begin{array}{lll} \text{für (I)} & a = 5,367 \text{ \AA} & \text{für (II)} a = 5,33 \text{ \AA} \\ & c = 13,43 \text{ \AA} & \alpha = 56^\circ 4' \end{array} \quad \text{für (III)} \begin{array}{l} a/2 = 3,78 \text{ \AA} \\ \alpha = 90^\circ 24' \end{array}$$

Augenfällig tritt ein Fehler bei der Umrechnung von $a_{\text{rhomb.}}$ in $a_{\text{hex.}}$ in Erscheinung. Mit $\alpha=56^\circ 4'$ kann nach

$$a_{\text{hex.}} = 2a_{\text{rhomb.}} \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$$

$a_{\text{hex.}}$ niemals größer sein als $a_{\text{rhomb.}}$. Dazu ist ein Winkel von mehr als 60° nötig.

Rechnet man mit jeweils einem dieser Werte die Gitterkonstanten der anderen Gitteraufstellungen aus, so erhält man die folgenden Werte :

a) Berechnung von I mit II

$$a = 5,007 \text{ \AA} \quad c = 13,43 \text{ \AA}$$

- b) Berechnung von I mit III
 $a = 5,317 \text{ \AA}$ $c = 12,89 \text{ \AA}$
- c) Berechnung von II mit I
 $a = 5,524 \text{ \AA}$ $\alpha = 58^{\circ}8'$
- d) Berechnung von II mit III
 $a = 5,282 \text{ \AA}$ $\alpha = 60^{\circ}28'$
- e) Berechnung von III mit I
 $a/2 = 3,85 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^{\circ}28'$
- f) Berechnung von III mit II
 $a/2 = 3,65 \text{ \AA}$ $\alpha = 86^{\circ}26'$

Da bei diesen Werten jede Übereinstimmung fehlt, wurde mit den in (123) angegebenen d-Werten eine Neubestimmung der Gitterkonstanten durchgeführt unter Anwendung der Methoden von Nelson-Riley (355) und Taylor-Floyd (356), wobei zur Berechnung von c_{hex} nur der Reflex (0012) benutzt wurde.

Die folgenden Gitterkonstanten wurden gefunden :

- a) für die hexagonale Elementarzelle
 $a = 5,367 \text{ \AA}$ $c = 13,12 \text{ \AA}$
- b) für die primitiv-rhomboedrische Elementarzelle
 $a = 5,344 \text{ \AA}$ $\alpha = 60^{\circ}18'$
- c) für die rhomboedrische Pseudozelle
 $a/2 = 3,787 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^{\circ}14'$

Diese Zelle gibt sehr gut die Abweichung von der kubischen Perowskitzelle wieder.

Die neu berechneten Werte dürften wohl den kristallografischen Bedingungen gut entsprechen, da auch der Winkel der primitiv-rhomboedrischen Elementarzelle den erwartenden Wert von etwas über 60° besitzt. Eine Übereinstimmung mit den - aus den gleichen d-Werten berechneten - Angaben von Russel et al. ist nur bei a_{hex} zu finden.

In Tabelle 49 sind die von Russel et al. gefundenen (I) und berechneten (II) d-Werte sowie die mit den in (123) angegebenen hexagonalen Gitterkonstanten berechneten (III) und die mit den neu gefundenen Gitterkonstanten (IV) berechneten d-Werte angegeben unter Benutzung der hexagonalen Indizierung.

Tabelle 49

d-Werte von PuAlO_3 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung)

| hkl | d (Å) | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV |
| 012 | 3,762 | 3,760 | 3,805 | 3,789 |
| 104 | 2,654 | 2,665 | 2,704 | 2,679 |
| 202 | 2,162 | 2,162 | 2,191 | 2,189 |
| 006 | 2,164 | 2,170 | 2,212 | 2,185 |
| 024 | 1,881 | 1,881 | 1,902 | 1,894 |
| 116 | 1,677 | 1,679 | 1,706 | 1,693 |
| 300 | 1,538 | 1,539 | 1,548 | 1,548 |
| 018 | 1,530 | 1,530 | 1,530 | 1,546 |
| 208 | 1,327 | 1,326 | 1,329 | 1,339 |
| 036 | 1,253 | 1,253 | 1,269 | 1,263 |
| 1010 | 1,249 | 1,249 | 1,276 | 1,261 |
| 128 | 1,189 | 1,188 | 1,191 | 1,198 |
| 042 | 1,136 | 1,136 | 1,143 | 1,144 |
| 226 | 1,130 | 1,131 | 1,146 | 1,143 |
| 044 | 1,087 | 1,087 | 1,096 | 1,094 |
| 0012 | 1,081 | 1,081 | 1,105 | 1,092 |
| 2110 | 1,039 | 1,040 | 1,058 | 1,050 |
| 140 | 1,007 | 1,007 | 1,015 | 1,015 |
| 1112 | 1,002 | 1,002 | 1,002 | 1,012 |

Aus den Angaben der Tabelle 49 ist zu ersehen, daß die mit den von Russel et al. angegebenen hexagonalen Gitterkonstanten berechneten d-Werte (III) mit den in (123) angegebenen berechneten d-Werten (II) nicht übereinstimmen. Die mit den neu berechneten hexagonalen Gitterkonstanten erhaltenen d-Werte (IV) sind zwar stets etwas höher als die experimentellen Werte (I), fallen jedoch wie diese monoton ab und zeigen keine so schwankenden Abweichungen wie die d-Werte von (III). Um die Umrechnung der d-Werte von Russel et al. zu vermeiden, wurden in Tabelle 49 anstelle der sonst angegebenen $\sin^2 \theta$ -Werte die d-Werte aufgeführt.

Die Gitterkonstanten von AmAlO_3 betragen :

- a) für die hexagonale Elementarzelle
 $a = 5,336 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $c = 12,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$
- b) für die primitiv-rhomboedrische Elementarzelle
 $a = 5,292 \pm 0,010 \text{ \AA}$ $\alpha = 60^\circ 32'$
- c) für die rhomboedrische Pseudozelle
 $a/2 = 3,792 \pm 0,007 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 28'$

Tabelle 50 enthält die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte sowie die abgeschätzten Intensitäten für die ersten 15 Linien von AmAlO_3 (hexagonale Indizierung). Daß $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ bei kleinen Winkeln stets einen höheren Wert als $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ besitzt, ist infolge der Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat zu erwarten. Die gefundenen Gitterkonstanten sind durch Extrapolation nach Nelson-Riley (355) auf 90° erhalten worden, mit der die Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat bei der Berechnung der Gitterkonstanten eliminiert wird.

Tabelle 50

Indizierung von AmAlO_3

| hkl | $\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$ | $\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ | $I_{\text{gef.}}$ |
|------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| 012 | 0,0425 | 0,0421 | 4 |
| 110 | 0,0837 | 0,0835 | 5 |
| 014 | 0,0854 | 0,0849 | 5 |
| 022 | 0,1261 | 0,1256 | 3 |
| 006 | 0,1290 | 0,1283 | 1 |
| 024 | 0,1691 | 0,1684 | 3 |
| 122 | 0,2096 | 0,2093 | 2 |
| 116 | 0,2125 | 0,2118 | 2 |
| 030 | 0,2522 | 0,2503 | 3 |
| 018 | 0,2568 | 0,2561 | 1 |
| 220 | 0,3336 | 0,3342 | 1 |
| 028 | 0,3405 | 0,3396 | 1 |
| 132 | 0,3777 | 0,3764 | 1 |
| 1010 | 0,3853 | 0,3844 | 1 |
| 134 | 0,4214 | 0,4192 | 1 |

3.7. Untersuchungen über die Germanate und Silikate des Typs $MeXO_4$ der Elemente Thorium bis Americium

3.7.1. Einführung

$ThSiO_4$ und $USiO_4$ kommen in der Natur als - zumeist metamikte - Minerale Orangit, Thorit bzw. Thorogummit (357), Uranothorit (358) sowie Coffinit (359,360) vor. Diese besitzen Zirkon- $(ZrSiO_4)$ -Struktur. Da der Siliciumgehalt dieser natürlich vorkommenden Silikate zumeist geringer ist als man nach dem Thorium- bzw. Urangehalt erwarten sollte, werden diese teilweise als Variante (357,358) 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 $ThSiO_4$ findet sich in der Natur als Mineral Huttonit (361). Diese monokline Modifikation - mit gleicher Struktur wie Monazit ($CePO_4$) - ist auch das Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von ThO_2 mit SiO_2 (195), obwohl Bertaut und Durif (362) auf thermischem Wege auch $ThSiO_4$ mit Zirkonstruktur ($\alpha-ThSiO_4$) erhalten haben wollen. Auch Pabst (363) will durch thermische Reaktion von ThO_2 mit SiO_2 als Nebenprodukt geringe Mengen $\alpha-ThSiO_4$ erhalten haben.

Im Gegensatz zu Thorit findet sich Huttonit in der Natur nicht in metamiktem Zustand. Thorit erleidet einen Übergang in die metamikte Form unter der Einwirkung radioaktiver Strahlung bei einer inneren Strahlendosis von z.B. 0,13 α -Teilchen/Molekül, Zirkon jedoch schon bei 3×10^{-4} α -Teilchen/Molekül (22,364).

Die beim α -Zerfall im Gitter auftretenden energiereichen Rückstoßatome wirken etwa um den Faktor 40 zerstörender als die α -Strahlen auf das Kristallgefüge von Thorit und Zirkon (365).

In den Abbildungen 37 und 38 sind die Phasendiagramme der Systeme UO_2-SiO_2 (112,366) und ThO_2-SiO_2 (vorläufiges Diagramm nach 367) wiedergegeben.

Phasendiagramme der Systeme MeO_2-GeO_2 lassen sich nicht aufstellen, da vor Eintreten der Schmelzreaktion Zersetzung und Verflüchtigung von GeO_2 eintritt. Über ein hydrothermal dargestelltes Uranylsilikat der Formel $(UO_2)_2SiO_4 \cdot 3H_2O$ bzw. $(UO_2)_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ berichten Marshall und Gill (368). Eine genaue Formelzuordnung konnte nicht getroffen werden.

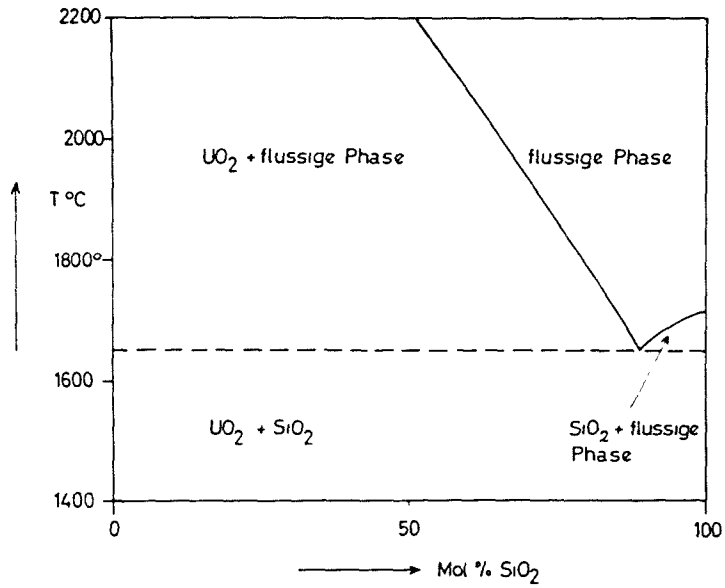


Abbildung 37

Phasendiagramm des Systems UO₂-SiO₂ (112)

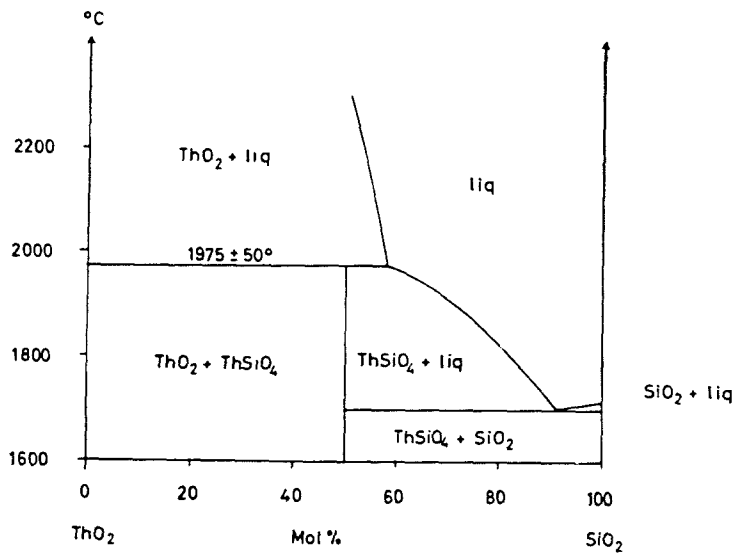


Abbildung 38

Phasendiagramm des Systems ThO₂-SiO₂

Untersuchungen über verschiedene Uransilikate mittels IR-Spektroskopie im 3μ -Bereich wurden von de Mandirola und Silberman (438) durchgeführt.

3.7.2. Darstellungsbedingungen

Die Versuche zur Darstellung der Actinidengermanate und -silikate können sowohl auf thermischem als auch auf hydrothermale Wege durchgeführt werden (369). Die genauen Darstellungsbedingungen für die im folgenden beschriebenen ternären Oxide der Systeme $\text{MeO}_2\text{-XO}_2$ sind in den Tabellen der Gitterkonstanten der einzelnen Strukturklassen aufgeführt.

3.7.2.1. Thermische Reaktion

Zur thermischen Reaktion wurde die im Molverhältnis $\text{MeO}_2\text{:XO}_2 = 1:1$ eingewogene und gut durchmischte Substanz auf 1050°C bis 1200°C erhitzt. Die Darstellung von $\alpha\text{-PaGeO}_4$, $\alpha\text{-UGeO}_4$ und $\beta\text{-PaSiO}_4$ erfolgte dabei in Argonschutzgasatmosphäre.

3.7.2.2. Hydrothermale Reaktion

Für die hydrothermalen Versuche wurde bei den Germanaten sowie bei $\alpha\text{-ThSiO}_4$ und $\alpha\text{-USiO}_4$ von einer Mischfällung (z.B. $\text{PuO}_2\cdot\text{aq} + \text{GeO}_2\cdot\text{aq}$) ausgegangen. Die Versuche wurden in "Parr Peroxide Bombs" durchgeführt. Mittels einer 1 m NaHCO_3 -Lösung wurde ein pH-Wert von 8,2-8,6 eingestellt. Nach beendeter Reaktion (5-7 Tage, 230°C) wurden die Präparate Na^+ -frei gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Zur Darstellung der α -Silikate von Pa, Np, Pu und Am wurde zu den Metallhydroxid-Niederschlägen die über dem Molverhältnis 1:1 liegende Menge SiO_2 als $\text{SiO}_2\cdot\text{aq}$ zugegeben, da sich diese Methode als zweckmäßiger erwies. Das $\text{Am}(\text{OH})_4$ wurde nach der Methode von Penneman et al. (370) durch Oxydation von $\text{Am}(\text{OH})_3$ mit NaOCl in alkalischer Lösung erhalten.

3.7.3. Strukturen und Eigenschaften der Germanate des Typs MeGeO_4

3.7.3.1. Germanate mit Scheelitstruktur (α -Germanate)

Die Darstellung der Germanate der vierwertigen Actinidenelemente mit Scheelitstruktur erfolgte auf thermischem Wege. $\alpha\text{-ThGeO}_4$ und $\alpha\text{-UGeO}_4$ wurden erstmals von Bertaut und Durif (362) bzw. Durif (371) durch thermische Reaktion erhalten. Die Scheelitstruktur des $\alpha\text{-ThGeO}_4$ wandelt sich hiernach oberhalb 1100°C (362) bzw. 1180°C (195) in die Zirkonstruktur der β -Modifikation um.

Über Substitutionsreaktionen an ThGeO_4 berichtet Durif-Varambon (372).

Während die Darstellung von $\alpha\text{-ThGeO}_4$ und $\alpha\text{-PuGeO}_4$ mit keinen größeren Schwierigkeiten verbunden ist, ergaben sich jedoch solche bei der Darstellung von $\alpha\text{-PaGeO}_4$, $\alpha\text{-UGeO}_4$ und $\alpha\text{-AmGeO}_4$.

Die Reaktion von $\text{PaO}_2 + \text{GeO}_2$ wird aus experimentellen Gründen vor teilhafter im gereinigten Argonstrom als in einer Vakuum-Ampulle durchgeführt. Dabei kann jedoch nicht verhindert werden, daß das gebildete PaGeO_4 mit Pa_2O_5 verunreinigt ist. 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 10 Mol %, wie sich aus den Intensitäten der Reflexe auf den Röntgendiagrammen abschätzen läßt.

Auch UO_2 wirkt auf GeO_2 oberhalb 1100°C reduzierend. Wird die Reaktion in einer evakuierten Ampulle durchgeführt, so bildet sich in der kälteren Zone ein Germaniumspiegel. Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen UO_2 und GeO_2 unterhalb 1050°C zu gering ist, empfiehlt sich für die Darstellung von $\alpha\text{-UGeO}_4$ aus $\text{UO}_2 + \text{GeO}_2$ eine Temperatur von $1080\text{-}1100^\circ\text{C}$ und die Verwendung einer mit Argon als Schutzgas gefüllten Ampulle. Auf diese Weise werden höchstens 1-3 % des eingesetzten UO_2 zu UO_{2+x} oxydiert.

Der thermische Abbau eines Gemisches von $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ und $\text{GeO}_2 \cdot \text{aq}$, welches durch gemeinschaftliche Fällung einer Lösung von Uranylнитrat und Germaniumchlorid mit Ammoniak erhalten wurde, ergibt im Argonstrom zwar eine partielle Bildung von $\alpha\text{-UGeO}_4$, jedoch ist das Reaktionsprodukt noch stark verunreinigt (z.B. mit UO_{2+x} , U_3O_8 etc.), wie die röntgeno-

grafische Analyse zeigt.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung von α -AmGeO₄ liegen in der thermischen Instabilität von AmO₂. Versuche im Sauerstoffstrom bei 1000°C ergeben stets einen teilweisen Abbau des AmO₂ zu AmO_{2-x}. Aus dem Vergleich der Intensitäten der Röntgendiagramme von Reaktionsprodukten der Umsetzung AmO₂ + GeO₂ bei 1000°C mit den Röntgendiagrammen von physikalischen Mischungen aus ThGeO₄ + GeO₂ + Sm₂O₃ ist zu schließen, daß die Reaktionsprodukte nur zu etwa 25-40 Mol % aus α -AmGeO₄ bestehen. Bei Verwendung höherer Temperaturen ist der Anteil α -AmGeO₄ im Reaktionsgemisch noch geringer.

Bei hydrothermalen Versuchen zur Darstellung von Germanaten wird bei PuGeO₄ und AmGeO₄ der α -Typ erhalten. Bei der Darstellung von NpGeO₄ mittels hydrothermalen Methoden wurde ein Gemisch der α - und β -Form erhalten. Dabei überwiegt α -NpGeO₄, wie sich aus den Intensitäten der Reflexe der Röntgendiagramme ergibt. Versuche zur Reindarstellung von α - bzw. β -NpGeO₄ durch Veränderung von Temperatur, pH etc. sind noch nicht bekannt.

Im Gegensatz zur thermischen Darstellung sind auf den Röntgendiagrammen hydrothermal erhaltener α -AmGeO₄-Präparate fast ausschließlich nur die Reflexe der Scheelitstruktur zu bemerken. Reflexe, die AmO₂ zugeordnet werden können, konnten nur mit geringer Intensität festgestellt werden. Somit läßt sich α -AmGeO₄ auf hydrothermale Wege reiner darstellen als durch thermische Umsetzung. Oberhalb 1050°C beginnt die Zersetzung von α -AmGeO₄.

Die Scheelit-(CaWO₄)-Struktur besitzt ein tetragonal-raumzentriertes Gitter (Raumgruppe C_{4h}⁶-I4₁/a) mit vier Molekülen pro Elementarzelle und den Atomlagen

4 Me in (0 , 0 , 1/2 ; 0 , 1/2, 3/4) etc.
4 X in (0 , 0 , 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) etc.
16 O in (x , y , z ; x , y , z ; x, 1/2+y, 1/4-z ; x, 1/2-y, 1/4-z)
etc.

Die Größen der Sauerstoffparameter betragen :

x = ca. 0,25 , y = ca. 0,1 , z = ca. 0,1 .

Die Sauerstoffionen sind - wie bei der Zirkon-(ZrSiO₄)-Struktur - in Gestalt von Tetraedern um die X-Ionen angeordnet (KZ = 4). Diese

Tetraeder sind bei der Scheelitstruktur leicht gestaucht und daher nicht so regelmäßig gebaut wie bei der Zirkonstruktur. Jedes Me-Ion ist von acht nahezu gleich weit entfernten Sauerstoffionen umgeben (KZ = 8), die zu je vier Stück gleichwertig sind.

In Tabelle 51 sind die Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der α -Actinidengermanate aufgeführt.

Tabelle 51

Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Germanate der vierwertigen Actiniden mit Scheelitstruktur (α -MeGeO₄)

| Präparat | Darstellgs.-bedinggn. | | | Gitterkonstanten (Å) | | c/a | Lit. |
|------------------------------|-----------------------|--------|----------------|----------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| | Temp.°C | Zeit | Gas | a | c | | |
| α -ThGeO ₄ | 1050 | 2x48 h | O ₂ | 5,137±0,001 | 11,53±0,01 | 2,24 ₅ | 369 |
| | 1050 | | Luft | 5,140 | 11,540 | 2,24 ₅ | 362 |
| | | | | 5,140 | 11,531 | 2,24 ₃ | 195 |
| α -PaGeO ₄ | 1100 | 2x12 h | Ar | 5,106±0,002 | 11,38±0,01 | 2,22 ₉ | 369 |
| α -UGeO ₄ | 1100 | 2x20 h | Amp. | 5,080±0,004 | 11,24±0,02 | 2,21 ₃ | 369 |
| | 1050 | | Amp. | 5,084 | 11,226 | 2,20 ₈ | 371 |
| α -NpGeO ₄ | 1100 | 2x22 h | O ₂ | 5,061±0,002 | 11,16±0,02 | 2,20 ₆ | 369 |
| | | | hydrothermal | | 5,065±0,008 | 11,17±0,04 | 2,20 ₅ |
| α -PuGeO ₄ | 1100 | 2x12 h | O ₂ | 5,040±0,002 | 11,11±0,01 | 2,20 ₄ | 369 |
| | | | hydrothermal | | 5,043±0,009 | 11,13±0,03 | 2,20 ₇ |
| α -AmGeO ₄ | 1000 | 8 h | O ₂ | 5,033±0,003 | 11,05±0,02 | 2,19 ₆ | 369 |
| | | | hydrothermal | | 5,04 ±0,02 | 11,03±0,04 | 2,18 ₈ |

An den Ergebnissen von Tabelle 51 fällt besonders auf, daß mit zunehmender Ordnungszahl des Actinidenelementes der Wert von c relativ stärker abnimmt als der Wert von a .

3.7.3.2. Germanate mit Zirkonstruktur (β -Germanate)

β -ThGeO₄ wurde erstmals von Bertaut und Durif (362) sowie von Jorba et al. (195) dargestellt. Die Darstellung von β -ThGeO₄ kann sowohl durch Reaktion von ThO₂ mit GeO₂ oberhalb 1150°C erfolgen als auch durch Um-

wandlung des bei etwa 1050°C dargestellten $\alpha\text{-ThGeO}_4$, wenn man dieses längere Zeit (>200 h) auf 1050°C oder 5-8 h auf 1150°C erhitzt. Eine genaue Umwandlungstemperatur für die Reaktion $\alpha\text{-ThGeO}_4 \longrightarrow \beta\text{-ThGeO}_4$ kann nicht ermittelt werden. Präparate von $\alpha\text{-ThGeO}_4$, die bei 1080°C (2×12 h) dargestellt wurden, enthalten stets geringe Mengen $\beta\text{-ThGeO}_4$, während das bei 1140°C (2×12 h) gebildete $\beta\text{-ThGeO}_4$ noch mit geringen Mengen $\alpha\text{-ThGeO}_4$ verunreinigt ist. Die Reaktion $\alpha\text{-ThGeO}_4 \longrightarrow \beta\text{-ThGeO}_4$ ist monotrop, da selbst 14-tägiges Tempern von $\beta\text{-ThGeO}_4$ bei 1050°C bzw. 1080°C keine Anzeichen für die Bildung von $\alpha\text{-ThGeO}_4$ ergab. Oberhalb 1250°C zersetzt sich $\beta\text{-ThGeO}_4$ in ThO_2 und GeO_2 , wobei letzteres absublimiert. In Abbildung 39 ist die zeitliche Umwandlung $\alpha\text{-ThGeO}_4 \longrightarrow \beta\text{-ThGeO}_4$ anhand von Goniometerdiagrammen aufgeführt.

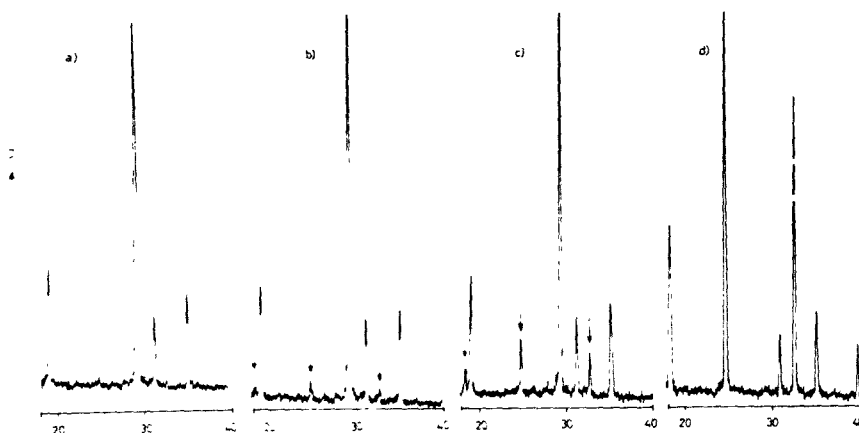


Abbildung 39

Goniometerdiagramme zur zeitlichen Umwandlung $\alpha\text{-ThGeO}_4$ (a) \longrightarrow $\beta\text{-ThGeO}_4$ (d);
Figur a: 50 h, b: 120 h, c: 200 h, d: 14 d
bei 1050°C

Aus Abbildung 39 ist ganz eindeutig zu ersehen, daß auch die Darstellung von $\alpha\text{-ThGeO}_4$ in reiner Form, d.h. ohne Verunreinigung durch $\beta\text{-ThGeO}_4$ möglich ist (50 h, 1050°C ; Figur a in Abbildung 39). Bei Verlängerung der Reaktionsdauer (120 h (b) bzw. 200 h (c)) treten die

Reflexe der β -Modifikation stärker hervor. Bei sehr langer Reaktionszeit (14 d) bildet sich reines β -ThGeO₄ (d). Dies bedeutet, daß α -ThGeO₄ die thermodynamisch instabile Modifikation des Systems ThO₂-GeO₂ ist, daß aber unter geeigneten Reaktionsbedingungen reines α -ThGeO₄ in metastabilem Zustand erhalten werden kann, worauf hier ausdrücklich hingewiesen werden soll.

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 unzeretzte Anteil von PaGeO₄ besitzt Zirkonstruktur (β -PaGeO₄). Da die Umwandlungstemperatur der Reaktion α -PaGeO₄ \rightarrow β -PaGeO₄ sowie die Zersetzungstemperatur von β -PaGeO₄ sehr nahe zusammen liegen, gelang es nicht, β -PaGeO₄ rein darzustellen. Aus den Intensitäten einer Röntgenaufnahme eines 2 h bei 1200°C behandelten α -PaGeO₄ ist auf einen Anteil von etwa 75 % β -PaGeO₄ zu schließen.

Beim Erhitzen von α -UGeO₄, α -NpGeO₄ und α -PuGeO₄ auf $> 1150^\circ\text{C}$ tritt vor einer möglichen Umwandlung in den β -Typ Zersetzung ein unter Sublimation von GeO₂.

Die Darstellung von β -ThGeO₄, β -PaGeO₄, β -UGeO₄ und 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 230-240°C nach 5-6 Tagen vollständig. Die Röntgendiagramme der erhaltenen Produkte zeigen reine Zirkonstruktur, wobei in einzelnen Fällen die Reflexe des MeO₂ noch sehr schwach zu erkennen sind.

Die Zirkonstruktur besitzt wie die Scheelitstruktur ein tetragonalraumzentriertes Gitter (Raumgruppe $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$) mit vier Molekülen pro Elementarzelle und den Atomlagen

4 Me in (0 , 0 , 1/2 ; 0 , 1/2, 3/4) etc.
4 X in (0 , 0 , 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) etc.
16 O in (0 , x , z ; 0 , \bar{x} , z ; 0 , 1/2+x, 1/4-z ; 0 , 1/2-x, 1/4-z)
etc.

Die Größen der Sauerstoffparameter betragen etwa :

$$x = \text{ca. } 0,05 \qquad z = \text{ca. } 0,2 .$$

In Tabelle 52 sind die Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der β -Actinidengermanate aufgeführt.

Tabelle 52

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

| Präparat | Darstellgs. bedingg. | | | Gitterkonstanten (Å) | | c/a | Lit. |
|-----------------------------|----------------------|--------------|----------------|----------------------|-------------|-------|------|
| | Temp °C | Zeit | Gas | a | c | | |
| β -ThGeO ₄ | 1150 | 2x8 h | O ₂ | 7,234±0,003 | 6,526±0,008 | 0,902 | 369 |
| | 1100 | 2x8 h | | 7,238 | 6,520 | 0,908 | 360 |
| | 1180 | 2x8 h | | 7,231 | 6,548 | 0,906 | 195 |
| | | hydrothermal | | 7,238±0,006 | 6,530±0,006 | 0,902 | 369 |
| | 800 | 8 h (Nr.1d) | | 7,233±0,004 | 6,525±0,006 | 0,905 | 369 |
| β -PaGeO ₄ | 1200 | 2x10 h | Ar | 7,157±0,004 | 6,509±0,007 | 0,909 | 369 |
| | | hydrothermal | | 7,159±0,006 | 6,508±0,003 | 0,909 | 369 |
| | 800 | 8h (Nr.2b) | Ar | 7,156±0,005 | 6,509±0,004 | 0,910 | 369 |
| β -UGeO ₄ | | hydrothermal | | 7,073±0,004 | 6,499±0,003 | 0,919 | 369 |
| | 500 | 8h (Nr.3a) | Ar | 7,072±0,003 | 6,496±0,002 | 0,919 | 369 |
| β -NpGeO ₄ | | hydrothermal | O ₂ | 7,034±0,007 | 6,493±0,004 | 0,923 | 369 |

Die Gitterkonstanten der tetragonalen Elementarzelle nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Ordnungszahl des Metallions ab (Tabelle 52).

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Gitterkonstanten der hydrothermal und thermisch hergestellten sowie diejenigen der thermisch nachbehandelten Präparate identisch. Daher ist eine Hydroxylsubstitution

$\text{Me}(\text{GeO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ auszuschließen, d.h. die Präparate sind als β -MeGeO₄ zu bezeichnen.

Während bei den α -Actinidengermanaten c/a mit Zunahme der Ordnungszahl von Me⁴⁺ kleiner wird, ist bei den thermisch dargestellten β -Actinidengermanaten und α -Actinidensilikaten (beide Zirkonstruktur) gerade der umgekehrte Fall zu beobachten.

Eine Löslichkeit von GeO₂ und MeO₂ in β -ThGeO₄ und β -UGeO₄ konnte nicht festgestellt werden, da die Gitterkonstanten hydrothermaler Reaktionsprodukte mit MeO₂:GeO₂ = 1:1,3 bzw. 1,3:1 sich gegenüber reinem β -ThGeO₄ nicht verändern, was für das Beispiel des thermisch dargestellten β -ThGeO₄ von Jorba et al. (195) ebenfalls wahrscheinlich gemacht werden konnte.

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 56), obwohl eine thermische Umwandlung bei α -ThGeO₄ möglich und β -MeGeO₄ (Me = Th,U) das Reaktionsprodukt der hydrothermalen Reaktion $\text{MeO}_2 + \text{GeO}_2$ ist.

3.7.4. Strukturen und Eigenschaften der Silikate des Typs MeSiO₄

3.7.4.1. Silikate mit Zirkonstruktur

Die Darstellung von ThSiO₄ und USiO₄ mit Zirkonstruktur gelingt nur durch hydrothermale Synthese (373-376) oder aus dem Schmelzfluß (377). Die hydrothermal dargestellten Silikate entsprechen der Formel MeSiO₄ und enthalten somit keine Hydroxylgruppen.

Die Darstellung der Silikate des Typs α -MeSiO₄ (Me = Pa,Np,Pu,Am) gelingt ebenfalls nur durch hydrothermale Reaktion der entsprechenden Hydroxide, Oxidhydrate bzw. Oxidaquate analog der Darstellung der entsprechenden Germanate bzw. α -ThSiO₄ und α -USiO₄ (112,373,378). Wie bei der Darstellung der entsprechenden Germanate muß bei der Darstellung von α -PaSiO₄, α -USiO₄ und α -NpSiO₄ unter Argonschutzgasatmosphäre gearbeitet werden, um die Oxydation von $\text{MeO}_2 \cdot \text{aq}$ zu verhindern.

Die Reflexe auf den Röntgenaufnahmen der erhaltenen Präparate sind nicht sehr scharf, wobei der diffuse Charakter der Reflexe von α -ThSiO₄ in Richtung α -AmSiO₄ zunimmt, was auch bei den hydrothermal dargestellten Germanaten in abgeschwächter Form zu bemerken ist. So beträgt das Auflösungsvermögen (Verhältnis der Halbwertsbreite zur Peaklage in Prozenten ausgedrückt) 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 % . | |

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

Röntgenreflexe, die den Metalldioxyden zugeordnet werden können, sind bei den hydrothermal dargestellten α -Silikaten nur sehr schwach zu erkennen, nehmen jedoch von α -ThSiO₄ zu α -AmSiO₄ hin an Intensität geringfügig zu.

