

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

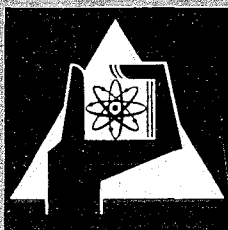
November 1966

KFK 517

Institut für Radiochemie

Gitterkonstanten von Alkali-Actiniden(IV)-Fluoriden

C. Keller, H. Schmutz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



GITTERKONSTANTEN VON ALKALI-ACTINIDEN(IV)-FLUORIDEN

C. Keller und H. Schmutz

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

(Received 8 September 1966)

Die Verbindungen $\text{LiF} \cdot \text{NpF}_4$, $\text{LiF} \cdot \text{PuF}_4$, $7\text{NaF} \cdot 6\text{NpF}_4$, $7\text{NaF} \cdot 6\text{PuF}_4$, $2\text{NaF} \cdot \text{NpF}_4$,
 $2\text{NaF} \cdot \text{PuF}_4$, $7\text{KF} \cdot 6\text{NpF}_4$, $7\text{KF} \cdot 6\text{PuF}_4$, $7\text{RbF} \cdot 6\text{NpF}_4$ und $7\text{RbF} \cdot 6\text{PuF}_4$ wurden darge-
stellt und ihre Gitterkonstanten bestimmt (1). Alle Verbindungen er-
wiesen sich als isotyp mit bekannten analogen Actinidenverbindungen
wie z.B. den Uranverbindungen $\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$ (2), $7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$ (3), $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ (4),
 $7\text{KF} \cdot 6\text{UF}_4$ (5) und $7\text{RbF} \cdot 6\text{UF}_4$ (5).

Sämtliche Verbindungen wurden durch Festkörperreaktionen von Alkali-
fluorid mit Actinidendioxid im HF-Strom bei $400-650^\circ\text{C}$ erhalten. Zur Dar-
stellung der Pu-Verbindungen wurden dem HF-Strom 15-30 Vol% O_2 beigemischt,
da sonst Reduktion zu Pu(III) eintrat. Die Reaktionsdauer betrug 1 bis
4 Stunden. Die Neptuniumverbindungen sind grün und die Plutoniumverbin-
dungen braun.

Die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen der dargestellten
Verbindungen ermittelt. Die erhaltenen kristallografischen Daten sind in
Tabelle 1 aufgeführt.

Eine kürzlich vorgenommene Untersuchung über $\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$ ergab eine 1:1
Stöchiometrie von Li:U (2) gegenüber der zuvor angenommenen Formel
 $7\text{LiF} \cdot 6\text{UF}_4$ (6).

TABELLE 1

Gitterkonstanten der dargestellten Alkali-Actiniden(IV)-fluoride

Verbindung	Kristallsystem	Gitterkonstanten		Literatur
		a (Å)	c (Å)	
LiF·NpF ₄	tetragonal	14,71 ± 0,01	6,478 ± 0,005	
		14,80 ± 0,02	6,516 ± 0,005	(2)
LiF·PuF ₄	tetragonal	14,65 ± 0,01	6,486 ± 0,005	
		14,67 ± 0,02	6,479 ± 0,005	(2)
2NaF·NpF ₄	hexagonal	6,074 ± 0,005	7,167 ± 0,005	
2NaF·PuF ₄	hexagonal	6,059 ± 0,005	7,130 ± 0,005	
7NaF·6NpF ₄	hexagonal	14,60 ± 0,02	9,728 ± 0,005	
		14,64 ± 0,02	9,785 ± 0,003	(3)
7NaF·6PuF ₄	hexagonal	14,52 ± 0,02	9,704 ± 0,005	
		14,55 ± 0,02	9,665 ± 0,003	(3)
7KF·6NpF ₄	hexagonal	14,99 ± 0,02	10,31 ± 0,01	
7KF·6PuF ₄	hexagonal	14,93 ± 0,02	10,28 ± 0,01	
7RbF·6NpF ₄	hexagonal	15,24 ± 0,02	10,62 ± 0,01	
7RbF·6PuF ₄	hexagonal	15,21 ± 0,02	10,61 ± 0,01	

Die erhaltenen Verbindungen des Typs $7M^I F \cdot 6M^{IV} F$ ($M^I = Na, K, Rb$; $M^{IV} = Np, Pu$) sind isotyp. Ihre Symmetrie wird durch die Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 3$ beschrieben.

In Tabelle 2 ist ein Teil der Indizierung der Verbindung $7RbF \cdot 6NpF_4$ aufgeführt. Die Aufnahmen wurden mit CuK_{α} -Strahlung gemacht.

TABELLE 2

Hexagonale Indizierung des $7\text{RbF} \cdot 6\text{NpF}_4$

hkl	$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.	I geschätzt
101	0,0090	0,0087	2
110	0,0106	0,0102	1
201	0,0193	0,0189	1
102	0,0249	0,0245	1
211	0,0295	0,0291	2
300	0,0311	0,0307	1
202	0,0351	0,0347	1
220	0,0414	0,0409	1
212	0,0453	0,0449	1
003	0,0477	0,0473	3
311	0,0500	0,0495	5
113	0,0579	0,0576	1
401	0,0602	0,0597	1
312	0,0654	0,0653	4
321	0,0702	0,0700	1
410	0,0719	0,0715	1
402	0,0758	0,0755	1
303	0,0785	0,0780	1

Es ließ sich also eine Reihe analoger Verbindungen von Np und Pu darstellen. Unterschiede in den Reaktionsbedingungen ergaben sich lediglich aus der leichteren Reduzierbarkeit von Pu(IV) gegenüber von Np(IV).

Literatur

1. H. SCHMUTZ, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 431 (1966)

2. G.D. BRUNTON, Report ORNL-3913 (1966)
3. J.H. BURNS, R.D. ELLISON und A.A. LEVY, Report ORNL-3913 (1966)
4. W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 70, 2147 (1948)
5. L.A. HARRIS, Report ORNL CF 58-3-15 (1958)
6. G.D. BRUNTON, H. INSLEY, T.N. McVAY und R.E. THOMA, Report ORNL-3761 (1966).