

Über Mononitride und stickstoffreichere Nitride der Seltenerdmetalle (Mitt. I)

Von

R. Kieffer, P. Eitmayer und Sw. Pajakoff*

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der
Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

About Rare Earth Mononitrides and Nitrides with Higher Nitrogen Content

All Rare Earth metals (with the exception of Pm) and Y were nitrated with ammonia and nitrogen. Ammonia and nitrogen of normal pressure yield pure and stoichiometric mononitrides. Nitrogen of higher pressure (30 at and 300 at) results in the formation of nitrides with higher nitrogen content. In the case of Ce, Pr, Nd compounds with a SEN_2 stoichiometry (SE = Rare Earth Metal) and an X-ray powder pattern similar to that of the La_2O_3 -type can be observed. Higher nitrides of the metals Tb, Dy, Ho, Tm, Lu give powder patterns of the cubic Mn_2O_3 -type. The precise composition of these latter nitrides could not be determined as yet.

Alle Seltenerdmetalle (mit Ausnahme von Pm) und Yttrium wurden mit Ammoniak und Stickstoff nitratiert. Ammoniak und Stickstoff von Normaldruck ergeben reine und stöchiometrische Mononitride. Höherer Stickstoffdruck (30—300 at) führt zur Bildung stickstoffreicherer Nitride. Im Fall von Ce, Pr, Nd werden Dinitride SEN_2 (SE = Seltenerdmetall) beobachtet mit Pulverdiagrammen, die denen des La_2O_3 -Typs ähnlich sind. Die höheren Nitride der Metalle Tb, Dy, Ho, Tm, Lu ergeben Pulverdiagramme vom Mn_2O_3 -Typ. Die genaue Zusammensetzung dieser Nitride konnte noch nicht festgelegt werden.

1. Einleitung

Die ersten systematischen Arbeiten über Seltenerdmetall-Nitride stammen von *Iandelli* et al.^{1, 2} und *Klemm* et al.^{3, 4}. *Klemm* und seine Mitarbeiter interessierten sich vor allem für die magnetischen Eigen-

* Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

schaften der Seltenerdmetall-Nitride, von denen ein Großteil bei Raumtemperatur Paramagnetismus und bei tiefen Temperaturen ferromagnetische Eigenschaften aufweist. In dieser Richtung bewegen sich auch die Arbeiten von *Busch* und Mitarbeitern^{5, 6}. *Holleck* et al.^{7, 8} lieferten Beiträge zur Kenntnis der Systeme der Seltenerdmetalle mit Uran und Stickstoff, die im Zusammenhang mit der geplanten Verwendung von Uranitrid als Kernbrennstoff von Interesse sind.

Die Mononitride der Seltenerdmetalle kristallisieren alle im NaCl-Typ. Alle Nitride mit Ausnahme von EuN und YbN zeigen metallische Leitfähigkeit in derselben Größenordnung wie die Metalle, sie zeigen in kompakter Form Metallglanz. CeN und PrN sind deutlich gefärbt: CeN ist messinggelb und PrN bronzefarben. Die Mononitride sind leicht hydrolysierbar, zeigen an Luft z. T. pyrophore Eigenschaften und werden von Säuren in heftiger Reaktion gelöst.

Die Systeme der Seltenerdmetalle mit Stickstoff sind noch wenig untersucht. Die Schmelzpunkte der Mononitride dürften bei 2600 °C liegen, Daten sind nur für ScN⁹, YN¹⁰ und GdN¹¹ zu finden. Wenn man aus den wenigen bisher veröffentlichten Beobachtungen extrapolieren darf, dürfte zwischen der stickstoffgesättigten Metallphase und dem Mononitrid in keinem der Seltenerdmetall—Stickstoff-Systeme eine Subnitridphase MeN_x ($x < 1$) existieren. Bewiesen wurde die Tatsache bisher erst für die Systeme Y—N^{8, 12, 13}, Nd—N^{8, 12}, La—N, Ce—N und Pr—N⁸.

Die Mononitride der Seltenerdmetalle scheinen ziemlich genau stöchiometrische Zusammensetzung zu besitzen. Abweichungen zur metallreicheren Seite hin wurden auf analytischem Weg bisher noch nicht sichergestellt, obwohl sehr genaue Messungen der Gitterparameter vor allem durch *Anselin*¹² und *Holleck*⁸ in einigen Fällen Hinweise auf einen gewissen Homogenitätsbereich enthalten.

