

KFK-318

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

April 1965

Metallurgische Institute

Über die Reaktionen von Fe_2O_3 mit CO bei 1000 bis 1200°C
ausgewählte Beispiele

Ternäre und polyvare Oxide des Protactiniums mit Perowskit-Struktur

Fluoritphasen in den Systemen Protactinium-pentoxid-Oxide der
Selteneren Erden

G. Keller

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbüro

22 Juni 1965



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

ÜBER DIE REAKTION VON PROTACTINIUMPENTOXID MIT DEN OXIDEN EINIGER DREIWERDIGER ELEMENTE

C. KELLER

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

(Received 27 February 1964; in revised form 9 April 1964)

Zusammenfassung—Bei der Reaktion von Pa_2O_5 mit den Oxiden der Seltenen Erden bilden sich ternäre Oxide $(\text{Me}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{V}})\text{O}_2$ mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Metallionen. Für $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ wird ein (III-V)-(IV-IV)-Wertigkeitsaustausch wahrscheinlich gemacht. $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ bildet mit CeO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe. Bei der Festkörperreaktion von Pa_2O_5 mit Cr_2O_3 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Rh_2O_3 und Ga_2O_3 tritt nur im System Ga_2O_3 - Pa_2O_5 Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung GaPaO_4 ein.

Abstract—The reaction of Pa_2O_5 with rare-earth-oxides yields ternary oxides $(\text{Me}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{V}})\text{O}_2$ with fluorite structure and statistical distribution of the heavy metal ions. There is probably a (III-V)-(IV-IV)-valence exchange in $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$. The system $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ shows complete solid solutions with CeO_2 . There is no reaction in the systems Pa_2O_5 - Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Rh}$). Only Ga_2O_3 reacts with Pa_2O_5 to form GaPaO_4 .

1. EINLEITUNG

DIE SCHWIERIGE Abtrennung der in den natürlichen Uranerzen vorhandenen geringen Mengen des einzigen langlebigen Protactiniumisotops ^{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. Daher beschäftigte sich die Mehrzahl der bisherigen Arbeiten über die Chemie des Protactiniums mit Tracerversuchen unter Verwendung des Isotop ^{233}Pa .⁽¹⁾ Nachdem in den letzten Jahren in England jedoch Grammengen ^{231}Pa aus Abfäulagen der Uranproduktion isoliert wurden,⁽²⁾ kann heute das chemische Verhalten des Elements Protactinium näher untersucht werden.

Über binäre und ternäre Oxide des Protactiniums sind bisher nur wenige Veröffentlichungen bekannt. An stöchiometrischen binären Oxiden sind Pa_2O_5 (2 Modifikationen) und PaO_2 (Fluoritstruktur) beschrieben. PaO_2 erhält man durch Reduktion von Pa_2O_5 mit Wasserstoff oberhalb 1500°C . Bei der Zersetzung von Pa_2O_5 im Vakuum über 1000°C bildet sich ein intermediäres schwarzes Oxid $\text{PaO}_{2,3}$, welches bei 1500°C tetragonale und bei 1800°C kubische Struktur besitzt.⁽³⁾

Nach Angaben von FLEGENHEIMER⁽⁴⁾ reagiert Na_2O_2 nicht mit Pa_2O_5 unter Bildung einer säurelöslichen Verbindung. Nach eigenen Untersuchungen ist es jedoch sicher,

⁽¹⁾ D. BROWN and A. G. MADDOCK, *Quart. Rev.* **17**, 289 (1963).

⁽²⁾ D. A. COLLINS, J. J. HILLARY, J. S. NAIRN and G. M. PHILIPS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 441 (1962).

⁽³⁾ P. A. SELLERS, S. M. FRIED, R. E. NELSON and W. H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5935 (1954).

⁽⁴⁾ A. G. MADDOCK and J. FLEGENHEIMER, *Diss. J. Flegenheimer* Universität Cambridge, England (1959).

daß Na_2O_2 mit Pa_2O_5 ein ternäres Oxid bildet, dieses aber infolge Hydrolyse des Pa(V) sich nicht in Säuren löst.

Nach JAKOVAC und LEDERER⁽⁵⁾ erfolgt beim Schmelzen von Pa_2O_5 mit KOH Bildung einer in Wasser löslichen Verbindung, wie aus papierchromatografischen und elektrophoretischen Untersuchungen geschlossen wurde.

Auf hydrothermale Wege konnte aus " $\text{PaO}_2 \cdot \text{aq} + \text{GeO}_2 \cdot \text{aq}$ " bzw. " $\text{PaO}_2 \cdot \text{aq} + \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ " β - PaGeO_4 und α - PaSiO_4 (beide Zirkonstruktur) dargestellt werden. Auf thermischem Wege ($< 1200^\circ\text{C}$) reagiert PaO_2 mit GeO_2 bzw. SiO_2 unter Bildung von α - PaGeO_4 (Schelitstruktur) bzw. β - PaSiO_4 (Huttonitstruktur). Oberhalb 1200°C wandelt sich α - PaGeO_4 in β - PaGeO_4 um, wobei es sich partiell in $\text{PaO}_{2,25}$, GeO_2 und Ge zersetzt.⁽⁶⁾

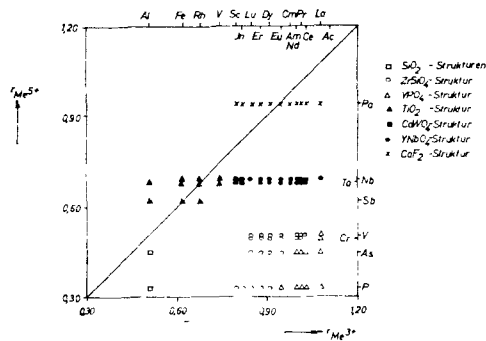


ABB. 1. Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{III}}\text{BVO}_4$ Verbindungen.

In dieser Arbeit soll die thermische Reaktion von Pa_2O_5 mit den Oxiden einiger dreiwertiger Elemente untersucht werden. Aus der Lage der ternären Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{PaO}_4$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La, SE}$) im Strukturdiagramm der $\text{A}^{\text{III}}\text{BVO}_4$ - Verbindungen (Abb. 1) kann geschlossen werden, daß zumindest einige der ternären Oxide des Me^{III} mit Pa^V im Molverhältnis 1:1 Fluoritstruktur besitzen. Die Diagonale des Diagramms bei $r_{\text{Me}(\text{III})} = r_{\text{Me}(\text{V})}$ schneidet das Gebiet der $\text{Me}^{\text{III}}\text{PaO}_4$ - Verbindungen. Ternäre Oxide, die auf oder in der Nähe dieser Diagonalen liegen, besitzen AO_2 -Struktur, wie z.B. BPO_4 und AlPO_4 mit SiO_2 -Strukturen oder GaSbO_4 , TiNbO_4 und CrTaO_4 mit Rutil-Struktur und jeweils statistischer Verteilung der Me(III) und X(V)-Ionen auf die Gitterplätze des A(IV) in AO_2 , so daß in diesen Fällen die exaktere Schreibweise z.B. $(\text{Cr}_{1/2}, \text{Ta}_{1/2})\text{O}_2$ wäre. Wegen einer besseren Übersicht wird jedoch öfters die verdoppelte Summenformel gewählt.

Aufgrund der größeren Ionenradien des Pa(V) und der Seltenen Erden ($r > 0,85$ für KZ = 8) ist für MePaO_4 Fluoritstruktur zu erwarten.

2. ERGEBNISSE

2.1. Die Reaktion von Pa_2O_5 mit den Oxiden der Seltenen Erden

2.1.1. *Darstellungsmethoden und chemische Eigenschaften.* Die Darstellung der ternären Oxide des Typs $(\text{Me}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{V}})\text{O}_2$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La, SE, In, Sc}$) erfolgte durch Festkörperreaktion der im Molverhältnis $\text{Pa}_2\text{O}_5 : \text{Me}_2\text{O}_3 = 1 : 1,00 \pm \leq 0,02$ eingewogenen binären Oxide bei 1250°C in Luft oder Sauerstoffatmosphäre (Reaktionsdauer 2×8 h).

