

KFK-337

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juni 1965

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.
Zentralbibliothek KFK 337

Institut für Radiochemie

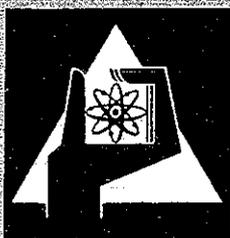
20 AUG 1965

Die Reaktion der Dioxide der Elemente Thorium bis Americium
mit Niob- und Tantalpentoxid

Ternäre Oxide des Americiums und einiger Seltener Erden vom Typ $A_x^{III}BO_3$

Darstellung, Gitterkonstanten und chemische Eigenschaften einiger ternärer
Oxide des Plutoniums, Americiums und Curiums vom Typ $Me_x^{III,V}C_4$

C. Keller, K. H. Walter



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

DIE REAKTION DER DIOXIDE DER ELEMENTE THORIUM BIS AMERICIUM MIT NIOB- UND TANTALPENTOXID

C. KELLER

Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie Gesellschaft für Kernforschung mbH

(Received 11 October 1964; in revised form 26 November 1964)

Zusammenfassung—Durch Festkörperreaktion in den Systemen Me-X-O (Me = Th, Pa, U, Np, Pu; X = Nb, Ta) wurden die folgenden ternären Oxide dargestellt: $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $(\alpha + \beta)\text{-}2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_{2,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_{2,5} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 0,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. Die Verbindungen des Typs $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ besitzen eine vom Perowskitgitter abzuleitende Struktur, diejenigen des Typs $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ ein hexagonales Kristallgitter. Die ternären Oxide des Systems $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ konnten ebenfalls durch Aufstellung des Phasendiagramms dieses Systems nachgewiesen werden. Die Reaktion von AmO_2 und CeO_2 mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 im Molverhältnis 1:1,5 führt zu ternären Oxiden des Typs $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$, die ebenfalls eine vom Perowskitgitter abgeleitete Struktur besitzen.

Darstellungsbedingungen, chemische und strukturelle Eigenschaften der aufgeführten Verbindungen werden diskutiert.

Abstract—The following ternary oxides of the system Me-X-O (Me = Th, Pa, U, Np, Pu, X = Nb, Ta) could be obtained by solid state reactions: $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $(\alpha + \beta)\text{-}2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_{2,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{PaO}_{2,5} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 0,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 1,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{UO}_{2,67} \cdot 0,5\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. The compounds of the type $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ possess a structure deduced from the perovskite lattice; the $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ compounds have a hexagonal type of structure. The phase diagram of the system $\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ confirmed the above-mentioned ternary oxides of this system. The solid state reaction of AmO_2 and CeO_2 with Nb_2O_5 and Ta_2O_5 (molar ratio 1:1,5) yields ternary oxides of the type $\text{MeO}_{1,5} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ with a structure also deduced from the perovskite lattice.

Reaction conditions, chemical and structural properties of the above-mentioned compounds are discussed.

1. EINLEITUNG

ÜBER DIE Systeme $\text{MeO}_2\text{-X}_2\text{O}_5$ (Me = Kation eines binären Oxides mit Fluoritstruktur, X = Nb oder Ta) liegen bisher nur wenige, sehr unvollständige und sich zumeist widersprechende Literaturangaben vor. GASPERIN^(1,2) erhielt durch Reaktion von UO_2 mit Ta_2O_5 bei 1000°C $\text{U}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (weiß!!, Pyrochlorstruktur $a = 10,37 \text{ \AA}$) und UTa_2O_8 (gelb, orthorhombische U_3O_8 -Struktur $a = 6,41 \text{ \AA}$; $b = 11,10 \text{ \AA}$; $c = 3,95 \text{ \AA}$). Diese Formelzuordnungen sind jedoch sehr unwahrscheinlich, wie auch schon von KOVBA und TRUNOV⁽³⁾ bzw. HOECKSTRA⁽⁴⁾ vermutet wurde. So ist z.B. bisher noch

⁽¹⁾ M. GASPERIN, *C.R. Acad. Sci., Paris* **243**, 1534 (1956).

⁽²⁾ M. GASPERIN, *C.R. Acad. Sci., Paris* **244**, 1225 (1957).

⁽³⁾ L. M. KOVBA and V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **147**, 622 (1962).

⁽⁴⁾ H. R. HOECKSTRA, in *Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications* (Edited by J. BELLE) US-AEC Washington.

keine weiße Uranverbindung bekannt, weiterhin sind die Wertigkeitsforderungen für $U_2Ta_2O_7$ ($3 + 4$ bzw. $2 + 5$ o.ä.) kaum zu erfüllen. Bei dem von GASPERIN gefundenen UTa_2O_8 handelt es sich wahrscheinlich um das später von TRUNOV *et al.*⁽⁶⁾ erstmals beschriebene $UTa_3O_{10,17}$, wie sich auch aus den d-Werten und der ebenfalls gelben Farbe vermuten läßt. Über ein ternäres Oxid der Zusammensetzung $2CeO_2 \cdot 3Nb_2O_5$ berichtet GOLDSCHMIDT,⁽⁶⁾ allerdings mit einem "CeO₂" von nur 46%iger Reinheit. Diese Verbindung dürfte ebenso wie das von KOVBA⁽³⁾ beschriebene orthorhombische $CeO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ das $CeO_{1,5} \cdot 1,5Nb_2O_5$ darstellen. Dafür sprechen sowohl der hohe Gehalt an Fremd-Selten-Erd-Oxiden des Goldschmidt'schen CeO_2 als auch die orthorhombische Struktur der Kovba'schen Verbindung, da im Gegensatz zu den tetragonalen $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ die ternären Oxide des Typs $MeO_{1,5} \cdot 1,5X_2O_5$ ($X = Nb, Ta$) eine pseudotetragonal-orthorhombische Perowskitstruktur besitzen,⁽⁷⁾ wie auch von ROTH⁽⁸⁾ für $LaO_{1,5} \cdot 1,5Nb_2O_5$ gefunden wurde. Auch von ROOKSBY⁽⁹⁾ wird die Darstellung einiger ternärer Oxide des Formeltyps $MeO_{1,5} \cdot 1,5X_2O_5$ erwähnt.

In einer Arbeit von KOVBA und TRUNOV,⁽³⁾ die während der Durchführung dieser Arbeiten über die Systeme $MeO_2 \cdot X_2O_5$ ($Me = Th, Pa, U, Np, Pu; X = Nb, Ta$) erschien, wurden die ternären Oxide $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ ($Me = Th, U; X = Nb, Ta$) beschrieben. Die Struktur dieser Verbindung wird als tetragonale Überstruktur des Perowskitgitters mit $c/a \sim 2$ für $X = Nb$ und $c/a \sim 0,5$ für $X = Ta$ angegeben. Die Schreibweise von z.B. $Th_{0,25}TaO_3$ läßt erkennen, daß es sich um eine—geordnete—Fehlstellenstruktur des Perowskitgitters handelt.

Die Darstellung der Verbindungen des Typs $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ scheint auch auf hydrothermale Wege möglich zu sein. ALESHIN und ROY⁽¹⁰⁾ beschrieben $ThNb_2O_7$ und $U_2Ta_2O_7$ mit Perowskitstruktur, die sie durch hydrothermale Reaktion (z.B. 14 hr bei 800°C) erhalten haben. Bei diesen Verbindungen dürfte es sich höchstwahrscheinlich um $ThO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ und $UO_2 \cdot 2Ta_2O_5$ handeln, da andere ternäre Oxide mit Perowskitstruktur in den genannten Oxid-Systemen nicht gefunden wurden.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß in den Systemen $MeO_2 \cdot X_2O_5$ ($Me = Si, Ti, Zr$) vollkommen andere Verhältnisse vorliegen.^(11–16) Ebenfalls sehr unterschiedliche Ergebnisse brachten Untersuchungen über die Systeme $MeO_2 \cdot Pa_2O_5$ ($Me = Th, U, Np$). Hier konnte nur die Bildung von Fluoritphasen, jedoch keines kristallchemisch definierten Oxides beobachtet werden.⁽¹⁷⁾

Ziel dieser Arbeit soll es, sein, die bisherigen Widersprüche in den Systemen $MeO_2 \cdot X_2O_5$ ($Me = Th, U, Ce$) aufzuklären und die Untersuchungen auf die entsprechenden Systeme mit $Me(IV) = Pa, Np, Pu$ und Am auszudehnen.

⁽⁶⁾ V. K. TRUNOV, J. P. SIMANOV and L. M. KOVBA, *Zh. Strukt. Khim.* **4**, 277 (1963).

⁽⁶⁾ H. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* **62**, 241 (1960).

⁽⁷⁾ C. KELLER and K. H. WALTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1247 (1965).

⁽⁸⁾ R. S. ROTH, *Rare Earth Research*, (Edited by E. V. KLEBER) p. 89. McMillan, New York (1961).

⁽⁹⁾ H. P. ROOKSBY, persönliche Mitteilung.

⁽¹⁰⁾ E. ALESHIN and R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **45**, 18 (1962).

⁽¹¹⁾ R. S. ROTH and L. W. COUGHAMOUR, *J. Res. NBS* **55**, 209 (1955).

⁽¹²⁾ P. DYSON, *Acta Cryst.* **10**, 140 (1957).

⁽¹³⁾ A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **14**, 660 (1961).

⁽¹⁴⁾ A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **14**, 664 (1961).

⁽¹⁵⁾ H. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* **62**, 211 (1960).

⁽¹⁶⁾ V. I. SPITSYN, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **131**, 857 (1960).

⁽¹⁷⁾ C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 797 (1965).

2. DARSTELLUNGS- UND ANALYSEMETHODEN

Die Versuche mit Me = Pa, Np, Pu und Am wurden mit Substanzmengen von 5–20 mg stets in Glove-Boxen durchgeführt, während die Untersuchungen mit Me = Th und U mit Substanzmengen von 100–500 mg unter normalen Arbeitsbedingungen erfolgten. Die Substanzen wurden auf $\pm < 0,02$ Mol % genau eingewogen und homogen durchmischt bzw. durch Mischhydroxidfällung ein homogenes Ausgangsprodukt hergestellt. Die Festkörperreaktion erfolgte in Röhrenöfen bei 1000–1300°C für die Nb-Verbindungen bzw. 1200–1500°C für die Ta-Verbindungen in Sauerstoffatmosphäre bei einer Reaktionszeit von 2×8 Stunden. Nur die Versuche mit Me(IV) = Pa und U mußten in Wasserstoffatmosphäre (X = Ta) bzw. in einer evakuierten Quarzampulle (X = Nb) durchgeführt werden. Nähere Angaben über die präparativen Methoden des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen siehe z.B. auch in.⁽¹⁸⁾

Die chemische Analyse der Reaktionspräparate hatte nur den Zweck, die Einwaage zu überprüfen, da bei keinen Reaktionen eine Verflüchtigung der Schwermetalloxide festgestellt wurde. Aus diesem Grunde wurde nach der Festkörperreaktion nur eine Komponente des ternären Oxids bestimmt. Die Bestimmung der Sauerstoffzahl in den ternären Oxiden der Systeme $UO_2-X_2O_5-O_2$ und $CeO_{1,5}-X_2O_5$ erfolgte auf thermogravimetrischem Wege mit Hilfe einer Thermomikrowaage der Firma Sartorius.

Die Röntgenuntersuchungen mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung wurden in 114, 6 mm Röntgenkammer nach der asymmetrischen Methode von Straumanis durchgeführt, die Auswertung der Röntgenfilme erfolgte nach den Methoden von NELSON-RILEY⁽¹⁹⁾ bzw. TAYLOR-FLOYD.⁽²⁰⁾ Für die ternären Oxide mit Me = Th und U wurden in einzelnen Fällen auch Goniometerdiagramme aufgenommen. Die Hochtemperaturröntgenaufnahmen wurden mit einer 19 cm "Unicam High Temperatur Powder Camera" durchgeführt.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurven für das Phasendiagramm des Systems ThO_2/Nb_2O_5 wurden ca. 5–6 g der jeweils benötigten Mischung zum Schmelzen gebracht und nach einstündiger Schmelzreaktion die Abkühlungskurven aufgenommen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit im interessierenden Temperaturbereich betrug etwa 5°C/min. Unterkühlungen der Schmelze konnten nur auf der Nb_2O_5 -reichsten Seite (> 90 Mol % Nb_2O_5) festgestellt werden. Zur Kontrolle wurde jede Abkühlkurve mit einer 2. Probe wiederholt, wobei für die definierten ternären Oxide $2ThO_2 \cdot Nb_2O_5$ und $ThO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ Aufheiz- und Abkühlkurven ebenfalls mit den primär durch Festkörperreaktion erhaltenen reinen Substanzen aufgenommen wurden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt/Rh-Pt-Thermoelement, das in die Schmelze eintauchte. Die Genauigkeit der Temperaturangabe beträgt $\pm 5-8^\circ C$. Die Eichung des Thermoelementes erfolgte durch Bestimmung des Schmelzpunktes von NaCl, Na_2SO_4 oder K_2SO_4 .