Über stickstoffreichere Nitride sind in der Literatur keine genügend belegten Angaben zu finden, obgleich in Analogie zu den Systemen der Aktinidenmetalle Th, U, Pu mit Stickstoff die Existenz von Dinitriden oder Sesquinitriden nicht ausgeschlossen scheint.

Zusammenfassende Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Seltenerdnitride finden sich bei *Samsonov*, *Lyutaya* und Mitarbeitern^{14–17}.

2. Eigene Untersuchungen

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurden die Nitridsysteme der Seltenerdmetalle unter Einbeziehung des Elements Yttrium bei Normaldruck, vor allem aber unter höherem Stickstoffdruck näher untersucht.

2.1. Ausgangsmaterialien

2.1.1. Metalle

Alle Metalle waren von der Research Chemicals Corp., Phoenix, Arizona, in kompakter Form bezogen worden, nur Scandium und Europium waren in Form des destillierten Metalls eingesetzt worden. Bei der Herstellung der regulinischen Metalle in Tantal- bzw. Wolframtiegeln lösen sich nämlich erhebliche Mengen an Tiegelmateriale in der Metallschmelze. Nach Angaben der Erzeugerfirma waren alle Metalle aus den 99,95% reinen Oxiden gewonnen worden und enthielten im Metall nur geringe Mengen Calcium, Magnesium und Silicium als Verunreinigungen. Nur Lutetium enthielt nach Werksangaben 0,9% Eisen und 2% Tantal als Hauptverunreinigung. Angaben über den Gehalt an den Nichtmetallen Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden von den Herstellern nicht gemacht.

2.1.2. Stickstoff

Reinstickstoff der Firma Aga, Wien; Hauptverunreinigung: 60 ppm Sauerstoff. Bombenstickstoff wurde noch nachgereinigt durch Überleiten über erhitztes Manganpulver (500—600 °C) in einem hochwarmfesten, druckfesten Stahlrohr. Der Restgehalt an Sauerstoff wurde nach der Getterung mit einem Hersch-Oxygen-Meter der Firma Engelhard Ind. Ltd. gemessen. Er war kleiner als 1 ppm Sauerstoff.

2.1.3. Ammoniakgas

Österr. Stickstoffwerke AG, Linz; nachgereinigt durch einen BTS-Kontakt des BASF Ludwigshafen und getrocknet in mit KOH-Granalien beschickten Trockentürmen. Im Reaktionsrohr selbst befanden sich üblicherweise (vor- und nachgeschaltet der Probe) Späne von Cer-Mischmetall, so daß noch unmittelbar vor der Probe eine Feinstreinigung des Ammoniakgases durch „autogene Getterung“ erfolgte. Zirkoniumspäne bzw. -Folien bewährten sich als sehr sauerstoffempfindliche Indikatoren. Bei weitgehender Sauerstofffreiheit zeigten sie nach der Nitridierung ringelbe Farbe, während sich bereits geringe Sauerstoffgehalte durch eine Verfärbung der Folie nach blau, schwarz oder grau zu erkennen gaben.

2.2. Chemische Analyse

2.2.1. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Die Probe wird in einer Aufschluß-Suspension, bestehend aus verd. H_2SO_4 (1:4) und Dewarda-Legierung (Cu, Al, Mg) aufgelöst. Die Zugabe der Dewarda-Legierung ermöglicht eine quantitative Überführung des gesamten Stickstoffs in Ammoniumsalz. Dies gilt auch für Stickstoffgehalte, die gegenüber den Mononitriden überstöchiometrisch sind. Um Stickstoffverluste bei der Handhabung der sehr oxidationsempfindlichen Präparate zu vermeiden, wurden alle analytischen Operationen bis zur vollständigen Auflösung der Proben in Säure unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

2.2.2. Stickstoffbestimmung nach der Vakuum-Heißextraktionsanalyse

Die Analyse mit dem Gerät zur Vakuum-Heißextraktion Exhalograph EA 1 erfolgt nach Paesold et al.¹⁸ durch Entgasung der Probe in ausgeglühten Graphitkapseln, die ein Versprühen des Pulvers verhindern sollen. Zur Be-

schleunigung der Gasabgabe wird häufig etwas Nickel oder Kobalt zugefügt, das bei den Entgasungstemperaturen aufschmilzt und die Reaktion der Probe mit dem Kohlenstoff des Tiegels erleichtert.

