

KFK-385

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1966

KFK 385

Institut für Radiochemie

Über Doppelfluoride der vierwertigen Actinidenelemente Thorium, Uran,
Neptunium und Plutonium vom Typ $Me^{II}Me^{IV}F_6$ mit LaF_3 -Struktur

Manfred Salzer

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
in der Helmholtz-Gemeinschaft
Hauptabteilung Bibliothek und Medien



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1966

K F K 385

Institut für Radiochemie

ÜBER DOPPELFLUORIDE DER VIERWERTIGEN ACTINIDENELEMENTE THORIUM, URAN,
NEPTUNIUM UND PLUTONIUM VOM TYP $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ MIT LaF_3 -STRUKTUR

von

Manfred Salzer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

"Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt".

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	4
2.1. Allgemeine Versuchsdurchführung	4
2.1.1. Thermische Darstellung der Doppelfluoride	4
2.1.2. Darstellung der Doppelfluoride aus Lösung	5
2.1.2.1. Darstellung der Doppelfluoride des Thoriums	5
2.1.2.2. Darstellung der Doppelfluoride des Urans	5
2.1.2.3. Darstellung der Doppelfluoride von Neptunium und Plutonium	5
2.1.2.4. Darstellung der Doppelfluoride des Cers	6
2.1.3. Darstellung der Präparate für die Löslichkeitsuntersuchungen	6
2.2. Arbeitstechnik beim Umgang mit radioaktiven Substanzen	6
2.3. Röntgenographische Untersuchungen	7
2.4. Analytische Methoden	
2.4.1. Bestimmung des Fluorgehaltes	7
2.4.2. Bestimmung des Me(IV)-Gehaltes	7
2.4.2.1. Bestimmung des Thoriums	7
2.4.2.2. Bestimmung des Urans	8
2.4.2.3. Bestimmung des Neptuniums und Plutoniums	8
2.4.2.4. Bestimmung des Cers	8
2.4.3. Analysenergebnisse	8
2.5. Ausgangssubstanzen	11
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN	12
3.1. Thermisch dargestellte Verbindungen	12

3.1.1.	Verbindungen vom Typ $\text{BaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)	12
3.1.1.1.	BaThF_6	12
3.1.1.2.	BaUF_6	13
3.1.1.3.	BaNpF_6	13
3.1.1.4.	" BaPuF_6 "	13
3.1.2.	Verbindungen vom Typ $\text{SrMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)	14
3.1.2.1.	SrThF_6	14
3.1.2.2.	SrUF_6	14
3.1.2.3.	SrNpF_6	15
3.1.2.4.	SrPuF_6	15
3.1.3.	Verbindungen vom Typ $\text{CaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)	15
3.1.3.1.	CaThF_6	15
3.1.3.2.	CaUF_6	16
3.1.3.3.	CaNpF_6	16
3.1.3.4.	CaPuF_6	16
3.1.4.	Verbindungen vom Typ $\text{PbMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)	16
3.1.4.1.	PbThF_6	16
3.1.4.2.	PbUF_6	17
3.1.4.3.	PbNpF_6	17
3.1.4.4.	" PbPuF_6 "	17
3.1.5.	Verbindungen vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{ThF}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Eu, Cd}$)	18
3.1.5.1.	CdThF_6	18
3.1.5.2.	EuThF_6	19
3.2.	Aus Lösung dargestellte Verbindungen	19
3.3.	Die Kristallstruktur von LaF_3	20
3.4.	Allgemeine Betrachtungen über die Doppelfluoride des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$	21
3.5.	Untersuchungen über feste Lösungen	29
3.5.1.	Allgemeine Betrachtungen	29
3.5.2.	Löslichkeitsuntersuchungen in den Systemen MeF_2 - MeXF_6	32
3.5.2.1.	Feste Lösungen im System BaF_2 - BaThF_6	32
3.5.2.2.	Feste Lösungen im System SrF_2 - SrThF_6	33

	Seite
3.5.2.3. Feste Lösungen im System CaF_2 - CaThF_6	35
3.5.2.4. Feste Lösungen im System PbF_2 - PbThF_6	36
3.5.2.5. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrUF_6	37
3.5.2.6. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrNpF_6	38
3.5.2.7. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrPuF_6	39
3.5.3. Dichtebestimmungen im System SrThF_6 - SrF_2	40
3.5.4. Untersuchungen über feste Lösungen in den Systemen MeF_2 - XF_3	42
3.5.4.1. Das System SrF_2 - CeF_3	42
3.5.4.2. Die Systeme MeF_2 - XF_3 (Me = Ca, Sr, Ba; X = Pu, Am)	43
3.5.5. Löslichkeitsuntersuchungen in den Systemen MeXF_6 - MeF_2 und XF_3 - MeF_2 Me = C, Sr, Ba; X = Ce, U, Np, Pu	44
4. RÖNTGENOGRAPHISCHE TABELLEN	47
5. ZUSAMMENFASSUNG	59
6. LITERATURVERZEICHNIS	62

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Erdalkalidoppelfluoride vierwertiger Metalle vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ waren schon frühzeitig Gegenstand eingehender Untersuchungen. Bereits 1824 beschrieb Berzelius (1,2,3) die Verbindungen $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrSiF_6 , $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die er durch Auflösen der entsprechenden Erdalkalikonarbonate in H_2SiF_6 bzw. in H_2TiF_6 und anschließendes Einengen der Lösung als kleine glänzende Kristalle erhalten konnte. Im Jahre 1859 veröffentlichte Marignac (4) eine Untersuchung über komplexe Fluoride, in der er neben den wechselnde Mengen an Wasser enthaltenden Verbindungen MgSnF_6 , CaSnF_6 , SrSnF_6 und BaSnF_6 auch das definierte Hydrat $\text{SrTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieb. 1860 untersuchte Marignac (5) das Verhalten von Erdalkalikonarbonaten in sauren Zirkonfluoridlösungen, doch konnte er keine einheitlichen Verbindungen isolieren. Erst 1959, also fast genau 100 Jahre später, gelang Hoppe (6) die Darstellung der von Marignac gesuchten komplexen Fluoride MgZrF_6 , CaZrF_6 , SrZrF_6 sowie BaZrF_6 .

Stolba (7) beschrieb 1877 den Komplex $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welcher 1903 von Engelskirchen (8) genauer untersucht wurde. Weiterhin gelang es Engelskirchen, BaTiF_6 und $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. 1904 stellte Emich (9) $\text{BaTiF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dar.

Nach der Entdeckung der Röntgenstrukturanalyse war es auch möglich, die kristallographischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu bestimmen. Um eine umfassende Kenntnis der Kristallchemie dieser Doppelfluoride zu erhalten, wurden nicht nur neu dargestellte, sondern auch bereits früher beschriebene Verbindungen röntgenographisch analysiert. So untersuchte Hassel (10) im Jahre 1927 wiederum die Verbindung $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ermittelte ihre Gitterkonstanten. 1940 beschrieben Hoard und Vincent (11) Untersuchungen über BaGeF_6 und BaSiF_6 .

Sämtliche bis zu diesem Zeitpunkt dargestellten Verbindungen waren ausschließlich aus wässriger Lösung erhalten worden.

1949 beschritt Zachariasen (12) einen neuen Weg, um zu komplexen Fluoriden zu gelangen. In hochgereinigter Argonatmosphäre erhitze er ein Gemisch binärer Fluoride MeF_2 und MeF_4 bis über den Schmelzpunkt und erhielt durch Reaktion in der Schmelze die Verbindungen CaThF_6 , SrThF_6 , BaThF_6 , PbThF_6 , SrUF_6 , BaUF_6 und PbUF_6 . Diese Darstellungsmethode ist allerdings nur an-

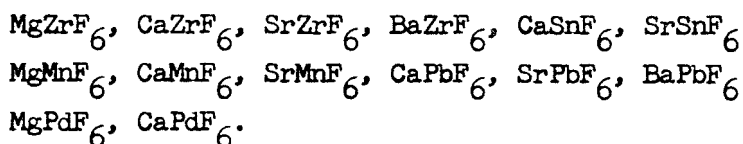
wendbar, wenn die zur Reaktion gelangenden Komponenten am Schmelzpunkt noch keinen merkbaren Dampfdruck besitzen und wenn das darzustellende Komplexsalz bei der Schmelztemperatur noch beständig ist.

Diese Schwierigkeiten umgingen Klemm und Mitarbeiter (13,14) dadurch, daß sie von vornherein von einem geeigneten Komplexsalz ausgingen. Sie setzten z.B. das Oxosalz BaPbO_3 im Fluorstrom zu BaPbF_6 um. Geht man von einer geeigneten Komplexverbindung aus, so hat man den Vorteil, daß die "Vermischung" der Metallatome quasiatomar ist und daher die Bildung des Fluorokomplexes wesentlich erleichtert wird. Klemm erhielt auf diese Weise die Verbindungen BaMnF_6 , BaRuF_6 , BaPtF_6 , BaSnF_6 und BaPbF_6 .

Nicht immer steht allerdings ein geeigneter Ausgangskomplex zur Verfügung und so beschrieb Klemm (13) ein weiteres Verfahren, um zu komplexen Fluoriden zu gelangen. Das angewandte Verfahren besteht darin, daß ein Erdalkalisalz mit einem Salz des betreffenden Schwermetalls gemischt und bei geeigneter Temperatur im HF-Strom erhitzt wird.

Diese Fluorierung besitzt allerdings wiederum den Nachteil, daß sich u.U. zunächst binäre Fluoride bilden, die dann zur Reaktion zu einem Komplexsalz eine hohe Aktivierungsenergie benötigen, so daß in vielen Fällen Temperaturen angewendet werden müssen, bei denen die betreffenden Komplexsalze nicht mehr beständig sind.

Es waren vor allem Hoppe (6,15-19) und Mitarbeiter, die die von Klemm gezeigten Methoden verfeinerten und durch Kombination beider Verfahren folgende Fluorokomplexe darstellen konnten:

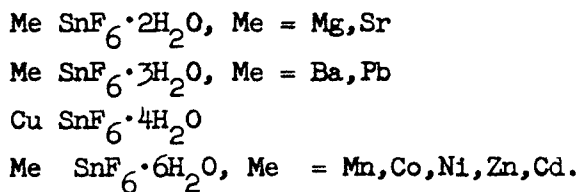


Von Barthlett (20) wurden 1965 die Verbindungen PdGeF_6 , PdSnF_6 , PdPdF_6 und PdPtF_6 erstmals beschrieben.

Wenn auch die Mehrzahl der in den letzten Jahren erhaltenen Erdalkalidoppelfluoride auf thermischem Wege dargestellt wurde, so wurden doch die Möglichkeiten, Doppelfluoride auch aus Lösung zu erhalten, nicht außer acht gelassen. 1958 beschrieb Norr (21) die Darstellung der komplexen Platinfluoride $\text{MgPtF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaPtF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrPtF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und BaPtF_6 ,

die durch Umsetzen der entsprechenden Erdalkalikarbonate mit einer Lösung von H_2PtF_6 erhalten wurden.

1960 untersuchten Tananaev und Avduevskaya (22) die Fluorogermanate einiger zweiwertiger Metalle und isolierten die Verbindungen $MeGeF_6 \cdot 6H_2O$ und $Me^{\sharp}GeF_6 \cdot 2H_2O$ ($Me = Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Mn$; $Me^{\sharp} = Sr, Ca$). 1963 befaßt sich Sañchez (23) noch einmal mit den bereits von Marignac (4) dargestellten komplexen Zinnfluoriden und beschreibt die Verbindungen



Der Vollständigkeit halber seien in diesem Zusammenhang auch noch die Arbeiten von Branin (24) und Tolley (25) erwähnt, die ein Verfahren zur Fällung von $CaPuF_6$, bzw. $CaUF_6$ aus wässriger Lösung beschreiben.

Eine Betrachtung des Periodensystems zeigt, daß die Zahl der Elemente, von denen Fluoride beständig bzw. in der vierten Wertigkeitsstufe relativ leicht darzustellen sind, nicht allzu groß ist. In den Hauptgruppen sind es die Elemente Si, Ge, Sn, Pb, in den Nebengruppen die Elemente Ti, Zr, Hf, Mn, Ru, Pd, Pt und Os. Von den Lanthaniden ist die vierwertige Stufe sowohl in Lösung als auch in fester Form beim Cer relativ leicht zu erreichen (26,27). Von Praseodym und Terbium läßt sich nur das TbF_4 thermisch darstellen (28), während das PrF_4 nicht erhalten werden konnte (29). In Lösung sind weder Pr(IV) noch Tb(IV) beständig (30).

Anders als bei den Lanthaniden ist bei den Actiniden die Darstellung der Tetrafluoride vom Thorium bis zum Curium nicht nur auf thermischem Wege, sondern auch aus Lösung möglich (31-38).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung von Doppelfluoriden einiger Actinidenelemente des Formeltyps $Me^{II}Me^{IV}F_6$.

2. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

2.1. Allgemeine Versuchsdurchführung

2.1.1. Thermische Darstellung der Doppelfluoride

Die von Zachariaen (12) angewandte Arbeitsmethode zur Darstellung von Erdalkalidoppelfluoriden der Actinidenelemente durch Schmelzflußreaktion der binären Fluoride erschien für die vorliegenden Versuche wenig zweckmäßig, da sie größere Substanzmengen erfordert. Ferner besitzen die Transuran(IV)-Fluoride schon unterhalb ihres Schmelzpunktes von 1060°C (NpF_4) bzw. 1040°C (PuF_4) einen merklichen Sublimationsdruck.

Es wurde deshalb versucht, eine Umsetzung durch Festkörperreaktion bei niederen Temperaturen nach dem von Klemm (13) vorgeschlagenen Vorfahren zu erzielen, und durch Reaktion eines Erdalkalifluorids mit dem entsprechenden Actiniden(IV)-Fluorid im Fluorwasserstoffstrom zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte es sich heraus, daß die Erdalkalikarbonate und die Actiniden(IV)-Oxide die besten Ausgangsmaterialien darstellen. Diese werden vor Erreichen der Reaktionstemperatur durch den Fluorwasserstoff quantitativ in die entsprechenden Fluoride übergeführt.

Um Anhaltspunkte für die Darstellungs- und Reaktionsbedingungen der Erdalkalidoppelfluoride der Transurane zu erhalten, erschien es zweckmäßig, zuerst Untersuchungen an analogen Verbindungen des Thoriums anzustellen, da dieses Element auf Grund seiner Vierwertigkeit chemische Komplikationen durch Änderung der Wertigkeitsstufe bei der Variation der experimentellen Handhabung ausschließt. Weitere Vorteile des Thoriums sind der im Vergleich zu den übrigen Actinidenelementen niedere Preis und die große Halbwertszeit von $1,39 \cdot 10^{10}$ a. Letztere ermöglicht den Umgang mit Thorium ohne besondere Strahlenschutzmaßnahmen (Arbeiten ohne Glove-Boxen). Die aus Thorium gewonnenen Erkenntnisse wurden dann auf die anderen Actinidenelemente übertragen.

Sämtliche Versuche wurden im Milligrammaßstab ausgeführt. Ein Arbeitsgang hatte folgende Stufen:

Die auf $\pm 0,01$ mg eingewogenen Mischungskomponenten wurden innig verrieben

in ein Platinschiffchen gegeben, welches in ein Platinrohr eingeführt und im Widerstandsofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde. Zu Anfang wurde mit Stickstoff gespült, und bei etwa 300°C wurde Fluorwasserstoff eingeleitet. Der inerte Gasstrom, der beim Arbeiten mit Neptunium und Plutonium gegen einen Sauerstoffstrom ausgetauscht werden mußte (39), wurde während des ganzen Versuchs beibehalten, um eine gleichmäßige Zu- und Abfuhr des Fluorwasserstoffs zu gewährleisten. Der nicht umgesetzte Fluorwasserstoff wurde an festem NaOH bzw. in konzentrierter Natronlauge absorbiert. Die Reaktionszeit schwankte zwischen zwei und vier Stunden.

Wenn nach Beendigung der Reaktion die Temperatur auf etwa 150-200°C abgesunken war, wurde der Fluorwasserstoff abgeschaltet. Bis zur völligen Abkühlung wurde mit Inertgas gespült.

2.1.2. Darstellung der Doppelfluoride aus Lösung

2.1.2.1. Darstellung der Doppelfluoride des Thoriums

Thoriumnitrat und ein entsprechendes Erdalkalininitrat wurden im Molverhältnis 1:1 in einer Platinschale in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der Wärme mit einem Überschuß an 46-48 %iger Flußsäure versetzt. Nach einhalbstündigem Digerieren in der Wärme war der anfangs gelatinöse Niederschlag kristallin geworden. Er wurde abfiltriert und bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

2.1.2.2. Darstellung der Doppelfluoride des Urans

Ausgangsprodukte für die Darstellung der Uran-Doppelfluoride waren Urantetrachlorid und das entsprechende Erdalkalichlorid, die nach Auflösen in verdünnter HCl, wie in Abschnitt 2.1.2.1. beschrieben, weiterbehandelt wurden.

2.1.2.3. Darstellung der Doppelfluoride von Neptunium und Plutonium

Ein äquimolares Gemisch von Erdalkalibicarbonat und Actiniden(IV)-fluorid

wurde durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Perchlorsäure und anschließendes Aufnehmen in Wasser in Lösung gebracht. Diese Lösungen enthielten dann sechswertiges Neptunium bzw. sechswertiges Plutonium. Durch Reduktion mit H_2/Pt wurden Np und Pu in die dreiwertige Form überführt. Die Oxidation von Np(III) zu Np(IV) erfolgte durch Sauerstoff (40), während Pu(III) durch $KBrO_3$ zu Pu(IV) oxydiert wurde (41). Nunmehr wurde in der Wärme mit Flußsäure versetzt und, wie in 2.1.2.1. beschrieben, weiterbehandelt.

2.1.2.4. Darstellung der Doppelfluoride des Cers

Aus einer Lösung von $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ wurde mit Ammoniak $CeO_2 \cdot aq$ ausgefällt. Dieses wurde abfiltriert, gut gewaschen und anschließend in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden die entsprechenden Erdalkalinitratlösungen im berechneten Verhältnis hinzugefügt. Anschließend wurde mit Flußsäure gefällt, und der Niederschlag, wie in 2.1.2.1. beschrieben, weiterbehandelt.

2.1.3. Darstellung der Präparate für die Löslichkeitsuntersuchungen

Die Komponenten MeF_2 und $Me^{II}Me^{IV}F_6$ bzw. MeF_2 und MeF_3 wurden den gewünschten Molverhältnissen entsprechend genau eingewogen, innig gemischt und im HF/O_2 bzw. HF/N_2 -Strom zwei Stunden bei $950^\circ C$ umgesetzt.

2.2. Arbeitstechnik beim Umgang mit radioaktiven Substanzen

Kann man beim natürlichen Uran und Thorium noch die in der Chemie gebräuchlichen Arbeitsmethoden anwenden, so müssen für alle anderen Actinidenelemente besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden.

Um physiologische Schäden und radioaktive Kontamination zu vermeiden, mußten sämtliche Versuche und Manipulationen in Handschuhkästchen (Glove-Boxen) durchgeführt werden. Für die Untersuchungen standen zwei Glove-Boxen zur Verfügung, die über eine Schleuse zu einer Arbeitseinheit zusammengefügt waren.

2.3. Röntgenographische Untersuchungen

Auf röntgenographische Untersuchungen der bei den einzelnen Reaktionen anfallenden Reaktionsprodukte wurde in vorliegender Arbeit der größte Wert gelegt, da bei den verwendeten geringen Substanzmengen diese Methode die sichersten Schlüsse auf die vorliegenden Reaktionsprodukte erlaubt.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit Ni- gefilterter CuK_α -Strahlung in einer 114,6 mm Röntgenkamera mit dem Röntgengerät "Kristalloflex II" der Firma Siemens und Halske durchgeführt. Die Präparate wurden für die Aufnahmen in Kapillaren aus Lindemann Glas von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Belichtungszeit schwankte je nach verwendeter Filmart zwischen einer und vierzehn Stunden.

