

Pa - Hal

VIII

2645

1934

PaCl₅

(Tm.)

Grosse

J. Amer. Chem. Soc.,

1934, 56, 220

5

Circ. 500

PaF5

Sellers P.H. u gp.

1954

YACS

76

, N23, 5935

сunter



IX-3221

1956 c

PaF₇²⁻ (p-p, H₂O)

(E°)

Ferradini C.,

J. Chim. phys., 1956, 53, 714



B

VIII 2236

1963

ThOCl_2 (p, ΔH_f° , S°)

MO_2 , MOCl_3 , MCl_4 (ΔH_f° , S°)

M = Pa, U, Np

Куш. Фан-Ен, Ли Шао-Чунг,

Новиков Г.И.,

Ж. Морган. химии, 1963, 8, 89-93

СД, 1963, 58, №12, 12013 в. М. Б.

VIII 2836

1963

ThOCl_2 (p, cHf, 5°)

MoO_2 , MoOCl_3 , MoCl_4 (cHf, 5°)

M = Pa, U, Np

Кунь Фан-Ен, Ли Шао-Чунь,

Новиков Г. И.,

Ж. неорган. химии, 1963, 8, 89-93

СА, 1963, 58, N12, 12913 в. М. Б.

PaF_4
 Pa_2OF_8
 PaF_5

1963

! Protactinium fluorides. Lawrence Stein (Argonne Natl. Lab., Argonne, Ill.). *U.S. At. Energy Comm. TID-7675*, 57-71 (1963). PaF_4 , prepd. by heating Pa_2O_5 to 500° in an equimolar mixt. of H and HF and cooling in H, exists as dark-brown, monoclinic, slightly hygroscopic crystals, insol. in H_2O or acids. PaF_5 , prepd. by heating PaF_4 in F at 700° , is white, hygroscopic, tetragonal, slightly sol. in H_2O , and sublimes *in vacuo* at $>500^\circ$. Pa_2OF_8 is prepd. by heating PaF_4 with F contg. O at 700° or by heating Pa_2O_5 in F or an equimolar HF-O mixt. at 550° . Pa_2OF_8 forms white, hygroscopic, body-centered cubic crystals, slightly sol. in H_2O , which sublime *in vacuo* $>500^\circ$ and partially decomp. to PaF_5 $>800^\circ$. $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepd. as colorless, hygroscopic, waxy needles by evapg. a soln. of Pa_2O_5 in HF at 110° .

Gerald S. Golden

C. A. 1964 Cf VI 254e

VIII 3-118

1963

PaO_2 , PaOCl_2 , PaCl_4 , UO_2 , UOCl_2 , UCl_4 ,
 NpO_2 , NpOCl_2 , NpCl_4 , [ΔH_f , S°]
 ThOCl_2 (ΔH_f , P , ΔH , S°)

Ген. Гун-фам, Ли Шао-чжун,
Новиков Г. И.,

Ил. теорет. химии,

1963, 8, к1, 89-93

РЖХ, 1963, 246462

Ленинские опит.

VIII 3-18

1963

PaO_2 , PaOCl_2 , PaCl_4 , UO_2 , UOCl_2 , UCl_4 ,
 NpO_2 , NpOCl_2 , NpCl_4 , [ΔH_f , S°]
 ThOCl_2 (ΔH_f , P , ΔH , S°)

Инъ Гун-фанъ, Ли Мао-чжун,
Новиков Г. И.,

Ил. неорган. химии,

1963, 8, к1, 89-93

M

семь ориг.

Рех, 1963, 246469

Pa —
фториды

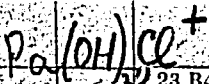
12 В41. Фториды протактиния. Stein Lawrence.
Protactinium Fluorides. «Inorgan. Chem.», 1964, 3, № 7,
995—998 (англ.)

Синтезирован ряд фторидов Pa (использованы 5—200 мг Pa^{231}). Темно-коричневый PaF_4 (I) получен постепенным нагреванием Pa_2O_5 (II) в потоке эквимольной смеси H_2 и HF до 500° с последующим выдерживанием в течение 2 час. I не испаряется в вакууме до 800° . I и UF_4 изоструктурны (монокл. сингония). I слабо гигроскопичен; он трудно растворим в воде и в к-тах. PaF_5 (III) синтезирован нагреванием I в токе F_2 до 700° . III — белое, гигроскопичное в-во, незначительно растворимое в воде и хорошо растворяющееся в HF (к-те) при конц-ии ≥ 1 М. III изоструктурен $\beta\text{-UF}_5$; параметры тетрагон. элементарной ячейки III: $a_0 11,53 \pm 0,01$, $c_0 5,19 \pm 0,01$ А. III значительно менее летуч, чем VF_5 , NbF_5 или TaF_5 , но сублимируется или перегоняется выше 500° .

1964

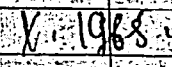
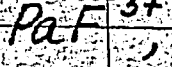
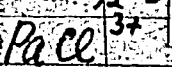
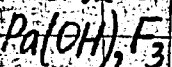
X.1965.12

при 10^5 — 10^{-6} мм рт. ст. Бесцветные воскоподобные игольчатые кристаллы $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV) синтезированы испарением досуха при 110° р-ра II в 48%-ной HF. При 160° IV разлагается на Pa_2OF_8 (V), HF и H_2O . V получен также нагреванием I в токе технич. F_2 при 600° , а также нагреванием II в F_2 при 550° или в эквимолярной смеси HF и O_2 при 500° . V кристаллизуется в объемноцентр. куб. решетке (a_0 $8,4065 \pm 0,0001$ А, $Z=4$), близкой к решетке U_2F_9 . V гигроскопичен, незначительно растворим в воде, очень хорошо растворим в HF (к-те). V летуч в вакууме выше 500° ; при 800° V разлагается на III и неидентифицированный остаток. И. Рысс



VIII-2659

1965



23 В40. Исследование комплексов пяти- и четырехвалентного протактиния. Guillaumont Robert. Contribution à l'étude des complexes de protactinium pentavalent et tétravalent. «C. r. Acad. sci.», 1965, 260, № 18, 4739—4741 (франц.)