Ein das Molverhältnis $\text{MeO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1$ übersteigender SiO_2 -Gehalt ist bei der Darstellung von α -ThSiO₄ nicht erforderlich, bei der Darstellung von α -MeSiO₄ (Me = Pa, U, Np, Pu, Am) jedoch angebracht, wie von Fuchs und Hoeckstra (375) bei der Darstellung von α -USiO₄ angegeben. Im allgemeinen reicht jedoch ein Überschuß von 50-100 Mol % SiO_2 über die theoretisch erforderliche Menge aus. Eine Trennung des SiO_2 von α -MeSiO₄ durch fraktionierte Sedimentation - analog Fuchs und Hoeckstra (375) bei α -USiO₄ - ist infolge der geringen Substanzmenge bei α -MeSiO₄ (Me = Pa, Np, Pu, Am) nicht möglich. Der Überschuß von SiO_2 ist auf den Röntgendiagrammen 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 -MeSiO₄ festgestellt werden konnte (keine Veränderung der Gitterkonstanten bei Veränderung des Verhältnisses $\text{MeO}_2:\text{SiO}_2$).

Tabelle 53 bringt eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten der hydrothermal dargestellten Actinidensilikate des Typs α -MeSiO₄. Die in Tabelle 53 angegebene Nachbehandlung von α -MeSiO₄ (Me = Th, Pa, U) bezieht sich auf ein 5-stündiges Erhitzen auf 450-500°C. Entsprechend einer Verkleinerung des Ionenradius von Me^{4+} in der Reihe $\text{Th}^{4+} \rightarrow \text{Am}^{4+}$ nehmen

Tabelle 53

Darstellungsbedingungen und Gitterkonstanten der Silikate der vierwertigen Actinidenelemente mit Zirkonstruktur (α -MeSiO₄)

| Präparat | Darstellungsbedingungen | Gitterkonstanten (Å) | | c/a | Lit. |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------|-------|------|
| | | a | c | | |
| α -ThSiO ₄ | hydrothermal | 7,160±0,002 | 6,319±0,006 | 0,883 | 369 |
| | hydrothermal (nachbehandelt) | 7,135±0,005 | 6,318±0,006 | 0,885 | 369 |
| | hydrothermal | 7,142±0,004 | 6,327±0,003 | 0,886 | 373 |
| | hydrothermal | 7,104 | 6,296 | 0,886 | 374 |
| | hydrothermal | 7,117 | 6,295 | 0,885 | 357 |
| α -PaSiO ₄ | hydrothermal (nachbehandelt) | 7,068±0,007 | 6,288±0,006 | 0,890 | 369 |
| α -USiO ₄ | hydrothermal (nachbehandelt) | 6,994±0,005 | 6,263±0,005 | 0,895 | 369 |
| | Nr. 3/6h/500°C/Ar | 6,992±0,004 | 6,262±0,004 | 0,896 | 369 |
| | hydrothermal | 6,995±0,004 | 6,263±0,005 | 0,895 | 373 |
| α -NpSiO ₄ | hydrothermal | 6,950±0,007 | 6,243±0,006 | 0,898 | 369 |
| | Nr. 5a/6h/400°C | 6,947±0,004 | 6,244±0,005 | 0,899 | 369 |
| α -PuSiO ₄ | hydrothermal | 6,906±0,006 | 6,221±0,006 | 0,901 | 369 |
| | Nr. 5a/6h/500°C | 6,904±0,006 | 6,222±0,005 | 0,901 | 369 |
| α -AmSiO ₄ | hydrothermal | 6,87 ±0,01 | 6,20 ±0,02 | 0,902 | 369 |

Tabelle 54

Ergebnisse der thermischen Nachbehandlung eines hydrothermal dargestellten ThSiO₄-Präparates (β -MeSiO₄)

| Nr. | Nachbehandlung | | Gew.verlust | Struktur | Gitterkonstanten (Å) | | | |
|-----|------------------|------|-------------|---------------------|----------------------|-----------|-------------|--------------------------|
| | Temp | Zeit | | | a | b | c | β |
| 1 | Ausgangspräparat | | 1,3% | Zirkon | 7,160±0,002 | | 6,319±0,006 | |
| 2 | 220°C | 3d | 1,3% | " | 7,140±0,005 | | 6,319±0,006 | |
| 3 | 500°C | 2d | 0,2% | " | 7,135±0,005 | | 6,321±0,005 | |
| 4 | 1000°C | 8h | | " | 7,136±0,005 | | 6,320±0,005 | |
| 5 | 1100°C | 8h | | " | 7,135±0,003 | | 6,318±0,006 | |
| 6 | 1200°C | 8h | | Zirkon, Huttonit | | | | |
| 7 | 1250°C | 8h | | Huttonit | 6,78 ±0,01 | 6,97±0,01 | 6,50±0,02 | 104 ⁹ 42'±12' |
| 8 | 1400°C | 8h | | " | 6,77 ±0,01 | 6,98±0,02 | 6,51±0,02 | 104 ⁹ 47'±12' |
| 9 | | | | Mineral Thorit | 6,80 ±0,03 | 6,96±0,03 | 6,54±0,03 | 104 ⁰ 53'±10' |

auch die Gitterkonstanten der entsprechenden Silikate ab, wobei a mit zunehmender Ordnungszahl von Me^{4+} stärker abnimmt als c , d.h. c/a nimmt mit steigender Ordnungszahl von Me^{4+} zu.

Um eine Hydroxylsubstitution auszuschließen, wurde $\alpha\text{-ThSiO}_4$ einer Nachbehandlung bei verschiedenen Temperaturen unterzogen (Tabelle 54). Das im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknete Präparat verliert bis 500°C 1,5 Gew.-% Wasser. Die Abnahme von a um $0,02 \text{ \AA}$ liegt außerhalb der Fehlergrenze der Gitterkonstanten, c dagegen bleibt konstant. Die Abnahme von a ist vermutlich auf eine bessere Gitterordnung - erfolgt durch die thermische Nachbehandlung - zurückzuführen und nicht auf eine Hydroxylsubstitution des $\alpha\text{-MeSiO}_4$, besonders da die Hydroxylgruppenvariante $\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ erst oberhalb 700°C Wasser abspalten soll (357). Nach der thermischen Nachbehandlung sind die Röntgenreflexe schärfer ausgeprägt. Oberhalb etwa 1180°C tritt Umwandlung von $\alpha\text{-ThSiO}_4$ in $\beta\text{-ThSiO}_4$ (Huttonitstruktur) ein.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei $\alpha\text{-PuSiO}_4$ erhalten. Einem Gewichtsverlust von 0,9 % beim Erhitzen auf 500°C steht parallel eine Abnahme von a um $0,016 \text{ \AA}$, während die Größe der c -Achse der tetragonalen Elementarzelle erhalten bleibt.

Erhitzt man die Silikate $\alpha\text{-MeSiO}_4$ ($\text{Me} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) im Vakuum auf $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$, so tritt Zersetzung ein unter Bildung von $\text{MeO}_2 + \text{SiO}_2$. Ein Silikat mit Huttonitstruktur ($\beta\text{-MeSiO}_4$) konnte nicht erhalten werden.

3.7.4.2. Silikate mit Huttonitstruktur ($\beta\text{-MeSiO}_4$)

Der β -Typ der Silikate ist das Reaktionsprodukt der thermischen Umsetzung von MeO_2 ($\text{Me} = \text{Th}, \text{Pa}$) mit SiO_2 bei Temperaturen oberhalb 1200°C . $\beta\text{-ThSiO}_4$ und $\beta\text{-PaSiO}_4$ können auch durch Erhitzen der entsprechenden $\alpha\text{-MeSiO}_4$ auf $\approx 1200^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Auf thermischem Wege wurde $\beta\text{-ThSiO}_4$ ebenfalls von Karkhanavala (379) dargestellt. Durch Anwendung hoher Drucke läßt sich die Umwandlungstemperatur der Reaktion $\alpha\text{-ThSiO}_4 \rightarrow \beta\text{-ThSiO}_4$ stark herabsetzen, wobei besonders Scherkräfte einen großen Einfluß ausüben (380,381).

Die Huttonitstruktur besitzt ein monoklines Gitter (Raumgruppe $C_{2h}^5\text{-P2}_1/c$)

mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die vollständigen, genauen Atomlagen sind nicht bekannt. Die Gitterkonstanten des monoklinen β -ThSiO₄ sind in Tabelle 54 aufgeführt. Sie stimmen mit den Werten von Pabst und Hutton (361) für ein natürliches Vorkommen des β -ThSiO₄ gut überein.

Die Gitterkonstanten für β -PaSiO₄ betragen :

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

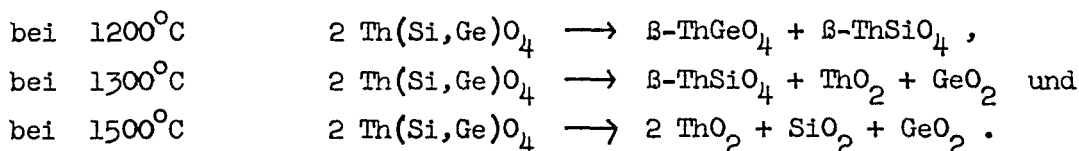
Eine thermische Darstellung der Silikate des β -Typs mit Uran, Neptunium und Plutonium durch Festkörperreaktion $\text{MeO}_2 + \text{SiO}_2$ führte nicht zum Ziel. Die Zersetzungstemperatur des β -MeSiO₄ (Me = U, Np, Pu) liegt demnach tiefer als die Bildungstemperatur.

β -ThSiO₄ kann ebenfalls auf hydrothermale Wege bei höheren Temperaturen erhalten werden (376). Es besitzt dann kleinere Gitterkonstanten als das thermisch dargestellte Produkt.

3.7.5. Untersuchungen über die Mischkristallbildung der Actinidengermanate und -silikate

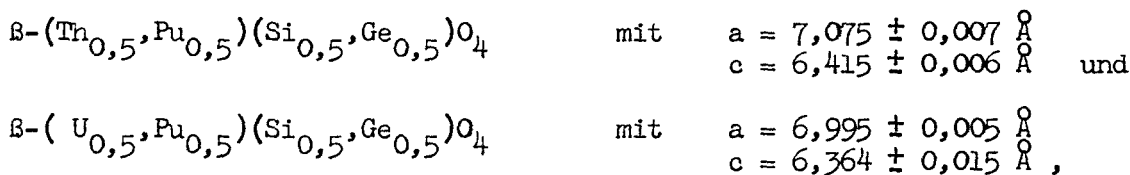
Die Untersuchungen über die Mischkristallbildung wurden hauptsächlich hydrothermal durchgeführt. Neben einer Bildung von Mischkristallen, z.B. des Typs $\text{Me}(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, bestand weiterhin die Möglichkeit, daß MeSiO_4 und MeGeO_4 nebeneinander gebildet werden, was jedoch nie beobachtet werden konnte.

α -ThSiO₄ bildet mit β -ThGeO₄ (beide Zirkonstruktur) eine lückenlose Mischkristallreihe, deren $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ linear mit steigendem Anteil an β -ThGeO₄ zunimmt (Tabelle 55). Eine lineare Beziehung ist bei den einzelnen Gitterkonstanten jedoch nicht festzustellen. Beim Erhitzen oberhalb 1180°C tritt erwartungsgemäß Zersetzung der Mischkristallreihe ein:



α -ThSiO₄ bildet mit α -USiO₄ ebenfalls eine vollständige Mischkristallreihe (373).

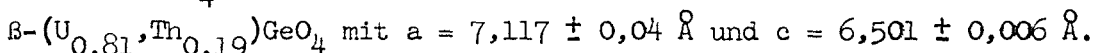
Mischkristalle mit Zirkonstruktur wurden mittels hydrothermalen Methoden auch erhalten bei



obwohl bei der hydrothermalen Darstellung von PuGeO₄ stets α -PuGeO₄ gebildet wird.

Versuche zur Darstellung von Mischkristallen β -(Th,U)GeO₄ durch thermische Reaktion führten nur teilweise zum Ziel.

Erhitzt man eine Reaktionsmischung (UO₂:GeO₂ = 1:1) : β -ThGeO₄ = 1:0,09 in einer mit Argon gefüllten Ampulle 3 Tage auf 1150°C, so erhält man neben α -UGeO₄ Mischkristalle des β -Typs der Zusammensetzung



Eine Mischkristallreihe β -(U,Th)GeO₄ läßt sich jedoch durch hydrothermale Reaktion darstellen. Erhitzt man β -(U_{0,5},Th_{0,5})GeO₄ auf 1150°C im Vakuum, so tritt keine Veränderung ein. Wie bei Th(Si_x,Ge_{1-x})O₄ nimmt auch bei (Th_{1-x},U_x)GeO₄ $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ mit steigendem x linear ab.

Tabelle 55

Gitterkonstanten der Mischkristallreihe β -Th(Si_x,Ge_{1-x})O₄

| Nr. | Präparat | Gitterkonstanten (Å) | | $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ | c/a |
|-----|---|----------------------|-------------|----------------------------|-------------------|
| | | a | c | | |
| 1 | ThSiO ₄ | 7,135±0,005 | 6,318±0,006 | 6,851 ₆ | 0,88 ₅ |
| 2 | Th(Si _{0,9} ,Ge _{0,1})O ₄ | 7,147±0,004 | 6,334±0,006 | 6,865 ₀ | 0,88 ₆ |
| 3 | Th(Si _{0,75} ,Ge _{0,25})O ₄ | 7,168±0,005 | 6,360±0,005 | 6,888 ₀ | 0,88 ₇ |
| 4 | Th(Si _{0,50} ,Ge _{0,50})O ₄ | 7,195±0,007 | 6,410±0,008 | 6,923 ₄ | 0,89 ₁ |
| 5 | Th(Si _{0,25} ,Ge _{0,75})O ₄ | 7,219±0,005 | 6,466±0,006 | 6,958 ₆ | 0,89 ₆ |
| 6 | Th(Si _{0,1} ,Ge _{0,9})O ₄ | 7,231±0,004 | 6,503±0,005 | 6,980 ₄ | 0,89 ₉ |
| 7 | ThGeO ₄ | 7,235±0,006 | 6,530±0,006 | 6,993 ₇ | 0,90 ₂ |

3.7.6. Untersuchungen über die hydrothermale Darstellung von Germanaten und Silikaten des Typs MeXO_4 der Elemente Zirkon, Cer und Hafnium

Die Germanate von Ce(IV) (362), Zr(IV) (362,382,384) und Hf(IV) (382, 430) besitzen $\alpha\text{-MeGeO}_4$ - (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 wie der Ionenradius von Np^{4+} , so daß zumindest eine partielle Bildung von $\beta\text{-CeGeO}_4$ auf hydrothermale Wege erwartet werden konnte. Das Experiment konnte diese Erwartung jedoch nicht bestätigen. Als Reaktionsprodukt einer hydrothermalen Umsetzung von " $\text{CeO}_2 \cdot \text{aq} + \text{GeO}_2 \cdot \text{aq}$ " unter analogen Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung der β -Actinidengermanate bildete sich reines $\alpha\text{-CeGeO}_4$ mit Scheelitstruktur.

Setzt man Mischfällungen ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq} + \text{GeO}_2 \cdot \text{aq}$ bzw. $\text{HfO}_2 \cdot \text{aq} + \text{GeO}_2 \cdot \text{aq}$) unter analogen Bedingungen um, so erhält man keine Reaktionsprodukte mit Scheelitstruktur. Eingehendere Untersuchungen sind jedoch nicht durchgeführt worden. Für die Bildung von β -Germanaten sind die Ionenradien von Zr^{4+} und Hf^{4+} zu klein.

Bei der hydrothermalen Synthese von MeSiO_4 (Zr, Hf) aus " $\text{MeO}_2 \cdot \text{aq} + \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ " bilden sich die α -Silikate, die bei hoher Temperatur wieder in die Ausgangskomponenten $\text{MeO}_2 + \text{SiO}_2$ zerfallen. Anzeichen für die Bildung von β -Silikaten des Zr^{4+} und Hf^{4+} waren nicht zu erkennen.

3.7.7. Zur thermischen Stabilität der Actinidengermanate und -silikate

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen über die Germanate und Silikate der vierwertigen Actinidenelemente miteinander, so fällt auf, daß $\alpha\text{-ThGeO}_4$ und $\alpha\text{-PaGeO}_4$ bei ihrer thermischen Umwandlung in die β -Form eine Struktur einnehmen, die ein größeres Molvolumen und damit eine geringere Dichte besitzt.

Die übrigen $\alpha\text{-MeGeO}_4$ (Me = U, Np, Pu, Am) erleiden vor ihrer Umwandlung in den β -Typ Zersetzung. Eine Umwandlung von $\alpha\text{-PuGeO}_4$ und $\alpha\text{-AmGeO}_4$ ist nach den Ergebnissen der hydrothermalen Versuche auch nicht zu erwarten.

Hier sind die Ionenradien von Me^{4+} zur Bildung der Zirkonstruktur mit regelmäßig ausgebildeten (GeO_4) -Tetraedern zu klein. 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 - $NpGeO_4$ gelingt, letzteres allerdings nie 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 (383). 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 Umwandelungspunkt α - $MeGeO_4 \rightarrow \beta$ - $MeGeO_4$ zu Temperaturen rückt, bei denen schon Zersetzung von α - $MeGeO_4$ ($Me = U, Np, Pu, Am$) eintritt. Betrachtet man die Dichten der α - und β -Germanate, so bemerkt man mit Zunahme der Ordnungszahl des Me^{4+} -Ions eine Vergrößerung der Differenz der Dichten zwischen α - und β - $MeGeO_4$.

Bei den Silikaten $MeSiO_4$ besitzt - soweit erhalten - die β -Form die höhere Dichte, wie auch zu erwarten ist (Tabelle 56).

Tabelle 56

Berechnete und zum Teil gemessene Dichten der Actinidengermanate und -silikate

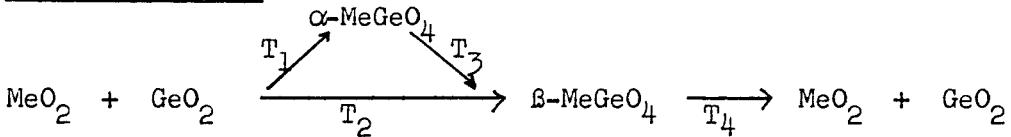
| Metall-Ion | MeGeO ₄ | | | | Differenz zwischen α - und β -Form | MeSiO ₄ | |
|------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| | α -Form | | β -Form | | | α -Form | β -Form |
| | d _{ber.} ₃ g/cm ³ | d _{exp.} ₃ g/cm ³ | d _{ber.} ₃ g/cm ³ | d _{exp.} ₃ g/cm ³ | | d _{ber.} ₃ g/cm ³ | d _{ber.} ₃ 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 | | | | | | |

Daß bei $ThGeO_4$, $PaGeO_4$, $UGeO_4$ und partiell bei $NpGeO_4$ hydrothermal der β -Typ gebildet wird, steht dieser Annahme nicht entgegen, da hier andere

experimentelle Bedingungen vorliegen.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich folgende Reaktions -
schemen für die Bildung und Zersetzung der Actinidengermanate aufzeich-
nen :

Für Th, Pa, U



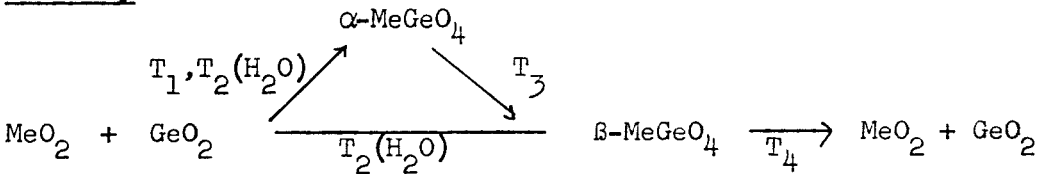
wobei für Th und Pa

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

und für U

$$T_2 \ll T_1 < T_3 > T_4 \gg T_2 \quad \text{gilt.}$$

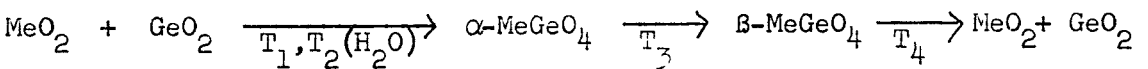
Für Np



mit

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

Für Pu, Am, (Ce, Cm⁴⁺, Bk⁴⁺)

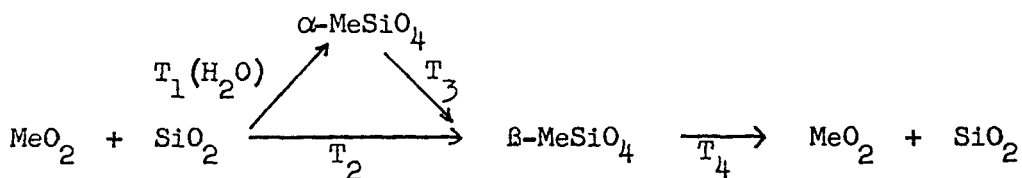


mit

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

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 GeO_2 . Die aufgezeichneten Reaktionsschemen sind bei Pa, U und Am in ihrer letzten Stufe etwas komplizierter. UO_2 und PaO_2 wirken reduzierend auf GeO_2 unter Bildung von MeO_{2+x} ($x \leq 0,5$) und Freisetzung von Germanium-Metall. Bei AmO_2 tritt oberhalb 1000°C partielle Zersetzung zu AmO_{2-x} ein. Durch diese Nebenreaktionen wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Zersetzung der Germanate hin verschoben, so daß die Zersetzungstemperaturen von UGeO_4 , PaGeO_4 und AmGeO_4 etwas niedriger liegen als die Zersetzungstemperaturen der übrigen Germanate (ca. 1200°C). Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich für die Bildung und Zersetzung der Actinidensilikate folgendes Reaktionsschema aufzeichnen :



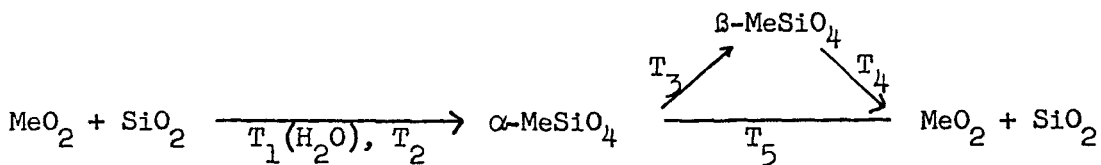
hierbei gilt für Th und Pa

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

und für U, Np, Pu, Am und wahrscheinlich auch für Cm^{4+} und Bk^{4+}

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

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



mit

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

Bei ThSiO_4 , PaSiO_4 , CeSiO_4 , ZrSiO_4 (384) und HfSiO_4 sind die letzten Prozesse reversibel, da das bei hoher Temperatur zersetzte $\alpha\text{-MeSiO}_4$ bzw. $\beta\text{-MeSiO}_4$ bei Temperaturerniedrigung aus den Zersetzungsbestandteilen 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 bei einigen β -Germanaten und β -Silikaten die Zersetzungstemperatur niedriger ist als die Bildungstemperatur, d.h. eine Darstellung auf thermischem Wege nicht möglich ist.

3.7.8. Betrachtungen über die mögliche Existenz von Germanaten und Silikaten des Curiums und Berkeliums

Von den weiteren Actinidenelementen treten nur Curium und Berkelium im vierwertigen Zustand auf. Extrapoliert man die obigen Ergebnisse auf Curium und Berkelium, so ist eine thermische Darstellung der α -Germanate nicht mehr zu erwarten. Auch eine thermische Reaktion von MeO_2 (Me = Cm, Bk) mit SiO_2 dürfte an der thermischen Instabilität der Dioxide scheitern.

Da Methoden bekannt sind, Verbindungen von Cm^{4+} und Bk^{4+} aus Lösungen zu isolieren, erscheint die Darstellung von $\alpha\text{-MeSiO}_4$ und $\alpha\text{-MeGeO}_4$ durch hydrothermale Verfahren möglich. Eine thermische Umwandlung von $\alpha\text{-MeSiO}_4$ in $\beta\text{-MeSiO}_4$ dürfte jedoch nicht gelingen.

3.8. Ternäre und quarternäre Oxide des Niobs, Tantals und Protactiniums mit Fergusonit-, Fluorit- und Perowskitstruktur

3.8.1. Einführung

Die schwierige Abtrennung der in den natürlichen Uranerzen vorhandenen geringen Mengen des langlebigen Protactinium-Isotops ^{231}Pa ($\text{Pa}/\text{U} \sim 3,2 \cdot 10^{-7}$) war der Grund dafür, daß bis vor kurzer Zeit keine für präparative Untersuchungen über die Festkörperchemie des Protactiniums ausreichende Substanzmenge dieses Isotops zur Verfügung stand. Erfreulicherweise konnten in England in den letzten Jahren jedoch Grammengen ^{231}Pa aus Abfallaugen der Uranproduktion isoliert werden (385), so daß heute das chemische Verhalten des Elementes Protactinium näher untersucht werden kann.

Die Lösung eines speziellen Problems in der Protactiniumchemie muß mit einer möglichst geringen Zahl von Versuchen erfolgen, da bei der Wiederaufarbeitung von Protactiniumrückständen für weitere Versuche Verluste an ^{231}Pa nicht zu vermeiden sind. Zur Gewinnung von Informationen über möglichst günstige Reaktionsbedingungen für die Untersuchungen mit Protactinium können Arbeiten über ähnliche Reaktionen der Elemente Niob und Tantal dienen.

3.8.2. Die Reaktion von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit den Sesquioxiden der Actiniden

3.8.2.1. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $\text{X}_2\text{O}_5:\text{Me}_2\text{O}_3 \approx 1:1$

3.8.2.1.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften

Durch Festkörperreaktion von X_2O_5 ($\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$) erhält man die ternären Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$. Als günstigste Reaktionstemperaturen erwiesen sich $1100-1350^\circ\text{C}$, wobei für die ternären Oxide mit $\text{X} = \text{Ta}$ eine höhere Temperatur benötigt wurde als für die analogen ternären Oxide des Niobs.

PuTaO_4 und AmTaO_4 wurden in reiner Form durch 2 x 8-stündige Reaktion

von PuO_2 bzw. AmO_2 mit Ta_2O_5 im Wasserstoffstrom bei 1350°C erhalten. Bei 1250°C in Argonatmosphäre bilden sich bei der Reaktion $2 \text{MeO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Me = Pu, Am) im Falle des Plutoniums $\text{PuO}_2 + \text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ und im Falle des Americiums ein Gemisch von AmO_2 , AmTaO_4 und $\text{AmO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$. AmO_2 setzt sich mit Nb_2O_5 dagegen schon bei $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ in Argonatmosphäre in glatter Reaktion zu AmNbO_4 um.

Große Schwierigkeiten bereitete die Darstellung von PuNbO_4 . PuO_2 geht mit NbO_2 (1:1) unterhalb der Schmelztemperatur ($1260 \pm 40^\circ\text{C}$) keine Reaktion ein im Gegensatz zu CeO_2 , das mit NbO_2 in glatter Reaktion CeNbO_4 liefert (386).

Da ebenfalls eine Umsetzung von PuO_2 mit Nb_2O_5 zur Darstellung von PuNbO_4 in Wasserstoffatmosphäre nicht möglich ist (Bildung von NbO_2), gelingt die Darstellung von PuNbO_4 nur durch Reaktion von Pu_2O_3 mit Nb_2O_5 (Ar, 1230°C , 2 x 12h). Da jedoch Pu_2O_3 in reiner Form nur sehr schwierig herzustellen ist, wurde anstelle von Pu_2O_3 von einem Gemisch $\text{Pu}_2\text{O}_3 + \text{PuO}_2$ ausgegangen, das durch Wasserstoffreduktion von PuO_2 bei 1450°C mit einem Gehalt von ca. 40 Mol % $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ erhalten wurde. Daher war das gebildete PuNbO_4 mit PuO_2 und $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ stark verunreinigt. Aufgrund der charakteristischen Reflexe im Röntgendiagramm konnte PuNbO_4 jedoch eindeutig identifiziert werden. Auf dieselbe Weise erfolgte die Identifizierung von CmNbO_4 und CmTaO_4 , die im 10 μg -Maßstab durch Festkörperreaktion der durch gemeinsame Fällung erhaltenen Mischoxidhydrate $\text{Cm}_2\text{O}_3 \cdot a\text{q} + \text{X}_2\text{O}_5 \cdot a\text{q}$ erhalten wurden (Ar, 1250°C , 2 x 8h). Die ternären Oxide MeXO_4 sind in Säuren vollkommen unlöslich und können nur über eine $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze o.ä. in Lösung gebracht werden.

3.8.2.1.2. Röntgenografische Untersuchungen

Die ternären Oxide MeXO_4 (Me = Am, Cm ; X = Nb, Ta) sowie PuNbO_4 besitzen wie die Mehrzahl der analogen ternären Oxide der Seltenen Erden (386-388, 432) monokline β -Fergusonitstruktur.

Fergusonit $(\text{Y, SE})(\text{Nb, Ta})\text{O}_4$ kommt in zwei Modifikationen vor. Die monokline Tieftemperatur-Modifikation ($\beta\text{-YNbO}_4$) (389) ist das Reaktionsprodukt der Festkörperreaktion von Y_2O_3 mit Nb_2O_5 , da die bei hohen Temperaturen gebildete α -Modifikation auch nicht durch Abschrecken in metastabilem Zustand erhalten werden kann (Umwandlungstemperatur für

$\beta \rightarrow \alpha\text{-HoTaO}_4 \sim 1000^\circ\text{C}$ (390).

Die Umwandlungstemperatur von $\beta\text{-MeXO}_4$ nach $\alpha\text{-MeXO}_4$ hängt dabei in starkem Maße vom Ionenradius des Me(III) in MeXO_4 ab. Dagegen bewirkt die Ausübung eines hohen Druckes ($2\text{-}4 \cdot 10^4$ at) keine Modifikationsänderung (392). Metamiktter Fergusonit ist nach Erhitzen auf $\sim 850^\circ\text{C}$ identisch mit synthetisch hergestelltem β -Fergusonit (391). Dies schließt jedoch nicht aus, daß die Bildung des metamikten Minerals aus dem primär monoklinen β -Fergusonit über die Stufe des α -Fergusonits erfolgt, da bei der Rekristallisation der Minerale bei höheren Temperaturen sich meist direkt die thermodynamisch stabilste Modifikation bildet (444).

$\beta\text{-YNbO}_4$ besitzt eine monokline Struktur mit vier Molekülen pro Elementarzelle und der Raumgruppe $I2/a$ (393) bzw. $I2$ (394), wobei allerdings nur von Komkov (394) nähere Einzelheiten über die Struktur angegeben sind. Die Struktur von $\alpha\text{-YNbO}_4$ ist der Struktur des Stibiotantalits SbTaO_4 nahe verwandt. In beiden Fällen liegt eine stark verzerrte hexagonal-dichteste Kugelpackung vor (395).

In Abbildung 40 ist das Goniometerdiagramm von $\beta\text{-DyTaO}_4$ als typischem Vertreter der β -Fergusonitstruktur angegeben, da von den entsprechenden Verbindungen der Actiniden keine Goniometerdiagramme angefertigt werden konnten.

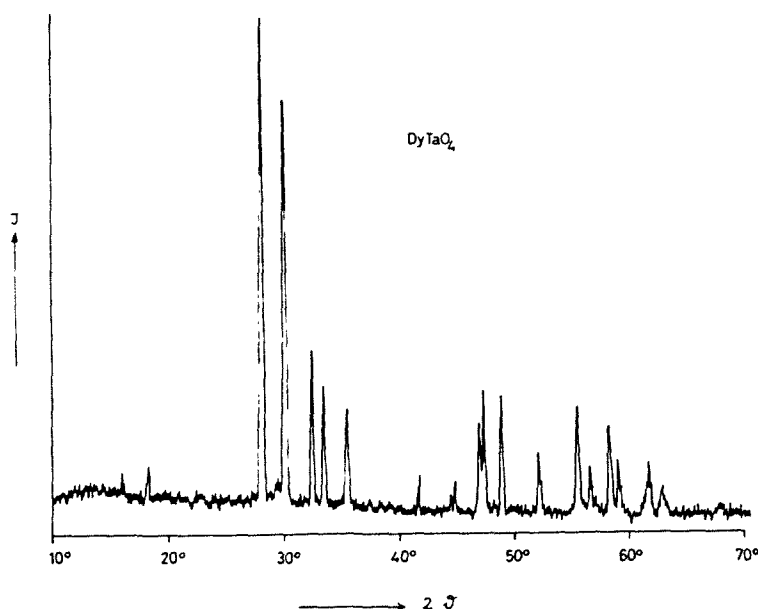


Abbildung 40

Goniometerdiagramm von $\beta\text{-DyTaO}_4$ (β -Fergusonitstruktur)

α - YNbO_4 (tetragonal) bildet sich durch Umwandlung aus β - YNbO_4 oberhalb ca. 1000°C . Beim Abkühlen oder Abschrecken unter die Umwandlungstemperatur tritt stets eine Bildung der β -Modifikation ein. α - YNbO_4 enthält ebenfalls vier Moleküle pro Elementarzelle und besitzt (wie Scheelit) die Raumgruppe C_6^{4h} - $I4_1/a$ mit den Atomlagen

4 Nb in (0 , 0 , 0) etc.

4 Y in (0 , 0 , 1/2) etc.

16 O in \pm (x , y , z) etc.

mit $x = 0,25$, $y = 0,185$, $z = 0,092$.

Die α -Modifikation wird auch bei dem natürlich vorkommenden Mineral Fergusonit angetroffen. Sie bildet sich unter der lang andauernden Einwirkung radioaktiver Strahlung der in diesem Mineral enthaltenen geringen Verunreinigungen von Uran und Thorium. Bei möglichen Strukturveränderungen unter dem Einfluß radioaktiver Strahlung bildet sich bekanntlich immer die höher symmetrische Form der polymorphen Modifikationen (z.B. BaTiO_3 , ZrO_2 , ThSiO_4) wie in Abschnitt 3.9. näher dargestellt werden wird.

Erste Untersuchungen an synthetischem, metamiktem und rekristallisiertem Fergusonit führte Barth (396) durch. Seine Annahme, daß bei der Rekristallisation von metamiktem Fergusonit die tetragonale α -Modifikation gebildet wird, konnte in späteren Arbeiten nicht mehr bestätigt werden (z.B. 392). Die Gitterkonstanten der ternären Oxide des Niobs und Tantalns mit den Actiniden, die α -Fergusonitstruktur besitzen, zeigt Tabelle 57.