⁽⁵⁾ Z. JAKOVEC and M. LEDERER, *J. Chromatogr.* **1**, 289 (1958).

⁽⁶⁾ C. KELLER, *Nukleonik* **5**, 41 (1963).

Die Darstellung von $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ geschah jedoch vorteilhafter durch Reaktion von CeO_2 mit Pa_2O_5 in Argon- oder Wasserstoff-Atmosphäre bei 1100°C . Sämtliche Versuche mußten infolge der hohen spezifischen Aktivität des ^{231}Pa ($47,8 \mu\text{C}/\text{mg}$) in Glove-Boxen durchgeführt werden. Pro Versuch wurden 3–5 mg Pa_2O_5 eingesetzt, welches bei 1250°C vorgeglüht wurde.

Die Reaktion von Pa_2O_5 mit Me_2O_3 beginnt bei 900°C , d.h. etwa 100°C niedriger als die entsprechenden Reaktionen mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 anstelle von Pa_2O_5 .

Um jedoch gut kristalline Präparate zu erhalten und die Reaktionszeiten herabzusetzen, wurde zumeist eine Reaktionstemperatur von $1250 \pm 20^\circ\text{C}$ gewählt.

Die Reaktionsprodukte sind farblos oder besitzen abgeschwächt die Farbe des jeweiligen Me^{3+} -Ions. Die einzige Ausnahme bildet das schwarzblaue $(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$.

TABELLE 1.—GITTERKONSTANTEN DER DOPPELOXIDE DES PROTACTINIUMS MIT FLUORITSTRUKTUR

Doppeloxid ($\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5}$) O_2	a (Å)	Doppeloxid ($\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5}$) O_2	a (Å)
Me = La	5,525	Me = Dy	5,381
Ce	5,455	Ho	5,362
Pr	5,471	Er	5,355
Nd	5,458	Tm	5,339
Pm	5,440	Yb	5,331
Sm	5,422*	Lu	5,322
Eu	5,412	Y	5,361
Gd	5,403	Se	5,257
Tb	5,387	In	5,28 = 0,01

* Interpoliert auf Grund der Größe des Ionenradius von Pm^{3+} .

Sämtliche ternären Oxide sind auch in warmen konzentrierten Säuren vollkommen unlöslich, bilden jedoch mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ eine klare Schmelze. Allerdings löst sich diese Schmelze in verdünnten Säuren nur nach Zusatz von Komplexbildnern (z.B. Zitronensäure oder EDTA). Analysen der Reaktionsprodukte wurden nicht durchgeführt, da eine Verflüchtigung der eingesetzten Schwermetalloxide nicht nachgewiesen werden konnte (z.B. keine Veränderung der Gitterkonstanten nach verschiedenen Reaktionszeiten bzw. Reaktionstemperaturen).

2.1.2. *Röntgenografische Untersuchungen.* Die Röntgenaufnahmen wurden in einer 114,6 mm Röntgenkamera mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Röntgendiagramme wurden nach der asymmetrischen Methode von Straumanis ausgemessen, die Gitterkonstanten der kubischen Substanzen nach der Methode von Nelson-Riley⁽⁷⁾ auf $\theta = 90^\circ$ extrapoliert. Nach den Ergebnissen der röntgenografischen Analyse besitzen die Produkte der Festkörperreaktion ($\text{Me}_2\text{O}_3 : \text{Pa}_2\text{O}_5 = 1 : 1$) Fluoritstruktur.

Da jedoch weder auf den Röntgendiagrammen der bei 900°C noch der bei 1250°C bzw. 1500°C dargestellten Präparate Überstrukturlinien zu bemerken sind, ist eine statistische Verteilung der $\text{Me}(\text{III})$ - und $\text{Pa}(\text{V})$ -Ionen auf die Gitterplätze des Ca^{2+} in CaF_2 analog der exakten Schreibweise $(\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ anzunehmen. Die Gitterkonstanten der erhaltenen Doppeloxide des Protactiniums mit Fluoritstruktur zeigt Tabelle 1. Die Genauigkeit der angegebenen Gitterkonstanten beträgt jeweils $\pm 0,002 \text{ \AA}$.

In Tabelle 2 sind die experimentell gefundenen und die berechneten d -Werte für

⁽⁷⁾ J. B. NELSON and D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. (Lond.)* **57**, 160 (1945).

TABELLE 2.—INDIZIERUNG VON $(Y_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ (Cu $K\alpha_1$ STRAHLUNG, $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$)

$h k l$	$d_{\text{gef}} (\text{\AA})$	$d_{\text{ber}} (\text{\AA})$	I_{rel}	$a (\text{\AA})$
111	3,0759	3,0952	4	5,3278
200	2,6674	2,6806	2	5,3348
220	1,8909	1,8955	5	5,3482
311	1,6136	1,6165	5	5,3517
222	1,5450	1,5476	2	5,3520
400	1,3389	1,3403	1	5,3556
331	1,2290	1,2299	4	5,3571
420	1,1976	1,1988	4	5,3558
422	1,0939	1,0943	5	5,3590
511/333	1,0317	1,0378	5	5,3609
440	0,94771	0,94773	2	5,3611
531	0,90621	0,90621	5	5,3612
600/442	0,89352	0,89353	3	5,3611
620	0,84767	0,84767	4	5,3612
533	0,81757	0,81758	4	5,3611
622	0,80824	0,80824	3	5,3612
444	0,77382	0,77382	2	5,3613

Ergebnis: $a = 5,3612 \pm 0,0001 \text{ \AA}$

$(Y_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ angegeben. Aus den gleichfalls aufgeführten Gitterkonstanten für die einzelnen Reflexe des $(Y_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ ist zu ersehen, daß die tatsächliche Fehlergrenze von a um etwa eine Größenordnung geringer ist als für die Werte in Tabelle 1 angegeben. Da jedoch bei $(La_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ eine Abweichung von der 1:1,00 Zusammensetzung um $\pm 0,01$ eine Änderung von a um ca. $\pm 0,001 \text{ \AA}$ bewirkt, wird für die Gitterkonstanten von $(Me_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ in Tabelle 1 die den möglichen Schwankungen der Einwaage äquivalente Fehlergrenze der Gitterkonstanten angegeben.

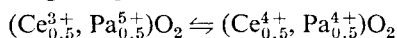
2.1.3. *Struktur von $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$.* Während bei allen Doppelpoxiden des Pa(V) mit Fluoritstruktur bei abnehmendem Ionenradius von Me(III) die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle ebenfalls kleiner wird, ist die Gitterkonstante von $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ für ein $(Ce_{0,5}^{3+}, Pa_{0,5}^{5+})O_2$ zu gering. Die Gitterkonstante ist—bei Annahme der Abhängigkeit gemäß der Vegard'schen Regel für das System PaO_2 - CeO_2 —jedoch auch für ein $(Ce_{0,5}^{4+}, Pa_{0,5}^{5+})O_2$ zu klein.

Obwohl auch im System CeO_2 - Pa_2O_5 bei $CeO_2:Pa_2O_5 = 1:1$ eine Fluoritphase existiert, handelt es sich hier nicht um eine Fluoritphase mit $Ce(IV) + Pa(V)$, da die Gitterkonstante unabhängig von der Darstellung in Argon oder Wasserstoffatmosphäre ist, falls die Darstellungstemperaturen unter $1150^\circ C$ liegen, bei welcher noch keine Reduktion des Pa_2O_5 eintritt. Beim Tempern von $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ in Sauerstoffatmosphäre bei $1250^\circ C$ nimmt die Gitterkonstante ab, was die Bildung einer Fluoritphase des Systems CeO_2 - Pa_2O_5 anzeigt.

Eine geringe Oxidation des $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ zu $(Ce_{0,5}, Pa_{0,5})O_{2+x}$ (x wahrscheinlich $< 0,05$) kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sie ist jedoch für die tiefe Farbe nicht maßgebend, kann aber die geringe Abweichung der Gitterkonstanten bedingen.