Константы равновесия K образования ряда комплексов Ра в водн. среде при ионной силе $\mu=3$ вычислены из измерений величин коэф. распределения Pa^{233} между водн. фазой, содержащей переменные конц-ии лиганда (к-ты или анниона), и бензольным р-ром тетонилтрифторацетона. Общее ур-ние образования комплексов $\text{Pa}(5+)$ имеет вид



X. 1968. 23



$\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+} + x\text{H}_h\text{X}^{(p-h)-} \xrightleftharpoons{K_{3x}} \text{Pa}(\text{OH})_n\text{X}_x^{(5-n-xp)+} +$
 $+(n+xh-3)\text{H}^+ + (3-n)\text{H}_2\text{O}$. Ион $\text{Pa}(\text{OH})_3\text{NO}_3^+$ не об-
 разуется в заметных конц-ях. Ниже приведены ф-лы
 обнаруженных комплексов $\text{Pa}(5+)$ и константы их обра-
 зования: $\text{Pa}(\text{OH})_3\text{Cl}^+$, $K_{3,2}=1,2$; $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{SO}_4^+$, $K_{2,1}=20$;
 $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2^-$, $K_{2,2}=320$; $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4^+$, $K_{2,1}=150$;
 $\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $K_{2,2}=5 \cdot 10^4$; $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_2^+$, $K_{2,1}=3,6 \cdot 10^3$;
 $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_2^+$, $K_{2,2}=4,5 \cdot 10^7$; $\text{Pa}(\text{OH})_2\text{F}_3$, $K_{2,3}=8 \cdot 10^{10}$; ве-
 роятно, что все эти комплексы частично дегидратирова-
 ны и имеют ф-лы $\text{PaO}(\text{OH})\text{Cl}$, PaOSO_4^+ , и т. д. Для об-
 разования комплексов $\text{Pa}(4+)$ при $\mu=3$ и $[\text{H}^+]=3$ не
 обнаружены равновесия: $\text{Pa}^{4+} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{PaCl}^{3+} + \text{H}^+$,
 $K_{0,1} < 1$; $\text{Pa}^{4+} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{PaCl}_2^{2+} + 2\text{H}^+$, $K_{0,2} = 1$; $\text{Pa}^{4+} +$
 $+\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{PaSO}_4^{2+} + \text{H}^+$, $K_{0,1} = 42$; $\text{Pa}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons \text{Pa}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}^+$, $K_{0,2} = 1,53 \cdot 10^2$; $\text{Pa}^{4+} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{PaF}^{3+} +$
 $+\text{H}^+$, $K_{0,1} = 5,35 \cdot 10^4$ и $\text{Pa}^{4+} + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{PaF}_2^{2+} + 2\text{H}^+$, $K_{0,2} =$
 $= 1,8 \cdot 10^8$. Ион Pa^{4+} сильнее, чем $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$, комплек-
 суется ионами Cl^- , SO_4^{2-} или F^- . Прочность сульфатных
 и фторидных комплексов M^{4+} убывает от Zr^{4+} к Pa^{4+} ,
 но растет в ряду от Th^{4+} к Pu^{4+} , т. е. с уменьшением
 ионных радиусов.

И. Рысс

Винокуров Th, U, Pa,

VII 2864 1965

Np, Pu, Am (ΔHf)

Маслов Н.С., Маслов Ю.П.

Ж. обш. химии, 1965, 35, n 12, 2112-15

металлы образ. нестехиометрических
сплавов, пропаривание, усадка, центрифугирование
и перемешивание

RX., 1966, 12/570

M

PaF₄

Bansal. B. M.

1966

URCL-16782

ман.
воскр.

Нес-лесс груп. св-ва Cm-и
Pa-металлов и PaF₄.



1966

Pa - Br

21 B28. Бромиды пентавалентного протактиния.
 Brown D., Jones P. J. Protactinium (V) bromides.
 «J. Chem. Soc.», 1966, A, № 3, 262—264 (англ.)

PaBr₅PaOBr₃

Изучено действие различных бромлирующих агентов ($C + Br_2$, $AlBr_3$, PBr_5) на Pa_2O_5 с целью выбора метода получения граммовых кол-в $PaBr_5$ (I) и $PaOBr_3$ (II). Наилучшим методом является р-ция между газ. бромом и смесью Pa_2O_5 с C в запаянном эвакуированном сосуде. Р-ция начинается при 500° , но ее лучше проводить при $650—750^\circ$. При р-ции образуется смесь I с II, легко разделяемая сублимацией I. Суммарный выход двух в-в 85—90%, на II приходится 10—30% продукта. Красный I очень чувствителен к атмосферной влаге, но устойчив в сухом воздухе. I энергично реагирует с водой и водн. р-ром NH_3 . При 300° I можно количественно сублимиро-

X. 1966. 21

вать в вакууме. При t -рах $< 450^\circ$ I немного реагирует с CO_2 . При 350° кислород количественно переводит I в II. Желто-зеленый II при 500° диспропорционирует на I и белый нелетучий остаток, состав к-рого близок к ф-ле PaO_2Br (III). II можно получить также р-цией между I и Pa_2O_5 при 400° или р-цией I с O_2 при 350° . II менее чувствителен к влаге, чем I, но быстро гидролизуется в водн. р-ре. II нер-рим в изопентане, метилендихлориде, бензоле и метиленицианиде. III значительно менее чувствителен к влаге, чем I и II, но легко гидролизуется в водн. р-ре NH_3 . III нер-рим в перечисленных выше р-рителях. Для полученных в-в сняты дебаегранмы и ИК-спектры. Спектроскопич. данные указывают, что оба оксидбромида, по-видимому, полимерны и имеют кислородные мостики между соседними атомами Pa ($5+$). И. Семенов

1966

PaOBr₃

Protactinium(V) bromides. D. Brown and P. J. Jones (At. Energy Res. Estab., Harwell, London). *J. Chem. Soc., A, Inorg., Phys., Theoret.* 1966(3), 262-4(Eng). The prepn. of PaBr₅ from the pentoxide was investigated: the most satisfactory method is the reaction between Br vapor and a mixt. of Pa pentoxide and C at 600-700°, in a sealed evacuated vessel. The yellow-green PaOBr₃ obtained as a by-product of this reaction is more conveniently prepd. by the action of O on the pentabromide at 350°. The oxytribromide disproportionates at 500° *in vacuo*, to give the pentabromide and the white PaO₂Br. Some chem. properties, ir spectra, and x-ray powder diffraction data are reported for these bromides. RCGF

C.A. 1966.64.9
12173a

[PaF₈]³⁻ (K₂P)

VIII 482

1966

Burkhsh M. N., Flegenhimer J., Hall F. M.,
Maddock A. G., M. Zinda C. F.

J. Inorg. and Nucl. Chem, 1966, 28, 12, 421-431 (rev.)

The chemistry of protactinium. VII. The
fluorocomplexes.

1966, 1966
22 B 81

Sy (C₂)

1967
11 В21. Галогениды четырехвалентного протактиния.
Brown D., Jones P. J. The protactinium (IV) halides. «J. Chem. Soc.», 1967, A, № 5, 719—723 (англ.)