2.2.3. Metallbestimmung

Der Metallgehalt wurde in den Proben nach dem Lösen in verd. H_2SO_4 (1:4) durch Titrieren mit Komplexon III bei Anwesenheit von Xylenolorange als Indikator bei pH 4–5 ermittelt. Man kann aber auch durch Glühen an Luft die Seltenerdnitride bei 750–800 °C in auswägbare Oxide überführen, und zwar:

La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Y in die entsprechenden Sesquioxide Ln_2O_3 (Ln = Lanthanid), Ce in CeO_2 ; Pr in Pr_6O_{11} , Tb in Tb_4O_7 .

2.3. Versuchsanordnung

2.3.1. Ammoniaknitridierung

Zur Nitridierung von Seltenerd-Metallspänen diente ein elektrisch beheizter, mit Thermoelement ausgerüsteter Röhrenofen mit einem gasdichten Mullitrohr als Reaktionsraum. Die Probe, üblicherweise durch Feilen bzw. Bohren von kompakten Metallstücken unter Schutzgas oder absol. Cyclohexan gewonnene feine Spänchen, wurde in einem Schiffchen aus Molybdänblech nitridiert. Zur Feinstreinigung des Ammoniakgases dienten Späne von Cer-Mischmetall (Treibacher Chemische Werke), die in Strömungsrichtung des Gases vor und hinter dem Schiffchen angeordnet wurden.

2.3.2. Nitridierung mit Stickstoff von Normaldruck

Auch zur Nitridierung unter Normaldruck diente ein elektrisch beheizter Röhrenofen. Allerdings wurde stets in stationärem Stickstoff nitridiert. Ein geringer Überdruck (200 mm WS) sollte das Eindringen von Verunreinigungen möglichst verhindern. Die Probe wurde zum Schutz vor Verunreinigungen nicht nur mit Cer-Mischmetallspänen umgeben, sondern auch in Zirkoniumfolie eingewickelt. Nach der Nitridierung zeigte die Zirkoniumfolie meist reingelbe Farbe, was auf hinreichende Reinheit der Gasatmosphäre schließen läßt.

2.3.3. Nitridierung mit Stickstoff bei erhöhtem Druck

Zur Durchführung der Versuche unter hohem Stickstoffdruck standen zwei Autoklaven zur Verfügung, der eine für einen Druckbereich bis zu 30 at, der andere bis zu 1000 atü. Der Mitteldruckautoklav (bis 30 at) wurde nach unseren Angaben in dankenswerter Weise von der Firma Degussa, Ofenbauabteilung, Wolfgang bei Hanau, gebaut, während der Hochdruckautoklav in gemeinsamer Arbeit mit Schmidt und Priemer^{19, 20} berechnet und konstruiert worden war. Über diese Autoklaven wurde an anderer Stelle²¹ ausführlich berichtet.

2.4. Versuchsdurchführung

2.4.1. Vorbereitung der Ausgangsmaterialien

Seltenerdmetall-Späne wurden in einer Schutzgasbox unter Stickstoffatmosphäre durch Feilen eines Seltenerd-Metallblocks hergestellt und in

eine paraffinhaltige Cyclohexanlösung aufgenommen. Größere Späne erhielt man durch Bohren des Seltenerd-Metallblocks unter einer paraffinhaltigen Cyclohexanlösung. Vor der Nitridierung werden die Späne mehrmals mit absol. Cyclohexan von dem anhaftenden Paraffin gereinigt und das Lösungsmittel im Vak. abgedampft.

2.4.2. Nitridierung in Stickstoff von Normaldruck

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wurden Seltenerd-Metallspäne in Molybdänschiffchen je 2 Stdn. bei 400, 600, 800, 900, 1000, 1100 und 1200 °C nitridiert. Die Abhängigkeit der Stickstoffaufnahme von der Temperatur ist aus Tab. 1 zu ersehen: Zur Herstellung der *SE*-Mononitride mit stöchiometrischem *N*-Gehalt ist offenbar die Nitridierung mit Stickstoff in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls am günstigsten, wobei eine Nitridierungsdauer von 2 Stdn. vollkommen ausreicht.

Die erhöhte Geschwindigkeit der Nitridierung in der Nähe des Schmelzpunktes des Seltenerdmetalls wird wahrscheinlich durch die Zerstörung der schwer durchlässigen Mononitridkruste um das Metall begünstigt. Allerdings soll die Schmelztemperatur des Metalls in der ersten Phase nicht wesentlich überschritten werden, weil sonst die Reaktion zu plötzlich einsetzt und die freiwerdende Reaktionswärme zum Schmelzen des Reaktionsproduktes und sogar zu einer Zerstörung des Molybdängefäßes führen kann.