Die tiefe Farbe ist wahrscheinlich bedingt durch eine Wertigkeitsaustausch (leichter

Elektronentransfer) im Kristallgitter gemäß



analog des Cer-Uran-Blau,⁽⁸⁾ dessen tiefe Farbe durch einen analogen Wertigkeitsaustausch erklärt und durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt wird. Mit den geringen Substanzmengen, die im System Ce-Pa-O zur Verfügung stehen (einige mg), lassen sich jedoch keine Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durchführen, die zum Beweis vorstehender Annahme nötig sind.

$(\text{Ce}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ bildet mit CeO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe. Aus den in Abbildung 2 angeführten Werten ist zu ersehen, daß die einzelnen Gitterkonstanten dieser Mischkristallreihe proportional mit dem CeO_2 -Gehalt abnehmen (Vegard'sche Regel).

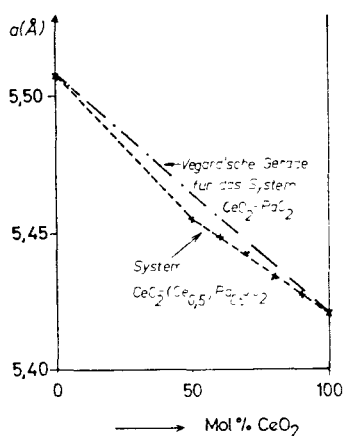


ABB. 2. Gitterkonstanten des Systems CeO_2 - Pa_2O_5 .

PaO_2 -reichere Mischkristalle konnten nicht in reiner Form erhalten werden, da bei der Reaktion von PaO_2 mit CeO_2 bei $\text{Pa}/\text{Ce} > 1$ in Argonatmosphäre eine partielle Oxydation des Pa(IV) nicht verhindert werden konnte. Es wurden auch keine scharfen Beugungsreflexe auf den Röntgendiagrammen dieser Präparate erhalten. Diese Präparate sind vermutlich als Fluoritphase $(\text{Ce}_x, \text{Pa}_{1-x})\text{O}_{2-y}$ ($x < 0,5$; $y < 0,5$) aufzufassen.

2.2. Die Reaktion von Pa_2O_5 mit den Oxiden weiterer dreiwertiger Elemente

Versuche, bei denen Pa_2O_5 mit Al_2O_3 , Rh_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 oder V_2O_3 auf Temperaturen von 1000°C bis 1500°C für Reaktionszeiten von 4–100 Stunden erhitzt wurden, ergaben bei Molverhältnissen von 3:1 bis 1:3 keine Anzeichen für das Auftreten einer Festkörperreaktion. Die Röntgendiagramme zeigten nach den thermischen Umsetzungen zumeist nur die Reflexe des orthorhombischen Pa_2O_5 . Da keine Linienverschiebungen der Pa_2O_5 -Röntgenreflexe zu beobachten sind, ist auch die Bildung einer festen Lösung der Oxide der dreiwertigen Elemente mit Pa_2O_5 auszuschließen. Auch Pa_2O_5 zeigt keine Löslichkeit in den bezeichneten Oxiden.

Eine einzige Ausnahme dabei bildet das System $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Pa}_2\text{O}_5$. Bei der Festkörperreaktion dieser beiden Oxide im Verhältnis 1:1 bei 1200°C bildet sich GaPaO_4 , dessen

⁽⁸⁾ W. RÜDORFF and G. VALET, Z. Naturforsch. 7b, 57 (1952).

TABELLE 3.—*d*-WERTE FÜR GaPaO₄ (UNKORRIGIERTE WERTE DER ERSTEN 50 REFLEXE BIS $\theta \sim 70^\circ$, $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$)

<i>d</i>	<i>I</i> _{relativ}	<i>d</i>	<i>I</i> _{relativ}
4,587	2	1,1538	3
2,998	5	1,1379	3
2,955	2	1,0895	3
2,728	3	1,0752	2
2,538	3	1,0731	2
2,224	3	1,0513	3
2,175	1	1,0479	5
1,008	3	1,0137	1
1,9290	3	1,0025	3
1,8612	5	0,98210	4
1,7977	4	0,96916	1
1,6724	1	0,94212	1
1,6264	4	0,93226	3
1,5757	1	0,92293	1
1,5432	5	0,91519	1
1,5032	3	0,91270	2
1,3981	2	0,90604	4
1,3679	2	0,90018	1
1,3151	1	0,87604	5
1,2885	1	0,86263	3
1,2714	2	0,85941	1
1,2254	1	0,85509	1
1,2068	5	0,84919	1
1,1858	2	0,83480	1
1,1716	3	0,81621	1

Struktur allerdings aus den Pulveraufnahmen nicht bestimmt werden konnte. Tabelle 3 zeigt die gefundenen, nicht auf Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat korrigierten *d*-Werte von GaPaO₄.

3. DISKUSSION

Die aus dem Strukturdiagramm der A^{III}B^VO₄-Verbindungen heraus zu erwartende Bildung von ternären Oxiden mit Fluoritstruktur bei den Reaktionen von Pa₂O₅ mit den Oxiden der Seltenen Erden wurde bestätigt.

Im A^{III}B^VO₄-Strukturdiagramm könnte man möglicherweise eine Spiegelsymmetrie zur $r_{\text{Me(III)}} = r_{\text{Me(V)}}$ Diagonalen erwarten, d.h. A^{III}B^VO₄ und A^{*(V)}B^{*(III)}O₄ sollten bei gleichem Ionenradius für A^{III} und A^{*(V)} bzw. B^V und B^{*(III)} (z.B. bei GdNbO₄ mit Fergusonitstruktur und FePaO₄) eine gleiche oder zumindest sehr ähnliche Struktur besitzen. Da in dem entsprechenden Strukturgebiet des Pa(V) bei $r_{\text{Me(III)}} < 0,8 \text{ \AA}$ —mit einer Ausnahme keine Festkörperreaktion des Pa(V) eintritt, wird bestätigt gefunden, daß für die Bildung eines bestimmten Strukturtyps nicht nur die einzelnen Ionenradien und deren Verhältnis ausschließlich maßgebend sind, sondern daß z.B. Polarisations- und Deformationseffekte einzelner Ionen sich nicht einfach vom Gitterplatz zu einem anderen, ortsfremden Gitterplatz des gleichen Strukturtyps übertragen lassen.

Herrn Prof. Dr. SEELMANN-LGGBERT danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie Herrn BERNDT für die experimentelle Durchführung der Versuche. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung eines Röntgengerätes "Kristalloflex II".

TERNÄRE UND POLYNÄRE OXIDE DES PROACTINIUMS MIT PEROWSKITSTRUKTUR

C. KELLER

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

(Received 9 June 1964)

Zusammenfassung—Durch Festkörperreaktionen konnten unter Anwendung entsprechender Versuchsbedingungen folgende ternäre bzw. quaternäre Oxide des vierwertigen und fünfwertigen Protactiniums erhalten werden, die reine Perowskitstruktur oder eine mit der Grundstruktur des Perowskitgitters nahe verwandte Struktur besitzen:

$Ba(Me_{0.5}^{III}, Pa_{0.5}^V)O_3$ (geordnete Perowskitstruktur, $Me^{III} = La, SE, Y, Sc, In, Pu, Am$), $Ba_{3-x}Sr_xPaO_{5.50}$ (geordnete Perowskitstruktur, $x = 0, 1, 2$), $Sr(Lu_{0.5}, Pa_{0.5})O_3$, $BaPaO_3$, $SrPaO_3$, $PaO_2 \cdot 2X_2O_5$ (Perowskit-Fehlstellenstruktur gemäß $Pa_{0.25}XO_3$, $X = Nb, Ta$), $NaPaO_3$ (GdFeO₃-Struktur), $KPaO_3$ und $RbPaO_3$. Die Oxydation von $PaO_2 \cdot 2X_2O_5$ führt zu $X_2O_5 \cdot Pa_2O_5 \cdot 3X_2O_5$. $Pa_2O_5 \cdot 3X_2O_5$ besitzt die hexagonale Struktur des $UO_{2.67} \cdot 1.5 Ta_2O_5$.

Darstellungsbedingungen, Gitterkonstanten und chemische Eigenschaften der genannten Verbindungen werden angegeben.