Tabelle 57

Gitterkonstanten der ternären Oxide der Actiniden mit β -Fergusonitstruktur (a,b,c jeweils $\pm 0,02 \text{ \AA}$, $\beta = \text{ca. } \pm 20'$)

| Substanz | a (\AA) | b (\AA) | c (\AA) | β |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| PuNbO_4 | 5,46 | 11,27 | 5,17 | $94^\circ 35'$ |
| AmNbO_4 | 5,44 | 11,23 | 5,14 | $94^\circ 40'$ |
| CmNbO_4 | 5,42 | 11,22 | 5,13 | $94^\circ 40'$ |
| AmTaO_4 | 5,47 | 11,19 | 5,09 | $95^\circ 15'$ |
| CmTaO_4 | 5,44 | 11,17 | 5,08 | $95^\circ 25'$ |

PuTaO_4 besitzt keine Fergusonitstruktur, sondern die bisher noch nicht aufgeklärte Struktur des PrTaO_4 . Führt man die Versuche zur Darstellung von PuTaO_4 mit geringen Substanzmengen jedoch in ThO_2 -Schiffchen durch, die zur Verbesserung einiger mechanischer Eigenschaften ca. 3 Gew.-% Y_2O_3 enthalten, so erhält man ein Präparat mit Fergusonitstruktur, das wahrscheinlich als $(\text{Pu}_x\text{Y}_{1-x})\text{TaO}_4$ mit $x \sim 0,97$ aufzufassen ist. Bei Substanzmengen von ca. 3 mg PuTaO_4 , die pro Versuch eingesetzt wurden, ist dazu die Diffusion von $\sim 0,5$ mg Y_2O_3 in PuTaO_4 nötig, was bei den Reaktionsbedingungen ($2 \times 8\text{h}$, 1350°C) durchaus möglich ist. Bei größeren Substanzmengen pro Versuch bildet sich jedoch stets PuTaO_4 mit PrTaO_4 -Struktur. Es zeigt sich hierbei wieder besonders stark, daß der Einfluß des Tiegelmaterials auf die erhaltenen Ergebnisse bei den Festkörperuntersuchungen mit geringen Substanzmengen stets mitberücksichtigt werden muß, da sonst teilweise irreguläre Ergebnisse erhalten werden.

3.8.2.2. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $X_2O_5:\text{Me}_2O_3 \neq 1:1$

Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktion der Dioxide der Actinidenelemente mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 zu den ternären Oxiden des Typs $\text{MeO}_2 \cdot 2X_2O_5$ wurde auch die Darstellung der entsprechenden Am(IV)-Verbindungen versucht (102). Die röntgenografische Analyse der Reaktionsprodukte bestätigte die Bildung eines ternären Oxids mit Perowskitfehlstellenstruktur analog $\text{MeO}_2 \cdot 2X_2O_5$, allerdings enthielten die Reaktionsprodukte das Americium nicht als Am(IV), sondern als Am(III). Diese Feststellung ergab sich aus folgenden Beobachtungen :

1. Die Gitterkonstanten der Americiumverbindungen paßten nicht in die Reihe der analogen Th-Pu-Verbindungen (Tabelle 67).
2. Die Reaktionsprodukte der Reaktion $\text{AmO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ besaßen die gleichen Gitterkonstanten, unabhängig von der Darstellung in Sauerstoff-, Argon- oder Wasserstoffatmosphäre.

Eingehendere Untersuchungen konnten die primäre Annahme der formalen Zusammensetzung $\text{AmO}_{1,5} \cdot 2X_2O_5 = \text{Am}_{0,25}X_{0,875}O_{2,875}$ nicht bestätigen. Wie ergänzende Untersuchungen mit einigen leichten Seltenen Erden ergaben, handelte es sich um Präparate mit $\text{AmO}_{1,5}:X_2O_5 = 1:1,5$, d.h.

gemäß der Schreibweise von z.B. $\text{Am}_{0,33}\text{TaO}_3$ um Substanzen, die entsprechend z.B. $\text{Pu}_{0,25}\text{TaO}_3$ ebenfalls - nur weniger - A-Fehlstellen des ABO_3 -Perowskitgitters aufweisen.

Aus den relativen Intensitäten der Beugungsreflexe ist zu schließen, daß im Gegensatz zu den isostrukturellen $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ mit $c/a > 1$ in den ternären Oxiden $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ $c/a < 1$ ist (Tabelle 58).

Tabelle 58

Gitterkonstanten von $\text{AmO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$

| Substanz | a (Å) | c (Å) | c/a |
|---|-----------------|-----------------|----------|
| $\text{AmO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,84 \pm 0,01$ | $7,78 \pm 0,01$ | $0,99_2$ |
| $\text{AmO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,83 \pm 0,01$ | $7,76 \pm 0,01$ | $0,99_1$ |

Analoge Verbindungen desselben Strukturtyps erhielten wir auch von einigen leichten Seltenen Erden: $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ für die Elemente La - Nd, $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$ für die Elemente La-Sm. Die Darstellung von $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ erfolgte durch 2 x 8-stündige Reaktion entsprechend eingewogener Mischungen von $\text{MeO}_{1,5}$ und X_2O_5 bei $1100-1150^\circ\text{C}$ ($\text{X} = \text{Nb}$) bzw. $1250-1300^\circ\text{C}$ ($\text{X} = \text{Ta}$).

In diese Verbindungsklasse dürfte auch das von Kovba und Trunov (182) beschriebene $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ gehören (Tabelle 68), da das Reaktionsprodukt stets das gleiche ist, unabhängig davon, ob man von $\text{CeO}_{1,5}$ oder CeO_2 ausgeht und ob man in Sauerstoffatmosphäre oder laufendem Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ Torr) arbeitet.

In Abbildung 42 ist das Zählrohrgoniometerdiagramm von $\text{NdO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ angegeben.

Während der Durchführung dieser Versuche erhielten wir Kenntnis von zwei Arbeiten (433, 434), die sich ebenfalls mit diesem Gebiet beschäftigen.

Roth (433) beschreibt die Darstellung von orthorhombischem $\text{LaO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ mit $a = 3,917 \text{ \AA}$, $b = 3,910 \text{ \AA}$ und $c = 7,91 \text{ \AA}$. Nach unseren Untersuchungen am System $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ist es sehr wahrscheinlich, daß der wahre Wert von a und b doppelt so groß ist. Rooksby (434) beschreibt ebenfalls die Darstellung einiger ternärer Oxide des $\text{A}_{0,33}\text{XO}_3$ -Typs.

Neben diesem Verbindungstyp erhielt Rooksby weiterhin noch ternäre Oxide der Zusammensetzung $Me_2O_3 : X_2O_5 = 3:1$ mit Pyrochlorstruktur (Me = Sm, Gd, Dy, Y, Sc) bzw. Weberit- (Na_2MgAlF_7) -Struktur (Me = La, Nd) analog der Formulierung Me_3XO_7 bzw. $Me_2(Me_{0,5}, X_{0,5})_2O_7$.

Für die ternären Oxide mit Pyrochlorstruktur wurden allerdings keine Überstrukturlinien gefunden, sondern nur die Reflexe des einfachen Fluoritgitters in Übereinstimmung mit Angaben von Roth für das System $Gd_2O_3-Nb_2O_5$ (433). Es sei hierbei kurz erwähnt, daß der Unterschied zwischen der Pyrochlorstruktur und der Weberitstruktur nur darin besteht, daß die erstere Struktur ein dreidimensionales Netzwerk von verbundenen Oktaedern der Zusammensetzung $(B_2X_6)_\infty$ besitzt, letztere Struktur dagegen ein zweidimensionales Netzwerk der Formel $(B_2X_7)_\infty$ (435, 436). Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Gitterkonstanten ist folgender :

$$a_p \sim b_w \sim \frac{1}{2} a_w \cdot \sqrt{2} \sim \frac{1}{2} c_w \sqrt{2} .$$

Entsprechende ternäre Oxide der Zusammensetzung $Nb_2O_5 : Dy_2O_3 = 1:2 + (0,9 \pm 0,1)$ wurden bereits früher als feste Lösungen von $DyNbO_4$ in Dy_2O_3 beschrieben (226, 227, 386).

Es ist eine akademische Frage, z.B. $Dy_2O_3 : Nb_2O_5 = 3:1$ als definierte Verbindung $Dy_2(Dy_{0,5}, Nb_{0,5})_2O_7$ zu bezeichnen oder als feste Lösung von Nb_2O_5 bzw. $DyNbO_4$ in $Dy_2O_3 = (Dy_{0,75}, Nb_{0,25})_{1,75}O_{1,75}$ mit Fluoritstruktur, da Dy_2O_3 alleine schon Fluoritstruktur besitzt und die Pyrochlorstruktur ebenfalls nur eine Fluoritüberstruktur darstellt.

Daß sich beim Abkühlen oder Abschrecken der Gemische stets nur die Grenzzusammensetzung oder - anders ausgedrückt - die Phase mit der Sättigungslöslichkeit bildet, ist auch von der Auffassung der festen Lösung her zu verstehen. Als Argument gegen die Auffassung als feste Lösung kann höchstens die Bildung einer anderen Struktur gleichen Formeltyps bei den leichten Seltenen Erden gelten.

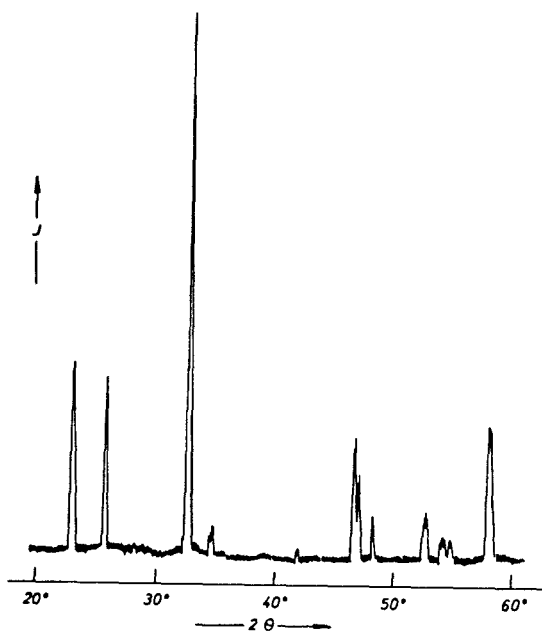


Abbildung 41

Goniometerdiagramm von $\text{NdO}_{1,5} \cdot 1,5 \text{Nb}_2\text{O}_5$

3.8.3. Die Reaktion von Pa_2O_5 mit den Sesquioxiden der Lanthaniden, Actiniden und chemisch verwandter Elemente

3.8.3.1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften

Die Darstellung von $\text{Me}^{\text{III}}\text{PaO}_4$ (Me = Am, In, Sc, Y, La, SE) erfolgte durch Festkörperreaktion von Me_2O_3 mit Pa_2O_5 im Molverhältnis 1:1 bei 1250°C . Die Reaktion setzt bereits bei 900°C ein, d.h. ca. 100°C tiefer als die Reaktion von Me_2O_3 mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 . Die erhaltenen Substanzen sind auch in konzentrierten Säuren vollkommen unlöslich, gehen jedoch in einer $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze in Lösung. Die Präparate sind weiß oder besitzen abgeschwächt die Farbe des jeweiligen SE-Oxids. CePaO_4 besitzt jedoch eine blauschwarze Farbe. Die Darstellung von PuPaO_4 erfolgt in Wasserstoffatmosphäre, diejenige von CePaO_4 und AmPaO_4 in Argonatmosphäre.

3.8.3.2. Röntgenografische Untersuchungen

Aus der Lage der ternären Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{Pa}^{\text{V}}\text{O}_4$ im Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$ -Verbindungen (Abbildung 42) kann geschlossen werden, daß zumindest einige der ternären Oxide des Pa(V) mit $\text{Me}^{\text{(III)}}$ Fluoritstruktur besitzen.

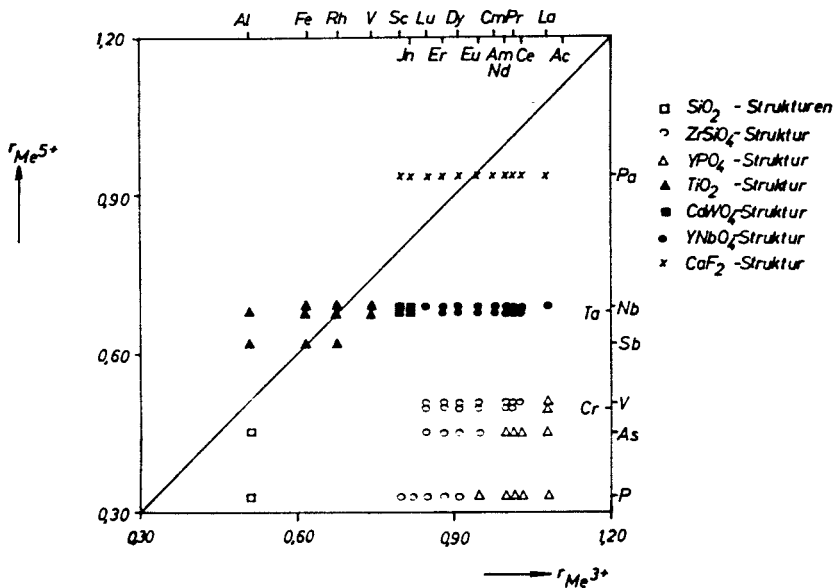


Abbildung 42

Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$ -Verbindungen

Die Diagonale des Diagramms mit $r_{\text{Me}^{(III)}} = r_{\text{Me}^{(V)}}$ schneidet das Strukturgebiet der $\text{Me}^{\text{III}}\text{Pa}^{\text{V}}\text{O}_4$ -Verbindungen. Ternäre Oxide, die auf oder in der Nähe dieser Diagonalen liegen, besitzen AO_2 -Struktur mit statistischer Verteilung der $\text{Me}^{(III)}$ - und $\text{X}^{(V)}$ -Ionen auf die Gitterplätze des A(IV) in AO_2 , wie z.B. BPO_4 , BaSO_4 und AlPO_4 mit SiO_2 -Strukturen oder GaSbO_4 , TiNbO_4 und CrTaO_4 mit Rutil- (TiO_2)-Struktur, so daß in diesen Fällen die exaktere Schreibweise z.B. $(\text{Cr}_{1/2}, \text{Ta}_{1/2})\text{O}_2$ wäre. Aufgrund der größeren Ionenradien der Seltenen Erden und des Protactiniums ($r > 0,85$ für $\text{KZ} = 8$) ist bei MePaO_4 Fluoritstruktur zu erwarten. Das Fluoritgitter ist ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (Raumgruppe $\text{O}_h^5\text{-Fm}\bar{3}\text{m}$) mit vier Molekülen pro Elementarzelle und den Atomlagen

4 Ca in $(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0)$ etc. und
 8 F in $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$ etc. .

Diese Erwartungen konnten auch vollkommen bestätigt werden. Neben den ternären Oxiden des Protactiniums mit den Seltenen Erden besitzen auch ScPaO_4 , InPaO_4 , LaPaO_4 , PuPaO_4 , AmPaO_4 und YPaO_4 Fluoritstruktur. Da weder auf den Röntgendiagrammen der bei 900°C noch der bei 1250°C dargestellten Präparate Überstrukturlinien zu bemerken sind, ist eine statistische Verteilung der Me(III)- und Pa(V)-Ionen auf die Gitterplätze des A(IV) in AO_2 anzunehmen, so daß die exakte Schreibweise dieser Doppeloxide $(\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ lauten muß. Aus Gründen der besseren Übersicht wird - wie auch bei den Verbindungen mit der geordneten Perowskitstruktur - die verdoppelte Schreibweise gewählt. Die Gitterkonstanten der Doppeloxide des Protactiniums mit Fluoritstruktur zeigt Tabelle 59.

Tabelle 59

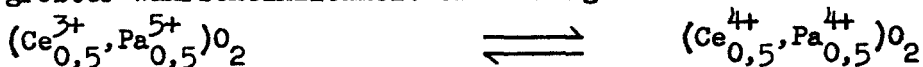
Gitterkonstanten der Doppeloxide des Protactiniums mit Fluoritstruktur

| Doppeloxid | a (Å) ± 0,002 | Doppeloxid | a (Å) ± 0,002 |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| LaPaO_4 | 5,525 | DyPaO_4 | 5,381 |
| CePaO_4 | 5,455 | HoPaO_4 | 5,362 |
| PrPaO_4 | 5,471 | ErPaO_4 | 5,355 |
| NdPaO_4 | 5,458 | TmPaO_4 | 5,339 |
| PmPaO_4 | 5,440(interpol.) | YbPaO_4 | 5,331 |
| SmPaO_4 | 5,422 | LuPaO_4 | 5,322 |
| EuPaO_4 | 5,412 | YPaO_4 | 5,361 |
| GdPaO_4 | 5,403 | ScPaO_4 | 5,257 |
| TbPaO_4 | 5,387 | InPaO_4 | 5,28±0,01 |

Ebenso wie die Doppeloxide des Pa(V) mit den Seltenen Erden besitzen PuPaO_4 , AmPaO_4 und CmPaO_4 Fluoritstruktur mit $a = 5,443 \pm 0,003 \text{ \AA}$ bzw. $a = 5,458 \pm 0,002 \text{ \AA}$ bzw. $a = 5,43 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

3.8.3.3. Die Struktur von $CePaO_4$ und $PaPaO_4$

Während bei allen Doppeloxyden des Pa(V) mit Fluoritstruktur mit abnehmendem Ionenradius von Me(III) die Gitterkonstanten ebenfalls abnehmen, macht $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ eine Ausnahme, so daß im Kristallgitter sicher kein $(Ce_{0,5}^{III}, Pa_{0,5}^{IV})O_2$ vorliegt. Der Wert der Gitterkonstanten ist - bei Annahme der Abhängigkeit gemäß der Vegard'schen Regel für das System PaO_2-CeO_2 - jedoch auch für ein $(Ce_{0,5}^{IV}, Pa_{0,5}^{IV})O_2$ zu klein, so daß mit größter Wahrscheinlichkeit ein Wertigkeitsaustausch



im Gitter stattfinden dürfte analog dem Cer-Uranblau. Dafür spricht auch die schwarzblaue Farbe von $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$. $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ bildet mit CeO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe. Aus den in Abbildung 43 aufgeführten Werten ist zu ersehen, daß die Werte der Gitterkonstanten dieser Mischkristallreihe die Vegard'sche Regel befolgen. PaO_2 -reichere Mischkristalle $(Ce_x, Pa_{1-x})O_2$ ($x < 0,5$) konnten nicht in reiner Form erhalten werden, da bei der Reaktion von PaO_2 mit CeO_2 bei $Pa/Ce > 1$ stets eine Oxydation des Pa(IV) eintritt und weiterhin keine scharfen Beugungsreflexe auf dem Röntgendiagramm erhalten werden konnten. Diese Präparate sind wahrscheinlich als Fluoritphase $(Ce_x, Pa_{1-x})O_{2+y}$ ($x = < 0,5$) ($y = < 0,5$) aufzufassen.

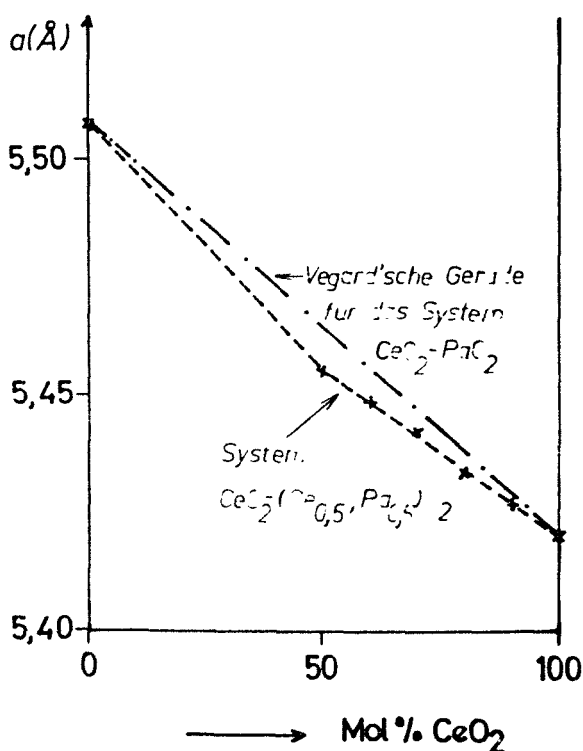


Abbildung 43

Gitterkonstanten im System CeO_2-PaO_2

Ein ähnlicher Wertigkeitsaustausch wie für CePaO_4 ist auch für PuPaO_4 anzunehmen. Der Wert der Gitterkonstanten ist ebenfalls bedeutend geringer, als man für $(\text{Pu}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{V}})\text{O}_2$ oder $(\text{Pu}_{0,5}^{\text{IV}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{IV}})\text{O}_2$ bei Annahme der Vegard'schen Regel fordern würde.

3.8.3.4. Die Bestimmung des Ionenradius von Pa(V)

Der Ionenradius für Pa(V) wird in der Literatur mit $0,90 \text{ \AA}$ (23,397) angegeben. Dieser Wert dürfte jedoch etwas zu gering sein. Zur Bestimmung des Ionenradius von Pa(V) wurde in Abbildung 44 neben der Kurve $a_{\text{MePaO}_4} = f(r_{\text{Me}^{3+}})$ noch die halbe Gitterkonstante des C-Typs der Oxide der Seltenen Erden (Mn_2O_3 -Struktur) als Funktion des Ionenradius aufgetragen. Die Fluoritstruktur und die Mn_2O_3 -Struktur sind sehr nahe miteinander verwandt, letztere kann als geordnete Fehlstellenstruktur $\text{MeO}_{1,5}$ der Fluoritstruktur MeO_2 aufgefaßt werden.

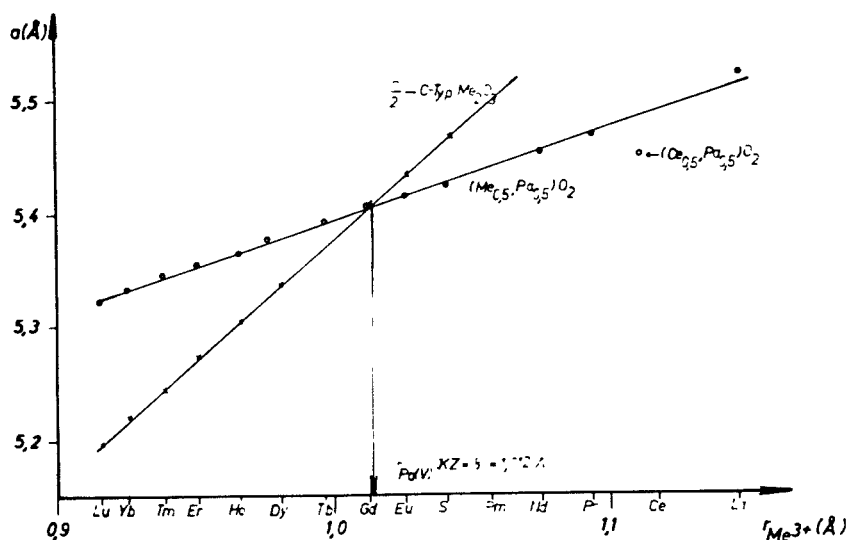


Abbildung 44

Die Bestimmung des Ionenradius von Pa(V)

Die beiden Kurven schneiden sich bei $1,012 \text{ \AA}$, d.h. in $(\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ mit $\text{Me} = 1,012 \text{ \AA}$ besitzen Me^{3+} und Pa^{5+} gleiche Ionenradien. Nach

Korrektur auf die Koordinationszahl 6 ist deshalb der Ionenradius von Pa(V) als $0,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$ anzunehmen.

3.8.3.5. Zur Frage der Existenz von AcPaO_4

Vor der Durchführung der etwas schwierigen Versuche zur präparativen Darstellung von AcPaO_4 wurden orientierende radiochemische Versuche im System Ac_2O_3 - Pa_2O_5 durchgeführt.

^{227}Ac ($t_{1/2} = 22 \text{ a}$) ist das Tochterprodukt des Zerfalls von ^{231}Pa , wie Abbildung 45 zeigt. Für unsere Betrachtungen spielen die prozentual geringen radioaktiven Verzweigungen der Actiniumfamilie keine Rolle.

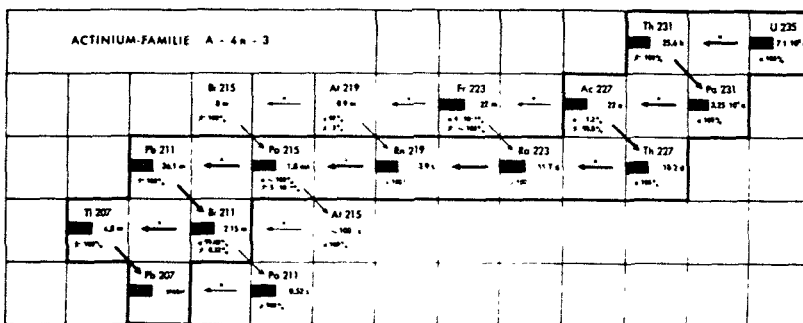


Abbildung 45

Actinium - Zerfallsreihe

Für die folgenden Versuche wurde ein Pa_2O_5 -Präparat verwendet, dessen letzte ^{227}Ac -Abtrennung mehr als zwei Jahre zurücklag.

Werden ca. $50 \mu\text{g } ^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, so fällt $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ aus, das nach längerem Stehen mit verdünnten Säuren nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Behandelt man diesen hydrolysierten Aufschluß mit 2 n Salzsäure, so zeigt der Verlauf der β -Aktivitätsrate der erhaltenen Lösung über einen Zeitraum von ca. 100 Tagen keinen Abfall.

Da aus papierchromatografischen Untersuchungen hervorgeht, daß sich kein ^{231}Pa mit in Lösung befindet, ist zu schließen, daß das ^{227}Ac

mit seinen - im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen - Tochterprodukten gelöst wurde (Kurve I in Abbildung 46).

Wurde das $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ vor der Säurebehandlung geglüht (8 Stunden, 1250°C), so fällt die Aktivität der Lösung mit einer Halbwertszeit von 18,5 d (Abbildung 46, Kurve II) ab, d.h. das Ac wurde in einen säureunlöslichen Zustand überführt, der in diesem Falle nur AcPaO_4 sein kann.

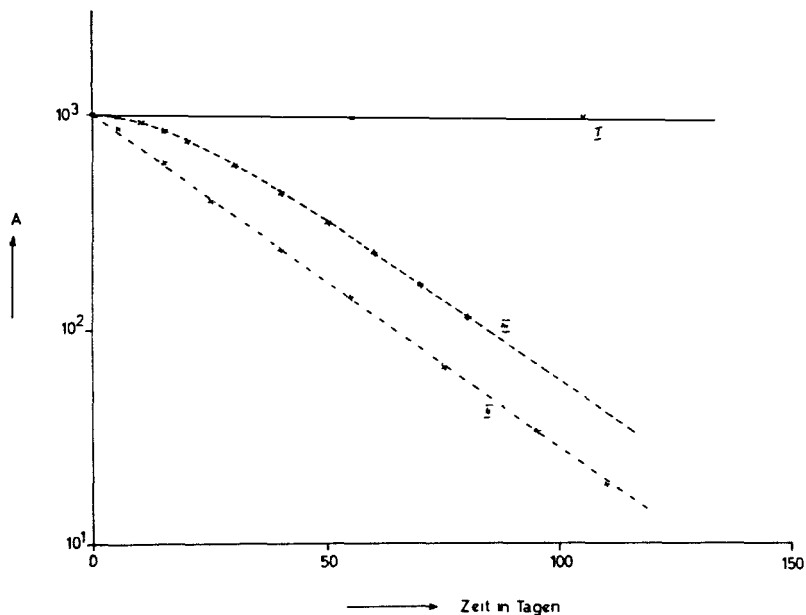


Abbildung 46

β -Aktivitätsverlauf säurebehandelter Pa_2O_5 -Präparate

Der im β -Zähler gemessene Abfall von 18,5 Tagen besagt, daß bei der Säurebehandlung sowohl ^{227}Th als auch ^{223}Ra in Lösung gegangen sind, da sonst ein Anstieg oder schnellerer Abfall der β^- -Aktivität zu verzeichnen sein müßte.

Da sämtliche bekannten MePaO_4 in 2 n HCl vollkommen unlöslich sind, war dies auch für AcPaO_4 zu erwarten. Das Ergebnis dieser Versuche ist also :

1. Ac_2O_3 reagiert mit Pa_2O_5 zu AcPaO_4 ,
2. Pa_2O_5 reagiert mit ThO_2 und RaO bei 1250°C nicht oder nur in sehr geringem Maße.

Die Deutung des Abfalls der extrahierten Lösung mit 18,5 Tagen Halb -

wertszeit ist etwas schwierig, läßt sich aber unter der Annahme erklären, daß bei der Säurebehandlung das $^{227}\text{ThO}_2$ nicht vollständig gelöst wurde, was auch chemisch verständlich ist.

Unter der Annahme einer vollständigen Löslichkeit von $^{227}\text{ThO}_2$ und ^{223}RaO müßte die gemessene β -Aktivität infolge des laufenden Gleichgewichts nach Kurve III in Abbildung 46 abfallen. Die langsamere Abnahme wird in unserem Falle durch einen Überschuß des kurzlebigen ^{223}Ra kompensiert, so daß eine "Misch"-Halbwertszeit gemessen wird.

3.8.4. Die Reaktion der ternären Oxide MeXO_4 ($X = \text{Nb, Ta, Pa}$) mit Erdalkalioxyden zu quarternären Oxiden mit geordneter Perowskitstruktur

3.8.4.1. Darstellungsbedingungen

Die ternären Oxide MeXO_4 ($\text{Me} = \text{La, Y, Sc, SE, Am}$; $X = \text{Nb, Pa, Ta}$) reagieren mit Bariumkarbonat oder Bariumoxid bei $1200-1300^\circ\text{C}$ (Nb, Ta) bzw. $1350-1400^\circ\text{C}$ (Pa) zu den quarternären Oxiden $\text{Ba}_2\text{MeXO}_6 = \text{Ba}(\text{Me}_{1/2}, \text{X}_{1/2})_2\text{O}_3$. Die Darstellung ist ebenfalls durch direkte Synthese aus den drei Komponenten Me_2O_3 , X_2O_5 und BaO möglich, was in vielen Fällen die einfachere Darstellungsmethode ist.

3.8.4.2. Röntgenografische Untersuchungen

Die quarternären Oxide Ba_2MeXO_6 besitzen Perowskitüberstruktur mit geordneter Verteilung von Me und X auf den Plätzen des Ti im CaTiO_3 -Gitter.

Da die Überstrukturlinien in den Röntgendiagrammen dieser Substanzen sehr oft nur undeutlich im Untergrund zu erkennen sind, ist es in einigen Fällen sehr schwer, zwischen geordneter und ungeordneter Perowskitstruktur zu unterscheiden. So erklärt sich die Tatsache, daß ein Autor (Brixner) für $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ eine geordnete und für $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ eine ungeordnete Perowskitstruktur angibt (128,398), was bei der nahen chemischen Verwandtschaft von Niob und Tantal sehr unwahrscheinlich ist.

Während die Reihe $\text{Ba}_2\text{MeNbO}_6$ ($\text{Me} = \text{Fe, La, SE etc.}$) schon von mehreren Auto-

ren bearbeitet wurde, wurde eine vollständige Untersuchung der entsprechenden ternären Oxide mit Ta(V) noch nicht durchgeführt. Theoretische Überlegungen zur Struktur von $\text{Ba}(\text{Me}_{0,5}^{3+}, \text{X}_{0,5}^{5+})\text{O}_3$ stammen von Smolenski (399).

In den Tabellen 60 und 61 sind die Gitterkonstanten der Verbindungen des Protactiniums, Niobs und Tantals mit der geordneten Perowskitstruktur des Typs Ba_2MeXO_6 angegeben, wobei die Gitterkonstanten von $\text{Ba}_2\text{MeNbO}_6$ nach (128) und (399) verdoppelt wurden.

Mit Ausnahme von $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6$ und - entgegen (398) sicher auch - $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$ (tetragonal verzerrt) besitzen die Oxometallate des Typs Ba_2MeXO_6 kubische Struktur. Im Gegensatz zu diesen Befunden mehrerer Autoren geben Vilipev und Fesenko (400) an, daß Ba_2MeXO_6 (Me = La, Pr, Nd, Sm) (X = Nb, Ta) eine rhomboedrisch verzerrte, ungeordnete Perowskitstruktur besitzt, z.B. mit $a = 4,29 \text{ \AA}$ und $\alpha = 90^\circ 18'$ für $\text{Ba}_2\text{LaTaO}_6$. Oberhalb 300°C soll jedoch eine Umwandlung in den rein kubischen, ungeordneten Perowskit eintreten. Zumindest für die Beispiele des $\text{Ba}_2\text{SmNbO}_4$ und $\text{Ba}_2\text{SmTaO}_4$ konnten diese Angaben nicht eindeutig widerlegt werden, da die Reflexe mit kleinen d-Werten auf den entsprechenden Röntgendiagrammen stark diffus sind. Dies ist z.B. bei $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6$ nicht mehr der Fall, jedoch ist auf jeden Fall eine Perowskitüberstruktur vorhanden, d.h. Me(III) und X(V) nehmen spezielle Gitterplätze ein, wie aus dem Auftreten von Überstrukturlinien eindeutig zu schließen ist.

Tabelle 60

Quarternäre Oxide der Actiniden des Typs Ba_2MeXO_6 mit Perowskitüberstruktur

| Substanz | a (Å) |
|-----------------------------|-------------------|
| $\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$ | $8,518 \pm 0,006$ |
| $\text{Ba}_2\text{PuTaO}_6$ | $8,59 \pm 0,01$ |
| $\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$ | $8,512 \pm 0,006$ |
| $\text{Ba}_2\text{PuPaO}_6$ | $8,748 \pm 0,006$ |
| $\text{Ba}_2\text{AmPaO}_6$ | $8,793 \pm 0,009$ |

Tabelle 61

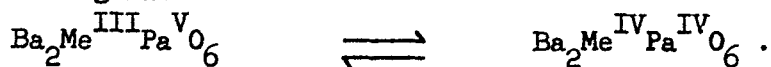
Quarternäre Oxide der Seltenen Erden des Typs Ba_2MeXO_6 ($X = Pa, Nb, Ta$) mit Perowskitüberstruktur

| Substanz | a (Å) | | | | |
|--------------|--|----------------|-------|------|---------------|
| | Nb | Lit. | Ta | Lit. | Pa |
| Ba_2LaXO_6 | a=8,607 c=8,690 a=8,596 c=8,674 | 127 128 | 8,62 | 398 | 8,885 ± 0,004 |
| Ba_2CeXO_6 | 8,586 | 128 | | | 8,800 ± 0,005 |
| Ba_2PrXO_6 | 8,570 | 128 | | | 8,862 ± 0,003 |
| Ba_2NdXO_6 | 8,554 8,540 | 128 127 | | | 8,840 ± 0,005 |
| Ba_2SmXO_6 | 8,496 8,518 | 128 127 | | | 8,792 ± 0,003 |
| Ba_2EuXO_6 | 8,486 8,507 | 128 127 | | | 8,783 ± 0,003 |
| Ba_2GdXO_6 | 8,48 8,496 | 128 127 | | | 8,774 ± 0,003 |
| Ba_2TbXO_6 | 8,458 | 128 | | | 8,753 ± 0,003 |
| Ba_2DyXO_6 | 8,448 8,437 | 128 127 | | | 8,740 ± 0,003 |
| Ba_2HoXO_6 | 8,432 8,434 | 128 127 | | | 8,730 ± 0,003 |
| Ba_2ErXO_6 | 8,416 8,427 | 128 127 | | | 8,716 ± 0,002 |
| Ba_2TmXO_6 | 8,402 8,408 | 128 127 | | | 8,692 ± 0,005 |
| Ba_2YbXO_6 | 8,384 8,374 | 128 127 | | | 8,678 ± 0,005 |
| Ba_2LuXO_6 | 8,374 8,363 | 128 127 | | | 8,666 ± 0,005 |
| Ba_2YXO_6 | 8,400 8,360 | 399 128 | 8,410 | 399 | 8,718 ± 0,009 |
| Ba_2InXO_6 | 8,279 | 127 | | | 8,596 ± 0,005 |
| Ba_2ScXO_6 | 8,242 | 128 | | | 8,549 ± 0,003 |

Bei den Arbeiten von Brixner (128) ist auffallend, daß Ba_2YNbO_4 eine kleinere Gitterkonstante besitzen soll als die entsprechende Lu-Verbindung, während bei sämtlichen bisher bekannten homologen Reihen der

Seltenen Erden und entsprechender Systeme des Yttriums sich das Yttrium so verhält, als ob es zwischen Holmium und Erbium liegen würde. Das entspricht auch dem Zahlenwert seines Ionenradius.