2.4.3. Nitridierung mit Ammoniakgas

Die Nitridierung der Seltenerdmetalle mit gereinigtem und getrocknetem, strömendem Ammoniakgas erfolgte in einem Silitstabofen im Temperaturbereich zwischen 100 und 1200 °C. Die Abhängigkeit der Stickstoffaufnahme von der Temperatur für eine Reaktionszeit von 2 Stdn. ist Tab. 1 zu entnehmen.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen (Späne, 2 Stdn. Reaktionsdauer) verläuft die Nitridierung der Ceriterd-Metalle mit Ammoniakgas bei 600—800 °C bis zum Mononitrid, während die Nitridierung der Ytterd-Metalle erst ab 800 °C rascher verläuft und erst bei 1000—1200 °C zum einphasigen Mononitrid führt. Bei Verwendung von Ammoniak als Nitridierungsmittel liegt die Nitridierungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen höher als mit Stickstoff. Dies kann auf die höhere Aktivität des Stickstoffs, der bei der Dissoziation von Ammoniak entsteht, zurückgeführt werden. Ein weiterer Einfluß, der in Richtung auf eine erhöhte Nitridierungsgeschwindigkeit wirken könnte, ist eine mögliche intermediäre Bildung von Hydridphasen oder Nitridhydridphasen, welche die Beschaffenheit der zu nitridierenden Metalle stark verändern würden. Die mit Ammoniak nitridierten Proben sind nicht kompakt, sondern zeigen schwammige Beschaffenheit und sind leicht pulverisierbar.

2.4.4. Reaktionsprodukte

Die bis zum stöchiometrischen Stickstoffgehalt nitridierten Produkte wurden röntgenographisch untersucht. Außer den Mononitridphasen mit B1-Struktur ließen sich keine anderen Phasen nachweisen. In keinem Fall konnten Hinweise auf Nitride mit höherem Stickstoffgehalt als die Mononitride gefunden werden.

Tabelle 1. Reaktion der Seltenerdmetalle mit Stickstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen und 2 h Nitrierungsdauer

SE-Metall	Temp., °C	Nitrierungsmittel			
		Stickstoff 1 at		Ammoniak	
		Analyse Gew.% N	Phasen	Analyse Gew.% N	Phasen
Lanthan	400	0,03	n. b.	5,20	n. b.
	600	1,78	n. b.	8,36	n. b.
	800	8,60	n. b.	9,10	LaN
	1000	9,14	LaN	9,16	LaN
Cer	200	3,11	n. b.	6,40	n. b.
	400	7,34	n. b.	8,83	n. b.
	600	9,02	n. b.	9,04	CeN
	1000	9,06	CeN	n. b.	n. b.
Praseodym	200	n. b.		1,64	n. b.
	400	1,60	n. b.	4,80	n. b.
	600	7,80	n. b.	8,66	n. b.
	800	8,86	n. b.	9,06	PrN
	1000	9,00	PrN	n. b.	n. b.
Neodym	200	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	400	0,62	n. b.	2,40	n. b.
	600	1,74	n. b.	5,84	n. b.
	800	7,40	n. b.	8,30	n. b.
	1000	8,72	n. b.	8,78	n. b.
	1100	8,83	NdN	8,82	NdN
	1200	8,83	NdN	n. b.	n. b.
Samarium	400	0,82	n. b.	0,76	n. b.
	600	1,64	n. b.	2,40	n. b.
	800	3,40	n. b.	6,80	n. b.
	1000	8,48	SmN	8,48	SmN
	1100	n. b.	n. b.	8,50	SmN
	1200	8,50	SmN	8,50	SmN
Europium	800	8,40	EuN	n. b.	n. b.
Gadolinium	400	0,55	n. b.	0,80	n. b.
	600	0,86	n. b.	1,30	n. b.
	800	3,36	n. b.	6,11	n. b.
	1000	7,24	n. b.	7,80	n. b.
	1100	7,80	n. b.	n. b.	n. b.
	1200	8,18	GdN	8,14	GdN
Terbium	900	5,80	n. b.	n. b.	n. b.
	1200	8,08	TbN	n. b.	n. b.