3. ERGEBNISSE

3.1. Die Systeme $ThO_2-Nb_2O_5$ und $ThO_2-Ta_2O_5$

3.1.1. *Das Phasendiagramm des Systems $ThO_2-Nb_2O_5$.* Das in Abb. 1 aufgeführte Phasendiagramm des Systems $ThO_2-Nb_2O_5$ wurde durch Bestimmung der Schmelz- und Abkühlungskurven einzelner Mischungen und durch röntgenografische Analyse

⁽¹⁸⁾ C. KELLER, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-225 (1964).

⁽¹⁹⁾ J. B. NELSON and D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **57**, 160 (1945).

⁽²⁰⁾ A. TAYLOR and R. W. FLOYD, *Acta Cryst.* **3**, 285 (1950).

erhalten. Es zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit den Phasendiagrammen der Systeme $ZrO_2-Nb_2O_5$ und $TiO_2-Nb_2O_5$.

Im System $ThO_2-Nb_2O_5$ existieren zwei ternäre Oxide definierter Zusammensetzung mit jeweils kongruentem Schmelzpunkt:

$2ThO_2 \cdot Nb_2O_5$ Schmelzpunkt $1341^\circ C$ für die β -Modifikation und

$ThO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ Schmelzpunkt $1388^\circ C$

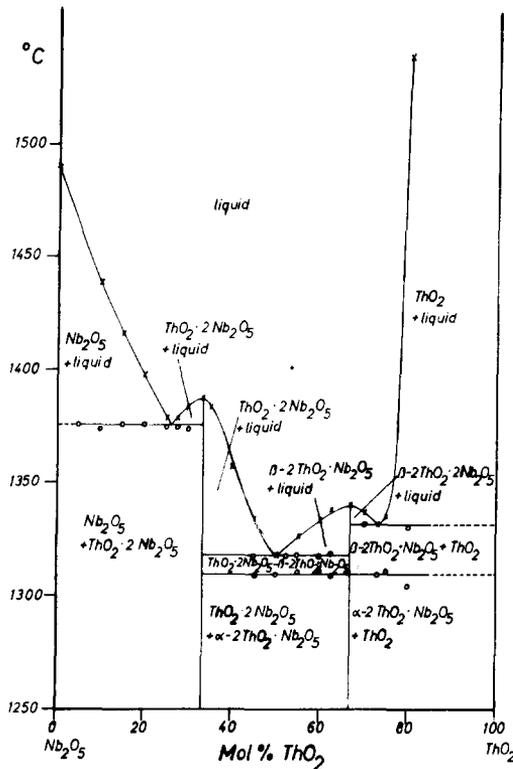


ABB. 1.—Phasendiagramm des Systems $ThO_2-Nb_2O_5$.

Das ternäre Oxid $2ThO_2 \cdot Nb_2O_5$ existiert in 2 Modifikation, deren Umwandlungspunkt bei $1310^\circ C$ liegt. Die Hochtemperaturmodifikation β - $2ThO_2 \cdot Nb_2O_5$ wandelt sich beim Abkühlen stets nach α - $2ThO_2 \cdot Nb_2O_5$ um und kann auch durch Abschrecken nicht in metastabilem Zustand erhalten werden. Die Bildung der β -Modifikation konnte ebenfalls durch Differentialthermoanalyse nachgewiesen werden.

Die Lagen dreier Eutektika im System $ThO_2-Nb_2O_5$ wurden bestimmt zu:

Eutektikum I bei $1376^\circ C$: 26 Mol % ThO_2 , 74 Mol % Nb_2O_5 ;

Eutektikum II bei $1319^\circ C$: 50 Mol % ThO_2 , 50 Mol % Nb_2O_5 und

Eutektikum III bei $1333^\circ C$: 73 Mol % ThO_2 , 27 Mol % Nb_2O_5 .

Die Genauigkeit der Zusammensetzung der Eutektika beträgt ± 1 Mol %.

Infolge des hohen Schmelzpunktes von ThO_2 (ca. 3400°C) konnte mit den vorhandenen Apparaturen die Schmelzkurve oberhalb 80 Mol% ThO_2 nicht mehr aufgenommen werden. Aus Röntgenaufnahmen einiger bis 1550°C dargestellter ThO_2 - Nb_2O_5 -Präparate mit > 80 Mol% ThO_2 kann jedoch geschlossen werden, daß im System ThO_2 - Nb_2O_5 (und ebenfalls im System ThO_2 - Ta_2O_5) kein weiteres ternäres Oxid (z.B. $6\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ analog $6\text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$) gebildet wird. Eine Löslichkeit von

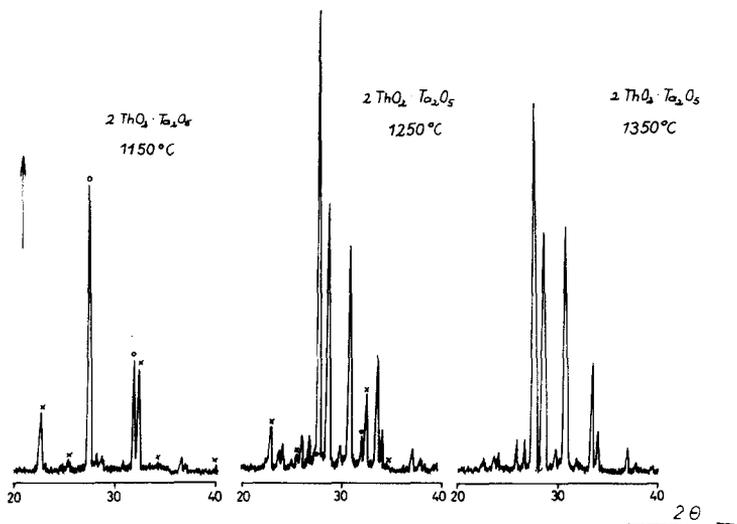


ABB. 2.—Zum Mechanismus der Bildung von $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$
(X = $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$; O = ThO_2)

Nb_2O_5 (bzw. $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$) in ThO_2 konnte bis 1300°C nicht festgestellt werden, da die Gitterkonstanten von ThO_2 in Reaktionsmischungen mit 1–8 Mol% Nb_2O_5 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.

Als Schmelzpunkt für Nb_2O_5 wurde der von REISMAN und HOLTZBERG⁽²¹⁾ gefundene Wert von 1491°C bestätigt.

Eine Sauerstoffabgabe des Nb_2O_5 bei der Schmelzreaktion ist auszuschließen, da sämtliche Proben nach der Schmelze ihre rein weiße Farbe behielten. Schon eine geringe Sauerstoffabgabe des Nb_2O_5 (z.B. ist $\text{NbO}_{2,496}$ hellblau)⁽²²⁾ führt zu einer intensiven Farbvertiefung. Analytische Untersuchungen über die genaue Oxydationszahl des Nb_2O_5 lassen sich nicht durchführen, da die ThO_2 - Nb_2O_5 -Präparate nur mit einer $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze (o.ä.) in Lösung gebracht werden können.

3.1.2. *Röntgenografische Untersuchungen.* Durch Festkörperreaktion von ThO_2 mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 konnten die folgenden ternären Oxide erhalten werden: $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ mit zwei Modifikationen, $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. Für $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ konnte nur die der α -Form des $2\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ analogen Modifikation erhalten werden, doch deutet ein schwacher endothermer Peak auf dem DTA-Diagramm bei 1400 – 1450°C auf eine Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation hin.

⁽²¹⁾ A. REISMAN and F. HOLTZBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3182 (1959).

⁽²²⁾ H. SCHÄFER, F. SCHULTE and R. GRUEHN, *Angew. Chem.* **76**, 536 (1964).

Erhitzt man ein Gemisch $\text{ThO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5 = 2:1$ jeweils nacheinander 8 Stunden auf 1150°C , 1250°C und 1350°C , so zeigt sich, daß die Bildung von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ über die intermediäre Bildung von $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ erfolgt (Abb. 2). Bei 1150°C ist der Anteil von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ gering. Als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt liegt neben unverändertem ThO_2 die Perowskitüberstruktur des $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ vor, während sich bei 1350°C reines $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ bildet. Hält man die Reaktionstemperatur konstant, so beobachtet man bei kurzen Reaktionszeiten ebenfalls die primäre Bildung von $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. Eine analoge Reaktionsfolge konnte ebenfalls bei der Darstellung von $\alpha\text{-}2\text{ThO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ festgestellt werden.

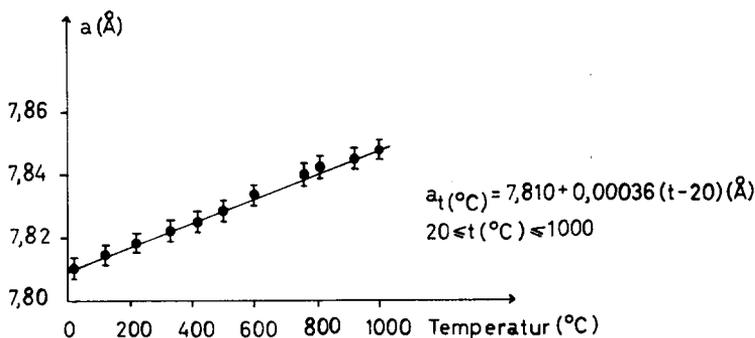


ABB. 3.—Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Die Struktur von $\alpha\text{-}2\text{ThO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ ist gemäß der Linienfolge und Intensität der Röntgenreflexe nahe verwandt mit der Struktur von $2\text{ThO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$, doch lassen sich die linienreichen Diagramme der beiden Verbindungen nicht hochsymmetrisch indizieren.

Das Pulverdiagramm von $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ läßt sich kubisch indizieren mit einer Gitterkonstanten von $(7,810 \pm 0,004)$ Å. Die in Tabelle 1 angegebenen $\sin^2\theta$ -Werte und Intensitäten bis $2\theta < 100^\circ$ (A) wurden aus einem Goniometerdiagramm erhalten, während die Reflexe mit $100^\circ < 2\theta < 180^\circ$ (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 Filmaufnahmen visuell abgeschätzt, wobei in beiden Fällen die Intensität des stärksten Reflexes (220) gleich 5 gesetzt wurde. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $20^\circ < t(^\circ\text{C}) < 1000^\circ$ ist eine lineare Zunahme der Gitterkonstanten verbunden (Abb. 3).