Для получения PaX_4 (I), где $\text{X} = \text{Cl}$ (II), Br (III) или I (IV) нагревают PaX_5 (V) при температуре 400—450° в evacuated запаянной ампуле со 100%-ным избытком металлич. Al. Процесс описывается уравнением $3\text{V} + \text{Al} \rightarrow 3\text{I} + \text{AlCl}_3$ (VI) (1). Для проведения процесса используют градиентную печь. При этом I конденсируется в зоне с температурой 350°, а VI конденсируется в более холодных частях ампулы. I получают также восстановлением V водородом в evacuated ампуле по реакции $2\text{V} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{I} + 2\text{HX}$ (2). Давление в системе измеряют ртутным манометром и по достижении необходимой величины ампулу запаивают и нагревают до 400—450°. Установлено, что при получении IV он всег-

IX
что

X. 1967 II

(теоретич. 200,1). В кювете ИК-спектрометра, при 10 мм, газ. I разложился за 3 часа примерно на половину, за 7 час.— почти полностью и за 24 часа — полностью. Продукты распада SO_2 , III (в мол. отношении $\sim 2:1$), малые кол-ва $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ и IV.

И. Г. Рысс

11В37. Карбонат калия из калиевого шенита. Lele V. N., Joshi J. M. Potassium carbonate from potassium schoenite. «Chem. Age India», 1967, 18, № 9, 633—634 (англ.)

Компактную смесь шенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), кокса и небольшого кол-ва песка нагревают $\sim 1,5$ часа при $800\text{—}1000^\circ$, полученный плав (K_2S , MgO и непро-реагировавшие в-ва) охлаждают и выщелачивают водой. Р-р отфильтровывают, насыщают CO_2 до полного прекращения выделения H_2S и затем упаривают. Выход,

PaCl₅

1967

✓ 12 Б342. Кристаллическая структура пентахлорида протактиния. Dodge Richard P., Smith Gordon S., Johnson Quintin, Elson Robert E. The crystal structure of protactinium pentachloride. «Acta crystallogr.», 1967, 22, № 1, 85—89 (англ.).

Проведено рентгеноструктурное исследование (эквивалентный метод Вейссенберга, $\lambda\text{Cu-K}\alpha$ и дифрактометр, $\lambda\text{Mo(K}\alpha)$ кристаллов PaCl₅. Параметры монокл. решетки: a 7,97, b 11,35, c 8,36, β 106,4° (точность 0,3%), $Z=4$, ρ (теор.) 3,74, ф. гр. $C2/c$. Из трехмерного синтеза функции Паттерсона, построенного по данным фотографич. метода, определен параметр y для атома Pa. Построенный затем трехмерный синтез электронной плотности дал координаты всех атомов Cl. Проведено че-

а. 1967. 12

тыре цикла уточнения на основе интенсивностей, измеренных на дифрактометре, с учетом изотропных температурных факторов, что привело к $R=8,5\%$. Попытки улучшить фактор R введением поправки на поглощение оказались безуспешными. Структура состоит из бесконечных цепочек неправильных пентагон-пирамидальных PaCl -групп, к-рые соединяются ребрами пентагона. PaCl_5 является примером осуществления редкого координ. ч. семь и иллюстрирует новый способ достижения общей стехиометрии 1 : 5. Расстояния $\text{Pa}-\text{Cl}$ относятся к двум типам: 2,43 и 2,46 — для несвязывающих атомов Cl ; и 2,70 ($\times 2$) и 2,76 ($\times 2$) — для связывающих атомов Cl . Угол связи $\text{Cl}-\text{Pa}-\text{Cl}$ вдоль оси пентагона $176 \pm 1^\circ$.

В. Иванов

Pa 7
3

20 ВЗ. Доказательство существования трехвалентного протактиния в твердом состоянии. Scherer V., Weigel F., Ghemen M. van. Evidence for the existence of protactinium (III) in solid state. «Inorgan. and Nucl. Chem. Letters», 1967, 3, № 12, 589—595 (англ.)

С целью получения соединения $\text{Pa}(3+)$ непосредственно в ионном источнике масс-спектрометра при вакууме 10^{-6} мм осуществляли нагрев образца до 460° со скоростью 100 град/час. На кривой ионизационного потока в зависимости от т-ры обнаружен пик при 360° . Порошок, полученный путем выдержки при этой т-ре в течение нескольких суток, исследовался рентгеновским методом. Порция была слишком мала, что не позволяло провести анализ. Однако в пользу образования PaJ_3 при вакуумном разложении PaJ_5 говорят следующие наблюдения: очень близкое соответствие рентгенограммы порошка « PaJ_3 » и известной рентгенограммы CeJ_3 , большое отличие рентгенограмм « PaJ_3 » и ThJ_4 , удаление J_2 из PaJ_5 наблюдается масс-спектрометрически.

А. Андреева

X. 1968. 20

1968

 PaBr_5 PaBr_4 PaOBr_3

✓ 19 Б475. Кристаллические структуры некоторых бромидов протактиния. Brown D., Petcher T. J., Smith A. J. Crystal structure of some protactinium bromides. «Nature» (Engl.), 1968, 217, № 5130, 737—738 (англ.)

Проведено рентгенографич. (методы порошка и монокристалла) изучение кристаллич. структуры соединений $\beta\text{-PaBr}_5$ (I), PaOBr_3 (II) и PaBr_4 (III). Интенсивность рефлексов оценена визуально, уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов для 281 ($R=9,05$) (I), 259 ($R=11,8$) (II) и 44 ($R=20$) (III) рефлексов. I получено методом сублимации в вакууме.

X. 1968. 19

при t -ре 400—410° и кристаллизуется с параметрами монокл. ячейки a 8,385, b 11,205, c 8,950 Å, β 91,1°, ф. гр. $P2_1/n$. Параметры монокл. решетки II: a 16,911, b 3,871, c 9,334 Å, β 113,67°, ф. гр. $C2$; тетрагон. ячейки III: a 8,824, c 7,957 Å, ф. гр. $I4_1/amd$. Координационное число Ра в I 6, в II 7 и в III 8, координационный многогранник октаэдр, пентагон. дипирамида и додекаэдр соответственно.

Ю. В. Караван

1969

PaBr₅

18 Б434. Кристаллическая структура β -пентабромида протактиния. Brown D., Petcher T. J., Smith A. J. The crystal structure of β -protactinium pentabromide. «Acta crystallogr.», 1969, B25, № 2, 178—182 (англ.)