Aus der Größe der Gitterkonstanten von Ba_2PuPaO_6 und Ba_2CePaO_6 ist nicht auf eine 3-5 Verbindung zu schließen, sondern auf einen Wertigkeitsaustausch gemäß



Ein ähnlicher Wertigkeitsaustausch wäre im Prinzip auch bei Ba_2CeNbO_6 zu erwarten, doch paßt dessen Gitterkonstante gut in die Reihe der übrigen SE-Verbindungen.

Die entsprechenden Oxometallate mit Strontium Sr_2MeXO_6 sind bisher nur unvollkommen untersucht worden. Die quarternären Oxide Sr_2MePaO_6 besitzen bei den leichten Seltenen Erden keine kubische Struktur, sondern wahrscheinlich ein orthorhombisches Gitter. Die Reflexe auf dem Röntgenogramm lassen sich nicht eindeutig zuordnen, so daß Einkristallaufnahmen zur Strukturbestimmung nötig sind. Sr_2LuPaO_6 besitzt jedoch ein kubisches Gitter ($a = 8,462 \pm 0,008 \text{ \AA}$).

Über neue Untersuchungen am quarternären System $SrO-Me_2O_3-X_2O_5$ berichten russische Autoren (441). Sowohl bei $X=Nb$ als auch bei $X=Ta$ ändert sich die Symmetrie der Kristallstruktur in der Reihe tetragonal \rightarrow rhomboedrisch \rightarrow pseudokubisch beim Übergang von den leichten Seltenen Erden zu den schweren Seltenen Erden (Tabelle 62). Von Brixner (398) wird dagegen für Sr_2LaTaO_6 eine kubische Überstruktur ($a=8,27 \text{ \AA}$) angegeben. In Tabelle 62 b sind in der letzten Spalte die Umwandlungstemperaturen für die kubische Struktur angegeben.

Tabelle 62 a

Gitterkonstanten der quarternären Oxide Sr_2MeXO_6 (tetragonal)

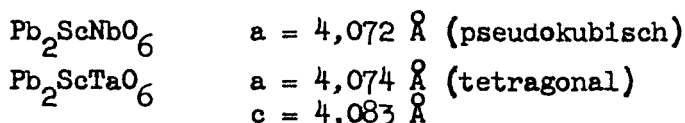
| Substanz | Subzelle | | wahre Zelle | |
|---------------|----------|-------|-------------|-------|
| | a (Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) |
| Sr_2LaTaO_6 | 4,140 | 4,193 | 5,853 | 8,387 |
| Sr_2PrTaO_6 | 4,120 | 4,190 | 5,826 | 8,381 |
| Sr_2PrNbO_6 | 4,117 | 4,215 | 5,822 | 8,431 |
| Sr_2NdNbO_6 | 4,087 | 4,183 | 5,780 | 8,367 |

Tabelle 62 b

Gitterkonstanten der quarternären Oxide Sr_2MeXO_6 (rhomboedrisch)

| Substanz | Subzelle | | wahre Zelle | | Umw.-Temp. °C |
|---------------|----------|----------|-------------|----------|------------------|
| | a (Å) | α | a (Å) | α | |
| Sr_2NdTaO_6 | 4,156 | 89°33' | 5,780 | 59°29' | |
| Sr_2SmTaO_6 | 4,145 | 89°43' | 5,878 | 59°42' | |
| Sr_2SmNbO_6 | 4,145 | 89°35' | 5,885 | 59°31' | |
| Sr_2YNbO_6 | 4,106 | 89°52' | 5,814 | 59°51' | 630 |
| Sr_2YTbO_6 | 4,120 | 89°48' | 5,837 | 59°46' | 640 |
| Sr_2YbTaO_6 | 4,09 | | 8,18 | | 540 |
| Sr_2YbNbO_6 | 4,09 | | 8,18 | | 600 |

Wegen ferroelektrischer Eigenschaften wurden auch einige Oxometallate des Typs der geordneten Perowskitstruktur mit Pb^{2+} anstelle von Ba^{2+} dargestellt (401) z.B. :



Bei diesen Verbindungen ist eine ungeordnete Perowskitstruktur $Pb(Sc,Ta)O_3$ und $Pb(Sc,Nb)O_3$ möglich, da die Differenz der Ionenradien unter 20 % liegt. Ungeordnete Verteilung der B-Ionen im ABO_3 -Perowskitgitter besitzen auch $Ba(Fe_{0,5},Nb_{0,5})O_3$ ($a = 4,057 \text{ \AA}$) und $Sr(Fe_{0,5},Nb_{0,5})O_3$. Letzteres ist bei Raumtemperatur tetragonal ($a=3,960$; $c=3,981 \text{ \AA}$), nimmt jedoch oberhalb $250^\circ C$ kubische Struktur ($a=3,973 \text{ \AA}$) an (402,403).

Da die Rückstreureflexe auf den Röntgendiagrammen von Ba_2MePaO_6 etwas diffus sind, ist für Ba_2MePaO_6 unter Umständen eine pseudokubische Struktur anstelle einer rein kubischen Struktur anzunehmen. Nach Roy (404) sind jedoch bei allen, auch den rein kubischen polynären Oxiden mit geordneter Perowskitstruktur die Rückstreureflexe diffus, was eigentlich ein Argument gegen ein streng kubisches Gitter ist.

Bei den quarternären Oxiden Ba_2MePaO_6 sind besonders bei $Me = Eu, Ho$ die Überstrukturlinien im Untergrund des Röntgenfilms nur nach sehr langer Belichtungszeit ($> 12 \text{ h}$) zu erkennen, da diese Ionen und $Pa(V)$

einen annähernd gleichen Ionenradius besitzen. Dies bedingt, daß im Kristallgitter - falls überhaupt - nur über kleine räumliche Bereiche eine Ordnung festzustellen ist. Erhärtet wird diese Annahme durch den Befund, daß in diesen Substanzen die Überstrukturlinien in den Röntgendiagrammen weitaus diffuser sind als die Normalreflexe der ungeordneten Perowskitstruktur. Eine Unterscheidung der Punktlagen von Me(III) und Pa(V) ist für die Röntgenstrahlung durch die sehr unterschiedliche Zahl der Elektronen (60-46 gegen 86) gegeben. Nach den Angaben von Galasso (127) (ungeordnete Perowskitstruktur bei Ba_2MeXO_6 dann, falls r_{Me} und r_x um weniger als 15 % verschieden sind), müßten sämtliche Ba_2MePaO_6 (Me = Y, SE, In) ungeordnete Perowskitstruktur besitzen, was aber offensichtlich nicht der Fall ist.

Das ganze Problem des Übergangs von der ungeordneten in die geordnete Perowskitstruktur zeigt, daß bis zur vollständigen Klärung noch sehr viel Grundlagenarbeit ausgeführt werden muß. Voraussagen unter der Annahme eines mittleren Ionenradius für die geordnete Perowskitstruktur mit der Goldschmidt'schen Perowskitbedingung (405) für einen ABO_3 -Perowskit

$$t = \frac{r_A + r_O}{2(r_B + r_O)} \quad \text{mit} \quad 0,8 < t < 1,05$$

ergeben ebensowenig befriedigende Ergebnisse wie Betrachtungen der absoluten Differenz $|r_A - r_B|$ der Ionenradien.

3.8.5. Ternäre Oxide im System "Erdalkalioxid-Protactiniumpentoxid" mit Perowskitüberstruktur

3.8.5.1. Ternäre Oxide mit geordneter Perowskitstruktur in den Systemen $MeO-Nb_2O_5$ und $MeO-Ta_2O_5$

Über die Systeme $MeO-Nb_2O_5$ und $MeO-Ta_2O_5$ (MeO=Erdalkalioxid) sind schon zahlreiche Arbeiten erschienen. Neben den Arbeiten, die sich nur mit experimentellen oder strukturellen Eigenschaften einzelner Glieder oder Teilen des gesamten Systems befassen (z.B. 127, 398, 406-425), sind besonders die Arbeiten von Ibrahim et al. ($CaO-Nb_2O_5$) (426), Roth und Waring ($BaO-Nb_2O_5$) (427) sowie Scholder und Davids ($BaO-Nb_2O_5$) (428) hervorzuheben.

Die beiden erstgenannten Autoren stellen neben röntgenografischen Untersuchungen ausgedehnte phasenanalytische Untersuchungen an, während Scholder neben röntgenografischen noch kinetische und hydrolytische Untersuchungen zur Charakterisierung definierter ternärer Oxide durchführte. Trotz - oder vielleicht gerade wegen - dieser zahlreichen Arbeiten sind die Systeme $\text{MeO-Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{MeO-Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{MeO} = \text{Erdalkalioxid}$) weit von der vollständigen Klärung entfernt, da zwischen den genannten Arbeiten nur geringe Übereinstimmung herrscht.

Übereinstimmung herrscht jedoch darüber, daß die ternären und quaternären Oxide $\text{Me}_2\text{Me}^{\text{I}}\text{XO}_{5,5}$ und $\text{Me}_3\text{Me}^{\text{I}}\text{X}_2\text{O}_9$ ($\text{Me} \neq$ bzw. $= \text{Me}^{\text{I}}$) zum großen Teil geordnete Perowskitstruktur besitzen, wobei im Falle von $\text{Me}_2\text{Me}^{\text{I}}\text{XO}_{5,5}$ im Gitter Sauerstoffstellen auftreten müssen.

Tabelle 63 enthält eine Zusammenfassung der ternären Oxide der Systeme $\text{MeO-X}_2\text{O}_5$ mit geordneter Perowskitstruktur.

Tabelle 63

Ternäre Oxide mit geordneter Perowskitstruktur in den Systemen $\text{MeO-X}_2\text{O}_5$

| Zusammensetzg. | Lit. | Gitterkonstanten (Å) | |
|---|-------|----------------------------|---------------------------|
| $\text{Ba}_3\text{NbO}_{5,5}$ | 412 | $a = 8,68$ | $c = 8,59$ (tetragonal) |
| | 428 | $a = 8,76$ | |
| $\text{Sr}_3\text{NbO}_{5,5}$ | 412 | $a = 8,34$ | |
| | 428 | $a = 8,30$ | |
| $\text{Ca}_3\text{NbO}_{5,5}$ α - β - | 426 | $a/4=7,978$ ($a=23,934$) | $c = 7,790$ (orthorhomb.) |
| | 426 | $a = 11,51$ $b = 5,551$ | |
| $\text{Ba}_2\text{SrNbO}_{5,5}$ | 412 | $a = 8,54$ | |
| $\text{Sr}_2\text{CaNbO}_{5,5}$ | 412 | $a = 8,20$ | |
| $\text{Sr}_3\text{SrNb}_2\text{O}_9$ | (148) | $a = 8,270 \pm 0,003$ | |
| $\text{Ba}_3\text{TaO}_{5,5}$ | 398 | $a = 8,69$ | $c = 8,588$ (tetragonal) |
| | 429 | $a = 8,745$ | |
| | 412 | $a = 8,70$ | |
| $\text{Sr}_3\text{TaO}_{5,5}$ | 412 | $a = 8,34$ | |
| | 398 | $a = 8,34$ | |
| $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ | 411 | $a = 5,95$ | $c = 7,47$ (hexagonal) |
| | 412 | $a = 8,50$ | |
| $\text{Ba}_3\text{CaTa}_2\text{O}_9$ | 413 | $a = 5,90$ | $c = 7,28$ (hexagonal) |
| $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ | 406 | $a = 5,782$ | $c = 7,067$ (hexagonal) |
| $\text{Sr}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ | 406 | $a = 8,267 \pm 0,003$ | |
| $\text{Sr}_3\text{CaTa}_2\text{O}_9$ | 406 | $a = 5,764$ | $c = 7,096$ (hexagonal) |
| $\text{Sr}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ | 404 | $a = 8,000$ | $c = 6,951$ (hexagonal) |
| | 406 | $a = 5,5652$ | |

Zu den Angaben über die Struktur von $Ba_3NbO_{5,5}$ und $Ba_3TaO_{5,5}$ ist zu sagen, daß beide Substanzen keine kubische Struktur besitzen. Die Reflexe auf den Röntgendiagrammen sind deutlich aufgespalten, lassen sich aber tetragonal indizieren, wobei c/a mit 0,98 nicht sehr von 1 (rein kubisch) verschieden ist.

Der Strukturtyp des $A_3B^I B^{II} O_9 = A(B_{1/3}^I, B_{2/3}^{II})O_3$ leitet sich von der $(NH_4)_3FeF_6$ -Struktur des Me_3XO_6 -Typs durch eine partielle Ordnung ab gemäß $A(B_{1/3}^I, B_{1/6}^{II})(B_{1/2}^{II})O_3$, d.h. 1/4 der B^{II} -Ionen sind mit den B^I -Ionen statistisch verteilt, während 3/4 der B^{II} -Ionen definierte Gitterplätze einnehmen. Sind auch die ersteren Ionen geordnet, so erhält man die hexagonale Struktur des $Ba(Sr_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ -Typs, die pro Elementarzelle drei dichtgepackte BaO_3 -Schichten enthält, wobei die B-Ionen eine geordnete Verteilung in den oktaedrischen Lücken einnehmen. Zahlreiche Verbindungen dieses Typs mit zweiwertigen Metallen beschreiben Galasso und Pyle (406).

3.8.5.2. Ternäre Oxide im System $MeO-Pa_2O_5$ mit geordneter Perowskitstruktur

$Ba_3PaO_{5,5}$, $Ba_2SrPaO_{5,5}$ und $BaSr_2PaO_{5,5}$ besitzen kubische, geordnete Perowskitstruktur mit den in Tabelle 64 angegebenen Gitterkonstanten.

$Sr_3PaO_{5,5}$ und $Sr_xSr_{3-x}Pa_2O_9$ besitzen keine kubische Perowskitstruktur, nähere Strukturangaben können aber noch nicht gegeben werden.

Tabelle 64

Gitterkonstanten von $Ba_{3-x}Sr_xPaO_{5,5}$

| Substanz | a (Å) |
|-------------------|-------------------|
| $Ba_3PaO_{5,5}$ | $8,932 \pm 0,002$ |
| $Ba_2SrPaO_{5,5}$ | $8,860 \pm 0,005$ |
| $BaSr_2PaO_{5,5}$ | $8,784 \pm 0,005$ |

Die Darstellung der genannten ternären Oxide erfolgte durch Festkörperreaktion von MeO mit Pa_2O_5 im benötigten Molverhältnis (2 x 8h, 1350°C, Ar).

Tabelle 65 gibt die Indizierung von $\text{Ba}_2\text{SrPaO}_{5,5}$ an. Die Reflexe mit $h+k+l = 2n+1$ sind sehr intensitätsschwach, so daß es nicht überraschend ist, wenn die höheren Reflexe dieser Art nicht mehr ausgemessen werden können.

Tabelle 65

Indizierung von $\text{Ba}_2\text{SrPaO}_{5,5}$

| Nr. | hkl | I | $\sin^2 \vartheta$ gef. | $\sin^2 \vartheta$ ber. |
|-----|----------|---|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 200 | 1 | 0,0307 | 0,0303 |
| 2 | 220 | 4 | 0,0611 | 0,0606 |
| 3 | 311 | 1 | 0,0837 | 0,0833 |
| 4 | 400 | 3 | 0,1218 | 0,1211 |
| 5 | 331 | 1 | 0,1447 | 0,1438 |
| 6 | 420 | 1 | 0,1523 | 0,1514 |
| 7 | 422 | 5 | 0,1822 | 0,1817 |
| 8 | 511/333 | 1 | 0,2049 | 0,2044 |
| 9 | 440 | 3 | 0,2431 | 0,2423 |
| 10 | 531 | 1 | 0,2672 | 0,2574 |
| 11 | 600/442 | 1 | 0,2735 | 0,2725 |
| 12 | 620 | 4 | 0,3039 | 0,3038 |
| 13 | 444 | 2 | 0,3644 | 0,3634 |
| 14 | 642 | 5 | 0,4251 | 0,4239 |
| 15 | 731/553 | 1 | 0,4475 | 0,4466 |
| 16 | 800 | 2 | 0,4855 | 0,4845 |
| 17 | 820/644 | 1 | 0,5158 | 0,5148 |
| 18 | 822/660 | 4 | 0,5464 | 0,5451 |
| 19 | 840 | 3 | 0,6069 | 0,6056 |
| 20 | 664 | 3 | 0,6659 | 0,6661 |
| 21 | 844 | 3 | 0,7259 | 0,7267 |
| 22 | 1000/860 | 2 | 0,7571 | 0,7570 |
| 23 | 1002/862 | 5 | 0,7873 | 0,7873 |
| 24 | 1004/864 | 1 | 0,8778 | 0,8781 |
| 25 | 1042 | 5 | 0,9087 | 0,9085 |

3.9. Die Reaktion der Dioxide der Elemente Thorium bis Americium mit den Pentoxiden der Elemente Niob und Tantal

3.9.1. Einführung

Kurz vor Abschluß unserer Arbeiten über die Systeme $\text{MeO}_2\text{-X}_2\text{O}_5$ erschien eine russische Arbeit von Kovba et al. (182), die über Untersuchungen an den Systemen $\text{UO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{UO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ berichtete. Kovba fand in Übereinstimmung mit unseren Arbeiten, daß in diesen Systemen ein ternäres Oxid der Zusammensetzung $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{XO}_2$ existiert mit einer Struktur, die der Perowskitstruktur nahe verwandt ist, allerdings eine tetragonale Verzerrung und doppelte Größe der Gitterkonstanten zeigt. Ternäre Oxide anderer Zusammensetzung oder anderer Struktur wurden allerdings nicht beschrieben.

Weitere Literaturangaben über Untersuchungen an den Systemen $\text{MeO}_2\text{-X}_2\text{O}_5$ finden sich nur spärlich. Nach Gasperin (445,446) reagiert UO_2 mit Ta_2O_5 bei 1200°C zu gelbem UTa_2O_8 und weißem (!!) $\text{U}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, wobei die Summenformeln aus den zugeordneten Strukturen bestimmt wurden. Dabei wird für UTa_2O_8 ($a = 6,41 \text{ \AA}$, $b = 11,10 \text{ \AA}$, $c = 3,95 \text{ \AA}$) U_3O_8 -Struktur angenommen. In starkem Maße unwahrscheinlich erscheinen die Angaben über $\text{U}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mit Pyrochlorstruktur ($a = 10,37 \text{ \AA}$). Rein formal kämen für diese Formel folgende Möglichkeiten in Frage: $\text{U}_2^{\text{II}}\text{Ta}_2^{\text{V}}\text{O}_7$, $\text{U}_2^{\text{III}}\text{Ta}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ und $\text{U}_2^{\text{IV}}\text{Ta}_2^{\text{III}}\text{O}_7$. Da es jedoch bisher nie gelungen ist, Uran und Tantal der Wertigkeit (<IV) in oxidischen Verbindungen zu erhalten, kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit vermutet werden, daß die Deutung der Ergebnisse unter irrtümlichen Annahmen erfolgte. Ferner wäre ein weißes $\text{U}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ vollkommen unmöglich. Die Darstellung von $\text{UTa}_2\text{O}_8 = \text{UO}_3 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ konnte ebenfalls nicht bestätigt werden. Bei der Reaktion $\text{UO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 1:1$ zwischen $1200\text{-}1800^\circ\text{C}$ bildet sich stets ein Gemisch von $\text{UO}_2 + \text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, was auch von Kovba (182) beobachtet wurde. Durch Reaktion von U_3O_8 mit Ta_2O_5 wurden von Trunov et al. (447) erhalten:

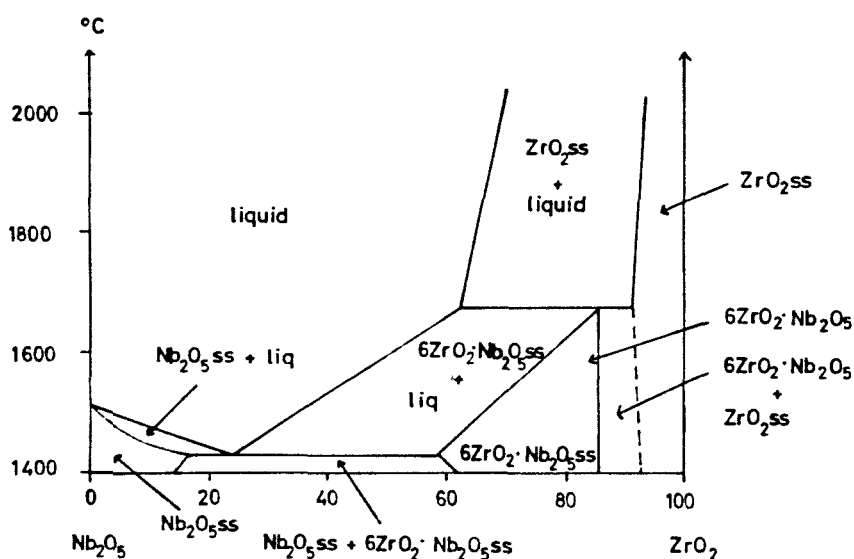
| | | | |
|--------------------------------|----------------|---|-----|
| $\text{UTaO}_{5,17}$ | orthorhombisch | $a = 6,463 \text{ \AA}$ $b = 3,780 \text{ \AA}$ $c = 3,980 \text{ \AA}$ | und |
| $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$ | hexagonal | $a = 7,404 \text{ \AA}$ $c = 15,80 \text{ \AA}$ | |

$\text{UTaO}_{5,17}$ dürfte wohl das UTa_2O_8 von Gasperin sein, wie sich aus den Gitterkonstanten ableiten läßt unter der Annahme, daß $b = 3b'$ ist.

Gasperin (448) berichtet weiterhin über die Darstellung von SnTaO_3 (Perowskittyp $a = 3,880 \text{ \AA}$) und $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (Pyrochlortyp $a = 10,48 \text{ \AA}$), die ebenfalls nur in unreinem Zustand bei Reaktionen im "Sonnenofen" erhalten wurden. Dagegen erwähnt Isupov (419) die Darstellung von $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MeO}_2$ (Me = Sn, Ti, Zr).

Über Versuche im System CeO_2 - Nb_2O_5 berichtet Goldschmidt (414); allerdings besaß das von ihm verwendete CeO_2 nur eine Reinheit von 46%, ist also besser als $(\text{Ce,SE})\text{O}_{2-x}$ ($x < 0,5$) zu formulieren. Nur aufgrund röntgenografischer Untersuchungen wurden die beiden ternären Oxide $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{CeO}_2$ (Struktur unbekannt) und $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CeO}_2$ (Struktur der tetragonalen Wolframbronze) charakterisiert. Bei diesen Substanzen dürfte es sich vermutlich um CeNbO_4 und $\text{CeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ handeln. Die Löslichkeit von CeO_2 in $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ soll sehr gering sein (ca. 5%), dagegen soll $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ in CeO_2 zu 12% löslich sein. Allerdings dürften diese Werte infolge der geringen Reinheit des verwendeten CeO_2 ungenau sein.

Etwas ausführlichere, allerdings nicht vollständig übereinstimmende Angaben liegen über die Systeme TiO_2 - Nb_2O_5 und ZrO_2 - Nb_2O_5 vor, deren vollständige Phasendiagramme bekannt sind (449).



Im System $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ besitzt $\text{TiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ monokline Struktur (450,451) mit $a = 11,93 \text{ \AA}$, $b = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 20,44 \text{ \AA}$ und $\beta = 120^\circ 10'$ (452), wobei diese Werte gute Übereinstimmung mit den von Roth et al. (449) bestimmten Gitterkonstanten zeigen, die allein aus der nahen strukturellen Verwandtschaft von TiNb_2O_7 mit $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ bestimmt wurden. Ein zweites ternäres Oxid in diesem System besitzt nicht die Zusammensetzung $\text{TiO}_2 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ (449), sondern $\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (452) und existiert in zwei Modifikationen:

| | | |
|---|----------------|-------------------------|
| $\alpha\text{-Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ | orthorhombisch | $a = 28,50 \text{ \AA}$ |
| | | $b = 3,805 \text{ \AA}$ |
| | | $c = 20,51 \text{ \AA}$ |
| $\beta\text{-Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ | monoklin | $a = 15,17 \text{ \AA}$ |
| | | $b = 3,814 \text{ \AA}$ |
| | | $c = 20,54 \text{ \AA}$ |
| | | $\beta = 113^\circ 4'$ |

Im System $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ wird als einziges ternäres Oxid definierter Struktur $6\text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (449) analog $6\text{ZrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ (421) beschrieben, welches jedoch von Goldschmidt (453) nicht bestätigt werden konnte. Spitsyn (454) will weiterhin $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 = (\text{ZrO})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 = (\text{ZrO})_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ erhalten haben, ohne daß jedoch nähere Angaben gemacht werden.

3.9.2. Die Systeme $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$

3.9.2.1. Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

3.9.2.1.1. Untersuchungsmethoden

Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Abbildung 48) wurde durch Bestimmung der Abkühlungskurven von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sowie aufgrund röntgenografischer Untersuchungen aufgestellt. Zur Bestimmung der Abkühlungskurven wurden ca. 5-6 g der benötigten Mischung $\text{ThO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ zum Schmelzen gebracht (Platintiegel) und nach etwa einstündiger Schmelzreaktion die Abkühlungskurve aufgenommen (Abkühlungsgeschwindigkeit ca. $5^\circ/\text{min}$. im interessierenden Temperaturbereich). Unterkühlungen der Schmelze konnten nur bei den sehr Nb_2O_5 -reichen Schmelzen festgestellt werden. Von zahlreichen Proben wurde nach der Schmelze eine Röntgenaufnahme angefertigt, um die gebildeten Substanzen

zu identifizieren. In allen Fällen wurde die Abkühlkurve einer Schmelze mindestens zweimal, zur Sicherheit meist sogar dreimal aufgenommen, um evtl. unvollständige Reaktionen etc. auszuschließen. Ferner wurde nahezu jeder Versuch mit einer zweiten Probe wiederholt, so daß für jede Zusammensetzung 3-6 Abkühlungskurven erhalten wurden. Die dabei beobachteten Temperaturdifferenzen lagen in der Mehrzahl innerhalb der Meßgenauigkeit.

In einigen Fällen, z.B. bei Bestimmung der Schmelzpunkte der definierten ternären Oxide $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, wurden die Substanzen zuvor durch Festkörperreaktion rein dargestellt, was jedoch auch keine Veränderung des Schmelzpunktes erbrachte, d.h. bei der Schmelzreaktion tritt eine quantitative Reaktion der einzelnen Oxidkomponenten zu der gewünschten Verbindung ein.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Pt-Pt/Rh - Thermoelementes, das in die Schmelze eintauchte. Im Verlaufe der Versuche wurde das Thermoelement mehrmals durch Bestimmung des Schmelzpunktes von NaCl , Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 geeicht. Die Genauigkeit der Temperaturangabe dürfte etwa $\pm 5-8^\circ\text{C}$ betragen.

3.9.2.1.2. Ergebnisse

Das Phasendiagramm des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Abbildung 48) zeigt keine Ähnlichkeit mit denjenigen der Systeme $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Abbildung 47) und $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Im System $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ existieren zwei ternäre Oxide definierter Zusammensetzung mit kongruentem Schmelzpunkt :



Ferner konnte die Lage dreier Eutektika bestimmt werden :

| | | | |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Eutektikum I : | 26 Mol % ThO_2 , | 74 Mol % Nb_2O_5 | Fp = 1376°C |
| Eutektikum II : | 50 Mol % ThO_2 , | 50 Mol % Nb_2O_5 | Fp = 1319°C |
| Eutektikum III : | 73 Mol % ThO_2 , | 27 Mol % Nb_2O_5 | Fp = 1333°C . |

Die Zusammensetzung der Eutektika ist auf ± 1 Mol % genau.

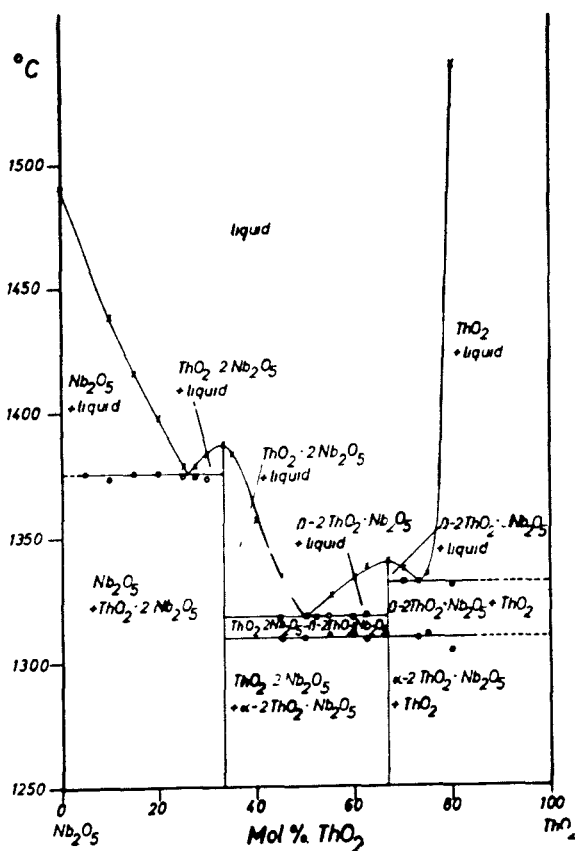


Abbildung 48

Phasendiagramm des Systems

ThO₂-Nb₂O₅

Die charakteristischen Daten des Systems ThO₂-Nb₂O₅ liegen somit in einem Temperaturintervall von unter 80°C (1310°-1388°C).

Das ternäre Oxid 2ThO₂·Nb₂O₅ existiert in zwei Modifikationen, deren Umwandlungstemperatur bei 1310°C liegt. Auf diese Weise läßt sich der Wärmeeffekt im Falle der Abkühlung bei 1310°C der Präparate mit

> 45 Mol % ThO₂ deuten. Bei ThO₂-Gehalten zwischen 33,3 und 45 Mol % ist der Anteil an 2ThO₂·Nb₂O₅ für einen meßbaren Effekt zu klein.

Bei sämtlichen Darstellungsbedingungen von 2ThO₂·Nb₂O₅ (Schmelze, Festkörperreaktion von 1100-1320°C) konnte auf den Röntgendiagrammen stets nur eine Modifikation festgestellt werden, d.h. die Hochtemperaturmodifikation β-2ThO₂·Nb₂O₅ wandelt sich bei Abkühlung nach α-2ThO₂·Nb₂O₅ um und kann auch nicht in metastabilem Zustand erhalten werden.

Infolge des hohen Schmelzpunktes von ThO_2 (ca. 3400°C) konnte die Liquiduskurve des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ oberhalb 80 Mol % ThO_2 nicht bestimmt werden. Aus Röntgenaufnahmen thermisch dargestellter Präparate mit > 80 Mol % ThO_2 kann jedoch geschlossen werden, daß kein weiteres ternäres Oxid (etwa $6\text{ThO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$) gebildet wird. Es konnten bei diesen Präparaten auf den Röntgendiagrammen stets nur die Reflexe von ThO_2 und $\alpha\text{-}2\text{ThO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ beobachtet werden.

Falls eine Löslichkeit von Nb_2O_5 oder $2\text{ThO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ in ThO_2 vorhanden ist, so ist diese gering, da sich aus den Röntgendiagrammen von $\text{ThO}_2 + 1(2, 5, 8)$ Mol % Nb_2O_5 ($2 \times 8\text{h}$, 1300°C) Gitterkonstanten für ThO_2 ergaben, die innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert für reines ThO_2 übereinstimmen und auch ein Gang in den einzelnen Werten als Funktion des Nb_2O_5 -Gehaltes nicht festzustellen ist.

Eine Sauerstoffabgabe des Nb_2O_5 bei der Schmelzreaktion ist auszuschließen, da sämtliche Proben nach der Schmelze ihre rein weiße Farbe behielten, d.h. es bildete sich kein $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$. Analytische Untersuchungen darüber konnten nicht durchgeführt werden, da die Präparate über den gesamten Bereich nur mit einer $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze (c.ä.) in Lösung gebracht werden können. Auch ergaben sich keine Unterschiede in den Gitterkonstanten von Präparaten, die durch Festkörperreaktion oder in der Schmelze erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt von Nb_2O_5 wird von Reisman und Holtzberg (455) in Übereinstimmung mit Roth und Waring (427) zu 1491°C angegeben.

3.9.2.2. Röntgenografische Untersuchungen

Erhitzt man ein Gemisch $\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5 = 2:1$ jeweils nacheinander 8 Stunden auf 1150°C und 1350°C , so kann man eindeutig erkennen, daß die Bildung von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ über die Bildung von $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ erfolgt (Abbildung 49).

Bei 1150°C ist der Anteil von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ gering. Als hauptsächliche Produkte liegen ThO_2 und $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ vor, während sich bei 1350°C reines $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ bildet (Reaktionszeit jeweils 8 Stunden).