Die Auswertung der Pulveraufnahmen erfolgte nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (42).

2.4. Analytische Methoden

2.4.1. Bestimmung des Fluorgehaltes

Nach der Methode von Gillies (43) wurde der Gehalt an Fluor der einzelnen Verbindungen durch pyrohydrolytische Zersetzung mit Wasserdampf bei 900°C und anschließende Titration des dabei gebildeten Fluorwasserstoffs bestimmt.

2.4.2. Bestimmung des Ma(IV) -Gehaltes

Durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Perchlorsäure und anschließendes Aufnehmen in Wasser wurden die Reaktionsprodukte in Lösung gebracht. Die Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgte nach verschiedenen Methoden.

2.4.2.1. Bestimmung des Thoriums

Die Ermittlung des Thoriumgehalts erfolgte nach der Methode von Malat, Suk und Ryba (44) durch Titration mit EDTA mit Brenzkatechinviolett als Indikator.

2.4.2.2. Bestimmung des Urans

Da das Uran nach dem Abrauchen mit Perchlorsäure sechswertig vorlag, wurde es nach der Methode von Rodden und Warf (45) durch Ausfällen von $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ mit karbonatfreiem Ammoniak und anschließendes Verglühen des Niederschlags zu U_3O_8 bestimmt.

2.4.2.3. Bestimmung des Neptuniums und Plutoniums

Die in sechswertiger Form vorliegenden Elemente Np und Pu wurden durch Reduktion mit Hydroxylamin-hydrochlorid (46) zur vierwertigen Stufe reduziert. Mit karbonatfreiem Ammoniak wurden die Hydroxide ausgefällt, die zu NpO_2 bzw. PuO_2 verglüht wurden. Diese wurden als Wägeform zur Bestimmung von Np und Pu benutzt.

2.4.2.4. Bestimmung des Cers

Mit karbonatfreiem Ammoniak wurde Cerdioxidhydrat ausgefällt. Dieses wurde zu Cerdioxid verglüht, welches als Wägeform diente.

Eine geringe Abweichung von den beschriebenen Analysenmethoden wurde lediglich im Falle der Bleiverbindungen vorgenommen. Das Blei mußte vor der Bestimmung des Metall-IV-Gehaltes als Bleisulfid abgetrennt werden, da anderenfalls beim Versetzen mit Ammoniak Bleihydroxid ausfallen würde und somit die gravimetrische Bestimmung des Me(IV) als MeO_2 unmöglich wäre.

2.4.3. Analysenergebnisse

In den Tabellen 1 und 2 sind die Analysenergebnisse der auf thermischem Wege und der aus Lösung erhaltenen Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1: Analysenergebnisse der thermisch dargestellten Verbindungen

Verbindung	Th _{gef.} %	Th _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
CaThF ₆	60.0	60.10	31.3	29.52
SrThF ₆	53.8	53.51	26.2	26.29
BaThF ₆	47.6	48.00	22.1	23.61
PbThF ₆	41.5	41.94	20.7	20.61
EuThF ₆	47.1	46.57	22.1	22.90
CdThF ₆	49.9	50.51	25.7	25.03

Verbindung	U _{gef.} %	U _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
CaUF ₆	59.3	60.71	28.2	29.07
SrUF ₆	54.7	54.14	26.8	25.93
BaUF ₆	49.6	48.64	23.4	23.30
PbUF ₆	42.2	42.56	20.4	20.39

Verbindung	Np _{gef.} %	Np _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
CaNpF ₆	59.1	60.60	29.6	29.15
SrNpF ₆	53.4	54.08	26.9	26.01
BaNpF ₆	46.8	48.53	22.4	23.34
PbNpF ₆	41.9	42.46	21.0	20.42

Verbindung	Pu _{gef.} %	Pu _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
CaPuF ₆	61.7	60.80	30.7	29.00
SrPuF ₆	53.7	54.24	24.4	25.87

Tabelle 2: Analysenergebnisse der aus Lösung dargestellten Verbindungen

Verbindung	Th _{gef.} %	Th _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
CaThF ₆	60.9	60.10	30.7	29.52
SrThF ₆	54.5	53.51	26.3	26.29
BaThF ₆	48.5	48.00	23.4	23.61
PbThF ₆	41.5	41.94	20.8	20.61

Verbindung	U _{gef.} %	U _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
SrUF ₆	55.2	54.14	25.8	25.93
BaUF ₆	48.7	48.64	23.2	23.30
PbUF ₆	42.7	42.56	20.2	20.39

Verbindung	Np _{gef.} %	Np _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
SrNpF ₆	53.6	54.08	25.6	26.01

Verbindung	Pu _{gef.} %	Pu _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
SrPuF ₆	61.4	60.80	29.9	29.00

Verbindung	Ce _{gef.} %	Ce _{ber.} %	F _{gef.} %	F _{ber.} %
SrCeF ₆	40.9	40.11	33.6	33.55
PbCeF ₆	30.1	30.31	23.8	24.87

2.5. Ausgangssubstanzen

Bis auf die Transuranelemente Np, Pu, Am waren sämtliche Ausgangsmaterialien Präparate der Firma Merck von größter Reinheit.

Das Neptunium war ein Produkt der USAEC mit einer Reinheit von 99 %, während das Plutonium von der UKAEA mit einer Reinheit von 99,5 % und einer Isotopenzusammensetzung von 96,8 % ^{239}Pu und 3,2 % ^{240}Pu erhalten wurde. Das Americium wurde mit 97 %iger Reinheit von der USAEC geliefert.

Der für die Umsetzung notwendige Fluorwasserstoff wurde von der Firma C. Roth flüssig in Stahlflaschen bezogen. Da der Wassergehalt des Fluorwasserstoffs zu nur 0,2 % angegeben wurde, war eine weitere Trocknung mit elementarem Fluor nicht nötig.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

3.1. Thermisch dargestellte Verbindungen

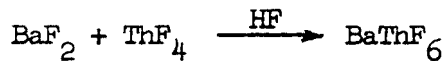
3.1.1. Verbindungen vom Typ $BaMe^{IV}F_6$ ($Me^{IV} = Th, U, Np, Pu$)

3.1.1.1. $BaThF_6$

Mehrere Versuchsreihen wurden am System BaF_2/ThF_4 ausgeführt, das für die anderen Erdalkaliverbindungen als "pars pro toto" diente.

Wegen der in Abschnitt 3.5. beschriebenen Bildung von festen Lösungen von MeF_2 in $Me^{II}Me^{IV}F_6$ und der damit verbundenen Änderung der Gitterkonstanten des Doppelfluorids, war es zu dessen Reindarstellung nötig, die Ausgangssubstanzen genau im Verhältnis 1:1,00 einzusetzen. Auf Grund der Wägegenauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ mg ließ sich ein Verhältnis von $1:1.000 \pm 0.005$ erreichen.

BaF_2 und ThF_4 bzw. $BaCO_3$ und ThO_2 wurden im Verhältnis 1:1,00 im HF-Strom mit Trägergas erhitzt. Im Bereich von 600° bis $1000^\circ C$ wurde mit zunehmender Temperatur ein beträchtlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Während bei $600^\circ C$ selbst nach mehrstündigem Erhitzen die Intensitäten der Röntgeninterferenzen des im LaF_3 -Gitter kristallisierenden $BaThF_6$ neben den Reflexen der Ausgangssubstanzen nur schwach ausgebildet waren, war die Geschwindigkeit der Reaktion



bei $1000^\circ C$ so groß, daß bereits nach 30 Minuten ein vollständiger Umsatz erreicht wurde.

Als optimale Bedingungen für die genannte Reaktion wurden eine Temperatur von $800^\circ C$ und eine Reaktionszeit von zwei Stunden ermittelt.

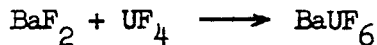
$BaThF_6$ kristallisiert, wie alle im folgenden beschriebenen Doppelfluoride im hexagonalen LaF_3 -Gitter. Die Gitterkonstanten von $BaThF_6$ betragen:

$$a = 7.419 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.516 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.01$$

Die Indizierung von $BaThF_6$ ist ebenso wie die der im folgenden aufgeführten Verbindungen im Abschnitt 4 "Röntgenographische Untersuchungen" angegeben.

3.1.1.2. BaUF₆

Nach zweistündiger Reaktion von BaCO₃ und UO₂ - Molverhältnis 1:1,00 - im HF/N₂-Strom bei 850°C sind außer den Röntgeninterferenzen der hexagonal im LaF₃-Gitter kristallisierenden Verbindung BaUF₆ keine Interferenzen der Ausgangsprodukte BaCO₃ und UO₂, bzw. der Zwischenprodukte BaF₂ und UF₄ mehr nachzuweisen. Diese Tatsache beweist, daß das Gleichgewicht der Reaktion



vollständig auf die Seite des komplexen Fluorids BaUF₆ verschoben wurde.

Die Gitterkonstanten der Verbindung BaUF₆ wurden ermittelt zu:

$$a = 7.403 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.482 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.01$$

3.1.1.3. BaNpF₆

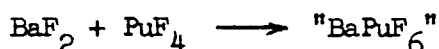
BaCO₃ und NpO₂ - Molverhältnis 1:1,00 - wurden eine Stunde lang im HF/O₂-Strom (39) bei 400°C zu den Verbindungen BaF₂ und NpF₄ umgesetzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 950°C gesteigert. Nach weiteren anderthalb Stunden hatte sich quantitativ die Verbindung BaNpF₆ gebildet, deren Gitterkonstanten zu

$$a = 7.374 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.450 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.01$$

bestimmt wurden.

3.1.1.4. "BaPuF₆"

Trotz zahlreicher Versuche und trotz vielfältiger Variation der Versuchsbedingungen konnte das Doppelfluorid BaPuF₆ nicht erhalten werden. Von der Darstellung der Verbindung BaThF₆ zur Darstellung von BaNpF₆ war bereits eine Temperaturerhöhung um 150°C erforderlich. Offensichtlich ist für die Reaktion



eine noch größere Aktivierungsenergie als bei BaNpF_6 nötig, die nur durch Temperatursteigerung zugeführt werden kann. Die Flüchtigkeit von PuF_4 oberhalb 1000°C im HF/O_2 -Strom setzt allerdings der Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Grenze.

Auch Ampullenversuche können zu keiner Lösung des Problems führen, da keine absolute Trocknung der Ampullen möglich war. Durch das an der Quarzwand in Spuren Mengen haftende Wasser werden bei erhöhter Temperatur die binären Fluoride der vierwertigen Metalle hydrolysiert. Der dabei freiwerdende Fluorwasserstoff reagiert mit dem Quarz der Ampullen unter Bildung von SiF_4 und H_2O , durch das die Hydrolyse weiter gefördert wird. Dadurch wird die bei der Darstellung von Sauerstoffverbindungen so oft erfolgreich angewendete Methode der "Ampullenversuche" zur Darstellung komplexer Fluoride unbrauchbar, zumindest wenn - wie bei diesen Untersuchungen - nur sehr geringe Mengen Substanzen (~ 10 mg) eingesetzt werden.

3.1.2. Verbindungen vom Typ $\text{SrMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)

3.1.2.1. SrThF_6

Bei der Übertragung der Reaktionsbedingungen, die für das System $\text{BaF}_2/\text{ThF}_4$ als zweckmäßig gefunden wurden, auf das System $\text{SrF}_2/\text{ThF}_4$, erwies sich für eine quantitative Umsetzung innerhalb einer Versuchsdauer von 2 Stunden eine Steigerung der Temperatur um 100°C auf 900°C als notwendig. Die Abnahme des basischen Charakters des Erdalkalimetalls in der Reihe BaF_2 — SrF_2 — CaF_2 erklärt diesen Befund auf einfache Weise.

Zweistündiges Erhitzen der Komponenten SrCO_3 und ThO_2 (1:1,00) im HF/N_2 -Strom auf 900°C lieferte die Verbindung SrThF_6 , deren Gitterkonstanten

$$a = 7.162 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.324 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

betragen.

3.1.2.2. SrUF_6

Durch eineinhalbstündige Reaktion der Komponenten SrF_2 und UF_4 (1:1,00) bei 950°C im HF/N_2 -Strom konnte das Doppelfluorid SrUF_6 erhalten werden. Die

Gitterkonstanten wurden ermittelt zu:

$$a = 7.124 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.276 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

3.1.2.3. SrNpF_6

SrCO_3 und NpO_2 (1:1,00) wurden durch einstündiges Erhitzen auf 400°C im HF/O_2 -Strom in die Fluoride SrF_2 und NpF_4 übergeführt, die nach zweistündiger Reaktion bei 950°C sich zur Verbindung SrNpF_6 umgesetzt hatten. Die Gitterkonstanten wurden errechnet zu

$$a = 7.109 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.260 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

3.1.2.4. SrPuF_6

Die Darstellung von SrPuF_6 gelang unter den gleichen Bedingungen, wie sie zur Darstellung von SrNpF_6 angewendet wurden.

$$a = 7.091 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.252 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

3.1.3. Verbindungen vom Typ $\text{CaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)

Die Erweiterung der Untersuchungen auf das System $\text{CaF}_2/\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_4$ machte für die Darstellung der Verbindungen $\text{CaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ gegenüber den Strontiumverbindungen eine erneute Temperaturerhöhung erforderlich.

3.1.3.1. CaThF_6

Zur Darstellung von CaThF_6 wurden die Komponenten CaF_2 und ThF_4 (1:1,00) eine Stunde lang auf 1000°C im HF/N_2 -Strom erhitzt.

Die Gitterkonstanten wurden bestimmt zu

$$a = 6.994 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.171 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.03$$

3.1.3.2. CaUF_6

Die Darstellung von CaUF_6 gelang unter den gleichen Bedingungen wie bei CaThF_6 . Die Gitterkonstanten von CaUF_6 haben die Werte

$$a = 6.928 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.127 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.03$$

3.1.3.3. CaNpF_6

CaNpF_6 konnte durch Umsatz der Ausgangsprodukte CaCO_3 und NpO_2 (1:1,00) in einstündiger Reaktion im HF/O_2 -Strom zu CaF_2 und NpF_4 und anschließende Temperaturerhöhung auf 1000°C erhalten werden. Nach einstündiger Reaktion hatten sich die binären Fluoride CaF_2 und NpF_4 vollständig zum komplexen Fluorid CaNpF_6 umgesetzt, dessen Gitterkonstanten zu

$$a = 6.918 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.100 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.03$$

bestimmt wurden.

3.1.3.4. CaPuF_6

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen der Darstellung von CaNpF_6 auf das System $\text{CaF}_2/\text{PuF}_4$ ergab das Doppelfluorid CaPuF_6 , dessen Gitterkonstanten

$$a = 6.918 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.097 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.03$$

betragen.

3.1.4. Verbindungen vom Typ $\text{PbMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$)

3.1.4.1. PbThF_6

Da nach Pauling (47) der Ionenradius des zweiwertigen Bleis $1,21 \text{ \AA}$ beträgt und somit zwischen den Ionenradien von Sr^{2+} ($1,13 \text{ \AA}$) und Ba^{2+} ($1,35 \text{ \AA}$) liegt und da ferner PbF_2 oberhalb 220°C eine stabile kubische Modifikation (48) besitzt, weist PbF_2 erdalkalifluoridähnliche Eigenschaften auf. So gelang

es Zachariasen (12), die den Erdalkalidoppelfluoriden entsprechende Verbindung PbThF_6 aus dem Schmelzfluß darzustellen.

Nicht nur die von Zachariasen beschriebene Darstellungsmethode führt zum Erfolg, sondern auch der Umsatz der Ausgangsprodukte PbO und ThO_2 im Verhältnis 1:1,00 in zweistündiger Reaktion im HF/N_2 -Strom bei 850°C .

PbThF_6 besitzt die Gitterkonstanten

$$a = 7.280 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.404 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

3.1.4.2. PbUF_6

Unter den gleichen Bedingungen wie PbThF_6 konnte auch PbUF_6 erhalten werden, dessen Gitterkonstanten

$$a = 7.245 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.355 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

betragen.

3.1.4.3. PbNpF_6

Zur Darstellung von PbNpF_6 wurden PbO und NpO_2 (1:1,00) in einstündiger Reaktion bei 400°C im HF/O_2 -Strom in die binären Fluoride PbF_2 und NpF_4 übergeführt, die nach einstündigem Erhitzen auf 850°C zur gewünschten Verbindung PbNpF_6 umgewandelt wurden.

Die Gitterkonstanten von PbNpF_6 haben die Werte

$$a = 7.212 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.360 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

3.1.4.4. " PbPuF_6 "

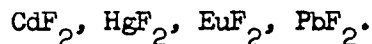
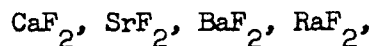
Bei den Versuchen, die Verbindung PbPuF_6 darzustellen, ergaben sich die gleichen Schwierigkeiten, wie bei den Experimenten zur Darstellung von

BaPuF₆. War beim BaPuF₆ hauptsächlich die Flüchtigkeit des PuF₄ der Grund des Mißerfolges, so kam bei den Darstellungsversuchen von PbPuF₆ noch erschwerend die Flüchtigkeit des bei 824^oC schmelzenden PbF₂ hinzu (49).

Aus diesen Gründen war den Versuchen zur Darstellung von PbPuF₆ kein Erfolg beschieden.

3.1.5. Verbindungen vom Typ Me^{II}ThF₆ (Me^{II} = Eu, Cd)

Im Flußspatgitter kristallisieren folgende binäre Fluoride (50):



Da die Versuche, Doppelfluoride vom Typ Me^{II}Me^{IV}F₆ mit LaF₃-Struktur darzustellen, bei Me^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb erfolgreich verliefen, wurde auch versucht, von den anderen, im Flußspatgitter kristallisierenden binären Fluoriden, entsprechende Verbindungen zu erhalten. Dabei schieden RaF₂ und HgF₂ - wegen seines bei 645^oC liegenden niedrigen Schmelzpunktes - aus.

Es gelang aber, die Verbindungen CdThF₆ und EuThF₆ darzustellen. Die Tatsache, daß wegen der äußerst geringen Basizität von Cd²⁺ und Eu²⁺ zur Darstellung der entsprechenden Thoriumdoppelfluoride sehr hohe Temperaturen angewendet werden mußten, verurteilten alle Versuche, auch die entsprechenden Verbindungen der anderen Actiniden(IV)-fluoride zu erhalten, wegen deren Flüchtigkeit im angewandten Temperaturbereich zum Scheitern.

3.1.5.1. CdThF₆

CdO und ThO₂ wurden im Molverhältnis 1:1 im HF/N₂-Strom eine Stunde lang auf 1100^oC erhitzt. Bei dieser Temperatur bildete sich aus den Zwischenprodukten CdF₂ und ThF₄ das Doppelfluorid CdThF₆, dessen Gitterkonstanten zu

$$a = 6.963 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.109 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.02$$

ermittelt wurden.

3.1.5.2. EuThF_6

EuThF_6 konnte durch Erhitzen eines äquimolaren Gemisches aus EuF_2 (51) und ThF_4 im HF/H_2 -Strom auf 800°C erhalten werden. Bei dieser Temperatur wurde der Wasserstoff abgeschaltet und das Reaktionsgut auf 1100°C im HF -Strom erhitzt und 1/2 Stunde bei der Temperatur gehalten. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 7.124 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 7.360 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c/a = 1.03$$

3.2. Aus Lösung dargestellte Verbindungen

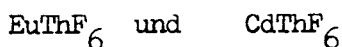
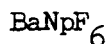
Im Abschnitt 2.1.2. wurde die Darstellung komplexer Fluoride aus Lösung beschrieben. In der folgenden Tabelle sind die nach dieser Methode dargestellten Verbindungen mit ihren Gitterkonstanten aufgeführt.