Синтезированы и рентгенографич. изучены (методы качания, Вейсенберга и прецессии, λ Mo- K_{α}) две полиморфные разновидности пентабромида протактиния: низкот-рная α -PaBr₅ (I) и высокот-рная β -PaBr₅ (II). Установлено, что I и II кристаллизуются при сублимации при довольно близких т-рных условиях (390—400 и 400—410° для I и II, соотв.), и поэтому для получения гомогенных кристаллов требуются довольно тонкие вариации условий сублимации. Параметры монокл. решетки: I a 12,69, b 12,82, c 9,92 Å; β 108°; ф. гр. $P2_1/c$; II a 8,385, b 11,205, c 8,950 Å; β 91,1°; ρ (выч.) 4,98;

Структура

x. 1969. 18

$Z=4$; ф. гр. $P2_1/n$. Определенные параметры решетки I и II также как и симм., существенно отличаются от ранее приведенных для $BaVg_6$ (ромбич., a 7,25, b 12,12, c 9,13 Å) на основании анализа рентгенограмм порошка (см. РЖХим, 1964, 13B17). Ввиду трудности получения хороших кристаллов I, пригодных для структурного исследования, полное определение структуры выполнено только для II. Положения атомов Ра в структуре II определены по трехмерным синтезам Паттерсона. Построенные на основании координат атомов Ра синтезы электронной плотности выявили октаэдрич. окружение атомов Ра атомами Вг. Установлена изоструктурность II с UCl_5 (III), крист. структура к-рого определена ранее (см. РЖХим, 1967, 18B387). Поэтому при уточнении структуры II с помощью МНК с учетом анизотропных индивидуальных тепловых поправок для атомов Вг использованы координаты атомов Cl в III. Окончательное значение R для II — 9,05 при 281 независимом рефлексе. Атомы Ра в структуре II находятся в несколько искаженном октаэдрич. окружении из атомов Вг (межатомные расстояния Ра—Вг 2,54—2,86, валентные углы Вг—Ра—Вг $81,1^\circ$ — $97,1^\circ$). Октаэдры $РаВг_6$, соединяясь ребрами, образуют центросимм. пары $Ра_2Вг_{10}$, центры симметрии к-рых совпадают с центрами симметрии всей структуры. Атомы Ра смещены из центров октаэдров примерно на 0,2 Å по оси Ра—Ра (4,34 Å) в направлении друг от друга. Структура может быть описана также как кубич. плотнейшая упаковка атомов Вг, в к-рой одна пятая октаэдрич. пустот занята атомами Ра, несколько искажающими упаковку, в связи с чем угол β слегка отличается от 90° . Отмечается, что структуры II и III существенно отличаются от структур $NbCl_5$, $TaCl_5$ и $MoCl_5$, в основе к-рых лежит гексагон, плотнейшая упаковка атомов Cl, одна пятая октаэдрич. пустот к-рой занята атомами металла.

С. В. Рыкова

PaCl_5

P
 T_b
 ΔG
 $\Delta H_v, \Delta S_v$
 ΔS_s

Bp - 3468-VIII
VIII - 2099

1969

(74315u) Vapor pressure of protactinium(V) chloride. Weigel, Fritz; Hoffmann, G.; Ter Meer, N. (Univ. Muenchen, Munich, Ger.). *Radiochim. Acta* 1969, 11(3-4), 210-14 (Ger). The vapor pressure of anhyd. PaCl_5 was measured at 500-600°K. with a Pyrex sickle gage. The temp. (T) dependence of the vapor pressure (p) of molten PaCl_5 is described by the equation: $\ln p = 17.27 - 7377/T$; for the temp. dependence of vapor pressure of solid PaCl_5 , the equation $\ln p = 23.87 - 11,162/T$ was obtained. Extrapolation of the former equation to 760 mm. Hg yields a value of 693°K. for the boiling point of PaCl_5 . From the vapor pressure data the thermodynamic parameters were calcd.: entropy of vaporization = 21.1 cal./degree mole, heat of vaporization = 14.65 kcal./mole, entropy of sublimation = 34.2 cal./degree mole, heat of sublimation = 22.17 kcal./mole, and the Gibbs free energy at the melting point is 2.4 kcal./mole.

CJJG

C.A. 1969. 71. 16

1969

PaCl_5

4 Б1149. Давление пара хлорида пентавалентного протактиния. Welgel F., Hoffmann G., Meer N. Ter. Der Dampfdruck des Protactinium(V)-chlorids. «Radiochem. acta», (BRD), 1969, 11, № 3—4, 210—214 (нем.; рез. англ., франц.)

Давление пара безводного PaCl_5 было измерено в области 500—600° К с помощью серповидного манометра из пирекс-стекла. PaCl_5 получали пропусканием газ. смеси CCl_4 и Cl_2 над тв. брикетом Pa_2O_5 и спектрально чистым углеродом. Т-ная зависимость давления пара расплавленного PaCl_5 описывается ур-нием $\lg P(\text{мм}) = 17,27 - 7377/T$. Для тв. PaCl_5 получено ур-ние $\lg P(\text{мм}) = 23,87 - 11162/T$. Экстраполяция к величине 760 мм дает значение т. кип. 693° К. Из значений давления пара были выведены след. термодинамич. параметры: энтропии (э. с.) и теплоты (ккал/моль) $\Delta S_{\text{исп}} = 21,1$, $\Delta H_{\text{исп}} = 14,65$, $\Delta S_{\text{субл}} = 34,2$, $\Delta H_{\text{субл}} = 22,17$.

В. Уфимцев

III
BP-3468-VIII

p.

ΔH_v

$\Delta S_{ev}, \Delta S_s, \Delta H_s$
X. 1940. 4

$\text{PaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1970

1) 11 B21. Фториды пентавалентного протактиния.

Brown D., Eusey J. F. Protactinium(V) Fluorides.

«J. Chem. Soc.», 1970, A, № 19, 3378—3381 (англ.)

Для получения $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{PaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) пропускают при 40 и 60° соотв. газ. HF над высушенной в вакууме Pa_2O_5 (III). Аналогично, при 140°, получают Pa_2OF_8 (IV); IV получают также выпариванием р-ров $\text{Pa}(5+)$ в HF в вакууме. При нагревании на воздухе до 220—290° IV разлагается до PaO_2F (V), к-рый при 560—580° переходит в $\text{Pa}_3\text{O}_7\text{F}$ (VI). При 650—750° VI переходит в кубич. модификацию III. Получены и обсуждены ИК-спектры I, II, V и VI; показано, что в ИК-спект-

(+!) (III)

X. 1971. 11



ре отсутствует полоса поглощения при 800 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии дискретных группировок PaO_2^+ в V. На основании рентгенографич. исследования предположено, что V является фазой, к-рой ранее приписывали ф-лу $\beta\text{-Pa}_2\text{O}_5$. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что VI изоструктурен с высокот-рной модификацией U_3O_8 и кристаллизуется в ромбич. сингонии с параметрами ячейки $a\ 6,947$, $b\ 12,03$ и $c\ 4,203\text{ \AA}$, ф. гр. $Sm2\ (C_{2v})$; VII кристаллизуется в тригон. сингонии с параметрами ячейки, равными $a\ 6,957$ и $c\ 4,198\text{ \AA}$, ф. гр. $R\bar{3}\ (C_{3h})$.