Die Struktur von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ ist gemäß der Linienfolge und -intensität nahe verwandt mit derjenigen von $\alpha\text{-}2\text{ThO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, doch lassen sich die linienreichen Diagramme dieser beiden Verbindungen nicht hochsymmetrisch

indizieren. Ob $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ analog $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ bei hohen Temperaturen eine zweite - bei Raumtemperatur instabile - Modifikation besitzt, konnte noch nicht eindeutig festgestellt werden, doch deutet ein exothermer Peak auf dem DTA-Diagramm bei $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ auf eine Umwandlung von $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ hin. (Abbildung 50).

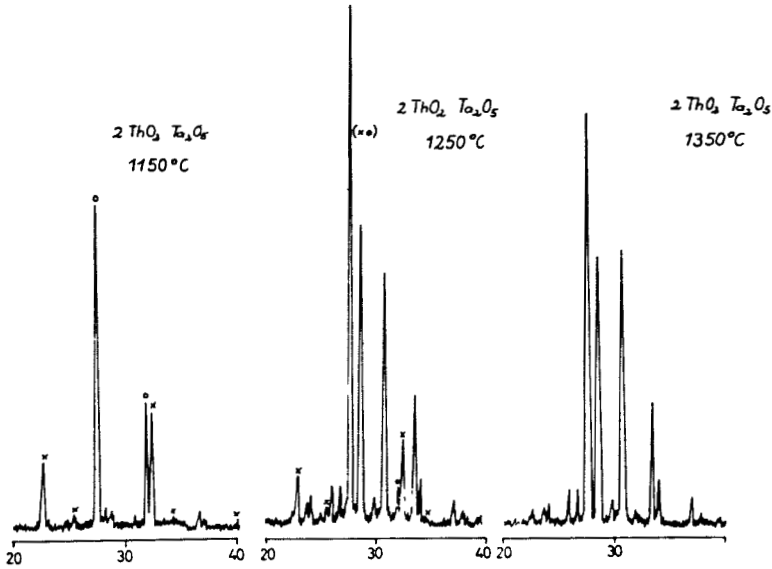


Abbildung 49

Goniometerdiagramme zur Bildung von $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$
($x = \text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, $o = \text{ThO}_2$)

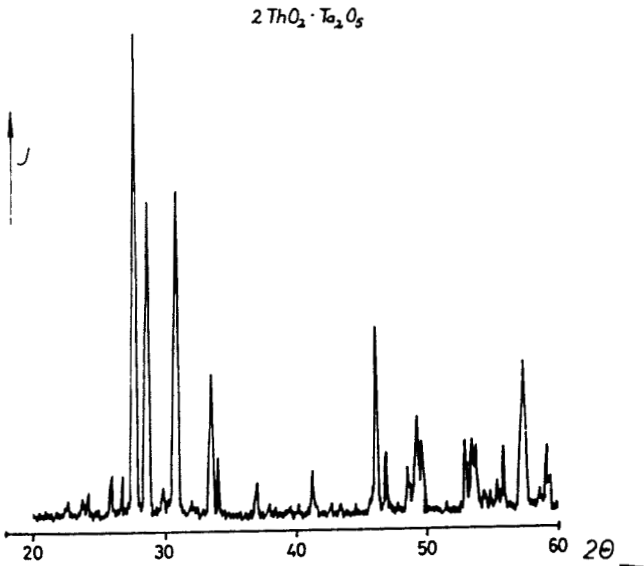


Abbildung 50
Goniometerdiagramm
von $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$

Das Röntgendiagramm von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ist mit dem Röntgendiagramm des kubischen $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ nahe verwandt, jedoch zeigen sehr viele Reflexe eine zusätzliche Aufspaltung, die eine tetragonale oder rhomboedrische Verzerrung vermuten läßt. Es dürfte hierbei jedoch c/a nicht sehr von 1 bzw. α von 90° verschieden sein.

3.9.2.2.1. Die Struktur von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$

Das Pulverdiagramm von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Abbildung 51) läßt sich kubisch indizieren mit einer Gitterkonstanten von $a = 7,810 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Hierbei sind sämtliche 52 Linien des mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramms eindeutig zu indizieren.

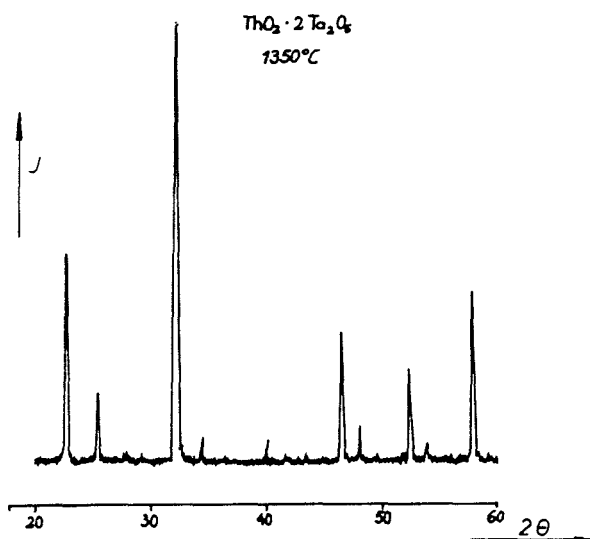


Abbildung 51

Goniometerdiagramm von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$

Aufgrund des Volumens der Elementarzelle und des mittleren Raumbedarfs des Sauerstoffatoms in einem Kristallgitter (ca. $18,5\text{-}20 \text{ \AA}^3/\text{O-Atom}$)

ergeben sich 2 Moleküle pro Elementarzelle.

Mit Ausnahme von (hhh) mit $h = 2n+1$ treten keine systematischen Auslöschungen auf, so daß als mögliche Raumgruppen nur T^1 , T_h^1 , T_d^1 , O^1 oder O_h^1 in Frage kommen.

Da das Röntgendiagramm von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ sehr große Ähnlichkeit mit den Diagrammen von Perowskitverbindungen besitzt, ist ebenfalls eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu vermuten, wenn man von der Überstruktur des $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ absieht. Dies wird am besten dadurch demonstriert, daß man das Gitter des $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ in acht Unterzellen unterteilt, wobei eine Subzelle dem einfachen Perowskitgitter entspricht. Auf den Gitterplätzen des Ti in CaTiO_3 sitzt hier das Tantal, während $1/4$ der Ca-Plätze durch Th-Atome eingenommen werden. Die restlichen Ca-Plätze sind unbesetzt. Diese Gitterbesetzung wird am besten durch die Formulierung $\text{Th}_{0,25}\text{TaO}_3$ ausgedrückt.

Über die Sauerstofflagen und Parameter lassen sich vorerst nur Aussagen durch Vergleich mit der Perowskitstruktur machen. In dieser ist jedes Ca-Atom von zwölf gleichweit entfernten Sauerstoffatomen in einer dichtesten Kugelpackung umgeben, während in die Oktaederlücken des Sauerstoffgitters das Titan eingelagert ist. Es ergeben sich somit folgende Punktlagen (Raumgruppe $O_h^1 - \text{Pm}\bar{3}m$, $Z = 1$) :

1 Ca in $(1/2, 1/2, 1/2)$
 1 Ti in $(0, 0, 0)$
 3 O in $(1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2)$.

Durch Vergleich der $\text{Th}_{0,25}\text{TaO}_3$ -Struktur mit der Perowskitstruktur lassen sich für $\text{Th}_{0,25}\text{TaO}_3$ folgende Punktlagen wahrscheinlich machen :

8 Ta in $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2)$
 24 O in $\pm (1/4, 0, 0; 0, 1/4, 0; 0, 0, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2)$
 2 Th in $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$, wobei nur 25 % dieser Punktlagen besetzt werden.

Damit berechnen sich folgende Atomabstände :

$$\text{Ta} - 6 \text{ O} = 1,95 \text{ \AA}, \quad \text{Th} - 12 \text{ O} = 2,76 \text{ \AA} .$$

Der Abstand Th-O ist somit um 7 % größer als der der Summe der einzelnen Ionenradien entspricht ($\sum r = 2,57$ für KZ = 12). Dieser Effekt ist jedoch bei entsprechenden Abständen in anderen Perowskitverbindun-

gen ebenfalls zu beobachten, z.B. ist der Abstand Ba-O in BaThO_3 mit $3,18 \text{ \AA}$ um 8 % größer als der Summe der Ionenradien entspricht.

In Tabelle 66 sind die gefundenen Intensitäten sowie die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ angegeben ($\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). Die $\sin^2 \vartheta$ -Werte und Intensitäten der Reflexe bis $2\vartheta = 100^\circ$ (A) wurden dabei aus einem Goniometerdiagramm erhalten, während die Reflexe mit $100^\circ \leq 2\vartheta \leq 180^\circ$ (B) einer Debeye-Scherrer Filmaufnahme entnommen wurden. Die Intensitäten der Reflexe auf dem Goniometerdiagramm wurden durch Planimetrieren der Peakfläche erhalten, die Intensitäten der Reflexe der Filmaufnahme visuell abgeschätzt, wobei in beiden Fällen die Intensität des stärksten Reflexes (220) gleich 5 gesetzt wurde.

Die Reflexe des Röntgendiagramms von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ lassen sich durch Vergleich mit der $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Struktur eindeutig indizieren, wenn man eine tetragonale Verzerrung mit $c/a = \text{ca. } 1$ annimmt. Es wurden für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ folgende Gitterkonstanten gefunden :

$$\begin{aligned} a &= 7,783 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c &= 7,837 \pm 0,008 \text{ \AA} \quad c/a = 1,007 . \end{aligned}$$

Aus den - unter speziellen Aufnahmebedingungen erhaltenen - Goniometerdiagrammen von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ist zu ersehen, daß der Reflex mit $(h^2+k^2+l^2) = 1$ ein Dublett und der Reflex mit $(h^2+k^2+l^2) = 5$ ein Triplet ist. Dies schließt die Annahme von Kovba aus, daß bei diesen Verbindungen $c/a \sim 2$ ist. In diesem Falle wäre für die genannten Reflexe keine bzw. nur eine einfache Aufspaltung ((001) bzw. (110) + (102)) zu erwarten. Dieser Tatsache wurde auch bei der Bestimmung der Gitterkonstanten der weiteren Verbindungen dieses Typs Rechnung getragen.

Exaktere Angaben über die Strukturen von $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ lassen sich mit Hilfe der Debeye-Scherrer Aufnahmen nicht machen.

Versuche zur Darstellung von Einkristallen, die für die exakte Strukturaufklärung benötigt werden, sind im Gange, wobei die Aussichten, Einkristalle der benötigten Größe zu erhalten, erfolgversprechend erscheinen.

Tabelle 66

Indizierung von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ (A = Goniometeraufnahme, B = Filmaufnahme)

| hkl | $\sin^2 \vartheta$ ber. | $\sin^2 \vartheta$ gef. | I _{gef.} |
|-------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|
| A) 100 | 0,00973 | 0,00970 | 0,44 |
| 110 | 0,01945 | 0,01948 | 0,14 |
| 200 | 0,03891 | 0,03892 | 2,4 |
| 210 | 0,04863 | 0,04852 | 0,7 |
| 220 | 0,07781 | 0,07790 | 5,0 |
| 300,221 | 0,08754 | 0,08755 | 0,2 |
| 310 | 0,09727 | 0,09730 | 0,1 |
| 222 | 0,11672 | 0,11671 | 0,3 |
| 320 | 0,12645 | 0,12640 | 0,07 |
| 321 | 0,13617 | 0,13626 | 0,07 |
| 400 | 0,15563 | 0,15562 | 1,65 |
| 410 | 0,16535 | 0,16534 | 0,40 |
| 411 | 0,17508 | 0,17500 | 0,02 |
| 420 | 0,19453 | 0,19450 | 1,07 |
| 421 | 0,20426 | 0,20435 | 0,26 |
| 422 | 0,23344 | 0,23343 | 2,2 |
| 500,430 | 0,24317 | 0,24317 | 0,17 |
| 510,431 | 0,25289 | 0,25287 | 0,12 |
| 520,432 | 0,28207 | 0,28214 | 0,14 |
| 440 | 0,31125 | 0,31128 | 0,93 |
| 600,442 | 0,35016 | 0,35006 | 0,48 |
| 610 | 0,35988 | 0,35985 | 0,05 |
| 620 | 0,38907 | 0,38920 | 0,84 |
| 621,540,443 | 0,39879 | 0,39879 | 0,08 |
| 622 | 0,42797 | 0,42800 | 0,14 |
| 630,542 | 0,43770 | 0,43760 | 0,14 |
| 444 | 0,46688 | 0,46687 | 0,28 |
| 700,632 | 0,47660 | 0,47661 | 0,14 |
| 640 | 0,50579 | 0,50578 | 0,14 |
| 720,641 | 0,51552 | 0,51557 | 0,05 |
| 642 | 0,54442 | 0,54468 | 1,0 |
| 722,544 | 0,55442 | 0,55431 | 0,05 |
| B) 650,643 | 0,59333 | 0,59332 | 1 |
| 800 | 0,62251 | 0,62260 | 2 |
| 810,740,652 | 0,63224 | 0,63227 | 1 |
| 820,644 | 0,66141 | 0,66140 | 2 |
| 821,742 | 0,67114 | 0,67114 | 1 |
| 822,660 | 0,70032 | 0,70031 | 4 |
| 830,661 | 0,71005 | 0,71000 | 1 |
| 662 | 0,73923 | 0,73917 | 1 |
| 832,654 | 0,74896 | 0,74899 | 2 |
| 840 | 0,77814 | 0,77815 | 4 |
| 900,841,766 | 0,78786 | 0,78798 | 1 |
| 842 | 0,81704 | 0,81705 | 3 |
| 920,760 | 0,82677 | 0,82676 | 2 |
| 664 | 0,85595 | 0,85597 | 4 |
| 922,762,850 | 0,86568 | 0,86570 | 3 |
| 852 | 0,90458 | 0,90459 | 2 |
| 844 | 0,93376 | 0,93374 | 5 |
| 941,770 | 0,95322 | 0,95317 | 1 |
| 1000,860 | 0,97267 | 0,97272 | 2 |

3.9.3. Die Systeme $\text{MeO}_2\text{-X}_2\text{O}_5$ (Me = U, Np, Pu ; X = Nb, Ta)

3.9.3.1. Darstellungsbedingungen

Durch Festkörperreaktion von MeO_2 (Me = U, Np u. Pu) mit X_2O_5 (X = Nb, Ta) im Molverhältnis 1:2 bei 1200-1250°C (X = Nb) bzw. 1350-1450°C (X = Ta) (2 x 8h) konnten die den ternären Oxiden des Thoriums entsprechenden Verbindungen $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ erhalten werden, $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ allerdings nicht in reiner Form. Während die Versuche zur Darstellung der Verbindungen des Urans entweder in einer evakuierten Ampulle ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$) oder in reduzierender Atmosphäre (H_2) ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$) durchgeführt werden müssen, um eine Oxydation des eingesetzten UO_2 zu verhindern, gelingt die Darstellung der entsprechenden ternären Oxide mit Me = Np, Pu in Luft bzw. in Sauerstoffatmosphäre.

In den Systemen $\text{UO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{NpO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{NpO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ gelingt ferner die Darstellung eines weiteren ternären Oxids der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{MeO}_2 \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{MeX}_{3,9,5}$) bei tieferen Reaktionstemperaturen oder kürzeren Reaktionszeiten als im vorhergehenden Abschnitt angegeben. Die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen, so daß noch keine vollständigen Aussagen gemacht werden können.

3.9.3.2. Röntgenografische Untersuchungen

Die ternären Oxide $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ (Me = U, Np, Pu ; X = Nb, Ta) besitzen ebenfalls die bei $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ gefundene, tetragonal verzerrte Struktur des $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. Die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sind in Tabelle 67 angegeben.

Aus den Werten der Tabelle 67 ist zu ersehen, daß mit zunehmender Ordnungszahl des vierwertigen Metallions die tetragonale Aufspaltung zunimmt. Diese Aufspaltung ist bei den Verbindungen des Niobs stets größer als bei den entsprechenden Verbindungen des Tantals. Extrapoliert man das c/a - Verhältnis auf eine mögliche Verzerrung des Gitters von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, so wäre u.U. eine tetragonale Verzerrung mit c/a = 1,001 zu erwarten. Aber selbst mit einer bestauflösenden Guinierkamera konnte in den Rückstreubereichen einer Aufnahme von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ keine Aufspaltung oder eindeutig zuzuordnende Linienverbreiterung

festgestellt werden⁺⁾, so daß für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ höchstens ein c/a - Verhältnis von $1 \pm \leq 0,0008$ angenommen werden kann.

Tabelle 67

Gitterkonstanten von $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$

| Substanz | a (Å) | c (Å) | c/a |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,783 \pm 0,008$ | $7,837 \pm 0,008$ | 1,007 |
| $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,727 \pm 0,006$ | $7,792 \pm 0,006$ | 1,008 |
| $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,69 \pm 0,02$ | $7,76 \pm 0,02$ | 1,009 |
| $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,67 \pm 0,02$ | $7,74 \pm 0,02$ | 1,009 |
| $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,810 \pm 0,004$ | | 1,00 ₀ |
| $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,739 \pm 0,007$ | $7,773 \pm 0,007$ | 1,00 ₄ |
| $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,70 \pm 0,02$ | $7,75 \pm 0,02$ | 1,00 ₇ |
| $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,654 \pm 0,005$ | $7,731 \pm 0,005$ | 1,01 ₀ |

Nach Kovba et al. (182) weist jedoch $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ bei Annahme des verdoppelten Wertes der Gitterkonstanten für die c-Achse eine tetragonale Struktur mit $c/a = 1,004$ auf, während $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ ein c/a Verhältnis von 1,000 besitzen soll. Dies kann nicht bestätigt werden, da die Reflexe auf dem Diagramm von $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ im Gegensatz zu den Reflexen auf dem Diagramm von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ sehr deutlich aufgespalten sind. Ob die unterschiedlichen Darstellungstemperaturen (1750-1800°C von Kovba gegenüber 1350-1450°C bei den eigenen Untersuchungen) für diese Diskrepanz maßgebend sind, kann nicht gesagt werden, erscheint jedoch sehr zweifelhaft. Nähere strukturelle Einzelheiten werden von Kovba (182) nicht angegeben. Die von ihm angegebenen, auf $c/a = ca.1$ korrigierten Gitterkonstanten zeigt Tabelle 68.

Tabelle 68

Gitterkonstanten von $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ (nach Kovba (182))

| Substanz | Gitterkonstanten (Å) | | | c/a |
|---|----------------------|-------------------|-------------------|--|
| | a | b | c | |
| $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,789 \pm 0,003$ | | $7,816 \pm 0,002$ | 1,00 ₃ |
| $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ | $7,736 \pm 0,003$ | | $7,736 \pm 0,003$ | 1,00 ₀ |
| $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,772 \pm 0,004$ | | $7,836 \pm 0,003$ | 1,00 ₈ |
| $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,726 \pm 0,004$ | | $7,799 \pm 0,003$ | 1,00 ₉ |
| $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $7,778 \pm 0,004$ | $7,810 \pm 0,004$ | $7,859 \pm 0,002$ | c/a=1,01 ₀ c/b=1,00 ₆ |

^{+) Herr Prof. Dr. Jagodzinski bin ich für die Herstellung der Guinier-Aufnahmen sehr zu Dank verpflichtet.}

Bei dem von Kovba (182) beschriebenen $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ handelt es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um $\text{CeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (s. Kapitel 3.8.2.2.).

Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß es im System $\text{UO}_2\text{-WO}_{2,5}$ kein dem $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5 = \text{U}(\text{TaO}_3)_4$ analoges ternäres Oxid $\text{U}(\text{WO}_3)_4 = \text{UO}_2 \cdot 2\text{W}_2\text{O}_5$ gibt (182).

3.10. Strahlenchemische Effekte in oxidischen Festkörpern durch die α -Eigenstrahlung

3.10.1. Einführung

Beispiele für die Beeinflussung von Festkörpereigenschaften durch Strahleneinwirkung sind schon lange Zeit bekannt, wie z.B. der photographische Prozeß oder die Bildung der metamikten Minerale.

Die ersten systematischen Untersuchungen über Strahleneffekte in Festkörpern gehen auf die Reaktorbaustoffe zurück. Diese sind beim Betrieb eines Reaktors einer dauernden Bestrahlung unterworfen, womit eine Änderung von Eigenschaften verbunden ist. Es sei hier z.B. nur an die Versetzung von Kohlenstoffatomen im Graphit infolge elastischer Stöße mit Neutronen, dem sogenannten Wigner-Effekt, erinnert, dessen unvollständige Ausheilung zu einem der bisher wenigen Reaktorunfälle führte (Windscale 10.10.1957).

Während die Untersuchung strahlenchemischer Effekte in Metallen und Legierungen schon das Ziel vieler Arbeiten war, ist das Gebiet der Strahlenschädigung ionischer Festkörper in weitaus geringerem Umfang behandelt worden. Für die Bestimmung von Änderungen der Eigenschaften von Metallen stehen exakte Nachweismethoden zur Verfügung, z.B. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, des Hall-Koeffizienten, der elastischen Eigenschaften etc. . Derartige Untersuchungsverfahren sind besonders bei oxidischen Festkörpern nicht möglich bzw. diese Methoden liefern nur relativ ungenaue Werte.

Man ist daher bei der Analyse von Strahlungsschäden in nichtmetallischen Festkörpern auf kristallchemische und kristallphysikalische Verfahren angewiesen wie z.B. Phasenumwandlungen, Änderung des Elementarzellvolumens als Funktion der Achsenrichtung, Ausfällungsreaktionen in festen Lösungen, Bildung von Farbzentren. Besonders die beiden erstgenannten Methoden werden zum Nachweis und zur quantitativen Erfassung von Strahlenschäden häufig verwendet, obwohl in den meisten Fällen erst Änderungen nach hohen Strahlendosen zu bemerken sind.

Die Änderung der Dimensionen der Elementarzelle wurde von Hurley und Fairbairn (456) zur Bestimmung des Alters von Zirkon-(ZrSiO_4)-Mineralien benutzt (Intervall $3-1500 \cdot 10^6$ a), die Uran oder Thorium als Beimengung enthalten. Für die Änderung des (112)-Reflexes von ZrSiO_4 wurde gefunden:

$\Delta = 29 - 35,635 = 0,535 (1 - e^{-2,31 \cdot 10^{-16} \alpha})$, wobei α die gesamte α -Strahlendosis/mg $ZrSiO_4$ bedeutet und 35,635 die Lage des (112)-Reflexes bei reinem $ZrSiO_4$ angibt. Bei Kenntnis des Uran- bzw. Thoriumgehaltes läßt sich mit Δ und über α das genaue Alter des Minerals berechnen.

Der Effekt der Einwirkung der verschiedenen Strahlen auf ein Kristallgefüge hängt sowohl von der Energie als auch von der Strahlenart ab. Neutronen wirken durch Kernreaktionen und Kernstöße, schwere geladene Teilchen (p, α, d, f) durch Ionisation, Anregung der Elektronenhülle und Kernstöße, Elektronen und Photonen durch Ionisation und Anregung der Elektronenhülle. Von diesen Reaktionen beeinflussen im besonderen die Kernstöße die Eigenschaften ionischer Festkörper. Kernumwandlungen besitzen eine untergeordnete Bedeutung, da - besonders bei geladenen Teilchen - die Wirkungsquerschnitte für die Kernreaktionen klein sind. Die Kernstöße bewirken eine Ausbildung von Fehlstellen im Gitter, während die aus den Gitterplätzen herausgeschlagenen Atome auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden (Bildung von Frenkel-Defekten). Mit der Besetzung von Zwischengitterplätzen ist eine Ausdehnung der Elementarzelle in der Einlagerungsrichtung verbunden $\frac{\Delta a}{a} > 0$, während die entstandene Fehlstelle keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Größe der Gitterkonstanten zeigt. Das aus seiner Normallage herausgeschlagene Atom lagert sich bevorzugt auf einem Zwischengitterplatz in der Achsenrichtung des Kristallgitters, die die niedrigste Atombelegung aufweist, ein (am Beispiel des Graphits in der c-Richtung).

Wurde dem herausgeschlagenen Gitteratom durch den Primärstoß eine hohe Energie übertragen, so kann dieses weiterhin sekundäre, tertiäre etc. Versetzungen bewirken. Nach Snyder und Neufeld (457) ist die Gesamtzahl der (primären und polynären) Versetzungen N_d durch ein schnelles Neutron mit der Energie E

$$N_d = \frac{\bar{T}}{2E_d} \quad \text{mit} \quad \bar{T} = \frac{2EM}{(M+1)^2} .$$

\bar{T} ist die durch das Neutron auf das Gitteratom der Masse M übertragene mittlere Energie. E_d ist die sogenannte Versetzungsenergie, die nach Seitz und Koehler (458) etwa gleich dem vierfachen Wert der Gitterenergie ist, d.h. im Mittel etwa 25 eV. Für ein Neutron mit $E = 1$ MeV ist für $M \approx 100$ $\bar{T} = 20$ KeV. Daraus ergibt sich, daß ein Neutron mit einer Energie von 1 MeV eine Versetzung von mehreren 100 Atomen bewirkt.

Die Verteilung der durch diese Stöße erzeugten Frenkeldefekte erfolgt entlang des Weges des Geschoßteilchens nicht gleichmäßig, sondern erreicht am Ende der Reichweite der Bahn eine starke Anhäufung, die sogenannten "displacement spikes" (Umlagerungsbereiche).

Neben diesen Punktdefekten (459) bewirkt auch die Entwicklung thermischer Energie längs der Bahnen der Stoß- und gestoßenen Teilchen eine Beeinflussung der Festkörpereigenschaften. Durch die starke Aktivierung von Gitterschwingungen können in Metallen lokal und kurzzeitig (10^{-9} bis 10^{-11} sec) Temperaturen bis 1200°C erreicht werden (thermal spikes = Überhitzungsbereiche). Am Ende der Reichweite der Geschoßteilchen sinkt die freie Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen bis in die Größe der Gitterdimensionen. Hier kann es bei hoher Dichte der Störstellen und Überhitzungen zu Schmelzreaktionen kommen (460). Für keramische Stoffe mit ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit können noch höhere Temperaturen in den "thermal spikes" erreicht werden, z.B. im Falle von UO_2 beim Durchgang eines Spaltproduktkerns im Abstand 100 \AA noch 470°C . Die Berechnung der Temperatur T ($^{\circ}\text{C}$) im "thermal spike" als Funktion des Abstandes r von der Spike-Achse und der Zeit t nach Durchgang des Partikels erfolgt nach (461) zu : $T = T_0 + \frac{Q}{(4\pi)^{1,5} (Cd)^{1,5} \left(\frac{1}{Dt}\right)^{1,5}} \exp. (-r^2/4Dt)$.

Hierbei bedeuten :

T_0 = Umgebungstemperatur

D = therm. Diffusionskoeffizient = $\frac{K}{Cd}$

C = spez. Wärme

K = Wärmeleitfähigkeit

d = Dichte

Q = Energieabgabe pro Einheitsweglänge

Die so berechneten Temperaturen sind jedoch nicht als Gleichgewichtstemperaturen im streng thermodynamischen Sinne aufzufassen. Daß diese hohen Temperaturen jedoch tatsächlich vorkommen und keine reinen Rechenwerte sind, zeigt Piercy (486) an mit schnellen Neutronen bestrahltem Pt_3Fe . Aus der Größe der magnetisch ungeordneten Bereiche, die im nichtmagnetischen Pt_3Fe gebildet werden, kann direkt auf die Temperatur im Temperatur-"Spike" geschlossen werden.

Mittels dieses Effektes sind die Phasenänderungen an metallischen und keramischen Festkörpern zu erklären. Als markanteste Beispiele dieser Art sind die Umwandlung des Cu_3Au von der geordneten in die ungeordnete

Struktur (462) sowie die Bildung des kubischen ZrO_2 aus monoklinem ZrO_2 (50,63,66) zu nennen.

Die Umwandlung eines Gitters niedriger Symmetrie in ein Gitter höherer Symmetrie ist auch aus thermodynamischen Überlegungen zu erwarten (s.u.); sie ist im Endeffekt aus dem Temperaturverlauf längs der Bahn eines Geschößteilchens zu erklären. Kennt man aus anderen Messungen die Umwandlungstemperatur der Phase, so ist bei einer strahlenchemischen Umwandlung die Mindesttemperatur im Gitter längs der Bahn des Geschößteilchens festgelegt.

Die freie Energie ΔF eines Kristalls ist gegeben durch

$$\Delta F = \Delta H - TS,$$

wobei ΔH die innere Energie der Substanz ist. Es ist bei Polymorphie stets diejenige Modifikation stabil, bei der ΔF den kleinsten Wert besitzt. Durch den Ausdruck TS (T = absolute Temperatur, S = Entropie) wird die Abweichung des Kristalls von der vollkommenen Unordnung beschrieben. Bei $T = 0^\circ K$ verschwindet der TS -Term, d.h. die freie Energie ist gleich der inneren Energie des Kristalls. Bei niedrigerer Temperatur ist $\Delta H > TS$, d.h. es ist die Modifikation mit der geringsten inneren Energie stabil. Bei Erhöhung der Temperatur wird der Term TS laufend größer. Es kann nun der Fall eintreten, daß in einer zweiten strukturellen Anordnung trotz größerer innerer Energie ΔH_2 die freie Energie ΔF_2 kleiner ist als in der ersten polymorphen Modifikation. Dies geschieht dann, wenn TS_2 bedeutend größer wird als TS_1 bei annähernd gleichem T , d.h. die Entropie und damit die Ordnung in einem Kristall stark zunimmt, was im allgemeinen gleichbedeutend mit der Ausbildung einer höhersymmetrischen Struktur ist. Diejenige Temperatur, bei der die freie Energie beider Modifikationen gleich ist, ist die sogenannte Umwandlungstemperatur, die bei strahlenchemischen Phasenumwandlungen zumindest erreicht sein muß. Infolge der kurzen Erhitzungszeit und der schnellen Abkühlung verbleibt hierbei die Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur meist in metastabilem Zustand erhalten, auch wenn dies bei thermischen Versuchen nicht der Fall ist

Aus den vorhergehenden Angaben ist zu folgern, daß Spaltprodukte, besonders bei der Entstehung im Gitter sowie die Rückstoßatome bei "innerer" Bestrahlung eine besonders starke Beeinflussung von Eigenschaften des Kristallgitters hervorrufen werden. Von "innerer" Bestrahlung spricht

man dann, wenn die Strahlung im eigenen Festkörper entsteht und nicht von außen auf ihn einwirkt (z.B. bei Festkörpern aus radioaktiven Nukliden, Bildung von Spaltfragmenten innerhalb des Gitters bei Reaktorbestrahlung von Substanzen, die spaltbare Kerne enthalten, z.B. feste Lösung von UO_2 in ZrO_2 etc.) .

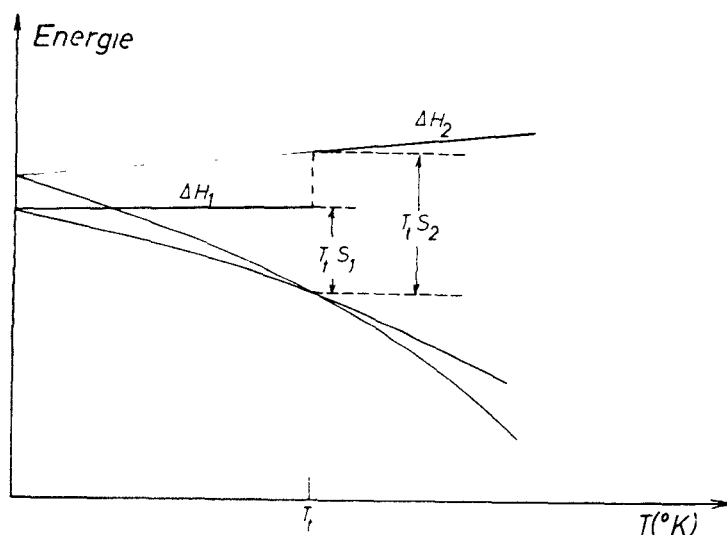


Abbildung 52

Zur Umwandlung polymorpher Modifikationen (463)

Nach Kinchin und Pease (464) in Übereinstimmung mit D'Eye und Roberts (485) erzeugt ein α -Zerfall - unter Annahme elastischer Stöße - etwa 1500 Frenkel-Fehlstellen, was mit dem Wert 4500 Versetzungen pro α -Zerfall von Hurley und Fairbairn (456) in Anbetracht des komplizierten Prozesses übereinstimmt.

Damit verglichen spielen die Strahlenschäden durch "inneren" β^- - oder γ -Zerfall nur eine sehr untergeordnete Rolle, besonders da beim radioaktiven Zerfall hier das Rückstoßatom nur einen geringen Impuls erhält. Eine Vorausberechnung oder eine exakte Berechnung der Art und Anzahl von Strahlendefekten ist wegen der Kompliziertheit des Vorgangs der Energieabgabe des Geschossteilchens nur sehr ungenau möglich.

3.10.2. Eigenstrahlungseffekte in binären und ternären Oxiden

3.10.2.1. Effekte in Plutoniumverbindungen

Vor kurzer Zeit berichteten Rand et al. (465) über Eigenstrahlungseffekte in Plutoniumverbindungen. Sie fanden bei $\text{PuC}_{0,6}$, Pu_2C_3 , $\text{PuN}_{0,9}$ und PuO_2 einen mit der Lagerzeit ansteigenden Wert der Gitterkonstanten der kubischen Elementarzelle (Abbildung 53).

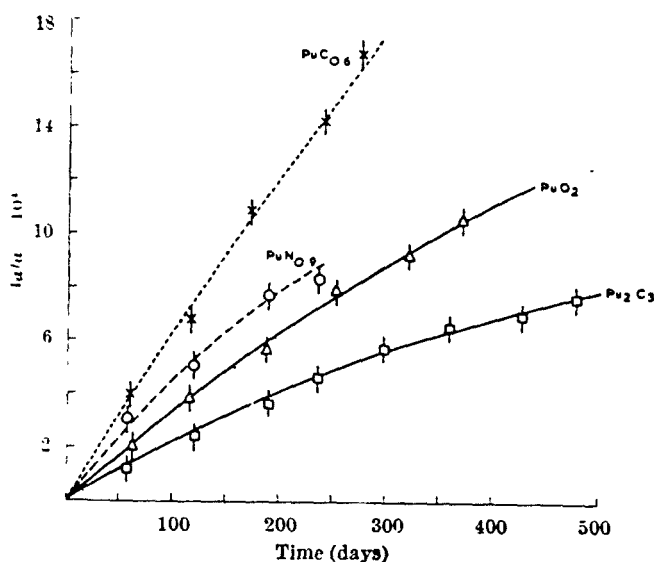


Abbildung 53

Gitterausdehnung einiger Plutoniumverbindungen (465)

Bei $^{239}\text{PuO}_2$ wurde zu Beginn der Messungen eine Zunahme der Gitterkonstanten von $2 \cdot 10^{-5}$ Å pro Tag gemessen. Im Verlaufe der Zeit nimmt dieser Wert jedoch ab, da dann die Möglichkeit besteht, daß ein Rückstoßatom oder α -Teilchen im Kristallgitter ein Gebiet durchsetzt, in dem bereits ein Gitterschaden eingetreten ist (467). Auf diese Weise läßt sich ein Sättigungswert der Veränderung der Gitterkonstanten vorhersagen. Aus den - teilweise unvollständigen - Daten berechneten Rand et al. nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Veränderung der Gitterkonstanten des PuO_2 in Abhängigkeit von der Zeit t (in Tagen) zu

$$\frac{\Delta a}{a} = 3,9 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-0,87 \cdot 10^{-3} \cdot t})$$

Überschlagsmäßig ergibt sich nach einer Lagerzeit des PuO_2 von einem Jahr eine Veränderung von a um 0,1 %. Für das Sättigungsgleichgewicht der inneren Bestrahlung läßt sich ein Wert von 1-2 Frenkel-Fehlstellen pro Elementarzelle für PuO_2 (12 Atome/EZ) bzw. Pu_2C_3 (40 Atome/EZ) berechnen.