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 $c/a \sim 1$ annimmt:

$$\begin{aligned}\text{ThO}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5 : a &= 7,783 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c &= 7,837 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ c/a &= 1,007\end{aligned}$$

Die hier für $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{ThO}_2\cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich von den Angaben von KOVBA und TRUNOV⁽³⁾ in folgenden Punkten:

(a) KOVBA gibt für $\text{Th}(\text{NbO}_3)_4$ ($=\text{ThO}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$) ein Achsenverhältnis $c/a = 2,016$

TABELLE 1.—INDIZIERUNG VON $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$
 (A = GONIOMETERAUFNAHME, B = FILMAUFNAHME)

	<i>hkl</i>	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$I_{\text{gef.}}$
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

($a = 3,878 \text{ \AA}$; $c = 7,820 \text{ \AA}$) und für $\text{Th}(\text{TaO}_3)_4$ ($=\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$) $c/a = 0,502$ ($a = 7,773 \text{ \AA}$; $c = 3,900 \text{ \AA}$) an. Aus den mit einem Schrittschaltwerk (Abstand $0,005^\circ$ pro Schritt) und hoher Auflösung erhaltenen Goniometerdiagrammen von $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ThO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ ist eindeutig zu ersehen, daß der Reflex mit $(h^2 + k^2 + l^2) = 1$ ein Dublett [(100) + (001)] (siehe z.B. Abbildung 4 für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$) und der Reflex mit $(h^2 + k^2 + l^2) = 5$ ein Triplet [(210) + (201) + (102)] ist. Für $c/a \sim 2$ wären für die genannten Reflexe keine [(001)] bzw. nur eine

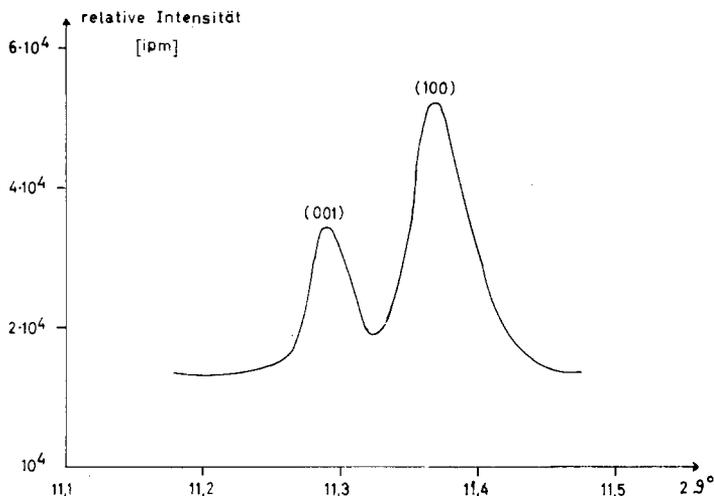


ABB. 4.—Aufspaltung des Reflexes mit $h^2 + k^2 + l^2 = 1$ für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$.

einfache Aufspaltung [(110) + (102)] zu erwarten. Diesem Befund ($c/a \sim 1$) wurde auch bei der Bestimmung der Gitterkonstanten der anderen Verbindungen dieses Typs Rechnung getragen. Für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ mit $c/a \sim 0,5$ könnten einige schwache Reflexe [z.B. (321), (411) und (421)] nicht indiziert werden. Diese Reflexe sind auch in der von KOVBA und TRUNOV angegebenen Indizierungstabelle nicht aufgeführt.

(b) Für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ konnte selbst mit einer bestauflösenden Guinierkamera in den Rückstreubereichen keine Aufspaltung oder Linienverbreiterung festgestellt werden, sodaß das Achsenverhältnis höchstens $c/a = 1 \pm <0,0008$ betragen kann. Dagegen wurde für $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ eine eindeutige tetragonale Aufspaltung festgestellt (siehe z.B. Abbildung 5 für den Reflex mit $(h^2 + k^2 + l^2) = 16$), was nach Kovba bei Verdopplung seines a -Wertes nicht der Fall sein dürfte ($c/a \equiv 1$). Ob die unterschiedlichen Darstellungstemperaturen ($1750\text{--}1800^\circ\text{C}$ nach Kovba gegenüber $1350\text{--}1450^\circ\text{C}$ bei den eigenen Untersuchungen) dafür maßgebend sind, kann nicht gesagt werden, erscheint jedoch zweifelhaft, besonders da auf Hochtemperaturrentgenaufnahmen bis 700°C keine die Fehlergrenzen überschreitende Veränderung des c/a -Verhältnisses beobachtet werden konnte.

$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ bildet mit $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{ThO}_2 \cdot 2(\text{Nb}_x, \text{Ta}_{1-x})_2\text{O}_5$ mit einem c/a -Verhältnis, das mit steigendem x bei kleinen Werten von x stärker zunimmt als bei großen Werten x (Abb. 6). Für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}$) konnte die Bildung einer festen Lösung mit ThO_2 oder X_2O_5 nicht festgestellt werden.

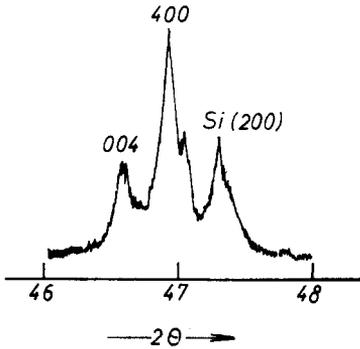
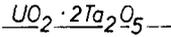


ABB. 5.—Aufspaltung des Reflexes mit $h^2 + k^2 + l^2 = 16$ für $UO_2 \cdot 2Ta_2O_5$.

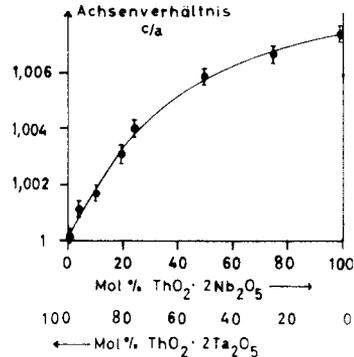


ABB. 6.—Achsenverhältnis c/a für $ThO_2 \cdot 2(Nb_x, Ta_{1-x})_2O_5$ als Funktion von x .

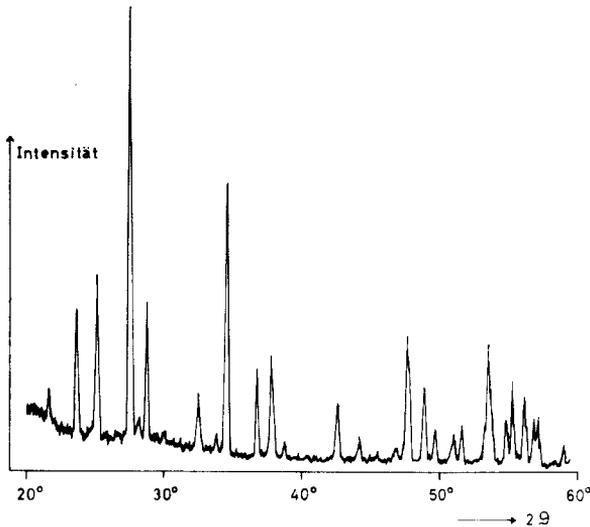


ABB. 7.—Goniometerdiagramm von $UO_2 \cdot Nb_2O_5$.

3.2. Die Systeme $MeO_2 \cdot X_2O_5$ (Me = Pa, U, Np, Pu; X = Nb, Ta)

Durch Festkörperreaktion von MeO_2 mit X_2O_5 im Molverhältnis 1:2 bei 1100–1250°C (X = Nb) bzw. 1200–1450°C (X = Ta) wurden die den ternären Oxiden des Thoriums entsprechenden Verbindungen des Typs $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ erhalten. $UO_2 \cdot 2Nb_2O_5$ konnte nur durch langes Erhitzen (>10 Stunden) bei 1200°C in reiner Form erhalten werden. Bei kurzen Reaktionszeiten sowie bei tieferen Temperaturen ($1050 < t(^{\circ}C) < 1150$) bildet sich stets die Verbindung $UO_2 \cdot Nb_2O_5$ mit unbekannter Struktur. Abbildung 7 enthält einen Ausschnitt aus dem Goniometerdiagramm dieser Verbindung.

Mit Ausnahme von $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ und $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ konnten die genannten ternären Oxide in reiner Form erhalten werden. Bei den Verbindungen des Protactiniums konnte eine weitgehende Oxydation der geringen Mengen des eingesetzten PaO_2 nicht verhindert werden, so daß das gewünschte $\text{PaO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ stets größere Mengen $\text{PaO}_2 \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ enthielt. Bei der Reaktion von NpO_2 mit Nb_2O_5 bildet sich primär $\text{NpO}_2 \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ (siehe Abschnitt 3·5). $\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ konnte nur durch Abschrecken einer $(\text{NpO}_2 + 2\text{Nb}_2\text{O}_5)$ -Schmelze (Schmelzpunkt ca. 1350°C) erhalten werden. Es enthielt hierbei jedoch stets noch $\text{NpO}_2 \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$.

In $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ ist im Vergleich zu PuO_2 die vierwertige Stufe des Plutoniums gegenüber einer Reduktion bedeutend stabilisiert, da bei der Wasserstoffreduktion bei 1400°C noch keine Veränderung des $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ festgestellt werden konnte.

Die Verbindungen des Neptuniums und Plutoniums sind von olivgrüner Farbe, diejenigen des Urans hell- bis dunkelbraun gefärbt.

Die ternären Oxide $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$; $\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}$) besitzen ebenfalls die bei $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ gefundene, tetragonal verzerrte Struktur des $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$. Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Gitterkonstanten 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 Tantalverbindungen.

Dem $2\text{ThO}_2 \cdot \text{X}_2\text{O}_5$ analoge ternäre Oxide der vierwertigen Transthoriumelemente konnten nicht dargestellt werden.

3.3. Die Reaktion von AmO_2 und CeO_2 mit Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5

Die Reaktion von AmO_2 und CeO_2 mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 im Molverhältnis 2:1 führt zu den ternären Oxiden des Formeltyps $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$.^(7,18,23) Führt man entsprechende Reaktionen im Molverhältnis 1:2 durch, so erhält man Substanzen, deren Röntgendiagramme weitgehende Ähnlichkeit mit denjenigen des Formeltyps $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ zeigen. So wurde bereits von KOVBA und TRUNOV (3) ein $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ mit orthorhombischer Struktur ($a = 3,881 \text{ \AA}$; $b = 3,897 \text{ \AA}$; $c = 7,843 \text{ \AA}$) postuliert.

Eingehende Untersuchungen⁽⁷⁾ zeigten jedoch, daß in diesen Verbindungen kein vierwertiges Americium bzw. Cer, sondern Am(III) und Ce(III) vorliegt und daß diese nicht ein Verhältnis $\text{Me}:\text{X} = 1:4$ besitzen, sondern ein Verhältnis $\text{Me}:\text{X} = 1:3$

TABELLE 2.—GITTERKONSTANTEN VON $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ (TETRAGONAL, $Z = 2$)

Substanz	a (Å)	c (Å)	c/a	ρ (röntg.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$7,783 \pm 0,008$	$7,837 \pm 0,008$	$1,00_7$	$5,56_7$
$\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$7,75 \pm 0,02$	$7,81 \pm 0,02$	$1,00_8$	$5,62_8$
$\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$7,727 \pm 0,006$	$7,792 \pm 0,006$	$1,00_8$	$5,72_8$
$\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$7,69 \pm 0,02$	$7,76 \pm 0,02$	$1,00_9$	$5,79_9$
$\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$	$7,67 \pm 0,01$	$7,74 \pm 0,01$	$1,00_9$	$5,85_9$
$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7,810 \pm 0,004$		$1,00_0$	$8,00_2$
$\text{PaO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7,77 \pm 0,02$	$7,78 \pm 0,02$	$1,00_1$	$8,10_9$
$\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7,739 \pm 0,007$	$7,773 \pm 0,007$	$1,00_4$	$8,23_3$
$\text{NpO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7,70 \pm 0,02$	$7,75 \pm 0,02$	$1,00_7$	$8,33_2$
$\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$	$7,654 \pm 0,005$	$7,731 \pm 0,005$	$1,01_0$	$8,46_8$

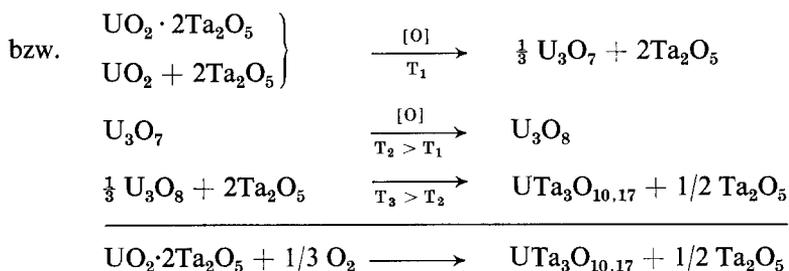
⁽²³⁾ C. KELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **318**, 89 (1962).

gemäß der Schreibweise z.B. $\text{AmO}_{1,5} \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{Am}_{0,33}\text{NbO}_3$. Letztere Formulierung zeigt die nahe strukturelle Beziehung zu z.B. $\text{Th}_{0,25}\text{NbO}_3$. Analoge Verbindungen werden auch von anderen Seltenen Erden erhalten (La–Nd für $X = \text{Nb}$ und La–Er sowie Y für $X = \text{Ta}$).

3.4. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$

Durch Oxydation von $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ mit Luft bzw. Sauerstoff oberhalb 1000°C erhält man ein Gemisch von Ta_2O_5 und $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$. Letztere Verbindung wird in reiner Form durch Reaktion von U_3O_8 mit Ta_2O_5 bei $1100^\circ\text{--}1200^\circ\text{C}$ erhalten.

