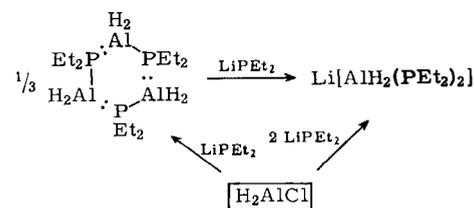


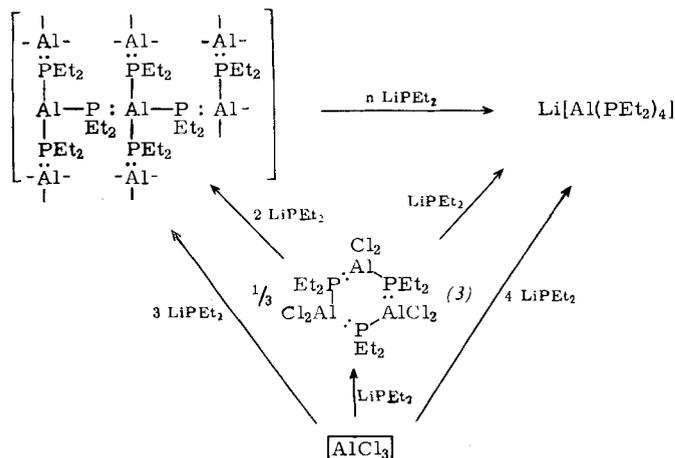


Die Umsetzungen von AlCl_3 und H_2AlCl mit LiPEt_2 sind in den Schemata 2 und 3 zusammengestellt.

Nach Untersuchungen von *Issleib* und Mitarbeitern [34] wird Tetraalkyldiphosphin mit LiAlH_4 gespalten, wobei über Zwischenstufen $\text{Li}[\text{AlH}(\text{PR}_2)_3]$ gebildet wird.



Schema 3. Reaktionen von H_2AlCl mit LiPEt_2 .



Schema 2. Reaktionen von AlCl_3 mit LiPEt_2 .

Die nach den Gleichungen (30), (32) und (34) gebildeten Verbindungen sind sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Bei der Hydrolyse bilden sich LiOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HPEt_2 und – außer im ersten Beispiel – H_2 .

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen, die teils am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster, teils am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen durchgeführt wurden.

Eingegangen am 11. Oktober 1965 [A 498]

[34] K. *Issleib*, A. *Tzschach* u. R. *Schwarzer*, Z. anorg. allg. Chem. 338, 141 (1965).

Die Chemie des Protactiniums

VON PRIV.-DOZ. DR. C. KELLER

LEHRSTUHL FÜR RADIOCHEMIE, TECHNISCHE HOCHSCHULE KARLSRUHE, UND
INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE, GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG MBH.,
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Protactinium zeigt in seinen chemischen Reaktionen ein recht zwiespältiges Verhalten. In nichtwässrigen Lösungsmitteln sowie bei festkörperchemischen Untersuchungen besitzt sowohl vier- als auch fünfwertiges Protactinium Eigenschaften, die es als typisches Actiniden-element charakterisieren. Dagegen erweist sich fünfwertiges Protactinium bei Untersuchungen in wässriger Lösung als Homologes der Elemente Niob und Tantal. Es zeigt – außer in flußsauren Lösungen – eine starke Tendenz zu irreversiblen Hydrolysen- und Kondensationsreaktionen, was dazu führt, daß sich Tracermengen (ca. 10^{-12} Mol/l) und makroskopische Mengen (10^{-3} – 10^{-6} Mol/l) Protactinium häufig unterschiedlich verhalten. Durch Reduktion mit starken Reduktionsmitteln erhält man wässrige Lösungen von $\text{Pa}(\text{IV})$, dessen Eigenschaften wieder weitgehend denjenigen von $\text{Th}(\text{IV})$ und $\text{U}(\text{IV})$ entsprechen und keine Beziehungen zu $\text{Nb}(\text{IV})$ aufweisen. Unsere Kenntnisse vom chemischen Verhalten dieses seltenen Radioelements wurden besonders durch die Gewinnung von 100 g reinen Protactiniums – der bisher größten Menge – aus Rückständen der englischen Uranfabrikation in den Jahren 1958–1960 gefördert.

1. Einleitung

Protactinium, das Element mit der Ordnungszahl 91, steht im Periodensystem der Elemente zwischen Thorium und Uran. Aufgrund der radioaktiven Verschiebungssätze sagten *Fajans*, *Russell* und *Soddy* 1913 voraus, daß der Zerfall von $\text{UI}(\text{}^{238}\text{U})$ in $\text{UII}(\text{}^{234}\text{U})$ über je ein Isotop des Thoriums und des damals noch unbekanntes Ele-

ments 91 führen muß. Kurze Zeit später fanden *Fajans* und *Göhring* [1] dieses Zwischenglied ($\text{UX}_2 = \text{}^{234\text{m}}\text{Pa}$) und gaben ihm – wegen der kurzen Halbwertszeit von 1,2 min – den Namen „Brevium“. 1918 isolierten *Hahn* und *Meitner* [2] aus Pechblenderückständen ein langlebiges Isotop des UX_2 und nannten es, da es die Mutter-

[1] K. *Fajans* u. O. *Göhring*, Naturwissenschaften 1, 339 (1913).

[2] O. *Hahn* u. L. *Meitner*, Physik. Z. 19, 208 (1918).

Tabelle 1. Isotope des Protactiniums [5].

Massenzahl	Bildungsreaktionen	Bildungsquerschnitt σ_{\max} [mb] bei E[MeV]	Halbwertszeit	Zerfallsart [*]	Zerfallsenergie [MeV]	Einfangs- (σ_c) u. Spaltquerschnitt (σ_f) für therm. Neutronen
224	$^{232}\text{Th}(d,10n)$		0,6 sec	α	$E_\alpha = 7,75$	
225	$^{232}\text{Th}(d,9n)$ $^{232}\text{Th}(p,8n)$		2,0 sec	α	$E_\alpha = 7,3$	
226	$^{232}\text{Th}(\alpha,p9n)$		1,8 min	α	$E_\alpha = 6,81$	
227	$^{232}\text{Th}(d,7n)$ $^{232}\text{Th}(p,6n)$	18 (47–54) 48 (72–85)	38,3 min	α : 15 % E.C.: 85 %	$E_\alpha = 6,294-6,526$; 11 Linien stärkste Linie (49,5 %) = 6,46	
228	$^{232}\text{Th}(d,6n)$ $^{232}\text{Th}(p,5n)$		22 h	α : 2 % E.C.: 98 %	$E_\alpha = 5,707-5,138$; 27 Linien $E_\gamma = 0,06-1,89$	
229	$^{232}\text{Th}(d,5n)$ $^{230}\text{Th}(d,3n)$		1,4 d	α : 0,25 % E.C.: 99 %	$E_\alpha = 5,315-5,665$; 13 Linien	
230	$^{232}\text{Th}(p,3n)$ $^{232}\text{Th}(d,4n)$ $^{232}\text{Th}(\alpha,p5n)$ $^{230}\text{Th}(p,n)$ $^{230}\text{Th}(d,2n)$ $^{231}\text{Pa}(n,2n)$ $^{231}\text{Pa}(p,pn)$ $^{231}\text{Pa}(d,p2n)$ $^{233}\text{U}(d,\alpha n)$	500 (22–29) 90 (< 40)	17 d	β^- (10 %) E.C.: 90 % α : 0,003 % β^+ (0,03 %)	$E_{\beta(\max)} = 0,410$ $E_\gamma = 0,053-1,010$	$\sigma_c = 21,4 \text{ b}$ $\sigma_f = 1500 \pm 250 \text{ b}$
231	U-235-Familie $^{230}\text{Th}(n,\gamma)^{231}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{231}\text{Th}(n,2n)$		32.480 \pm 260a 32.800 a	α	$E_\alpha = 4,660-5,042$; 10 Linien 26 % mit 5,006 $E_\gamma = 0,019-0,356$	$\sigma_c: 200 \pm 15 \text{ b}$ $\sigma_f: 0,01 \pm 0,005 \text{ b}$ $\sigma_c: 760 \pm 100 \text{ b}$ $\sigma_f: 700 \pm 100 \text{ b}$
232	$^{232}\text{Th}(d,2n)$ $^{232}\text{Th}(p,n)$ $^{232}\text{Th}(\alpha,p3n)$ $^{232}\text{Th} + ^6\text{Li}$ $^{232}\text{Th} + ^7\text{Li}$ $^{231}\text{Pa}(d,p)$ $^{231}\text{Pa}(n,\gamma)$	28,6 (> 26) [**] 170 (37 bzw. 46) 100 (50)	1,31 d	β^-	$E_{\beta(\max)} = 0,320$ (98 %) $E_\gamma = 0,04-1,153$	
233	$^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Th}(d,n)$ $^{232}\text{Th}(\alpha,p2n)$	40 (10–16) 22 (> 46) [**]	27,4 d	β^-	$E_{\beta(\max)}: 0,568$ (5 %) 0,256 (57 %) 0,140 (38 %) $E_\gamma = 0,016-0,416$ $E_{\beta(\max)}: 2,290$ (98 %) $E_\gamma = 0,043-1,83$ $E_\beta = 0,16-1,2$ $E_\gamma = 0,043-1,68$	$\sigma_f: 59 \pm 4 \text{ b}$ $\sigma_c: 29\text{b zu Pa-234m}$ 20b zu Pa-234 $\sigma_f: < 0,1\text{b}$ $\sigma_f < 500 \text{ b}$
234m(UX ₂)	U-238-Familie		1,18 min	β^- (99,82 %) IT (0,18 %)	$E_\gamma = 0,043-1,83$ $E_\beta = 0,16-1,2$ $E_\gamma = 0,043-1,68$	$\sigma_f < 0,1\text{b}$ $\sigma_f < 500 \text{ b}$
234(UZ)	U-238-Familie $^{232}\text{Th}(\alpha,pn)$		6,7 h	β^-	$E_\beta = 0,16-1,2$ $E_\gamma = 0,043-1,68$	$\sigma_f < 5000 \text{ b}$
235	$^{232}\text{Th}(\alpha,p)$ $^{234}\text{Th}(n,\gamma)^{235}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{235}\text{U}(d,\alpha n)$ $^{238}\text{U}(p,\alpha)$	2 (19) 0,03 (9,5) 21 (340) [**]	23,7 min	β^- kein γ	$E_{\max}: 1,4$	
236	$^{238}\text{U}(d,\alpha)$		12,5 min	β^-	$E_{\beta(\max)} = 3,35$	
237	$^{238}\text{U}(d,2pn)$ $^{238}\text{U}(\gamma,p)$		10,5 min (?) 39 min	β^-		

[*] IT = isomerer Übergang (isomeric transition); E.C. = Elektroneneinfang (electron capture).

[**] Nicht σ_{\max} .

substanz des Actiniums ist, „Protoactinium“, was später auf „Protactinium“ verkürzt wurde. Dieser Name wurde später international angenommen. Mit der Entdeckung der UZ, des Grundzustandes von ^{234}Pa , fand Hahn das erste Beispiel einer Kernisomerie [3].

Die ersten chemischen Untersuchungen mit makroskopischen Mengen Protactinium führte v. Grosse Ende der zwanziger Jahre im Hahnschen Institut aus, eine eingehendere Bearbeitung begann jedoch erst im 2. Weltkrieg im Rahmen des „Manhattan Project“. Zahlreiche Arbeiten über das Protactinium stammen seit den dreißiger Jahren auch aus dem Curie-Laboratorium-Institut du Radium in Paris; so konnten z. B. Haissinsky und Boussières eine niedrigere Wertigkeitsstufe des Protactiniums, das Pa(IV), nachweisen [4].

[3] O. Hahn, Naturwissenschaften 9, 84 (1921).

[4] M. Haissinsky u. G. Boussières, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 573 (1948).

[5] Eine ausgezeichnete und weitgehend vollständige Literaturübersicht über die Zerfallsdaten der Pa-Isotope findet sich in: E. K. Hyde, I. Perlman u. G. T. Seaborg: The Nuclear Properties of the Heavy Elements. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1964, Bd. II, S. 693.

Aber erst die Isolierung von 100 g ^{231}Pa in Springfield und Harwell um 1960 erlaubte es, die Chemie dieses seltenen Radioelements auf breiter Basis zu erforschen. Das steigende Interesse, das sowohl in wissenschaftlicher als auch in praktischer Beziehung diesem Element gewidmet wird, äußerte sich nicht zuletzt in zwei Symposien (Gatlinburg, 1963, und Orsay, 1965), die sich allein mit der Chemie des Protactiniums befaßten.

2. Isotope und Kernchemie des Protactiniums

Bis heute sind 14 Isotope des Protactiniums mit den Massenzahlen 224–227 bekannt (Tabelle 1). Von ihnen besitzen nur drei größere Bedeutung:

^{231}Pa ist das einzige Pa-Isotop, das eine für Arbeiten mit wägbaren Mengen ausreichende Halbwertszeit aufweist. Zur Gewinnung dieses Isotops ist man heute noch weitgehend auf die Aufarbeitung von Rückständen der Uranproduktion angewiesen. Später dürfte es auch loh-

nend werden, das mit schnellen Neutronen über die Reaktion

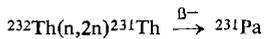


Tabelle 2. Berechnete Zusammensetzung einer Th-Probe (100 g) nach Bestrahlung. Φ (thermisch) = $5 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, Φ (epithermisch) = $1/12 \Phi$ (thermisch), Bestrahlungszeit 28 Tage (integraler Neutronenfluß $\text{nvt} = 1,2 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$) [10, 11].