Tabelle 3: Aus Lösung dargestellte Doppelfluoride

Verbindung	Gitterkonstanten		
	a	c	c/a
CaThF_6	7.013 ± 0.015	7.219 ± 0.015	1.03
SrThF_6	7.150 ± 0.015	7.313 ± 0.015	1.02
SrUF_6	7.124 ± 0.01	7.271 ± 0.01	1.02
SrNpF_6	7.093 ± 0.01	7.242 ± 0.01	1.02
SrPuF_6	7.060 ± 0.01	7.236 ± 0.01	1.02
SrCeF_6	7.065 ± 0.01	7.242 ± 0.01	1.03
BaThF_6	7.412 ± 0.01	7.502 ± 0.01	1.01
BaUF_6	7.365 ± 0.01	7.460 ± 0.01	1.01
PbThF_6	7.287 ± 0.01	7.425 ± 0.01	1.02
PbUF_6	7.233 ± 0.01	7.327 ± 0.01	1.01
PbCeF_6	7.214 ± 0.01	7.287 ± 0.01	1.01

Bis auf die Verbindungen SrCeF_6 und PbCeF_6 die auf thermischem Wege wahrscheinlich nur durch Fluorierung mit elementarem Fluor dargestellt werden können, bilden sich die hier aufgeführten, aus Lösung erhaltenen Doppelfluoride, auch durch Festkörperreaktion, wie im Abschnitt 3.1. beschrieben.

Die in Abschnitt 3.1. weiterhin aufgeführten Verbindungen



konnten nicht durch Fällungsreaktionen erhalten werden.

Die Gitterkonstanten der sowohl auf thermischem Wege als auch aus Lösung darstellbaren Verbindungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bis auf die Verbindung SrPuF_6 , die von schmutzig grüner Farbe war, hatten alle aus Lösung erhaltenen Verbindungen das gleiche Aussehen wie die entsprechenden thermisch dargestellten Produkte.

Sämtliche Thoriumverbindungen sind farblos. Die komplexen Uranfluoride besitzen eine dunkelgrüne, die komplexen Neptuniumfluoride eine grasgrüne Farbe, die thermisch dargestellten Verbindungen SrPuF_6 und CaPuF_6 sind rotbraun.

Die aus Lösung dargestellten Cerverbindungen sind von gelbbrauner Farbe.

3.3. Die Kristallstruktur von LaF_3

Wie bereits erwähnt, kristallisieren alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen im LaF_3 -Gitter. Bei der Zahl der bereits früher beschriebenen Vertreter des LaF_3 -Typs (52,12) ist es umso erstaunlicher, daß eine genaue Strukturbestimmung erst in allerjüngster Zeit durchgeführt wurde.

Als erster beschäftigte sich Oftedal (53) mit der Struktur von Lanthantrifluorid. 1952 veröffentlichte Schlyter (54) eine weitere Arbeit zur

Struktur von LaF_3 und 1953 beschäftigen sich Zalkin und Templeton (52) mit der Lanthanfluoridstruktur. Endgültig aufgeklärt wurde die Struktur von LaF_3 jedoch erst in den Jahren 1964-1965 von Mansmann (55,56).

LaF_3 kristallisiert hexagonal-trigonal mit $a = 7.190 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 7.367 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c/a = 1.025$, $Z = 6$. Die Raumgruppe ist $\overline{P}3c1-(D_{3d}^4)$ mit der Besetzung folgender Punktlagen: 6 La in (f), 12 F_I in (g), 4 F_{II} in (d) und 2 F_{III} in (a).

3.4. Allgemeine Betrachtungen über die Doppelfluoride des Typs $\text{Me}^{II}\text{Me}^{IV}\text{F}_6$

In den im LaF_3 -Gitter kristallisierenden Verbindungen vom Typ $\text{Me}^{II}\text{Me}^{IV}\text{F}_6$ liegt auf Grund des Fehlens von Überstrukturlinien eine statistische Verteilung von Me^{II} und Me^{IV} auf die La^{III} -Positionen vor.

Da in den beschriebenen Verbindungen keine Komplexionen $\text{Me}^{IV}\text{F}_6^{--}$ vorliegen, sind diese Verbindungen nicht als echte Komplexverbindungen, sondern als Doppelfluoride anzusehen. Die exakte Schreibweise wäre folglich $(\text{Me}_{0,5}^{II}, \text{Me}_{0,5}^{IV})\text{F}_3$, doch wird der besseren Übersicht wegen allgemein die verdoppelte Formel benutzt.

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Goniometeraufnahmen der Verbindungen CaThF_6 , SrThF_6 , PbThF_6 und BaThF_6 aufgeführt. Aus den Abbildungen ist die Verschiebung der für das LaF_3 -Gitter typischen Reflexe ersichtlich, die durch die Zunahme der Gitterkonstanten in der Reihe $\text{CaThF}_6 \text{ --- } \text{BaThF}_6$ bewirkt wird.

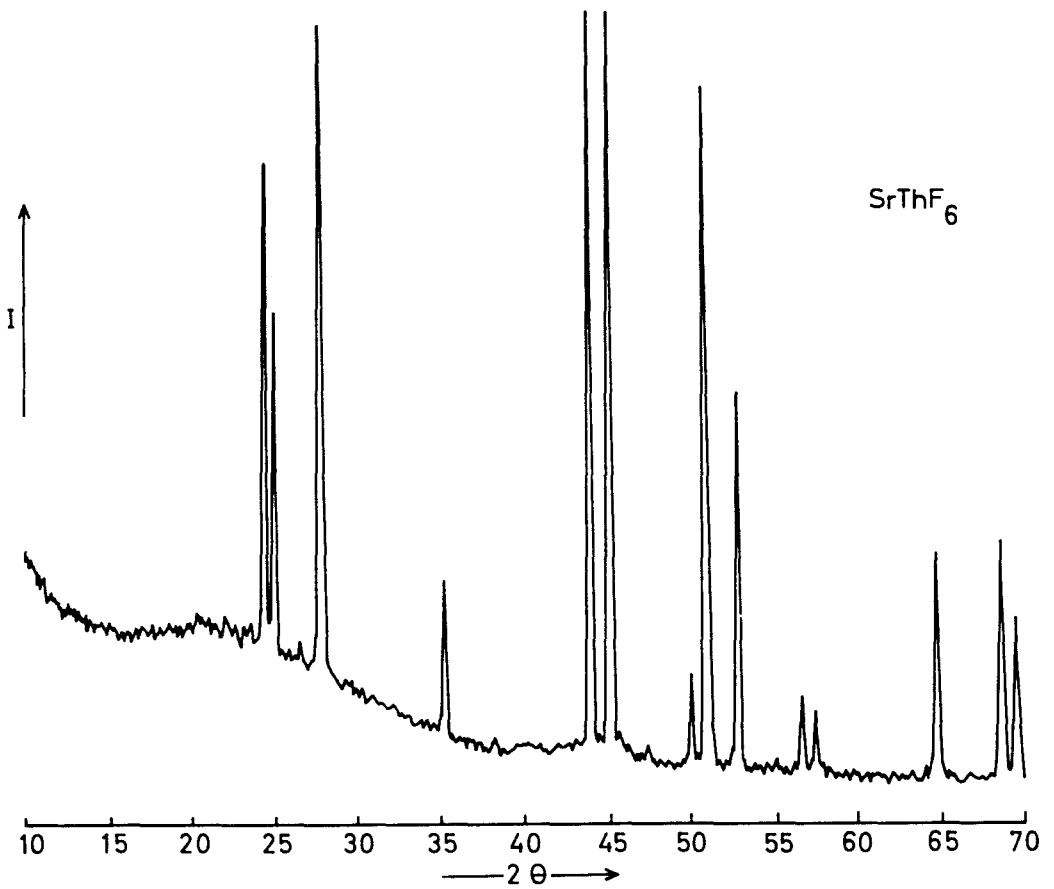
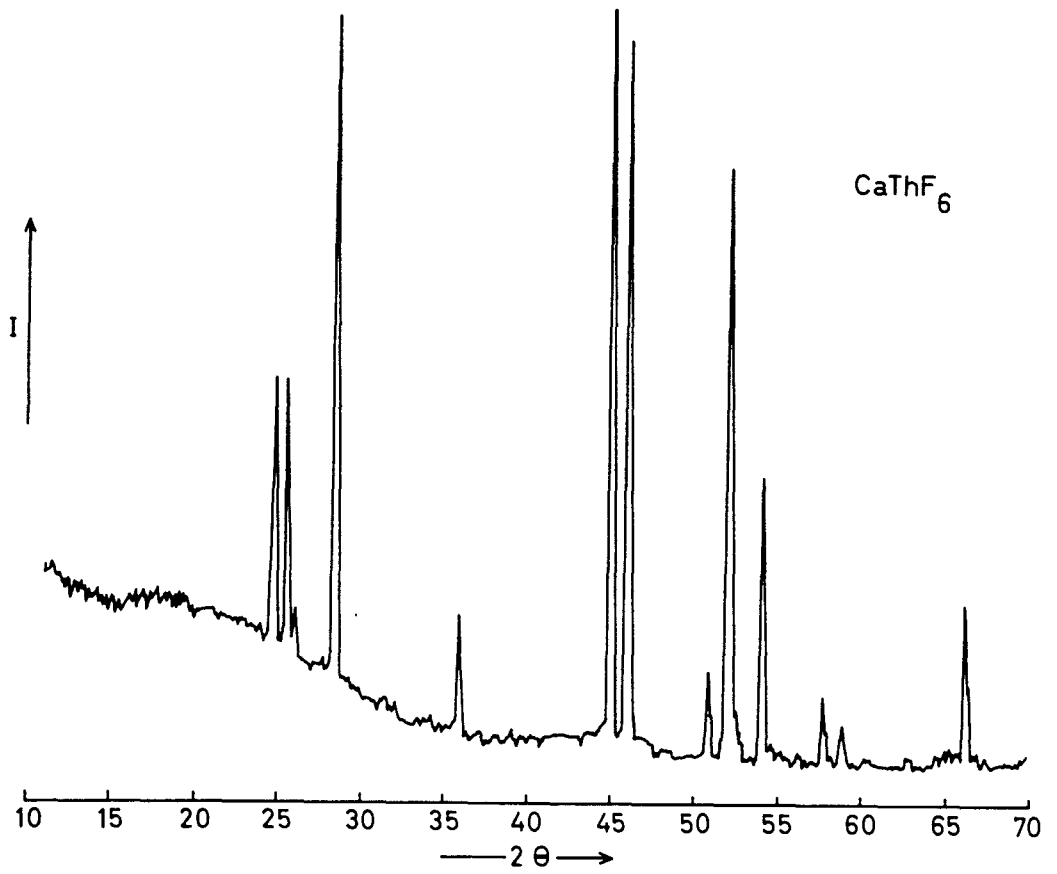


Abbildung 1: Goniometeraufnahmen von CaThF_6 und SrThF_6

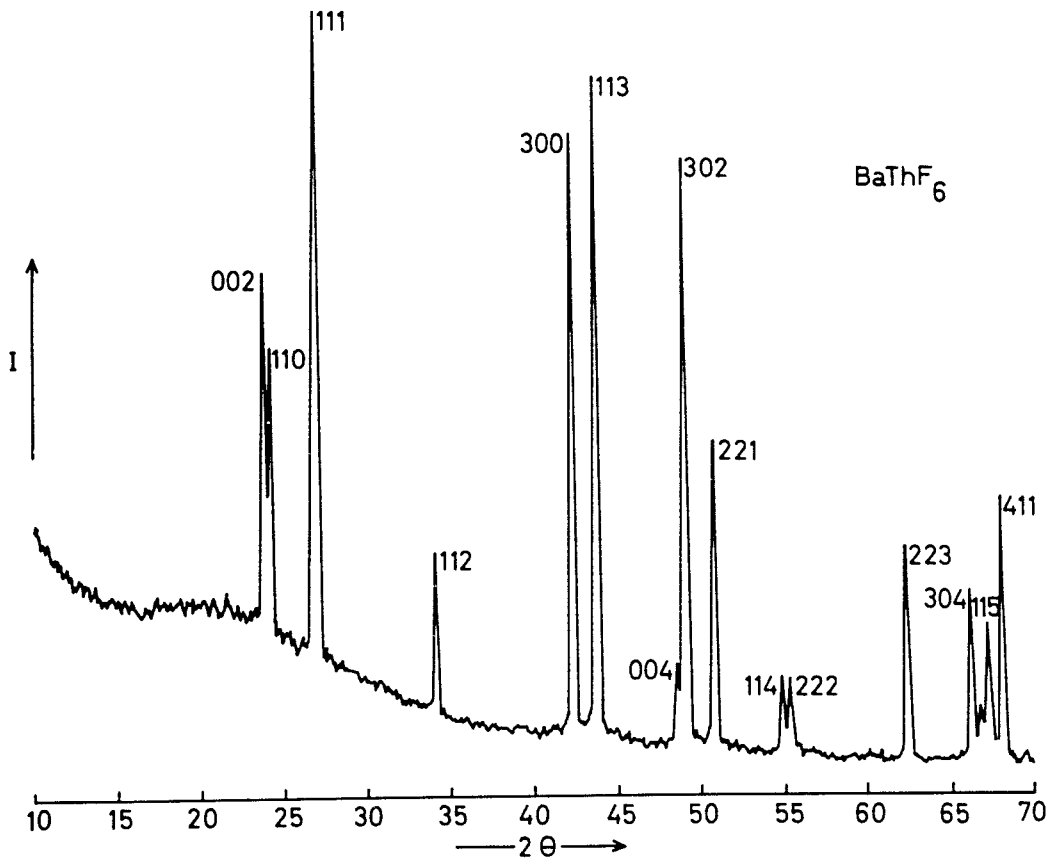
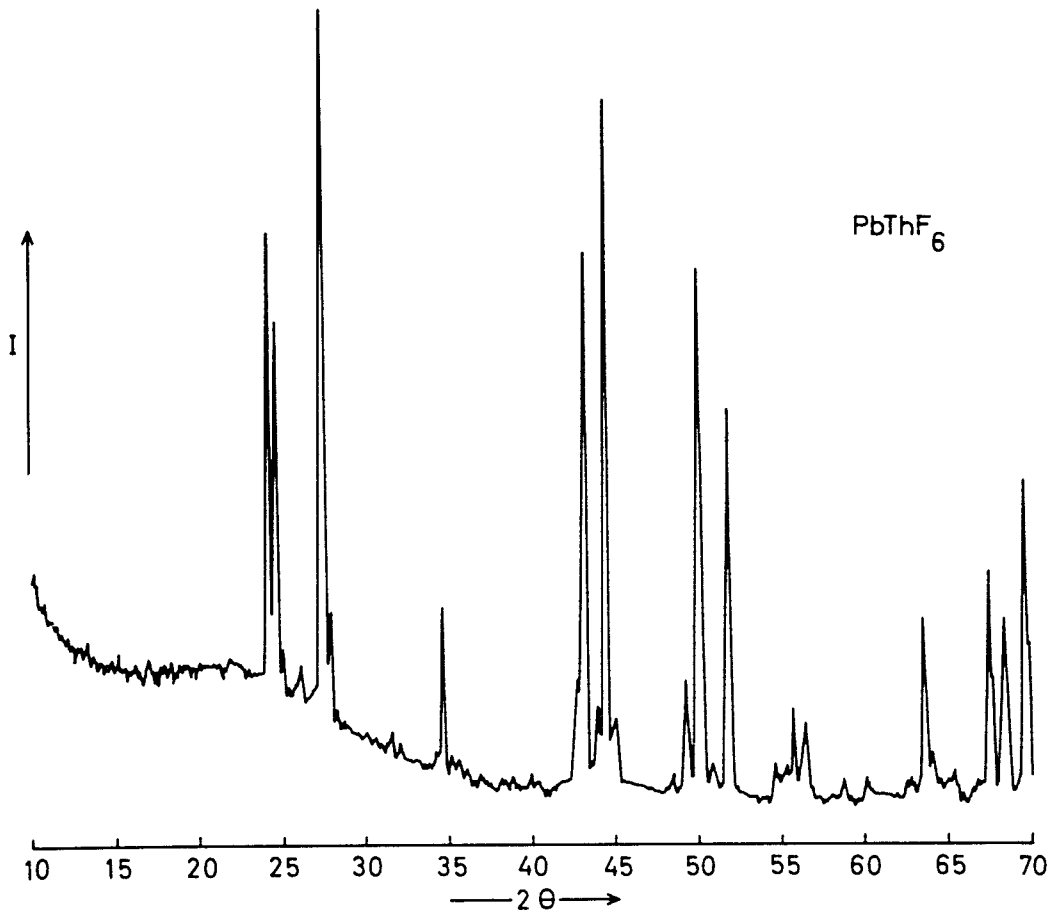


Abbildung 2: Goniometeraufnahmen von PbThF₆ und BaThF₆

Trägt man die Änderung des Molvolumens der beschriebenen Verbindungen in Abhängigkeit von den Ionenradien der vorhandenen Metallkomponenten auf, so erhält man die in Abbildung 3 und 4 aufgeführten Kurven.

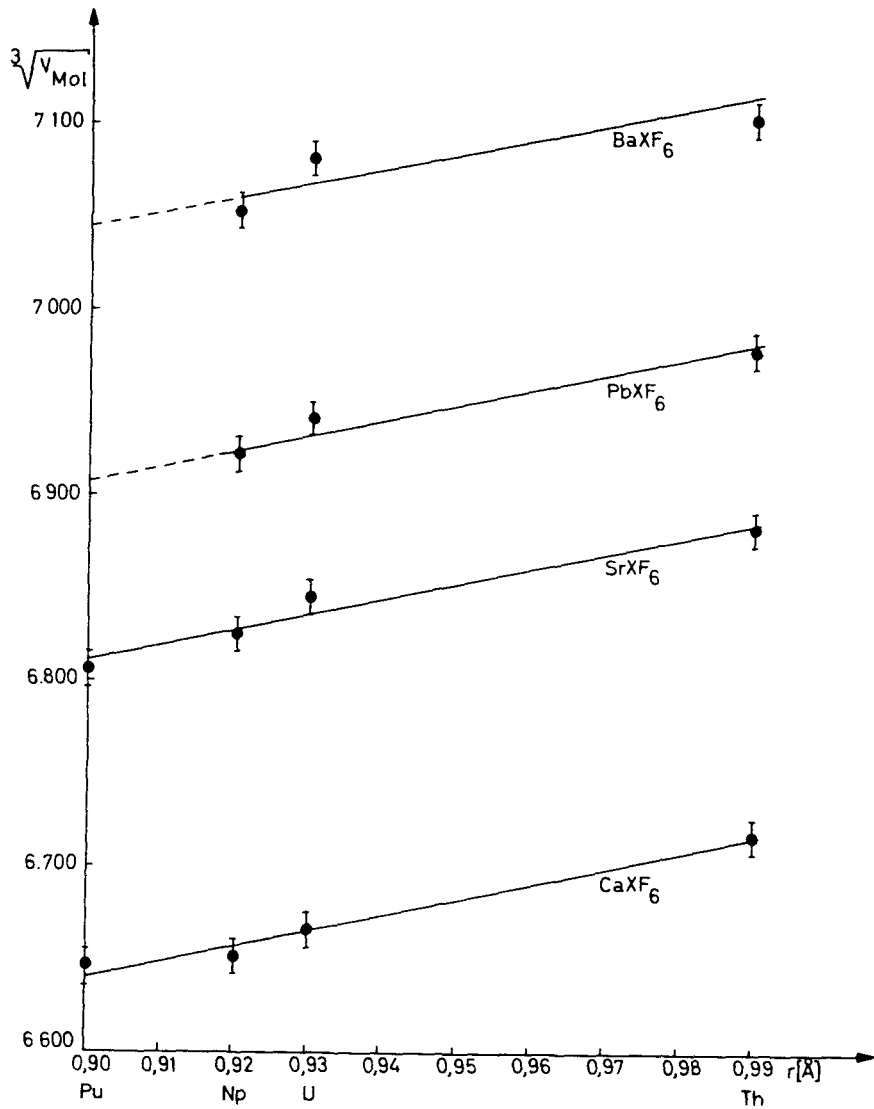


Abbildung 3: Änderung der dritten Wurzel aus dem Molvolumen in Abhängigkeit vom Ionenradius der Actiniden(IV)-Elemente.

