

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

8. AUFLAGE

PROTACTINIUM
ERGÄNZUNGSBAND 1
ELEMENT

Gmelin Handbuch • der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

PROTACTINIUM

Ergänzungsband 1

Element

Mit 108 Figuren, 9 Farbtafeln und einem Farbbild

von Cornelius Keller

BEARBEITER
(AUTHORS)

David Brown, AERE Harwell, U.K.

Erwin Gantner, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für
Radiochemie

Basil Kanellakopulos, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut
für Heiße Chemie

Cornelius Keller, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Schule für
Kerntechnik und Universität (T.H.) Karlsruhe, Institut für
Radiochemie

Helmut Münzel, Technische Hochschule Darmstadt und Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

Arnulf Seidel, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für
Strahlenbiologie

REDAKTEUR
(EDITOR)

Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main

System-Nummer 51



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977

Mitarbeiter dieses Bandes
(Authors)

1	Geschichtliches	C. Keller	S. 1/5
2	Occurrence. Synthesis	D. Brown	S. 6/27
3	Eigenschaften der Pa-Isotope	H. Münzel	S. 28/142, 287/297
4	Isolation. Purification	D. Brown	S. 143/210
5	Atom. Ionen	B. Kanellakopulos	S. 211/219
6	Analytik	E. Gantner	S. 220/271
7	Uses	D. Brown	S. 272/273
8	Einfluß der Radioaktivität auf das chemische Verhalten	B. Kanellakopulos	S. 273/274
9	Health Physics. Safety	D. Brown	S. 275/277
10	Biologie des Pa	A. Seidel	S. 278/286

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

H. J. KANDINER, SUMMIT, N. J.

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1975 AUSGEWERTET
IN MANCHEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: END OF 1975
IN SEVERAL CASES MORE RECENT DATA
HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93340-9 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93340-9 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1977

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

Gmelin-Handbuch-Bände über Radium und Actinide

Syst.-Nr. 31	Radium Hauptband	
Syst.-Nr. 31	Radium Erg.-Bd. 1	(Geschichte. Kosmochemie. Geochemie)
Syst.-Nr. 31	Radium Erg.-Bd. 2	(Element. Verbindungen)
Syst.-Nr. 40	Actinium	
Syst.-Nr. 44	Thorium Hauptband	
Syst.-Nr. 44	Thorium Erg.-Bd. C 2	(Ternäre und polynäre Oxide)
Syst.-Nr. 51	Protactinium Hauptband	
Syst.-Nr. 51	Protactinium Erg.-Bd. 1	(vorliegender Band)
Syst.-Nr. 55	Uran Hauptband	
Syst.-Nr. 55	Uran Erg.-Bd. C 3	(Ternäre und polynäre Oxide)
Transurane	Erg.-Werk-Bände	
	Teil A 1, I (Bd. Nr. 7a)	} (Elemente)
	Teil A 1, II (Bd. Nr. 7b)	
	Teil A 2 (Bd. Nr. 8)	
	Teil B 1 (Bd. Nr. 31)	(Metalle)
	Teil B 2 (Bd. Nr. 38)	} (Legierungen)
	Teil B 3 (Bd. Nr. 39)	
	Teil C (Bd. Nr. 4)	(Verbindungen)
	Teil D 1 (Bd. Nr. 20)	} (Chemie in Lösung)
	Teil D 2 (Bd. Nr. 21)	

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Begründet von

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Achte Auflage

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer
E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

Herausgegeben vom

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977

**Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften**

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schäffhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E. h. Margot Becke

LEITENDE MITARBEITER (SENIOR MANAGEMENT)

Dr. W. Lippert, Stellvertretender Direktor

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. I. Kubach, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Becker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, V.-F. Fabrizek, I. Fischer, Dr. I. Flachsbar, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan, Dr. W. Kästner, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, Dr. E. Koch, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kuhn, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirsnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, C. Wolff, K. Wolff, B. Wullert, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Stumpf, Dr. U. Trobisch

**AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)**

Prof. Dr. Dr. A. Haas, Sc. D. (Cantab.)