Abstract—The following ternary or quaternary oxides, containing tetravalent or pentavalent protactinium were obtained by reactions in the solid state:

$Ba(Me_{0.5}^{III}, Pa_{0.5}^V)O_3$ (ordered perovskite structure, $Me^{III} = La, RE, Y, Sc, In, Pu, Am$), $Ba_{3-x}Sr_xPaO_{5.50}$ (ordered perovskite-structure; $x = 0, 1, 2$), $Sr(Lu_{0.5}, Pa_{0.5})O_3$, $BaPaO_3$, $SrPaO_3$, $PaO_2 \cdot 2X_2O_5$ (vacancy-type perovskite structure according to $Pa_{0.25}XO_3$, $X = Nb, Ta$), $NaPaO_3$ (GdFeO₃-structure), $KPaO_3$ and $RbPaO_3$. All these compounds possess perovskite-structure or a type of structure, deduced from the perovskite-lattice. The oxydation of $PaO_2 \cdot 2X_2O_5$ yields $X_2O_5 \cdot Pa_2O_5 \cdot 3X_2O_5$, the latter having the hexagonal structure of $UO_{2.67} \cdot 1.5Ta_2O_5$.

Reaction conditions, lattice constants, and chemical properties of the above mentioned compounds are discussed.

1. EINLEITUNG

VON den Elementen Niob und Tantal der 5. Nebengruppe des Perioden-Systems sind zahlreiche ternäre und polynäre Oxide bekannt, welche Perowskitstruktur oder eine damit nahe verwandte (Über- bzw. Fehlstellen-) Struktur besitzen. Dagegen wurden analoge Verbindungen des Protactiniums noch nicht beschrieben. Das Pa^{5+} -Ion besitzt einen bedeutend grösseren Ionenradius als Nb^{5+} bzw. Ta^{5+} , sodaß für Protactinium zumindest teilweise andere Ergebnisse zu erwarten sind, wie andere Untersuchungen zur Festkörperchemie dieses Elements aufzeigten.^(1,2)

2. DARSTELLUNGSBEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Sämtliche Untersuchungen wurden mit Mengen von 3–5 mg $^{231}Pa_2O_5$ pro Versuch stets in Glove-Boxen durchgeführt. Das Pa_2O_5 wurde von der UKAEA aus England bezogen.

Wenn bei den einzelnen Versuchen keine anderen Bedingungen angegeben sind.

⁽¹⁾ C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck).

⁽²⁾ C. KELLER, L. KOCH and K. H. WALTER, unveröffentlicht.

wurden die auf $\pm \leq 0.03$ Mol% eingewogenen, gut durchmischten Reaktionspartner in Platinschiffchen im Sauerstoffstrom auf die jeweils bezeichneten Temperaturen erhitzt (Reaktionsdauer $2 \times 6-8$ Stunden).

Die Reaktionsprodukte bilden auch mit warmen Säuren (HCl, HNO₃, H₂SO₄) keine Lösung, was zum Teil durch hydrolytische Ausfällung von Pa₂O₅·aq bedingt ist. Mit K₂S₂O₇ bilden die Verbindungen des Pa(V) und nach Oxydation während der Schmelzreaktion auch die ternären Oxide mit Pa(IV) jedoch eine klare Schmelze. Beim Auflösen dieser Schmelze in verdünnten Säuren erfolgt ebenfalls partielle Ausfällung von Pa₂O₅·aq.

Die Reaktionsprodukte wurden fast ausschließlich durch röntgenografische Untersuchungen in einer 114.6 mm Röntgenkamera mit Cu_{Kα}-Strahlung identifiziert. Die Auswertung der Röntgendiagramme erfolgte nach der asymmetrischen Methode von Straumanis, die Bestimmung der Gitterkonstanten nach den Angaben von NELSON u. RILEY⁽³⁾ bzw. TAYLOR u. FLOYD.⁽⁴⁾

3. ERGEBNISSE

3.1. Verbindungen des Typs Me^{II}(Me^{III}_{0.5}, Pa^V_{0.5})O₃ mit geordneter Perowskitstruktur

Die Verbindungen des Typs Me^{II}(Me^{III}_{0.5}, Pa^V_{0.5})O₃ mit Me^{II} = Ba und Me^{III} = La, SE, Pu, Am, Sc und In wurden durch Festkörperreaktion von Gemischen BaCO₃ + Pa₂O₅ + Me₂O₃ im Molverhältnis 4:1:1 bzw. BaCO₃ + (Me_{0.5}, Pa_{0.5})O₂ im Molverhältnis 1:1 bei mindestens 1350–1400°C erhalten. Die benötigten Reaktionstemperaturen liegen somit höher als es die Darstellung der entsprechenden Nb- und Ta-Verbindungen erfordert. Die Reaktionsprodukte sind weiß oder besitzen stark abgeschwächt die Farbe des Me^{III}-Ions.

Ba(Me^{III}_{0.5}, Pa^V_{0.5})O₃ weist Perowskitüberstruktur mit geordneter Verteilung der Ionen Me^{III} und Pa^V auf die Plätze des Ti im CaTiO₃ auf. Nach den Angaben von GALASSO *et al.*⁽⁵⁾ wäre für die Mehrzahl dieser quarternären Oxide einfache Perowskitstruktur ($a \sim 4.4-4.5$ Å) zu erwarten, da die Ionenradien von Me^{III} und Pa^V um weniger als 15% verschieden sind. Es wurde aber bei allen Verbindungen des genannten Typs eine rein kubische Überstruktur festgestellt, wenngleich für Me^{III} = Eu und Ho die Überstrukturreflexe auf den Röntgenaufnahmen erst nach längeren Belichtungszeiten deutlich hervortraten. Da bei allen quarternären Oxiden die Überstrukturreflexe—im Gegensatz zu den Grundstruktur-Reflexen—etwas diffuser sind, ist eine geordnete Verteilung von Me^{III} und Pa^V im Kristallgitter nur über kleine räumliche Bereiche zu erwarten. Die Rückstreureflexe aller Verbindungen sind besonders bei grossen Glanzwinkeln etwas unscharf, was jedoch nach ROY⁽⁶⁾ bei allen polynären Oxiden mit geordneter Perowskitstruktur der Fall ist.

Tabelle 1 enthält die Gitterkonstanten der quarternären Oxide des Typs Ba(Me^{III}_{0.5}, Pa^V_{0.5})O₃. Aus den Zahlenwerten der Gitterkonstanten von Ba(Pu_{0.5}, Pa_{0.5})O₃ und Ba(Ce_{0.5}, Pa_{0.5})O₃ ist nicht auf eine reine (III-V)-Verbindung zu schließen, sondern auf einen Wertigkeitsaustausch (leichter Elektronentransfer) gemäss:



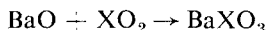
⁽³⁾ J. B. NELSON and D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc., Lond.* **57**, 160 (1945).

⁽⁴⁾ A. TAYLOR and R. W. FLOYD, *Acta Cryst.* **3**, 285 (1950).

⁽⁵⁾ F. GALASSO and W. DARBY, *J. Chem. Phys.* **66**, 131 (1962).

⁽⁶⁾ R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 581 (1954).

Für das gemäss der Reaktion



gebildete BaXO_3 mit Perowskitstruktur kann man aus der Grösse der Gitterkonstanten von XO_2 einen bestimmten Wert für BaXO_3 vorhersagen. Die Gitterkonstanten von $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$ und $\text{Ba}(\text{Pu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$ liegen nun zwischen den Werten, die sich ergeben, wenn man das XO_2 gemäss obiger Reaktion z.B. einmal als $(\text{Ce}_{0.5}^{\text{II}}, \text{Pa}_{0.5}^{\text{V}})\text{O}_2$ oder als $(\text{Ce}_{0.5}^{\text{IV}}, \text{Pa}_{0.5}^{\text{IV}})\text{O}_2$ auffasst. Für beide Formulierungen des Ce-Pa-Doppeloxyds lassen sich verschiedene Gitterkonstanten berechnen und daher sollten die entsprechenden Perowskitverbindungen auch verschiedene Gitterkonstanten besitzen. Der gefundene Wert der Gitterkonstanten liegt nun sowohl für die Ce-Pa- als auch für die Pu-Pa-Verbindung jeweils zwischen diesen beiden berechneten Werten, sodass ein (III-V)-(IV-IV)-Wertigkeitsaustausch im Kristallgitter anzunehmen ist.