Der Mechanismus der Bildung von $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$ durch Oxydation von $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ verläuft analog der Bildung aus $\text{UO}_2 + 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ in oxydierender Atmosphäre, wie aus thermogravimetrischen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen zu schließen ist. Als erstes Oxydationsprodukt bildet sich stets U_3O_7 , das weiter zu U_3O_8 oxydiert wird, welches dann mit dem Ta_2O_5 reagiert gemäß:



Durch analoge Reaktionen (Oxydation von $\text{UO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{UO}_2 + 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ oder Reaktion von $2\text{U}_2\text{O}_8 + 9\text{Ta}_2\text{O}_5$ bei 1100°C im O_2 -Strom) erhält man $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$. Die tiefgelbe Farbe von $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$ bzw. die hellbraune Farbe von $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$ sind im Hinblick auf die "gemischte" Wertigkeit des Urans mit der Oxydationszahl des U_3O_8 ($\text{UO}_{2,67}$) etwas überraschend, da binäre und polynäre Oxide mit zwei Wertigkeitsstufen eines Elements in einer Verbindung meist tief gefärbt sind (z.B. U_3O_8 , Molybdänblau, Cer-Uran-Blau).

Die Wertigkeit des Urans in $\text{UX}_3\text{O}_{10,17}$ gemäß der Oxydationsstufe $\text{UO}_{2,67}$ konnte durch thermoanalytische Untersuchungen eindeutig bewiesen werden (Fehlergrenzen $\text{UO}_{2,65+0,02}$). Eine chemische Wertigkeitsbestimmung war nicht möglich, da eine Auflösung von $\text{UX}_3\text{O}_{10,17}$ nur über eine $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ Schmelze o.ä. erfolgen kann. Bei diesen Aufschlußreaktionen ist jedoch eine Wertigkeitsänderung des Urans nicht auszuschließen.

Strukturell analoge Verbindungen konnten auch in den Systemen $\text{PaO}_{2,5}\text{--X}_2\text{O}_5$ ⁽¹⁷⁾ und $\text{NpO}_2\text{--X}_2\text{O}_5$ erhalten werden. Durch Reaktion von $\text{PaO}_{2,5}$ bzw. NpO_2 mit X_2O_5 im Molverhältnis 1:1,5 in Sauerstoffatmosphäre bei $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ ($X = \text{Nb}$) bzw. $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ ($X = \text{Ta}$) erhält man die mit $\text{UX}_3\text{O}_{10,67}$ zumindest isotypen Verbindungen $\text{PaNb}_3\text{O}_{10}$, $\text{PaTa}_3\text{O}_{10}$ und $\text{NpNb}_3\text{O}_{9,5}$. Bei $\text{MeX}_3\text{O}_{10\pm z}$ hat man es also mit einem Strukturtyp zu tun, der in Bezug auf die Sauerstoffbesetzung stark variabel ist. Eine Strukturaufklärung dieses Kristallgitters ist daher von großem Interesse. Das von KOVBA *et al.*⁽²⁴⁾ beschriebene UV_3O_{10} besitzt jedoch eine andere Struktur.

⁽²⁴⁾ L. M. KOVBA, VAN SI-CHUA and E. J. SIROTKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **148**, 113 (1963).

Die Röntgendiagramme der ternären Oxide des Typs $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ ($y = 0,5$ für $\text{Me} = \text{Pa}$; $y = 0,67$ für $\text{Me} = \text{U}$ und $y = 0$ für $\text{Me} = \text{Np}$) lassen sich - wie schon TRUNOV *et al.* für $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$ ($a = 7,404 \text{ \AA}$; $c = 15,80 \text{ \AA}$) gefunden hatte - hexagonal indizieren mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten der Verbindungen dieses Formeltyps enthält Tabelle 3.

TABELLE 3.—GITTERKONSTANTEN DER TERNÄREN OXIDE DES TYPUS $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ ($y < 0,67$) (HEXAGONAL, $Z = 4$)

Verbindung	a (Å) ($\pm 0,003$)	c (Å) ($\pm 0,005$)	c/a	δ (röntg.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{PaNb}_3\text{O}_{10}$	7,414	15,804	2,13 ₂	5,91 ₃
$\text{UNb}_3\text{O}_{10,67}$	7,380	15,968	2,16 ₄	6,06 ₃
$\text{NpNb}_3\text{O}_{8,5}$	7,415	15,854	2,13 ₃	5,87 ₅
$\text{PaTa}_3\text{O}_{10}$	7,425	15,750	2,12 ₁	8,24 ₃
$\text{UTa}_3\text{O}_{10,67}$	7,416	15,770	2,12 ₆	8,41 ₆

Abbildung 8 enthält einen Ausschnitt aus dem Goniometerdiagramm von $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$. Dieses ternäre Oxid zeigt im Vergleich zu den anderen Verbindungen des gleichen Strukturtyps ein etwas abweichendes c/a -Verhältnis. Die Verbindungen des Formeltyps $\text{MeO}_{2+y} \cdot 1,5\text{X}_2\text{O}_5$ scheinen eine enge Phasenbreite zu besitzen, da bei Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ($\text{Me}:\text{X} = 1:2$ bis $1:5$) keine die Fehlergrenzen bedeutend überschreitenden Gitterkonstanten der Grundstruktur gefunden wurden.

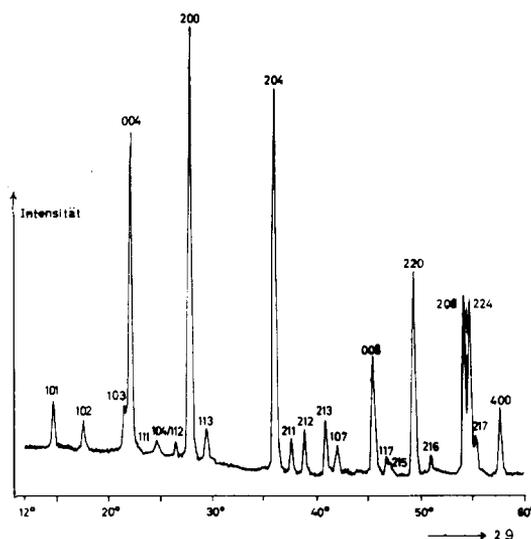


ABB. 8.—Goniometerdiagramm von $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$.

3.5. Ternäre Oxide der Zusammensetzung $\text{UXO}_{5,17}$

Durch Reaktion von U_3O_8 mit Nb_2O_5 im Molverhältnis 2:3 bei 1100°C (Nb) bzw. 1300°C (Ta) erhält man ternäre Oxide der Zusammensetzung $\text{UNbO}_{5,17}$ und $\text{UTaO}_{5,17}$.

Diese sind grauschwarz gefärbt und enthalten gemäß der thermogravimetrischen Analyse wie die zuvor erwähnten $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$ und $\text{UTa}_3\text{O}_{10,17}$ das Uran ebenfalls in der Wertigkeitsstufe des U_3O_8 . $\text{UNbO}_{5,17}$ und $\text{UTaO}_{5,17}$ sind nach Ausweis der Röntgendiagramme isotyp. Nach TRUNOV *et al.*⁽⁵⁾ lassen sich die stärksten Reflexe von $\text{UTaO}_{5,17}$ orthorhombisch-pseudohexagonal indizieren mit $a = 6,463 \text{ \AA}$; $b = 3,780 \text{ \AA}$ und $c = 3,980 \text{ \AA}$. Eine genaue Strukturbestimmung steht noch aus.

3.6. Die Reaktion von MeO_2 mit NbO_2

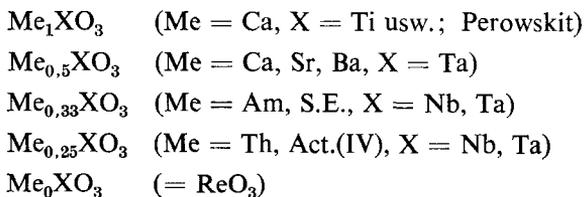
Im System $\text{MeO}_2\text{-NbO}_2$ ($\text{Me} = \text{Th, U, Np}$) konnte bis zum Eintreten einer Schmelzreaktion ($1350\text{-}1400^\circ\text{C}$) weder die Bildung eines definierten ternären Oxids noch die Bildung einer festen Lösung beobachtet werden. Dementsprechend liefert die Reduktion von $\text{UO}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{NpO}_2\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{UNb}_3\text{O}_{10,17}$ und $\text{UNbO}_{5,17}$ stets ein Gemisch von $\text{MeO}_2 + \text{NbO}_2$.

4. DISKUSSION

Nach Ausweis der Röntgendiagramme besteht zwischen den Verbindungen des Niobs und Tantals vom Typ $\text{Me}_{1/n}^{n+}\text{XO}_3$ ($n = 3, 4$) und den tetragonalen Wolframbronzen Me_x^IWO_3 eine enge strukturelle Verwandtschaft. Das Gitter der Wolframbronzen läßt sich nach Magneli (25) sowohl von der ReO_3 -Struktur (Einlagerung der Me^I -Ionen in die Lücken des $[\text{WO}_6]$ -Netzwerkes) als auch von der CaTiO_3 -Struktur (Ausbildung von Fehlstellen auf den A-Gitterplätzen des ABO_3 -Gitters) ableiten. Der Unterschied zwischen den Nb- bzw. Ta-Verbindungen und den Wolframbronzen besteht darin, daß bei den Nb + Ta Verbindungen stets die Wertigkeit von B erhalten bleibt, während bei den Bronzen die Wertigkeit von A keine Veränderung erfährt.

In die Reihe $\text{Me}_{0,25}^{\text{IV}}\text{XO}_3\text{-Me}_{0,33}^{\text{III}}\text{XO}_3$ ordnen sich auch die Verbindungen $\text{Ca}_{0,25}\text{TaO}_3$ (26) (kubische Perowskitstruktur, $a = 3,886 \text{ \AA}$), $\text{Sr}_{0,5}\text{TaO}_3$ ⁽²⁷⁾ (tetragonaler Wolframbronzetyp; $a = 12,41 \text{ \AA}$; $c = 3,90 \text{ \AA}$) und $\text{Ba}_{0,5}\text{TaO}_3$ (dto; $a = 12,60 \text{ \AA}$; $c = 3,95 \text{ \AA}$) ein. Der strukturelle Zusammenhang zwischen $\text{Me}_{0,5}^{\text{II}}\text{TaO}_3$ und Me_x^IWO_3 wurde von GALASSO *et al.*⁽²⁷⁾ durch die Darstellung von Mischkristallen beider Verbindungsklassen (z.B. $\text{K}_{0,5}(\text{W}_{0,5}, \text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ mit $a = 12,36 \text{ \AA}$ und $c = 3,90 \text{ \AA}$ bzw. $(\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,1})(\text{W}_{0,4}, \text{Ta}_{0,6})$ mit $a = 12,33 \text{ \AA}$ und $c = 3,87 \text{ \AA}$) eindeutig sichergestellt.

Da ein struktureller Zusammenhang zwischen $\text{Me}_{1/n}^{n+}\text{XO}_3$ und Me_x^IWO_3 einerseits und zwischen Me_x^IWO_3 und den Grenzstrukturen ReO_3 bzw. CaTiO_3 andererseits nachgewiesen werden konnte, ist auch eine nahe strukturelle Verwandtschaft der $\text{Me}_{1/n}^{n+}\text{XO}_3$ - ($n = 2, 3, 4$) Verbindungen und den ReO_3 - bzw. CaTiO_3 -Strukturen zu folgern, abgesehen von jeweils verschiedenen Überstrukturen. Daher läßt sich analog den Wolframbronzen-auch für die Nb-Ta-Verbindungen eine Übergangsreihe zwischen den ReO_3 - bzw. CaTiO_3 -Grenzstrukturen postulieren gemäß:



⁽²⁵⁾ A. MAGNELI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 330 (1956).

⁽²⁶⁾ L. JAHNBERG, ST. ANDERSON and A. MAGNELI, *Acta. Chem. Scand.* **13**, 1248 (1959).

⁽²⁷⁾ F. GALASSO, L. KATZ and R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5898 (1959).

Durch Mischkristallbildung zwischen diesen einzelnen Formeltypen sollte es möglich sein, einen weitgehend lückenlosen Übergang von der ReO_3 -Struktur zur Perowskitstruktur zu erhalten, wie er bereits für die eigentlichen Wolframbronzen erfolgt ist. Die Bildung derartiger Mischkristalle konnte bereits für die Systeme $\text{Th}_{0,25}\text{NbO}_3\text{-Nd}_{0,33}\text{NbO}_3$ und $\text{Th}_{0,25}\text{TaO}_3\text{-Ca}_{0,5}\text{TaO}_3$ nachgewiesen werden. Interessante Ergebnisse dürften sich aus Einkristalluntersuchungen über die Verteilung der A-Fehlstellen in diesen Mischkristallsystemen ergeben, d.h. eine Klärung der Frage, inwieweit eine statistische oder eine geordnete Besetzung der A-Punktlagen des $\text{A}_{1/n}^{n+}\text{BO}_3$ -Gitters erfolgt.