Fortsetzung (Tabelle 1)

SE-Metall	Temp., °C	Nitridierungsmittel			
		Stickstoff 1 at		Ammoniak	
		Analyse Gew% N	Phasen	Analyse Gew% N	Phasen
Dysprosium	400	8,26	n. b.	14,0	n. b.
	600	0,70	n. b.	2,30	n. b.
	800	2,86	n. b.	*6,26	n. b.
	1000	4,02	n. b.	7,30	n. b.
	1100	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	1200	7,90	DyN	7,90	DyN
Holmium	1200	7,83	HoN	n. b.	n. b.
Erbium	400	n. b.	n. b.	1,20	n. b.
	600	0,80	n. b.	2,11	n. b.
	800	2,11	n. b.	4,20	n. b.
	1000	3,40	n. b.	6,30	n. b.
	1100	6,48	n. b.	n. b.	n. b.
	1200	7,68	ErN	7,64	ErN
Ytterbium	400	n. b.	n. b.	1,03	n. b.
	600	1,66	n. b.	6,80	n. b.
	800	6,10	n. b.	7,48	YbN
	1000	7,49	YbN	n. b.	n. b.
Lutetium	1200	7,42	LuN	n. b.	n. b.
Yttrium	400	0,36	n. b.	0,68	n. b.
	600	1,03	n. b.	1,58	n. b.
	800	3,16	n. b.	6,28	n. b.
	1000	9,70	n. b.	12,70	n. b.
	1100	13,52	YN	13,58	YN

n. b. nicht bestimmt.

2.4.5. Nitridierung bei 30 at

Zur Nitridierung von Metallspänen, aber auch von kompakten Metallstücken unter erhöhtem Druck diente ein Mitteldruckautoklav. Dieser Autoklav war für die Nitridierungsversuche wahlweise mit einem Graphitheizrohr oder mit einem Molybdänheizband ausgerüstet. Bei Verwendung von Graphitheizrohren besteht stets die Gefahr einer Kohlenstoffübertragung über die Gasphase auf die Probe. Die Gefahr einer Kontamination mit Kohlenstoff steigt mit zunehmender Temperatur. Bei den eigenen Versuchen trat Kohlenstoffübertragung nur in geringem Ausmaß ein, offenbar sind die Nitride der Seltenerdmetalle in Stickstoffatmosphäre weit stabiler als die Carbide. Ein analoges Verhalten wird ja auch im System U—C—N beobachtet, wo durch Stickstoff aus dem Urancarbid Kohlenstoff freigesetzt wird. Trotzdem wurden die sehr

empfindlichen Proben nach dem Getterkastenprinzip²³ vor Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff geschützt. Die Proben wurden mit Zirkoniumfolie umhüllt und in mit Cermetallspänen beschickte Molybdängetterkästen gegeben, so daß der aus dem Autoklavenraum in den Getterkasten einströmende Stickstoff zunächst die Schicht von Cermetallspänen passieren muß. Eine weitere Quelle der Sauerstoffkontamination stellt die Wasserhaut dar, die sich beim Öffnen des Autoklaven an den Innenwandungen des Druckmantels niederschlägt. Diese Wasserhaut wurde durch kurzes Aufheizen und gleichzeitiges Evakuieren des Autoklavenraumes soweit als möglich beseitigt.

Der Autoklavenraum wird nun mehrmals mit Stickstoff gespült und wieder evakuiert und schließlich der Stickstoffdruck auf 10 at eingestellt. Nun wird die Temperatur langsam auf 500—600 °C gesteigert, um ggf. noch anhaftende Reste von organischen Lösungsmitteln zu vertreiben und eine langsame Nitridierung einzuleiten, die ein allzu plötzliches Anspringen der Reaktion mit der damit verbundenen großen Wärmetönung vermeiden soll.

Die erhaltenen Proben wurden röntgenographisch und chemisch-analytisch geprüft. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen der Hochdruckversuche in Tab. 2 a und 2 b zusammengefaßt.

2.4.6. Nitridierung im Hochdruckautoklaven bei 150 und 300 atü

Der Autoklav wurde mit Molybdänrohr-Widerstandsheizung ausgerüstet. Als Ausgangsdruck wurde der Bombendruck von 150 at benutzt, so daß bei Reaktionstemperatur im Innenraum des Autoklaven ca. 300 at herrschten. Als Tiegelmateriale bewährte sich Molybdän. Korundtiegel wurden von einigen Nitriden stark angegriffen. Bei der Umwicklung der Proben mit Zirkoniumfolie kann man jedoch auch mit Korundtiegeln arbeiten, da der gebildete Zirkoniumnitridfilm die Wechselwirkung zwischen Korund und dem gebildeten Seltenerd-nitrid verhindert.