TABELLE 1 — GITTERKONSTANTEN VON $\text{Ba}(\text{Me}_{0.5}^{\text{II}}, \text{Pa}_{0.5}^{\text{V}})\text{O}_3$

Substanz	a (Å)*	Substanz	a (Å)*
$\text{Ba}(\text{La}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.885	$\text{Ba}(\text{Er}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.716
$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.800	$\text{Ba}(\text{Tm}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.632
$\text{Ba}(\text{Pr}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.862	$\text{Ba}(\text{Yb}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.678
$\text{Ba}(\text{Nd}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.840	$\text{Ba}(\text{Lu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.666
$\text{Ba}(\text{Sm}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.792		
$\text{Ba}(\text{Eu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.783	$\text{Ba}(\text{Y}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.718 ⁺
$\text{Ba}(\text{Gd}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.774	$\text{Ba}(\text{In}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.596
$\text{Ba}(\text{Tb}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.753	$\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.549
$\text{Ba}(\text{Dy}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.740	$\text{Ba}(\text{Pu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.748
$\text{Ba}(\text{Ho}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.730	$\text{Ba}(\text{Am}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$	8.793 ⁺

* jeweils 0.005 Å

+ 0.003 Å

Die analogen quarternären Oxide mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}$ besitzen bei den leichten Seltenen Erden (La, Nd, Eu) keine kubische Perowskitstruktur. Die Reflexe auf den Röntgenaufnahmen lassen sich nicht eindeutig indizieren, sodass zur Strukturbestimmung Einkristallaufnahmen nötig sind. Dagegen weist $\text{Sr}(\text{Lu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$ ein rein kubisches Gitter auf ($a = 8.462 \pm 0.008$ Å).

3.2. Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Me}_{0.5}^{\text{II}}, \text{Pa}_{0.5}^{\text{V}})\text{O}_{2.75}$ mit Perowskitüberstruktur

Verbindungen der Typen $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Me}_{0.5}^{\text{II}}, \text{X}_{0.5}^{\text{V}})\text{O}_{2.75}$ und $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Me}_{0.33}^{\text{II}}, \text{X}_{0.67}^{\text{V}})\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{bzw. } \neq \text{Me}$), die kubische oder eine niedriger symmetrische Perowskitstruktur besitzen, sind für $\text{X} = \text{Nb}$ und Ta schon seit längerer Zeit bekannt (z.B. 7–9).

Ternäre und quarternäre Oxide des zuerst genannten Typs mit rein kubischer Perowskitstruktur konnten auch im Falle des Protactiniums erhalten werden. Die Darstellung erfolgte durch Festkörperreaktion entsprechender Reaktionsmischungen bei 1350°C. Die Gitterkonstanten der Verbindungen der Reihe $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{PaO}_{5.50}$ ($\text{X} = 0, 1, 2$) zeigt Tabelle 2. $\text{Ba}(\text{Ba}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ bildet mit $\text{Ba}(\text{Me}_{0.5}^{\text{II}}, \text{Pa}_{0.5}^{\text{V}})\text{O}_3$ Mischkristalle

(7) L. H. BRIXNER, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3214 (1958)

(8) F. GALASSO and J. PYLE, *Inorg. Chem.* **2**, 482 (1963).

(9) F. GALASSO, L. KATZ and R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 820 (1954).

mit rein kubischer Struktur. Bei den Reaktionen in den Molverhältnissen 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:4 für $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Lu}$ wurden keine Abweichungen von der Vergard'schen

TABELLE 2.—GITTERKONSTANTEN VON
 $\text{Ba}_{3-2}\text{Sr}_2\text{PaO}_{5.50}$

Substanz	a (Å)
$\text{Ba}_3\text{PaO}_{5.50}$	8.932 ± 0.002
$\text{Ba}_2\text{SrPaO}_{5.50}$	8.860 ± 0.005
$\text{BaSr}_2\text{PaO}_{5.50}$	8.784 ± 0.005

Regel gefunden. So besitzt z.B. das Reaktionsprodukt aus $\text{Ba}(\text{Ba}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ und $\text{Ba}(\text{Lu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_3$ (1:1) die Gitterkonstante $a = 8.802 \pm 0.006$ Å.

3.3. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{PaO}_3$ mit Perowskitstruktur

Da BaThO_3 ,⁽¹⁰⁾ BaUO_3 ,⁽¹¹⁻¹³⁾ BaNpO_3 ,⁽¹⁴⁾ BaPuO_3 ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ und BaAmO_3 ⁽¹⁸⁾ Perowskitstruktur besitzen, konnte dieser Strukturtyp auch für BaPaO_3 erwarten werden.

Die Darstellung von $\text{Me}^{\text{II}}\text{PaO}_3$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$) erfolgte durch Festkörperreaktion von MeO mit PaO_2 im Wasserstoffstrom bis 1300°C in Schiffchen aus Sinterkorund. PaO_2 wurde durch Reduktion von Pa_2O_5 mit Wasserstoff oberhalb 1500°C dargestellt. Ein $\text{Me}^{\text{II}}\text{PaO}_3$ -Reaktionsprodukt, das keine PaO_2 -Reflexe mehr aufweist, konnte nur erhalten werden, wenn man von einer Reaktionsmischung $\text{PaO}_2:\text{MeO} = 1:1.2-1.3$ ausgeht. Der über dem Verhältnis $\text{BaO}:\text{PaO}_2 = 1:1,00$ liegende BaO -Anteil wird jedoch von BaPaO_3 nicht in fester Lösung aufgenommen, da die Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte unabhängig vom $\text{BaO}:\text{PaO}_2$ -Verhältnis sind.

BaPaO_3 besitzt ein kubisches Perowskitgitter mit $a = 4.45 \pm 0.02$ Å. Die Rückstreureflexe sind analog BaUO_3 stärker diffus, sodaß auch für BaPaO_3 eine pseudokubische Struktur angenommen werden muß, jedoch sind keine Überstrukturreflexe vorhanden, die analog dem BaThO_3 ⁽¹⁰⁾ eine Verdopplung der Gitterkonstanten nötig machen.

Über die Struktur von SrPaO_3 lassen sich anhand der Pulveraufnahmen keine Aussagen machen. Nach dem Linienmuster der Röntgendiagramme dürfte jedoch eine niedersymmetrische Perowskitstruktur vorliegen. Für eine Reaktion von PaO_2 mit CaO konnten keine Hinweise gefunden werden.

3.4. Ternäre Oxide des Typs $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ mit Perowskitfehlstellenstruktur

Bei der Festkörperreaktion von PaO_2 mit X_2O_5 ($\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}$) im Molverhältnis 1:2 bildet sich oberhalb 1250°C (Reaktionszeit 8h, Argon- bzw. Wasserstoffatmosphäre) ein ternäres Oxid der Zusammensetzung $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$. Die Verbindung ist

⁽¹⁰⁾ A. J. SMITH and A. J. E. WELCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 352 (1960).

⁽¹¹⁾ R. SCHOLDER and L. BRIKNER, *Z. Naturforschung* **10** b, 178 (1955).

⁽¹²⁾ W. TRZEBIATOWSKI and A. JABLONSKI, *Nukleonika* **5**, 587 (1960).

⁽¹³⁾ W. RÜDORFF and F. PFITZER, *Z. Naturforschung* **9** b, 568 (1954).

⁽¹⁴⁾ C. KELLER, *Nukleonik* **5**, 89 (1963).

⁽¹⁵⁾ C. KELLER, *Nukleonik* **4**, 271 (1962).

⁽¹⁶⁾ D. M. CHACKRABURTLY, N. C. JAYDEVAN and C. K. SIVARAMAKRISTAN, *Acta Cryst.* **16**, 993 (1963).