Anerkennungen—Herrn Prof. Dr SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. JAGODZINSKI für die Herstellung der Guinier-Aufnahmen und Herrn U. BERNDT für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen. Herrn Dr. PARTHEY bin ich für die Anfertigung der differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Aufnahmen zu Dank verpflichtet ebenso wie Herrn Dipl. Ing. THIELE, Fa. Siemens und Halske Karlsruhe für die Goniometeraufnahmen mit dem Schrittschaltwerk. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch leihweise Überlassung eines Röntgengeräts Kristalloflex II der Fa. Siemens und Halske.

TERNÄRE OXIDE DES AMERICIUMS UND EINIGER SELTENER ERDEN VOM TYP $A_x^{III}BO_3$

C. KELLER und K. H. WALTER

Lehrstuhl für Radiochemie, Technische Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung mbH, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Received 2 November 1964)

Zusammenfassung—Durch Festkörperreaktionen wurden folgende ternäre Oxide des dreiwertigen Americiums und einiger Seltener Erden dargestellt: $AmBO_3$ (Aragonitstruktur), $AmAlO_3$ ($LaAlO_3$ -Struktur), $AmVO_3$ ($GdFeO_3$ -Struktur), $Me_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ ($Me = Am, La-Nd$), $Me_2O_3 \cdot 3Ta_2O_5$ ($Me = Am, Y, La-Er$). Die beiden zuletzt genannten Verbindungstypen besitzen gemäß $Me_{0,33}^{III}XO_3$ eine vom Perowskitgitter abgeleitete Struktur.

Darstellungsbedingungen, Eigenschaften und Gitterkonstanten der aufgeführten Verbindungen werden diskutiert.

Abstract—The following ternary oxides of americium and some rare earths are obtained by solid state reactions: $AmBO_3$ (Aragonite-structure), $AmAlO_3$ ($LaAlO_3$ -structure), $AmVO_3$ ($GdFeO_3$ -structure), $Me_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ ($Me = Am, La-Nd$) and $Me_2O_3 \cdot 3Ta_2O_5$ ($Me = Am, Y, La-Er$), the last two types having a structure deduced from the perovskite-lattice according to the formula $Me_{0,33}^{III}XO_3$.

Reaction conditions, properties and lattice constants of the above mentioned ternary oxides are discussed.

1. EINLEITUNG

WIE UNTERSUCHUNGEN über die Festkörperchemie ternärer Oxide des Americiums vom Typ $Am^{III}XO_4$ ergaben,⁽¹⁾ verhält sich $Am(III)$ in diesen Verbindungen weitgehend wie analoge Elemente der Seltenen Erden. Infolge der sehr ähnlichen Ionenradien von $Am(III)$ ($r = 0,99 \text{ \AA}$) und $Nd(III)$ ($r = 0,995 \text{ \AA}$) zeigen diese beiden Elemente als dreiwertige Ionen in ihrem festkörperchemischen Verhalten fast vollständige Übereinstimmung.

Ziel dieser Arbeit war zu untersuchen, ob eine derartige Analogie auch bei Verbindungen des Typs $A_x^{III}BO_3$ vorhanden ist. In der Reihe der Seltenen Erden sind zahlreiche Verbindungen unterschiedlicher Kristallstrukturen dieses Formeltyps bekannt, hingewiesen sei hier nur auf zwei zusammenfassende Arbeiten von ROTH und MITARBEITERN.^(2,3)

2. DARSTELLUNGSBEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Versuche mit Americium wurden mit dem Isotop ^{241}Am (spez. Aktivität 3,2 mCi/mg) stets in Glove-Boxen durchgeführt, pro Versuch wurden 5–10 mg AmO_2 eingesetzt. Die Versuche mit den Seltenen Erden erfolgten nach den üblichen festkörperchemischen Methoden.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte geschah vorwiegend durch röntgenografische Analyse. Die Röntgenaufnahmen wurden mit $CuK\alpha$ -Strahlung in

⁽¹⁾ C. KELLER und K. H. WALTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck).

⁽²⁾ E. M. LEVIN, R. S. ROTH und J. B. MARTIN, *Am. Mineral.* **46**, 1030 (1961).

⁽³⁾ S. J. SCHNEIDER, R. S. ROTH und J. L. WARING, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **65A**, 345 (1961).

114,6 mm Röntgenkammeras nach der asymmetrischen Methode von Straumanis durchgeführt, von den Verbindungen der Seltenen Erden wurden mit einem Kristalloflex (IV) der Firma Siemens und Halske weiterhin Goniometerdiagramme angefertigt. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen geschah nach den Methoden von NELSON-RILEY⁽⁴⁾ und TAYLOR-FLOYD.⁽⁵⁾

Die quantitative Bestimmung des ²⁴¹Am erfolgte radiometrisch über die 60 keV-Eigenstrahlung mit Hilfe eines NaJ(Tl)-Bohrlochszintillationszählers.

3. ERGEBNISSE

3.1. Das System Am₂O₃/B₂O₃

Durch Festkörperreaktion von AmO₂ mit H₃BO₃ oder B₂O₃ im stöchiometrischen Verhältnis in Luft bei 900°C (Reaktionszeit 12 Stunden) erhält man das hellrosa gefärbte AmBO₃. Bei dieser Reaktion tritt vollständiger thermischer Abbau des Am(IV) zu Am(III) ein. AmBO₃ ist in der Siedehitze in konzentrierten Mineralsäuren löslich.

AmBO₃ ist zumindest isotyp mit den Niedertemperaturmodifikationen von LaBO₃ und NdBO₃,⁽²⁾ welche orthorhombische Aragonitstruktur besitzen (Raumgruppe D_{4h}¹⁶-Pnam). Die Gitterkonstanten von AmBO₃ sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1.—GITTERKONSTANTEN DER BISHER BEKANNTEN Me^{III}XO₃-VERBINDUNGEN DES PLUTONIUMS UND AMERICIUMS (MIT AUSNAHME VON MeAlO₃)

Verbindung	Gittersymmetrie	Gitterkonstanten Å			ρ(röntg.) g. cm ⁻³
		a	b	c	
PuCrO ₃ ⁽⁷⁾	Orthorhombisch	5,46	5,51	7,76	9,65
PuMnO ₃ ⁽⁷⁾	Kubisch	3,86			9,89
PuVO ₃ ⁽⁷⁾	Orthorhombisch	5,48	5,61	7,78	9,41
AmVO ₃	Orthorhombisch	5,45 ± 0,01	5,58 ± 0,01	7,76 ± 0,01	9,57
AmBO ₃	Orthorhombisch	5,053 ± 0,005	8,092 ± 0,005	5,738 ± 0,005	8,48

3.2 Das System Am₂O₃/V₂O₃

Im System Am₂O₃/V₂O₅ konnte durch Festkörperreaktion von AmO₂ mit V₂O₅ in Sauerstoffatmosphäre AmVO₄ dargestellt werden.⁽¹⁾ Die Reduktion des AmVO₄ im Wasserstoffstrom führt bei 1200°C zu dem ockerfarbigen AmVO₃.

Wie die Vanadate(III) der leichten Seltenen Erden⁽⁶⁾ und des Plutoniums⁽⁷⁾ kristallisiert AmVO₃ im orthorhombisch deformierten Perowskitgitter mit der Raumgruppe D_{2h}¹⁶-Pbnm. Die Gitterkonstanten sind zusammen mit den Werten für PuCrO₃, PuVO₃ und PuMnO₃⁽⁷⁾ in Tabelle 1 enthalten.

3.3 Das System Am₂O₃/Al₂O₃

Der thermische Umsatz von AmO₂ mit Al₂O₃ bei 1250°C im Wasserstoffstrom ergab keine Reaktion der Komponenten untereinander. Um die zur Reaktion notwendige Temperatur nicht erhöhen zu müssen, wurde eine Mischhydroxidfällung

⁽⁴⁾ J. B. NELSON und D. P. RILEY, *Proc. phys. Soc.* **57**, 160 (1945).

⁽⁵⁾ A. TAYLOR und R. W. FLOYD, *Acta Cryst.* **3**, 285 (1950).

⁽⁶⁾ S. GELLER, *Acta Cryst.* **10**, 243 (1957).

⁽⁷⁾ L. E. RUSSEL, I. P. L. HARRISON und N. H. BRETT, *J. Nucl. Materials* **2**, 310 (1960).

der dreiwertigen Hydroxide von Americium und Aluminium im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Nach 2×8 stündigem Tempern des Mischhydroxidniederschlags bei 1250°C wurde AmAlO_3 als hellrosa gefärbtes Reaktionsprodukt erhalten.

AmAlO_3 besitzt wie die analogen ternären Oxide der Seltenen Erden La, Pr, Nd⁽⁸⁾ und des Plutoniums⁽⁷⁾ ein hexagonal verzerrtes Perowskitgitter mit der Raumgruppe $D_{3d}^5-R\bar{3}m$. Da die hexagonale Indizierung die Rhomboederbedingung $k - h + l = 3n$ erfüllt, ist eine rhomboedrische Beschreibung der Elementarzelle möglich. Die geringe Abweichung des Rhomboederwinkels α von 60° zeigt die große Ähnlichkeit der rhomboedrischen Zelle mit einer aus der kubisch flächenzentrierten Zelle abgeleiteten Pseudozelle auf. Tabelle 2 enthält die Gitterkonstanten von AmAlO_3 .

TABELLE 2.—GITTERKONSTANTEN VON PuAlO_3 UND AmAlO_3 (in Å)

Substanz	Hexagonale Zelle	Primitiv rhomboedrische Zelle	Rhomboedrische Pseudozelle	ρ (röntg.) (g. cm ⁻³)
PuAlO_3	$a = 5,367$ (5,367) $c = 13,12$ (13,43)	$a = 5,344$ (5,33) $\alpha = 60^\circ 18'$ ($56^\circ 4'$)	$a/2 = 3,787$ (3,78) $\alpha = 90^\circ 14'$ ($90^\circ 24'$)	9,28
AmAlO_3	$a = 5,336 \pm 0,005$ $c = 12,91 \pm 0,02$	$a = 5,29$ $\alpha = 60^\circ 32'$	$a/2 = 3,75$ $\alpha = 90^\circ 28'$	9,40

Die Erstdarstellung von PuAlO_3 erfolgte von RUSSEL, HARRISON und BRETT.⁽⁷⁾ Bei der Berechnung bzw. Umrechnung der Gitterkonstanten müssen jedoch einige Fehler aufgetreten sein (siehe z.B. auch in ref. (9)). Mit den in ref. (7) angegebenen d -Werten wurden die in Tabelle 2 aufgeführten neuen Gitterkonstanten von PuAlO_3 berechnet; die in ref. (7) zitierten Werte sind in Klammern mitaufgeführt.

3.4. Ternäre Oxide des Typs $\text{Me}_{0,33}\text{XO}_3$ ($X = \text{Nb, Ta}$)

Untersuchungen über die Reaktionen der Dioxide der Actinidenelemente Thorium bis Plutonium mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 führten zur Synthese der ternären Oxide $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$,⁽⁹⁻¹¹⁾ die eine vom Perowskitgitter abzuleitende Struktur aufweisen.

Die röntgenographische Analyse der Reaktionsprodukte der Festkörperreaktion von AmO_2 mit Ta_2O_5 (Nb_2O_5) im Verhältnis $\text{Am}:\text{Nb}(\text{Ta}) = 1:4$ ergab, daß auch hierbei eine Verbindung gebildet wird, deren Kristallgitter nahe verwandt mit dem Gitter des $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ist. Allerdings handelt es sich nicht um ein ternäres Oxid $\text{Am}_{0,25}\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_3$ mit Am(IV), sondern um $\text{Am}_{0,33}\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_3$ mit dreiwertigem Americium, wie sich aus folgenden Beobachtungen ergibt:

1. Die Gitterkonstanten von $\text{Am}_{0,33}\text{XO}_3$ sind bedeutend größer als durch Extrapolation in der Reihe $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{Th, Pa, U, Np, Pu}$) zu erwarten war;
2. die Reaktionsprodukte der Reaktion von AmO_2 mit Nb_2O_5 (Ta_2O_5) besitzen stets dieselben Gitterkonstanten, unabhängig von der Darstellung im O_2 -, Ar- oder H_2 -Strom und
3. bei einem eingesetzten Verhältnis von $\text{AmO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Ta_2O_5) = 1:2 enthielten die Röntgendiagramme die Reflexe von Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 .