Д. В. Дробот

Pa - Hal

PaCl₄

PaBr₄

PaJ₄

ΔH_{aq}

X. 19. 70

18 Б609. Термодинамика актинидов. II. Теплоты растворения кристаллических PaCl₄; PaBr₄; PaJ₄; UCl₄ в соляной кислоте. Fuger J., Brown D. Thermodynamics of the actinide elements. Part II. Heats of solution in aqueous hydrochloric acid of PaCl₄ (c), PaBr₄ (c), PaJ₄ (c), and UCl₄ (c). «J. Chem. Soc.», 1970, A, № 5, 763—764 (англ.)

В микрокалориметре измерены теплоты р-рения PaCl₄ (крист.) (I), PaBr₄ (крист.) (II), PaJ₄ (крист.) (III) и UCl₄ (крист.) (IV) в 1 М р-ре HCl, равные $-55,59 \pm \pm 0,06$ ккал/моль (I); $-65,44$ (II); $-75,94$ (III) $-54,46 \pm 0,23$ (IV), а также в 6 М HCl: $-42,29$ (I) и $-51,70$ (II). Эксперимент проводился в атмосфере Ar; содержание Pa⁵⁺ составляло меньше 1%. Обнаружено, что зависимость теплот р-рения тетрахлоридов актинидов от ионного радиуса металла линейна. Сообщ. I см. РЖХим, 1970, 12Б1160. П. М. Чукуров

1970

1015-3701
VII-111A

+1

X

18

PaCl₄

PaBr₄

PaI₄

ΔH_{aq}

Pa - Hal

VIII-3701 1970

104680z Thermodynamics of the actinide elements. II. Heats of solution in aqueous hydrochloric acid of PaCl₄(c), PaBr₄(c), PaI₄(c), and UCl₄(c). Fuger, J.; Brown, David (Lab. Nucl. Chem., Univ. Liege, Liege, Belg.). *J. Chem. Soc. A* 1970, (5), 763-4 (Eng). The following heats of soln. in aq. HCl have been measured at $25.00^\circ \pm 0.05^\circ$: PaCl₄(c) in *M* HCl, -55.59 ± 0.06 kcal/mole, and in *6M* HCl, -42.29 ± 0.06 kcal/mole; PaBr₄(c) in *M* HCl, -65.44 ± 0.13 kcal/mole, and *6M* HCl, -51.70 ± 0.24 kcal/mole; PaI₄(c) *M* HCl, -75.94 ± 0.17 kcal/mole; UCl₄(c) in *M* HCl, -54.46 ± 0.23 kcal/mole. These results are compared with the existing data for the tetrahalides of other actinide elements. RCGF

(+1)

C. A. 1970. 72.20



1971

PaBr₄

крист.

стр-ра

✓ 19 Б389. Кристаллическая структура тетробромида протактиния. Brown D., Petcher T. J., Smith A. J. Crystal structure of protactinium tetrabromide. «J. Chem. Soc.», 1971, A, № 7, 908—910 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (метод порошка, λ_{Cu} , 34, отражения, МНК до $R=0,123$). PaBr₄ (изоструктурного ThCl₄). Параметры тетрагон. решетки: a 8,824, c 7,957 Å. ф. гр. $I4_1/amd$. Положение атомов: Pa в (a) 0; 0,25; 0,875, атома Br в (h) 0; 0,557; 0,804. Длины связей Pa—Br 2,77 и 3,02 Å, Br...Br 3,28—4,00 Å, углы

BrPaBr 67,3—80,2°. Координац. полиэдр атома Pa — додекаэдр, обладающий симметрией $\bar{4}2m$. Ковалентный радиус атома Pa 1.63 Å. И. В. Булгаровская



X. 1971. 19

PaCl₄

PaF₄

PaBr₄
(m.b.)

(ΔG_f)

C. A. 1942. 16. 2

~~VI~~

VIII-5093 194

(7345u) Estimated free energies of formation of protactinium tetrachloride, protactinium tetrabromide, and protactinium tetrafluoride, and activity coefficients for protactinium in liquid bismuth solutions. Ferris, L. M. (Chem. Technol. Div., Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971, 7(9), 791-9 (Eng). At $T \leq 1000^\circ\text{K}$, the std. free

energy of formation of solid PaCl₄ is given by ΔG_f (cal/mole) = $-270,000 + 119T - 16T \log T$ (± 3000 cal/mole). For solid PaF₄, at $T = 298-1000^\circ\text{K}$, ΔG_f (cal/mole) = $-480,000 + 117.3T - 15T \log T$ (± 4000 cal/mole). For solid PaBr₄, at 913°K , $\Delta G_f = -173 \pm 8.5$ kcal/mole. The logarithm of the activity coeff. for Pa at infinite diln. in liq. Bi soln. at $T = 873-973^\circ\text{K}$ is given by $\log \gamma = (-5680/T) \pm 1.5$.

PaCl₄; PaBr₄

VIII - 5093

1971

PaH₄ ΔG ΔH $\Delta H_{\text{ф}}$

X. 1972. 2

1) 2 Б719. Оценка свободных энергий образования PaCl_4 , PaBr_4 , PaF_4 и коэффициенты активности протактиния в жидких растворах висмута. Ferris L. M. Estimated free energies of formation of PaCl_4 , PaBr_4 , and PaF_4 , and activity coefficients for protactinium in liquid bismuth solutions. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1971, 7, № 9, 791—799 (англ.)

С использованием лит. данных по термодинамич. характеристикам галогенидов Pa, Th, U и др., а также данных по р-рению PaX_4 ($\text{X}=\text{F}$, Cl или Br) в р-рах Li, La, Th или U в жидк. Bi, рассчитаны свободные энергии образования PaX_4 (тв.). В интервале т-р 298—1000° K для PaCl_4 ΔG (кал/моль) = $-270\,000 + 119T - 16T \lg T (\pm 3000)$, для PaF_4 $-480\,000 + 117,3T - 15T \lg T (\pm 4000)$, для PaBr_4 при 913° K $\Delta G = -173 \pm 8,5$ ккал/моль. Для коэф. активности Pa в распл. Bi при бесконечном разбавлении в интервале т-р 873—973° K получено $\lg \gamma = (-5680/T) \pm 1,5$. А. Гузей

+2



VIII - 5559

1971

UCl_3 , $PuCl_3$ (T_{Nuc}) ; $PaCl_4$ (T_{curie})

Hendricks M.E.,

Report, 1971, DP-MS-71-46, 195 pp

6

CA, 1972, 76, N22, 133399c

Pacly

1975

Brown David, et. al.

1973

cypher.

napalm

nework

"J. Chem. Soc. Dalton Trans."