Prof. Dr. Dr. h.c. E. Pietsch

Vorwort

Das zwischen den beiden kerntechnisch sehr wichtigen Elementen Thorium (Ordnungszahl 90) und Uran (Ordnungszahl 92) stehende Element Protactinium (Ordnungszahl 91) hat nach seiner Entdeckung kurz vor dem Ersten Weltkrieg mehr als vierzig Jahre lang eine Art Dornröschenschlaf gehalten. Erst gegen Ende der fünfziger Jahre wuchs das Interesse an diesem Element, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen:

- einmal dadurch, daß in England mit mehr als 100 g $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ die erste größere und sehr reine Menge dieses Elements aus Rückständen der Urangewinnung isoliert wurde und
- zum anderen dadurch, daß ^{233}Pa auf Grund seiner Kerneigenschaften als Zwischenprodukt der Umwandlung von ^{232}Th in ^{233}U die Bruteigenschaften von Thoriumhochtemperaturreaktoren stark beeinflußt.

Obwohl Protactinium ein natürliches Element ist, sind bei der Handhabung wägbarer Mengen von ^{231}Pa , des einzigen langlebigen Isotops, Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, die denjenigen beim Umgang mit den leichten Transuranen entsprechen. Dies hat zur Folge, daß die Untersuchung der Eigenschaften des Protactiniums nur an wenigen Orten in gut ausgerüsteten Laboratorien möglich ist. Dennoch besitzen wir heute eine relativ gute Kenntnis der chemischen, physikalischen, nuklearen und metallurgischen Eigenschaften dieses Radioelements, die z.T. weitaus vollständiger sind als die mancher klassischer und nichtradioaktiver Elemente. Protactinium zeigt dabei eine Art zwiespältigen Verhaltens:

- in festen Verbindungen besitzt es typische Eigenschaften eines Actinidenelements, während
- beim chemischen Verhalten in wäßriger Lösung eine sehr starke Ähnlichkeit mit den Elementen der fünften Hauptgruppe (Nb, Ta) festzustellen ist.

Eine Art „Pa-boom“ war in den sechziger Jahren zu bemerken. Dies schlug sich z.B. auch in drei Symposien nieder, die speziell diesem Element gewidmet waren. Heute hat sich die Welle der Veröffentlichungen über Pa wieder etwas beruhigt, nicht zuletzt deshalb, weil das in England isolierte $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ weitgehend „aufgebraucht“ ist. Der gegenwärtige Zeitpunkt ist daher sehr geeignet, durch die Herausgabe des Pa-Bandes des Gmelin Handbuchs eine Art Bestandsaufnahme zu diesem Element zu geben. Damit könnten dann auch neue Forschungen initiiert werden, wenn durch die Aufarbeitung von Brennelementen von Hochtemperaturreaktoren und die Isolierung von ^{231}Pa aus radioaktiven Rückständen in den achtziger Jahren die Pa-Forschung einen neuen Auftrieb gewinnen kann. Ein genaues Studium dieses Bandes zeigt deutlich, wo noch große Lücken vorliegen — z.B. bei den Legierungen und Verbindungen wie Hydriden, Nitriden oder Sulfiden, speziell im Hinblick auf Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und zur Thermodynamik. Auch in die Chemie des Pa in wäßriger Lösung sollte Licht gebracht werden.

Die Herausgabe des Pa-Ergänzungsbandes des Gmelin Handbuchs schließt auch die erste Lücke bei den leichten Actiniden. Die Ergänzungsbände zu Uran werden voraussichtlich in den Jahren 1979/80 herausgegeben, die zu Thorium daran anschließend.

Der Herausgeber dankt dem Gmelin-Institut für die gute Zusammenarbeit, im besonderen der Leiterin, Frau Prof. Dr. Becke und dem verantwortlichen Redakteur, Herrn Dr. Buschbeck. Spezieller Dank gilt auch den einzelnen Autoren dieses Bandes für ihre ausgezeichneten Beiträge. Ich möchte noch einen persönlichen Dank an die Literaturabteilung des Kernforschungszentrums Karlsruhe und ihre Mitarbeiter, im besonderen gilt dieser Dank für Fräulein Schneider, aussprechen, ohne deren intensives Bemühen manche Literaturstelle nicht zugänglich gewesen wäre.

Preface

The chemistry of the element protactinium, atomic number 91, has been virtually dormant for more than 40 years since its discovery shortly prior to World War I. During the late fifties, however, the interest in protactinium increased, primarily due to two reasons.

Firstly, more than 100 g of very pure $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ could be isolated from the residues of uranium processing in England. Secondly, ^{233}Pa is an intermediate in the transformation of ^{232}Th to ^{233}U and, hence, strongly influences the breeding properties of high-temperature thorium reactors.