⁽¹⁷⁾ L. E. RUSSELL, J. D. L. HARRISON and N. H. BRETT, *J. Nucl. Mat.* **2**, 310 (1960).

⁽¹⁸⁾ C. KELLER and K. H. WALTER, unveröffentlicht.

zumindest isotyp mit den analogen Verbindungen des Thoriums und des vierwertigen Urans⁽¹⁹⁾ sowie der vierwertigen Transuranelemente Neptunium und Plutonium.⁽²⁰⁾ Die Struktur von $\text{Pa}_{0.25}\text{NbO}_3$ und $\text{Pa}_{0.25}\text{TaO}_3$ ist eine Fehlstellen-Überstruktur des Perowskittyps mit geringfügiger tetragonaler Verzerrung ($c/a \sim 1$) und nicht mit $c/a \sim 0.5$ bzw. ~ 2 , wie von KOVBA *et al.*⁽¹⁹⁾ angegeben wurde. Dies konnte anhand der Aufspaltung des (100)-Reflexes bei $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ eindeutig nachgewiesen werden.

Die Gitterkonstanten von $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ betragen:

$$\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5 \quad a = 7.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 7.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.00_7$$

$$\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5 \quad a = 7.77 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 7.79 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.00_3$$

Die Oxydation von $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ mit Sauerstoff bei 1000–1300°C führt zu einem Gemisch von X_2O_5 und $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{X}_2\text{O}_5$. Letztere Verbindung ist isotyp mit dem hexagonalen $\text{UTa}_3\text{O}_{10.67}$ ($a = 7.404 \text{ \AA}$; $c = 15.80 \text{ \AA}$).⁽²¹⁾ Die entsprechenden Gitterkonstanten sind:

$$\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \quad a = 7.418 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c = 15.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \quad a = 7.425 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c = 15.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

Die beiden Verbindungen mit Pa(V) + Nb(V) bzw. Ta(V) können auch durch direkte Festkörperreaktion der entsprechenden binären Oxidgemische erhalten werden. Die Gitterkonstanten von $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{X}_2\text{O}_5$ sind auch bei einem grösseren Überschuß von Pa(V) bzw. von X(V) innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen konstant, d.h. $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{X}_2\text{O}_5$ besitzt stöchiometrische Zusammensetzung oder eine nur geringe, experimentell röntgenografisch nicht nachweisbare Phasenbreite. Dasselbe ist für $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ anzunehmen, da für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ und $\text{UO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ebenfalls keine Löslichkeit von MeO_2 bzw. X_2O_5 in $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ festgestellt werden konnte. $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ ist thermisch bedeutend stabiler als Pa_2O_5 , da bei 1450°C mit Wasserstoff noch keine Reduktion des Pa(V) erfolgt, während Pa_2O_5 hierbei schon langsam zu PaO_2 reduziert wird. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß im System $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ein ternäres Oxid $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ mit tetragonaler Struktur ($a = 15.77 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $c = 3.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$) existiert.^(22–24)

⁽¹⁹⁾ L. M. KOVBA and V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **147**, 622 (1962).

⁽²⁰⁾ C. KELLER, unveröffentlicht.

⁽²¹⁾ V. K. TRUNOV, J. P. SIMANOV and L. M. KOVBA, *Zh. Strukt. Khim.*, **4**, 277 (1963).

⁽²²⁾ F. HOLZTBERG and A. REISMAN, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1192 (1961).

⁽²³⁾ G. P. MOHANTY, L. Z. FIEGEL and J. H. HEALY, *Acta Cryst.*, **15**, 1190 (1962).

⁽²⁴⁾ G. P. MOHANTY, L. Z. FIEGEL and J. H. HEALY, *J. Phys. Chem.*, **68**, 208 (1964).

3.5. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{PaO}_3$ mit Perowskitstruktur

Durch Festkörperreaktion von Me_2CO_3 ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) mit Pa_2O_5 im Molverhältnis 1:1 bei 600–800°C wurden ternäre Oxide des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{PaO}_3$ erhalten. NaPaO_3 ,⁽²⁵⁾ KPaO_3 und RbPaO_3 sind isotyp mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, LiPaO_3 dagegen besitzt nicht die Ilmenitstruktur des LiUO_3 , sondern eine unbekannte Struktur, während die Darstellung von CsUO_3 noch nicht beschrieben

TABELLE 3.—GITTERKONSTANTEN VON NaPaO_3 , KPaO_3 und RbPaO_3 SOWIE DER ANALOGEN URANATE (V)

Typ	X = Pa(V) (Å)	X = U(V) (Å)
NaXO_3	$a = 5.82 \pm 0.01$ $b = 5.97 \pm 0.01$ $c = 8.36 \pm 0.02$	$a = 5.775$ (25) $b = 5.905$ $c = 8.25$
KXO_3	$a = 4.341 \pm 0.001$	$a = 4.290$ (25, 26)
RbXO_3	$a = 4.368 \pm 0.001$	$a = 4.323$ (25)

TABELLE 4.—LINIENFOLGE FÜR CsPaO_3

$\sin^2 \theta$	<i>I</i>	$\sin^2 \theta$	<i>I</i>	$\sin^2 \theta$	<i>I</i>
0.0530	5	0.3578	5	0.6947	1
0.0629	4	0.3761	3	0.7230	1
0.0793	3	0.3897	1	0.7399	2
0.1248	1	0.4057	1	0.7488	1
0.1330	3	0.4273	1	0.7569	1
0.1486	4	0.4442	2	0.7827	3
0.1597	1	0.4622	4	0.7992	3
0.1678	4	0.4704	1	0.8090	2
0.1930	1	0.4954	4	0.8262	1
0.2009	5	0.5040	3	0.8357	3
0.2103	5	0.5234	2	0.8911	2
0.2156	1	0.5911	2	0.8958	4
0.2272	2	0.6010	1	0.9036	3
0.2507	1	0.6086	1	0.9122	2
0.2662	1	0.6173	3	0.9311	2
0.2796	2	0.6330	1	0.9471	4
0.2918	1	0.6424	4	0.9652	2
0.3148	4	0.6519	4	0.9828	4
0.3491	1	0.6703	3		

wurde. Die Gitterkonstanten von NaPaO_3 (orthorhombische- GdFeO_3 -Perowskitstruktur), KPaO_3 und RbPaO_3 (beide kubische Perowskitstruktur) sind mit den Werten der entsprechenden Uranate (V) in Tabelle 3 aufgeführt. Tabelle 4 enthält die Linienfolge von CsPaO_3 .

Die Alkaliprotactinate (V) sind infolge hydrolytischer Ausfällung von $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot aq$ in verdünnten Säuren nicht löslich. Eine Auflösung erfolgt jedoch in einem 1:1-Gemisch von 6n Salzsäure und 40%iger Flusssäure, was ein Zeichen für den Aufschluß

⁽²⁵⁾ W. RÜDORFF, S. KEMMLER and H. LEUTNER, *Angew. Chem.* **74**, 429 (1962).⁽²⁶⁾ E. A. IPPOLITOVA and L. M. KOVBA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **138**, 605 (1961).

des Pa_2O_5 durch das Alkalikarbonat ist, da geglühtes Pa_2O_5 in diesem Säuregemisch nicht löslich ist.

Zumindest KPaO_3 und RbPaO_3 besitzen stöchiometrische Zusammensetzung, da die Gitterkonstanten unabhängig von einem Pa(V)- bzw. Me(I)-Überschuss stets konstant sind (Abweichung 0,0003 Å).