^{232}Th :	98,6 g
^{231}Pa :	1 mg
^{233}Pa :	950 mg
^{233}U :	320 mg
^{234}U :	65 mg
^{235}U :	5 mg
Spaltprodukte:	60 mg

gebildete ^{231}Pa aus den Rückständen der ^{232}Th - ^{233}U -Aufarbeitung zu isolieren (Tabelle 2). Der Schwellenwert der $^{232}\text{Th}(n,2n)$ -Reaktion liegt bei 6,35 MeV [6], der $^{232}\text{Th}(n,2n)^{231}\text{Th}$ -Wirkungsquerschnitt für Neutronen

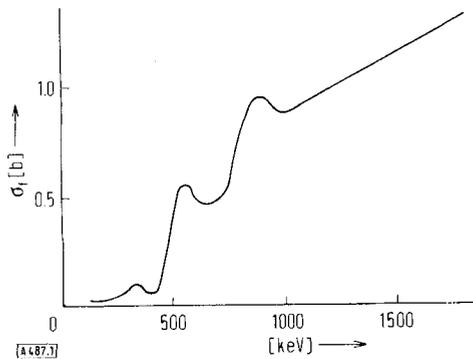


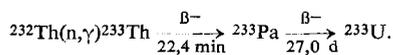
Abb. 1. Abhängigkeit des ^{231}Pa -Spaltquerschnitts von der Neutronenenergie.

Ordinate: Spaltquerschnitt σ_f [b].

Abszisse: Energie der Neutronen [keV].

mit der Energieverteilung des Spaltspektrums beträgt $12,4 \pm 0,6 \text{ mb}$ [7]. Die Spaltschwelle für ^{231}Pa liegt bei 0,4 MeV. Mit steigender Neutronenenergie nimmt der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung stark zu (Abb. 1 [8]). Die Halbwertszeit der Spontanspaltung von ^{231}Pa beträgt $1,1 \times 10^{16} \text{ a}$ [9], was 0,3 Spontanspaltungen /min·g entspricht.

^{233}Pa ist ein Zwischenprodukt beim Brüten von ^{233}U aus ^{232}Th gemäß



Bei chemischen Untersuchungen wird ^{233}Pa häufig als Markierungsnuklid verwendet.

$^{234\text{m}}\text{Pa}$ dient wegen seiner kurzen Halbwertszeit zur Demonstration schneller radiochemischer Trennverfahren [12].

[6] Y. Nishima, T. Yasaki, K. Kimura u. M. Ikawa, Nature (London) 142, 874 (1938).

[7] Atomic Energy Research Establishment, Report AERE-R/R-2366 (1957).

[8] S. M. Dubrovina u. V. A. Shigin, Soviet Phys. Doklady, English Transl. 9, 579 (1963).

[9] E. Segré, Physic. Rev. 86, 21 (1952).

[10] J. W. Coddling, J. R. Berreth, R. P. Schuman, W. H. Burgus, R. A. Deal u. F. B. Simpson, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[11] J. W. Coddling, J. R. Berreth, R. P. Schuman, W. H. Burgus u. R. A. Deal, Report IDO-17007 (1964).

[12] W. Seelmann-Eggebert, C. Keller u. G. Zundel, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-41 (1961).

3. Röntgenspektrum und Elektronenkonfiguration des Protactiniums

Von Grosse und Mitarbeiter fanden im Röntgenspektrum des ^{231}Pa 21 Linien der L-Serie ($\lambda = 586,6 \times 10^{-11}$ bis $1088,5 \times 10^{-11} \text{ cm}$) und 14 Linien der M-Serie ($\lambda = 252,2 \times 10^{-11}$ bis $518,2 \times 10^{-11} \text{ cm}$) [13–15]. Zur spektrographischen Bestimmung von ^{231}Pa sind die Linien bei 3957,8 und 4090,1 Å am geeignetsten [14].

Nach der „Actiniden-Hypothese“ sollte Protactinium zwei 5f-Elektronen besitzen. Aus dem Verlauf der Atomradien [16] sowie dem Pa–O-Abstand im PaO [17] ist indirekt jedoch auf eine Auffüllung der 6d-Schale zu schließen. Dieser Befund stimmt mit Berechnungen von Cap [18] über die Energien der 5f- und 6d-Konfiguration überein. Auch Roof [19] fand bei der Analyse der Röntgen-Absorptionskoeffizienten keine Anzeichen für 5f-Elektronen, während Couchois [20] aus Unregelmäßigkeiten in den Röntgen-Absorptionskoeffizienten – in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von Friedel [21] – schloß, daß in Th, Pa und U 5f- und 6d-Elektronen gemischt vorliegen. Dagegen zeigte Jørgensen [22], daß aus dem Absorptionsspektrum von Pa(IV) auf das Vorhandensein eines 5f-Elektrons zu schließen ist. Aus der Energie der Elektronenniveaus in einem ^{233}Pa -Strahl [23] sowie aus optischen und magnetischen Untersuchungen über Pa(IV)-dotiertes Cs_2ZrCl_6 ist ebenfalls eine 5f-Anordnung zu folgern [24, 25]. Aus den skizzierten Angaben geht hervor, daß noch keine Klarheit über die Besetzung der 5f- oder 6d-Orbitale des Pa herrscht. Infolge der geringen Energiedifferenzen der beiden Elektronenkonfigurationen ist sicher ein leichter 5f-6d-Übergang möglich.

4. Herstellung von reinem ^{231}Pa und ^{233}Pa

4.1. Anreicherung und Reindarstellung von ^{231}Pa aus Abfallprodukten der Uranproduktion

^{231}Pa kommt als sekundäres Zerfallsprodukt von ^{235}U in Uranmineralien in etwa gleicher Menge wie Radium vor (Gleichgewichtskonzentration 0,3 ppm). Die Darstellung des ersten reinen Pa-Präparats gelang v. Grosse

[13] A. v. Grosse, Physic. Rev. 55, 584 (1939).

[14] F. S. Tomkins u. M. Fred, J. opt. Soc. Amer. 39, 357 (1949).

[15] E. W. Richards u. N. J. Alerton, Atomic Energy Research Establishment, Report AERE/R-3851 (1962).

[16] W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. 5, 19 (1952).

[17] S. Fried u. W. H. Zachariasen, Proc. 1st Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf (1958), Paper 730.

[18] F. Cap, Experientia 6, 291 (1950).

[19] R. B. Roof, Physic. Rev. 113, 820 (1959).

[20] Y. Couchois, J. Physique Radium 14, 73 (1963).

[21] J. Friedel, Proc. physic. Soc. (London) 66A, 333 (1963).

[22] C. K. Jørgensen, Thesis, Universität Kopenhagen, 1957.

[23] J. Winocur, University of California, Lawrence Radiation Laboratory, Report UCRL-9174 (1960).

[24] J. D. Axe, H. J. Stapleton u. R. Kyi, J. chem. Physics 32, 1261 (1960).

[25] J. D. Axe, H. J. Stapleton u. C. D. Jefferies, Physic. Rev. 121, 1630 (1960).

1927^[26]. Aus einem von *Hahn und Meitner*^[27] hergestellten Pa-Konzentrat (6 mg ²³¹Pa in 525 g) isolierte er 2 mg ²³¹Pa₂O₅. Unter Verwendung eines nur auf Fällungsprozessen aufgebauten Verfahrens gewannen v. *Grosse und Agruss*^[28] in den darauffolgenden Jahren aus 1000 kg Rückständen (60 % SiO₂) der Joachimsthaler Erzaufbereitung 100 mg reines ²³¹Pa₂O₅. Die Hauptschritte des Trennverfahrens bestanden in der SiO₂-Abtrennung über eine Alkalihydroxidschmelze und im Auslaugen des gebildeten Silicats mit Wasser. Die ²³¹Pa-Anreicherung erfolgte über mehrere ZrP₂O₇-Fällungen, während die Zr-Pa-Trennung durch wiederholte fraktionierte Kristallisationen von ZrOCl₂ aus 25-proz. Salzsäure gelang.

Nach 1945 wurden mehrere Verfahren zur Gewinnung wägbarer Mengen ²³¹Pa ausgearbeitet^[29–35]. Zur ersten Anreicherung der im ppm-Bereich vorliegenden Pa-Mengen dienten immer Mitfällungsprozesse, während die Grob- und Feinreinigung weitgehend unter Verwendung von Extraktions- oder Ionenaustauschverfahren erfolgte. Nach einem russischen Verfahren^[29] werden bei der Ausfällung von MnO₂ aus > 1 M HNO₃ über 95 % des Pa mitgefällt. Ein französisches Verfahren^[30] reduziert Pa(V) mit Zn-Amalgam zu Pa(IV) und fällt PaF₄. Bei einem Aufbereitungsprozeß der "Mound-Laboratories"^[31] erfolgt die Anreicherung des Pa über eine Titanphosphatfällung.

In den Jahren 1950–1960 wurden in England aus Abfällen der Uranproduktion in Springfield über 100 g ²³¹Pa gewonnen^[32–33]. Als Ausgangsmaterial dienten ca. 40 t Rückstände („etheral sludge“) der Urangewinnung mit ca. 3 ppm Pa. Die Rückstände wurden mit kalter 4 N Salpetersäure (2 Liter/kg) ausgelaugt. Aus der erhaltenen Lösung wurde das Uran mit Tributylphosphat extrahiert und anschließend durch Zugabe von Ammoniak ein Hydroxidniederschlag ausgefällt, welcher zu einer 1 N salzsauren Lösung aufgelöst wurde. Nach Zugabe von Aluminiumchlorid bildete sich ein Niederschlag, der 75 % des ursprünglichen Pa enthielt. Das Fällungsprodukt wurde nach Digerieren mit warmer 30-proz. Natronlauge (Entfernung von Al, Si, P) in konzentrierter Salzsäure gelöst. Durch Extraktion mit Diisobutylketon (DIBK) wurden 95 % des Pa der Lö-

sung abgetrennt, die Rückextraktion aus der organischen Phase mit 8 N HCl + 0,5 N HF führte zu 52,4 Liter Lösung mit insgesamt 108,2 g ²³¹Pa. Die Feinreinigung erfolgte durch Anionenaustausch.

4.2. Abtrennung von ²³³Pa aus bestrahltem Thorium

Bestrahltes Thoriummetall wird in einer Mischung von konz. HCl + 0,2 N HF gelöst und nach Zugabe von Borax oder AlCl₃ – zur Bindung der Fluorid-Ionen – die Lösung auf eine kleine Säule (h = 55 mm, Ø = 3 mm) mit Anionenaustauscher (Dowex-1) gegeben^[36]. Pa, Zr und Nb bleiben auf der Säule, Th wird nicht adsorbiert. Mit 6 N HCl wird Zr eluiert, anschließend das Pa mit 9 N HCl + 0,1 N HF. Das Pa-Eluat wird mit dem gleichen Volumen Diisopropylketon (DIPK) geschüttelt, wobei Spuren von Fe(III), Sn(IV) und Nb(V) extrahiert werden. Nach Zugabe von Borax zur wäßrigen Lösung wird Pa(V) mit frischen DIPK extrahiert und dabei von U, Th, Ti, Zr usw. getrennt. Nach Rückextraktion mit 2 N HCl wird das Pa(V) erneut aus 10 N HCl auf einer Anionenaustauschersäule (h = 12 mm; Ø = 3 mm) adsorbiert und mit 2,7 N HCl eluiert. Die ersten 3–6 Tropfen enthalten mehr als 90 % des ursprünglichen ²³³Pa.

Andere Verfahren zur Reinigung von ²³³Pa benutzen entweder eine Mitfällung von ²³³Pa mit MnO₂^[37, 38], PbO₂ oder SnO₂^[39], Nb₂O₅^[40], BaZrF₆^[41], Zirkonphosphat^[42], Zirkonmandelat^[43] oder Zirkonjodat^[42, 44] oder Extraktionsmethoden, z.B. die Extraktion mit tertiären Aminen^[45], Extraktion mit Thionyltrifluoracetone (TTA)^[46, 47], Tributylphosphat (TBP)^[48] oder Tributylphosphinoxid^[49], oder mit verzweigten Ketonen und Alkoholen^[50].

Die Abtrennung des Pa von Th durch Mitfällung mit MnO₂ benutzten *Codding et al.*^[10, 11] zur Gewinnung von 1 g ²³³Pa (ca. 2 × 10⁴ C) aus 200 g bestrahltem Th-Metall. Die letzte Reinigungsstufe bestand hier in einer Fällung von Perjodat. Die Wärmeentwicklung des reinen Präparats reichte aus, um dieses zu trocknen und das Perjodat partiell zu zersetzen.

[36] *M. W. Hill*, University of California Radiation Laboratory, Report UCRL-8423 (1958).