Although protactinium is a naturally occurring element, weighable quantities of ^{231}Pa —the only long-lived isotope of the element—must be handled as cautiously as the light transuranium elements. Consequently, studies of the properties of protactinium can be performed only in a few rather well-equipped laboratories. Nevertheless, the present relatively detailed knowledge of chemical, physical, nuclear, and metallurgical properties of this radioelement exceeds that of various classical non-radioactive elements. Solid protactinium compounds exhibit properties typical of those of an actinide. In contrast, the chemical behavior in aqueous solution strongly resembles that of elements of the fifth main group (Nb, Ta).

Studies on protactinium were most actively pursued during the sixties, as is evidenced by three symposia that were devoted especially to this element. At present (1977) most of the $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ that was isolated in England (see above) has been consumed and the number of scientific publications in the protactinium area has decreased. Hence, the present edition of a Gmelin volume on Protactinium appears to be appropriate. Future studies in protactinium chemistry might be anticipated for the eighties, once the work-up of consumed fuel elements of high-temperature reactors will provide a new supply of ^{231}Pa .

A thorough study of the present data clearly illustrates wide gaps of knowledge, for example on hydrides, nitrides, or sulfides of protactinium, particularly with respect to phase and thermodynamic studies. Also, its aqueous solution chemistry appears to be little developed.

The present volume of the Gmelin Handbook on protactinium closes a gap within the series of the light actinides. Volumes dealing with uranium will be published during 1977/78 and are to be followed by those on thorium.

The editor is grateful for the splendid cooperation encountered by the representatives of the Gmelin Institute, particularly by the director, Professor M. Becke, and the responsible editon-in-chief, Dr. Buschbeck. Particular thanks are due to the individual authors for their excellent contributions. A personal thanks is due to the literature department of the Nuclear Research Center Karlsruhe, especially to Miss Schneider; without their intensive engagement a number of references would not have been available.

Karlsruhe, Mai 1977

Cornelius Keller

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page IV)

	Seite
Protactinium	1
1 Geschichtliches	3
2 Vorkommen von Pa-Isotopen in der Natur und Synthese wägbarer Mengen bei Kernreaktionen	6
2.1 Natürliches Vorkommen	6
2.2 Synthese wägbarer Mengen von ^{231}Pa und ^{233}Pa	9
2.2.1 Trennverfahren	18
3 Pa-Isotope und ihre Eigenschaften	28
3.1 Struktur und Zerfall	28
3.1.1 Atommassen und Bindungsenergien	28
3.1.2 Anregungszustände der Kerne	30
3.1.3 Zerfallsarten	38
3.1.4 Zerfallseigenschaften	42
Protactinium - 216	45
Protactinium - 217	46
Protactinium - 222	46
Protactinium - 223	47
Protactinium - 224	49
Protactinium - 225	50
Protactinium - 226	51
Protactinium - 227	52
Protactinium - 228	53
Protactinium - 229	63
Protactinium - 230	67
Protactinium - 231	74
Protactinium - 232	84
Protactinium - 233	90
Protactinium - 234 g	95
Protactinium - 234 m	103
Protactinium - 235	108
Protactinium - 236	112
Protactinium - 237	114
Protactinium - 238	116
3.2 Kernreaktionen	119
3.2.1 Neutronenreaktionen	119
3.2.2 Reaktionen mit geladenen Projektilen	123
3.2.3 Kernspaltung	124
3.2.4 Abtrennung	133