Über eine Zunahme der Gitterkonstanten von PuC beim Lagern berichten ebenfalls Katayama, Carroll, Burnham und Skavdahl in (466). Die Gitterausdehnung beträgt 0,02 % pro Monat, nach 15 Monaten sind jedoch noch keine Anzeichen für einen Sättigungszustand vorhanden.

3.10.2.2. Effekte in Protactiniumverbindungen

Da auf den α -Zerfall des ^{231}Pa bis zur Bildung des stabilen ^{207}Pb noch 5 weitere α -Zerfälle folgen, ist bei den Verbindungen des Protactiniums eine bedeutend schnellere Einstellung des Sättigungswertes der Strahlenschäden durch "innere" Bestrahlung zu erwarten. Im Falle des ^{239}Pu entsteht durch den α -Zerfall ^{235}U , das jedoch eine sehr lange Halbwertszeit besitzt, so daß hier die Folgeprodukte vernachlässigt werden können. Da das bei unseren Untersuchungen benutzte ^{231}Pa mit ^{227}Ac bei weitem nicht im radioaktiven Gleichgewicht steht, ist nur ein Bruchteil des möglichen Strahlenschadens festzustellen.

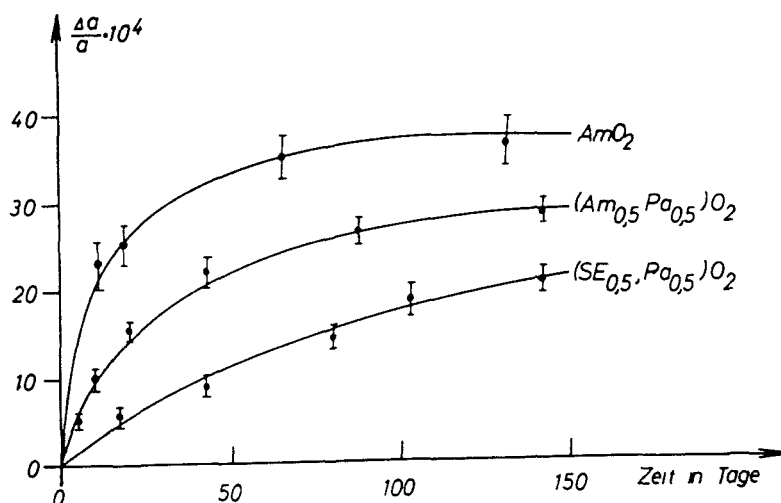


Abbildung 54 Zunahme von $\frac{\Delta a}{a}$ für AmO_2 , $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ und $(\text{SE}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$

In Abbildung 54 ist die relative Zunahme der Gitterkonstanten $\frac{\Delta a}{a}$ für SEPaO_4 als Funktion der Zeit angegeben. Da die Präparate bisher nur einige Monate untersucht wurden, konnte noch kein Sättigungswert $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta a}{a}$ gemessen oder berechnet werden.

Die Bestimmung von $\frac{\Delta a}{a}$ für SEPaO_4 erfolgte für SE = Pr, Sm, Dy, Lu und Y, wobei die gefundenen Werte in der Mehrzahl innerhalb der in Abbildung 55 eingezeichneten Fehlergrenzen liegen. Da nur relative Werte betrachtet werden, spielt die absolute Größe der Gitterkonstanten und damit die Art des Ions keine Rolle.

3.10.2.3. Effekte in Americiumverbindungen

In Abbildung 54 ist gleichzeitig noch die Änderung von a der Americiumverbindungen AmO_2 , $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ angegeben.

In Abbildung 55 sind die nach Nelson-Riley extrapolierten Werte der Gitterkonstanten für AmO_2 nach verschiedenen Lagerzeiten aufgeführt.

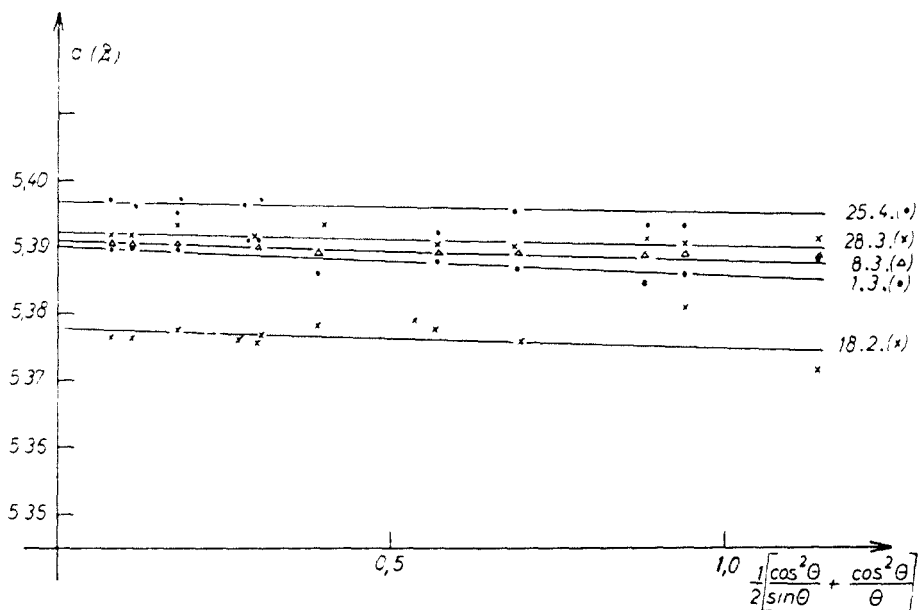


Abbildung 55

Nach Nelson-Riley extrapolierte Gitterkonstanten für AmO_2 nach verschiedenen Lagerzeiten

Mit der Lagerzeit tritt durch die Verbreiterung der Röntgenreflexe des AmO_2 eine stärkere Streuung der einzelnen Werte auf. Die Werte zeigen jedoch, daß der Effekt der Zunahme der Gitterkonstanten außerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegt.

Interessant ist hierbei die Änderung von a bzw. c des tetragonalen Li_4AmO_5 . Aus der Kristallstruktur kann man ersehen, daß in der a -Achsenrichtung von Li_4AmO_5 eine geringere Flächenbelegung vorhanden ist als in Richtung der c -Achse. Es konnte daher vermutet werden, daß unter der Eigenstrahlung des ^{241}Am $\frac{\Delta a}{a} > \frac{\Delta c}{c}$ wird, was eindeutig bestätigt wurde (Abbildung 56). Im Falle des AmO_2 zeigt sich mit fortschreitender Lagerzeit eine geringfügige Verbreiterung der Röntgenreflexe, was durch die starke Ausbildung von Gitterfehlstellen bedingt ist (Bildung inhomogener Zonen). Ein derartiger Effekt wurde von Rand et al. (481) ebenfalls für $\text{PuC}_{0,6}$ festgestellt, jedoch nicht für PuO_2 , selbst bei $\frac{\Delta a}{a} = 2,5 \cdot 10^{-3}$.

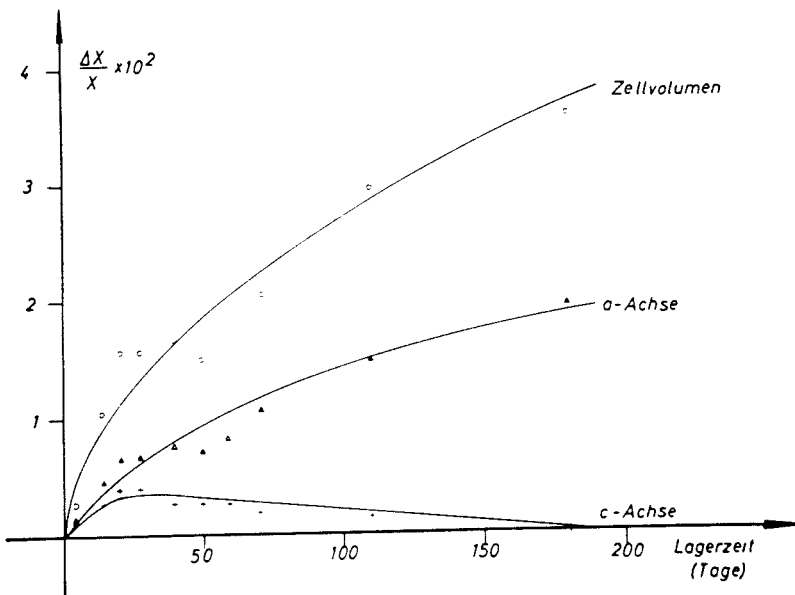


Abbildung 56

Änderung der Gitterkonstanten des tetragonalen Li_4AmO_5 mit fortschreitender Lagerzeit

3.10.3. Die Abhängigkeit der relativen Gitteränderung von der integralen Zerfallsrate radioaktiver Verbindungen

Am Beispiel der drei Substanzen PuO_2 , AmO_2 und $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$, die sämtlich kubische Fluoritstruktur besitzen, läßt sich eine Abhängigkeit der relativen Gitterkonstantenänderung $\frac{\Delta a}{a}$ von der Gesamtzahl der bis zu diesem Zeitpunkt erfolgten α -Zerfälle erkennen.

Tabelle 69 enthält eine Zusammenstellung von $\frac{\Delta a}{a}$ - Werten für kleine integrale Zerfallsraten (kurze Lagerzeiten).

Tabelle 69

Abhängigkeit $\frac{\Delta a}{a}$ von der Lagerzeit

| Substanz | Lagerzeit (d) | äquivalent Am-Lagerzeit (d) | $\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^4$ |
|--|---------------|--------------------------------|---------------------------------|
| AmO_2 | 5 | | 10 |
| | 10 | | 20 |
| | 20 | | 25 |
| $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ | 5 | | 5 |
| | 10 | | 10 |
| | 20 | | 15 |
| PuO_2 | 280 | ca. 5 | 9 |
| | 560 | ca.10 | 15 |

Aus diesen Werten ergibt sich, daß für nicht zu lange Lagerzeiten $\frac{\Delta a}{a}$ proportional der Lagerzeit t ist. Da sich ferner aus den radioaktiven Zerfallsgleichungen ableiten läßt, daß für $\frac{t}{t_{1/2}} \ll 1$ die absolute Zerfallsrate konstant ist, ist $\frac{\Delta a}{a}$ proportional der integralen Zerfallsrate, d.h.

$$\frac{\Delta a}{a} = c \cdot \left(\frac{dN}{dt}\right) \cdot t .$$

Die Zunahme von $\frac{\Delta a}{a}$ als Funktion der Zeit läßt sich allgemein ausdrücken durch

$$\frac{\Delta a}{a} = x (1 - e^{-yt}) .$$

Als Sättigungswert von $\frac{\Delta a}{a}$ bei $t \rightarrow \infty$ ergibt sich

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta a}{a} = x .$$

Für alle Substanzen mit Fluoritstruktur ist dieser Grenzwert der gleiche, falls keine sekundären Effekte auftreten.

Diese letztere Beziehung dürfte - zumindest auf kubische Substanzen - allgemein übertragbar sein, wie auch aus den Untersuchungen von Adam und Rogers (467) über neutronenbestrahltes UC und UN hervorgeht. Es wurde gefunden :

$$\frac{\Delta a}{a} = 1,41 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-5,5 \cdot 10^{-18} \cdot n}) \quad \text{für UC} \quad \text{und}$$

$$\frac{\Delta a}{a} = 1,67 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-7 \cdot 10^{-18} \cdot n}) \quad \text{für UN .}$$

Der geringe Unterschied im Sättigungswert von $\frac{\Delta a}{a}$ (< 20 %) ist mit größter Wahrscheinlichkeit durch Gitterfehlstellen bedingt, da UC und UN nur unter größerem experimentellen Aufwand als stöchiometrische Verbindungen erhalten werden können.

Vergleicht man weiterhin die $\frac{\Delta a}{a} = f(t)$ -Werte für AmO_2 und $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$, so zeigt sich für die Am-Pa Verbindung zu Beginn ein $\frac{\Delta a}{a}$ -Wert, der etwa halb so groß ist wie der für AmO_2 . Beide Substanzen besitzen die gleiche Struktur, jedoch enthält AmO_2 4 Americiumatome pro Elementarzelle, $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ jedoch nur zwei Americiumatome, so daß sich als makroskopischer Effekt auch nur der halbe $\frac{\Delta a}{a}$ -Wert ergibt.

Infolge der α -Strahlenaktivität des ^{231}Pa und seiner Folgeprodukte im $(\text{Am}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ nimmt der Wert von $\frac{\Delta a}{a}$ mit steigender Lagerzeit jedoch stärker zu. Dieser Effekt ist nicht einwandfrei zu erklären. Eine Möglichkeit zur Deutung ist die, daß die Einlagerung des ^{219}Fr dafür maßgebend ist. Als Edelgas besitzt es einen größeren Raumbedarf als Pa(V) , so daß dadurch die stärkere Zunahme von $\frac{\Delta a}{a}$ teilweise erklärt werden könnte. Der gleiche Effekt dürfte beim Vergleich der relativen Gitteränderungen von MeO_2 und $(\text{SE}_{1/2}, \text{Pa}_{1/2})\text{O}_2$ für die Erklärung der bedeutend größeren $\frac{\Delta a}{a}$ -Werte der ternären Pa-Verbindungen maßgebend sein.

Für Pu_2C_3 , das die Struktur des C-Typs der Oxide der Seltenen Erden besitzt, ist $\frac{\Delta a}{a}$ geringer als für PuO_2 . Die Struktur von Pu_2C_3 kann als geordnete Fehlstellenstruktur des Fluoritgitters, also als $\text{PuC}_{1,5}$ aufgefaßt werden.

Die durch die Kernstöße aus dem Gitterverband herausgeschlagenen Atome lagern sich nur zum Teil in diese Fehlstellen ein, so daß die relative Gitterausdehnung geringer wird.

3.10.4. Beeinflussung der durch "inneren" α -Zerfall hervorgerufenen Änderung der Gitterkonstanten des PuO_2 durch einen äußeren Druck

Nimmt man für PuO_2 als Grenzwert der Änderung der Gitterkonstanten $\frac{\Delta a}{a} = 3,9 \cdot 10^{-3}$ (465) und als linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = 10,41 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (487) an, so berechnet sich, daß die strahlenbedingte lineare Gitterausdehnung äquivalent der Längenausdehnung ist, die eine Temperaturerhöhung um 370°C hervorruft.

Unter Verwendung der Kompressibilität des UO_2 mit $\beta = 0,62 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \text{dyn}^{-1}$ (488) läßt sich weiterhin berechnen, daß diese Ausdehnung nur bei Anwendung einer Kraft von $6,3 \cdot 10^3 \text{kp}$ auf zwei gegenüberliegende Flächen des Einheitswürfels von UO_2 mit 1 cm Kantenlänge verhindert werden kann.

4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4.1. Allgemeine Untersuchungsmethoden

Sämtliche Versuche mit Pa, Np, Pu, Am und Cm mußten wegen der biologischen Gefährlichkeit dieser Radionuklide und der Vermeidung radioaktiver Kontamination in "Glove-Boxen" durchgeführt werden. Für diese Untersuchungen standen 16 Glove-Boxen - zumeist aus V2A-Stahl - eigener Konstruktion zur Verfügung. Jeweils 2-3 Glove-Boxen wurden über Schleusenverbindungen zu einer Arbeitseinheit zusammengefügt.

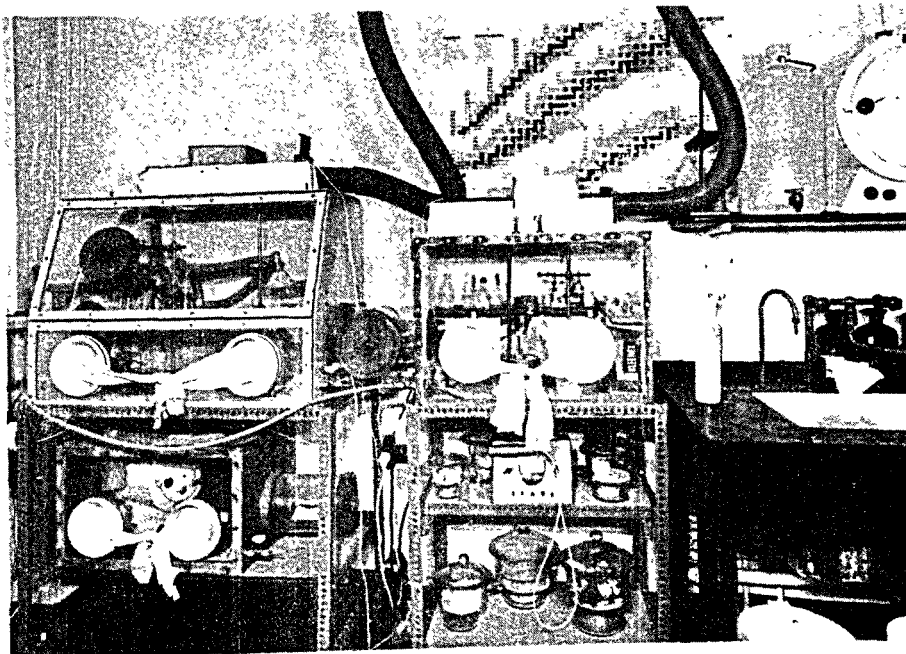
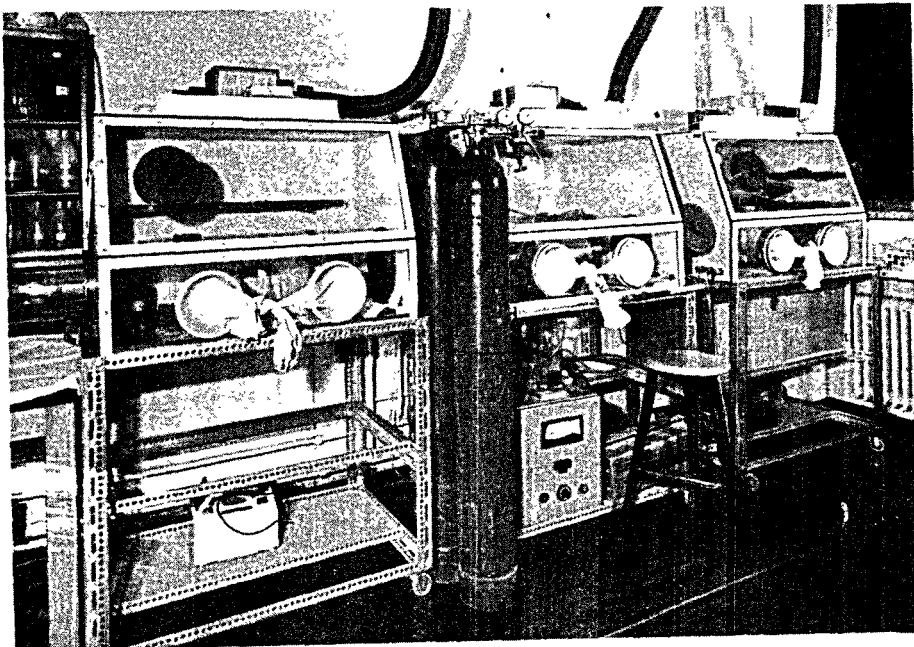


Abbildung 57
Glove-Boxen
für Arbeiten
mit Transuranen

In Abbildung 57 sind zwei derartige Boxenreihen wiedergegeben, die für Arbeiten mit den Transuranen benutzt werden.

Außer der röntgenografischen Untersuchung - zu diesem Zweck wurden die abgeschmolzenen, verschlossenen Röntgenkapillaren durch eine Schleuse nach außerhalb gebracht - mußten sämtliche Manipulationen (Wägung, Festkörperreaktion, Analyse, Aufarbeitung) innerhalb der Glove-Boxen durchgeführt werden. Es sei darauf hingewiesen, daß in einigen Fällen eine zusätzliche γ -Abschirmung bzw. Abschirmung gegen Neutronen - gebildet durch die (α, n) -Reaktion an leichten Elementen (Li, Be) - nötig ist.

Die Darstellung der ternären Oxide des Pa und der Transurane erfolgte im Milligrammaßstab, da die Mehrzahl dieser Radionuklide nur in beschränkter Menge zur Verfügung steht. Außerdem müssen infolge des teilweise sehr hohen Preises dieser Nuklide die Aufarbeitungszyklen eingeschränkt werden, da hierbei Verluste nicht zu vermeiden sind, und diese Verluste möglichst klein gehalten werden müssen. Für die Versuche werden von den einzelnen Radionukliden jeweils folgende Substanzmengen für eine Festkörperreaktion eingesetzt:

| | |
|--------|---------------------------|
| Cm | 10 - 20 μ g / Versuch |
| Am, Pa | 2 - 5 mg / Versuch |
| Np | 5 - 10 mg / Versuch |
| Pu | 10 - 50 mg / Versuch |

Diese Besonderheiten des präparativen Arbeitens mit Radionukliden zeigen, daß eine andersartige Versuchstechnik als bei sonstigen festkörperchemischen Untersuchungen entwickelt und angewandt werden mußte, da noch keine Erfahrungen vorlagen.

Die heute schon klassischen Arbeiten der Schule von Cunningham in Berkeley/Calif., die die eigentliche Ultramikrochemie der Transurane begründete, beschäftigten sich fast ausschließlich mit Untersuchungen in oder aus wässrigen Lösungen. Die hierbei erarbeiteten Verfahren konnten in unserem Falle sehr gut bei den Untersuchungen des Curiums benutzt werden. Nachteilig war jedoch in diesen Fällen, daß bei den hohen Reaktionstemperaturen die Quarzkapillaren, in denen die Versuche durchgeführt wurden, kristallisieren und auf den Röntgendiagrammen die SiO_2 -Reflexe die eigentlich gesuchten Reflexe überlagern.

Durch eine weitere Auswahl spezieller Versuchsbedingungen kann die pro Versuch benötigte Substanzmenge noch um 1-2 Größenordnungen herabgesetzt werden. So erhielt Cunningham (468) von $0,05 \mu\text{g} = 5 \cdot 10^{-8} \text{g } ^{249}\text{CfOCl}$ eine sehr gute Röntgenaufnahme (Abbildung 58). Diese Substanzmenge liegt nahezu an der analytischen Nachweisgrenze bei Verwendung klassischer Verfahren. Die Gitterkonstanten des tetragonalen CfOCl (PbFCl-Typ) betragen : $a = 3,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Sie sind jedoch nur als vorläufige Werte aufzufassen (469). Abbildung 59 zeigt das zur Darstellung von CfOCl benutzte Verfahren und Abbildung 60 eine stark vergrößerte Aufnahme dieses CfOCl in einer Kapillare.

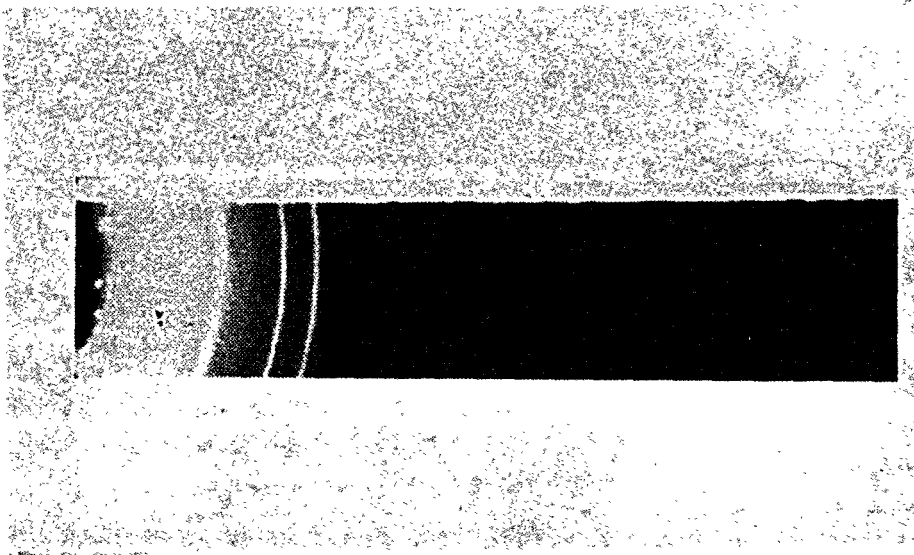


Abbildung 58

Pulveraufnahme von $5 \cdot 10^{-8} \text{g CfOCl}$ (468)

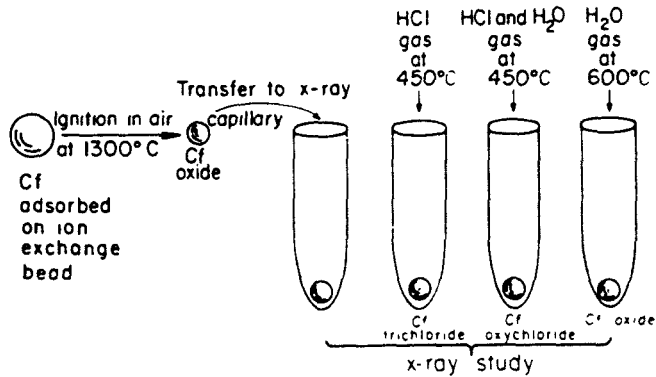


Abbildung 59

Schema der Methode zur Darstellung von CfOCl (463)

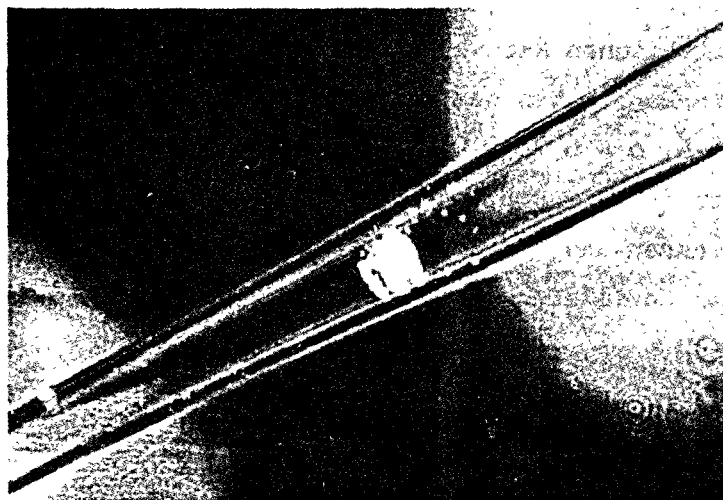


Abbildung 60

Stark vergrößerte Aufnahme von CfOCl in einer Kapillare (einige 10^{-8} g) (470)

Die thermischen Versuche wurden in Röhrenöfen durchgeführt, die Temperaturmessung erfolgte mittels Pt-Pt/Rh - Thermoelementen. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 1400°C wurden im Innern der Glove-Boxen Temperaturen bis zu 150°C gemessen, was an die Materialien hohe Anforderungen stellt.

Die Festkörperreaktionen wurden in Schiffchen und Tiegel aus Sinterkorund Degussit Al-23, Thoriumdioxid, Gold oder Platin durchgeführt. Die Art der verwendeten Schiffchen ist für die Reinheit der entstandenen Präparate mit von ausschlaggebender Bedeutung. So bestand das Reaktionsprodukt $\text{Pa}_2\text{O}_5 + \text{Lu}_2\text{O}_3$ (3 mg), das 8h bei 1400°C in einem Platinschiffchen zur Reaktion gebracht wurde, nach dem Röntgendiagramm zum größten Teil aus Platin, das während der Reaktion in das Reaktionsprodukt verdampft war. Bei einer Reaktion im g-Maßstab fällt diese geringe Menge Platin überhaupt nicht ins Gewicht ($< 0,1\%$).

Für die thermischen Versuche bis 850°C mit Alkalien eignen sich Schiffchen aus Reinstgold. Bei den Festkörperreaktionen wurde von einer auf $\pm 0,02$ Mol eingewogenen Reaktionsmischung ausgegangen. In vielen Fällen

wurde jedoch der Weg über eine Mischhydroxidfällung gewählt, da auf diese Weise eine bessere Durchmischung der Ausgangskomponenten möglich ist, wodurch niedrigere Reaktionstemperaturen und kürzere Reaktionszeiten erreicht werden können.

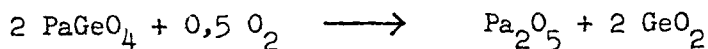
4.2. Spezielle Versuchsdurchführung

Im folgenden sind die Darstellungs- und Analysenmethoden für einige ternäre Oxide angegeben, die für die Arbeitsweise charakteristisch sind.

4.2.1. Darstellung von α -PaGeO₄

2,78 mg Pa₂O₅ wurden bei 1400°C 24h mit H₂ zu PaO₂ reduziert (Gewichtsverlust: gefunden = 0,09 mg, berechnet = 0,082 mg).

2,57 mg PaO₂ (mit $a = 5,508 \pm 0,006 \text{ \AA}$) wurden mit 1,04 mg GeO₂ (PaO₂:GeO₂ = 1:1,02) nach Durchmischung 2 x 12h im gereinigten Argonstrom auf 1100°C erhitzt. Nach Aufnahme eines Röntgendiagramms wurde der Rest der Substanz (3,02 mg) im O₂-Strom 5h auf 1400°C erhitzt. Unter Zugrundelegung der Reaktion



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

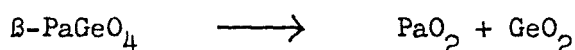
4.2.2. Darstellung von β -PaGeO₄

Da in wässriger Lösung Pa(IV) sehr leicht zu Pa(V) oxydiert wird, mußte die Darstellung von β -PaGeO₄ in einer Glove-Box in Argon-Atmosphäre durchgeführt werden.

2,00 ml einer Lösung mit 1,97 mg Pa/ml in ln HCl wurde - nach Auffüllung auf etwa 10 ml - mit ca. 30 mg Zinkgrieß versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde das Zink von vierwertigem Protactinium ebenso wie geringe Mengen nichtreduziertes Pa(V) mit Hilfe eines Anionenaustauschers abge-

trennt (Verteilungskoeffizienten in 2n HCl gegenüber Dowex 1 x 8:Zn⁺⁺ ca. 10³ (471), Pa⁴⁺ etwa 0,5 (472)). Die so erhaltene Zn⁺⁺-freie Pa(IV)-Chloridlösung wurde unter Vakuum auf ca. 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 und mit 1m NaHCO₃-Lösung ein pH-Wert von 8,5 eingestellt. Die hydrothermale Reaktion wurde bei 230°C durchgeführt (7d). Danach wurde das erhaltene β-PaGeO₄ im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet. Eine thermische Nachbehandlung bei 500°C (Argonschutzgas, 5h) ergab einen Gewichtsverlust (H₂O) von 2,1 %.

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



berechnet sich ein Gewichtsverlust von 0,93 mg. Gefunden wurden 0,88 mg. Der Rückstand bestand nach dem Röntgendiagramm aus reinem PaO₂ (a=5,506±0,008 Å).

Die Darstellung von α-PaSiO₄ erfolgte auf analoge Weise.

Obwohl Pa(IV) in wässriger Lösung sehr leicht zu Pa(V) oxidiert wird (selbst beim längeren Stehen unter Luftausschluß) (473,474), wurden relativ reine PaGeO₄-Präparate erhalten. Dies ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei der gemeinsamen Fällung von Pa(IV) und Ge(IV) mit NH₃·aq schon mikrokristallines PaGeO₄ ausfällt und nicht die einzelnen Oxidhydrate.

4.2.3. Darstellung von AmTaO₄

5,01 mg AmO₂ und 4,058 mg Ta₂O₅ (Ta₂O₅:AmO₂ = 1:2,00) wurden in einer Mikroachatschale feinst durchmischt und in einem Röhrenofen in einem Sinterkorundschiffchen 8h auf 1350°C erhitzt (Wasserstoffatmosphäre), wobei nach der Hälfte der Reaktionszeit eine nochmalige Durchmischung erfolgte.

Zur Analyse wurden 1,310 mg AmTaO₄ mit K₂S₂O₇ (ca. 50 mg) aufgeschlossen und der erkaltete Schmelzkuchen in 25 ml 1n HCl gelöst. Von dieser Lösung wurden 2 µl in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall gemessen : 77000 ipm. Aus der Eichkurve mg Am = f(γ-Zählrate) ergibt sich ein Gehalt von

55,7 % Am_2O_3 und daraus 44,3 % Ta_2O_5 als Differenz zu 100 %. Dies ergibt ein Molverhältnis von $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Am}_2\text{O}_3 = 1:1,01$.

4.2.4. Darstellung von CmTaO_4

20 μl einer Cm-244 Lösung in $\ln \text{HCl}$ (0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) wurden zu 10 μl einer Ta(V)-Lösung (0,74 $\mu\text{g}/\text{ml}$) in eine Quarzkapillare (0,3 mm \emptyset) gegeben. Mittels einer dünnen Kapillare wurde zur Durchmischung ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geschickt.

Mit 3 μl konzentriertem Ammoniak wurden $\text{Cm}(\text{OH})_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ ausgefällt und abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Mikrokapillare abgesaugt. Das restliche Wasser wurde in einem Vakuumexsikator über P_2O_5 entfernt. Die Quarzkapillare wurde mit dem Niederschlag " $\text{Cm}(\text{OH})_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ " 8h auf 1200°C erhitzt, in einer Achatschale fein zerkleinert und in eine 2.Kapillare zu röntgenografischen Untersuchungen gegeben.

5. ANALYSENMETHODEN

5.1. Chemische Analysen

In den meisten Fällen wurde nur eine Komponente des ternären Oxids $A_x B_x O_z$ bestimmt, und die 2. Komponente als Differenz zu 100 % bestimmt.