4. DISKUSSION

Aus den Ergebnissen der Festkörperchemie von ternären und polynären Oxiden des vierwertigen und fünfwertigen Protactiniums mit Perowskitstruktur ist im Prinzip zweierlei zu folgen:

- (a) Die Perowskitstruktur ist eine sehr wandlungsfähige Struktur. An der ABX_3 -Grundstruktur lassen sich auf den Punktlagen von A, B oder X mannigfaltige Substitutionen durchführen bzw. durch entsprechende Wertigkeitsänderungen Fehlstellen einbauen, ohne daß das Grundgerüst der Perowskitstruktur eine Änderung erfährt. Die Untersuchungen über die Festkörperchemie des Protactiniums ergänzen daher die bisherigen Arbeiten zur Perowskitstruktur vorteilhaft, da mit Pa(V) ein fünfwertiges Ion mit einem sehr großen Ionenradius (0,94 Å) zur Verfügung steht.
- (b) Eine Zuordnung des Protactiniums als typisches Element der fünften Nebenperiode des Periodensystems oder als typisches Actinidenelement kann nicht erfolgen, da das Verhalten des Protactinium je nach Reaktions—oder Verbindungstyp mehr in die eine oder die andere Richtung tendiert.
- (c) Die Verbindungen $\text{Ba}(\text{Me}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}^{\text{V}})\text{O}_3$ und $\text{Ba}(\text{Ba}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ entsprechen weitgehend den analogen polynären Oxiden des Nb(V) und Ta(V). Dagegen existieren bei Niob und Tantal keine analogen Verbindungen für $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ und $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$.

Anerkennungen—Herrn Prof. Dr. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn U. BERNDT für die experimentelle Durchführung der Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Röntgenerators

FLUORITPHASEN IN DEN SYSTEMEN PROTACTINIUM-PENTOXID-OXIDE DER SELTENEN ERDEN

C. KELLER

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

(Received 11 August 1964)

Zusammenfassung—Die Doppeloxide des Typs $(Me_{0.5}^{III}, Pa_{0.5}^V)_2O_2$ ($Me = La, SE, Act.$) mit Fluoritstruktur besitzen eine erhebliche Phasenbreite auf der $MeO_{1.5}$ -reicheren Seite des Systems $MeO_{1.5}$ - $PaO_{2.5}$. Die Löslichkeit von $MeO_{1.5}$ in $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ bei $1250^\circ C$ nimmt dabei in der Reihe der Lanthaniden linear mit der Gitterkonstanten des kubischen $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ ab. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt eine Zunahme der Löslichkeit. Auf der $PaO_{2.5}$ -reichen Seite des Systems $MeO_{1.5}$ - $PaO_{2.5}$ wurde ebenfalls eine Fluoritphase festgestellt. Erste Ergebnisse am System $PaO_{2.5}$ - ThO_2 zeigen, daß hier zumindest bis $1000^\circ C$ eine luckenlose Mischkristallreihe besteht.

Abstract—The ternary oxides of the composition $(Me_{0.5}^{III}, Pa_{0.5}^V)_2O_2$ ($Me = La, R.E., Act.$) show great solubility for the corresponding Me (III)-oxides. The solubility of $MeO_{1.5}$ in $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ at $1250^\circ C$ decreases proportional to the lattice constant of the cubic compound $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ and increases with the reaction temperature. Furthermore a fluorite phase was found on the $PaO_{2.5}$ -rich part of the system $PaO_{2.5}$ - $MeO_{1.5}$. There is a formation of complete mixed crystals in the system ThO_2 - $PaO_{2.5}$, at least up to $1000^\circ C$.

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über die Festkörperreaktion von Pa_2O_5 mit den Oxiden der dreiwertigen Seltenen Erden und einiger Actiniden im Molverhältnis $Pa:Me(III) = 1:1$ wurde festgestellt, dass die Gitterkonstanten der Reaktionsprodukte (Doppeloxide des Typs $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Metallionen) bei geringfügiger Änderung des $Pa:Me$ -Verhältnis auf $1: >1$ sich ebenfalls veränderten.⁽¹⁾ Daraus ist zu schliessen, dass $(Me_{0.5}, Pa_{0.5})_2O_2$ überschüssiges $MeO_{1.5}$ in fester Lösung aufzunehmen vermag. Ähnliche feste Lösungen sind bisher von den Systemen PuO_2 - $EuO_{1.5}$,⁽²⁾ NpO_2 - $YO_{1.5}$,⁽³⁾ UO_2 - $MeO_{1.5}$ ($Me = La, Nd, Dy, Y$)⁽⁴⁻⁷⁾ und ThO_2 - $MeO_{1.5}$ ($Me = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Y$)⁽⁸⁻¹³⁾ bekannt.

⁽¹⁾ C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2069 (1964)

⁽²⁾ H. HAUG u. F. WEIGEL, *J. Nucl. Mat.* **9**, 360 (1963).

⁽³⁾ L. E. J. ROBERTS, L. E. RUSSEL, A. J. ADWICK, A. J. WALTER u. M. H. RAND, *Proceedings 2nd International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy Gen* (1957) Vol. 28, 215. United Nations (1958).

⁽⁴⁾ S. M. LANG, F. P. KNUDSON, C. L. FILLMORE u. R. S. ROTH, *Nat. Bur. of Standarts (Wash.)-Circ.* 568 (1956).

⁽⁵⁾ G. L. PLOETZ, A. T. MUCCIGROSSO, L. M. OSIKA u. W. R. JAKOBY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 154 (1960).

⁽⁶⁾ D. KOLAR, J. H. HANDWERK u. R. J. BEALS, Report ANL-6631 (1962).

⁽⁷⁾ D. C. HILL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 258 (1962).

⁽⁸⁾ G. BRAUER u. H. GRADINGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **276**, 209 (1954)

⁽⁹⁾ G. BRAUER u. H. GRADINGER, *Naturwissenschaften* **38**, 559 (1951).

⁽¹⁰⁾ F. HUND u. R. MEZGER, *Z. Phys. Chem.* **201**, 268 (1952).

⁽¹¹⁾ F. HUND u. W. DÜRRWÄCHTER, *Z. anorg. allg. Chem.* **265**, 67 (1951).

⁽¹²⁾ K. A. GINGERICH, Report TID-14808 (1961).

⁽¹³⁾ K. A. GINGERICH u. G. BRAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **324**, 48 (1963).

2. Untersuchungsmethoden

Sämtliche Versuche wurden mit Substanzmengen von 3–5 mg $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ pro Versuch in Glove-Boxen durchgeführt. Die Beurteilung der Reaktionsprodukte erfolgte stets auf röntgenografischem Wege. Eine chemische Analyse der Präparate erschien nicht nötig, da nach Einstellung des Lösungsgleichgewichts (ca. 8 h Reaktionszeit bei $1250 \pm \leq 20^\circ\text{C}$) keine weitere Veränderung der Gitterkonstanten zu bemerken war. Die Röntgenaufnahmen wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung in 114.6 mm Röntgenkammer nach der asymmetrischen Methode von Straumanis durchgeführt. Die Auswertung der Filmaufnahmen erfolgte nach NELSON–RILEY.⁽¹⁴⁾

TABELLE 1.—LÖSLICHKEIT VON $\text{MeO}_{1.5}$ IN $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ BEI 1250°C

Me(III)	Löslichkeit in Mol% (± 1)
La	62
Nd	49
Sm	45
Eu	42
Ho	33
Tm	29
Lu	25

3. Ergebnisse und Diskussion

Das durch Reaktion von $\text{MeO}_{1.5}$ (Me = La, SE etc.) mit $\text{PaO}_{2.5}$ im Molverhältnis 1:1.00 gebildete Doppeloxyd $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ mit Fluoritstruktur nimmt weiteres überschüssiges $\text{MeO}_{1.5}$ in fester Lösung auf. In Tabelle 1 sind die experimentell bestimmten Löslichkeiten für eine Temperatur von 1250°C angegeben.

Die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$, d.h. die Phasenbreite der Me(III)–Pa(V)–Fluoritphase auf der $\text{MeO}_{1.5}$ -reichen Seite des Systems $\text{MeO}_{1.5}$ – $\text{PaO}_{2.5}$, ist eine Funktion des jeweiligen Seltenen Erds. Sie ist nun so gering, je kleiner der Ionenradius von Me(III) ist, d.h. auch je kleiner die Gitterkonstante des der festen Lösung zugrunde liegenden $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ -Wirtsgitters ist (Abbildung 1). Die maximalen Löslichkeiten wurden nur für sieben der insgesamt 15 möglichen Lanthaniden untersucht. Es kann jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die Werte für die übrigen Lanthaniden auf der Abbildung 1 gezeigten Kurve liegen.