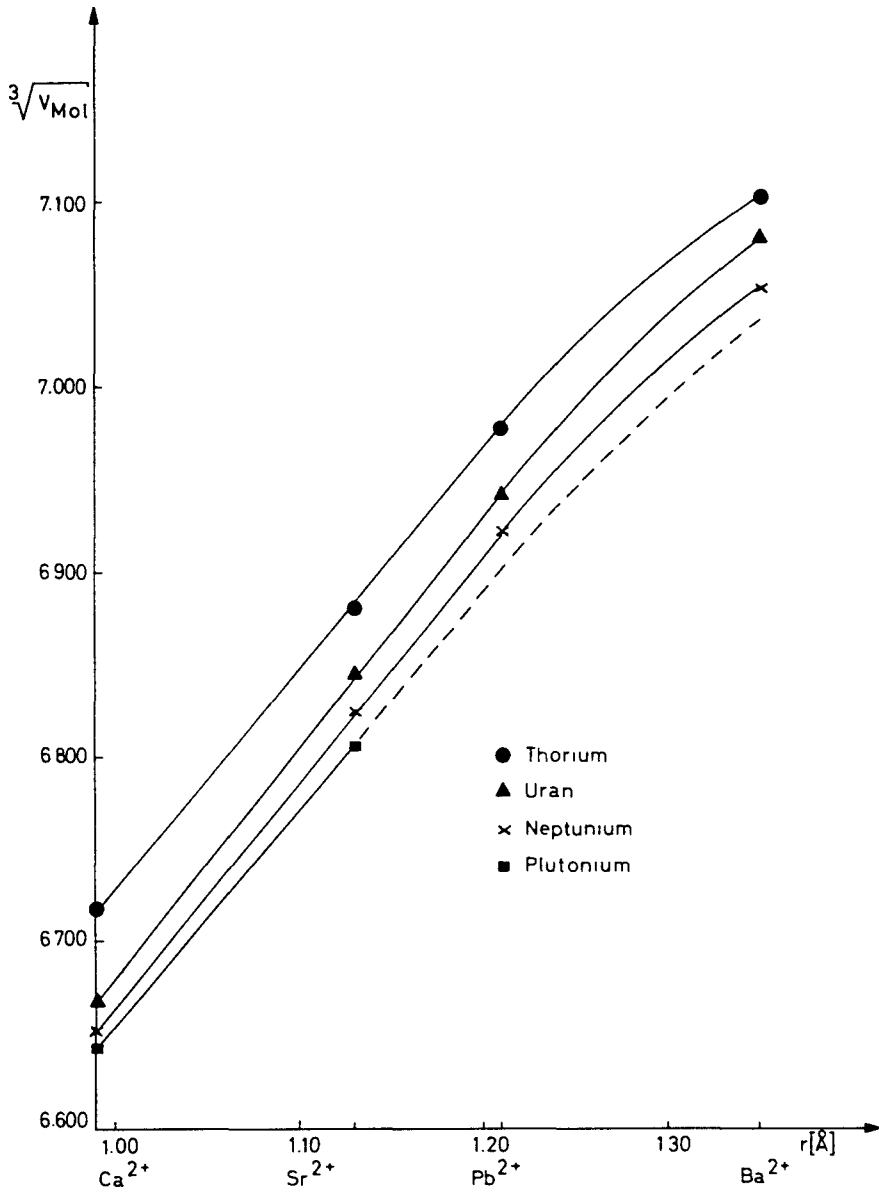


Abbildung 4: Änderung der dritten Wurzel aus dem Molvolumen in Abhängigkeit vom Ionenradius der zweiwertigen Elemente Ca, Sr, Pb, Ba.

Aus beiden Abbildungen ist ersichtlich, daß die dritte Wurzel aus dem Molvolumen linear mit der Zunahme der Ionenradien ansteigt.

Das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a der Doppelfluoride $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ist abhängig vom Ionenradius des Me^{II} . c/a nimmt mit steigendem Ionenradius von Me^{II} ab, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle 4: Abhängigkeit von c/a vom Ionenradius des Me^{II}

Verbindung	$r_{\text{Me}^{2+}} \text{ \AA}$	c/a
$\text{CaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$	0.99	1.03
$\text{SrMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$	1.13	1.02
$\text{PbMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$	1.21	1.02
$\text{BaMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$	1.35	1.01

$\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$

Stellt man sich nun die Frage, welche Actinidenelemente noch zur Darstellung entsprechender Doppelfluoride herangezogen werden könnten, so kommen vor allem zwei Elemente in Betracht, nämlich Protactinium und Americium. Während beim Protactinium mit ziemlich großer Sicherheit Erdalkalidoppelfluoride des Typs $\text{MePa}^{\text{IV}}\text{F}_6$ darstellbar sein müssen und zwar sowohl thermisch als auch aus Lösung - PaF_4 kann auf thermischem Wege dargestellt werden (57) und Pa^{4+} in Lösung ist ebenfalls bekannt (58) - läßt sich eine solche Aussage für Americium und die Transamericiumelemente nicht machen.

Die Darstellung von wäßrigen Lösungen des $\text{Am}(\text{IV})$ gelingt nur unter extremen Bedingungen z.B. in 15m NH_4F (59). Bei niedrigeren Fluoridkonzentrationen tritt eine stets sehr rasche Disproportionierung des Am^{4+} ein. Prinzipiell sollte es zwar möglich sein, z.B. SrAmF_6 aus wäßriger Lösung zu erhalten, doch wird die experimentelle Verwirklichung mit extrem großen Schwierigkeiten verbunden sein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der thermischen Darstellung von Americium(IV)-doppelfluoriden. AmF_4 (60) kann durch Fluorierung von AmF_3 mit elementarem Fluor gewonnen werden, doch ist es thermisch nur bis 640°C beständig (61). Da sich die Erdalkalidoppelfluoride der hier beschriebenen Actinidenelemente erst oberhalb 800°C bilden, ist die

thermische Darstellung entsprechender Americiumverbindungen mit großer Sicherheit auf dem gezeigten Wege nicht möglich.

Im Grenzfall könnte vielleicht eine Fluorierung mit elementarem Fluor der von Keller und Walter (62) beschriebenen Verbindungen BaAmO_3 und SrAmO_3 zum Erfolg führen.

Von den Transamericiumelementen ist die vierwertige Stufe bei Curium sowohl in Lösung als auch in fester Form (CmF_4) und beim Berkelium in Lösung bekannt.

Untersuchungen an diesen Elementen sind z.Z. jedoch wegen fehlender Substanzmengen noch nicht möglich.

Auf Grund der hohen spezifischen α -Aktivität des Cm-244 mit 83 mC/mg ($1,8 \cdot 10^{11}$ α -Zerfälle/min·mg) und den daraus folgenden (α, n)-Prozessen mit Fluor bringt das Arbeiten mit Curium weitere Schwierigkeiten (zusätzliche Neutronenabschirmung) mit sich.

Sollten Erdalkalidoppelfluoride des vierwertigen Americiums, Curiums oder Berkeliums dennoch auf irgendeinem Wege darstellbar sein, so ist die Notwendigkeit, daß sie ebenfalls im LaF_3 -Gitter kristallisieren, nicht unbedingt zwingend. In einem Diagramm der Strukturverteilung komplexer Fluoride vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ würden die Americiumverbindungen auf der Grenzlinie zwischen dem Bereich mit LaF_3 -Struktur und dem Bereich mit ReO_3 -Überstruktur liegen.

Das in Abbildung 5 (Seite 28) aufgezeigte Strukturdiagramm zeichnet sich durch eine nicht zu übersehende Unvollständigkeit aus. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wurden die meisten der angeführten Verbindungen erst im Verlauf der letzten 15 Jahre dargestellt bzw. strukturell aufgeklärt. Es bleibt zu hoffen, daß auch in Zukunft noch weitere Doppelfluoride des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ beschrieben werden, durch das die in Abbildung 5 gestellte Diagramm vervollständigt werden kann.

Das Strukturdiagramm der $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ -Verbindung kann weiterhin keinen Anspruch auf extreme Genauigkeit stellen, da es auf den der Literatur entnommenen Ionenradien basiert. Die Werte der Ionenradien, die von den verschiedenen Autoren angegeben werden, weisen sehr oft beträchtliche Differenzen auf. Daher wurden im obigen Diagramm - soweit möglich - die

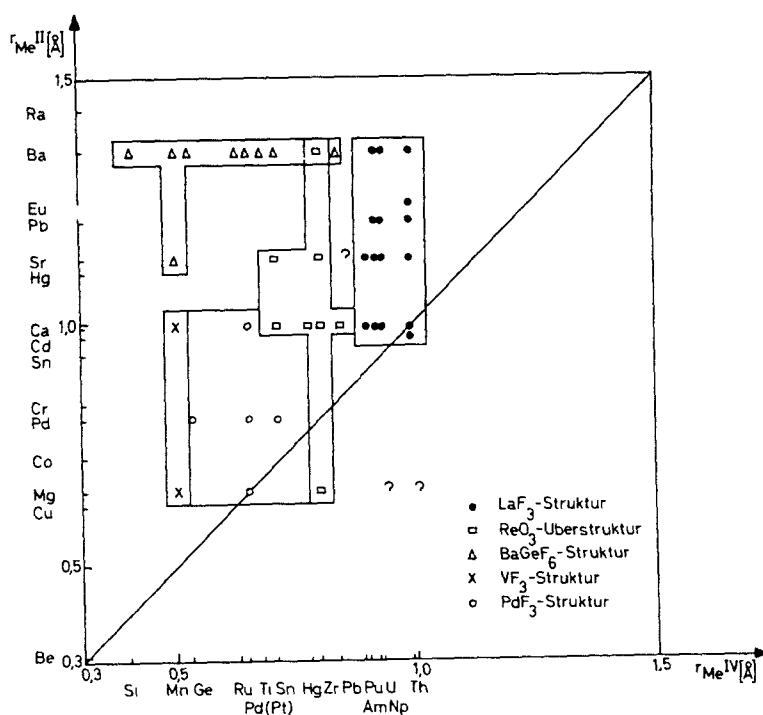


Abbildung 5: Strukturdiagramm komplexer Fluoride vom Typ $\text{Me}^{\text{II}} \text{Me}^{\text{IV}} \text{F}_6$

Zahlenwerte von Pauling (47) verwendet, bei Elementen, deren Ionenradius in der Pauling'schen Aufstellung fehlt, die Werte von Ahrens (63). Bei den Doppelfluoriden, die auf der Diagonalen des Diagramms liegen, ist auf Grund der gleichen Ionenradien stets eine statistische Verteilung von Me^{II} und Me^{IV} auf die Kationengitterplätze zu erwarten. Beachtenswert ist jedoch die Tatsache, daß dieser gegenseitige Ersatz auch dann auftritt, wenn die Ionenradien stärker voneinander abweichen. Im obigen Diagramm liegt der Grenzfall bei der Verbindung BaNpF_6 , deren Ionenradien eine Differenz von $0,43 \text{ \AA}$ aufweisen.

Auf der Diagonalen ist in dem Bereich größerer Ionenradien bis hinab zu $0,9 \text{ \AA}$ die LaF_3 -Struktur begünstigt, während bei kleineren Ionenradien die PdF_3 -Struktur vorliegt.

Ein ähnlicher Fall tritt auf bei binären Lanthanidenfluoriden vom Typ MeF_3 . Von Lanthan ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.061 \text{ \AA}$) bis Samarium ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0.964 \text{ \AA}$) kristallisieren die Fluoride MeF_3 im hexagonalen LaF_3 -Gitter. SmF_3 bildet bereits eine bei tiefen Temperaturen beständige orthorhombische Modifikation. Ab Dysprosium ($r_{\text{Dy}^{3+}} = 0.908 \text{ \AA}$) kristallisieren die Lanthanidtrifluoride im orthorhombischen YF_3 -Gitter.

Um den Befund, daß in Bereichen kleinerer Ionenradien das LaF_3 -Gitter nicht mehr auftritt, noch zu erhärten, wurde die Verbindung CaHfF_6 dargestellt ($r_{\text{Hf}^{4+}} = 0,78 \text{ \AA}$). CaHfF_6 kristallisiert wie die von Hoppe (6) gefundene Verbindung CaZrF_6 in einer Überstruktur des ReO_3 -Gitters. Die Gitterkonstante von CaHfF_6 wurde bestimmt zu

$$a = 8.462 \pm 0.005 \text{ \AA}.$$

In Abbildung 6 sind die Goniometeraufnahmen von CaZrF_6 und CaHfF_6 gegenübergestellt. Die Verbindungen SrZrF_6 , BaZrF_6 , SrHfF_6 und BaHfF_6 kristallisieren ebenfalls nicht im LaF_3 -Gitter. Nicht nur der Ionenradius des Me^{IV} , sondern auch der des Me^{II} sind für die Bildung des LaF_3 -Gitters ausschlaggebend. Die Doppelfluoride MgThF_6 und MgUF_6 haben ein anderes Gitter als die homologen Verbindungen CaThF_6 und CaUF_6 . In den Systemen BeF_2 - ThF_4 und BeF_2 - UF_4 tritt überhaupt keine Verbindungsbildung auf (75).

3.5. Untersuchungen über feste Lösungen

3.5.1. Allgemeine Betrachtungen

Goldschmidts (64) Studien am Mineral Ytthrofluorit $(\text{Ca},\text{Y})\text{F}_3$ bestätigen die von Vogt (65) gemachte Aussage, daß sich 45 Mol% YF_3 in CaF_2 lösen. Goldschmidt vermutet, daß in diesen Mischkristallen die Calcium- und Yttriumionen statistisch auf die Kationenplätze des Fluoritgitters und die zur elektrischen Neutralität erforderlichen zusätzlichen Fluoridionen - hauptsächlich statistisch - auf Zwischengitterplätze verteilt sind.

Diese Vermutung wurde mittels röntgenographischer Untersuchungen sowie Dichtemessungen an den Systemen CaF_2 - YF_3 , SrF_2 - LaF_3 , CaF_2 - ThF_4 durch

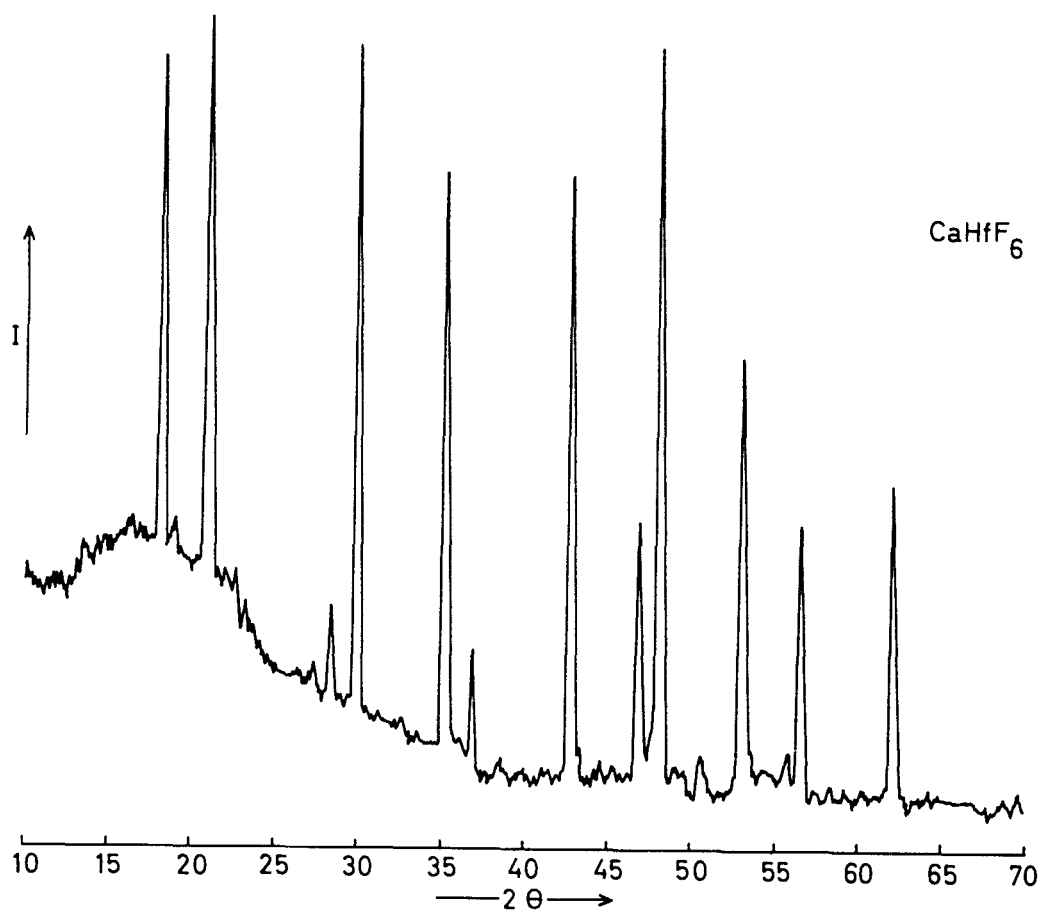
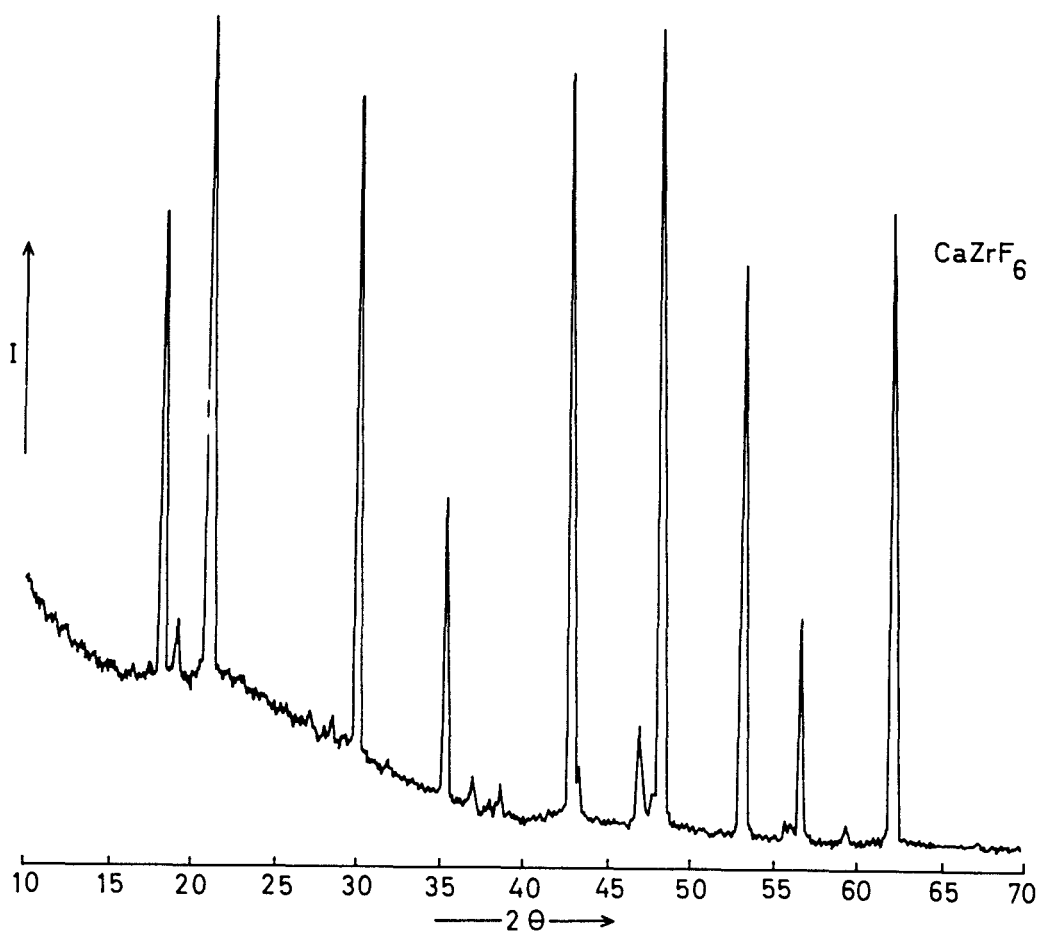


Abbildung 6: Goniometeraufnahmen von CaZrF_6 und CaHfF_6

Zintl und Udgard (66), am System $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ durch Kettelaar und Willems (67) und am System $\text{BaF}_2\text{-UF}_3$ durch D¹Eye und Martin (68) bestätigt.