Die Reindarstellung von $\text{Am}_{0,33}\text{NbO}_3$ und $\text{Am}_{0,33}\text{TaO}_3$ gelang durch Tempern der Mischhydroxidfällung aus Americiumhydroxid und Niob- bzw. Tantaloxidhydrat

⁽⁸⁾ S. GELLER und V. B. BALA, *Acta Cryst.* **9**, 1019 (1956).

⁽⁹⁾ C. KELLER, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-225 (1964).

⁽¹⁰⁾ L. M. KOVBA und V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **147**, 622 (1962).

⁽¹¹⁾ C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck).

im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis. Die Synthese des $\text{Am}_{0,33}\text{NbO}_3$ erfolgte bei 1200°C , die des $\text{Am}_{0,33}\text{TaO}_4$ bei 1450°C (Reaktionszeit $2 \times 8\text{h}$). ROTH⁽¹²⁾ fand im System $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ebenfalls die Bildung eines ternären Oxids der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ mit orthorhombisch verzerrter Perowskitstruktur. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte der Festkörperreaktionen der anderen Selten-Erd-Oxide mit Nb_2O_5 bei 1250°C und mit Ta_2O_5 bei 1450°C ergab:

1. Die Oxide der Seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd bilden mit Nb_2O_5 ternäre Oxide vom Typ $\text{SE}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ mit Perowskitfehlstellenstruktur. Die Reaktion der Oxide der Seltenen Erden von Sm bis Lu mit Nb_2O_5 ergab unter den gewählten Versuchsbedingungen ein Gemisch aus SENbO_4 und Nb_2O_5 .

2. Verbindungen des Typs $\text{SE}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ mit Perowskitfehlstellenstruktur werden

TABLE 3.—GITTERKONSTANTEN DER TERNÄREN OXIDE VOM TYP $\text{A}_{0,33}\text{BO}_3$

	Gitterkonstanten (Å)			δ (röntg.) (g. cm ⁻³)
	<i>a</i> *	<i>b</i> *	<i>c</i> †	
$\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,819		7,835	6,43
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$	3,909	3,917	7,904	5,14
(12)	3,910	3,917	7,91	
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,897	3,915	7,879	5,18
$\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,888	3,914	7,852	5,21
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,879	3,909	7,837	5,28
$\text{Am}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,889		7,820	8,69
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,917		7,894	7,55
$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,903		7,875	7,63
$\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,894	3,914	7,848	7,66
$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,883	3,906	7,827	7,75
$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,875	3,892	7,797	7,88
$\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,871	3,885	7,792	7,93
$\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,870		7,784	8,01
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,851		7,780	8,11
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,841		7,768	8,20
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,836		7,758	8,26
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,827		7,752	8,32
$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$	3,828		7,756	7,56

* Jeweils $\pm 0,005 \text{ \AA}$

† Jeweils $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

von den Seltenen Erden La bis Er und Y gebildet. Mit den Oxiden der Seltenen Erden von Tm bis Lu wurde als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus SETaO_4 und Ta_2O_5 erhalten.

Die Goniometerdiagramme einiger ternärer Oxide vom Typ $\text{SE}_{0,33}\text{XO}_3$ lassen orthorhombische Symmetrie erkennen, während in vielen Fällen nur eine tetragonale Auswertung der Röntgenaufnahmen möglich war. Wahrscheinlich kristallisieren diese Verbindungen in einem orthorhombisch verzerrten Perowskitgitter mit nur geringen Unterschieden in den Größen der *a*- und *b*-Achsen. Die tetragonalen (pseudotetragonalen (?)) bzw. (soweit eindeutig erkennbar) orthorhombischen Gitterkonstanten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

⁽¹²⁾ R. S. ROTH, in *Rare Earth Research*, Ed. by E. V. Kleber, p. 89. Macmillan, New York (1961).

Im Gegensatz zu den Verbindungen des Typs $MeO_2 \cdot 2X_2O_5$ ($Me_{0,25}XO_3$) mit tetragonaler Perowskitfehlstellenstruktur und dem Achsenverhältnis $c/a \sim 1^{(11)}$ sind bei den $Me_{0,33}XO_3$ -Verbindungen auf den Röntgendiagrammen keine Aufspaltungen oder zusätzliche Reflexe zu erkennen, die eine Verdopplung der a - (und b -) Achse im Vergleich zur Perowskitgrundstruktur erforderlich machen.

Nach KOVBA⁽¹⁰⁾ existiert im System CeO_2 - Nb_2O_5 ein ternäres Oxid $Ce(NbO_3)_4$ ($=CeO_2 \cdot 2Nb_2O_5$) mit vierwertigem Cer und orthorhombischer Perowskitfehlstellenstruktur ($a = 3,881 \text{ \AA}$; $b = 3,897 \text{ \AA}$ und $c = 7,843 \text{ \AA}$). Nach den in ref. (10) angegebenen Reaktionsbedingungen (N_2 , $1100^\circ C$) wurde jedoch beim Tempern eines Gemisches $CeO_2 + 2Nb_2O_5$ stets die Bildung von $Ce_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5 + Nb_2O_5$ beobachtet. Die Bildung von $Ce_{0,33}NbO_3$ ergab sich aus der Größe der Gitterkonstanten, die sich gut in die Reihe der isostrukturellen Lanthaniden-Verbindungen einfügt und der thermogravimetrischen Analyse (Gewichtsabnahme für $Ce_{0,33}NbO_3$ bei Darstellung aus $CeO_2 + Nb_2O_5$ in Luft: gef.: 1,22%; ber.: 1,38%). Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei dem Kovba'schen $Ce(NbO_4)_3$ um $Ce_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ handelt, allerdings weichen die dort angegebenen Gitterkonstanten stark von den in dieser Arbeit gefundenen Werten ab. Ebenfalls dürfte es sich bei dem $2CeO_2 \cdot 3Nb_2O_5$ von GOLDSCHMIDT⁽¹³⁾ um $Ce_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ handeln, wie sich auch schon aus dem dort gefundenen Verhältnis $Ce:Nb = 1:3$ erkennen läßt.

4. DISKUSSION

Bei der Reaktion von AmO_2 mit B_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_3 und X_2O_5 ($X = Nb, Ta$; $Am:X = 1:3$) erfolgt stets Sauerstoffabgabe des AmO_2 und Bildung von ternären Oxiden mit $Am(III)$. Dreiwertiges Americium verhält sich hinsichtlich der Bildung von ternären Oxiden des Typs A_xBO_3 ähnlich wie sein chemisches Analogon Neodym in der Reihe der Seltenen Erden.

In Bezug auf die Existenz von Verbindungen des Typs $Me_{0,33}^{III}XO_3$ zeigt sich ein deutlicher Unterschied im festkörperchemischen Verhalten von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 , da Niob nur mit den leichten Lanthaniden (La-Nd), Tantal dagegen auch noch mit den mittelschweren Lanthaniden (La-Er) zu $A_{0,33}BO_3$ reagiert.

Anerkennungen—Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für die stetige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn U. BERNDT für die Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Röntgengerätes Kristalloflex II der Firma Siemens und Halske.

⁽¹³⁾ H. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* 62, 241 (1960).

DARSTELLUNG, GITTERKONSTANTEN UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN EINIGER TERNÄRER OXIDE DES PLUTONIUMS, AMERICIUMS UND CURIUMS VOM TYP $Me^{III}X^V O_4$

C. KELLER und K. H. WALTER

Lehrstuhl für Radiochemie, Technische Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, Kernforschungszentrum

(Received 11 November 1964)

Zusammenfassung—Durch Fällungs- und Festkörperreaktionen konnten folgende ternären und quarternären Oxide der Elemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium erhalten werden:

NpP_2O_7 (α - ThP_2O_7 -Struktur); $AmPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$ ($LaPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$ -Struktur); $CmPO_4$; $AmAsO_4$, $PuAsO_4$ und $AmPO_4$ ($CePO_4$ -Struktur); $PuNbO_4$, $AmNbO_4$, $CmNbO_4$, $AmTaO_4$ und $CmTaO_4$ (β -Fergusonittyp); $PuTaO_4$ ($PrTaO_4$ -Typ); $(Pu_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$, $(Am_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ und $(Cm_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ (Fluoritstruktur); $Ba(Me_{0,5}, X_{0,5})O_3$ ($X = Nb, Ta, Pa$; $Me = Pu, Am$ mit geordneter Perowskitstruktur) sowie $AmNbTiO_6$ und $AmTaTiO_6$ (Priorittyp). Die Verbindungen sind isotyp mit den ternären oder quarternären Oxiden der Seltenen Erden mit ähnlichem Ionenradius. Die Existenz von $(Ac_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ konnte mittels radiochemischer Methoden nachgewiesen werden.

Darstellungsbedingungen, chemische Eigenschaften und Gitterkonstanten der angegebenen Verbindungen werden diskutiert.

Abstract—The following compounds of neptunium, plutonium, americium and curium could be obtained by precipitation or solid state reactions:

NpP_2O_7 (α - ThP_2O_7 -structure); $AmPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$ ($LaPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$ -structure); $CmPO_4$, $AmAsO_4$, $PuAsO_4$ and $AmPO_4$ ($CePO_4$ -structure); $PuNbO_4$, $AmNbO_4$, $CmNbO_4$, $AmTaO_4$ and $CmTaO_4$ (β -fergusonite-type); $PuTaO_4$ ($PrTaO_4$ -type); $(Pu_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$, $(Am_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ and $(Cm_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ (CaF_2 -structure); $Ba(Me_{0,5}, X_{0,5})O_3$ ($Me = Pu, Am$; $X = Nb, Ta, Pa$ with ordered perovskite structure) as well as $AmNbTiO_6$ and $AmTaTiO_6$ (Priorite-type). These compounds are mostly isotypic with the compounds of Rare Earth Elements having the same ionic radius. The existence of $(Ac_{0,5}, Pa_{0,5})O_2$ could be established by radiochemical methods.

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

1. EINLEITUNG

DIE FESTKÖRPERREAKTIONEN der Oxide der dreiwertigen Seltenen Erden mit den Pentoxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems wurden in den vergangenen Jahren von zahlreichen Autoren eingehend untersucht. In der Mehrzahl der Fälle konnten die dabei erhaltenen ternären und polynären Oxide sowohl chemisch als auch strukturell eindeutig charakterisiert werden. Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob die dreiwertigen Transuranelemente Plutonium, Americium und Curium analoge Festkörperreaktionen wie die Lanthaniden zeigen.

2. DARSTELLUNGSBEDINGUNGEN UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Für die Untersuchungen standen folgende Isotope der betreffenden Elemente zur Verfügung: ^{231}Pa (spez. Aktivität: $48 \mu Ci/mg$), ^{237}Np ($0,68 \mu Ci/mg$), ^{239}Pu ($61 \mu Ci/mg$),

^{241}Am (3,2 mCi/mg) und ^{244}Cm (83 mCi/mg). Sämtliche Versuche wurden in Glove-Boxen durchgeführt. Für die einzelnen Versuche wurden jeweils 5–10 mg des betreffenden Actinidenelements eingesetzt mit Ausnahme der Cm-Versuche, bei welchen pro Versuch mangels größerer Substanzmengen nur ca. 10–20 μg verwendet wurden.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte hauptsächlich auf röntgenografischem Wege. Die Röntgenaufnahmen wurden mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung in 114,6 mm Kameras nach der asymmetrischen Wege von Straumanis erhalten und die Gitterkonstanten nach den Methoden von NELSON-RILEY⁽¹⁾ und TAYLOR-FLOYD⁽²⁾ bestimmt. Die Hochtemperaturröntgenaufnahmen wurden mit einer 19 cm Hochtemperaturkamera der Firma Unicam durchgeführt. Bei den chemischen Analysen wurde Plutonium gravimetrisch als PuO_2 und Americium radiometrisch durch Messung der 60 KeV- γ -Strahlung im NaJ(Tl)-Bohrlochszintillationszähler bestimmt. Bei allen säurelöslichen Verbindungen wurde die Wertigkeit des Transuranelements durch Aufnahme eines Absorptionsspektrums mit einem "Cary Model 14 Recording Spectrophotometer" nachgeprüft.