Abbildung 2 zeigt die Änderung der Gitterkonstanten für verschiedene Löslichkeiten an den Systemen $\text{LaO}_{1.5}$ – $\text{PaO}_{2.5}$ und $\text{LuO}_{1.5}$ – $\text{PaO}_{2.5}$. Aus den angeführten Werten ergibt sich, dass sich die Gitterkonstanten proportional mit der Löslichkeit von $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ ändern. Entsprechendes gilt für die anderen Systeme.

Die Phasenbreite im System $\text{MeO}_{1.5}$ – $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ ist weiterhin eine Funktion der Reaktionstemperatur. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt die Löslichkeit von $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ zu. So existieren z.B. bei 1450°C noch einphasige feste Lösungen mit 33 und 50 Mol% $\text{LuO}_{1.5}$, wobei die Gitterkonstanten der Fluoritphase dieser Zusammensetzungen auf der Verlängerung der Geraden liegen, die für die Löslichkeit von 0–25 Mol% $\text{LuO}_{1.5}$ in $(\text{Lu}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ bei 1250°C gilt. Nach Tempern der zuerst auf 1450°C erhitzten Präparate bei 1250°C bestehen die Reaktionsprodukte

⁽¹⁴⁾ J. B. NELSON u. D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. (Lond.)* 57, 160 (1945).

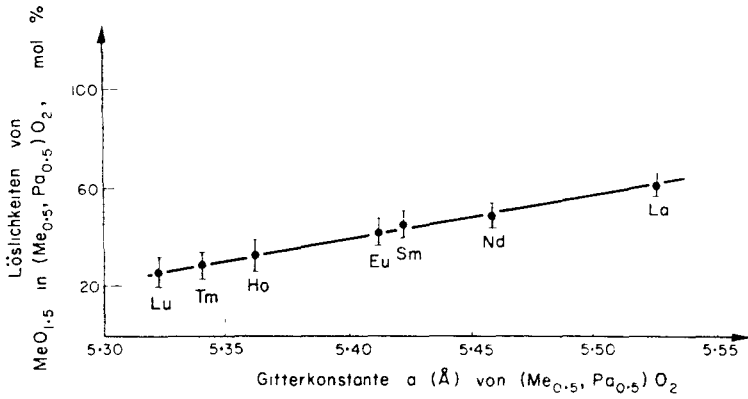


ABB. 1.—Abhängigkeit der maximalen Löslichkeit von $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ als Funktion der Gitterkonstanten von $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$.

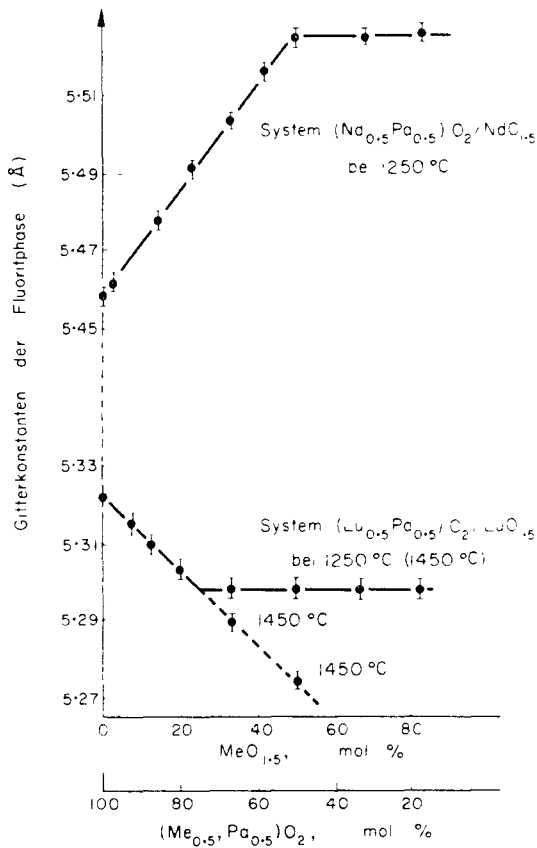


ABB. 2.—Abhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten als Funktion der Löslichkeit vom $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$.

aus $\text{LuO}_{1.5}$ und der mit 25 Mol-% gesättigten Lösung von $\text{LuO}_{1.5}$ in $(\text{LuO}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$, d.h. beim Tempern von festen Lösungen höherer Konzentrationen an $\text{MeO}_{1.5}$ als der Sättigungskonzentration für die jeweilige Temperatur entspricht, tritt eine Ausfällung von $\text{MeO}_{1.5}$ aus der dann übersättigten festen Lösung ein. Weitere Versuche über die Phasenbreite des Systems $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ - $\text{MeO}_{1.5}$ als Funktion der Temperatur wurden nicht durchgeführt.

Durch Vergleich mit den Untersuchungen über Fluoritphasen in anderen Systemen $\text{MeO}_2/\text{MeO}_{1.5}$ ist zu folgern, dass es sich auch bei den festen Lösungen von $\text{MeO}_{1.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ um Präparate handelt, die - strukturell gesehen - ein vollständig besetztes Kationengitter besitzen, jedoch Anionenfehlstellen enthalten.

Auf der $\text{PaO}_{2.5}$ -reichen Seite des Systems $\text{MeO}_{1.5}$ - $\text{PaO}_{2.5}$ wurde ebenfalls die Bildung fester Lösungen von $\text{PaO}_{2.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$ festgestellt. Erste Untersuchungen am strukturanalogen System $\text{PaO}_{2.5}$ - ThO_2 zeigen, dass die Verhältnisse bedeutend komplizierter sind als an den $\text{MeO}_{1.5}$ - XO_2 -Systemen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bis ca. 1000°C geglühtes Pa_2O_5 ebenfalls Fluoritstruktur besitzt. Es ist daher nicht überraschend, dass im System ThO_2 - $\text{PaO}_{2.5}$ bis 1000°C eine lückenlose Mischkristallreihe mit Fluoritstruktur existiert, deren Gitterkonstanten die Vergard'sche Regel befolgen, wenn die einzelnen Glieder dieser Mischkristallreihe durch gemeinschaftliche Fällung der entsprechenden Oxidhydrate und anschließendes 3-tägiges Erhitzen auf die notwendigen Temperaturen dargestellt wurden. Oberhalb 1250°C ist jedoch nur eine partielle, wenn auch sehr hohe Löslichkeit von $\text{PaO}_{2.5}$ in ThO_2 (~ 80 Mol-%) vorhanden. Tempert man die bei 1250°C erhaltenen, zweiphasigen Reaktionsprodukte nachträglich bei niedrigeren Temperaturen, so ist ein einphasiges Präparat nicht zu erhalten, obwohl die Präparate der Copraecipitation hierbei eine einphasige feste Lösung bildeten. Dies bedeutet, dass es sich bei der lückenlosen Mischkristallreihe ThO_2 - $\text{PaO}_{2.5}$ auf der $\text{PaO}_{2.5}$ -reichen Seite wahrscheinlich um ein metastabiles System handelt. Entsprechende Verhältnisse gelten auch für die Löslichkeit von $\text{PaO}_{2.5}$ in $(\text{Me}_{0.5}, \text{Pa}_{0.5})\text{O}_2$. Die Ergebnisse dieser Versuche werden nach vollständiger Klärung veröffentlicht.

Eine Verbindungsbildung konnte im System Pa_2O_5 - ThO_2 nicht beobachtet werden. Hierdurch zeigt sich eine bemerkenswerte Verschiedenheit des festkörperchemischen Verhaltens von Pa_2O_5 im Vergleich zu Ta_2O_5 und Nb_2O_5 . Die zuletzt genannten Pentoxide reagieren mit ThO_2 je nach dem eingesetzten Molverhältnis $\text{ThO}_2:\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Nb, Ta}$) unter Bildung von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ bzw. $2 \text{ThO}_2 \cdot \text{X}_2\text{O}_5$.^(15,16)

Herrn Prof. Dr. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn U. BERNDT für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Röntgengeräts.

⁽¹⁵⁾ L. M. KOVBA u. V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **147**, 622 (1962).

⁽¹⁶⁾ C. KELLER, *Z. Metallkde* **55**, 466 (1964)