Der Einbau von Fremdionen in das Flußspatgitter wurde nicht nur experimentell untersucht, sondern auch theoretisch abgehandelt. Albermann und Anderson (69) diskutieren die Effekte, die beim Einbau von Fluoridionen auf Zwischengitterplätze des Flußspatgitters eintreten und kommen zu dem Schluß, daß die auftretenden Änderungen der Gitterkonstanten auf die Wechselwirkungen zwischen der Größe und der Ladung des substituierenden Kations einerseits und auf die Verzerrung des Gitters durch die auf Zwischengitterplätzen eingebauten Anionen andererseits zurückzuführen sind. Wenn die Radien der Kationen, wie z.B. in den Systemen $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ und $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, annähernd gleich groß sind, tritt eine Aufweitung des Gitters ein, da in diesem Fall mit größer werdendem Verhältnis Anionenradius zu Kationenradius der das Gitter ausdehnende Effekt der Anionen überwiegt. Ist dagegen das substituierende Kation kleiner oder trägt es eine größere Ladung, so übertrifft dieser Effekt die Wirkung der das Gitter ausdehnenden Anionen auf den Zwischengitterplätzen. Dieses führt dazu, daß mit steigendem Verhältnis von Anionenradius zu Kationenradius eine Verkleinerung der Gitterdimensionen eintritt, wie es z.B. im System $\text{BaF}_2\text{-UF}_3$ der Fall ist.

Während die Verhältnisse beim Einbau von Fremdionen in das Flußspatgitter weitgehend bekannt sind, finden sich nur wenige Angaben über die Löslichkeiten von Substanzen mit Fluoritgitter in solchen mit dem hexagonalen Lanthanfluoridgitter. D¹Eye und Ferguson (70) geben an, daß sich SrF_2 in SrThF_6 und BaF_2 in BaThF_6 zu etwa 20 Mol% lösen.

In der vorliegenden Arbeit sollten diese Angaben verfeinert und weitere Löslichkeitsuntersuchungen angestellt werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3. angegeben, wurden zur Darstellung der Präparate für die Löslichkeitsuntersuchungen die Komponenten MeF_2 und $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ bzw. MeF_2 und $\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_3$ den gewünschten Molverhältnissen entsprechend genau eingewogen, innig gemischt und im HF/O_2 bzw. HF/N_2 -Strom zwei Stunden bei 950°C umgesetzt. Alle Produkte wurden röntgenographisch untersucht.

Während bei kubischen Gittern zur Ermittlung von Löslichkeiten die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung der Mischungen aufgetragen werden, ist es bei hexagonalen Gittern notwendig, die Abhängigkeit des Molvolumens von der Zusammensetzung zu untersuchen.

Um eine lineare Abhängigkeit zu erhalten, wurde bei allen Systemen nicht das Molvolumen selbst, sondern $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ zur Ermittlung der Löslichkeiten benutzt.

Im folgenden werden Untersuchungen über feste Lösungen in den Systemen MeF_2 - $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$, MeF_2 - $\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ - MeF_2 und $\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_3$ - MeF_2 beschrieben.

Untersuchungen über feste Lösungen in den Systemen $\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_4$ - $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ wurden nicht vorgenommen.

3.5.2. Löslichkeitsuntersuchungen in den Systemen MeF_2 - MeXF_6

3.5.2.1. Feste Lösungen im System BaF_2 - BaThF_6

In Tabelle 4.3. sind die Indizierungen verschiedener Präparate des Systems BaF_2 - BaThF_6 sowie die Gitterkonstanten angegeben.

In Abbildung 7 (Seite 33) ist die Änderung von $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ gegen die prozentuale Zusammensetzung der Mischkristalle aufgetragen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, beträgt die Löslichkeit von BaF_2 in BaThF_6 $27 \pm 2 \%$.

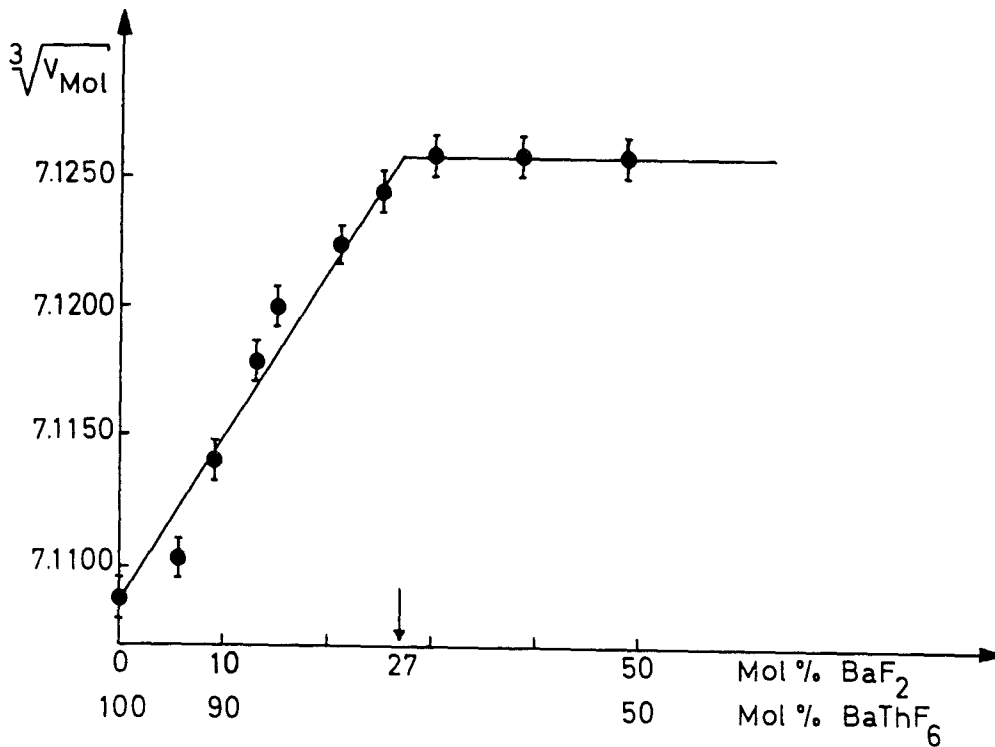


Abbildung 7: Löslichkeit von BaF₂ in BaThF₆

3.5.2.2. Feste Lösungen im System SrF₂-SrThF₆

In Tabelle 5 (Seite 34) sind die prozentuale Zusammensetzung der Mischkristalle, die Gitterkonstanten und $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ des Systems SrF₂-SrThF₆ angegeben.

Die Löslichkeit von SrF₂ in SrThF₆ wurde zu 26 ± 2 Mol% ermittelt.

Tabelle 5: Gitterkonstanten fester Lösungen im System $\text{SrF}_2\text{-SrThF}_6$

$\%$ SrF_2	$\%$ SrThF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,162	7,320	6,8811
3,01	96,99	7,159	7,327	6,8832
6,26	93,74	7,171	7,333	6,8851
9,79	90,21	7,173	7,341	6,8876
11,82	88,18	7,162	7,340	6,8873
15,03	84,97	7,173	7,343	6,8882
15,65	84,35	7,166	7,353	6,8914
19,17	80,83	7,162	7,357	6,8926
20,50	79,50	7,173	7,360	6,8936
25,31	74,69	7,173	7,366	6,8955
39,91	60,09	7,173	7,368	6,8961
49,97	50,07	7,173	7,372	6,8973
66,71	33,29	7,173	7,372	6,8973

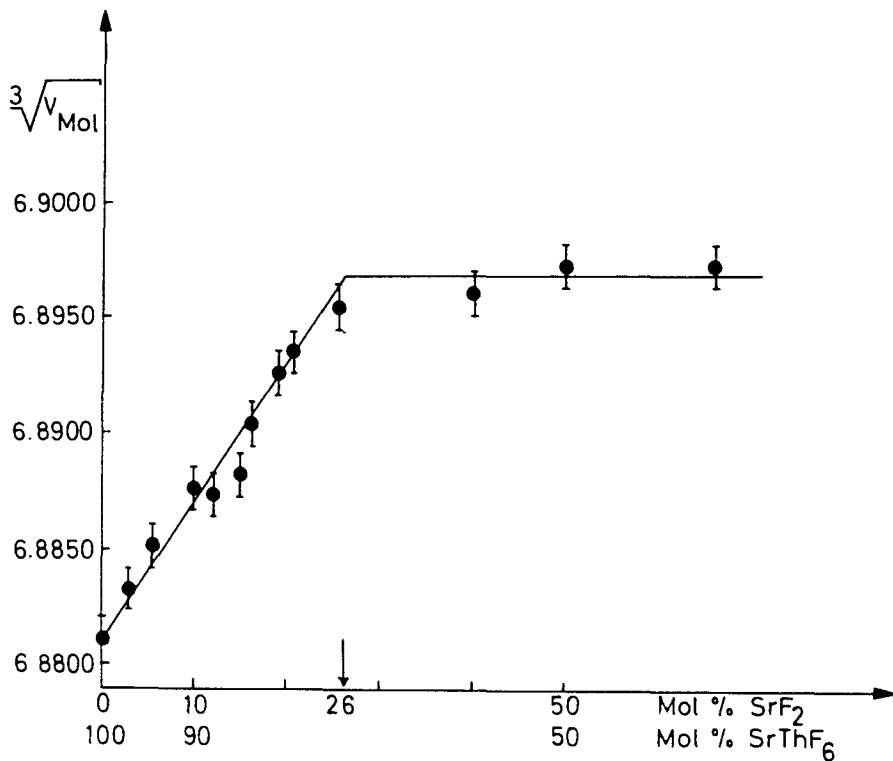


Abbildung 8: Löslichkeit von SrF_2 in SrThF_6

3.5.2.3. Feste Lösungen im System CaF_2 - CaThF_6

Tabelle 6 und Abbildung 9 bringen die Auswertung der Ergebnisse für das System CaF_2 - CaThF_6 .

Tabelle 6: Gitterkonstanten von festen Lösungen im System CaF_2 - CaThF_6

% CaF_2	% CaThF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	6,994	7,171	6,7172
4,17	95,83	6,994	7,177	6,7191
13,16	86,84	6,986	7,184	6,7213
15,21	84,79	6,986	7,188	6,7225
22,82	77,18	6,986	7,192	6,7238
26,47	73,53	6,986	7,195	6,7247
37,37	62,63	6,986	7,195	6,7247
47,29	52,71	6,979	7,195	6,7247
51,92	48,08	6,979	7,195	6,7247

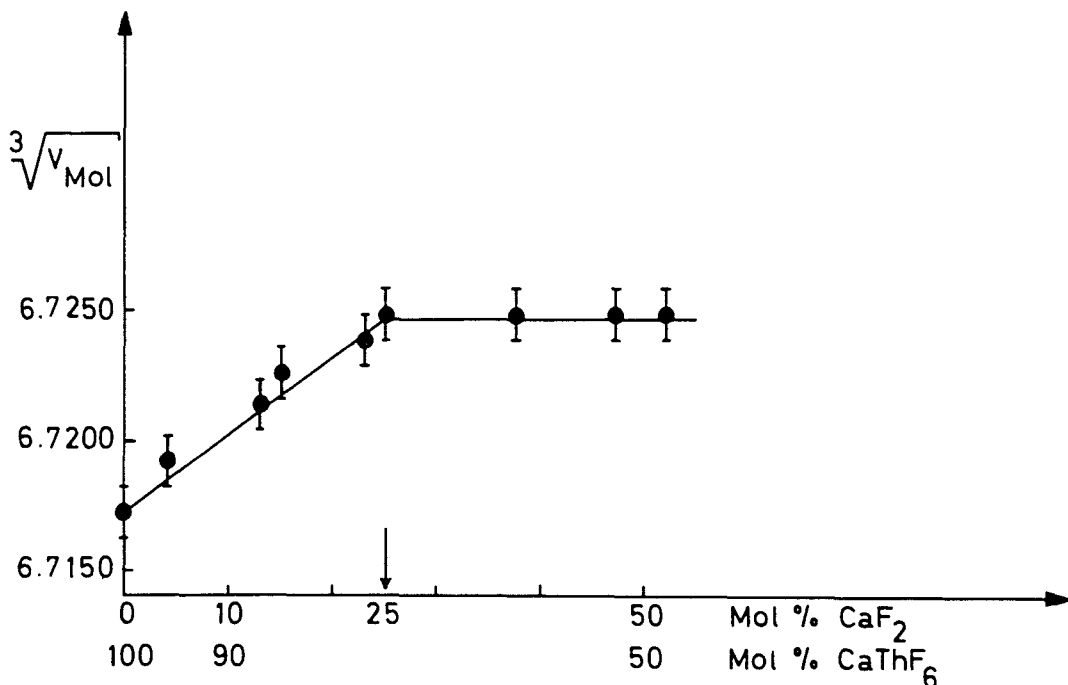


Abbildung 9: Löslichkeit von CaF_2 in CaThF_6

Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, daß die Löslichkeit von CaF_2 in CaThF_6 25 ± 2 Mol% beträgt.

3.5.2.4. Feste Lösungen im System PbF_2 - PbThF_6

Die zur Abbildung 10 gehörenden Werte sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Gitterkonstanten verschiedener Präparate des Systems PbF_2 - PbThF_6

% PbF_2	% PbThF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,280	7,404	6,9784
6,21	93,79	7,278	7,408	6,9796
7,91	92,09	7,278	7,415	6,9818
11,49	88,51	7,277	7,421	6,9837
18,12	81,88	7,277	7,425	6,9849
29,90	70,10	7,277	7,439	6,9893
43,32	56,68	7,277	7,439	6,9893

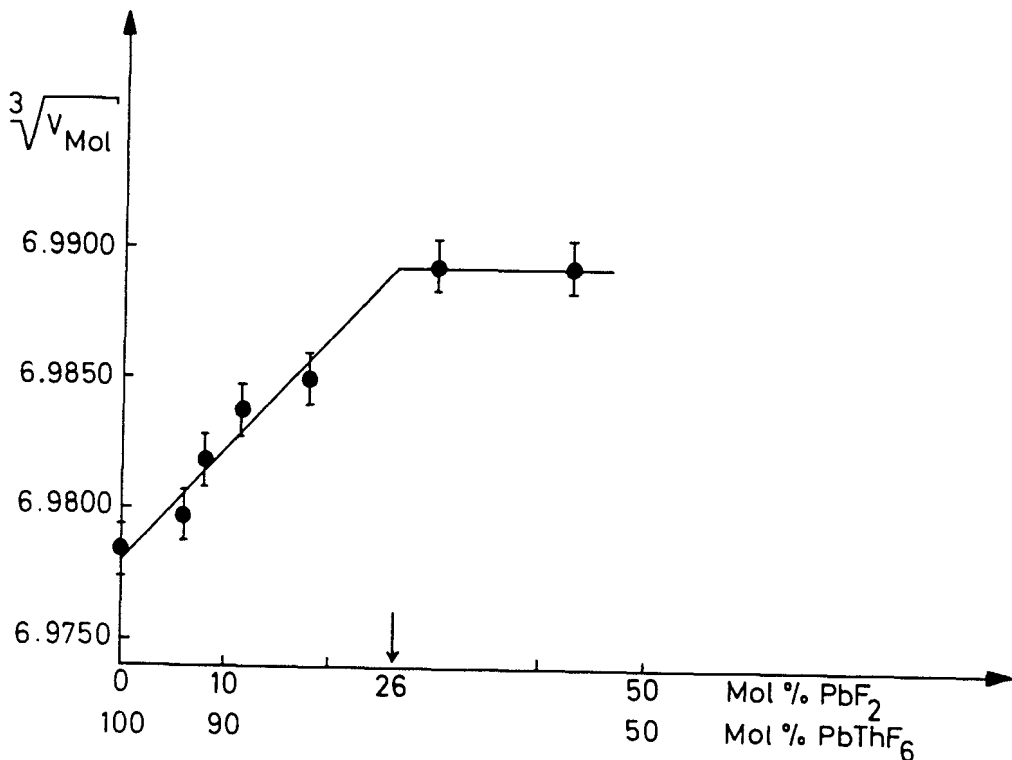


Abbildung 10: Löslichkeit von PbF_2 in PbThF_6

Die Löslichkeit von PbF_2 in PbThF_6 beträgt 26 ± 2 Mol%.

3.5.2.5. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrUF_6

In Tabelle 8 sind die in Abbildung 11 verwendeten Werte aufgeführt.

Tabelle 8: Gitterkonstanten im System SrF_2 - SrUF_6

% SrF_2	% SrUF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,122	7,293	6,8496
5,33	94,67	7,135	7,302	6,8524
12,21	87,79	7,135	7,313	6,8558
15,70	84,30	7,135	7,320	6,8580
21,17	78,83	7,135	7,324	6,8593
32,56	67,44	7,135	7,335	6,8626
40,44	59,56	7,131	7,337	6,8633
46,48	53,52	7,135	7,334	6,8624

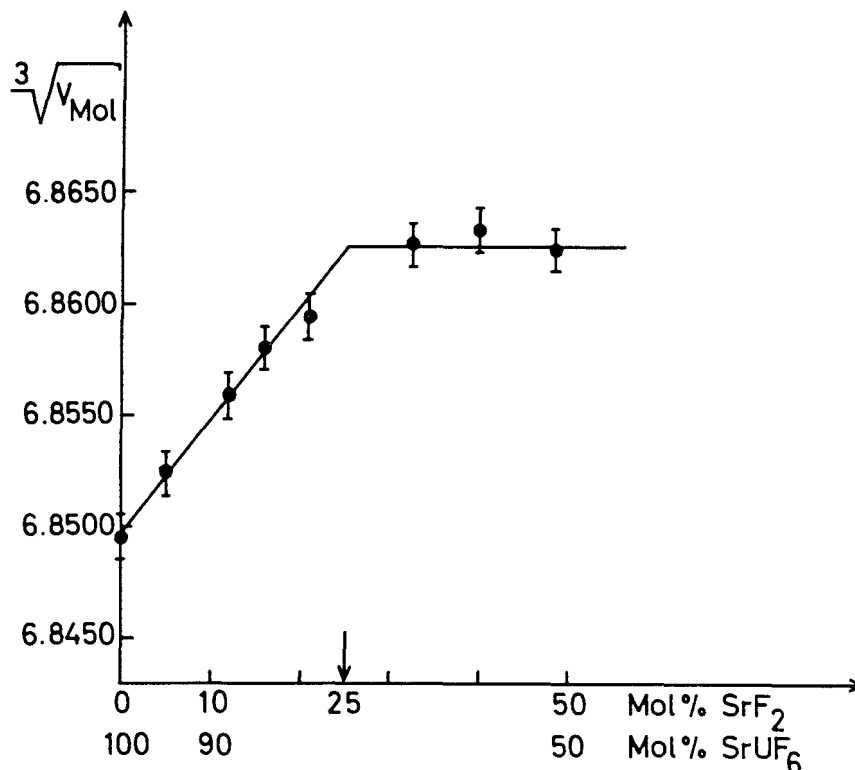


Abbildung 11: Löslichkeit von SrF_2 in SrUF_6

Die Löslichkeit von SrF_2 in SrUF_6 beträgt 25 ± 2 Mol%.