[37] *L. J. Katzin u. R. W. Stoughton*, J. inorg. nuclear Chem. 3, 229 (1956).

[38] *A. G. Maddock u. G. L. Miles*, J. chem. Soc. (London) Suppl. 1949, 255.

[39] *C. A. Goodall u. R. L. Moore*, J. inorg. nuclear Chem. 11, 290 (1959).

[40] *A. J. Fudge u. J. L. Woodhead*, Analyst 81, 417 (1956).

[41] *W. W. Meinke*, Atomic Energy of Canada, Ltd., Chalk River, Report AECD-2738 (1946).

[42] *G. T. Seaborg, J. W. Gofman u. R. W. Stoughton*, US-Pat. 2 861 866 (1958); Nucl. Sci. Abstr. 12, No. 14396, S. 1724 (1958).

[43] *Y. Starik u. L. D. Sheidina*, Radiokhimiya 1, 270 (1959).

[44] *J. E. Hudgens, B. Warren u. F. L. Moore*, Report MON-N-234 (1947).

[45] *F. L. Moore*, Analytic. Chem. 28, 997 (1956).

[46] *W. W. Meinke*, J. chem. Physics 20, 754 (1952).

[47] *F. Ichikawa u. S. Uruno*, Bull. chem. Soc. Japan 33, 569 (1960).

[48] *D. F. Peppard, G. W. Mason u. M. V. Gergel*, J. inorg. nuclear Chem. 3, 370 (1957).

[49] *T. Ishimori u. M. Sammour*, J. atomic. Energy Soc. Japan 3, 410 (1961).

[50] *J. R. Oliver, J. R. Meriwether u. R. H. Rainey*, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-2668 (1959).

[26] *A. v. Grosse*, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 233 (1928).

[27] *O. Hahn u. L. Meitner*, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1812 (1919).

[28] *A. v. Grosse u. M. Agruss*, J. Amer. chem. Soc. 56, 2200 (1934).

[29] *V. S. Spitsyn u. R. A. D'Yachkova*, Atomenergie (russ.) 16, 134 (1964); siehe auch Nuclear Energy, Part A and B, 18, 731 (1964).

[30] *G. Boussières u. M. Haissinsky*, Bull. Soc. chim. France 18, 557 (1951).

[31] *H. W. Kirby*: The Radiochemistry of Protactinium. Natl. Academy of Sciences, Natl. Research Council, Nucl. Science Series NAS-NS-3016, Washington 1959, S. 65.

[32] *D. A. Collins, J. J. Hilary, J. S. Nairn u. G. M. Philipps*, J. inorg. nuclear Chem. 24, 441 (1962).

[33] *N. Jackson, F. J. G. Rogers u. J. Short*, Atomic Energy Research Establishment, Report AERE/R-3311 (1960).

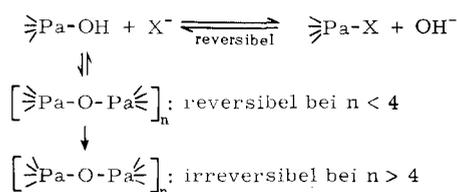
[34] *M. L. Salutsky, K. Sharer, A. Elmlinger u. M. L. Curtis*, J. inorg. nuclear Chem. 3, 289 (1956).

[35] *J. S. Nairn, D. A. Collins, H. A. McKay u. A. G. Maddock*, Proc. 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf (1957). United Nations Publications, Genf 1958, Bd. 27, S. 16.

5. Die Chemie des Protactiniums in wäßrigen Lösungen

5.1. Ionenspecies in wäßriger Lösung

Die Chemie des fünfwertigen Protactiniums in wäßriger Lösung ist ähnlich der des Niobs und Tantal sehr kompliziert, wenn man von flußsauren oder schwefelsauren Lösungen absieht. Es ist selbst in konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure oder Perchlorsäure praktisch nicht möglich, Lösungen von Pa(V) zu erhalten, die über einen längeren Zeitraum stabil sind und nicht allmählich unvorhersagbare Veränderungen erleiden. Diese Instabilität ist sowohl bei Lösungen von Tracermengen ^{233}Pa als auch bei Lösungen von mMol-Mengen ^{231}Pa zu beobachten. Im allgemeinen nimmt die Instabilität mit der Pa-Konzentration zu. Es setzt sich daher immer mehr die Ansicht durch, daß es sich bei den irreversiblen Veränderungen nicht um Hydrolysenreaktionen, sondern um Kondensationsreaktionen handelt [51]:



Die Rückbildung der hydroxylhaltigen Species, die allein durch Austauschreaktionen zur Komplexbildung befähigt sind, aus den kondensierten Species verläuft langsam. So erklärt sich z. B. auch, daß das Verteilungsgleichgewicht bei der Extraktion von Pa(V) mit 0,03 M Trilaurylamin in Diäthylbenzol [52] oder mit 0,1 M 8-Hydroxychinolin in Chloroform [53] auch nach mehreren Tagen noch nicht annähernd erreicht ist.

Nach Extraktionsuntersuchungen am zweiphasigen System Pa(V), $(\text{Li},\text{H})\text{ClO}_4/\text{TTA}, \text{C}_6\text{H}_6$ kam *Guillaumont* [54-57] zu dem Schluß, daß bei Tracerkonzentrationen ^{233}Pa in 1-3 N H^+ -Lösungen von Pa(V) das Ion $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ oder $\text{PaO}(\text{OH})_2^{2+}$ vorliegt, das bei höheren pH-Werten zu $\text{Pa}(\text{OH})_2^+$ oder $\text{PaO}(\text{OH})_4^+$ hydrolysiert. Aus den Extraktionsdaten ließ sich die Hydrolysenkonstante K_1 von $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ (Abb. 2) berechnen zu:

$$K_1 = [\text{Pa}(\text{OH})_4^+] [\text{H}^+] [\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}]^{-1} = 9 \times 10^{-2} \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}.$$

Demgegenüber sind die Verhältnisse in flußsauren Pa(V)-Lösungen sehr einfach. Aus ramanspektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß die in kristallisierten Doppelfluoriden vorliegenden Komplexionen PaF_6^- und PaF_7^{2-} auch in flußsauren Lösungen vorhanden

[51] A. G. Maddock, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[52] D. O. Campbell, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[53] C. Keller u. K. Mosdzewski, unveröffentlicht.

[54] R. Guillaumont u. G. Boussières, Bull. Soc. chim. France 1964, 2098.

[55] R. Guillaumont, Bull. Soc. chim. France 1965, 135.

[56] R. Guillaumont, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[57] R. Guillaumont, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 260, 4739 (1965).

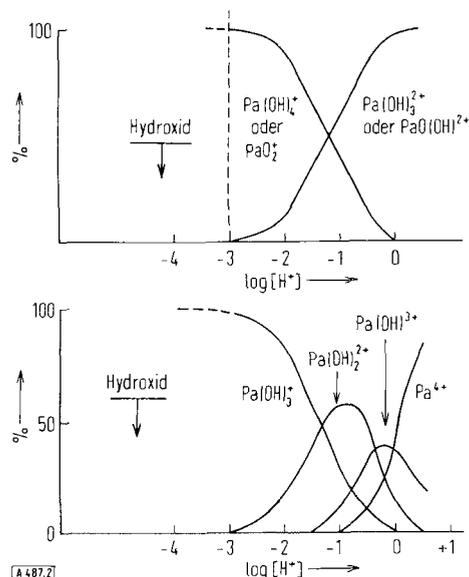


Abb. 2. Hydrolyse von $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ (oben) und Pa^{4+} (unten) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Ionenstärke $\mu = 3 \text{ M}$; $(\text{Li},\text{H})\text{ClO}_4$).

sind [58]. Durch Leitfähigkeitstiteration von $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ mit Flußsäure ließen sich alle Zwischenglieder der Reihe PaF^{4+} bis PaF_3^{3-} nachweisen.

Dagegen verhält sich Pa(IV) in mineralischen Lösungen wie ein echtes Actiniden(IV)-Ion. Die Hydrolyse des Pa^{4+} erfolgt stufenweise (Abb. 2) über $\text{Pa}(\text{OH})_3^{3+}$ (Hydrolysenkonstante $K_{1,1} = 0,725$) und $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$ ($K_{1,2} = 0,302$) zu $\text{Pa}(\text{OH})_3^+$ ($K_{1,3} = 0,017$), bevor $\text{Pa}(\text{OH})_4$ ausfällt.

Aus der Änderung des Verteilungskoeffizienten bei Zusatz von Komplexbildnern lassen sich Komplexbildungskonstanten für $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ und Pa^{4+} berechnen (Tab. 3).

Tabelle 3. Komplexbildungskonstanten K von Pa(V) und Pa(IV) (bestimmt aus der Änderung des Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion von Pa mit Thionyltrifluoracetone (TTA) in Gegenwart von Komplexbildnern ($\mu = 3 \text{ M}$) [55].

Pa(V)		Pa(IV)	
Komplex [a]	K	Komplex	K [b]
$\text{Pa}(\text{OH})_3\text{Cl}^+$	1,2	PaCl^{3+}	1
$\text{Pa}(\text{OH})_2\text{SO}_4^+$ [c]	20	PaCl_2^{2+}	1
$\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2^-$	320	PaSO_4^{++}	42
$\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	150	$\text{Pa}(\text{SO}_4)_2$	$1,53 \times 10^2$
$\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	5×10^4	PaF_3^{3+}	$5,35 \times 10^4$
$\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_2^+$	$3,6 \times 10^3$	PaF_2^{2+}	$1,8 \times 10^8$
$\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_2^+$	$4,5 \times 10^7$		
$\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_3$	8×10^{10}		

[a] Eine Formulierung als Sauerstoffkomplex, z. B. PaOSO_4^+ , ist nicht auszuschließen.

[b] Stets für die Reaktion: $\text{Pa}^{4+} + n\text{X}^{m-} \rightleftharpoons \text{PaX}_n^{(4-n \cdot m)^+}$

[c] Für die Reaktion: $\text{Pa}(\text{OH})_3^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Pa}(\text{OH})_2\text{SO}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Dabei wurde festgestellt, daß die Komplexbildungstendenz von Pa^{4+} größer als diejenige von $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$, aber kleiner als die von Zr^{4+} ist. Die Werte für Pa^{4+} ordnen sich ausgezeichnet in die Reihe der entsprechenden Actiniden(IV)-Komplexe ein.

[58] O. L. Keller u. A. Chetham-Strode, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

5.2. Das Extraktionsverhalten von Protactinium

Über die Extraktion von fünfwertigem Protactinium liegen zahlreiche Arbeiten vor, dagegen sind über Pa(IV) nur wenige Daten bekannt. Aus den bisherigen Untersuchungen über die Chemie des Pa(IV) in Lösung ist zu schließen, daß zwischen Pa(IV) und Th(IV) oder U(IV) keine prinzipiellen, sondern höchstens kleinere graduelle Unterschiede bestehen.

Neben den – als universelle Extraktionsmittel geltenden – Phosphorsäureestern und Aminen sind länger-kettige, verzweigte Ketone und Alkohole die besten und spezifischsten Extraktionsmittel für Pa(V). Dagegen extrahieren Äther und Ester Pa(V) ausgesprochen schlecht. Die höchsten Verteilungskoeffizienten K_D sowie die beste Reproduzierbarkeit sind bei der Extraktion aus salzsaurer Lösung gegeben. Geringe Mengen Schwefelsäure setzen – außer bei den Aminen – die Verteilungskoeffizienten stark herab. In salpetersauren oder perchlorsauren Lösungen erfolgt leicht Hydrolyse des Pa(V) zu polymeren Species, was die schwankenden Ergebnisse verschiedener Autoren erklärt. Die Anwesenheit von Komplexbildnern sowie von H_2O_2 verhindert die Extraktion von Pa(V) weitgehend, bei Gegenwart von Fluoridionen ist eine Extraktion nicht mehr möglich.

5.2.1. Extraktion mit Phosphorsäureestern

Bei Verwendung von unverdünntem Tri-n-butylphosphat (TBP) steigt der Verteilungskoeffizient K_D mit der Konzentration an Salzsäure in der wäßrigen Phase [48, 59]: in 5 N HCl $K_D \approx 40$, in 8 N HCl $K_D \approx 4,5 \times 10^3$ und in 12 N HCl $K_D \approx 10^5$. Mit Zunahme der Verdünnung des TBP (z. B. durch Benzol) nehmen die Verteilungskoeffizienten ab [60, 61]. Sie sind in einem weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der Pa(V)-Konzentration. Aus der zeitlichen Konstanz von K_D ist zu schließen, daß 10^{-4} – 10^{-6} M Pa(V)-Lösungen in ca. 3 N HNO_3 bei 21 °C mindestens 100 Std. stabil sind. Dagegen nimmt K_D in 1 N HNO_3 mit der Zeit schnell ab, nach 3 Tagen sind etwa 95 % des Pa(V) hydrolysiert [62]. Bei der Extraktion verschiedener Metallionen mit 20 % TBP/Kerosin aus 2 N HNO_3 nehmen die Verteilungskoeffizienten in folgender Reihe ab: U(VI) > Np(VI) > Pu(IV) > Pu(VI) > Th(IV) > Np(IV) > Pa(V) > Zr(IV) > Md(III).