Thorium wurde - nach entsprechender Abtrennung störender Ionen - maßanalytisch bestimmt durch Titration mit Komplexon(III) unter Zugabe von Brenzkatechinviolett als Indikator (475).

Uran wurde in schwefelsaurer Lösung mittels eines Bleireduktors zu U(IV) reduziert und cerimetrisch bestimmt (476).

Neptunium und Plutonium wurden nach der Methode von Maeck et al. (477,478) bestimmt. Dabei werden Np(VI) und Pu(VI) aus einer "acid deficient", $Al(NO_3)_3$ enthaltenden Lösung als $[(n-C_3H_7)_4N][MeO_2(NO_3)_3]$ (Me = Np, Pu) in Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert und aus der Extinktion der organischen Phase bei 448 bzw. 502 m μ der Gehalt an Me(VI) bestimmt. In einigen Fällen erfolgte auch eine gravimetrische Bestimmung des Plutoniums und Neptuniums als PuO_2 bzw. NpO_2 .

Die Bestimmung des Americiums erfolgte durch Messung der γ -Aktivität in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall. Abbildung 61 zeigt die $A(\gamma) = f(\text{mg Am})$ -Eichkurve für ^{241}Am .

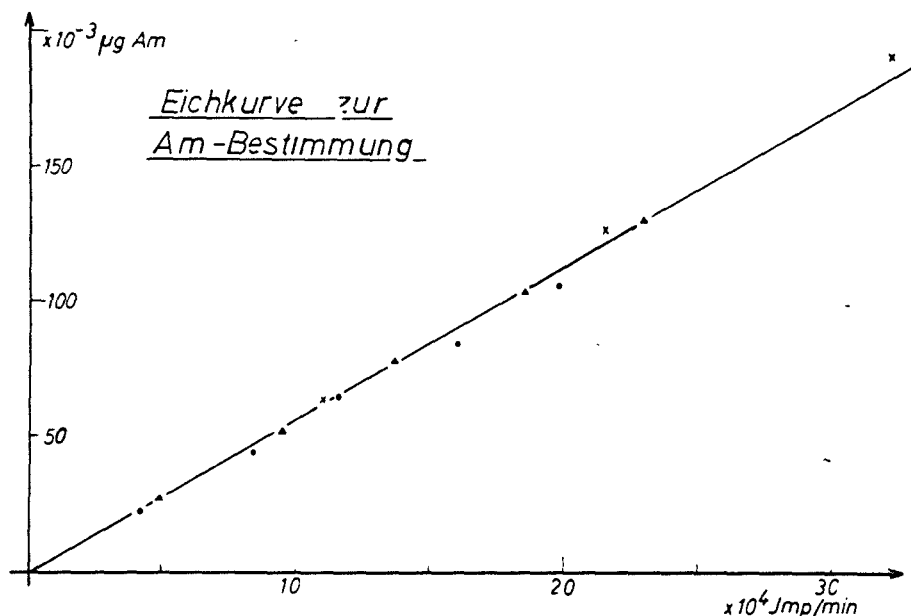


Abbildung 61

Eichkurve zur quantitativen Bestimmung von ^{241}Am durch γ -Messung

Auf die Bestimmung des Protactiniums und Curiums wurde verzichtet, da noch keine exakten Analysenvorschriften bekannt sind.

Barium und Strontium wurden stets als Sulfate gravimetrisch bestimmt.

Das Germanium wurde durch Differenzwägung bestimmt, indem eine eingewogene Substanzmenge auf 1300°C bis 1400°C erhitzt wurde, wobei GeO_2 quantitativ verdampft.

SiO_2 wurde in einer mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossenen Probe durch Gewichts-differenzbestimmung nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure bestimmt.

Tantal wurde nach Alimarin und Fried (479) durch Fällung mit Phenylarson-säure abgetrennt, umgefällt und zu Ta_2O_5 vergliht.

Niob wurde nach der Methode von Knowles und Lundell (480) mittels eines Johns-Reduktors zu Nb(IV) reduziert und dieses mit Ce(IV)-Sulfat unter Verwendung von Ferroin als Indikator titriert. Bei denjenigen Substanzen, bei denen die Niob- bzw. Tantalbestimmung auf die zuvor beschriebene Weise nicht durchführbar war, wurde das Niob bzw. Tantal nach den Methoden von Senise und Sant'Agostino (481) bzw. Luke (482) photometrisch bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist jedoch etwas geringer. Vor einer Analyse wurden sämtliche Präparate mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, was besonders bei den Tantalaten oft 1-2 Stunden in Anspruch nahm.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte nach der pyknometrischen Methode.

5.2. Röntgenografische Untersuchungen

Die Röntgenaufnahmen wurden bis auf wenige Ausnahmen mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Ni-gefiltert) in einer 114,6 mm Röntgenkamera mit einem Röntgengerät Kristalloflex II der Firma Siemens und Halske durchgeführt. Das Röntgengerät ist ein Leihgerät der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich für die freundliche Überlassung danke.

In einigen Fällen stand für die Röntgenaufnahmen inaktiver Präparate ein Röntgengoniometer "Kristalloflex IV" der Firma Siemens und Halske zur Verfügung.

Die Auswertung der Pulveraufnahmen erfolgte nach der asymmetrischen Me-

thode von Straumanis. Die Bestimmung von a und c der tetragonalen und hexagonalen Systeme erfolgte durch Extrapolation der Reflexe (hko) und (hoo) bzw. (00l) nach der Methode von Nelson-Riley. Da im allgemeinen der Wert von a infolge der größeren Zahl der Reflexe 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. Entsprechendes gilt für die orthorhombischen Gitterkonstanten.

Bei der Herstellung von Röntgenaufnahmen mit dem Zählrohrgoniometer Kristalloflex IV der Firma Siemens und Halske wurde reinstes Si ($a=5,4310\text{\AA}$) (483) als Eichsubstanz benutzt. +)

+) Herrn Dr. Dienst danke ich für die Aufnahme zahlreicher Zählrohr -
goniometerdiagramme

6. VERWENDETE SUBSTANZEN

Die inaktiven Substanzen (Ge, Si, La, SE etc.) wurden stets in der größten Reinheit verwendet, mit der diese Substanzen von Herstellern angeboten werden. Zumeist waren es p.a. Substanzen oder solche mit einem Reinheitsgrad von 99,8-99,9 %. Uran und Thorium wurden als p.a. Substanzen (Firma Merck) benutzt.

^{231}Pa und ^{237}Np besaßen nach Angaben der englischen bzw. amerikanischen Lieferfirmen (UKAEA bzw. AEC) eine Reinheit von mindestens 99 %.

^{241}Am der US - AEC hatte eine Reinheit von 97 %. Es enthielt als Verunreinigungen ca. 2 % La ; < 0,25 % Cd, Co, Ni, Th, Zr ; < 0,1 % Ca, Cr, Mo, Mn, Pd ; < 0,025 % Cu, Fe, Gd ; unter 50 ppm Al, B, K, Mg, V und unter 5 ppm Be und Bi.

Das Plutonium lag mit einer Reinheit von 99,5 % vor. Laut Angaben der UKAEA hatte es folgende Isotopenzusammensetzung : 96,8 % ^{239}Pu und 3,2 % ^{240}Pu . Bei diesem hohen Gehalt an ^{240}Pu ist der Aktivitätsanteil des β^- -aktiven ^{241}Pu ($t_{1/2} = 13,2$ a) nicht zu vernachlässigen. Nachteilig wirkt sich dieser ^{241}Pu -Anteil dadurch aus, da das Plutonium einen mit steigender Zeitdauer zunehmenden Anteil ^{241}Am enthält. Im Falle des bei unseren Versuchen benutzten Plutoniums wurde ein α -Aktivitätsanteil von 6-7 % ^{241}Am an der Gesamtaktivität ($\approx 0,12$ - $0,14$ Gew.-%) auf papierchromatografischem Wege festgestellt. Das Maximum des aus dem ^{241}Pu nachgebildeten ^{241}Am wird nach 69 Jahren erreicht.

Mittels Ionenaustauschverfahren - Adsorption von Pu(IV) an Dowex 1 x 8 aus 8-10 n HNO_3 - konnte jedoch eine vollständige Abtrennung des Americiums erreicht werden, wie sich aus entsprechenden papierchromatografischen Analysen und α -Spektren ergab (Abbildung 62). Der hochenergetische Anteil oberhalb Kanal 46 des Vielkanalspektrometers in Abbildung 63 nach der Reinigung ist ^{238}Pu zuzuordnen, dessen α -Aktivitätsanteil (5,8 %) 10^{-2} Gewichtsprozent ^{238}Pu im gesamten Plutonium entspricht.

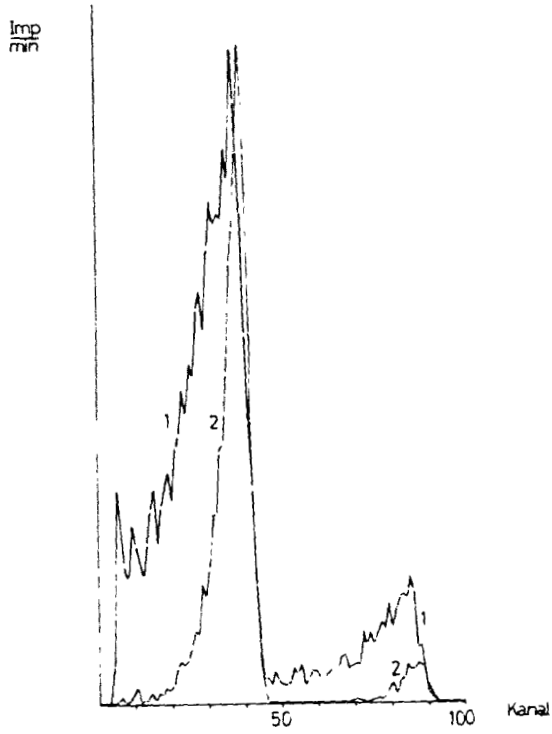


Abb 3

Abbildung 62

α -Spektren des verwendeten Plutoniums vor (1) und nach (2) der Reinigung mit Ionenaustauscher

ZUSAMMENFASSUNG

7.1. Die Untersuchungen über die Festkörperchemie der bisher bekannten und der ca. 150 erstmals dargestellten ternären und polynären Oxide sowie Oxidphasen der Actinidenelemente Thorium bis Curium zeigen, daß gegenüber entsprechenden Systemen der inaktiven Elemente keine prinzipiellen, sondern nur mehr oder weniger stark ausgeprägte graduelle Unterschiede bestehen.

7.2. In der Reihe Uran-Neptunium-Plutonium-Americium nimmt die thermische Stabilität der Oxometallate höherer Wertigkeitsstufen ab. Dafür nimmt der Existenzbereich ternärer Oxide der drei- bis fünfwertigen Elemente zu. Dies ist ebenfalls aus der Chemie der wässrigen Lösungen dieser Elemente bekannt, wenn auch in der Stabilität einzelner Wertigkeitsstufen deutliche Unterschiede bestehen.

7.3. Mit der Darstellung von ternären Oxiden des Pu(III), Am(III) und Cm(III) wurde das typische "Actiniden"-Verhalten dieser Elemente auch bei Festkörperreaktionen festgestellt.

7.4. Bei den vierwertigen Elementen der Lanthaniden- und Actinidenreihen ist die Tendenz zur Bildung fester Lösungen und Oxidphasen bedeutend stärker betont als bei den übrigen Elementen des Periodensystems der Elemente.

7.5. Mit einer Ausnahme konnten Fluoritphasen der Wertigkeit >4 nur bei Uran erhalten werden. Die Elemente Thorium, Neptunium und Plutonium bilden mit anderen Oxiden nur dann feste Lösungen mit Fluoritstruktur, wenn die Strukturen der die feste Lösung eingehenden binären Oxide sehr ähnlich sind. Bei den Systemen MeO_2 - $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (beide Fluoritstruktur) herrscht dabei eine vollständige gegenseitige Löslichkeit, während bei den Systemen MeO_2 - $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_{1,5}$ nur eine partielle Löslichkeit besteht unter Ausbildung von Fluoritphasen mit Sauerstofffehlstellen im Fluoritgitter.

7.6. Bei den Reaktionen mit Alkali- und Erdalkalioxiden wurden die von anderen Oxidsystemen her bekannten Strukturtypen gefunden.

7.7. Die Neigung zur Bildung ternärer Oxide mit einfach gebauten Kristallgittern ist bei den Actinidenelementen stark ausgeprägt, wenn auch bei den sechswertigen Actiniden die Bildung von Schichtgittern mit erniedrigter Symmetrie des Kristalls teilweise bevorzugt wird. Neben hexagonalen, tetragonalen und pseudotetragonalen Schichtgittern werden in geringerem Maße ebenfalls noch Strukturen mit linearen Metall-Sauerstoff Ketten gebildet.

7.8. Bei den ternären Oxiden der sechswertigen Actiniden konnte in den meisten Fällen ebenfalls die aus Untersuchungen wässriger Lösungen bekannte $(XO_2)^{2+}$ -Gruppe als eigener Kristallbaustein im Kristallgitter nachgewiesen werden.

7.9. Bei den ternären Oxiden der höheren Wertigkeitsstufe nimmt die thermische Stabilität mit Zunahme der Symmetrie der Kristallstruktur zu (Ba_3XO_6 , Me_4XO_5). Auf diese Weise ist auch die größere thermische Stabilität von Me_4XO_5 gegenüber Me_6XO_6 zu erklären. Hierbei sind die ternären Oxide Me_6XO_6 des Urans bedeutend instabiler als die der Transurane. In Me_6XO_6 ($X = Np, Pu, Am$) sind sechs gleiche X-O Bindungen vorhanden, d.h. im Kristallgitter liegen isolierte XO_6 -Oktaeder vor.

7.10. Im Gegensatz zu den Uranaten bildet die Mehrzahl der Alkalioxo-transuranate(VI) sowie Li_3AmO_4 mit Wasser eine molekulare Lösung. Diese Lösungen zeigen eine zeitliche Veränderung der in ihnen vorhandenen Ionenspecies, wie aus den Absorptionsspektren hervorgeht. Die ternären Oxide Me_6XO_6 zeigen dabei ein aus der Kristallstruktur heraus zu erklärendes spezielles Verhalten.

7.11. Am Beispiel der Germanate und Silikate der vierwertigen Actiniden Thorium bis Americium wurde gezeigt, daß die hydrothermale Reaktion auch bei den radioaktiven Elementen zur Erweiterung der Kenntnis über ternäre Oxide führen kann. So konnten β - $UGeO_4$, β - $NpGeO_4$ sowie α - $USiO_4$, α - $NpSiO_4$, α - $PuSiO_4$ und α - $AmSiO_4$ nur auf hydrothermale Wege erhalten werden.

7.12. Die bisherigen Untersuchungen über die Festkörperchemie des Protactiniums zeigten, daß es in seinem Verhalten mehr dem Niob und Tantal gleicht als den übrigen fünfwertigen Actinidenelementen. Die Existenz

einer "Protactinate-Serie" der fünfwertigen Actiniden nach Haissinsky (484) konnte bei den festkörperchemischen Untersuchungen nicht bestätigt werden.

7.13. Protactiniumpentoxid reagiert mit den dreiwertigen Oxiden der Seltenen Erden zu ternären Oxiden mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung von Pa(V) und Me(III) auf die Ca^{2+} -Plätze des CaF_2 -Gitters. Diese ternären Oxide mit Fluoritstruktur reagieren weiterhin mit Bariumoxid zu Verbindungen mit geordneter Perowskitstruktur.

7.14. Pu_2O_3 , Am_2O_3 und Cm_2O_3 reagieren mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zu ternären Oxiden MeXO_4 mit monokliner Fergusonitstruktur.

7.15. Auf radiochemischem Wege konnte die Bildung von AcPaO_4 in "älteren" $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ -Präparaten nachgewiesen werden.

7.16. Der Ionenradius von Pa(V) wurde zu $0,94 \text{ \AA}$ für die Koordinationszahl 6 bestimmt.

7.17. ThO_2 reagiert mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 zu ternären Oxiden der Zusammensetzung $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ bzw. $2\text{ThO}_2 \cdot \text{X}_2\text{O}_5$. $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ besitzt eine kubische Struktur, die mit dem Perowskitgitter nahe verwandt ist.

7.18. Aus dem Phasendiagramm des Systems ThO_2 - Nb_2O_5 ist zu ersehen, daß $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und β - $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ kongruent schmelzen. β - $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ wandelt sich bei 1310°C in die α -Modifikation um.

7.19. In den Systemen MeO_2 - X_2O_5 (Me = U-Pu ; X = Nb, Ta) konnten dem $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ analoge ternäre Oxide $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ebenfalls erhalten werden. Diese ternären Oxide besitzen analog $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ eine tetragonal verzerrte $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Struktur.

7.20. Die Reaktion von AmO_2 mit Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5 (1:2) führt ebenfalls zur Perowskitfehlstellenstruktur, doch ist das Americium in dieser Verbindung dreiwertig. Dieser neue Strukturtyp $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ wurde ebenfalls bei den entsprechenden Verbindungen der Seltenen Erden beobachtet.

7.21. Die Untersuchungen über die Bildung ternärer Oxide können auch im Mikrogrammaßstab durchgeführt werden, wie an drei Beispielen mit Curium gezeigt wurde.

7.22. Strahlencnemische Effekte durch die eigene α -Strahlung bewirken bei Pu-, Pa- und Am-Verbindungen eine zeitabhängige Zunahme der Gitterkonstanten. Für kurze Lagerzeiten wurde für Verbindungen mit Fluoritstruktur gezeigt, daß die relative Gitteränderung $\frac{\Delta a}{a}$ proportional der α -Strahlendosisrate ist :

$$\frac{\Delta a}{a} = c \cdot \left(\frac{dN}{dt} \right)_{\alpha} \cdot t \quad .$$

8. LITERATUR

1. G.T.Seaborg "The Transuranium Elements", Yale University Press (1958)
2. G.T.Seaborg in "Beiträge zur Physik und Chemie des 20.Jahrhunderts", Vieweg und Sohn, Braunschweig 1959
3. "Advances in Plutonium as a fuel" Nukleoniks 21, 37 (1963)
4. "Transuranium Elements" in Trans.Am.Nucl.Soc.5, 13 (1962)
5. C.H.Youngquist, P.R.Fields Proc.6th Hot Lab.Conf., Chicago 1958; Suppl. S.48 (1958)
6. W.C.Bentley,H.Diamond,P.R.Fields, Proc.1st Int.Conf.on the Peaceful A.M.Friedman,J.D.Gindler, D.C.Hess Uses of Atomic Energy, Genf 1955, J.R.Huizenga,M.G.Inghram,A.H.Jaffey,L.B.Magnusson,W.M.Manning,J.F.Mech,G.L.Pyle,R.Sjoblom,C.M.Stevens,M.H.Studier 7, 261 (1955)
7. S.Fried UCRL - 9881 (1962)
8. S.Fried, H.Schumacher UCRL - 10023 (1962)
9. J.Asplund-Nilsson,H.Condé, N.Starfelt Nucl.Sci.Eng. 16, 124 (1963)
10. J.J.Katz,E.Rabinowitsch "The Chemistry of Uranium",Nat. Nucl.Energy Ser.,Div.XIII,Vol.5, Mc Grawhill N.Y. (1951)
11. J.J.Katz, G.T.Seaborg "The Chemistry of the Actinide Elements",Methuen and Co,London(1957)
12. T.Verés,V.G.Solovev,T.Siklos Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser.Fiz.26, 1045 (1962) ("Untersuchungen über die Eigensch.der Transurane")
13. M.Krivanek, M.Kyrs "Chemie der Transcuriumelemente", Chem.Listy 56,361 (1962)(tschech.)
14. B.B.Cunningham "Comparative Chemistry of the Lanthanide and Actinide Elements", XIII.Int.Congr.für Reine u.Angew. Chemie, München (1959),Vol.I,S.64; Butterworths,London und Verlag Chemie,Weinheim
15. M.Haissinsky "La Chimie des cis- et trans-Uraniens comparée à celle des lanthanides et des éléments des transition",XIII.Int.Congr.für Reine u. Angew.Chemie,München (1959),Vol.I, S.185; Butterworths,London und Verlag Chemie, Weinheim

16. A.K.Lawruchina, J.A.Solotov "Die Transurane", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1961)
17. F.Weigel "Die Chemie der Transplutoniumelemente", Fortschr.d.Chem.Forschg. 4, 41 (1963)
18. H.Gerlach "Entwicklung u.gegenwärtiger Stand der Systematik der Transurane", Akademie Verlag, Berlin (1955)
19. W.H.Zachariasen "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements", I-XXVII, Acta Cryst. 1, 265, 268, 277, 281, 285 (1948); 2, 57, 60, 94, 288, 291, 296, 388, 390 (1949); 4, 231 (1951); 5, 17, 19, 660, 664 (1952); 6, 393 (1953); 7, 783, 788, 792, 795 (1954); 8, 431 (1955); 12, 175, 526, 698 (1959)
20. S.Fried, W.H.Zachariasen "The Chemistry and Crystal Chemistry of the Heavy Element Compounds", Progress in Nucl. Energy, Ser. V, 1, 757 (1956)
21. E.K.Hyde, G.T.Seaborg "The Transuranium Elements", Handbuch d. Physik, XIII, 205 (1957) Springer Verl.
22. J.Belle (Herausgeber) "Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications", USAEC (1962)
23. E.S.Makarov "Crystal Chemistry of simple compounds of Uranium, Thorium, Plutonium and Neptunium", Cons. Bureau Inc. N.Y. (1959)
24. A.D.Gel'man, A.J.Moskin, L.M.Zaytsev, M.P.Mefodyeva "The Complex Compounds of Transuranium Elements", FTD-TT-61-246 (1961)
25. National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series
- a) P.C.Stevenson, W.E.Nervick "The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium, and Actinium" NAS-NS-3020 (1961)
- b) E.K.Hyde "The Radiochemistry of Thorium" NAS-NS-3004 (1960)
- c) H.W.Kirby "The Radiochemistry of Protactinium" NAS-NS-3016 (1959)
- d) E.S.Joblom "The Radiochemistry of Neptunium"
- e) Hoff and Coleman "The Radiochemistry of Plutonium"
- f) R.A.Penneman, T.K.Keenan "The Radiochemistry of Americium and Curium" NAS-NS-3031 (1962)
26. A.S.Coffinbury, W.H.Miner (ed.) "The Metal Plutonium", The University of Chicago Press (1961)

27. L.E.Russel "Plutonium Ceramics as Nuclear Fuel"
Progr.in Nuclear Energy, Ser.IV, Vol.4
p.147, Pergamon Press (1961)
28. H.Blank, G.Brossmann,
M.Kemmerich, F.Weitzenmiller "Zwei- und Mehrstoffsysteme mit Plu-
tonium" Teil I(Literaturübersicht)
KFK-105 (1962)
29. E.Grison, W.B.H.Lord,R.D.Fowler "Plutonium 1960", Proc.2nd Int.Conf.
(ed.) on Pu, Grenoble 1960
30. F.G.Dawson HW - 75007 (1962)
31. G.N.Wolton, J.Wright AERE-C/R-123 (1953)
32. M.T.Robinson Nucl.Sci. and Eng. 4, 263 (1958)
33. J.L.Bates,J.A.Christensen, Nucleonics 20, 88 (1962)
W.E.Roake
34. R.M.Berman Nucl.Sci.and Eng.16, 315 (1963)
35. Franz. Patent 1, 266315 (1961)
36. G.M.Wolten NAA-SR-2538 (1958)
37. G.M.Wolten J.Am.Chem.Soc. 80, 4772 (1958)
38. G.M.Wolten J.Am.Ceram.Soc.44, 148 (1961)
39. P.E.Evans J.Am.Ceram.Soc.43, 443 (1960)
40. P.E.Evans J.Am.Ceram.Soc.44, 631 (1961)
41. J.F.Ferguson AERE - M - 694 (1960)
42. G.L.Ploetz, A.T.Muccigrosso, KAPL - 1918 (1958)
C.W.Kristyniak
43. J.E.Gates, R.A.Wullaert, BMI - 1583+1596 (1962)
O.E.Fromm, J.H.Stang
44. B.F.Rubin, R.M.Berman,M.L.Bleiberg WAPD - 264 (1962)
45. R.M.Berman, B.F.Rubin WAPD - T - 1402 (1962)
46. I.Cohen, B.E.Schaner WAPD - 253 (1962)
47. R.M.Berman WAPD - BT - 21 (1960)
48. WAPD - MRP - 89+90 (1960/61)
49. B.F.Rubin,R.M.Berman,M.L.Bleiberg Transact.Am.Nucl.Soc.5,233 (1962)
50. M.C.Wittels,J.O.Stiegler, J.Nucl.Energy Pts.A+B. Reactor Sci.
F.A.Sherrill and Technol.16, 237 (1962)
51. H.A.Johansen, J.G.Cleary J.Electrochem.Soc.109,1076 (1962)
52. J.H.Handwerk,G.D.White,D.C.Hill J.Am.Ceram.Soc. 46, 29 (1963)

53. N.M.Voronov, E.A.Voitekhova,
I.Z.Kovalev Stroenie Splavov Nekotorykh System
s Uranom i Toriem 467 (1961)
Ref. CA 15869 h (1962)
54. N.M.Voronov, E.A.Voitekhova,
A.S.Danilin Proc. 2nd U.N.Int.Conf.on the Peace-
ful Uses of Atomic Energy, Genf 1957
6, 221 (1958)
55. G.Wolf, L.Ochs, F.Strassmann U.N.Int.Conf.on Radioisotopes in Sci.
Research UNESCO/NS/RIC/198
56. L.Ochs Z.Naturforschg. 12 b, 215 (1957)
57. W.A.Lambertson, M.H.Mueller J.Am.Ceram.Soc. 36, 365 (1953)
58. F.A.Mumpton, R.Roy J.Am.Ceram.Soc. 43, 234 (1960)
59. S.Aronson, J.C.Clayton J.Chem.Phys. 35, 1055 (1961)
60. E.Gebhardt, G.Elssner in "Powder Metallurgy in the Nuclear
Age" Plansee Proceedings 1961
61. P.Imris Jaderna Energie 8, 126 (1962)
62. G.Zuromsky, W.P.Chernock CEND-162 (1962)
63. M.C.Wittels, F.A.Sherrill J.Appl.Phys. 27, 643 (1956)
64. M.C.Wittels, F.A.Sherrill Phys.Rev.Letters 3, 176 (1959)
65. W.Yeniscavich, M.L.Bleiberg WAPD-BT-20 (1960)
66. J.Adam, B.Cox J.Nuclear Energy Part A 11, 31 (1959)
67. WAPD - MRP - 81 (1959)
68. J.H.Handwerk, G.D.White, D.C.Hill ANL - 6314 (1962)
69. M.L.Bleiberg, R.M.Berman, B.Lustman WAPD-T-1455 (1962)
70. A.J.Pollard J.Am.Ceram.Soc. 44, 631 (1961)
71. N.M.Voronov, A.S.Danilin,
I.T.Kovalev Tr.Inst.Met.im A.A.Baikova, Stroe-
nie Splavov Nekotorykh Sistem s Ura-
nom i Thorium 457 (1961); Ref. CA
15909 g (1962)
72. P.Duwez, E.Loh J.Am.Ceram.Soc. 40, 321 (1957)
73. D.F.Carroll HW - 69305 (1961) und
J.Am.Ceram.Soc. 46, 194 (1963)
74. C.Brisi Atti accad.Sci.Torino Classe Sci.
fis.mat.e nat. 94, 67 (1960)
75. J.Cohen, B.E.Schaner J.Nucl.Mat. 9, 18 (1963)
76. R.M.Berman WAPD - TM - 356 (1963)
77. J.Adam, M.D.Rogers J.Nucl.Mat. 9, 211 (1963)

78. Saller, Rough BMI - 1023 (1955)
79. F.E.Croxton "Uranium and its compounds" K-295 (1955)
80. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8.Auflage (1955), Verlag Chemie, Weinheim "Thorium and Isotope"
81. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8.Auflage (1942), Verlag Chemie, Weinheim "Actinium and Isotope"
82. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8.Auflage (1942), Verlag Chemie, Weinheim "Protactinium and Isotope"
83. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8.Auflage (1936), Verlag Chemie, Weinheim "Uran and Isotope"
84. R.Collongues Bull.Soc.Chim.France,Ser.V,24,261 (1957)
85. E.Zintl, W.Morawietz Z.anorg.allg.Chemie 245, 26 (1940)
86. R.Hoppe Z.anorg.allg.Chem. 294, 135 (1958)
87. E.W.Gorter XVIII.Int.Congr.f.Reine u.Angew. Chemie München(1960) Vol.I, Butterworths,London u.Verl.Chemie,Weinheim
88. R.Hoppe Z.anorg.allg.Chemie 295, 233 (1958)
89. E.A.Ippolitova, Y.P.Simanov, L.M.Kovba,G.P.Polunina,I.A.Bereznikova Radiokhimiya 6, 660 (1959)
90. H.R.Hoeckstra, J.J.Katz J.Am.Chem.Soc. 74, 1683 (1952)
91. C.Keller Nukleonik 5, 89 (1963)
92. W.H.Zachariasen MDDC - 1152 (1946)
93. St.Samson, L.G.Sillen Ark.Kemi, Min.Geol.25 A, Nr.21(1947)
94. E.A.Ippolitova,I.A.Bereznikova, V.Y.Leonidov, L.M.Kovba Issled.v Obl.Khim.Urana,Sb.Statei 159 (1961); Ref. CA 57,6854i(1962)
95. E.A.Ippolitova, L.M.Kovba Dokl.Akad.Nauk SSSR 138, 605 (1961)
96. N.M.Voronov, R.M.Sofronova Stroenie Splavov Nekotorykh Sistem s Uranom i Toriem p.482 (1961)Moskau Gosatomizdat
97. R.Scholder, L.Brixner Z.Naturforschg. 10 b, 178 (1955)
98. W.Trzebiatowski, A.Jablonski Nukleonika 5, 587 (1960)
99. W.Rüdorff, F.Pfitzer Z.Naturforschg. 9 b, 568 (1954)
100. D.G.Faustova, E.A.Ippolitova, V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana,Sb.Statei 148 (1961);Ref. CA 57, 2929 i (1962)

101. C.Keller Nukleonik 4, 271 (1962)
102. C.Keller, K.H.Walter (unveröffentlicht)
103. E.A.Ippolitova, I.A.Bereznikova, V.D.Kosynkin, Y.P.Simanov, L.M.Kovba Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 154 (1961); Ref. CA 57, 3064 g (1962)
104. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 1, 282 (1948)
105. J.O.Sawyer J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 899 (1963)
106. I.A.Bereznikova, E.A.Ippolitova, Y.P.Simanov, L.M.Kovba Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 151 (1961); Ref. CA 57, 3064 e (1962)
107. W.H.Lambertson, M.H.Mueller ANL - 5312 (1954)
108. G.P.Polunina, L.M.Kovba, E.A.Ippolitova Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 191 (1961); Ref. CA 57, 3067g (1962)
109. A.P.Young, Ch.M.Schwartz BMI - 1585 (1962)
110. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 7, 788 (1954)
111. D.M.Chackraburtly, N.C.Jayadevan, C.K.Sivaramakrishan Acta Cryst. 16, 993 (1963)
112. S.M.Lang, F.P.Knudson, C.L.Fillmore, R.S.Roth NBS-Circ. 568 (1956)
113. I.F.Ferguson TRG-Report 408 (S) (1962)
114. S.G.McGlynn, J.K.Smith J.Chem.Phys. 35, 105 (1961)
115. B.G.Pozharski Radiokhimiya 4, 561 (1962)
116. J.Fankuchen Z.Kristallogr. 9, 473 (1935)
117. H.R.Hoeckstra Inorg.Chem. 2, 492 (1962)
118. L.H.Jones Spectrochim.Acta 10, 395 (1958)
119. L.H.Jones Spectrochim.Acta 11, 409 (1958)
120. R.M.Badger J.Chem.Phys. 2, 128 (1934)
121. R.M.Badger J.Chem.Phys. 3, 710 (1935)
122. C.Brisi Atti Akad.Torino; I.Classe sci.fis.mat.et nat. 95, 534
123. L.E.Russell, J.D.L.Harrison, N.H.Brett AERE-R. 3044 und J.Nucl.Mater. 2, 310 (1960)
124. R.Scholder, H.Gläser Diss. H.Gläser, TH Karlsruhe 1961
125. H.P.Rooksby, E.G.Steward Nature 157, 548 (1946)
126. E.G.Steward, H.P.Rooksby Acta Cryst. 4, 503 (1951)

127. F.Galasso, W.Darby J.Phys.Chem. 66, 131 (1962)
128. L.Brixner J.Inorg.Nucl.Chem.15,352 (1960)
129. A.J.Smith, A.J.E.Welch Acta Cryst. 13, 653 (1960)
130. A.W.Sleight, J.Longo, R.Ward Inorg.Chem. 1, 245 (1962)
131. A.W.Sleight, R.Ward Inorg.Chem. 1, 790 (1962)
132. J.R.Dam Cl - P - 376 (1945)
133. L.H.Gerantman, K.A.Kraus Paper 421, S.602 of "The Transuraniu Elements", Nat.Nucl.Energy Ser., Div.IV, 143 (1949)
134. R.E.Connick, W.H. McVey Paper 623, S.830 of "The Transuraniu Elements" Nat.Nucl.Energy Ser., Div.IV, 14 B (1949)
135. B.B.Cunningham Chapt.10, S.371 of "The Actinide Elements", Nat.Nucl.Energy Ser., Div.IV, 14 A (1949)
136. S.C.Furman KAPL - 1664 (1957)
137. R.Scholder, D.Räde Diss. D.Räde, TH Karlsruhe 1959
138. K.B.Alberman, R.C.Blakey, J.S.Anderson J.Chem.Soc. p.1352 (1951)
139. J.S.Anderson Bull.Soc.Chim.France p.781 (1953)
140. C.Brisi Ricerca Sci. 30, 2376 (1960)
141. N.M.Voronov, R.M.Sofronova in "Struktur der Legierungen einiger Systeme mit Uran u.Thorium", Staatl.Verlag f. Lit. d. Atomwiss. u.Technik, Moskau 1961 (russ.)
142. W.A.Lambertson, M.H.Mueller J.Am.Ceram.Soc. 36, 332 (1953)
143. P.P.Budnikov, S.G.Tresvyatsky, V.I.Kushakovsky Proc.2nd U.N.Int.Conf.on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, 6, 124 (1958)
144. S.G.Tresvyatsky, A.M.Cherepanov Zhur.Vses.Khim.Obsh.6, 612 (1961); (s.a. FTD-TT-62-505)
145. W.B.Wilson EMI - 1328 (1959)
146. K.D.Reeve AERE - M/R - 2727 (1958)
147. Y.Harada, S.W.Bradstreet ARF-6046 (1960) und ARF-6046-2(1960)
148. C.Keller unveröffentlicht
149. I.Naray-Szabo Muegyetemi Közlemenyetz 1,30(1947)
150. S.Goldsmith (ed.) HW - 70 000 (1962)