3. ERGEBNISSE

3.1. Die Systeme $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$

AmPO_4 (hellrosa) und CmPO_4 (weiß) wurden durch Fällungsreaktionen aus den schwach sauren Lösungen ($[\text{H}^+] < 0,1 \text{ m}$) der entsprechenden Actiniden durch Zugabe einer verdünnten Lösung von Na_2HPO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erhalten.

AmPO_4 existiert wie die Orthophosphate des Actiniums,⁽³⁾ Plutoniums⁽⁴⁾ und der leichten Seltenen Erden⁽⁵⁾ in zwei Modifikationen. Der nach der Fällung unterhalb 200°C getrocknete Am-Phosphatniederschlag besitzt eine hexagonale Struktur (Raumgruppe $D_4^6\text{-C}6_2$). Wie MOONEY^(6,7) zeigte, vermag dieses Gitter pro Formeleinheit maximal 0,5 Moleküle Wasser zeolithisch aufzunehmen, sodaß diesem Strukturtyp die Summenformel $\text{MePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Die geringe thermische Stabilität dieser Phosphatmodifikation legt die Vermutung nahe, daß die Anwesenheit von zeolithisch gebundenem Wasser zur Stabilisierung des Gitters notwendig ist. Im Falle des $\text{AmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ konnte infolge der geringen Substanzmengen und des geringen Wassergehaltes (maximal 2,6% bei $0,5\text{H}_2\text{O}$) eine exakte analytische Wasserbestimmung nicht durchgeführt werden. Etwas überraschend ist jedoch, daß sich die hexagonale Modifikation des Am-Phosphats auch bei 10-stündigem Tempern bei 200°C nicht veränderte, d.h. entweder ist dieser Strukturtyp doch bedeutend stabiler als bisher angenommen wurde und hält das zeolithische Wasser sehr fest gebunden oder der Strukturtyp ist auch ohne dieses Wasser beständig. Eine Entscheidung darüber konnte nicht getroffen werden. Die am besten kristallisierenden Substanzen des hexagonalen Am-Orthophosphats wurden durch hydrothermale Reaktion bei 150°C erhalten. Bedingt durch die hohe α -Aktivität des ^{244}Cm konnte von CmPO_4 kein Röntgendiagramm erhalten werden.

⁽¹⁾ I. B. NELSON and D. P. RILEY, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **57**, 160 (1945).

⁽²⁾ A. TAYLOR and R. W. FLOYD, *Acta Crystallog.* **3**, 285 (1950).

⁽³⁾ S. FRIED, F. HAGEMANN and W. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 771 (1950).

⁽⁴⁾ C. W. BJORKLUND, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 6347 (1958).

⁽⁵⁾ A. PABST, *Amer. Mineral.* **36**, 60 (1951).

⁽⁶⁾ R. C. L. MOONEY, *Acta Crystallog.* **3**, 337 (1950).

⁽⁷⁾ R. C. L. MOONEY, *J. Chem. Phys.* **16**, 1003 (1948).

Durch Erhöhung der Trocknungstemperatur auf $> 200^\circ C$ wandelte sich das hexagonale Am-Orthophosphat in eine 2. Modifikation mit monoklinem Huttonit-($ThSiO_4$)-Gitter (Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/h$) um. Diese Umwandlung ist von einer ungewöhnlichen Vergrößerung der Dichte um ca. 20% begleitet.

Das monokline $AmPO_4$ ist bis über $1000^\circ C$ stabil. Dies erlaubt auch die direkte Darstellung von $AmPO_4$ durch Festkörperreaktion aus AmO_2 und $(NH_4)_2HPO_4$ im stöchiometrischen Molverhältnis. Bei Reaktionstemperaturen von $600-1000^\circ C$ erfolgt vollständiger thermischer Abbau des Am(IV) zu Am(III).

Die gefällten Am-Phosphate sind in verdünnten Säuren leicht löslich, dagegen löst sich das geglühte $AmPO_4$ nur in starken Mineralsäuren in der Siedehitze. Versuche zur Darstellung von $NpPO_4$ führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Bei Zugabe einer Lösung von Na_2HPO_4 zu einer reinen Np^{3+} -Lösung, die durch katalytische Reduktion von Np(V) mit Wasserstoff erhalten wurde, bildete sich ein hellgrüner Niederschlag, der nach Tempern bei $600^\circ C$ im Argonstrom laut Ausweis des Röntgendiagramms NpP_2O_7 darstellt. Dies konnte auch durch Vergleich des Röntgendiagramms mit demjenigen des in reiner Form dargestellten NpP_2O_7 festgestellt werden. Np(IV)-Pyrophosphat besitzt kubische Struktur und ist isotyp mit $\alpha-ThP_2O_7$, $\alpha-UP_2O_7$ ⁽⁸⁾ und PuP_2O_7 ⁽⁴⁾

$Pu^{III}AsO_4$ wurde durch Zugabe einer $(NH_4)_2HASO_4$ -Lösung zu einer schwach sauren ($\sim 0,1$ M HCl) Pu^{3+} -Lösung als hellgrüner Niederschlag erhalten. Das hellrosa gefärbte $AmAsO_4$ wurde durch Verglühen eines—durch gemeinsames Eindampfen erhaltenen— $Am(NO_3)_3 + (NH_3)_2HASO_4$ -Gemisches (1:1) bei $1000^\circ C$ erhalten. $PuAsO_4$ und $AmAsO_4$ besitzen wie die Arsenate der leichten Lanthaniden⁽⁹⁾ ebenfalls monokline Huttonitstruktur.

Die Gitterkonstanten der beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammen mit den Werten der bisher dargestellten Actiniden(III)-Phosphate und -(IV)-Pyrophosphate aufgeführt.

TABELLE 1.—GITTERKONSTANTEN DER ACTINIDENPHOSPHATE UND -ARSENATE

	Literatur	Gittersymmetrie	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β	$\rho(\text{g/cm}^3)$ (berechnet)
$AcPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$	3	hexagonal	$7,21 \pm 0,02$		$6,64 \pm 0,03$		5,48
$PuPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$	4	hexagonal	7,01		6,40		6,27
$AmPO_4 \cdot 0-0,5H_2O$		hexagonal	$6,99 \pm 0,01$		$6,39 \pm 0,01$		6,35
$PuPO_4$	4	monoklin	6,73	7,00	6,42	$103,8^\circ$	7,55
$AmPO_4$		monoklin	$6,73 \pm 0,02$	$6,93 \pm 0,02$	$6,41 \pm 0,02$	$103^\circ 50'$	7,66
$\alpha-ThP_2O_7$	8	kubisch	$8,721 \pm 0,006$				4,04
$\alpha-UP_2O_7$	8	kubisch	$8,606 \pm 0,006$				4,25
NpP_2O_7		kubisch	$8,565 \pm 0,01$				4,34
PuP_2O_7	4	kubisch	8,560				4,37
$PuAsO_4$		monoklin	$6,92 \pm 0,02$	$7,09 \pm 0,02$	$6,66 \pm 0,02$	$105^\circ 27'$	7,97
$AmAsO_4$		monoklin	$6,89 \pm 0,02$	$7,06 \pm 0,02$	$6,62 \pm 0,02$	$105^\circ 30'$	8,13

3.2. Das System Am_2O_3/V_2O_5

Die Festkörperreaktion von AmO_2 mit V_2O_5 (Molverhältnis 2:1) bei Temperaturen oberhalb $600^\circ C$ an Luft führt zur Bildung des rotbraunen $AmVO_4 \cdot AmVO_4$ besitzt wie die Vanadate(V) der Seltenen Erden⁽⁹⁾ tetragonale Zirkonstruktur (Raumgruppe $D_{4h}^{16}-I_4/amd$) mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,31 \pm 0,01 \text{ \AA}; c = 6,42 \pm 0,01 \text{ \AA}; c/a = 0,878; \rho(\text{röntg.}) = 6,89 \text{ g. cm}^{-3}$$

⁽⁸⁾ A. BURDESE and M. LUCCO BORLERA, *Ann. Chim.* **53**, 333 (1963).

⁽⁹⁾ H. SCHWARZ, *Z. anorg. Chem.* **323**, 44 (1963).

3.3. Die Systeme $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Nb, Ta, Pa}$)

Zumindest rein formal führt die Festkörperreaktion von Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Pu, Am, Cm}$) mit ($\text{X} = \text{Nb, Ta, Pa}$) im Molverhältnis 1:1 zu ternären Oxiden des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$. Die zum Umsatz führenden Temperaturen liegen dabei für die Reaktionen mit Pa_2O_5 am niedrigsten, bereits bei 900°C wird die Bildung von Actiniden(III)-Protactinium(V)-Doppeloxyden beobachtet. Bei Reaktionszeiten von 2×8 Stunden und Argon als Spülgas war für die Versuche mit $\text{X} = \text{Nb}$ jedoch eine Mindesttemperatur von 1100°C und für $\text{X} = \text{Ta}$ eine solche von 1350°C notwendig. Bei den Versuchen mit $\text{Me} = \text{Am}$ wurde stets AmO_2 eingesetzt, welches unter den Reaktionsbedingungen zu Am(III) abgebaut wird. Die Darstellung von PuTaO_4 aus $\text{PuO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ erfolgte in Wasserstoffatmosphäre. PuNbO_4 konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Zwischen PuO_2 und NbO_2 wurde unterhalb der Schmelztemperatur des Gemisches ($1260 \pm 40^\circ\text{C}$) keine Reaktion festgestellt. Die Darstellung von PuNbO_4 gelang jedoch durch direkte Synthese von Pu_2O_3 und Nb_2O_5 . Da Pu_2O_3 nur schwierig rein dargestellt werden kann, wurde von einem Gemisch $\text{PuO}_2 + \text{Pu}_2\text{O}_3$ ausgegangen, welches durch Wasserstoffreduktion von PuO_2 bei 1450°C mit einem Gehalt von ca. 40% Pu_2O_3 erhalten wurde. PuNbO_4 konnte aufgrund charakteristischer Reflexe auf dem Röntgendiagramm eindeutig identifiziert werden, das erhaltene Präparat war jedoch stark mit PuO_2 und $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ verunreinigt.

Die ternären Oxide des Curiums wurden durch Verglühen von Mischhydroxidfällungen $\text{Cm}(\text{OH})_3 + \text{X}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (2:1) dargestellt. Eine Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgte allein aufgrund charakteristischer Röntgenreflexe.

Die ternären Oxide MeXO_4 ($\text{X} = \text{Nb, Ta, Pa}$) sind in Säuren unlöslich und können nur über eine $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze o.ä. in Lösung gebracht werden.

Die ternären Oxide MeXO_4 ($\text{Me} = \text{Am, Cm}$; $\text{X} = \text{Nb, Ta}$) und PuNbO_4 besitzen wie die Mehrzahl der analogen Verbindungen der Seltenen Erden^(10–13) die bei Zimmertemperatur stabile monokline β -Fergusonitstruktur. Die tetragonale Hochtemperaturmodifikation kann auch durch Abschrecken bei Raumtemperatur nicht in metastabilem Zustand erhalten werden. Bei Temperaturerhöhung erfolgt eine kontinuierliche Aufrichtung des monoklinen Gitters, bis bei einer bestimmten Temperatur die tetragonale Symmetrie erreicht wird.^(14,15) Dies zeigt Abb. 1 für die Umwandlung von AmNbO_4 ; die Umwandlungstemperatur beträgt $660 \pm 20^\circ\text{C}$.

PuTaO_4 besitzt die unbekanntete Struktur der Tantalate der leichten Lanthaniden (La, Ce, Pr).⁽¹⁰⁾

Die ternären Oxide MePaO_4 besitzen wie die analogen Verbindungen der Lanthaniden^(11,16) Fluoritstruktur mit statistischer Verteilung der Metallionen auf die Ca^{2+} -Plätze des CaF_2 -Gitters, was durch die Schreibweise $(\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ ausgedrückt wird. Wie im Falle des Ce–Pa-Doppeloxyds ist die Gitterkonstante des Pu–Pa-Doppeloxyds im Vergleich zu den übrigen Doppeloxyden der Lanthaniden und

⁽¹⁰⁾ C. KELLER, *Z. anorg. Chem.* **318**, 89 (1962).

⁽¹¹⁾ C. KELLER, Report KFK-225 (1964).