	Seite
4 Abtrennung und Reinigung	143
Einleitung	143
4.1 Protactinium - 231	143
4.1.1 Abtrennung von ^{231}Pa aus Erzen und Erzurückständen	143
4.1.2 Abtrennung von ^{231}Pa aus bestrahltem Thorium	160
4.1.3 Wiedergewinnung und Reinigung von ^{231}Pa	162
4.2 Protactinium - 233	173
4.3 Protactinium - 234m (UX_2) und Protactinium - 234 (UZ)	199
5 Allgemeine Eigenschaften des Atoms und Ions	211
6 Analytische Chemie des Protactiniums	220
6.1 Nachweisverfahren	221
6.2 Trennverfahren	221
6.2.1 Abtrennung durch Fällungsreaktionen	221
6.2.2 Abtrennung durch Extraktion	226
Extraktion mit Ketonen, Alkoholen und Estern	226
Extraktion mit Aminen	229
Extraktion mit Trialkylphosphaten und Trialkylphosphinoxiden	230
Extraktion mit sauren Alkylphosphaten	230
Extraktion mit Thienoyltrifluoraceton	231
Extraktion mit Hydroxylaminderivaten	231
Extraktion mit Arsenazo III und sonstigen Chelatbildnern	232
6.2.3 Abtrennung mit Ionenaustauschern	236
6.2.4 Abtrennung mit anorganischen Sorptionsmitteln	243
6.2.5 Abtrennung durch Extraktionschromatographie	246
6.2.6 Abtrennung durch Papierchromatographie	247
6.2.7 Abtrennung durch Elektrophorese	248
6.2.8 Elektrolytische Abscheidung	249
6.2.9 Abtrennung mit nichtwässrigen Methoden	252
Reduktive Extraktion und Fällung aus Salzsämelzen	252
Abtrennung durch Halogenierung	253
6.2.10 Trennung von Pa verschiedener Oxidationsstufen	256
6.3 Bestimmungsverfahren	256
6.3.1 Bestimmung von ^{231}Pa durch α -Messung	257
6.3.2 γ -Spektrometrische Bestimmung von ^{231}Pa	262
6.3.3 Aktivierungsanalytische Bestimmung von ^{231}Pa	263
6.3.4 Spektralphotometrische Bestimmung von ^{231}Pa	264
6.3.5 Sonstige Bestimmungsverfahren für ^{231}Pa	265
6.3.6 Bestimmung von ^{233}Pa	265
6.3.7 Bestimmung weiterer Isotope des Protactiniums	271

	Seite
7 Verwendung von Protactinium	272
7.1 Protactinium - 231	272
7.2 Protactinium - 233	272
8 Einfluß der Radioaktivität auf das chemische Verhalten	273
9 Gesundheitsschutz, Sicherheits- und Kontrollmaßnahmen bei der Handhabung von Protactinium-Isotopen	275
9.1 Einführung	275
9.2 Radiotoxizität und Abschätzung der inneren Contamination	275
9.3 γ-Strahlung und Neutronenemission	276
9.4 Zerfallswärme	277
10 Biologie des Protactiniums	278
10.1 Stoffwechsel	278
10.1.1 Stoffwechsel bei der Ratte	278
10.1.2 Dekorporation bei der Ratte	282
10.1.3 Pa-Inkorporation beim Menschen	282
10.1.4 Akkumulation durch Meerestiere	284
10.2 Biologische Wirkung	284
10.2.1 Akute Toxizität	284
10.2.2 Chronische Toxizität	285
10.3 Nachweis von Pa im Urin	285
Zerfallsreihen der Pa-Isotope (zu Abschnitt 3.1.4)	287

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
Protactinium	1
1 History	3
2 Occurrence of Protactinium Isotopes in Nature and Synthesis of Weighable Amounts in Nuclear Reactions	6
2.1 Natural Occurrence	6
2.2 Synthesis of Weighable Amounts of ^{231}Pa and ^{233}Pa	9
2.2.1 Conceptual Isolation Procedures	18
3 Pa Isotopes and Their Properties	28
3.1 Structure and Decay	28
3.1.1 Atomic Masses and Bond Energies	28
3.1.2 Excitation States of Nuclei	30
3.1.3 Decay Types	38
3.1.4 Decay Characteristics	42
Protactinium - 216	45
Protactinium - 217	46
Protactinium - 222	46
Protactinium - 223	47
Protactinium - 224	49
Protactinium - 225	50
Protactinium - 226	51
Protactinium - 227	52
Protactinium - 228	53
Protactinium - 229	63
Protactinium - 230	67
Protactinium - 231	74
Protactinium - 232	84
Protactinium - 233	90
Protactinium - 234g	95
Protactinium - 234m	103
Protactinium - 235	108
Protactinium - 236	112
Protactinium - 237	114
Protactinium - 238	116
3.2 Nuclear Reactions	119
3.2.1 Neutron Reactions	119
3.2.2 Reactions with Charged Projectils	123
3.2.3 Nuclear Fission	124
3.2.4 Separation	133