2.4.7. Versuchsergebnisse der Hochdrucknitridierung

Die genauen Versuchsbedingungen, die chemische Analyse des Reaktionsproduktes und die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind aus Tab. 2 a und 2 b ersichtlich. Im Bereich zwischen 1150 und 1300 °C und Stickstoffdrücken zwischen 30 und 300 at konnten bei den Nitridierungsprodukten der Seltenerdmetalle Cer, Praseodym, Neodym, Terbium, Holmium, Erbium, Dysprosium, Thulium und Lutetium höhere Stickstoffgehalte festgestellt werden als den Mononitriden entsprechen würde. Die Metalle Ce, Pr, Nd ließen sich bei längeren Reaktionszeiten und höherem Stickstoffdruck bis zu den Dininitriden MeN_2 aufnitridieren. Die schweren Seltenerdmetalle ergaben

Tabelle 2 a. Versuchsbedingungen und Reaktionsprodukte der Nitridierung der Ceritoxidmetalle

SE-Metall	Herstellungsbedingung		Analyse		Röntgenanalyse	Gitterparameter A	Farbe	
	Temp., °C	Dauer h	SE Gew%	N Gew%				
Cer	850	12	90,86	9,09	CeN	CeN ₂	5,02 bronze	
	1150	1	87,32	12,62	CeN ₂ + CeN ₂	CeN ₂	a = 3,894 c = 6,038 dunkelbraun	
	1150	2	86,74	13,14	CeN + CeN ₂		dunkelbraun	
	1250	2	84,32	15,60	CeN ₂ + CeN		schwarz	
	1300	2	83,40	16,36	CeN ₂ + CeN (Spuren)		schwarz	
	1350	4	83,27	16,59	CeN ₂		schwarz	
	1460	4	n. b.	14,32	CeN ₂ + CeN		schwarz	
	1300	4	83,25	16,62	CeN ₂		schwarz	
	1050	2	87,18	12,70	PrN + PrN ₂	PrN	a = 5,167 dunkelbraun	
	1150	2	84,44	15,52	PrN + NrN ₂	PrN ₂	a = 3,848 c = 6,001 schwarz	
Praseodym	1200	4	84,35	15,58	PrN ₂ + PrN		schwarz	
	1250	4	83,36	16,58	PrN ₂		schwarz	
	1350	4	89,50	10,47	PrN + PrN ₂		schwarz	
	1450	4	90,90	9,06	PrN		d. bronze	
	1200	4	85,11	14,84	PrN + PrN ₂		schwarz	
	Neodym	1150	4	86,50	13,48	NdN + NdN ₂	NdN	a = 5,188 schwarz
		1280	4	85,87	14,06	NdN + NdN ₂	NdN ₂	a = 3,79 c = 5,99 schwarz
		1300	4	83,82	16,11	NdN ₂		schwarz
1450		2	83,74	16,20	NdN ₂		schwarz	
1200		2	83,62	16,20	NdN ₂		schwarz	

Tabelle 2 b. Versuchsbedingungen und Reaktionsprodukte der Nitridierung der Yttererdmetalle

SE-Metall	Herstellungsbedingung			Analyse		Röntgenanalyse	Farbe
	Temp., °C	Dauer h	Druck atü N ₂	SE Gew. %	N Gew. %		
Samarium	1200	4	30	91,46	8,52	SmN	schwarz
	1360	2	30	91,44	8,50	SmN	schwarz
	1200	2	250	91,46	8,48	SmN	schwarz
Gadolinium	1200	4	30	91,76	8,18	GdN	schwarz
	1200	2	250		8,16	GdN	schwarz
	1360	6	30	91,74	8,16	GdN	schwarz
Terbium	1450	4	30	87,51	12,46	TbN + TbN _{1+x}	schwarz
	1200	6	30	91,86	8,06	TbN	schwarz
	1000	4	NH ₃ -Gas		8,07	TbN	schwarz
Dysprosium	1380	4	30	89,88	10,06	DyN + DyN _{1+x} + 3. Phase	schwarz
	1460	4	30	87,68	12,24	DyN + DyN _{1+x}	schwarz
Holmium	1380	4	30		8,92	HoN + HoN _{1+x}	schwarz
	1200	2	250		10,04	HoN + HoN _{1+x}	schwarz
	1200	4	30		8,20	HoN	schwarz
	1250	2	30		8,44	HoN	schwarz
Erbium	1250	2	30		8,08	ErN + 2. Phase	schwarz
Thulium	1380	4	30		8,88	TmN + TmN _{1+x}	schwarz
Lutetium	1450	4	30		9,38	LuN + LuN _{1+x}	schwarz
	1550	2	30		10,46	LuN + LuN _{1+x}	schwarz
Yttrium	1200	4	30	86,43	13,56	YN	mattschwarz
	1380	4	30	85,47	14,64	YN + YN _{1+x} + weitere Phasen	schwarz