Geringe Verunreinigungen an Dibutylphosphat (DBP) im TBP – z. B. durch Hydrolyse oder Radiolyse der P–O–C-Bindung gebildet – setzen K_D stark herauf; so ist z. B. für gereinigtes TBP (30 % in Kerosin) aus 6 N HNO_3 $K_D \approx 2,6$, für TBP mit 10^{-2} M DBP: $K_D \approx 50$ [60].

Hohe Verteilungskoeffizienten für Pa(V) weisen auch die Mono- und besonders die Dialkylphosphorsäureester

[59] H. L. Scherff u. G. Hermann, Z. Elektrochem. 64, 1022 (1960).

[60] C. J. Hardy, D. Scargill u. J. M. Fletcher, J. inorg. nuclear Chem. 7, 257 (1958).

[61] S. Shankar, K. S. Venkateswarlu u. C. Copinathan, J. inorg. nuclear Chem. 25, 57 (1963).

[62] C. J. Hardy u. D. Scargill, Proceedings of the Protactinium Chemistry Symposium Gatlinburg/Tenn. (USA), Report TID-7675 (1963), S. 1.

(häufig als flüssige Kationenaustauscher bezeichnet) sowie die Phosphorsäureester auf [60, 63–66]. Im Falle der Extraktion von Pa(V) mit Di-n-octylphosphorsäureester (HX) [*] aus salzsaurer Lösung wurde aus dem Verlauf der Verteilungskurve auf die Extraktion von $ClO(HX_2)PaX_2Pa(HX_2)OCl$ geschlossen [67].

5.2.2. Extraktion mit Aminen

Amine als Extraktionsmittel – häufig als flüssige Anionenaustauscher bezeichnet – besitzen den Vorteil, daß eine Extraktion auch aus schwefelsaurer Lösung möglich ist. Bei etwa gleicher Zahl der C-Atome desamins sinkt K_D in der Reihenfolge primäres Amin > sekundäres Amin > tertiäres Amin. Die Verteilungskoeffizienten sind stark von der Struktur desamins abhängig. So erhöhen z. B. aromatische Gruppen oder Doppelbindungen in der C-Kette den K_D -Wert beträchtlich [68]. Die Art des organischen Verdünnungsmittels für die Amine ist hierbei nicht ohne Einfluß, z. B. steigt K_D für 5-proz. Tributylamin mit dem Logarithmus der Dielektrizitätskonstante des Verdünnungsmittels [69]. Eine strahlenchemische Beeinflussung der Extraktion von Pa(V) wurde für ein sekundäres Amin bis zu einer Dosis von 5×10^7 r ^{60}Co - γ -Strahlen nicht festgestellt [70].

Mit Zunahme der Schwefelsäurekonzentration der wäßrigen Phase nehmen die Verteilungskoeffizienten ab [68, 69, 71]. Es wurden zwei verschiedene Steigungen der Extraktionskurven mit einem Knickpunkt bei 7–9 M H_2SO_4 erhalten. Bei der Extraktion mit Tribenzylamin enthält der extrahierte Pa(V)-Sulfat-Komplex im Bereich 0,4–0,9 M H_2SO_4 zwei Moleküle Amin pro Pa-Atom [72].

Nitrobenzol und Benzonnitril als Extraktionsmittel weisen im Vergleich zu den Ketonen keine Vorteile auf, eine mehr als 95-proz. Extraktion von Pa(V) erfolgt erst in 7,5 bzw. 8,5 N HCl [69].

Während Pa(V) schon aus etwa 6 N HCl mit 5-proz. Tri-n-octylamin quantitativ extrahiert wird, wird Pa(IV) erst aus 10 N HCl zu mehr als 95 % in die organische Phase überführt [73].

[63] V. B. Sherchenko, V. A. Mikhailov u. Y. P. Zavalskii, J. anorg. Chem. (russ.) 3, 1955 (1958).

[64] V. A. Mikhailov, V. B. Sherchenko u. V. A. Kolganov, J. anorg. Chem. (russ.) 3, 1959 (1958).

[65] J. M. Chilton, Proceedings of the Protactinium Chemistry Symposium Gatlinburg/Tenn. (USA), Report TID-7675 (1963), S. 15.

[66] F. E. Butler, Analytic. Chem. 37, 340 (1965).

[*] In Benzollösung als Dimeres (H_2X_2) vorliegend.

[67] G. W. Mason, C. Andrejasich, S. Lewey u. D. F. Peppard, Colloque international sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay, Juli 1965.

[68] D. O. Campbell, Proceedings of the Protactinium Chemistry Symposium Gatlinburg/Tenn. (USA), Report TID-7675 (1963), S. 87.

[69] A. G. Gobble u. A. G. Maddock, J. inorg. nuclear Chem. 7, 94 (1958).

[70] F. Ichikawa u. S. Uruno, Bull. chem. Soc. Japan 33, 569 (1960).

[71] D. Brown, T. Sato, A. J. Smith u. R. G. Wilkins, J. inorg. nuclear Chem. 23, 91 (1961).

[72] R. Muxart, R. Guillaumont u. H. Arapaki-Stapelias, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[73] G. Boussières, C. Ferradini, M. Garçon, R. Guillaumont, M. Hussonois, R. Muxart, H. Pezerat, D. Robertson u. T. Stchouzkoy, Proceedings of the Protactinium Chemistry Symposium Gatlinburg/Tenn. (USA), Report TID-7675 (1963), S. 160.

5.2.3. Extraktion mit Alkoholen und Ketonen

Die Verteilungskoeffizienten für Pa(V) steigen mit der Säurekonzentration der wäßrigen Phase, sie sind bei gleicher Säurekonzentration aus salzsaurer Lösung größer als aus salpetersaurer Lösung. Bei konstanter HCl-Konzentration nimmt K_D mit der Cl^- -Ionenkonzentration zu. Die Extraktion aus HBr-Lösung erfolgt erst bei höheren Säurekonzentrationen als aus HCl-Lösung. Die Solvatationszahl der extrahierten Pa(V)-Species beträgt für Diisobutylketon und Diisopropylketon drei [74], für Amylacetat und TBP [60] dagegen nur zwei. Unter sonst gleichen Bedingungen fällt K_D in der Reihe Mesityloxid > Diäthylketon > Acetophenon > Methyl-n-hexylketon > Diisobutylketon > Diisopropylketon (Abbildung 3) [69,74]. Aus der Änderung von K_D bei Zusatz von Fluorid oder Oxalat wurden folgende Reihen der Komplexbildungstendenz festgestellt [69,75]:

gegenüber Fluorid: Pa,Zr > Nb > Ta
gegenüber Oxalat: Nb > Ta > Pa,Zr

Längerkettige Alkohole wie Diisopropylmethanol [76,77] und Diisobutylmethanol [59,76] besitzen ebenfalls gute Extraktionseigenschaften für Pa(V). Für Diisobutylcarbinol wurde im Bereich 10^{-4} – 10^{-14} M Pa(V) keine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Pa(V)-Konzentration festgestellt [78].

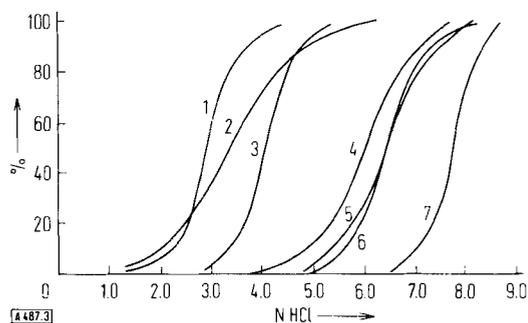


Abb. 3. Extraktion von Spuren Mengen Protactinium aus salzsaurer Lösung.
1. Diisopropylcarbinol; 2. Tributylphosphat; 3. Acetophenon;
4. 5% Trilaurylamin in Benzol; 5. β,β' -Dichlordiäthyläther;
6. Benzonnitril; 7. Nitrobenzol.
Ordinate: Extrahierte Menge [%].
Abszisse: Normalität der Salzsäure.

5.2.4. Extraktion als Chelatkomplex

Die Chelatkomplexe des Pa(V) mit Derivaten des Hydroxylamins [wie Cupferron (Ammoniumsalz des N-Nitrosophenylhydroxylamins), N-Phenylbenzhydroxamsäure, N-Benzoylphenylhydroxylamin] lassen sich inner-

- [74] A. G. Goble, J. Golden u. A. G. Maddock, *Canad. J. Chem.* 34, 284 (1956).
[75] R. A. Dyachkova u. V. I. Spitsyn, *Ukrain. physik. J. (russ.)* 31, 158 (1965).
[76] R. E. Elson, G. W. Mason, D. F. Peppard, P. A. Sellers u. M. H. Studier, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4974 (1951).
[77] J. Golden u. A. G. Maddock, *J. inorg. nuclear Chem.* 2, 46 (1956).
[78] H. L. Scherff u. G. Hermann, *Proceedings of the Protactinium Chemistry Symposium Gatlinburg/Tenn. (USA)*, Report TID-7675 (1963), S. 105.

halb weiter Versuchsbedingungen in verschiedene organische Lösungsmittel extrahieren [38,79–82]. Tartrat und Citrat stören die Extraktion nicht, Oxalat nur geringfügig, während Fluoridionen die Extraktion verhindern. Eine Extraktion mit hoher Ausbeute erfolgt auch mit Salicylsäure bei pH = 4 aus $CaCl_2$ -gesättigter Lösung oder mit Phenylarsonsäure aus 0,1–9 M H^+ -Lösung [83,84]. In Gegenwart von 8-Hydroxychinolin läßt sich Pa(V) bei pH = 3–9 zu über 99,9% als Chelatkomplex durch Chloroform extrahieren (Abb. 4) [53]. Die Abnahme von K_D bei pH > 9 zeigt, daß das extrahierte Chelat eine zweibasige Säure ist.

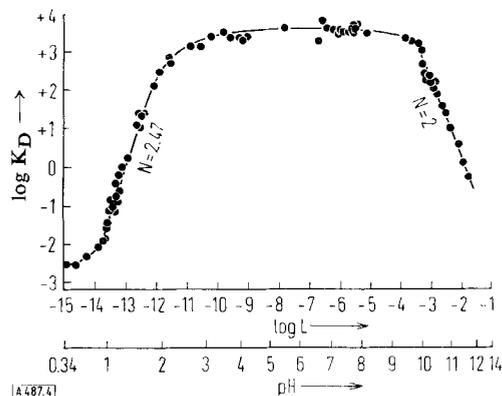


Abb. 4. Extraktion von Spuren Mengen Pa(V) mit 0,1 M 8-Hydroxychinolin in Chloroform. ($\mu = 0,1$ M; $(Na,H)ClO_4$; die Verteilungskoeffizienten K_D wurden durch Rückextraktion bestimmt).
Abszisse: oben: Konzentration L des 8-Hydroxychinolin-Anions.
unten: pH-Wert.
Die N-Werte an der Kurve bedeuten die Kurvensteigung, d.h. die Zahl der 8-Hydroxychinolin-Moleküle pro Pa-Atom im extrahierten Komplex.

Eingehend untersucht wurde die Extraktion von Pa(V) mit Thionyltrifluoracetone (TTA bzw. HX). Eine 0,5 M TTA-Lösung in Benzol extrahiert aus 1–10 N HCl 80–90% des Pa(V) [85]. Aus der Abnahme von K_D in der Reihe $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$ läßt sich der Schluß ziehen, daß die Komplexbildungstendenz von Pa(V) in dieser Reihe zunimmt. Im Bereich 0,5–3 N HCl werden pro Pa(V)-Atom vier Moleküle TTA, im Bereich 0,5–0,015 N HCl drei Moleküle gebunden. Daraus wird auf die Extraktion der Species $Pa(OH)_3X_2 \cdot 2HX$ bzw. $Pa(OH)_4X \cdot 2HX$ geschlossen [55,86,87]. Bei der Extraktion von Pa(V) aus 3 N $HClO_4$ -Lösung mit einer benzolischen Lösung von TBP + TTA (1:1) wurde ein synergistischer Effekt festgestellt. Hier wird die Species

- [79] J. R. Oliver, J. R. Meriwether u. R. H. Rainey, Oak Ridge National Laboratory, Report ORNL-2668 (1959).
[80] B. F. Mjassoedov, E. S. Palchine u. P. N. Palei, *J. anorg. Chem. (russ.)* 19, 105 (1964).
[81] A. V. Lapickij, N. P. Rudenko u. Abdel Gavad Saed, *Colloque international sur la Physico-Chimie du Protactinium Orsay/Frankreich*, Juli 1965.
[82] S. Y. Lyle u. A. D. Shendrikav, *Talanta* 12, 573 (1965).
[83] A. V. Nikolaev, A. G. Kurnakova u. Z. G. Rummyantseva, *Russ. J. inorg. Chem.* 4, 758 (1959).
[84] B. Mjassoedov, E. Palchine u. P. Palei, *Colloque international sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich*, Juli 1965.
[85] B. Mjassoedov u. R. Muxart, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 237.
[86] F. Boulanger u. R. Guillaumont, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 3032.
[87] R. Guillaumont, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 132.