	Page
4 Isolation and Purification	143
Introduction	143
4.1 Protactinium - 231	143
4.1.1 Isolation of ^{231}Pa from Ores and Ore Residues	143
4.1.2 Isolation of ^{231}Pa from Irradiated Thorium	160
4.1.3 The Recovery and Repurification of ^{231}Pa	162
4.2 Protactinium - 233	173
4.3 Protactinium - 234m (UX_2) and Protactinium - 234 (UZ)	199
5 General Properties of Atom and Ion	211
6 Analytical Chemistry of Protactinium	220
6.1 Detection Methods	221
6.2 Separation Methods	221
6.2.1 Separation by Precipitation	221
6.2.2 Separation by Extraction	226
Extraction with Ketones, Alcohols, and Esters	226
Extraction with Amines	229
Extraction with Trialkyl Phosphates and Trialkyl Phosphine Oxides	230
Extraction with Acidic Alkyl Phosphates	230
Extraction with Thenoyltrifluoroacetone	231
Extraction with Hydroxylamine Derivatives	231
Extraction with ArsenazoIII and Other Chelate Forming Agents	232
6.2.3 Separation by Ion Exchange	236
6.2.4 Separation with Inorganic Sorbents	243
6.2.5 Separation by Extraction Chromatography	246
6.2.6 Separation by Paper Chromatography	247
6.2.7 Separation by Electrophoresis	248
6.2.8 Electrodeposition	249
6.2.9 Separation by Nonaqueous Methods	252
Reductive Extraction and Precipitation from Molten Salts	252
Separation by Halogenation	253
6.2.10 Separation of Pa in Different Oxidation States	256
6.3 Determination Methods	256
6.3.1 Determination of ^{231}Pa by α -Measurements	257
6.3.2 γ Spectrometric Determination of ^{231}Pa	262
6.3.3 Determination of ^{231}Pa by Activation Analysis	263
6.3.4 Spectrophotometric Determination of ^{231}Pa	264
6.3.5 Other Determination Methods for ^{231}Pa	265
6.3.6 Determination of ^{233}Pa	265
6.3.7 Determination of Other Protactinium Isotopes	271

	Page
7 Uses of Protactinium	272
7.1 Protactinium - 231	272
7.2 Protactinium - 233	272
8 Effect of Radioactivity on the Chemical Behavior	273
9 Health Physics, Safety, and Control Measures in Handling Protactinium Isotopes	275
9.1 Introduction	275
9.2 Radiotoxicity and Assessment of Internal Contamination	275
9.3 Gamma Radiation and Neutron Emission	276
9.4 Decay Heat	277
10 Biology of Protactinium	278
10.1 Metabolism	278
10.1.1 Metabolism of the Rat	278
10.1.2 Elimination from the Rat	282
10.1.3 Pa Incorporations in Men	282
10.1.4 Accumulation by Marine Animals	284
10.2 Biological Effects	284
10.2.1 Acute Toxicity	284
10.2.2 Chronic Toxicity	285
10.3 Detection of Pa in Urine	285
Decay Series of Pa Isotopes (to section 3.1.4)	287

Protactinium

Allgemeine Literatur

Über das Element Protactinium existieren einige zusammenhängende Arbeiten und Konferenzberichte, die einen Überblick über dieses Element geben können:

Gmelin Handbuch, System-Nummer 51, „Protactinium“, 1/99.

H. W. Kirby, The Radiochemistry of Protactinium, NAS-NS-3016 [1959], 1/80.

R. Muxart, R. Guillaumont, Protactinium, in: P. Pascal, G. Pannetier, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Suppl.-Bd. 2, Masson et Cie., Paris 1974, S. 1/171.

E. S. Pal'shin, B. F. Myasoedov, A. V. Davydov, Analytical Chemistry of Protactinium Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor-London 1970, S. 1/233.

Proc. Protactinium Chem. Symp., Gatlinburg 1973, TID-7675, S. 1/168.

Centre National de la Recherche Scientifique, Physico-Chimie du Protactinium, Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci. [Paris] Nr. 154 [1966] 1/351

H.-J. Born, Tagungsberichte der 3. Internationalen Protactinium Konferenz, Schloß Elmau 1969, BMBW-FB-K-71-17 [1971] 0-1 bis 39-3.

M. Haissinsky, G. Bouissières, Protactinium in: P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Bd. XII, Masson et Cie., Paris 1958, 617/49).

D. Brown, A. J. Maddock, Protactinium, Quart. Rev. [London] 17 [1963] 289/341.

D. Brown, Some Recent Preparative Chemistry of Protactinium, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 12 [1969] 1/51.

J. J. Katz, G. T. Seaborg, Protactinium, in: The Chemistry of the Actinide Elements, Methuen and Co., London 1957, S. 67/93.

C. Keller, Die Chemie des Protactiniums, Angew. Chem. 78 [1965] 85/98.

R. E. Elson, The Chemistry of Protactinium, in: G. T. Seaborg, J. J. Katz, The Actinide Elements, McGraw Hill, New York – Toronto – London 1954, S. 103/29.