3.5.2.6. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrNpF_6

Die röntgenographisch ermittelten Werte zur Bestimmung der Löslichkeit von SrF_2 in SrNpF_6 sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Gitterkonstanten im System SrF_2 - SrNpF_6

% SrF_2	% SrNpF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,109	7,260	6,8239
8,28	91,72	7,109	7,272	6,8276
11,31	88,69	7,109	7,275	6,8285
19,59	80,41	7,109	7,287	6,8323
20,42	79,58	7,109	7,284	6,8287
28,54	71,46	7,109	7,301	6,8367
39,65	60,35	7,109	7,301	6,8367
50,09	49,91	7,109	7,301	6,8367

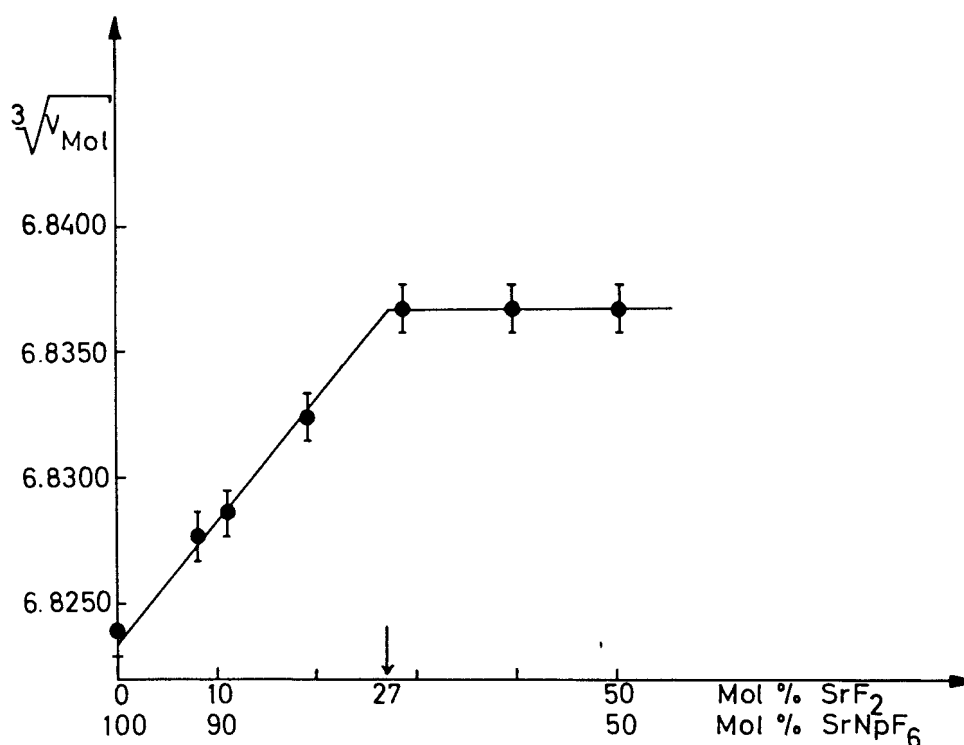


Abbildung 12: Löslichkeit von SrF_2 in SrNpF_6

Die Löslichkeit von SrF_2 in SrPuF_6 beträgt 27 ± 2 Mol%.

3.5.2.7. Feste Lösungen im System SrF_2 - SrPuF_6

Tabelle 10: Gitterkonstanten im System SrF_2 - SrPuF_6

% SrF_2	% SrPuF_6	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,091	7,252	6,8047
5,04	94,96	7,091	7,270	6,8103
13,10	86,90	7,083	7,288	6,8160
18,02	81,98	7,088	7,297	6,8188
26,23	73,73	7,072	7,314	6,8241
31,18	68,82	7,081	7,314	6,8241
42,19	57,81	7,081	7,314	6,8241
49,18	50,82	7,079	7,314	6,8241

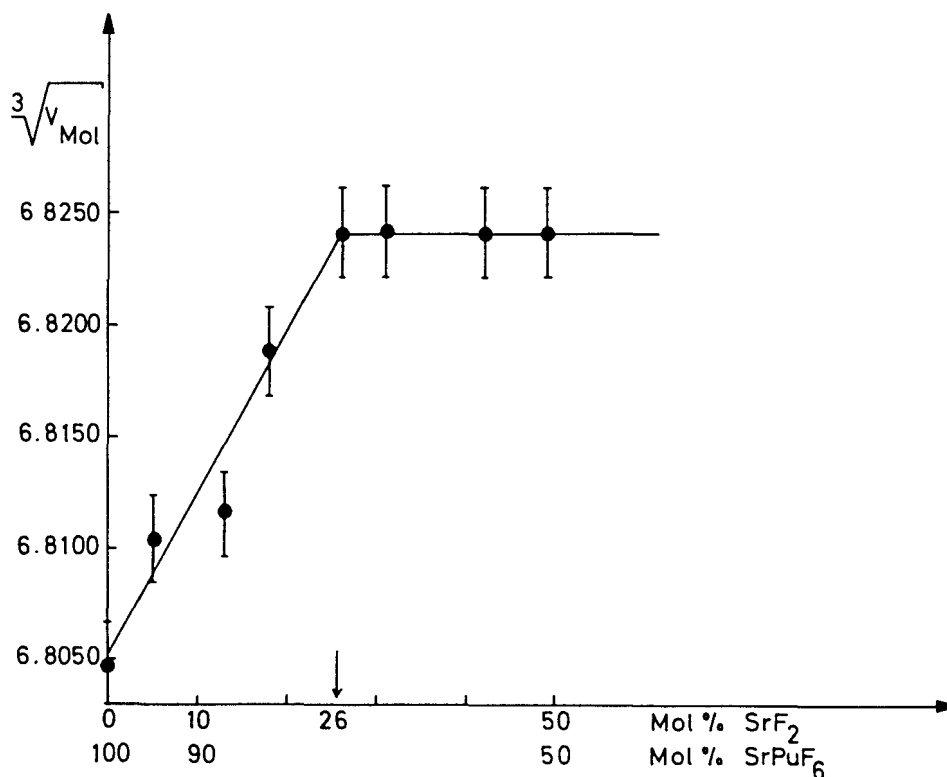


Abbildung 13: Löslichkeit von SrF_2 in SrPuF_6

Die Löslichkeit von SrF_2 in SrPuF_6 beträgt 26 ± 2 Mol%.

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß sich bei allen festen Lösungen im System MeF_2 - $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ die a-Achse der Elementarzelle kaum ändert. Die Aufweitung des Gitters erfolgt praktisch nur in Richtung c-Achse.

Um eine Aussage über den Mechanismus der Einlagerung von MeF_2 in die Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ zu erhalten, wurden Dichtemessungen im System SrF_2 - SrThF_6 vorgenommen.

3.5.3. Dichtebestimmungen im System SrThF_6 - SrF_2

Für den Aufbau von anomalen Mischkristallen sind zwei Prinzipien vorzusehen: Entweder bleibt das Kationenteilgitter der Lanthanfluoridstruktur des LaF_3 erhalten, d.h. La^{+++} wird sukzessive durch Sr^{++} ersetzt gemäß $(\text{Sr}_x, \text{La}_{1-x})\text{F}_{3-\frac{x}{2}}$ wobei die aus Gründen der Elektroneutralität fehlenden Fluoridionen Leerstellen im Anionenteilgitter bedingen oder es bleibt das Anionenteilgitter mit 18 Fluorionen vollständig erhalten und die wegen der Elektroneutralität einzuführenden zusätzlichen Sr^{2+} besetzen Zwischengitterplätze gemäß $(\text{La}_x, \text{Sr}_y)\text{F}_3$ mit $x + y = 1$.

D*Eye und Ferguson (70) untersuchten den Bau der Mischkristalle am System BaF_2 - BaThF_6 und kamen zu dem Schluß, daß der Einbau von BaF_2 in BaThF_6 zur Ausbildung von Anionenfehlstellen führt.

Dieser Befund konnte auch am System SrF_2 - SrThF_6 bestätigt werden.

Die experimentelle Dichtebestimmung erfolgte nach der Methode von Kettelaar (67) die theoretischen Dichten wurden nach den Angaben von Hund und Dürrwächter (71) berechnet.

In Tabelle 11 (Seite 41) sind die berechneten Dichten den experimentell gefundenen gegenübergestellt.

Man erkennt, daß die beobachteten Dichten den gleichen Gang zeigen wie die für Anionenfehlstellen berechneten Dichten. Auch aus Abbildung 14 (Seite 41) ist dies zu erkennen.

Tabelle 11: Berechnete und experimentell bestimmte Dichten

Mol % SrThF ₆	Mol % SrF ₂	Anionenleerstellen Dichte ber. g/cm ³	Zwischengitterplätze Dichte ber. g/cm ³	Dichte beob. g/cm ³
100	0	6,64	6,64	6,51
88,2	11,8	6,31	6,58	6,26
84,4	15,6	6,20	6,57	6,28
80,8	19,2	6,08	6,55	6,15
74,6	25,4	5,91	6,51	6,08

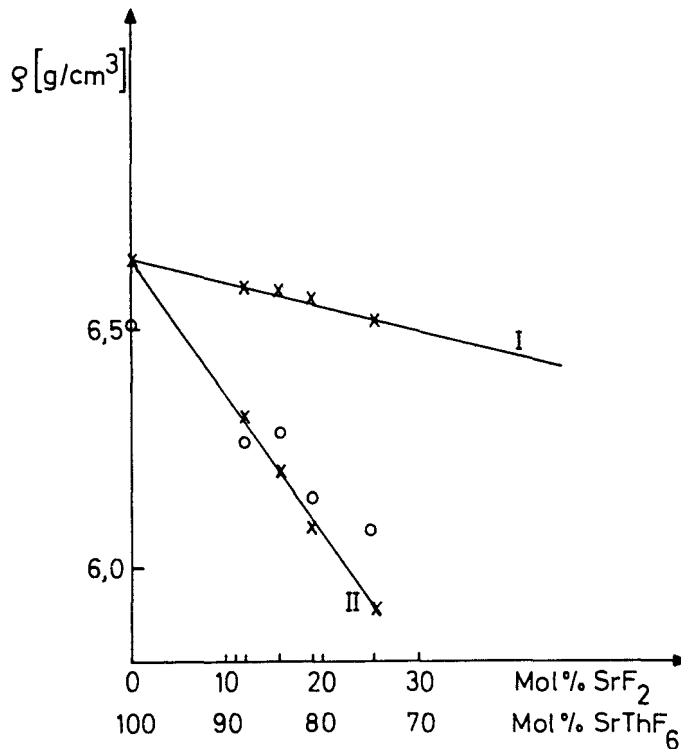


Abbildung 14: Berechnete und beobachtete Dichten für beide Mischkristalltypen.

- I : Berechnete Werte für die Einlagerung auf Zwischengitterplätze
- II: Berechnete Werte für die Bildung von Anionenfehlstellen
- O : gemessene Werte

Der Einbau von SrF_2 in das hexagonale LaF_3 -Gitter von SrThF_6 führt somit zur Ausbildung von Anionenfehlstellen.

3.5.4. Untersuchungen über feste Lösungen in den Systemen $\text{MeF}_2\text{-XF}_3$

Im folgenden Abschnitt wurde untersucht, ob die Löslichkeit von Erdalkalifluoriden in den ebenfalls im hexagonalen LaF_3 -Gitter kristallisierenden, binären Fluoriden CeF_3 , PuF_3 und AmF_3 von ähnlicher Größenordnung sind wie bei den komplexen Doppelfluoriden.

3.5.4.1. Das System $\text{SrF}_2\text{-CeF}_3$

Die Löslichkeit von SrF_2 in CeF_3 wurde zu 15 ± 2 Mol% ermittelt. Dieser Wert entspricht in etwa den zum Vergleich zu halbierenden Werten der Löslichkeit von MeF_2 in MeXF_6 , da bei den im LaF_3 -Gitter kristallisierenden Verbindungen vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ kein komplexes Fluorid vorliegt, sondern ein Doppelfluorid gemäß $(\text{Me}_{0,5}^{\text{II}}, \text{Me}_{0,5}^{\text{IV}})\text{F}_3$.

Tabelle 12 bringt die kristallographischen Daten des Systems $\text{SrF}_2\text{-CeF}_3$, die in Abbildung 15 grafisch dargestellt wurden.

Tabelle 12: Gitterkonstanten im System $\text{SrF}_2\text{-CeF}_3$

% SrF_2	% CeF_3	a	c	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
0	100	7,124	7,271	6,8369
5,96	94,04	7,124	7,281	6,8400
8,70	91,30	7,124	7,291	6,8432
13,98	86,02	7,124	7,301	6,8463
17,68	82,32	7,121	7,304	6,8472
27,18	72,82	7,121	7,304	6,8472
29,36	70,64	7,121	7,304	6,8472
33,58	66,42	7,121	7,304	6,8472

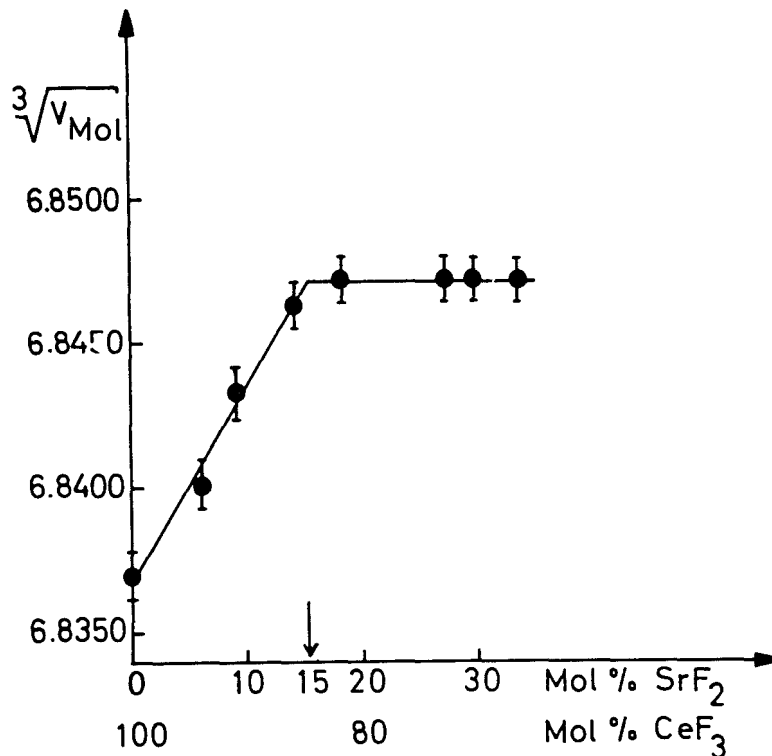


Abbildung 15: Löslichkeit von SrF₂ in CeF₃

3.5.4.2. Die Systeme MeF₂-XF₃ (Me = Ca, Sr, Ba; X = Pu, Am)

Bei der Untersuchung der Systeme CaF₂-PuF₃, SrF₂-PuF₃, BaF₂-PuF₃ und SrF₂-AmF₃ wurde wider Erwarten keine Löslichkeit des Erdalkalifluorids im entsprechenden Actinidenfluorid festgestellt. Eine Erklärung dafür ist vielleicht darin zu suchen, daß die Temperaturschwelle zum Einbau des Erdalkalifluorids in das Actinidenfluorid höher liegt als die bei den vorliegenden Versuchen angewandte Temperatur von 950°C. Theoretisch ist es nicht einzusehen, daß keine Löslichkeit eintritt, zumal D[†]Eye und Martin (68) im System BaF₂-UF₃ eine Löslichkeit von etwa 20 Mol% BaF₂ in UF₃ feststellen konnten. Die genannten Autoren führten ihre Arbeiten allerdings bei 1300°C aus.

Tabelle 4.4. bringt die Indizierung einiger Präparate des Systems SrF₂-PuF₃, das als Beispiel für die eben genannten Systeme dienen soll.

In Tabelle 13 (Seite 44) ist die $3\sqrt{V_{\text{Mol}}}$ aller im System SrF₂-PuF₃ untersuchten Mischungen aufgeführt.

Tabelle 13: $\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ im System $\text{SrF}_2\text{-PuF}_3$

$\% \text{ PuF}_3$	$\% \text{ SrF}_2$	$\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$
150,00	0	6,8060
95,00	5,00	6,8066
90,72	9,28	6,8066
81,04	18,96	6,8066
77,33	22,67	6,8066
62,08	37,92	6,8060

3.5.5. Löslichkeitsuntersuchungen in den Systemen $\text{MeXF}_6\text{-MeF}_2$ und $\text{XF}_3\text{-MeF}_2$ Me = C, Sr, Ba; X = Ce, U, Np, Pu

Bis auf das System $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$ konnte in keinem der untersuchten Systeme $\text{CaThF}_6\text{-CaF}_2$, $\text{SrThF}_6\text{-SrF}_2$, $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$, $\text{SrUF}_6\text{-SrF}_2$, $\text{SrNpF}_6\text{-SrF}_2$, $\text{SrPuF}_6\text{-SrF}_2$, $\text{CeF}_3\text{-SrF}_2$, $\text{PuF}_3\text{-SrF}_2$ und $\text{AmF}_3\text{-SrF}_2$ eine Löslichkeit des im hexagonalen LaF_3 -Gitter kristallisierenden binären Fluorids MeF_3 bzw. Doppelfluorids $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ in einem Erdalkalifluorid festgestellt werden. Dieser Befund steht im Widerspruch zu Feststellungen anderen Autoren (66,67,68).

Offensichtlich reichte die bei den vorliegenden Versuchen angewandte Temperatur von 950°C nicht aus, eine Löslichkeit zu bewirken. Die genannten Autoren arbeiteten ausnahmsweise bei bedeutend höheren Temperaturen.

Als Beispiel dafür, daß keine Löslichkeit auftrat, sind in Tabelle 14 und 15 die Gitterkonstanten von SrF_2 aus den Systemen $\text{PuF}_3\text{-SrF}_2$ und $\text{SrPuF}_6\text{-PuF}_3$ angegeben.

Lediglich im System $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$ konnte bei 950°C eine Löslichkeit festgestellt werden.

BaThF_6 löst sich zu 37 Mol% in BaF_2 , wobei - der Theorie von Albermann und Anderson (69) entsprechend - eine Verkleinerung der Elementarzelle von BaF_2 festgestellt wurde.

Tabelle 14: Gitterkonstanten im System $\text{PuF}_3\text{-SrF}_2$

$\%$ SrF_2	$\%$ PuF_3	a
100	0	5,773
92,29	7,71	5,788
78,04	21,96	5,788
64,46	35,54	5,799
61,13	38,87	5,793
49,75	50,25	5,799

Tabelle 15: Gitterkonstanten im System $\text{SrPuF}_6\text{-SrF}_2$

$\%$ SrF_2	$\%$ SrPuF_6	a
100	0	5,773
91,64	8,36	5,769
85,52	14,48	5,780
74,99	25,01	5,787
64,53	35,47	5,773
49,18	50,82	5,780
31,18	68,82	5,773

In Tabelle 16 (Seite 46) sind die Gitterkonstanten des Systems $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$ angegeben.

In Abbildung 16 (Seite 46) sind die ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung der Mischungen aufgetragen.

Rechnet man die Löslichkeit des Systems $\text{BaThF}_6\text{-BaF}_2$ auf das System $\text{ThF}_4\text{-BaF}_2$ aus, so findet man eine Löslichkeit von 27 Mol% ThF_4 in BaF_2 . Dieser Wert stimmt mit dem von D^rEye und Ferguson (70) angegebenen Wert von 25 Mol% ausgezeichnet überein.