$\text{Pa}(\text{OH})_3\text{X}_2 \cdot 2\text{TBP}$ extrahiert [103]. Bei $\text{TTA}:\text{TBP} \approx 10:1$ wird dagegen $\text{Pa}(\text{OH})_3\text{X}_2 \cdot \text{HX} \cdot \text{TBP}$ extrahiert. $\text{Pa}(\text{IV})$ wird mit $>0,3 \text{ M TTA/Benzol}$ zu etwa 90 % als PaX_4 extrahiert [88].

5.3. Das Ionenaustauschverhalten von Protactinium

5.3.1. Anionenaustausch

Die Adsorption von $\text{Pa}(\text{V})$ aus salpetersaurer und salzsaurer Lösung an Anionenaustauschern nimmt oberhalb 3 M H^+ mit steigender Säurekonzentration zu [89–93]. *Nowikow* und *Pfrepfer* [93] fanden im Bereich 1–4 N HNO_3 $\text{Pa}(\text{V})\text{--NO}_3^-$ -Komplexe der Zusammensetzung 1:1 (formuliert als $[\text{PaO}_x(\text{OH})_y\text{NO}_3]$), 1:2 ($[\text{PaO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_2]^-$) und 1:4 ($[\text{PaO}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_4]^{4-}$) mit dem Stabilitätskonstanten $\beta_1 = 0,68$, $\beta_2 = 3,0$ und $\beta_4 = 11,93$ für 1 N H^+ . Im Gegensatz zu Angaben von *Hardy* et al. [60] sollen diese Komplexe vorwiegend anionischer Art sein. Oberhalb 2 N H^+ wird $\text{Pa}(\text{V})$ ebenfalls aus HBr - und HJ -Lösung adsorbiert [92,94], allerdings sind die Verteilungskoeffizienten um etwa zwei Größen-

ordnungen kleiner als bei der Adsorption aus Salzsäure, was auf eine geringere Tendenz von $\text{Pa}(\text{V})$ zur Komplexbildung mit Br^- und J^- schließen läßt.

Geringe Mengen Fluoridionen setzen die Adsorption von $\text{Pa}(\text{V})$ aus salzsaurer Lösung an Anionenaustauschern stark herab [95–98], was häufig zur Abtrennung des Pa benutzt wird (z. B. zu den Trennungen Nb-Ta-Pa oder $\text{Pa}(\text{IV})\text{--Pa}(\text{V})$, Abb. 5). Die Verteilungskoeffizienten in verdünnter reiner Flußsäure sind sehr hoch (ca. 2×10^4 für $0,2 \text{ N HF}$), nehmen jedoch mit steigender HF -Konzentration stark ab (ca. 10^2 in 7 N HF) [92,99]. Eine ähnliche Abnahme von K_D mit der Säurekonzentration ist bei der Adsorption aus schwefelsaurer Lösung festzustellen [71,90–92]. Aus der Abhängigkeit $K_D = f[\text{H}_2\text{SO}_4]$ folgt, daß zwei $\text{Pa}(\text{V})\text{--SO}_4^{2-}$ -Komplexe mit den Ladungen -1 bzw. -3 und den Zusammensetzungen $[\text{PaO}(\text{SO}_4)_2]^-$ und $[\text{PaO}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ existieren. Die Darstellung von $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$ (stabil bis ca. 350°C , hexagonale Struktur mit $a = 9,743 \text{ \AA}$ und $c = 5,506 \text{ \AA}$ bei $Z = 2$) durch Eindampfen einer $(\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4)$ -haltigen $\text{Pa}(\text{V})$ -Lösung sowie von amorphem $\text{HPaO}(\text{SO}_4)_2$ und HPaO_2SO_4 durch thermische Zersetzung von $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$ bestätigen die Annahmen über die Species $\text{Pa}(\text{V})\text{--SO}_4^{2-}$ [100]. Das Kalium-Salz der Oxotrisulfatprotactinium(V)-säure, $\text{K}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$, wurde schon früher dargestellt [101]. Auch die entsprechende Selenato-Säure $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SeO}_4)_3$ (hexagonal mit $a = 9,743 \text{ \AA}$ und $c = 5,679 \text{ \AA}$) konnte isoliert werden [118]. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß von $\text{Nb}(\text{V})$ und $\text{Ta}(\text{V})$ keine analogen Doppelsulfate existieren.

Nach *Nowikoff* und *Pfrepfer* [93] liegt in $1\text{--}2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ neben dem 1:2-Komplex $\text{Pa}(\text{V})\text{:SO}_4^{2-}$ ($\beta_2 = 7,39$ bei $1,0 \text{ N H}^+$) noch ein geringer Anteil eines 1:1-Komplexes ($[\text{PaO}_x(\text{OH})_y\text{SO}_4]^-$ mit $2x + y = 4$; $\beta_1 = 0,94$ bei $1,0 \text{ N H}^+$) vor.

$\text{Pa}(\text{IV})$ wird aus salzsäuren Lösungen nicht an Anionenaustauschern adsorbiert [102]. Auch in schwefel- und flußsauren Lösungen besitzt $\text{Pa}(\text{IV})$ nur kleine K_D -Werte [92], daher gleicht es in seinem Verhalten mehr dem $\text{Th}(\text{IV})$ als dem $\text{U}(\text{IV})$.

5.3.2. Kationenaustausch

Die Abtrennung des kurzlebigen $^{234\text{m}}\text{Pa}$ von seiner – an einen Kationenaustauscher adsorbierten – Muttersubstanz ^{234}Th ist mit einer 5-proz. Citratlösung ($\text{pH} = 2,5$) möglich [12]. Mit Hilfe von Ionenaustauschverfahren bestimmten *Moskvin* et al. [103] die Stabilitätskonstanten

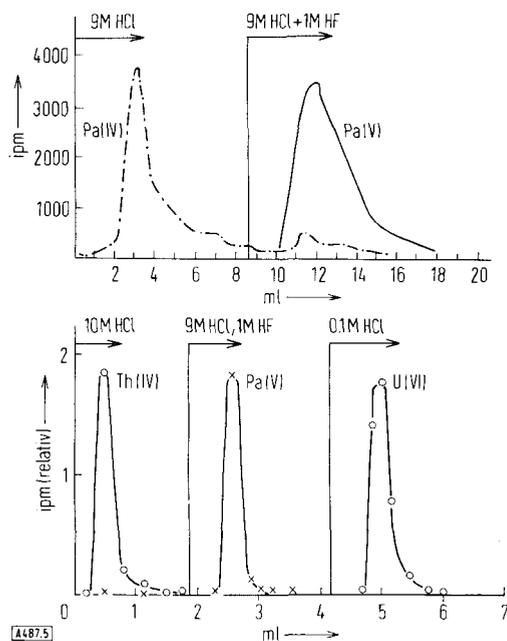


Abb. 5. Ionenaustauschtrennungen mit Pa .

Oben: Trennung von $\text{Pa}(\text{IV})$ und $\text{Pa}(\text{V})$ am Anionenaustauscher Dowex 1.

Unten: Trennung von $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Pa}(\text{V})$ und $\text{U}(\text{VI})$ am Anionenaustauscher Dowex 1.

Ordinaten: Radioaktivität [Impulse/min].

Abszissen: Eluatvolumen [ml].

[88] G. Boussières u. J. Vernois, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 2508 (1957).

[89] S. Kahn u. D. E. Hawkinson, J. inorg. nuclear Chem. 3, 155 (1956).

[90] K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 72, 4293 (1950).

[91] L. R. Bunney, N. E. Ballou, J. Pascual u. S. Foti, Analytic. Chem. 31, 324 (1959).

[92] C. Keller, Radiochim. Acta 1, 147 (1963).

[93] J. Nowikow u. G. Pfrepfer, Z. Naturforsch. 18b, 993 (1963).

[94] T. Anderson u. A. B. Knutzen, Acta chem. scand. 16, 849 (1962).

[95] F. Nelson, R. M. Rush u. K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 82, 339 (1960).

[96] K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 73, 2900 (1951).

[97] K. A. Kraus, G. E. Moore u. F. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 78, 2692 (1956).

[98] K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 1383 (1955).

[99] A. Chetham-Strode u. O. L. Keller, Colloque international sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[100] K. W. Bagnall, D. Brown u. P. J. Jones, J. chem. Soc. (London) 1965, 176.

[101] M. Haissinsky u. G. Boussières, Bull. Soc. chim. France 1957, 557.

[102] E. Pluchet u. R. Muxart, Bull. Soc. chim. France 1961, 372.

[103] A. J. Moskvin, J. Geleceanu u. A. V. Lapickij, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 149, 611 (1963).

Tabelle 4. Stabilitätskonstanten von Komplexen des Pa(V) mit einigen organischen Säuren ($\mu = 0,25$ M), berechnet aus Ionenaustauschdaten. Eine genaue Formulierung der einzelnen Komplexe ist nicht möglich, es kann nur das Verhältnis Pa(V): Komplexbildner A angegeben werden [103].

Säure	Zusammensetzung Pa(V):A	K
Milchsäure	1:1	$1,7 \times 10^2$
α -Hydroxyisobuttersäure	1:2 1:3	3×10^3 $1,0 \times 10^7$
Mandelsäure	1:1	$1,0 \times 10^3$
Äpfelsäure	1:1 1:2	$8,3 \times 10^2$ $5,3 \times 10^4$
Weinsäure	1:1 1:2	$2,2 \times 10^2$ $2,1 \times 10^4$
Trihydroxyglutarsäure	1:1 1:2	$9,1 \times 10^2$ $7,7 \times 10^7$
Oxalsäure	1:1 1:2	$3,6 \times 10^2$ $8,3 \times 10^5$
Citronensäure	1:1 1:2 1:3	$4,5 \times 10^3$ $8,3 \times 10^5$ $6,3 \times 10^8$
Aconitsäure	1:1	$1,5 \times 10^2$
Äthylendiamintetraessigsäure	1:1 1:2	$1,5 \times 10^7$ $9,1 \times 10^{11}$

zahlreicher Chelate des Pa(V) mit organischen Säuren. Beim Vergleich der Stabilitätskonstanten von Pa(V) mit anorganischen und organischen Ionen (Tabellen 3 und 4) zeigt sich, daß die meisten organischen Komplexbildner Pa(V) in ähnlichem Maße stabilisieren wie Schwefelsäure, während Äthylendiamintetraessigsäure Pa(V)-Ionen ebenso stark komplex bindet wie Flußsäure. Dagegen sind Chlorid- und Nitrationen nur äußerst schwache Komplexbildner für Pa(V). Die Stabilitätskonstanten nehmen mit steigendem Verhältnis Komplexbildner: Pa(V) im Komplex zu, d.h. die Zahl der freien Pa(V)-Ionen in der Lösung nimmt ab. Dies ist im Prinzip die quantitative Aussage für den allgemein bekannten, qualitativen Befund, daß z.B. die Hydrolysenempfindlichkeit oder die Extrahierbarkeit eines Metallions unter sonst gleichen Bedingungen mit steigendem Komplexbildnerzusatz immer geringer wird.

5.4. Papierchromatographie und Ionophorese

Eine papierchromatographische Trennung des Pa(V) von anderen Elementen ist praktisch nur mit Laufmitteln möglich, die HF enthalten. So erreichte *Vernois* [104] mit einem Gemisch HCl/HF/Butanol eine einwandfreie Trennung Nb-Ta-Pa. In flußsäurefreien Laufmitteln erhält man infolge Hydrolyse des Pa(V) keine guten Trennungen [105,106]. Aus der Wanderung von Pa(V) in alkalischen Laufmitteln schlossen *Jakovac* und *Lederer* [107] auf die Existenz eines Protactinat-Anions. Einwandfreie Trennungen sind auch mit Chromatographiepapier zu erreichen, das mit Dowex-50-Harz imprägniert wurde [108].

Aus ionophoretischen Untersuchungen [109] geht hervor, daß Pa(V) in 0,6 N HCl + 2 N HF vollständig als Anion

[104] *J. Vernois*, *J. Chromatogr.* 1, 52 (1958).

[105] *M. Lederer*, *J. Chromatogr.* 1, 172 (1958).

[106] *C. Keller*, *J. Chromatogr.* 7, 535 (1962).

[107] *Z. Jakovac* u. *M. Lederer*, *J. Chromatogr.* 1, 291 (1958).

[108] *M. Lederer*, *J. Chromatogr.* 2, 210 (1959).

[109] *J. Vernois*, *J. Chromatogr.* 2, 155 (1959).

vorliegt. Dagegen konnten in Salzsäure sowohl kationische als auch anionische Species nachgewiesen werden [61], wobei der anionische Anteil mit der HCl-Konzentration zunimmt.

5.5. Spektrophotometrie des Protactiniums

„Echte“ salzsaure Lösungen des fünfwertigen Protactiniums besitzen bei etwa 210 m μ eine Absorptionsbande mit $\epsilon \approx 10^4$ [35,110–113]. Im Verlaufe des Alterungsprozesses (Hydrolyse) verschwindet diese Bande, gleichzeitig erscheint eine neue Bande bei 260 m μ , die hydrolysierten Species zugeschrieben wird. Die Absorptionsbande schwefelsaurer Pa(V)-Lösungen verschiebt sich mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration von 206 m μ zu 222 m μ [71]. Aus der Verschiebung und Intensitätsveränderung der Absorptionsbanden von Pa(V) in verdünnter Flußsäure schlossen *Miranda* und *Muxart* [114] auf die Existenz von mindestens vier Pa-F-Species.