M. L. Salutsky, The Analytical Chemistry of Protactinium, in: C. L. Wilson, D. W. Wilson, Comprehensive Analytical Chemistry, Bd. 1c, Elsevier Publishing Company, Amsterdam – London – New York – Princeton 1962, S. 570.

General Properties of Protactinium

Although element 91, protactinium, was discovered in the earliest times of radioactivity, owing to difficulties associated with isolation from ore residues its chemical and physico-chemical behaviour could not be satisfactorily elucidated until about twenty years ago, when more than 100 g of pure $^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ were isolated from the ethereal sludge in the Springfield/United Kingdom uranium refinery.

Today 19 isotopes of protactinium are known, only two of them (^{231}Pa , ^{234}Pa) occurring in nature whilst the others must be synthesized by nuclear reactions. Most are very short-lived. The two longest-lived isotopes, ^{231}Pa and ^{233}Pa , are of special interest in nuclear technology since both are formed in the nuclear fuel of the "High Temperature Reactor" and of the "Molten Salt Reactor", with ^{232}Th and ^{233}U as breeding and fuel materials, respectively.

For all investigations with macro-amounts, the only very long-lived (32500 a) α -emitter ^{231}Pa is suitable. Many data on the chemical behaviour of Pa in solution have been obtained on the tracer scale using the 27 d isotope ^{233}Pa . On account of the severe hydrolysis in dilute Pa^{V} solutions, many of the results need be confirmed, where possible, by using more concentrated solutions of the isotope ^{231}Pa .

Pa-metal, which exists in two modifications, one with a unique structure, has recently been obtained pure by the van Arkel-process, with a PaC-iodine mixture. It can be converted to the hydride PaH_{3-x} , nitride PaN , and a variety of halides.

Some intermetallic compounds containing noble metals have been prepared by the coupled reduction technique, PaBe_{13} by reacting Pa_2O_5 with Be in excess at high-temperatures. With the exception of halides and oxides there are very few and insufficient data on other binary compounds like carbides, sulfides and nitrides.

Two oxidation states of protactinium are known in solution and in the solid state: tetravalent and pentavalent protactinium. Trivalent protactinium has been reported to exist in the iodide PaI_3 , but definite proof of this low valency is still lacking.

Tetravalent protactinium seems to be more unstable in aqueous solutions than in the solid state. It is prepared by reduction of Pa^{V} with, e.g. Zn or Cr^{2+} in solution, or by treatment of the corresponding solid compounds with hydrogen or Al at higher temperatures. Pure compounds of Pa^{IV} , e.g. PaCl_4 , may also be used for the preparation of Pa^{IV} -solutions. It is noteworthy that organometallic compounds are known only for Pa^{IV} . Thus, even when using Pa^{V} as the starting material, e.g. in the reaction $\text{PaCl}_5 + \text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, the product is $\text{Pa}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

The chemical behaviour of pentavalent protactinium is distinctly ambivalent. Its solid state chemical reactions and those in non-aqueous solutions are similar to those of other pentavalent elements at the beginning of the 5f series. Furthermore, the compounds obtained by solid state reactions, e.g. halides or polynary oxides, are mainly isostructural with the corresponding compounds of the other pentavalent actinides, one notable exception being PaCl_5 , which exhibits a structure unique to pentahalides.

In contrast to this expected behaviour, its chemical reactions in aqueous solutions are very similar to those of the Vb-group elements niobium and tantalum, with the chemistry in aqueous solution of all three species being determined by several hydrolytic effects. There are no convincing indications for a stable linear and covalent PaO_2^+ -group, analogous to the MO_2^+ -groups for U, Np, Pu, and Am. Stable aqueous solutions of Pa^{V} only exist in hydrofluoric and strong sulfuric acid media, and even in concentrated hydrochloric and nitric acid solutions hydrolytic processes occur, especially in very dilute solutions of Pa and at elevated temperatures. Such solutions mostly contain Pa in the colloidal state, part of it being adsorbed on the walls of the glass tubes.

This very uncommon behaviour also complicates the interpretation of extraction and ion-exchange data and the complex-chemical reactions in solution. This means that most data obtained in this way must be regarded as only qualitative. The strong hydrolysis also renders the separation of Pa^{V} very difficult, especially in the case of very low Pa concentrations. Therefore, for the quantitative determination of protactinium mainly α - and/or γ -spectrometric methods are used, or, on the macroscopic scale, ignition of the insoluble hydrous oxide to stoichiometric Pa_2O_5 .