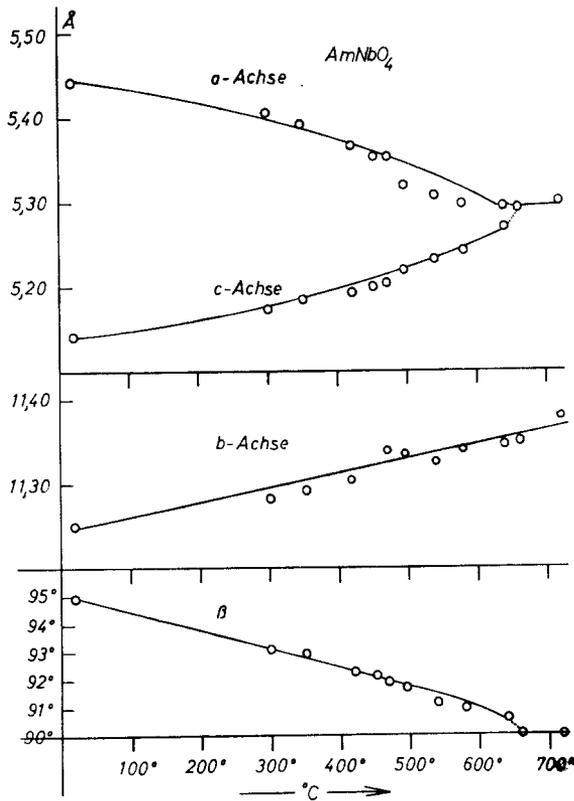
⁽¹²⁾ A. I. KOMKOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **126**, 853 (1959).

⁽¹³⁾ H. P. ROOKYBY and E. A. D. WHITE, *Acta Crystallog.* **16**, 888 (1963).

⁽¹⁴⁾ K. A. GINGERICH and H. E. BAIR, *12th Ann. Conf. Appl. of X-ray Anal.*, Denver, 1963 (Conf. 174-9).

⁽¹⁵⁾ V. S. STUBICAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 55 (1964).

⁽¹⁶⁾ C. KELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*

ABB. 1.—Zur Strukturumwandlung von AmNbO_4 .

Actiniden bedeutend geringer. Es liegt daher wahrscheinlich eine Fluoritphase $(\text{Pu}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2+y}$ ($0,5 > y > 0$) mit partiell Pu(IV) vor. Die Gitterkonstanten der Verbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2.—GITTERKONSTANTEN DER TERNÄREN OXIDE VOM TYP MeXO_4

Gittersymmetrie	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	β	$\rho(\text{röntg.})$ (g/cm^3)
AmVO_4	$7,31 \pm 0,01$		$6,42 \pm 0,01$		6,89
PuNbO_4	5,46	11,27	5,17	$94^\circ 35'$	8,29
AmNbO_4	$5,44 \pm 0,01$	$11,25 \pm 0,01$	$5,14 \pm 0,01$	$94^\circ 57'$	8,42
CmNbO_4	$5,42 \pm 0,02$	$11,22 \pm 0,02$	$5,13 \pm 0,02$	$94^\circ 40' \pm 20'$	8,56
PuTaO_4					
AmTaO_4	$5,48 \pm 0,01$	$11,21 \pm 0,01$	$5,12 \pm 0,01$	$95^\circ 22'$	10,30
CmTaO_4	$5,44 \pm 0,02$	$11,17 \pm 0,02$	$5,08 \pm 0,02$	$95^\circ 25' \pm 20'$	10,57
$(\text{Pu}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2+y}$	$5,443 \pm 0,003$				10,98
$(\text{Am}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$	$5,458 \pm 0,002$				10,94
$(\text{Cm}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$	$5,43 \pm 0,01$				11,16

3.4. Zur Frage der Existenz von $(\text{Ac}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$

Die Untersuchungen im System $\text{Ac}_2\text{O}_3/\text{Pa}_2\text{O}_5$ wurden auf radiochemischem Wege ausgeführt. ^{227}Ac ($t_{1/2} = 22\text{a}$) ist das Tochterprodukt des Zerfalls von ^{231}Pa . Für die Versuche wurde ein Pa_2O_5 -Präparat verwendet, dessen letzte ^{227}Ac -Abtrennung mehr als zwei Jahre zurücklag. Dieses Präparat wurde mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Dabei fällt $\text{Pa}_2\text{O}_5\text{aq}$ als schwerlöslicher Niederschlag aus, der nach längerem Stehen mit verdünnten Säuren nicht mehr in

Lösung gebracht werden kann. Behandelt man diesen hydrolysierten Aufschluß mit 2n Salzsäure, so zeigt der Verlauf der β -Aktivitätsrate der erhaltenen Lösung über einen Zeitraum von ca. 100 Tagen keinen Abfall (Kurve I in Abb. 2). Da aus papierchromatografischen Untersuchungen hervorgeht, daß sich kein ^{231}Pa mit in Lösung befindet, ist zu schließen, daß ^{227}Ac mit seinen im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Tochterprodukten gelöst wurde. Wird das $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ vor der Säurebehandlung geglüht (8h, 1250°C), so fällt die Aktivität der Lösung mit einer Halbwertszeit von 18,5d ab (Kurve II in Abb. 2), d.h. das Ac wurde in einen säurelöslichen Zustand überführt, der in diesem Falle nur $(\text{Ac}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ sein kann.

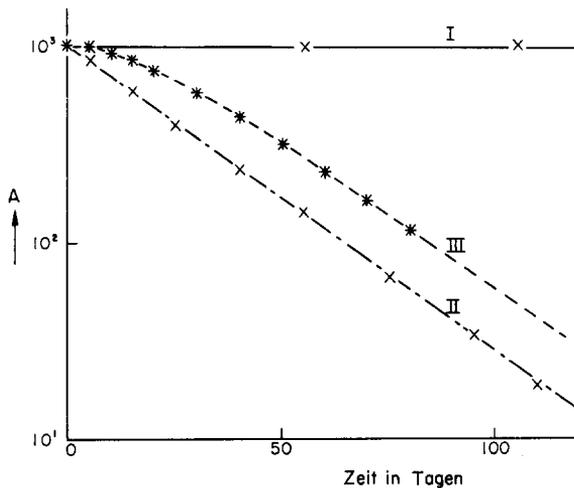


ABB. 2.— β -Aktivitätskurven säurebehandelter Pa_2O_5 -Präparate.

Der im β -Zähler gemessene Abfall von 18,5d 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 $(\text{Me}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ in 2n HCl vollkommen unlöslich sind, war dies auch für $(\text{Ac}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ zu erwarten. Das Ergebnis dieser Versuche ist also:

- (1) Ac_2O_3 reagiert mit Pa_2O_5 zu $(\text{Ac}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$;
- (2) Pa_2O_5 reagiert mit ThO_2 und RaO bei 1250°C nicht oder nur in geringem Maße.

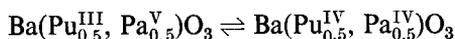
Unter der Annahme einer vollständigen Löslichkeit von $^{227}\text{ThO}_2$ und ^{223}RaO müßte die gemessene β -Aktivität infolge des laufenden Gleichgewichts nach Kurve III Abb. 2 abnehmen.

3.5. Quarternäre Oxide mit geordneter Perowskit- und Prioritstruktur

Die ternären Oxide MeXO_4 ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}$; $\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Pa}$) reagieren mit Bariumkarbonat oder Bariumoxid bei 1200 – 1300°C (Nb, Ta) bzw. 1350 – 1400°C (Pa) zu den quarternären Oxiden $\text{Ba}(\text{Me}_{0,5}, \text{X}_{0,5})\text{O}_3$. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man auch durch direkte Synthese aus den Komponenten Me_2O_3 , X_2O_5 und BaO .

Die quarternären Oxide besitzen geordnete Perowskitstruktur, Me und X sind

dabei geordnet auf die Plätze des Ti im CaTiO_3 -Gitter verteilt. Die dadurch bedingten Überstrukturlinien sind auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen der dargestellten ternären Oxide schwach, aber eindeutig sichtbar. Aus der für das Gitter des $\text{Ba}(\text{Pu}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_3$ gefundene Gitterkonstanten kann nicht auf eine (III-V)-Verbindung geschlossen werden, sondern auf einen Wertigkeitsaustausch der Schwermetallionen im Gitter gemäß:



Die Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

TABELLE 3.—GITTERKONSTANTEN DER QUARTERNÄREN OXIDE Ba_2MeXO_6 UND AmXTiO_6

	Gittersymmetrie	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\rho(\text{röntg.})$ (g/cm^3)
$\text{Ba}_2\text{AmNbO}_6$	kubisch	$8,520 \pm 0,008$			7,57
$\text{Ba}_2\text{PuTaO}_6$	kubisch	$8,59 \pm 0,01$			8,28
$\text{Ba}_2\text{AmTaO}_6$	kubisch	$8,518 \pm 0,008$			8,54
$\text{Ba}_2\text{PuPaO}_6$	kubisch	$8,748 \pm 0,006$			8,34
$\text{Ba}_2\text{AmPaO}_6$	kubisch	$8,793 \pm 0,009$			8,23
AmNbTiO_6	orthorhombisch	$5,34 \pm 0,01$	$11,00 \pm 0,02$	$7,53 \pm 0,01$	7,18
AmTaTiO_6	orthorhombisch	$5,35 \pm 0,01$	$10,98 \pm 0,02$	$7,49 \pm 0,01$	8,54

Auch in den quarternären Oxiden des Typs $\text{Ba}(\text{Me}_{0,5}, \text{X}_{0,5})\text{O}_3$ zeigen Plutonium und Americium weitgehende Analogien zu den Seltenen Erden,^(11,17,18) die gleiche Struktur aufweisen.

Die Festkörperreaktion von AmNbO_4 bzw. AmTaO_4 mit TiO_2 führt zu den quarternären Oxiden AmNbTiO_6 und AmTaTiO_6 . Auf einfache Weise lassen sich diese Verbindungen durch thermischen Umsatz der Komponenten AmO_2 , Nb_2O_5 (Ta_2O_5) und TiO_2 darstellen. Eine 24-stündige Reaktion bei 1150°C an der Luft führt zu den reinen Verbindungen.

Nach Ausweis der Röntgendiagramme sind die Americiumverbindungen mit den entsprechenden quarternären Oxide der Seltenen Erden SENbTiO_6 ($\text{SE} = \text{La bis Eu}$)^(19,20) und SETaTiO_6 ($\text{SE} = \text{La bis Dy}$)⁽¹⁷⁾ isotyp. Natürliche strukturelle Analoga dieser Verbindungen sind die Minerale der Äschynit-Prioritgruppe, sie kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pcmn. Die Gitterkonstanten der beiden Verbindungen sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten.

4. DISKUSSION

Während von den Elementen Plutonium und Americium mit den stark basischen Oxiden der Alkali- und Erdalkalimetalle ternäre Oxide der höheren Wertigkeitsstufen (+4, +5, +6) erhalten werden können,⁽²¹⁾ ist dies mit den schwach basischen bzw. sauren Oxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems bei Americium

⁽¹⁷⁾ L. BRIXNER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 352 (1960).

⁽¹⁸⁾ F. GALASSO and W. DARBY, *J. Phys. Chem.* **66**, 131 (1962).

⁽¹⁹⁾ W. B. ALEXANDROW, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **153**, 672 (1963).

⁽²⁰⁾ A. I. KOMKOV, M. T. BELOPOLSKI, S. G. CERNORUK and D. A. KOLPAKOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **147**, 687 (1962).

⁽²¹⁾ C. KELLER, L. KOCH and K. H. WALTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (im Druck).

offensichtlich nicht mehr möglich. Die Festkörperreaktion von AmO_2 mit den Pentoxiden der Elemente der fünften Gruppe des Periodensystems führt stets zu einem thermischen Abbau des Am(IV) zu Am(III) .

In den dargestellten Sauerstoffverbindungen des dreiwertigen Plutoniums, Americiums und Curiums verhalten sich diese Elemente vollkommen analog den Seltenen Erden. Die Strukturen der erhaltenen ternären und quarternären Oxide der Actinidenelemente entsprechen denen der Lanthanidenelemente mit ähnlichem Ionenradius (Pr^{3+} für Pu^{3+} , Nd^{3+} für Am^{3+}).

Anerkennung—Herrn Prof. Dr. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für die stetige Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung eines Röntgengerätes Kristalloflex II der Firma Siemens und Halske ebenfalls zu Dank verpflichtet.