Die ersten zuverlässigen Angaben über das Absorptionsspektrum von Pa(IV) stammten von *Fried* und *Hindman* [115]. Die Autoren lösten reines PaCl₄ in sauerstofffreier 1 N HCl und erhielten ein Absorptionsspektrum mit Banden bei 276 m μ , 255 m μ und 223,8 m μ , das dem Absorptionsspektrum von Ce(III) sehr ähnelt. Die Absorptionsspektren von Pa(IV) in anderen Mineralsäuren unterscheiden sich von dem in Salzsäure nur durch die etwas verschiedene Lage und die geringfügig veränderten molaren Extinktionskoeffizienten [116–118]. Wie sich spektrophotometrisch zeigen läßt, sind die wäßrigen Lösungen von Pa(IV) nur in Anwesenheit eines Überschusses an Reduktionsmittel stabil. Die Geschwindigkeit der Oxidation von Pa(IV) in flußsaurer Lösung ist in bezug auf die Pa-Konzentration von erster Ordnung. Tageslicht und besonders UV-Licht beschleunigen die Oxidation stark [117].

5.6. Elektrochemie des Protactiniums

5.6.1. Normalpotential, Redoxpotential

Das Normalpotential der Kette Pa/Pa(V) wurde experimentell noch nicht bestimmt. Aus Messungen der Abscheidengeschwindigkeit des Protactiniums aus Lösungen verschiedener Konzentrationen (10^{-4} – 10^{-11} M) auf verschiedene

[110] *A. T. Casey* u. *A. G. Maddock*, *J. inorg. nuclear Chem.* 10, 58 (1959).

[111] *D. Brown*, *R. G. Wilkins* u. *A. J. Smith*, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 1463.

[112] *R. Guillaumont*, *R. Muxart*, *G. Bouissières* u. *M. Haissinsky*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 248, 3298 (1959).

[113] *R. Guillaumont*, *R. Muxart*, *G. Bouissières* u. *M. Haissinsky*, *J. Chim. physique* 57, 1019 (1960).

[114] *C. F. de Miranda* u. *R. Muxart*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 387.

[115] *S. Fried* u. *J. C. Hindman*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4863 (1954).

[116] *D. Brown* u. *R. G. Wilkins*, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 3804.

[117] *M. Haissinsky*, *R. Muxart* u. *H. Arapaki*, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 2248.

[118] *C. F. de Miranda* u. *R. Muxart*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 2174.

Metalle – einem erstmals von *Hevesy* und *Paneth* angewandten Verfahren – wurde geschlossen^[119], daß das Normalpotential der Kette Pa/Pa(V) in flußsaurer Lösung bei etwa $-1,0$ V liegt. Das Redoxpotential $\text{Pa(IV)} \rightarrow \text{Pa(V)} + e^-$ beträgt nach *Haissinsky* und *Pluchet* $+0,25 \pm 0,03$ V^[120].

5.6.2. Elektrochemische Abscheidung auf Metallen

In Spuren Mengen scheidet sich Pa auf zahlreichen Metalloberflächen sowie auf PbO_2 spontan ab, besonders aus flußsauren und schwefelsauren Lösungen^[121, 122]. Eingehend ist die Abscheidung auf Blei untersucht worden. Sie folgt einer Langmuir-Isotherme. Es wird angenommen, daß sich bei der Abscheidung aus flußsauren Lösungen auf Blei oberflächlich eine Schicht von PaF_4 oder PbPaF_7 bildet. Die Diffusionskonstante für die Pa-Teilchen bei der Abscheidung beträgt $0,12 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ ^[123], während aus polarographischen Untersuchungen ein Wert von $0,62 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ ^[124] ermittelt wurde.

Eine quantitative kathodische Abscheidung von Spuren Mengen Pa auf Plättchen aus rostfreiem Stahl ist aus $0,2 \text{ M NH}_4\text{F}$ -, $0,015 \text{ M NH}_4\text{F}$ - + $0,25 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ - und $0,02 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - + $0,06 \text{ M HNO}_3$ -Lösungen bei einer Stromdichte von ca. 160 mA/cm^2 möglich. Es bildet sich eine fest haftende Schicht, auch bei der – empfohlenen – Co-Abscheidung von $50 \mu\text{g U}_{\text{nat}}$ ^[125]. Andere Autoren^[126–128] erreichten jedoch nur Abscheidungsausbeuten von $80–95 \%$, falls nicht extrem lange Abscheidungszeiten in Kauf genommen wurden.

5.6.3. Polarographie des Protactiniums

Bei polarographischen Untersuchungen in $3,8 \text{ M F}^-$ -Lösung ($\text{pH} = 7,2$; $10^{-3}–10^{-4} \text{ M Pa}$) wurden zwei irreversible Wellen bei $-1,29$ und $-1,56$ V, bezogen auf eine gesättigte Kalomel-Elektrode, gefunden^[124]. Die erste Welle kann der Reduktion des Pa(V)-Fluoro-Komplexes zum entsprechenden Komplex des Pa(IV) zugeschrieben werden, die zweite Welle wird der Reduktion $\text{Pa(IV)} \rightarrow \text{Pa(III)}$ zugeordnet. Die Höhe der ersten Welle ist der Pa-Konzentration proportional. In F^- -freien Pa(V)-Lösungen wurde nur eine irreversible Welle gefunden, die stets die Reduktion $\text{Pa(V)} \rightarrow \text{Pa(IV)}$ anzeigt.

[119] *C. Ferradini*, J. Chim. physique 53, 714 (1956).

[120] *M. Haissinsky* u. *E. Pluchet*, J. Chim. physique 59, 608 (1962).

[121] *M. Camarcat*, *G. Bouissières* u. *M. Haissinsky*, J. Chim. physique 46, 153 (1949).

[122] *C. Ferradini* u. *M. Haissinsky*, J. Chim. physique 53, 722 (1956).

[123] *O. Gautsch*, Atompraxis 7, 101 (1961).

[124] *C. Ferreira de Miranda* u. *A. G. Maddock*, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1623 (1962).

[125] *G. Smith* u. *G. A. Barnett*, J. inorg. nuclear Chem. 27, 975 (1965).

[126] *H. Shimojima* u. *J. Takagi*, J. inorg. nuclear Chem. 26, 253 (1964).

[127] *R. F. Mitchell*, Analytic. Chem. 32, 326 (1960).

[128] *J. W. Gofman* u. *G. T. Seaborg*: Natl. Nuclear Energy Series, McGraw-Hill, New York 1954, Bd. IV–14B, S. 1428.

6. Das Verhalten von Protactinium in Salzschnmelzen

Pa(V) in Mengen von $1–2$ ppb oder $50–75$ ppm werden aus einer $\text{LiF–BeF}_2\text{–ThF}_4$ -Schmelze ($67\text{–}18\text{–}15 \text{ Mol-}\%$) durch Zusatz von $1–2 \%$ festem BeO bzw. ThO_2 ausgefällt. Das Pa(V) scheidet sich auf der BeO - bzw. ThO_2 -Oberfläche ab. Diese Methode kann zur Abtrennung des ^{233}Pa und ^{233}U aus dem Brennstoff eines Zweizonen-Salzschnmelzen-Brutreaktors verwendet werden, wenn man eine parasitäre Neutronenabsorption durch die beiden Nuklide vermeiden will (Erhöhung des Brutgewinns)^[129]. Bei der Verteilung von Pa zwischen einer Halogenid- und einer Metallschmelze [CaF_2 (flüssig)/Th oder Th,U] reichert sich Pa in der metallischen Phase an^[130], dagegen in den Systemen mit Uran als geschmolzenem Metall und LiCl , LiCl/KCl , AlCl_3 oder AlCl_3/KCl als Halogenid in der Chloridschmelze^[131, 132].

7. Die Chemie des Protactiniums in festem Zustand

7.1. Protactiniummetall

Metallisches Protactinium wurde zum ersten Male durch *v. Grosse*^[133] beim Beschuß von Pa-Oxid mit 35-keV -Elektronen im Hochvakuum oder durch thermische Zersetzung von PaCl_5 an einem heißen Draht erhalten. Angaben über Eigenschaften des Metalls wurden jedoch nicht gemacht. Ein reines Metall erhält man bei der Reduktion von PaF_4 mit Calcium oder Barium^[134–136] bei $1300–1400^\circ\text{C}$. Es besitzt ein tetragonal-raumzentriertes Gitter mit $a = 3,929 \text{ \AA}$ und $c = 3,241 \text{ \AA}$ ^[135, 137]. Wahrscheinlich existieren noch zwei weitere Modifikationen, eine kubisch-raumzentrierte oberhalb 1170°C und eine niedriger symmetrische Modifikation, die durch rasches Abschrecken von 1580°C auf Zimmertemperatur erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt mit 1560°C zwischen den Werten für die Nachbarelemente Thorium (1750°C) und Uran (1132°C). Pa-Metall bildet kein Amalgam^[138]. Die magnetische Suszeptibilität ($\chi = 270 \times 10^{-6}$ cgs-Einheiten) ist – wie beim Tantal – praktisch temperaturunabhängig.

Mit 6 N HCl reagiert Pa-Metall anfangs sehr stürmisch, die Auflösung hört nach kurzer Zeit jedoch wieder auf,

[129] *J. H. Shaffer*, *W. R. Grimes*, *G. M. Watson*, *D. R. Cuneo*, *J. E. Strain* u. *M. J. Kelly*, Nuclear Sci. Engng. 18, 177 (1964).

[130] *G. E. Brand*, *E. W. Murbach* u. *A. G. Buyers*, Nuclear Sci. Engng. 5, 157 (1959).

[131] *P. Chiotto* u. *S. J. S. Parry*, Iowa State Iniversity, Report JS-286 (1961).

[132] *R. H. Moore* u. *W. L. Lyon*, General Electric Co., Hanford Products Operation, Report HW-59147 (1959).

[133] *A. v. Grosse* u. *M. Agruss*, J. Amer. chem. Soc. 56, 2200 (1934).

[134] *P. A. Sellers*, *S. M. Fried*, *R. E. Elson* u. *W. H. Zachariasen*, J. Amer. chem. Soc. 76, 5935 (1954).

[135] *B. B. Cunningham*, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[136] *J. A. C. Marples*, Acta crystallogr. 18, 815 (1965).

[137] *W. H. Zachariasen*, Acta crystallogr. 5, 17 (1952).

[138] *G. Bouissières* u. *Y. Lagoux*, Bull. Soc. chim. France 1965, 386.

was auf die Bildung einer Oxid-Oberflächenschicht zurückgeführt wird^[135]. Wasserstoff bildet bei 250–300 °C mit Pa-Metall ein Hydrid PaH₃ (kubisch, a = 6,648 Å), das mit UH₃ isostrukturell ist^[134].

7.2. Verbindungen des Protactiniums

7.2.1. Binäre Verbindungen

Beim Eindampfen einer flußsauren, wäßrigen Lösung von Pa(V) erhält man PaF₅·2H₂O^[139], das sich oberhalb 160 °C zu dem Oxidfluorid Pa₂O₅F₈ (kubisch raumzentriert, a = 8,4065 Å, isotyp mit U₂F₉) zersetzt und wahrscheinlich eine F₄Pa–O–PaF₄-Brücke enthält. Pa₂O₅F₈ wird auch bei der direkten Fluorierung von Pa₂O₅ bei 550 °C sowie der Hydrolyse von PaF₅ gebildet. Reines PaF₅ erhält man nur bei der Fluorierung von PaF₄ mit reinstem Fluor. Das tetragonal mit der Struktur von β-UF₅ kristallisierende PaF₅ (a = 11,53 Å, c = 5,19 Å) ist weniger flüchtig als VF₅, NbF₅ und TaF₅, kann jedoch oberhalb 500 °C bei 10⁻⁵–10⁻⁶ Torr sublimiert werden. Durch Reaktion von Pa₂O₅ mit H₂/HF oberhalb 500 °C lassen sich Pa₄F₁₇ (kubisch raumzentriert, a = 8,507 Å) und PaF₄ (monoklin, isotyp mit ThF₄ und UF₄) herstellen^[139,140]. PaF₄ ist im Gegensatz zu PaF₅ in verdünnter Flußsäure nicht löslich, es löst sich dagegen in 15 M NH₄F-Lösungen^[117].

Beim Zusatz von Fluoridionen zu einer schwefelsauren Pa⁴⁺-Lösung erhält man PaF₂SO₄·2H₂O^[140]. Die Darstellung der entsprechenden Uran-Verbindung läßt eine Analogie zwischen den Ionen UF₂²⁺ und PaF₂²⁺ und dem stabilen UO₂²⁺-Ion vermuten.