1973, N6, 686-691

(see ThCl₄ i II)

Pa Be₄

1973

Brown David, et. al.

1973

"J. Chem. Soc. Dalton Trans."

Аргентина
направ

перекрестки 1973, 46, 686-691

(cur. ThCl₄; )

Pa_2O_5 , PaF_4 , PaF_5 (OGf) 1973

Ross R. G., Bamberger C. E., VIII-5429

Baes C. F., Jr.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, 35, No. 2,
433-449 (ann.)

The oxide chemistry of protactinium
in molten fluorides.

PIH Lum., 1973

135825

□

M (CP)

Pa_2O_5 , PaF_4 , PaF_5 (OGP) 1973

Ross R. G., Bamberger C. E., VIII-5429

Baes C. F., Jr.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, 35, N2,
433-449 (ann.)

The oxide chemistry of protactinium
in molten fluorides.

PIH Xuv., 1973

135825

U

M (CP)

PaBr_5 (P, Tb).

1974.

Weigel F., Brown D., Wishnevsky V.,

Kiel. Sci. Abstr., 1974, 30 (10),
25537.

Vapor pressure of protactinium
bromide.

(C.A. 1975. 82 N18. 116308d.

5 (9)

PaBr₅

(P)

9969-5Ж

ж. 1975. МЧ

аттест 2590 1974
46861. Давление пара пентабромида протактиния Weigel Fritz, Hoffman Günter, Wishnevsky Victor, Brown David. The vapour pressure of protactinium pentabromide. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1974, № 14, 1473—1476 (англ.)

Статическим методом с использованием в качестве нуль-прибора кремниевой мембраны, определено давл. насыщенного пара P над тв. в интервале t -р 491—556 К и жидк. в интервале t -р 556—635 К пентабромидом протактиния PaBr_5 . Измерительным прибором служил ртутный манометр. Получены уравнения зависимости P_{PaBr_5} от t -ры для тв. и жидк. PaBr_5 соотв. $\ln P(\text{атм}) = -(12\,399 \pm 44)/T + (19,27 \pm 0,08)$ и $\ln P(\text{атм}) = -(8136 \pm 13)/T + (11,61 \pm 0,02)$. Определены t -ра плавления и, методом экстраполяции, t -ра кипения PaBr_5 соотв. 556 ± 3 и 701 ± 3 К. Для процессов сублимации, испарения и плавления PaBr_5 по 2-му закону определены энтальпии ΔH° соотв. $103,1 \pm 0,4$; $67,6 \pm 0,1$ и $35,4 \pm 0,4$ кдж/моль; и энтропии соотв. $160,2 \pm 0,8$; $96,6 \pm 0,4$ и $63,6 \pm 0,4$ дж/град·моль. Величина t -ры плавления на 50° ниже лит. значения, величины ΔH° ниже лит. на 3—10 ккал/моль, а ΔS° — хорошо совпадают с лит. данными.
М. В. Коробов

OMNICK 2990

1974

PaBr₅

#4-6966.

✓35221. Vapor pressure of protactinium pentabromide. Weigel, Fritz; Hoffman, Guenter; Wishnevsky, Victor; Brown, David (Radiochem. Lab., Univ. Munich, Munich, Ger.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, (14), 1473-6 (Eng). Addnl. data considered in abstracting and indexing are available from a source cited in the original document. The vapor pressure of PaBr₅ was detd. as in $P(\text{atm}) = 19.27-12,399(1/T)$ and in $P(\text{atm}) = 11.61-8136(1/T)$ at 491-556 and 556-635°K for the solid and liq., resp. The heats of sublimation, vaporization, and fusion were 103.1, 67.6, and 35.40 kJ/mole, resp. and the corresponding entropies were 160.2, 96.6, and 63.6 J/degree-mole.

(P, ΔH_v)ΔH_v, ΔH_fΔS_s, ΔS_v, ΔS_m)691-111AX
XVIII-159

C.A. 1975, 22, 16

PaBr₅

XVIII - 1222

1974

(P, T₆)

116308d Vapor pressure of protactinium(V) bromide. Weigel, F.; Brown, D.; Hoffmann, G.; Wishnevsky, V. (Inst. Anorg. Chem., Univ. Muenchen, Munich, Ger.). *Report* 1973, AED-CONF-73-407-030, 7 pp. (Eng). Avail. INIS. From *Nucl. Sci. Abstr.* 1974, 30(10), 27537. The vapor pressure of protactinium(V) bromide was measured using an all-silica membrane gage. Below the m.p., the vapor pressure is represented by an equation different from that above the m.p. The extrapolated b.p. was found to be 701°K (428°C). Thermodyn. parameters were calcd. from the exptl. data.

C. A. 1975. 82. N18

PaOBr_3

1975

Кристал.
структ

21 Б487. Кристаллическая структура окситрибромида протактиния. Brown D., Petcher T. J., Smith A J. The crystal structure of protactinium oxytribromide. «Acta crystallogr.», 1975, В-31, № 5, 1382—1385 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (метод Вайсенберга, λMo , 266 отражений, двумерный синтез Фурье, МНК в анизотропном приближении, $R=0,066$) кристаллов PaOBr_3 . Параметры монокл. решетки: a 16,911, b 3,871, c 9,334 Å, β 113,67°, ρ (выч.) 5,78, $Z=4$, ф. гр. $C2/m$. Коорд. ч. атома Pa равно 7, координат. полиэдр может быть приближенно описан пентагональной бипирамидой. В экваториальной плоскости лежат 2 атома Br и 3 атома O (все 5 атомов мостиковые) на расстояниях Pa—Br 2,91, Pa—O 2,27; 2,14 и 2,14 Å. Вершины бипирамиды заняты концевыми атомами Br на расстояниях 2,65 и 2,57 Å, угол BrPaBr 173,9°. Мостиковые атомы Br и O соединяют бипирамиды в

x 1975 n 21

бесконечные двойные цепи, параллельные (010). Каждый атом О объединяет 3 атома Ра. Соединение может быть названо катена-μ-бромо-μ₃-оксо-дибромопротактиний (5+). Случайные обрывы бесконечных цепей вызывают ошибки в интенсивностях отражений верхних слосвых плоскостей и препятствуют выращиванию кристаллов удовлетворительных размеров и качества. Л. А. Бутман

150
rato

Pa

1975

PaCl_4

PaCl_5

PaBr_5

(ΔH_{soln} ,
 $C_p, T, g \cdot g$)

84: 65920d Thermodynamics of actinoid elements. V. Enthalpies and Gibbs energies of formation of protactinium(IV) and -(V) halides. Fuger, Jean; Brown, David (Inst. Radiochem., Univ. Liege, Liege, Belg.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, (21), 2256-63 (Eng). Enthalpies of soln. were detd. for Pa [7440-13-3] in 12M HCl-0.05M HF giving Pa(V) [22541-39-5], and in O-free 12M HCl-0.05M HF giving Pa(IV) [22537-59-3], and for PaCl_4 , PaCl_5 , and PaBr_5 in 12M HCl-0.05M HF. Using these values together with previously reported data for the other Pa compds., enthalpies of formation of Pa(IV), Pa(V), PaCl_4 , PaBr_4 , PaF_4 , PaCl_5 , PaBr_5 , and $\text{Cs}_2[\text{PaCl}_6]$ were calcd. Using suitably interpolated entropy and heat capacity data, thermodyn. functions assocd. with the formation of the halides were calcd. as a function of temp.