Tabelle 16: Gitterkonstanten des Systems BaThF₆-BaF₂

% BaF ₂	% BaThF ₆	a
100	0	6,164
97,41	2,59	6,174
93,22	6,78	6,159
77,58	22,42	6,116
67,55	32,45	6,074
57,45	42,55	6,060
51,38	48,62	6,064
38,47	61,53	6,064

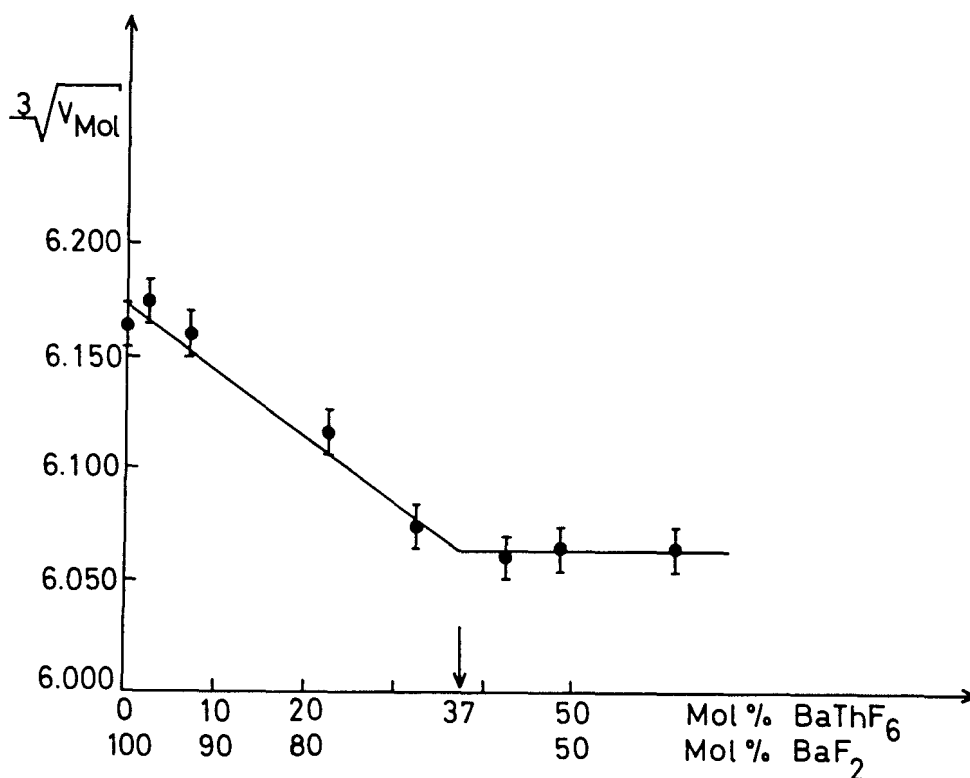


Abbildung 16: Löslichkeit im System BaThF₆-BaF₂

4. RÖNTGENOGRAPHISCHE TABELLEN

Die folgenden Tabellen zeigen die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen, die mit Ni- gefilterter CuK_α -Strahlung hergestellt wurden. Neben den Millerschen Indizes sind die gemessenen θ - und $\sin^2\theta$ -Werte der einzelnen Röntgenreflexe aufgeführt. Aus ihnen wurde nach den bekannten Gleichungen (72) die Gitterkonstanten berechnet und diese in allen möglichen Fällen nach Nelson-Riley (73) und Taylor-Floyd (74) korrigiert. Die Angaben der Gitterkonstanten erfolgt in Angströmeinheiten. Aus den erhaltenen Gitterkonstanten wurden die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt.

Die angegebenen Intensitäten wurden abgeschätzt, indem dem stärksten Reflex der jeweiligen Aufnahme die Intensität 5, dem schwächsten die Intensität 1 zugeordnet wurde.

Tabelle 4.1: Indizierung der thermisch dargestellten Verbindungen

		CaThF ₆			CaUF ₆			CaNpF ₆			CaPuF ₆		
hkl	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	
002	3	0.0466	0.0462	3	0.0473	0.0468	3	0.0476	0.0472	3	0.0475	0.0472	
110	2	0.0494	0.0486	2	0.0501	0.0495	2	0.0506	0.0497	2	0.0501	0.0497	
111	5	0.0608	0.0601	5	0.0619	0.0612	5	0.0624	0.0615	5	0.0604	0.0615	
112	1	0.0955	0.0948	2	0.0969	0.0963	1	0.0980	0.0968	2	0.0974	0.0969	
300	4	0.1467	0.1458	4	0.1492	0.1486	4	0.1507	0.1490	4	0.1495	0.1490	
113	4	0.1528	0.1525	4	0.1551	0.1548	4	0.1565	0.1558	4	0.1561	0.1559	
004	1-	0.1848	0.1848	1	0.1872	0.1872	1	0.1890	0.1886	2	0.1887	0.1888	
302	4	0.1927	0.1920	4	0.1959	0.1954	4	0.1974	0.1962	4	0.1966	0.1962	
221	3	0.2070	0.2059	4	0.2102	0.2098	3	0.2121	0.2105	4	0.2109	0.2105	
114	1	0.2334	0.2334	1	0.2453	0.2449	1	0.2392	0.2383	1	0.2391	0.2385	
222	1-	0.2414	0.2406	1	0.2453	0.2449	1	0.2392	0.2383	1	0.2465	0.2459	
223	4	0.2989	0.2983	4	0.3037	0.3034	4	0.3059	0.3048	1	0.3048	0.3049	
304	3	0.3305	0.3306	4	0.3356	0.3358	4	0.3382	0.3377	4	0.3376	0.3378	
115	2	0.3367	0.3373	3	0.3416	0.3420	4	0.3442	0.3444	2	0.3438	0.3447	
410	1-	0.3409	0.3401	4	0.3587	0.3583	4	0.3613	0.3595	4	0.3597	0.3595	
411	4	0.3527	0.3517	4	0.3587	0.3583	4	0.3613	0.3595	4	0.3597	0.3595	
224	1-	0.3791	0.3792	1	0.4456	0.4457	1	0.4457	0.4457	1	0.4471	0.4470	
412	1-	0.3873	0.3863	2	0.4512	0.4519	3	0.4547	0.4538	3	0.4533	0.4539	
330	1	0.4382	0.4373	1	0.4918	0.4925	1	0.4918	0.4925	1	0.4918	0.4925	
413	3	0.4444	0.4441	1	0.5677	0.5698	1	0.5677	0.5698	1	0.5677	0.5698	
332													
306													

a = 6.994 ± 0.005 Å a = 6.928 ± 0.005 Å a = 6.918 ± 0.005 Å a = 6.918 ± 0.005 Å

c = 7.171 ± 0.005 Å c = 7.127 ± 0.005 Å c = 7.100 ± 0.005 Å c = 7.097 ± 0.005 Å

SrThF ₆		SrUF ₆		SrNpF ₆		SrPuF ₆			
hkl	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}
002	3	0.0447	0.0443	3	0.0452	0.0447	3	0.0452	0.0452
110	2	0.0467	0.0463	2	0.0476	0.0469	2	0.0483	0.0473
111	5	0.0579	0.0573	5	0.0588	0.0580	5	0.0594	0.0586
112	2	0.0911	0.0906	1	0.0921	0.0915	1	0.0933	0.0925
300	4	0.1392	0.1388	4	0.1414	0.1406	4	0.1426	0.1418
113	4	0.1465	0.1460	4	0.1478	0.1474	4	0.1497	0.1490
004	1	0.1779	0.1771	1	0.1790	0.1787	1	0.1814	0.1808
302	4	0.1836	0.1831	4	0.1859	0.1853	4	0.1878	0.1870
221	3	0.1966	0.1962	3	0.1992	0.1986	3	0.2011	0.2004
114	1	0.2240	0.2234	1	0.2256	0.2256	1	0.2286	0.2281
222	1	0.2302	0.2294	1	0.2326	0.2321	1	0.2350	0.2343
223	4	0.2852	0.2847	4	0.2879	0.2879	4	0.2915	0.2908
304	3	0.3164	0.3159	4	0.3189	0.3193	3	0.3229	0.3226
115	3	0.3238	0.3230	4	0.3392	0.3392	3	0.3300	0.3298
411	4	0.3356	0.3350	4	0.3627	0.3622	3	0.3429	0.3422
224	1-	0.3627	0.3622	4	0.3686	0.3682	1	0.3699	0.3699
412	1	0.3686	0.3682	1	0.4218	0.4217	1	0.3765	0.3761
006	1	0.3991	0.3985	2	0.4280	0.4285	1	0.4067	0.4068
330	2	0.4168	0.4164	1	0.4218	0.4217	1	0.4254	0.4254
413	3	0.4240	0.4235	2	0.4280	0.4285	2	0.4323	0.4326
116	1	0.4458	0.4448	1	0.4616	0.4618	1	0.4535	0.4541
225	3	0.4616	0.4618	2	0.5377	0.5373	2	0.4705	0.4716
306	2	0.5377	0.5373						

$a = 7.162 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.122 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.109 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.091 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 7.324 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.293 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.260 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.252 \pm 0.005 \text{ \AA}$

hkl	BaThF ₆		BaUF ₆		BaNpF ₆		PbThF ₆	
	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$
002	3	0.0425	3	0.0432	3	0.0436	3	0.0434
110	2	0.0437	2	0.0440	2	0.0447	2	0.0454
111	5	0.0543	5	0.0547	5	0.0553	5	0.0562
112	1	0.0858	2	0.0866	2	0.0876	2	0.0886
300	4	0.1302	4	0.1309	4	0.1327	4	0.1350
113	4	0.1383	4	0.1397	4	0.1414	4	0.1425
004	1	0.1687	1	0.1705	1	0.1725	1	0.1733
302	4	0.1722	4	0.1734	4	0.1755	4	0.1782
221	3	0.1838	4	0.1849	3	0.1871	4	0.1907
114	1	0.2116	1	0.2141	1	0.2164	1	0.2181
222	1	0.2156	1-	0.2169	1	0.2195	1	0.2230
223	3	0.2679	4	0.2699	4	0.2727	4	0.2769
304	3	0.2981	4	0.3006	4	0.3038	4	0.3077
115	3	0.3064	4	0.3093	4	0.3127	4	0.3151
411	3	0.3135	4	0.3150	4	0.3185	4	0.3249
224	1-	0.3414	1	0.3442	1	0.3475	1	0.3525
412	1	0.3453	1	0.3468	1	0.3507	2	0.3572
006	1-	0.3789	3	0.3911	1	0.3867	1	0.3891
330	2	0.3896	4	0.3998	1	0.3952	2	0.4036
413	3	0.3276			2	0.4037	3	0.4111
116							1	0.4335
332	2	0.4313			1	0.4379		0.4364
225	1	0.4358			1	0.4411		0.4427
414	1	0.4705						
306	2	0.5079						

$a = 7.419 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.403 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.374 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.280 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.482 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.450 \pm 0.007 \text{ \AA}$ $c = 7.404 \pm 0.005 \text{ \AA}$

PbUF ₆		PbNpF ₆		CdThF ₆		EuThF ₆			
hkl	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$
002	3	0.0444	0.0439	3	0.0435	0.0439	3	0.0475	0.0470
110	2	0.0457	0.0453	2	0.0460	0.0457	2	0.0496	0.0490
111	5	0.0569	0.0563	5	0.0571	0.0567	5	0.0615	0.0608
112	2	0.0898	0.0892	1	0.0900	0.0896	1	0.0967	0.0961
300	4	0.1365	0.1359	4	0.1374	0.1371	4	0.1478	0.1471
113	4	0.1445	0.1441	4	0.1450	0.1444	4	0.1555	0.1549
004	1	0.1761	0.1757	1	0.1762	0.1755	1	0.1889	0.1882
302	4	0.1802	0.1798	4	0.1814	0.1810	4	0.1947	0.1941
221				3	0.1941	0.1938	3	0.2085	0.2078
114	2	0.2212	0.2210	2	0.2221	0.2212	1-	0.2377	0.2372
222	2	0.2256	0.2251	2	0.2274	0.2267	1		0.2316
223	4	0.2800	0.2800	4	0.2818	0.2815	3	0.3019	0.3019
304	4	0.3114	0.3116	4	0.3129	0.3126	2	0.3357	0.3352
115	4	0.3195	0.3198	4	0.3203	0.3200	2	0.3435	0.3430
411	4	0.3283	0.3281	4	0.3310	0.3309	2	0.3554	0.3549
224	1	0.3565	0.3567	1-	0.3577	0.3583	2		0.3549
412	1	0.3613	0.3610	1	0.3639	0.3638	1	0.4491	0.4490
006	1	0.3943	0.3953	1	0.3959	0.3949			
330	2	0.4077	0.4077	1	0.4118	0.4113			
413	2	0.4156	0.4159	2	0.4189	0.4186	3	0.4268	0.4266

$a = 7.245 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.212 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 6.963 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.124 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 7.355 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.360 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.109 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.360 \pm 0.005 \text{ \AA}$

CaHfF ₆			
hkl	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}
111	3	0.0253	0.0249
002	5	0.0337	0.0332
022	3	0.0671	0.0664
113	3	0.0921	0.0913
222	1	0.1004	0.0996
004	3	0.1337	0.1328
133	2	0.1588	0.1577
204	5	0.1670	0.1660
224	3	0.2002	0.1992
333	3	0.2251	0.2241
044	3	0.2665	0.2656
135	3	0.2912	0.2905
244	4	0.2995	0.2988
206	3	0.3324	0.3320
335	1	0.3580	0.3569
226	1	0.3659	0.3652
444	1	0.3995	0.3984
117	1	0.4240	0.4233
046	2	0.4325	0.4316
246	2	0.4655	0.4648
137	1	0.4904	0.4897
008	1-	0.5321	0.5312
208	2	0.5648	0.5644
066	1	0.5980	0.5976
157	1	0.6227	0.6225
266	1	0.6311	0.6308
408	2	0.6641	0.6647
357	1	0.6888	0.6889

$$a = 8.462 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

Tabelle 4.2: Indizierung der aus Lösung dargestellten Verbindungen

CaThF ₆			SrThF ₆			SrUF ₆			SrNpF ₆			
hkl	I	sin ² 0 _{gef.}	sin ² 0 _{ber.}	I	sin ² 0 _{gef.}	sin ² 0 _{ber.}	I	sin ² 0 _{gef.}	sin ² 0 _{ber.}	I	sin ² 0 _{gef.}	sin ² 0 _{ber.}
002	3	0.0462	0.0456	3	0.0447	0.0445	3	0.0450	0.0450	3	0.0455	0.0453
110	2	0.0486	0.0484	2	0.0469	0.0465	2	0.0472	0.0469	2	0.0478	0.0473
111	5	0.0599	0.0598	5	0.0580	0.0576	5	0.0583	0.0581	5	0.0594	0.0586
112				1	0.0912	0.0910	1	0.0921	0.0918	1	0.0928	0.0926
300	2	0.1453	0.1451	4	0.1399	0.1396	3	0.1408	0.1406	4	0.1423	0.1414
113	3	0.1512	0.1510	4	0.1470	0.1466	3	0.1481	0.1480	4	0.1493	0.1492
004										1	0.1813	0.1813
302	4	0.1909	0.1907	4	0.1843	0.1840	4	0.1858	0.1855	4	0.1874	0.1871
221	3	0.2044	0.2048	4	0.1974	0.1972				4	0.2008	0.2004
114												
222										1	0.2283	0.2285
223	1	0.2955	0.2960	4	0.2862	0.2862				1	0.2352	0.2344
304	1	0.3280	0.3275	3	0.3174	0.3174	4	0.2888	0.2887	3	0.2907	0.2910
115				2	0.3252	0.3245	4	0.3197	0.3204	3	0.3228	0.3231
411	1	0.3485	0.3499	3	0.3367	0.3368	4	0.3278	0.3279	3	0.3303	0.3305
330				1	0.4182	0.4187	4	0.3392	0.3392	3	0.3422	0.3422
413				2	0.4254	0.4257				3	0.4328	0.4328

$a = 7.013 \pm 0.015 \text{ \AA}$ $a = 7.150 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $a = 7.124 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $a = 7.093 \pm 0.01 \text{ \AA}$
 $c = 7.219 \pm 0.015 \text{ \AA}$ $c = 7.313 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 7.271 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 7.242 \pm 0.01 \text{ \AA}$

SrPuF ₆		SrCeF ₆		BaThF ₆		BaUF ₆			
hkl	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	I	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$
002	3	0.0460	0.0454	3	0.0457	0.0453	3	0.0427	0.0422
110	2	0.0480	0.0477	1	0.0480	0.0476	2	0.0439	0.0433
111	5	0.0594	0.0591	5	0.0594	0.0590	5	0.0546	0.0538
112	1	0.0937	0.0931	1-	0.0931	0.0930	1	0.0861	0.0856
300	3	0.1434	0.1431	3	0.1429	0.1429	4	0.1307	0.1298
113	3	0.1504	0.1499	3	0.1497	0.1496	4	0.1386	0.1383
004				1-	0.1817	0.1813			
302	4	0.1887	0.1885	2	0.1882	0.1882	4	0.1726	0.1723
221	3	0.2022	0.2022	1	0.2018	0.2018	4	0.1844	0.1836
223	3	0.2930	0.2930				4	0.2681	0.2681
304	3	0.3256	0.3247				3	0.2987	0.2987
115	3	0.3331	0.3315				2	0.3067	0.3073
411	3	0.3443	0.3453				2	0.3143	0.3135
330							1-	0.3894	0.3894
413	2	0.4360	0.4361				1	0.3981	0.3979

a = 7.060 ± 0.01 Å	a = 7.065 ± 0.01 Å	a = 7.412 ± 0.01 Å	a = 7.365 ± 0.01 Å
c = 7.236 ± 0.01 Å	c = 7.242 ± 0.01 Å	c = 7.502 ± 0.01 Å	c = 7.460 ± 0.01 Å

PbThF ₆			PbUF ₆			PbCeF ₆			
hkl	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	I	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}
002	3	0.0433	0.0431	3	0.0444	0.0443	3	0.0450	0.0448
110	2	0.0450	0.0448	2	0.0459	0.0455	1	0.0462	0.0457
111	5	0.0558	0.0555	5	0.0570	0.0565	5	0.0575	0.0569
112	1	0.0882	0.0879	1	0.0900	0.0897	1	0.0910	0.0904
300	4	0.1344	0.1343	4	0.1367	0.1364	3	0.1380	0.1370
113	4	0.1420	0.1418	4	0.1451	0.1451	3	0.1470	0.1464
004	1	0.1730	0.1725	1	0.1771	0.1771	1-	0.1792	0.1790
302	4	0.1777	0.1774	4	0.1809	0.1806	3	0.1826	0.1818
221	4	0.1899	0.1898	4	0.1931	0.1929	2	0.1947	0.1939
114	1	0.2177	0.2172	1	0.2224	0.2225			
222	1	0.2232	0.2222	1	0.2265	0.2261			
223	4	0.2764	0.2761	4	0.2813	0.2814	2	0.2842	0.2834
304	4	0.3069	0.3068	4	0.3134	0.3135	1	0.3162	0.3161
115	4	0.3145	0.3143	4	0.3218	0.3222	1-	0.3251	0.3254
411	4	0.3239	0.3241	4	0.3295	0.3292	1	0.3317	0.3310
006	1	0.3882	0.3882						
330	1	0.4029	0.4029						
413	2	0.4101	0.4103						

$a = 7.287 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $a = 7.233 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $a = 7.214 \pm 0.01 \text{ \AA}$
 $c = 7.425 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 7.327 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 7.287 \pm 0.01 \text{ \AA}$