PaCl₅ erhält man am einfachsten durch Reaktion von Pa₂O₅ mit einem mit CCl₄-Dampf gesättigten Chlorstrom bei 300–400 °C^[141]. Sein Schmelzpunkt beträgt 300 °C, im Vakuum sublimiert es jedoch bereits oberhalb 160 °C. Die leichte Flüchtigkeit des PaCl₅ kann für verschiedene Trennungen benutzt werden, z.B. für die Gewinnung von ²³³Pa aus neutronenbestrahltem ThCl₄^[142]. PaCl₅ kristallisiert in einem monoklinen Gitter (a = 10,25 Å, b = 12,31 Å, c = 8,82 Å, β = 111,8 °C)^[143] und weist – wie alle binären Halogenide PaX₅ – andere Struktur auf als die entsprechenden Nb- und Ta-Pentahalogenide. Orangerotes PaBr₅ (Fp = 317 °C) und schwarzes PaJ₅ erhält man durch Reaktion von Pa₂O₅ mit AlBr₃ bzw. AlJ₃. Die Reindarstellung ist durch Vakuum-Sublimation möglich, allerdings zersetzt sich PaJ₅ bereits oberhalb 300 °C unter Jodabspaltung. Beide Salze besitzen orthorhombische Struktur (PaBr₅: a = 7,25 Å, b = 12,12 Å, c = 9,13 Å; PaJ₅: a = 7,22 Å, b = 21,2 Å, c = 6,85 Å).

[139] L. Stein, Inorg. Chem. 3, 995 (1964).

[140] L. Stein, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[141] J. Flegenheimer, Thesis, Cambridge (1959).

[142] J. Mérinis, Y. Legoux u. G. Boussières, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[143] Referiert in: D. Brown u. A. G. Maddock, Quart. Rev. 1963, 289.

Durch Reaktion von PaO₂ mit CCl₄ oder durch Reduktion von PaCl₅ mit Wasserstoff bei 400–500 °C in einem abgeschlossenen System erhält man PaCl₄ (tetragonal a = 8,377 Å, c = 7,482 Å), isotyp mit UCl₄^[134].

7.2.2. Polynäre Verbindungen

Durch Umsetzung von PaF₄ mit einem Überschuß an NH₄F läßt sich das mit der entsprechenden U-, Np-, Pu- und Am-Verbindung^[144–146] isotype (NH₄)₄PaF₈ darstellen^[147]. Bei der Festkörperreaktion von RbF mit PaF₄ erhält man die Verbindung 7 RbF·6PaF₄ (orthorhombisch, a = 9,587 Å, α = 107°9′)^[147a], die mit den analogen Th-^[148], U-^[149], Np- und Pu-Verbindungen^[150] isotyp ist.

Doppelfluoride des fünfwertigen Protactiniums lassen sich sowohl aus wäßriger Lösung als auch durch Fluorierung eines MF/PaF₄-Gemisches herstellen. Das schwerlösliche K₂PaF₇, welches übrigens die erste reine Verbindung des Protactiniums war, wurde zuerst durch v. Grosse^[151] erhalten. Oberhalb 130 °C zersetzt es sich in KPaF₆ und KF^[152]. Die Struktur von K₂PaF₇ wurde erst kürzlich von Brown und Smith^[152a] aufgeklärt. K₂PaF₇ kristallisiert monoklin mit a = 13,94, b = 6,76, c = 8,24 Å; β = 125,5 ° und Z = 4 (Raumgruppe C₂/c = C₆^{2h}). Jedes Pa-Atom ist von neun Fluoratomen in einer Art umgeben, die am besten als trigonales Prisma beschrieben werden kann, wobei weiterhin in der Äquatorialebene zusätzlich drei Fluoratome hinzugefügt werden. Diese PaF₉-Gruppen sind parallel [001] über zwei Fluor-Brückenglieder zu unendlichen Ketten verknüpft. Die interatomaren Pa–F-Bindungsabstände liegen zwischen 2,13 Å und 2,46 Å. Je nach dem Verhältnis M^I:Pa lassen sich aus flußsauren Lösungen von Pa(V) komplexe Fluoride der Zusammensetzung M^IPaF₆, M^{II}PaF₇ und M₃PaF₈ darstellen^[153–158]. Die Mehrzahl dieser

[144] R. A. Penneman, F. H. Kruse, R. S. George u. J. S. Coleman, Inorg. Chem. 3, 309 (1964).

[145] R. Benz, R. M. Douglass, F. H. Kruse u. R. A. Penneman, Inorg. Chem. 2, 799 (1963).

[146] L. B. Asprey u. R. A. Penneman, Inorg. Chem. 1, 134 (1962).

[147] L. B. Asprey u. R. A. Penneman, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[147a] L. B. Asprey, F. H. Kruse u. R. A. Penneman, J. Amer. chem. Soc. 87, 3518 (1965).

[148] R. E. Thoma, H. Insley, B. S. Landau, H. A. Friedman u. W. R. Grimes, J. Amer. chem. Soc. 63, 1266 (1959).

[149] C. J. Barton, H. A. Friedman, W. R. Grimes, H. Insley, R. E. Moore u. R. E. Thoma, J. Amer. ceram. Soc. 41, 63 (1958).

[150] C. Keller u. H. Schmutz, unveröffentlicht.

[151] A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 56, 2501 (1934).

[152] C. Ferreira de Miranda, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[152a] D. Brown u. A. J. Smith, persönl. Mitteilung (Oktober 1965).

[153] D. Brown, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[154] M. N. Kukhsh, J. Flegenheimer, F. M. Hall, A. G. Maddock u. C. Ferreira de Miranda, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[155] D. Brown u. J. E. Easey, Nature (London) 205, 589 (1965).

[156] L. B. Asprey u. R. A. Penneman, Science 145, 924 (1964).

[157] O. L. Keller u. A. Chetham-Strode, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[158] L. B. Asprey, R. A. Penneman u. F. H. Kruse, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

Doppelfluoride ist isotyp mit der entsprechenden Uranverbindung, aber nicht mit den Verbindungen des Niobs und Tantals, bei denen der Verbindungstyp M_3XF_8 überhaupt fehlt. Allerdings sind bei den Doppelfluoriden nur von Li_3PaF_8 (tetragonal, Raumgruppe D_{4h}^6 , $a = 10,386 \text{ \AA}$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, $Z = 8$), Na_3PaF_8 (tetragonal, Raumgruppe D_{4h}^{17} , $a = 5,487 \text{ \AA}$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, $Z = 2$) und $MPaF_6$ (orthorhombisch für $M = K, Rb, Cs$; $KPaF_6$: $a = 5,64 \text{ \AA}$, $b = 5,77 \text{ \AA}$ und $c = 3,99 \text{ \AA}$) nähere Strukturdaten bekannt [155].

Frisch bereitetes Pa_2O_5 ·aq löst sich bei Zimmertemperatur in $SOCl_2$. Nach Abdestillieren des überschüssigen $SOCl_2$ bleibt $SO(PaCl_6)_2$ als Rückstand, im Gegensatz zu Nb und Ta, von denen man die wasserfreien Chloride erhält [153, 159]. $SO(PaCl_6)_2$ zersetzt sich im Vakuum oberhalb $150^\circ C$. Durch Zugabe von MCl ($M^+ = Cs^+$, $[(CH_3)_4N]^+$ oder $[(C_6H_5)_4As]^+$) zur Lösung von $SO(PaCl_6)_2$ in $SOCl_2$ erhält man Hexachlorokomplexe und Octachlorokomplexe $MPaCl_6$ bzw. M_3PaCl_8 , letztere jedoch nicht mit $[(C_6H_5)_4As]Cl$. Analoge Doppelchloride lassen sich auch von U(V) darstellen, von Nb und Ta existieren jedoch nur Hexachloro-Verbindungen. $PaCl_5$ – in Acetonitril + Dichlormethan gelöst – bildet mit Phosphinoxiden R_3PO ein Addukt $PaCl_5 \cdot R_3PO$, welches bedeutend stabiler ist als das reine Pentachlorid. Gibt man zur Lösung von $PaBr_5$, $TaBr_5$ oder $NbBr_5$ in Acetonitril Tetraalkylammoniumbromid, so erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels Doppelbromide des Typs $M^I M^V Br_6$ [153].

7.3. Sauerstoffverbindungen des Protactiniums

7.3.1. Das System Pa–O

Neben den stöchiometrischen Oxiden des vier- und fünfwertigen Protactiniums existieren noch vier Oxidphasen mit variablem Sauerstoffgehalt (Tabelle 5), die sowohl durch partielle Oxidation von PaO_2 mit Sauerstoff als

auch durch partielle Reduktion von Pa_2O_5 mit Wasserstoff dargestellt werden können. Die Strukturen dieser Verbindungen lassen sich weitgehend vom Fluoritgitter ableiten, was die nahe Verwandtschaft des PaO_{2+x} zu den niederen Uranoxiden zeigt. Infolge der – im Vergleich zu UO_2 – größeren PaO_2 -Elementarzelle ist ein erhöhter Einbau von Sauerstoff auf Zwischengitterplätze des Fluoritgitters möglich, ohne daß das Fluoritgitter ganz geändert wird: im System PaO_2/O_2 bis $PaO_{2,50}$, im System UO_2/O_2 nur bis $UO_{2,35}$.

Nach Zugabe von H_2O_2 zu einer verdünnt schwefelsauren Pa(V)-Lösung erhält man einen Niederschlag von amorphem und leicht zersetzlichem Pa-Peroxid $Pa_2O_9 \cdot 3H_2O$ [163, 164], das unterhalb $200^\circ C$ in Protactiniumoxid-Monohydrat übergeht, welches seinerseits bis $280^\circ C$ stabil ist.

7.3.2. Polynäre Oxide des Protactiniums

Pa_2O_5 verhält sich amphoter, es löst sich – wie ein basisches Oxid – in geschmolzenen Hydrogensulfaten, reagiert aber auch als saures Oxid mit Alkali- und Erdalkalioxiden. Aus Festkörperreaktionen von PaO_2 und Pa_2O_5 mit Oxiden anderer Elemente ist zu schließen, daß sich Protactinium wie ein „echtes“ Actinidenelement verhält (Tabelle 6). So bildet PaO_2 mit GeO_2 oder SiO_2 ternäre Oxide des Typs $Pa^{III}X^{IV}O_4$, die auch von den anderen vierwertigen Actinidenelementen, aber nicht von Nb(IV) und Ta(IV) bekannt sind. $Pa^V Nb_3O_{10}$ entspricht weiterhin vollkommen den Verbindungen $UNb_3O_{10,67}$ und $NpNb_3O_{9,5}$, trotz unterschiedlicher Sauerstoffzahl. Mit den Sesquioxiden der Lanthaniden und Actiniden reagiert Pa_2O_5 zu Doppeloxiden des Typs $(M_{0,5}^{III} Pa_{0,5}^V)_2 O_2$ mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Schwermetallionen auf die Ca^{2+} -Plätze des CaF_2 -Gitters. Ähnlich wie alle Actinidendioxide nehmen die M(III)/Pa(V)-Doppeloxide weiteres $MO_{1,5}$ oder $PaO_{2,5}$ in fester Lösung auf, die Löslichkeit von $MO_{1,5}$ im

Tabelle 5. Phasenverhältnisse im System Pa–O.

Zusammensetzung	Struktur	Gitterkonstanten				Existenzbereich [$^\circ C$]	Lit.
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	α		
PaO (?)	kubisch (NaCl)	4,961					[153]
PaO_2	kubisch (CaF_2)	5,505					[153]
$PaO_{2,18} - PaO_{2,21}$	kubisch	5,473					[160]
$PaO_{2,33}$	tetragonal	5,425		5,568			[160]
$PaO_{2,40} - PaO_{2,42}$	tetragonal	5,480		5,416			[160]
$PaO_{2,42} - PaO_{2,44}$	rhomboedrisch	5,449			$89,65^\circ$		[160]
Pa_2O_5	kubisch (CaF_2)	5,446				700	[153, 161]
	tetragonal	5,429		5,503		1000	[160, 161]
	hexagonal	3,817		13,22		1000–1200	[160, 161]
	rhomboedrisch	5,424			$89,76^\circ$	1240–1400	[160]
	orthorhombisch	6,92	4,02	4,18		?	[153, 160–162]
$Pa_2O_5 \cdot H_2O$						200–280	[163]

[159] K. W. Bagnall u. D. Brown, J. chem. Soc. (London) 1964, 3021.

[160] L. E. J. Roberts u. A. J. Walter, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[161] T. Stchouzkoy, H. Pézerat, G. Bouissières u. R. Muxart, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 259, 3016 (1964).

[162] H. Kirby, J. inorg. nuclear Chem. 18, 8 (1961).

[163] T. Stchouzkoy, H. Pezerat u. R. Muxart, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

$(M_{0,5} Pa_{0,5})_2 O_2$ -Wirtsgitter ist hierbei eine Funktion des Ionenradius von $MO_{1,5}$ (Abb. 6). Die Gitterkonstanten der festen Lösungen ändern sich linear mit der Menge des in $(M_{0,5} Pa_{0,5})_2 O_2$ gelösten $MO_{1,5}$. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Ähnlich wie im System Li_2O/Pa_2O_5 [173] existiert auch im System

[164] T. Stchouzkoy u. H. Pezerat, Bull. Soc. chim. France 1962, 2176.

Tabelle 6. Polynäre Oxide des vierwertigen und fünfwertigen Protactiniums [165–173].