Proben mit Stickstoffgehalten zwischen 9 und 11 Gew% Stickstoff, entsprechend einer Bruttozusammensetzung der Produkte von $MeN_{1,2}$ bis $MeN_{1,4}$. Da die Präparate röntgenographisch deutlich die Anwesenheit von Anteilen an Mononitridphase erkennen ließen, müssen die neuen Nitridphasen noch wesentlich stickstoffreicher sein, als es der Bruttozusammensetzung der Proben entspricht. Durch längere Reaktionszeiten und höheren Stickstoffdruck wird es sicherlich möglich sein, einphasige Produkte zu erhalten. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

2.5. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenbeugungsaufnahmen der Ceriterdmetall-Nitride mit der Zusammensetzung MeN_2 ($Me = Ce, Pr, Nd$) ergaben Beugungsmuster, die sich auf der Basis einer hexagonalen Elementarzelle mit den Gitterparametern

CeN ₂ :	$a = 3,894 \text{ \AA}$	$c = 6,038 \text{ \AA}$	$a/c = 1,55$
PrN ₂ :	$a = 3,848 \text{ \AA}$	$c = 6,001 \text{ \AA}$	$a/c = 1,56$
NdN ₂ :	$a = 3,790 \text{ \AA}$	$c = 5,990 \text{ \AA}$	$a/c = 1,58$

indizieren ließen. Das Beugungsmuster ist praktisch identisch mit dem Beugungsmuster der Sesquioxide der Seltenerdmetalle vom La_2O_3 -Typ.

Die Nitridpräparate der Yttererdmetalle Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu bestehen aufgrund röntgenographischer Untersuchungen aus den Mononitriden der Seltenerdmetalle und einer oder mehreren weiteren Phasen. Dominierend ist im allgemeinen eine Phase mit einem Beugungsmuster, das praktisch mit dem der Seltenerd-Oxide SE_2O_3 vom Mn_2O_3 -Typ identisch ist. Für die Gitterparameter wurden folgende Werte gefunden:

TbN _x	$a = 10,66 \text{ \AA}$
DyN _x	$a = 10,58 \text{ \AA}$
HoN _x	$a = 10,56 \text{ \AA}$
TmN _x	$a = 10,45 \text{ \AA}$
LuN _x	$a = 10,32 \text{ \AA}$

Die Beugungsdiagramme der Nitridierungsprodukte von Dy und Er waren zum Teil sehr komplex und ließen die Gegenwart von drei oder sogar vier Phasen erkennen. Da die Versuche an diesen sehr kostspieligen Metallen nur mit geringen Mengen und in geringer Zahl durchgeführt werden mußten, können für diese Metall—Stickstoff-Verbindungen noch keine konkreten Aussagen gemacht werden. Weitere Untersuchungen sind hier im Gange. Außerdem soll versucht werden, die genaue Zusammensetzung der stickstoffreichen Nitride der Yttererden zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, einphasige Produkte

zu erhalten, was sicherlich durch Abstimmung von Stickstoffdruck, Versuchstemperatur und Versuchsdauer zu erreichen sein wird.

Die Übereinstimmung der Beugungsdiagramme der überstöchiometrischen Nitride mit denen der Sesquioxide ließ die Vermutung aufkommen, daß Sauerstoff, der trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nie gänzlich ausgeschaltet werden kann, die Bildung der überstöchiometrischen Nitride stabilisierend beeinflusst. Aufgrund eigener Versuche erscheint eine Sauerstoffstabilisierung der Dinitride aber nicht sehr wahrscheinlich, da durch entsprechende Wahl von Druck und Temperatur einmal gebildete Dinitride (von Ce, Pr, Nd) wieder bis zu den Mononitriden abgebaut und neuerlich, ausgehend von den rückgebildeten Mononitriden, wieder zu den Dinitriden aufgebaut werden können (siehe Tab. 2 a). Auch in einer Arbeit von *Manske*²³ über das System Ce—N—O finden sich keine Hinweise auf stickstoffreiche sauerstoffstabilisierte Nitride.

CeN₂ wird, wie aus den Versuchen (Tab. 2 a) hervorgeht, im Temperaturbereich 1100—1300 °C und unter Stickstoffdruck von 30 at mit optimaler Geschwindigkeit gebildet, bei Temperatursteigerung auf 1450 °C unter sonst gleichen Bedingungen werden bereits gebildete Dinitride wieder zu den Mononitriden abgebaut. Die durch thermischen Abbau aus den Dinitriden erhaltenen Mononitride lassen sich durch Absenken der Temperatur oder Steigerung des Stickstoffdruckes wieder bis zu den Dinitriden aufbauen.