Tabelle 4.3: Indizierungen verschiedener Präparate des Systems BaF₂-BaThF₆

I	hkl	BaThF ₆		94 % BaThF ₆ 6 % BaF ₂		91 % BaThF ₆ 9 % BaF ₂		85 % BaThF ₆ 15 % BaF ₂	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
		sin ² θ		sin ² θ		sin ² θ		sin ² θ	
3	002	0.0425	0.0420	0.0422	0.0420	0.0425	0.0419	0.0422	0.0417
2	110	0.0437	0.0434	0.0434	0.0431	0.0437	0.0431	0.0437	0.0431
5	111	0.0543	0.0539	0.0540	0.0536	0.0542	0.0536	0.0542	0.0535
1	112	0.0858	0.0854	0.0856	0.0851	0.0856	0.0850	0.0855	0.0847
4	300	0.1302	0.1301	0.1297	0.1293	0.1301	0.1294	0.1299	0.1291
4	113	0.1383	0.1379	0.1379	0.1377	0.1380	0.1374	0.1379	0.1368
1	004	0.1687	0.1680	0.1684	0.1682	0.1683	0.1675	0.1682	0.1667
4	302	0.1722	0.1721	0.1717	0.1724	0.1719	0.1713	0.1716	0.1707
3	221	0.1838	0.1839	0.1833	0.1829	0.1837	0.1830	0.1836	0.1825
1	114	0.2116	0.2114	0.2114	0.2113	0.2111	0.2107	0.2109	0.2097
1	222	0.2156	0.2154	0.2150	0.2144	0.2151	0.2144	0.2150	0.2138
3	223	0.2679	0.2679			0.2670	0.2668	0.2668	0.2659
3	304	0.2981	0.2981	0.2974	0.2975	0.2974	0.2969	0.2967	0.2958
3	115	0.3064	0.3059	0.3058	0.3059	0.3056	0.3049	0.3051	0.3036
3	411	0.3135	0.3140	0.3125	0.3122	0.3125	0.3125	0.3125	0.3117
1-	224	0.3414	0.3414	0.3405	0.3406	0.3404	0.3398	0.3397	0.3388
1	412	0.3453	0.3455	0.3443	0.3437	0.3442	0.3439	0.3438	0.3431
1-	006	0.3789	0.3780			0.3779	0.3769		
2	330	0.3896	0.3902	0.3882	0.3879	0.3879	0.3883	0.3878	0.3872
3	413	0.3976	0.3980	0.3966	0.3963	0.3960	0.3962	0.3956	0.3949
2	332	0.4313	0.4322	0.4302	0.4299	0.4299	0.4301		
1	225	0.4358	0.4359	0.4353	0.4352	0.4347	0.4343		
1	414	0.4705	0.4715	0.4701	0.4699	0.4693	0.4695		
2	306	0.5079	0.5081	0.5068	0.5077				

$a = 7.419 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.427 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.426 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.434 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 7.516 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.521 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.533 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.552 \pm 0.005 \text{ \AA}$

I	hkl	79 % BaThF ₆		75 % BaThF ₆		70 % BaThF ₆		61.53 % BaThF ₆		48.62 % BaThF ₆	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
		21 % BaF ₂		25 % BaF ₂		30 % BaF ₂		38.47 % BaF ₂		51.38 % BaF ₂	
		sin ² θ		sin ² θ		sin ² θ		sin ² θ		sin ² θ	
3	002	0.0421	0.0416	0.0419	0.0415	0.0419	0.0415	0.0422	0.0415	0.0421	0.0415
2	110	0.0434	0.0431	0.0434	0.0431	0.0434	0.0430	0.0436	0.0430	0.0436	0.0430
5	111	0.0540	0.0535	0.0540	0.0534	0.0539	0.0534	0.0540	0.0534	0.0540	0.0534
1	112	0.0852	0.0848	0.0850	0.0846	0.0850	0.0845	0.0853	0.0845	0.0852	0.0845
4	300	0.1296	0.1293	0.1296	0.1292	0.1293	0.1290	0.1293	0.1290	0.1293	0.1290
4	113	0.1377	0.1368	0.1372	0.1365	0.1366	0.1363	0.1373	0.1364	0.1373	0.1364
1	004	0.1679	0.1666	0.1668	0.1661	0.1667	0.1659	0.1673	0.1660	0.1673	0.1660
4	302	0.1716	0.1710	0.1710	0.1707	0.1703	0.1704	0.1703	0.1704	0.1713	0.1705
3	221	0.1834	0.1829	0.1828	0.1826	0.1824	0.1824	0.1824	0.1824	0.1830	0.1824
1	114	0.2109	0.2097	0.2096	0.2091	0.2095	0.2089	0.2095	0.2089	0.1830	0.1824
1	222	0.2149	0.2141	0.2146	0.2138	0.2143	0.2135	0.2143	0.2135	0.2143	0.2135
3	223	0.2661	0.2661	0.2660	0.2657	0.2653	0.2653	0.2653	0.2653	0.2659	0.2653
3	304	0.2964	0.2959	0.2958	0.2953	0.2947	0.2949	0.2956	0.2949	0.2955	0.2949
3	115	0.3051	0.3034	0.3032	0.3026	0.3018	0.3022	0.3031	0.3023	0.3031	0.3023
3	411	0.3122	0.3122	0.3118	0.3118	0.3108	0.3113	0.3114	0.3114	0.3114	0.3114
1-	224										
1	412	0.3438	0.3434	0.3430	0.3429	0.3426	0.3425				
1-	006										
2	330	0.3879	0.3879	0.3872	0.3875	0.3865	0.3870				
3	413	0.3954	0.3954	0.3950	0.3948	0.3935	0.3943	0.3940	0.3943	0.3942	0.3943
2	332	0.4291	0.4296								

a = 7.426 ± 0.005 Å a = 7.431 ± 0.005 Å a = 7.427 ± 0.005 Å a = 7.427 ± 0.005 Å a = 7.427 ± 0.005 Å

c = 7.559 ± 0.005 Å c = 7.566 ± 0.005 Å c = 7.570 ± 0.005 Å c = 7.570 ± 0.005 Å c = 7.570 ± 0.005 Å

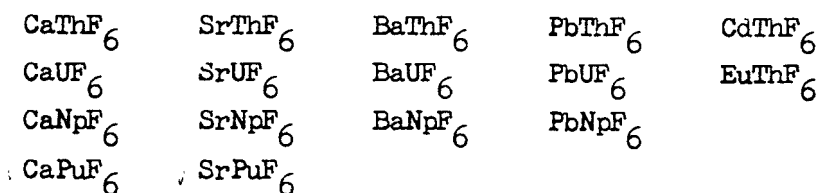
Tabelle 4.4: Indizierungen einiger Präparate des Systems $\text{PuF}_3\text{-SrF}_2$

I	hkl	PuF_3		90.72 % PuF_3		77.33 % PuF_3	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
		$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta$
3	002	0.0459	0.0452	0.0458	0.0453	0.0458	0.0453
2	110	0.0479	0.0473	0.0479	0.0473	0.0479	0.0473
5	111	0.0593	0.0587	0.0594	0.0586	0.0592	0.0586
1	112	0.0932	0.0926	0.0932	0.0926	0.0934	0.0926
4	300	0.1428	0.1420	0.1428	0.1419	0.1426	0.1419
4	113	0.1497	0.1491	0.1499	0.1492	0.1499	0.1492
1	004	0.1816	0.1810	0.1819	0.1811	0.1818	0.1811
4	302	0.1879	0.1873	0.1880	0.1872	0.1879	0.1872
4	221	0.2013	0.2007	0.2013	0.2006	0.2012	0.2006
1	114	0.2290	0.2283	0.2291	0.2284	0.2290	0.2284
1	222	0.2350	0.2346	0.2353	0.2345	0.2352	0.2345
4	223	0.2915	0.2912	0.2916	0.2911	0.2915	0.2911
4	304	0.3231	0.3230	0.3234	0.3231	0.3234	0.3231
3	115	0.3303	0.3301	0.3309	0.3303	0.3308	0.3303
4	411	0.3427	0.3427	0.3430	0.3425	0.3425	0.3425
1	330	0.4261	0.4261	0.4259	0.4258	0.4258	0.4258
2	413	0.4332	0.4332	0.4330	0.4331	0.4330	0.4331

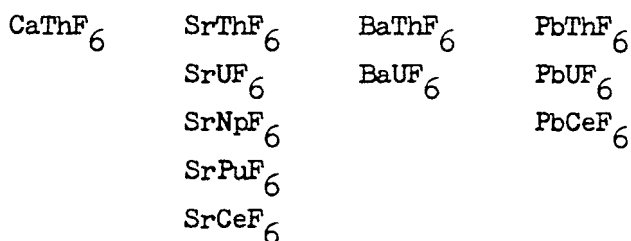
$a = 7.086 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.088 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $a = 7.088 \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c = 7.252 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.246 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $c = 7.246 \pm 0.005 \text{ \AA}$

5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1. Durch Festkörperreaktionen konnten im Temperaturbereich von 800 - 1100°C folgende Verbindungen dargestellt werden

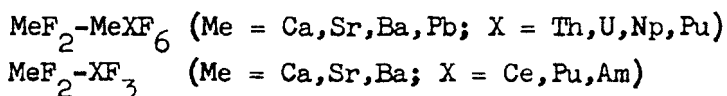


5.2. Durch Fällungsreaktion aus wäßriger Lösung werden folgende Verbindungen erhalten



Sämtliche dargestellten Verbindungen kristallisieren im hexagonalen LaF₃-Gitter. Von allen dargestellten Verbindungen konnten die Gitterkonstanten ermittelt werden.

5.3. Im Rahmen von Löslichkeitsuntersuchungen an den Systemen



ergab sich, daß sich zwischen 25 und 27 Mol% MeF₂ in Me^{II}Me^{IV}F₆ lösen. Eine Löslichkeit von Me^{II}Me^{IV}F₆ in MeF₂ konnte nur im System BaThF₆-BaF₂ nachgewiesen werden.

Eine Löslichkeit von MeF₂ in MeF₃ konnte nur im System SrF₂-CeF₃ (L = 15 ± 2 Mol%) gefunden werden.

5.4. Durch Dichtemessungen wurde ermittelt, daß es bei der Löslichkeit von MeF₂ in Me^{II}Me^{IV}F₆ zur Ausbildung von Anionenfehlstellen kommt.

In den folgenden Tabellen sind die dargestellten Doppelfluoride mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Thermisch dargestellte Doppelfluoride

Verbindung	Gitterkonstanten $\pm 0.005 \text{ \AA}$		c/a	δ röntg.
	a	c		
CaThF ₆	6.994	7.171	1.03	6.32
CaUF ₆	6.928	7.127	1.03	6.59
CaNpF ₆	6.918	7.100	1.03	6.61
CaPuF ₆	6.918	7.097	1.03	6.65
SrThF ₆	7.162	7.324	1.02	6.64
SrUF ₆	7.122	7.293	1.02	6.83
SrNpF ₆	7.109	7.260	1.02	6.87
SrPuF ₆	7.091	7.525	1.02	6.95
BaThF ₆	7.419	7.516	1.01	6.72
BaUF ₆	7.403	7.482	1.01	6.86
BaNpF ₆	7.374	7.450	1.01	6.93
PbThF ₆	7.280	7.404	1.02	8.10
PbUF ₆	7.245	7.355	1.02	8.33
PbNpF ₆	7.212	7.360	1.02	8.38
EuThF ₆	7.124	7.360	1.03	7.66
CdThF ₆	6.963	7.109	1.02	7.65

Tabelle 5.2: Aus Lösung dargestellte Doppelfluoride

Verbindung	Gitterkonstanten Å		c/a	g röntg.
	a	c		
CaThF ₆	7.013 ± 0.015	7.219 ± 0.015	1.03	6.25
SrThF ₆	7.150 ± 0.01	7.313 ± 0.01	1.02	6.67
SrUF ₆	7.124 ± 0.01	7.271 ± 0.01	1.02	6.85
SrNpF ₆	7.093 ± 0.01	7.242 ± 0.01	1.02	6.92
SrPuF ₆	7.060 ± 0.01	7.236 ± 0.01	1.02	7.02
SrCeF ₆	7.065 ± 0.01	7.242 ± 0.01	1.03	5.43
BaThF ₆	7.412 ± 0.01	7.502 ± 0.01	1.01	6.74
BaUF ₆	7.365 ± 0.01	7.460 ± 0.01	1.01	6.95
PbThF ₆	7.287 ± 0.01	7.425 ± 0.01	1.02	8.07
PbUF ₆	7.233 ± 0.01	7.327 ± 0.01	1.01	8.39
PbCeF ₆	7.214 ± 0.01	7.287 ± 0.01	1.01	7.01

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. J.J. Berzelius Pogg. Ann. 1, 194 (1824)
2. J.J. Berzelius Svenska Akad. Handl. 2, 344 (1824)
3. J.J. Berzelius Pogg. Ann. 4, 5 (1825)
4. C. Marignac Ann. Mines. 15, 249 (1859)
5. C. Marignac Ann. Chim. Phys. 60, 257 (1860)
6. R. Hoppe, K. Blinne,
W. Liebe International Conference on Coordination
Chemistry, Thanet Press Margate, London,
April 1959, S. 132
7. F. Stolba Sitzungsbericht Böhm. Ges. Wissensch.
288 (1877)
8. P. Engelskirchen Diss. Berlin T.H. (1903)
9. F. Emich Monatshefte 25, 907 (1904)
10. O. Hassel, J. Richter Salvesen, Z. Phys. Chem. 128, 349 (1927)
11. J.L. Hoard, N.B. Vincent J. Am. Chem. Soc. 62, 3126 (1940)
12. W.H. Zachariasen Acta Cryst. 2, 388 (1949)
13. W. Klemm Angew. Chem. 66, 468 (1954)
14. W. Klemm Forschungsbericht Wirtschafts- und Ver-
kehrsministerium Nordrhein-Westfalen
No. 160, 38 pp (1955)
15. R. Hoppe, K. Blinne Z. Anorg. allg. Chem. 291, 269/75 (1957)
16. R. Hoppe, K. Blinne Z. Anorg. allg. Chem. 293, 251/63 (1957)
17. R. Hoppe Chem. Coord. Compds. Symp. Rome 1957,
Butterworth, Ltd., London (1958) p. 437
18. R. Hoppe J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 437/40 (1958)
19. R. Hoppe, H. Henkel,
Ch. Hebecker 3. Internationales Fluorsymposium
30. August-2. Sept. 1965, München
20. N. Barthlett, P.R. Rao,
N.K. Iha XX th International Congress of Pure and
Applied Chemistry, Moskau 1965
21. M.K. Norr, T.P. Perros,
C.R. Naeser J. Am. Chem. Soc. 80 5053 (1958)
22. J.V. Tananaev, K.A. Avduevskaya Zhur. Neorg. Khim. 5, 63 (1960)
23. M.M. Martin Sanchez Acta Salmanticensia Ser. Ciene. 6, (2)
61/73 (1963)
24. P.B. Branin Report HW-30039
25. W.B. Tolley Report HW-35815 (1960)
26. T. Moeller, N. Fogel J. Am. Chem. Soc. 73, 4481 (1951)
27. H. v. Wartenberg Z. anorg. allg. Chem. 244, 343 (1940)
28. B.B. Cunningham, D.C. Feay,
M.A. Rollier J. Am. Chem. Soc. 76, 3361 (1954)

29. T.F. Perros, C.R. Naeser J.Am.Chem.Soc. 74, 3695 (1952)
30. N.E. Topp The Chemistry of the Rare-Earth Elements, Elsevier Publishing Company Amsterdam/London/New York p. 67/68 (1965)
31. E. Chauvenet Ann.Chim. (8) 23 425-490 (1911)
32. P.A. Sellers, S. Fried, R.E. Elson, W.H. Zachariasen J.Am.Chem.Soc. 76, 5935 (1954)
33. L. Stein Inorg.Chem. 3, 995 (1964)
34. A.V. Grosse Report A-99 (1941)
35. N.H. Zachariasen Paper 20.5 of "The Transuranium Elements" N.N.E.S.Div. IV. Vol. 14 B, McGraw-Hill Inc. New York (1949)
36. A.E. Florin, R.E. Hearth Report CK-1372 (1944)
37. L.B. Asprey J.Am.Chem.Soc. 76, 2019 (1954)
38. L.B. Asprey J.Am.Chem.Soc. 79, 5825 (1957)
39. B.B. Cunningham Chapter 10 of "The Actinide Elements" N.N.E.S.Div. IV, Vol 14 A, McGraw-Hill Inc. New York (1954)
40. G.T. Seaborg, J.J. Katz "The Chemistry of the Actinide Elements" Methuen u. Co. Ltd., London (1957) p. 232
41. G.T. Seaborg, J.J. Katz "The Chemistry of the Actinide Elements" Methuen u. Co.Ltd., London (1957) p. 328
42. M. Straumanis, A. Jevins Die Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode Springer, Berlin (1940)
43. G.M. Gillies, N.J. Keen, B.A.J. Lister, D. Ries U.K.A.E.A. Report A.E.R.E.C/M 225 (1954)
44. M. Malat, V. Suk, D. Ryba Chem. Listy 48, 533 (1954)
45. C.J. Rodden, J.C. Werf "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", N.N.E.S. Div. VIII, Vol. 1, p. 47 McGraw-Hill, Inc. New York (1950)
46. G.T. Seaborg, J.J. Katz "The Chemistry of the Actinide Elements" Methuen u.Co. Ltd., London 1957 p. 329
47. L. Pauling The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, New York (1945)
48. H. Remy Lehrbuch der Anorganischen Chemie Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G. Leipzig (1960), Bd. I, S. 650
49. J.D[†]Ans, E. Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin (1943), S. 221
50. J.D[†]Ans, E. Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin (1943), S. 170
51. G. Brauer Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1960)

52. A. Zalkin, D.H. Templeton J.Am.Chem.Soc. 75, 2453
53. I. Oftedal Z.Phys.Chem.Abt. B 5, 272 (1929);
13, 190 (1931)
54. K. Schlyter Arkiv Kemi 5, 73 (1952)
55. M. Mansmann Z.anorg.allg.Chem. 331, 98 (1964)
56. M. Mansmann Private Mitteilung vom 3. 10. 1965
57. L. Stein J.Inorg.Chem. 3, 995 (1964)
58. G. Boussières, M. Haissinsky Compt.rend. 226, 573 (1948)
59. L.B. Asprey, R.A. Pennemann J.Am.Chem.Soc. 83, 2200 (1961)
60. L.B. Asprey J.Am.Chem.Soc. 76, 2019 (1954)
61. F. Weigel Fort.chem.Forschg. 4, 51-137 (1962)
62. C. Keller, K.H.Walter Diss. K.H. Walter, T.H. Karlsruhe 1965
63. L.H. Ahrens Gerchim.Cosmochim.Acta 2, 155 (1952)
64. V.M. Goldschmidt Geochem.Verteilungsgesetze 7, 88 (1926)
65. T. Vogt Neues Jahrb. Mineral 2, 9 (1914)
66. E. Zintl, A. Udgard Z.anorg.Chem. 240, 150 (1939)
67. J.A.A. Kettelar, P.J.H. Willems Rec.Trav.chim. 56, 29 (1937)
68. R.W.M. D¹Eye, F.S. Martin J.Chem.Soc., 1847 (1957)
69. K.B. Albermann, J.S. Anderson J.Chem.Soc., 305 (1949)
70. R.W.M. D¹Eye, I.F. Ferguson J.Chem.Soc., 3401 (1959)
71. F. Hund, W. Dürrwächter Z.anorg.allg.Chem. 265, 67 (1951)
72. International Tables for X-Ray Crystallographie Kynock Press (1952)
73. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. 57, 160 (1945)
74. A. Taylor, R.W. Floyd Acta Cryst. 3, 285 (1950)
75. J.F. Eichelberger Rep. ORNL-2548 (1959)