Verbindung	Herstellungsbedingungen	Struktur	Gitterkonstanten				Isostrukturelle Verbindungen mit
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	β	
LiPaO ₃	LiO + Pa ₂ O ₅ /600 °C/2×8 h/O ₂	unbekannt					
Li ₃ PaO ₄		tetragonal; Li ₃ UO ₄	4,52		8,48		U,Np,Pu,Am
Li ₇ PaO ₆		hexagonal; Li ₇ BiO ₆	5,55		15,84		U,Np,Pu,Am
(2–4)Li ₂ O·Pa ₂ O ₅	Li ₂ CO ₃ + Pa ₂ O ₅	kubisch, Fluoritphase					
(2–4)Na ₂ O·Pa ₂ O ₅	Na ₂ CO ₃ + Pa ₂ O ₅						
NaPaO ₃	Na ₂ O ₂ + Pa ₂ O ₅ /500 °C/2×8 h/Ar	orthorhombisch; GdFeO ₃	5,82	5,97	8,36		U
Na ₃ PaO ₄		tetragonal; Li ₃ SbO ₄	6,68		9,60		
KPaO ₃	K ₂ CO ₃ + Pa ₂ O ₅ /600 °C/2×8 h/O ₂	kubisch; CaTiO ₃	4,341				U
RbPaO ₃	Rb ₂ CO ₃ + Pa ₂ O ₅ /500 °C/2×8 h/O ₂		4,368				U
CsPaO ₃	Cs ₂ CO ₃ + Pa ₂ O ₅ /500 °C/2×8 h/O ₂	unbekannt					
BaPaO ₃ [a]	BaO + PaO ₂ /1200 °C–8 h/Vakuum	kubisch; CaTiO ₃	4,45				U,Np,Pu,Am
SrPaO ₃ [a]	SrO + PaO ₂ /1200 °C/8 h/Vakuum	unbekannt					
Ba(Ba _{0,5} , Pa _{0,5})O _{2,75}	BaO + Pa ₂ O ₅ /1350 °C/2×6 h/O ₂	kubisch, Ba ₃ WO ₆	8,932				Nb,Ta,U
GaPaO ₄	Ga ₂ O ₃ + Pa ₂ O ₅ /1200 °C/8 h/O ₂	unbekannt					M ^{III} = S.E., Y, _[b]
(La _{0,5} , Pa _{0,5})O ₂	La ₂ O ₃ + Pa ₂ O ₅ /1100 °C/2×8 h/O ₂	kubisch, CaF ₂	5,525				Sc,In,Pu,Cm
Ba(La _{0,5} , Pa _{0,5})O ₃	BaO + (La _{0,5} , Pa _{0,5})O ₂ /1350 °C/12 h/O ₂	kubisch, Ba ₃ WO ₆	8,885				M ^{III} = S.E., Y, Sc,In,Pu
α-PaGeO ₄	PaO ₂ + GeO ₂ /1100 °C/2×12 h/Vakuum	tetragonal, CaWO ₄	5,106		11,38		Th,U,Np,Pu,Am
β-PaGeO ₄ [a]	α-PaGeO ₄ $\xrightarrow{1200\text{ °C}}$ hydrothermal/230 °C/5d	tetragonal, ZrSiO ₄	7,068		6,509		Th,U,Np
α-PaSiO ₄ [a]	hydrothermal/230d/5d	tetragonal; ZrSiO ₄	7,068		6,288		Th,U,Np,Pu,Am
β-PaSiO ₄ [a]	α-PaSiO ₄ $\xrightarrow{1200\text{ °C}}$	monoklin; CePO ₄	6,76	6,92	6,45	104 °50'	Th
Pa ₂ O ₅ /ThO ₂	PaO ₂ + SiO ₂ /1250 °/8 h/Vakuum Pa ₂ O ₅ + ThO ₂ /1100 °C/8 h/O ₂ (Pa, Th)O ₂ + O ₂ /400 °C	kubisch, Fluoritphase					
PaO ₂ ·2Nb ₂ O ₅ [a]	PaO ₂ + Nb ₂ O ₅ /1200 °C/8 h/Vakuum	tetragonal, Th _{0,25} NbO ₃	7,76		7,81		U,Np,Pu
PaO ₂ ·2Ta ₂ O ₅ [a]	PaO ₂ + Ta ₂ O ₅ /1250 °C/8 h/Vakuum		7,77		7,79		U,Np,Pu
Pa ₂ O ₅ ·3Nb ₂ O ₅	Pa ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅ /1150 °C/8 h/O ₂	hexagonal, UTa ₃ O _{10,67}	7,48		15,81		UNb ₃ O _{10,67} ;
Pa ₂ O ₅ ·3Ta ₂ O ₅	Pa ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ /1200 °C/8 h/O ₂		7,425		15,76		NpNbO _{9,5}

[a] Konnte nicht in reiner Form dargestellt werden, enthielt stets noch wechselnde Mengen Pa(V).

[b] S.E. = seltene Erdmetalle.

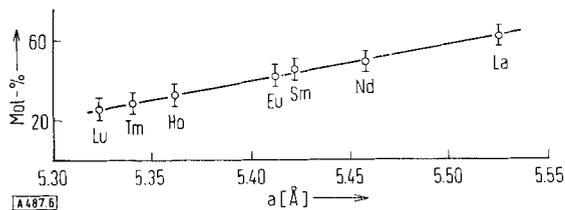


Abb. 6. Löslichkeit von MO_{1,5} in (M_{0,5}^{III}, Pa_{0,5}^V)O₂.
Ordinate: Löslichkeit [Mol-%].
Abszisse: Gitterkonstante a [Å] von (M_{0,5}^{III}, Pa_{0,5}^V)O₂.

Li₂O/U₂O₅ eine Fluoritphase [174, 175]. Einzig in Verbindungen des Typs Ba(M_{0,5}^{II}, Pa_{0,5})O_{2,75} und Ba(M_{0,5}^{III}, Pa_{0,5})O₃ mit geordneter Fluoritstruktur ist eine Verwandtschaft des Protactiniums zu Niob und Tantal zu erkennen, allerdings konnte zumindest vom zuletzt

[165] C. Keller, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[166] C. Keller, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-225 (1965).

[167] C. Keller, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2069 (1964).

[168] C. Keller, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1233 (1965).

[169] C. Keller, J. inorg. nuclear Chem. 27, 321 (1965).

[170] C. Keller u. K. H. Walter, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1253 (1965).

[171] C. Keller, L. Koch u. K. H. Walter, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1255 (1965).

[172] C. Keller, J. inorg. nuclear Chem. 27, 797 (1965).

[173] P. N. Iyer u. A. J. Smith, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

[174] W. Rüdorff, S. Kemmler u. H. Leutner, Angew. Chem. 74, 429 (1962).

[175] L. M. Kovba u. A. N. Golubenko, J. Strukturchem. (russ.) 1, 390 (1960).

genannten Typ auch die Uran-Verbindungen dargestellt werden [176].

7.4. Nitride, Carbide und Sulfide

Über die Systeme Pa/N, Pa/C und Pa/S liegen bisher nur sehr wenige Angaben vor [153]. Eine thermische Behandlung von PaCl₅ mit H₂S/CS₂ bei 900 °C führt zur Bildung von PaOS, eine Behandlung von PaCl₅ oder PaCl₄ mit NH₃-Gas bei 800 °C zu PaN₂. Die Identifizierung von PaOS und PaN₂ erfolgte allein auf Grund der Isotypie mit den analogen Uran-Verbindungen. Durch Reaktion von PaF₄ mit Ba + C bei 1400 °C läßt sich PaC darstellen.

7.5. Nitratokomplexe des Pa(V)

Durch Reaktion von N₂O₅ mit Pa₂O₅·aq oder PaCl₅ erhält man die Hexanitratosäure HPa(NO₃)₆ [157], von der durch Reaktion der Hexahalogenoprotactinate(V) mit N₂O₅ auch Salze dargestellt werden können, z. B. CsPa(NO₃)₆ oder [N(CH₃)₄] Pa(NO₃)₆. Dagegen bilden die Hexahalogenoniobate und -tantalate bei der analogen Reaktion nur die Oxotetranitratokomplexe, z. B. CsNbO(NO₃)₄. Alle diese Verbindungen sind gegen Hydrolyse sehr empfindlich, ihre Identifizierung erfolgte hauptsächlich an Hand der IR-Spektren.

8. Ausblick

Unsere Kenntnisse von der Chemie des Protactiniums haben in den letzten Jahren so stark zugenommen, so daß wir heute einen umfassenden Überblick über die

[176] C. Keller u. B. Kanellakopoulos, unveröffentlicht.

Eigenschaften dieses Radioelements besitzen. Auf vielen Teilgebieten wissen wir über das Protactinium bereits viel besser Bescheid als über die homologen Elemente Niob und Tantal. Allerdings gibt es auf anderen Gebieten – wie Metallurgie, Phasendiagramme polynärer Systeme oder thermodynamische Daten – noch keine eingehenderen Untersuchungen, jedoch trifft dies auch noch für viele der „bekannteren“ Elemente zu. Wenn das

[177] P. J. Jones, Colloque International sur la Physico-Chimie du Protactinium, Orsay/Frankreich, Juli 1965.

gegenwärtige Interesse am Protactinium weiter anhält und durch die Gewinnung einer größeren Menge an ^{231}Pa noch gefördert werden könnte, dürften auch diese Lücken bald geschlossen werden, obwohl mit ^{231}Pa in wägbaren Mengen infolge seiner Radiotoxizität (die maximal zulässige Konzentration von ^{231}Pa in der Luft beträgt 10^{-8}mg/m^3 , für den als sehr giftig angesehenen Cyanwasserstoff jedoch 10mg/m^3) nur in dichten Manipulierkästen gearbeitet werden darf.

Eingegangen am 1. Oktober 1965 [A 487]

Anwendung und Grenzen magnetischer Methoden in der Radikalchemie

VON PROF. DR. EUGEN MÜLLER, DR. A. RIEKER, DR. K. SCHEFFLER UND
DIPL.-CHEM. A. MOOSMAYER [1]

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Wilhelm Klemm in dankbarer Erinnerung an Jahre gemeinsamer Arbeit gewidmet

Anwendung und Grenzen magnetischer Methoden auf Probleme der Radikalchemie (Nachweis des Radikalzustandes, seine quantitative Erfassung, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Radikalbildung, „Verteilung“ des Einzelelektrons, Nachweis mesomerer C, O, N, P, As, Sn-Radikale, g-Faktoren, Triplettzustände und Hyperfeinstruktur) werden beschrieben. Die Problematik der Biradikale wird aufgezeigt. Eine Diskussion des „Selwood-Effektes“ beschließt die Arbeit.

A. Einleitung

1934 veröffentlichten *Eu. Müller, W. Klemm* und *W. Schüth* [2] die erste Arbeit, in der versucht wurde, das lange und heiß umstrittene Problem der Existenz von Biradikalen durch eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Diphenyldiazomethans zu lösen. Das negative Ergebnis stand im Widerspruch zur damals herrschenden Meinung und forderte zwangsläufig zu weiteren Untersuchungen heraus.

Da zu dieser Zeit nur ein Versuch [3] zur Bestimmung des Paramagnetismus eines freien Radikals bekannt war, mußten zunächst die Grundlagen der Magnetochemie freier Radikale erarbeitet werden. Diese Arbeiten wurden 1933–1936 gemeinsam mit *I. Müller-Rodloff, W. Bunge, W. Wiesemann* und *F. Teschner* in Danzig durchgeführt. Zur Bestimmung des Paramagnetismus benutzten wir die Gouysche Waage.

B. Anwendung und Grenzen der Gouyschen Methode

1. Grundlagen und Meßprinzip

Die Gouysche Methode [4] beruht darauf, daß eine paramagnetische Substanz in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen, eine diamagnetische abgestoßen wird. Hängt man also die zu untersuchende Probe an einer

empfindlichen Waage in ein inhomogenes Magnetfeld, so äußert sich dieser Effekt in einer scheinbaren Gewichtszunahme bei paramagnetischen und in einer scheinbaren Gewichtsabnahme bei diamagnetischen Substanzen. Die aus der scheinbaren Gewichtsänderung ermittelte molare Suszeptibilität setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der temperaturunabhängigen diamagnetischen Suszeptibilität χ_{dia} , der temperaturabhängigen paramagnetischen Suszeptibilität χ_{para} und einem meist kleinen temperaturunabhängigen Zusatzglied χ_p :

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} + \chi_p$$

Zur Bestimmung kleiner paramagnetischer Suszeptibilitäten muß die dann erheblich größere diamagnetische Suszeptibilität sehr genau bekannt sein, damit der Fehler der Methode klein bleibt. Aus diesen Gründen wird

[1] Unter Mitarbeit von Dr. *M. Bauer* und Dr. *B. Zeeh*.

[2] *Eu. Müller, W. Klemm* u. *W. Schüth*, *Naturwissenschaften* 22, 335 (1934).

[3] *N. W. Taylor* u. *G. N. Lewis*, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 11, 456 (1925); weitere Literatur: *Eu. Müller*, *Naturwissenschaften* 25, 545 (1937).

[4] Ausführlichere Darstellung: *Eu. Müller* in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. III/2, S. 921.