(+2) $\boxtimes$

C. A. 1976. 84N10

1975

 PaCl_4 PaCl_3 PaBr_5 (ΔH_{soln}) (C_p)

C.A. 1976 84 N 10

84: 65920d Thermodynamics of actinoid elements. V. Enthalpies and Gibbs energies of formation of protactinium(IV) and -(V) halides. Fuger, Jean; Brown, David (Inst. Radiochem., Univ. Liege, Liege, Belg.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, (21), 2256-63 (Eng). Enthalpies of soln. were detd. for Pa [7440-13-3] in 12M HCl-0.05M HF giving Pa(V) [22511-39-3], and in O-free 12M HCl-0.05M HF giving Pa(IV) [22537-59-3], and for PaCl_4 , PaCl_3 , and PaBr_5 in 12M HCl-0.05M HF. Using these values together with previously reported data for the other Pa compds., enthalpies of formation of Pa(IV), Pa(V), PaCl_4 , PaBr_4 , PaF_4 , PaCl_3 , PaBr_3 , and $\text{Cs}_2[\text{PaCl}_6]$ were calcd. Using suitably interpolated entropy and heat capacity data, thermodyn. functions assocd. with the formation of the halides were calcd. as a function of temp.

 (cm. Pa)

PaF_5
 PaF_4

1977

4 В8. Реакционная способность фторидов переходных металлов. IX. Пентафторид и тетрафторид протактиния. O'donnell T. A., Waugh A. B., Randall C. H. Reactivity of transition metal fluorides—IX. Protactinium pentafluoride and tetrafluoride. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1977, 39, № 9, 1597—1600 (англ.)

Изучены окисл.-восст. р-ции и р-ции замещения галогена в PaF_5 (I) и PaF_4 (II). Все р-ции и регенерацию продуктов осуществляли в изолированном никелевом реакторе. Приведена методика получения PaCl_5 (III). I синтезирован фторированием III при 400° . Подтверждено, что восстановительная способность фторидов P, As, Sb и Bi в их р-циях с I уменьшается по ряду $\text{PF}_3 > \text{AsF}_3 > \text{SbF}_3 > \text{BiF}_3$. PCl_3 , SiCl_4 и CCl_4 , взаимодействуя с I, образуют соотв. III, III и $\text{PaCl}_x\text{F}_{5-x}$ (предположительно PaClF_4). Р-ции PCl_3 и SiCl_4 с II приводят к образованию PaCl_4 . CCl_4 с II не реагирует. Сопоставлены св-ва полученных соединений и св-ва фторидов переходных металлов III—VI групп периодич. системы. Сделан вывод, что в соединениях $\text{Pa}(5+)$ в образовании связи участвует 5f-электрон. Сообщ. VIII см. «Aust. J. Chem.», 1971, 24, 243, Г. П. Чичерина

2., 1978, №4

1978

PaCl₄ (α-Hg)PaCl₅
ΔHf

15 Б840. Энтальпия растворения объемноцентрированного тетрагонального металлического протактиния. Fuger J., Bohet J., Muller W., Whittaker B., Brown D. The enthalpy of solution of body-centred tetragonal protactinium metal. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1978, 14, № 1, 11—13 (англ.)

При $298,15 \pm 0,05$ К измерены энтальпии р-рения объемноцентрированного тетрагон. Ра в смеси 12 М HCl—0,05 М HF в присутствии и в отсутствие O₂. Для соответствующих процессов получено: (1) Pa (тв., α) + [a HCl, b H₂O, c HF] → [PaCl₄, (a—4) HCl, b H₂O, c HF] + 2H₂

α, 1978, N15

(газ.) ($b/a=3,43$, $a/c=2,40$, $a \approx 24\,000$) $\Delta H_1 = -668 \pm$
 ± 14 кдж/моль, (2) $[\text{PaCl}_4, 1/4\text{O}_2, (a-4)\text{HCl}, b \text{ H}_2\text{O}, c$
 $\text{HF}] \rightarrow [\text{PaCl}_5, (a-5)\text{HCl}, (b+1/2)\text{H}_2\text{O}, c \text{ HF}]$ $\Delta H_1 +$
 $+\Delta H_2 = -822 \pm 14$ кдж/моль и (3) $\text{Pa (тв., } \alpha) + [a \text{ HCl},$
 $b \text{ H}_2\text{O}, c \text{ HF}] \rightarrow [\text{PaCl}_5, (a-5)\text{HCl}, b \text{ H}_2\text{O}, c \text{ HF}] + 5/2\text{H}_2$
 (газ.) $\Delta H_3 = 677 \pm 14$ кдж/моль. ΔH_1 и ΔH_3 приняты в
 качестве ΔH (обр.) соотв. Pa^{IV} и Pa^{V} в р-ре 12 М
 $\text{HCl}-0,05$ М HF . Отмечена предпочтительность полу-
 ченных значений ΔH (обр.) по сравнению с ранее най-
 денными для р-рения Pa , содержавшего примеси зака-
 ленной гранецентр. модификации, и отличающимися на
 2 и 5 кдж соотв. для Pa^{IV} и Pa^{V} . А. Б. Кисилевский

19.
 41.

PaBr_5

1979
23 Б373. Полиморфизм пентабромида протактиния.
Brown D. The polymorphism of protactinium pentabromide. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1979, 15, № 5—6, 219—223 (англ.)

Рентгенографическое исследование (метод порошка) синтезированного различными методами соединения PaBr_5 показало, что оно реализуется в виде двух полиморфных модификаций: ранее известной монокл. α -фазы (с параметрами решетки: a 12,69, b 12,82, c 9,92 Å, β 108,0°, ф. гр. $P2_1/c$) и впервые выявленной трикл. γ -фазы с параметрами: a 7,52, b 10,21, c 6,74, α 89,27°, β 117,55°, γ 109,01°. Для γ -фазы установлена

изоструктурность с $\beta\text{-UCl}_5$. Приведены значения $\sin^2\theta$, I , hkl рентгенограммы порошка γ -фазы. С. В. Соболева

наращив
решетки

2-1979, 123

PaCl_4

XVIII-7206

1980

18 Б795. Термодинамические свойства разбавленных растворов PaCl_4 в эвтектике $(\text{Li}-\text{K})\text{Cl}$. Martipot L., Duyckaerts G., Spirlet J. C., Moller W. Thermodynamic properties of dilute solutions of PaCl_4 in $(\text{Li}-\text{K})\text{Cl}$ eutectic. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1980, 16, № 4, 177—183 (англ.)