151. Quarterly Report, Oct.-Dec.1962 HW - 76300 (1963)
152. I.S.Anderson, K.D.B.Johnson J.Chem.Soc. p.1731 (1953)
153. P.P.Budnikov, R.A.Belyaev Zhur.Priklad.Khim. 33,1921(1960)
154. G.Brauer, H.Gradinger Z.anorg.allg.Chemie 276, 209(1954)
155. K.Sagel Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer Verlag, Berlin 1958
156. S.G.Tresvyatsky, V.I.Kushakovsky, Atomic Energy (russ.) 9, 54 (1960);
V.S.Belevauber (s.a. Ref. in 144)
157. L.A.Harris, R.A.Potter, H.L.Yakel Acta Cryst. 15, 615 (1952)
158. S.F.Bartram DC-61-7-10 (1961)
159. C.E.Weir, A. van Valkenberg J.Res. NBS 64 A, 103 (1960)
160. M.Foex Bull.Soc.Chim.France 109 (1961)
161. F.Weigel, S.Neufeldt Angew.Chemie 73, 468 (1961)
162. W.L.Marshall, J.S.Gill J.Inorg.Nucl.Chem. 22,115 (1961)
163. J.S.Gill, W.L.Marshall Cf-59-8-95 (1959)
164. W.Rüdorff, H.Leutner Diss. H.Leutner, Univ.Tübingen 1959
165. G.P.Polunina, L.M.Kovba, Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
E.A.Ippolitova 188 (1961); Ref. CA 57,3067 e(1962)
166. W.Rüdorff, S.Kemmler, H.Leutner Angew.Chemie 74, 429 (1962)
167. L.M.Kovba, G.P.Polunina, E.A.Ippolitova, Zhur.Fiz.Khim. 35, Nr.4 (1961)
Y.P.Simanov, V.I.Spitsyn
168. L.M.Kovba, G.P.Polunina, Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
Y.P.Simanov, E.A.Ippolitova 15 (1961); Ref. CA 57,3063 b(1962)
169. G.V.Samsonov, M.M.Antonov Zhur.Fiz.Khim. 35, 900 (1961)
170. E.A.Ippolitova, G.P.Polunina, Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
L.M.Kovba, Y.P.Simanov 182 (1962); Ref. CA 57,4273 d(1962)
171. K.M.Efremova, E.A.Ippolitova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 124,1057 (1959)
Y.P.Simanov, V.I.Spitsyn
172. C.Frondel, I.Barnes Acta Cryst. 11, 562 (1958)
173. E.F.Bertaut, A.Delapalme, F.Forrat, J.Phys.Radium 23, 477 (1962)
R.Panthenet
174. E.F.Bertaut, A.Delapalme, F.Forrat, J.Appl.Phys.Suppl. 3, 1123 (1962)
R.Roult, F.de Bergevin, R.Panthenet
175. W.A.Lambertson, M.H.Mueller J.Am.Ceram.Soc. 36, 329 (1953)

176. J.L.Daniel HW - 64299 (1960)
177. V.K.Trunov, L.M.Kovba, V.I.Spitsyn Dokl.Akad.Nauk SSSR 141, 114 (1961)
178. D.K.Smith, C.F.Cline, D.E.Sands Nature 192, 861 (1961)
179. E.J.Felten, E.F.Juenke, S.F.Bartram J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 839 (1962)
180. H.C.Borchardt J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 113 (1959)
181. G.I.Epshstein Zap.Vsesojuzn.minal.Obshchest SSSR 88, 564 (1959) (s.a. CEA-tr-R-1665)
182. L.M.Kovba, V.K.Trunov Dokl.Akad.Nauk SSSR 147, 622 (1962)
183. P.Khodadad C.R. 254, 1079 (1962)
184. P.Khodadad C.R. 255, 1617 (1962)
185. N.C.Orrick, K.E.Rapp TID - 6571 (1959)
186. E.J.Felten, E.A.Aitken J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 35 (1962)
187. G.A.Chase Acta Cryst. 15, 91 (1962)
188. B.W.King, L.L.Suber J.Am.Ceram.Soc. 38, 306 (1955)
189. G.I.Khlebnikov, Y.P.Simanov, O.G.Nemkova Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 292 (1961); Ref. CA 57, 3069 c (1962)
190. L.M.Kovba, van Ski-Khua, E.I.Sirotkina Dokl.Akad.Nauk SSSR 148, 113 (1963)
191. S.Wang, L.M.Kovba Vestn.Mosk.Univ.Ser.II, Khim. 5, 63 (1962)
192. C.Duval, A.Morette C.R. 230, 547 (1950)
193. J.Sundberg, L.G.Sillen Ark.Kemi, Mineral.Geol. 7, 337 (1949)
194. Y.Baskin, Y.Harada, I.H.Handwerk J.Am.Ceram.Soc. 44, 45 (1961)
195. Perez Y Jorba, H.Mondange, C.Collongues Bull.Soc.Chim.France Ser.V 28, 79 (1961)
196. ref. in ORNL - 3262, 191 (1962)
197. R.S.Saxena, M.L.Mittal J.Phys.Chem. (neue Folge) 34, 319 (1962)
198. L.E.J.Roberts, A.G.Adwick, M.H.Rand, L.E.Russel, A.J.Walter Proc. 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, 28, 215 (1958)
199. L.F.Epstein, W.H.Howland J.Am.Ceram.Soc. 36, 334 (1953)
200. N.C.Baenzinger, H.A.Eick, H.S.Schuldt, L.Eyring J.Am.Chem.Soc. 83, 2219 (1961)
201. E.F.Juenke unveröffentlicht (nach 186)

202. G.Brauer, H.Gradinger Naturwiss. 24, 559 (1951)
203. F.Hund, R.Mezger Z.Phys.Chem. 201, 268 (1952)
204. F.Hund, W.Dürrwächter Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
205. K.A.Gingerich in J.F.Nachman, C.E.Lundin
Proc. 2nd Conf. on Rare Earth Re-
search (1961), S.321
206. K.A.Gingerich TID - 14808 (1961)
207. K.A.Gingerich, G.Brauer Z.anorg.allg.Chem. 324, 48 (1963)
208. R.W.M.D¹Eye J.Chem.Soc. 594 (1958)
209. J.Wright, J.Warf CC-1517, 19 (1944)
210. B.J.Sturm, G.M.Hebert ORNL-3262, 17 (1962)
211. W.B.Wilson BMI - 1318 (1959)
212. W.H.Zachariasen Chapter 18 of "The Actinide Elements"
Nat.Nucl.Energy Ser., Div.IV, 14 A ,
(1954)
213. L.M.Kovba, A.N.Golubenko Zhur.Strukt.Khim. 1, 390 (1960)
214. H.R.Hoeckstra, J.J.Katz AECD - 2647 (1949)
215. H.R.Hoeckstra, S.Siegel Proc.Int.Conf.Peaceful Uses of At-
omic Energy Genf 1955, 7, 394 (1956)
216. R.M.Haag, C.R.Muncy DC-61-6-13 (1961)
217. C.Keller Z.anorg.allg.Chem. 317, 241 (1962)
218. P.Perio CEA - 363 (1955)
219. W.A.Young, L.Lynds, J.S.Mohl,
G.G.Libowitz NAA-Sr-6765 (1962)
220. B.E.Schaner J.Nucl.Mat. 2, 110 (1960)
221. C.F.Miller, U.Merten, J.T.Porter GA -1896 (1961)
222. H.R.Hoeckstra, S.Siegel ref. in (22)
223. A.P.Young, C.M.Schwartz J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1133 (1963)
224. S.Marinkovic J.Nucl.Mat. 8, 187 (1963)
225. K.Recker Fortschr.Mineralog. 39, 69 (1961)
226. G.L.Ploetz, A.T.Muccigrosso, L.M.
Osika, W.R.Jakoby J.Am.Ceram.Soc. 43, 154 (1960)
227. G.L.Ploetz, A.T.Muccigrosso,
L.M.Osika, W.R.Jakoby KAPL - 2000 - 9 (1960)

228. D.Kolar, J.H.Handwerk, R.J.Beals ANL - 6631 (1962)
229. D.C.Hill J.Am.Ceram.Soc. 45, 258 (1962)
230. L.E.J.Roberts, L.E.Russel, A.G.Ad- Proc, 2nd U.N.Int.Conf.on the Peace-
wick, A.J.Walter, M.H.Rand ful Uses of Atomic Energy, Genf 1958
A/Conf..15/P/26
231. I.F.Ferguson, P.G.T.Fogg J.Chem.Soc. p.3679 (1957)
232. J.S.Anderson, I.F.Ferguson, J.Inorg.Nucl.Chem.1, 340 (1955)
L.E.J.Roberts
233. W.B.Wilson, C.A.Alexander, A.F.Gerds J.Inorg.Nucl.Chem.20, 242 (1961)
234. K.Hagemark KR - 48 (1963)
235. F.Hund, U.Peetz Z.anorg.allg.Chem.271, 6 (1952)
236. F.Hund, U.Peetz Z.Elektrochem. 56, 223 (1952)
237. F.Hund, U.Peetz, G.Kottenhahn Z.anorg.allg.Chem. 278, 184 (1955)
238. F.Hund, U.Peetz Z.anorg.allg.Chem. 267, 189 (1952)
239. F.Hund, R.Wagner, U.Peetz Z.Elektrochem. 56, 61 (1952)
240. E.Slowinski, N.Elliott Acta Cryst. 5, 768 (1952)
241. W.A.Lambertson, M.H.Mueller, J.Am.Ceram.Soc. 36, 397 (1953)
F.H.Gunzel jr.
242. R.M.Powers, H.Shapiro SCNC - 301 (1959)
243. J.H.Handwerk TID - 7546 p.526 (1957)
244. H.A.Friedman, R.E.Thoma ORNL - 3417 (1963)
245. H.A.Friedman, R.E.Thoma ORNL - 3262 (1962)
246. J.S.Anderson, D.N.Edgington, J.Chem.Soc. 3324 (1954)
L.E.J.Roberts, E.Wait
247. F.Hund, G.Niessen Z.Elektrochem. 56, 972 (1952)
248. E.D.Lynch, J.H.Handwerk, C.L.Hoenig J.Am.Ceram.Soc. 43, 520 (1960)
249. J.K.Dawson, M.W.Lister J.Chem.Soc. 5041 (1952)
250. J.K.Dawson, L.E.J.Roberts J.Chem.Soc. 78 (1956)
251. W.Trzebiatowski, P.W.Selwood J.Am.Chem.Soc. 72, 4504 (1950)
252. D.M.Gruen J.Am.Chem.Soc. 76, 2117 (1954)
253. S.Aronson, J.C.Clayton J.Chem.Phys. 32, 749 (1960)
254. A.Magneli, L.Kihlborg Acta Chem.Scand. 5, 578 (1951)

255. G.Zuromsky, W.P.Chernock CEND - 147 (1961)
256. W.Rüdorff, G.Valet Z.Naturforschg. 7 b, 57 (1952)
257. G.Brauer, R.Tiessler Z.anorg.allg.Chem.271,273(1953)
258. R.N.Mulford, F.H.Ellinger J.Phys.Chem. 62, 1466 (1958)
259. St.J.Paprocki, D.L.Keller, BMI-X-170 (1961)
C.A.Alexander, W.M.Pardue
260. J.K.Dawson J.Chem.Soc. 1882 (1952)
261. P.D.Chikalla Conf.int.sur la metallurgie du Plu-
tonium, Grenoble 1960, Clearer-Hume-
Press, London (1961)
262. R.N.Mulford, F.H.Ellinger J.Am.Chem.Soc. 80, 2023 (1958)
263. O.J.Wick HW - 61994 (1959)
264. T.D.Chikalla HW - 60276 (1959)
265. T.D.Chikalla HW - 69832 (1961)
266. L.E.Russel, N.H.Brett, J.D.L. AERE-R-3519 (1960)
Harrison, J.Williams,A.G.Adwick
267. L.E.Russel, N.H.Brett, J.D.L. J.Nucl.Mat. 5, 216 (1962)
Harrison, J.Williams
268. T.D.Chikalla, C.E. McNeilly HW - 74802 (1962)
R.E,Skavdahl
269. B.Cina J.Nucl.Mat. 9, 85 (1963)
270. T.D.Chikalla HW-SA-2640 (1962)
271. T.D.Chikalla in "Plutonium 1960"; E.Grison,W.B.H.
Fowler,Proc.2nd Int.Conf.on Pu,
Grenoble 1960
272. S.W.Pijanowski, L.S. De Luca KAPL - 1957 (1960)
273. T.D.Chikalla J.Am.Ceram.Soc. 46, 323 (1963)
274. R.Scholder Angew.Chem. 70, 583 (1958)
275. A.G.Maddock, J.Flegenheimer Diss. J.Flegenheimer, Univ.Cam-
bridge/Engl. 1959
276. Z.Jakovac, M.Lederer J.Chromatogr. 1, 289 (1958)
277. K.M.Efremova, E.A.Ippolitova, Issled.v Obl.Khim.Urana,Sb.State1
Y.P.Simanov 55 (1961); Ref. CA 57,3064 d(1962)
278. K.M.Efremova, E.A.Ippolitova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 124,1057(1959)
Y.P.Simanov, V.I.Spitsyn

279. C.Keller, L.Koch unveröffentlicht
280. L.M.Kovba, E.A.Ippolitova,
Y.P.Simanov, V.I.Spitsyn Zhur.fiz.chim. 35, 563 (1961)
281. A.Neuhaus, K.Recker Z.Elektrochem. 63, 89 (1959)
282. L.M.Kovba, E.A.Ippolitova,
Y.P.Simanov, V.I.Spitsyn Dokl.Akad.Nauk SSSR 120,1042
(1958)
283. L.M.Kovba Zhur.Strukt.Khim. 3,159 (1962)
284. H.R.Hoeckstra TID - 18140 (1962)
285. R.Scholder, D.Räde (ref. in 124)
286. E.A.Ippolitova, L.M.Kovba Dokl.Akad.Nauk SSSR 138,377 (1961)
287. S.Sutton J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 68 (1955)
288. L.M.Kovba, Y.P.Simanov,
E.A.Ippolitova, V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
21 (1961); Ref. CA 57,3063 e(1962)
289. E.A.Ippolitova, Y.P.Simanov,
K.M.Efremova, V.M.Shatskii Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
29 (1961); Ref. CA 57,3063 f(1962)
290. J.R.Findley, J.N.Gregory, G.Weldrick AERE - C/M - 265 (1955)
291. L.M.Vidarskii, L.M.Kovba,
E.A.Ippolitova, V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
63 (1961); Ref. CA 57,3065 a(1962)
292. L.M.Vidarskii, L.M.Kovba,
E.A.Ippolitova, V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
65 (1961); Ref. CA 57,3065 b(1962)
293. K.M.Efremova, E.A.Ippolitova,
Y.P.Simanov Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
37 (1961); Ref. CA 57,3063 i(1962)
294. E.A.Ippolitova, K.M.Efremova,
O.L.Orlinkova, Y.P.Simanov Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
44 (1961); Ref. CA 57,3064 b(1962)
295. K.M.Efremova, E.A.Ippolitova,
Y.P.Simanov Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
50 (1961); Ref. CA 57,3064 c(1962)
296. V.I.Spitsyn, E.A.Ippolitova,
K.M.Efremova, Y.P.Simanov Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
121(1961); Ref. CA 57,3067 b(1962)
297. L.M.Kovba, E.A.Ippolitova,
Y.P.Simanov Zhur.Strukt.Khim. 2,211 (1961)
298. W.Rüdorff, H.Leutner Z.anorg.allg.Chem. 292,193 (1957)
299. E.A.Ippolitova, Y.P.Simanov, L.M.Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
Kovba, I.A.Murav'eva, A.A.Krasno- 131(1961); Ref. CA 57,3066 i(1962)
yarskaya
300. E.A.Ippolitova, D.G.Faustova,
V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
145(1961); Ref. CA 57,2929 h (1962)

301. V.I.Spitsyn, E.A.Ippolitova, K.M.Efremova, Y.P.Simanov Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 126 (1961); Ref.CA 57,8168 b(1962)
302. L.G.Wisnyi, S.W.Pijanowski TID - 7530 (1957)
303. N.J.Pechurova, E.A.Ippolitova, L.M.Kovba Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 93 (1961); Ref. CA 57,3065 f(1962)
304. C.Keller, S.Eberle unveröffentlicht
305. B.N.Ivonov-Emin, L.A.Nisel'son Zhur.Neorg.Khim. 5, 2841 (1960)
306. B.N.Ivonov-Emin, L.A.Nisel'son Zhur,Neorg.Khim. 5, 585 (1961)
307. B.N.Ivonov-Emin, L.A.Nisel'son, Yu.Greksa Russ.Journ.of Inorg.Chem. 5, 972 (1960)
308. J.J.Chernyaev, V.A.Golovnya, G.V.Ellert Russ.Journ.of Inorg.Chem. 5, 719 (1960); (ref. als "in print", Zhur. Neorg.Khim. 6 (1961))
309. J.J.Chernyaev, V.A.Golovnya, G.V.Ellert Russ.Journ.of Inorg.Chem. 5, 719 (1960)
310. V.P.Markov, V.V.Tsapin ref. in (309)
311. L.M.Kovba, T.I.Churbakova Zhur.Strukt.Khim. 2, 585 (1961)
312. A.Maas, K.Recker Fortschr.Mineralog. 39, 72 (1961)
313. V.I.Spitsyn, S.Wang, L.M.Kovba Vestn.Mosk.Univ.Ser.II,Khim.5, 60 (1962)
314. D.Balz, K.Plieth Z.Elektrochem. 59, 545 (1955)
315. G.Bergström, G.Lundgren Acta Chem.Scand. 10, 673 (1956)
316. A.L.Veenendal, C.H. McGillary, B.Stam Acta Cryst. 12, 242 (1959)
317. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 2, 296 (1949)
318. R.Scholder, P.P.Pfeiffer Angew.Chem. 75, 376 (1963)
319. R.Scholder, K.L.Huppert, P.P.Pfeiffer Angew.Chem. 75, 375 (1963)
320. W.Seelmann-Eggebert, C.Keller, B.Kanellakopulos unveröffentlicht
321. R.Scholder, K.Huppert Diss. K.Huppert, TH Karlsruhe 1958
322. G.N.Yakovlev, V.N.Kosyakov Proc.1st Int.Conf.on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955 7, 363 (1956)
323. G.R.Hall, P.D.Herniman J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 296 (1957)
324. L.B.Asprey, S.E.Stephanon AECU - 924 (1950)

325. W.Rüdorff, W.Meinzer Z.anorg.allg.Chem. 292,197 (1957)
326. R.E.Connick "The Transuranium Elements", Nat. Nucl.Energy Ser.,Div.IV,1413 (1949) p. 268
327. F.K.Heumann,O.N.Salmon,E.A.Wilk KAPL - 1672 (1957)
328. L.M.Kovba, Chim.i.Chim.Tech. S.220 (1960)
329. A.Neuhaus Fortschr.Mineralog. 35,161 (1958)
330. J.Maly, V.Vesely J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 119 (1958)
331. H.Brasseur Bull.cl.Sci.Acad.royBelgique 5, 35, 793 (1949)
332. J.K.Dawson, E.Wait, K.Aloock, D.R.Chilton J.Chem.Soc. 3531 (1956)
333. S.J.Schneider J.Research NBS 65 A, 429 (1961)
334. S.J.Schneider, R.S.Roth J.Am.Ceram.Soc. 43, 115 (1960)
335. S.J.Schneider, J.L.Waring J.Research NBS 67 A, 19 (1963)
336. S.J.Schneider, R.S.Roth J.Research NBS 64 A, 317 (1960)
337. S.J.Schneider,R.S.Roth,J.L.Waring J.Research NBS 65 A, 345 (1961)
338. R.S.Roth, S.J.Schneider J.Research NBS 64 A, 309 (1960)
339. R.S.Roth J.Research NBS 53, 75 (1957)
340. S.Geller, V.B.Bala Acta Cryst. 9, 1019 (1956)
341. S.Geller, E.A.Wood Acta Cryst. 9, 563 (1956)
342. S.Geller Acta Cryst. 11, 565 (1958)
343. S.Geller J.Chem.Phys. 24, 1236 (1956)
344. S.Geller, M.A.Gileo Acta Cryst. 10, 787 (1957)
345. S.Geller Acta Cryst. 10, 243 (1957)
346. I.Warshaw, R.Roy J.Am.Ceram.Soc. 42, 434 (1959)
347. I.Warshaw, R.Roy Inorg.Chem. 1, 719 (1962)
348. M.L.Keith, R.Roy Am.Min. 39, 1 (1954)
349. E.H. McEven HW - 65078 (1960)
350. R.C.Waugh, R.J.Beaver CF-57-9-60 (1957)
351. St.J.Paprocki,D.L.Keller, W.M.Pardue BMI-1580 (1962)

352. M.B.Waldron, A.G.Adwick, H.Lloyd, Proc.2nd Int.Conf.on the Peaceful
M.J.Norley,D.M.Poole,L.E.Russel, Uses of Atomic Energy, Genf 1958
J.B.Sayes A/Conf./15/P1452
353. S.G.Tresvyatsky, V.I.Kushakovsky, Atomic Energy 9, 219 (1960) ;
V.S.Belevauber Ref. FTD-TT-62-505
354. J. Schröder Z.Naturforschg. 17 b, 346 (1962)
355. J.B.Nelson, D.P.Riley Proc.Phys.Soc.London 57,160(1945)
356. A.Tayler, R.W.Floyd Acta Cryst. 3, 285 (1950)
357. C. Frondel Am.Mineral. 38, 1007 (1953)
358. A.Pabst Am.Mineral. 36, 557 (1951)
359. L.R.Stieff, T.W.Stern,A.M.Sher- Science 121, 608 (1955)
wood
360. L.R.Stieff,T.W.Stern,A.M.Sherwood Am.Mineral. 41, 675 (1956)
361. A.Pabst, C.O.Hutton Am.Mineral. 36, 60 (1951)
362. F.Bertaut, A.Durif C.R. 238, 2173 (1954)
363. A.Pabst Am.Mineral. 37, 137 (1952)
364. P.Pellas C.R. 233, 1369 (1951)
365. G.H.Kinchin, R.S.Peas "Reports on Progress in Physics"
18, 1 (1955)
366. S.N.Lungu Rev.Phys.Akad.Rep.Populaire Rou-
maine 7, 419 (1962)
367. L.A.Harris Phase Diagrams for Ceramists, The
Am.Ceram.Soc.Fig. 1055 (1957)
368. W.L.Marshall, S.Gill J.Am.Ceram.Soc. 79, 1300 (1957)
369. C.Keller Nukleonik 5, 41 (1963)
370. A.Penneman,J.S.Coleman,T.K.Kenan J.Inorg.Nucl.Chem. 17,138 (1961)
371. A.Durif Acta Cryst. 9, 533 (1956)
372. A.Durif-Varambon Bull.Soc.franc.Miner.Crist.82,285
(1959)
373. L.H.Fuchs, E.Gebert Am.Mineral. 43, 243 (1958)
374. H.R.Hoeckstra, L.H.Fuchs Science 123, 105 (1956)
375. L.H.Fuchs, H.R.Hoeckstra Am.Mineral. 44, 1057 (1959)
376. C.Frondel, R.L.Colette Am.Min. 42, 759 (1957)
377. L.H.Fuchs Am.Mineral. 43, 367 (1958)

378. L.M.Vidavski, L.M.Kovba, E.A.Ippolitova, V.I.Spitsyn Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei 59 (1962); Ref. CA 57, 3064i (1962)
379. M.D.Karkhanavala Current Sci. 5, 166 (1956)
380. F.A.Mumpton, R.Roy Geochim.Cosmochim.Acta 21, 217 (1961)
381. F.Dachille, R.Roy NP - 12359 (1962)
382. J.Lefèvre, R.Collongues Bull.Soc.Chim.France Ser.V 28, 74 (1961)
383. W.H.Zachariasen Acta Cryst. 1, 265 (1948)
384. C.E.Curtis, H.G.Sowman J.Am.Ceram.Soc. 36, 190 (1953)
385. D.A.Collins, J.J.Hillary, J.S.Nairn, G.M.Philips J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 441 (1962)
386. C.Keller Z.anorg.allg.Chem. 318, 89 (1962)
387. A.I.Komkov Dokl.Akad.Nauk SSSR 126, 853 (1959)
388. A.I.Komkov Materialy Vsesoyuzn.Nauk - Issled. Geol.Inst. 26, 73 (1959)
389. E.A.Erefeeva Geol.Mestorozhd.Redkikh Elementov Uses Nauchu - Issled.Inst.Mineral'n Syr'ya 10, 155 (1960); Ref.CA 58, 94c (1963)
390. V.Stubican, R.Roy Angew.Chem. 74, 81 (1962)
391. J.Berman Bull.Geol.Soc.Am. 63, 1235 (1952)
392. V.Stubican, R.Roy NP - 11997 (1962)
393. R.B.Ferguson Can.Min. 6, 72 (1957)
394. A.I.Komkov Sov.Phys.Cryst. 4, 796 (1960)
395. H.Schroecke Beitr.Mineralog.Petrogr. 7, 166 (1960)
396. T.Barth Novsk.geol.Tidssk. 9, 23 (1926)
397. Sh.Fried, W.H.Zachariasen Proc.2nd Int.Conf.on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, 8, 235 (1958)
398. L.H.Brixner J.Am.Chem.Soc. 80, 3214 (1958)
399. G.A.Smolenski, A.J.Agranovkaia Izvest.Akad.Nauk SSSR 28, 1491 (1958)
400. V.S.Vilipiv, E.J.Fesenko Kristallografiya 6, 770 (1961)
401. I.G.Ismailzade Sov.Phys.Cryst. 4, 389 (1960)
402. M.F.Kupriyanov, E.G.Fesenko Kristallografiya 6, 794 (1961)

403. M.F.Kupriyanov, E.G.Pesenko Kristallografiya 7, 315 (1962)
404. R.Roy J.Am.Ceram.Soc. 37, 581 (1954)
405. V.M.Goldschmidt, T.Barth, G.Lunde, Skrifter Norske Videnskaps - Akad.
W.Zachariasen Oslo I.Mat.Naturv.Kl.Nr.2 (1926)
406. F.Galasso, J.Pyle Inorg.Chem. 2, 482 (1963)
407. F.Galasso, J.Pyle J.Phys.Chem. 67, 1561 (1963)
408. I.G.Ismailzade Sov.Phys.Cryst. 4, 618 (1960)
409. I.G.Ismailzade Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser.Fiz. 12,
1485 (1958)
410. F.Galasso, L.Katz Acta Cryst. 14, 647 (1961)
411. F.Galasso, J.Barrante, L.Katz J.Am.Chem.Soc. 83, 2830 (1961)
412. F.Galasso, L.Katz, R.Ward J.Am.Chem.Soc. 81, 820 (1959)
413. F.Galasso, J.Pyle J.Phys.Chem. 67, 533 (1963)
414. H.J.Goldschmidt Metallurgia 62, 241 (1960)
415. M.H.Frankombe Bull.Am.Phys.Soc.Ser.II 4, 18 (1959)
416. Y.Baskin, D.C.Shell J.Am.Ceram.Soc. 46, 174 (1963)
417. F.Galasso, L.Katz, R.Ward J.Am.Chem.Soc. 81, 5898 (1959)
418. F.Galasso, L.Katz, R.Ward J.Am.Chem.Soc. 80, 1262 (1958)
419. V.A.Isupov Izvest.Akad.Nauk SSSR Ser.Fiz. 21,
1402 (1957)
420. G.A.Smolenski, V.A.Isupov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 108, 232 (1956)
A.I.Agronovskaya
421. B.W.King, J.Schultz, E.A.Durbin, BMI - 1106
W.H.Duckworth
422. V.A.Pchelkin, E.A.Efinov, A.V.La- Zhur.Obshkei Khim. 24, 1284 (1954)
pitski
423. E.I.Krylov, Y.I.Alekseev Zhur.Obshkei Khim. 24, 1921
424. M.H.Frankombe Acta Cryst. 13, 131 (1960)
425. L.Jahnberg, St.Anderson, Acta Chem.Scand. 13, 1248 (1959)
A.Magneli
426. M.Ibrahim, N.F.H.Bright, J.Am.Ceram.Soc. 45, 329 (1962)
J.F.Rowland
427. R.S.Roth, J.L.Waring J.Research NBS 65 A, 337 (1961)
428. R.Scholder, E.Davids Diss.E.Davids, T.H. Karlsruhe 1959

429. R.Scholder, C.Keller unveröffentlicht
430. A.Durif Acta Cryst. 14, 312 (1961)
431. W.Rüdorff, G.Valet Z.anorg.allg.Chem. 271,257 (1953)
432. H.P.Rooksby, E.A.D.White Acta Cryst. 16, 888 (1963)
433. R.S.Roth in E.V.Kleber "Rare Earth Research"
McMillan Comp. N.Y. (1961)
434. H.P.Rooksby persönliche Mitteilung
435. A.Byström Arkiv Kemi Min.Geol.18,Nr.10 (1944)
436. A.Byström Arkiv Kemi Min.Geol.18 A,Nr.21(1944)
437. I.A.Bereznikova, E.A.Ippolitova, Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei
N.I.Pechurova, V.P.Danilov, 166, (1961); Ref.CA 57,3066c (1962)
N.S.Buchenkova
438. O.Brieux de Mandirola, Anales Assoc.Quim. Arg. 49, 293
E.Silberman (1962)
439. F.Bertaut, J.Mareschall C.R. 257, 867 (1963)
440. H.L.Yakel, W.C.Koehler, Acta Cryst. (1963)
E.F.Bertaut, F.Forrat Ref. in 439
441. M.F.Kupriynoff, V.S.Filipev Kristallografiya 8, 356 (1963)
442. E.H.Cordfunke J.Inorg.Nucl.Chem. 24,303 (1962)
443. P.E.Debets, B.O.Loopstra J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 945(1963)
444. G.A.Sidorenko Rentgenogr.Mineral'n.Syr'ya, Gl.Upr.
Geol.i Okhranu Nedr pri Sov.Min.Ukr.
SSR, Tr.Pervogo Vses.Soveshch.,Kiew
(1959)S.108; Ref.CA 59,8214b (1963)
445. M.Gasperin C.R. 243, 1534 (1956)
446. M.Gasperin C.R. 244, 1225 (1957)
447. V.K.Trunov, J.P.Simanov Zhur.Strukt.Khim. 4, 277 (1963)
L.M.Kovba
448. M.Gasperin C.R. 240, 2340 (1955)
449. R.S.Roth, L.W.Coughanour J.Research NBS 55, 209 (1955)
450. P.Dyson Acta Cryst. 10, 140 (1957)
451. A.D.Wadsley Acta Cryst. 14, 660 (1961)
452. A.D.Wadsley Acta Cryst. 14, 664 (1961)
453. H.J.Goldschmidt Metallurgia 62, 211 (1960)

454. V.I.Spitsyn Dokl.Akad.Nauk SSSR 131, 857 (1960)
455. A.Reisman, F.Holtzberg J.Am.Chem.Soc. 81, 3182 (1959)
456. P.M.Hurley, H.W.Fairbairn Bull.Geol.Soc.Am. 64, 659 (1953)
457. W.S.Snyder, J.Neufeld Phys.Rev. 97, 1636 (1955)
458. F.Seitz, J.S.Koehler Proc. 1stInt.Conf.on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955, 7, 615 (1956)
459. E.Schmidt Atompraxis 321 (1962)
460. F.Seitz Physics today 5/6, 6 (1952)
461. G.Dienes, G.H.Vineyard Radiation Effects in Solids, Interscience Publ. N.Y. (1957)
462. S.Siegel Phys.Rev. 75, 1823 (1949)
463. M.J.Buerger Am.Mineral. 33, 101 (1948)
464. G.M.Kinchin, R.S.Pease Rep.Prog.Phys. 18, 1 (1955)
465. M.H.Rand, A.C.Fox, R.S.Street Nature 195, 567 (1962)
466. Quarterly Report (Oct.-Dec.1962) HW - 76559 (1963)
467. J.Adam, M.D.Rogers Reactor Sci. and Techn. 14, 51 (1961)
468. ref. in G.T.Seaborg Nucl.Sci.and Eng. 9, 475 (1961)
469. B.B.Cunningham persönl. Mitteilung (4.4.1963)
470. nach G.T.Seaborg "Man Made Transuranium Elements" Prentice-Hall Inc.N.Y. (1963)
471. K.A.Kraus, F.Nelson P/837 Proc.Int.Conf.on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955
472. C.Keller Radiochim.Acta 1, 147 (1963)
473. M.Haissinsky, G.Boussières Bull.Soc.Chim.France 18, 146 (1951)
474. R.Guillaumont, R.Muxart, G.Boussières J.Chim.Phys. 57, 1019 (1960)
M.Haissinsky
475. K.Suk, M.Malat, O.Ryba Coll.Czech.Chem.Comm. 19, 679 (1954)
476. W.D.Cooke Anal.Chem. 22, 655 (1950)
477. W.J.Maeck, G.L.Boomann, M.C.Elliot, J.F.Rein Anal.Chem. 31, 1130 (1959)
478. W.J.Maeck, G.L.Boomann, M.C.Elliot, J.F.Rein Anal.Chem. 33, 998 (1961)
479. J.P.Alimarin, B.J.Fried Betreibslabor (russ.) 7, 913 (1938)

480. H.B.Knowles, G.E.F.Lundell J.Res. NBS 42, 405 (1949)
481. P.Senise, L.Sant'Agostino Anal.Chim.Acta 22,296 (1960)
482. C.L.Luke Anal.Chem. 31, 904 (1959)
483. M.E.Straumanis, E.Z.Aka J.Appl.Phys. 23, 330 (1952)
484. M.Haissinsky in: P.Pascal Nouveau Traité de Chimie Minerale, Tome XII, Masson et Cie, Paris
485. R.W.M.D¹Eye, L.E.J.Roberts AERE-C/M-306 (1957)
486. G.R.Piercy¹ J.Phys.Soc.Japan 18, Suppl. III, 169 (1963)
und AECL - 1556 (1963)
487. J.F.Ferguson, R.S.Street, R.W.M.D¹Eye AERE - R - 3344 (1960)
488. P.Dekker "Solid State Physics", Prentice Hall, Inc. p. 120 (1957) ;
ref. in (22) p.208