ΔG_f° ; ΔH_m

Для определения термодинамич. св-в PaCl_4 (I) в эвтектике $(\text{Li}-\text{K})\text{Cl}$ измерены э. д. с. концентрац. цепи —, $\text{Pa}(\text{тв.}) | (\text{Li}-\text{K})\text{Cl}$, $\text{I} || (\text{Li}-\text{K})\text{Cl} || \text{AgCl} | \text{Ag}$, + при т-рах 673, 723 и 773 К. Конц-ия (C) AgCl в электроде сравнения составляла $2 \cdot 10^{-3}$ мольн. доли, а для I величины $C \cdot (10^3)$ были равны 4,01, 5,15, 6,20, 7,00, 10,82

x 1980 n 18

и 14,80 мольн. доли. I р-ряли при 500° в эвтектике, насыщ. газ. HCl, и все измерения проводили под небольшим избыточным давл. HCl во избежание осаждения PbO_2 . Для образования I в бесконечно разбавленной эвтектике ΔG_f^0 (Дж/моль) = $-1\,063\,500 + 233\,T$, хим. потенциал I в эвтектике μ (Дж/моль) = $-1\,014\,400 - 364\,T$. Изменение теплоемкости в процессе образования жидк. I из простых в-в оценено в 43,73 Дж/моль·К при 1000 К, а изменения энтропии и энтальпии при плавлении тв. I 67,3 Дж/моль·К и 63 695 Дж/моль. Вычислены станд. энергия Гиббса и хим. потенциал образования жидк. I $\Delta G_f^0 = -972\,600 + 216\,T$ и $\mu = -923\,500 - 381\,T$.

П. М. Чукуров

1980

Pa
(кфурас.)

(Cp)

93: S1734n Low temperature specific heat of protactinium. Stewart, G. R.; Smith, J. L.; Spirlet, J. C.; Mueller, W. (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, NM USA). *Supercond. d-f-Band Met., [Proc. Conf.]* 1979 (Pub. 1980), 65-70 (Eng). Edited by Suhl, Harry; Maple, M. Brian. Academic: New York, N. Y. The heat capacity of a single crystal of Pa was measured at 4.9-18 K. The coeff. of the electronic term is 5.0 ± 0.5 mJ/mol.K². The question of whether Pr is a type II superconductor remains unanswered.

CA 1980 93 n8

PaF_5

1982

4 В10. Получение и некоторые свойства пентафторидов актинидов. The preparation and some properties of actinide pentafluorides. Brown David, Whittaker Brian. «J. Less-Common Metals», 1982, 86, № 1, 75—84 (англ.)

Реакцией PaCl_5 с F_2 при комн. т-ре получен PaF_5 , для синтеза PaF_5 из Pa или PaC и F_2 необходимо 2—3-час. нагревание при 570—700 К. NpF_5 синтезирован восстановлением NpF_6 йодом в JF_5 при комн. т-ре, получаемый образец NpF_5 полностью р-ром в HNO_3 , что подтверждает отсутствие в нем примеси NpF_4 . В безводн. HF при комн. т-ре или при 315 К K_2F_2 окисляет PuF_3 до PuF_4 , однако образования PuF_5 при этом не наблюдается. PaF_5 слегка р-рим в MeCN и образует с ним комплекс 1:1. При добавлении избытка Ph_3PO (L) к суспензии этого комплекса в MeCN образуется $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{L}$. NpF_5 в MeCN не р-рим и не реагирует с ним. В отличие от UF_5 , легко вступаю-

получили,
св-ва

⊗
(+2)

X. 1983, 19, N. 4

щего в галоидный обмен с Me_3SiCl в MeCN , NpF_5 с Me_3SiCl не реагирует. С BCl_3 в течение нескольких дней NpF_5 также не взаимодействует. Рентгенограммы порошка PaF_5 , полученного как низко-, так и высокот-рным методом, показывают, что PaF_5 изоструктурен $\beta\text{-UF}_5$. Даны рентгенограммы порошка $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{L}$ в сравнении с $\text{UF}_5 \cdot 2\text{L}$, кристаллографич. данные для α - и $\beta\text{-UF}_5$, $\beta\text{-PaF}_5$, $\alpha\text{-NpF}_5$ и ИК-спектры PaF_5 и NpF_5 .

И. В. Никитин

Pa 7₅

(DM. 27577)

1987

Hisham M.W. et al., Benson S.W.,

4th

J. Phys. Chem., 1987,

91, N 13, 3631-3637.

PaBr₅

1990

11 B274. Летучесть бромида протактиния. On the volatility of protactinium bromide / Jost D. T., Gägger H. W., Weber A., Kovacs A., Scherrer U., Schwikowski M., Brühle W., Schädel M., Schimpf G., Kratz J. V., Zimmermann H. P., Guber M. K., Eichler B. // GSI—Rept.— 1991.— № 91—1, Sci. Rept. 1990.— С. 273.— Англ.

(p) Исследована летучесть пентабромида протактиния методом изотермич. ГХ в полной кварцевой колонне. В экспериментах использовался короткоживущий изотоп ²²⁶Pa ($T_{1/2}=2,6$ мин). Представлена зависимость хим. выхода от т-ры за колонной при использовании различных газов в кач-ве реагентов. Показано, что только с HBr, насыщенным BBr₃, наблюдается приемлемый макс. хим. выход около 40% при т-ре выше 300°С.

А. В. Хомуев

Х. 1992, № 11

Pa Br₅

1992

Pershina V., Sepp W.D.
et al.,

неор-пак-
етн, де-
муреми

J. Chem.
1116-22.

Phys. 1992, 97(2),

(all.

NbBr₅; I)

Pat₄

(MM. 37878)

1994

Kleinschmidt P. D.,
Journal of Alloys and
Compounds, 1994, 213/214,
169-172.

ΔH₃

1995

Pa2Cl3 (кон. фая).

Mikheev N.B., Kamenskaya AN
et al.

J. Alloys Compd 1995, 223(1),
160-3

(Cul. Pd2Cl3; I) ●

PaF_5

PaCl_5

Om. 41694

2003

Kovacs A., Konings R.J.M.,

Nemcsok D.S.

J. Alloys and Comp., 2003, 353, p. 128-132¹³²

Therm. prop. of PaCl_5 and PaF_5
Based on quantum chem. calculations.