Überstöchiometrische Nitride der Seltenerdmetalle sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Sie unterscheiden sich auch rein optisch deutlich von den Mononitriden der Seltenerdmetalle. Sie sind dunkel gefärbt, gegen Hydrolyse stabiler als die Mononitride und zeigen einen dunklen metallischen Glanz ähnlich dem von Bor oder Silicium. Eine genaue Strukturbestimmung der Dinitride steht noch aus, es ist anzunehmen, daß es sich um einen aufgefüllten La₂O₃-Typ oder aber um einen La₂O₃-Typ mit Metallatomdefektgitter handelt.

2.6. Dichte der Seltenerd-Nitride

Bei der Durchsicht der Literaturangaben über die Bestimmung der Dichte der Seltenerd-Nitride zeigte sich, daß diese Bestimmung vorwiegend durch röntgenographische Methoden erfolgte.

In der eigenen Arbeit wurden Dichtebestimmungen in einem 1 ml-Pyknometer unter Verwendung von absol. CCl₄ (gereinigt und getrocknet) durchgeführt, weil nur mit diesem inerten Lösungsmittel reproduzierbare Werte erzielt werden konnten. Gute Resultate wurden auch mit Bleitetramethyl erzielt. In Tab. 3 sind die erhaltenen Dichtewerte einiger Seltenerdmetall-Nitride aufgezeichnet.

Tabelle 3. Ergebnisse der Dichtebestimmung von Seltenerdmetall-Nitriden

Lösungs- mittel	CeN		CeN ₂		Dichtewerte von PrN		PrN ₂		NdN		NdN ₂	
	gem.	röntg.	gem.	gem.	gem.	röntg.	gem.	gem.	gem.	röntg.	gem.	gem.
CCl ₄	8,08		5,24	7,48			5,38	7,76				5,64
CCl ₄	8,11	8,087	5,28	7,53	7,467		5,36	7,71	7,691			5,68
CCl ₄	8,07		5,23	7,50			5,32	7,74				5,61
Bleitetra- methyl	8,08		5,20	7,44			5,32	7,70				5,66

3. Zusammenfassung

Durch die Untersuchung der Nitridsysteme der Seltenerdmetalle unter hohem Stickstoffdruck konnte eine Reihe von neuen Nitridphasen festgestellt werden, die sich durch einen im Vergleich zu den bekannten Mononitridphasen höheren Stickstoffgehalt auszeichnen. Die röntgenographische Untersuchung der Reaktionsprodukte führte zur strukturellen Charakterisierung der neuen Phasen. Die Metalle Cer, Praseodym, Neodym vermögen Dinitride MeN_2 ($Me = \text{Metall}$) zu bilden, die in ihrer Struktur nahe Verwandtschaft zu den Seltenerdoxidtypen vom La_2O_3 -Typ (D 5₂-Typ) und zur hexagonalen Modifikation des U_2N_3 und Th_2N_3 zeigen. In den Stickstoffsystemen der Metalle Tb, Dy, Ho, Tm, Lu werden Phasen vom Mn_2O_3 -Typ (D 5₃-Typ) beobachtet; die genaue Zusammensetzung dieser Phasen konnte noch nicht eindeutig festgelegt werden. Auch hier zeigt sich nahe Verwandtschaft zu den Systemen der Actinidenmetalle mit Stickstoff. Zur Klärung dieser offenen Fragen sind Versuche mit höherem Stickstoffdruck im Gange. Außer der strukturellen Charakterisierung wurden an einigen dieser neuen Phasen auch Bestimmungen der Dichte durchgeführt.

Dem Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ A. Iandelli und E. Botti, Atti reale Accad. Lincei, Rend., **25**, 129 und 638 (1937).
- ² A. Iandelli, Z. Anorg. Chem. **288**, 81 (1956).
- ³ W. Klemm, G. Winkelmann, Z. Anorg. Chem. **145**, 293 (1925); **288**, 87 (1956).
- ⁴ U. Essen, W. Klemm, Z. Anorg. Chem. **317**, 25 (1962).
- ⁵ G. Busch, E. Kaldis, E. Schaufelberger-Tecker, P. Wächter, Les Eléments des Terres Rares, S. 1360. Paris: Editions du Centre National de la Recherche Scientifique. 1970.
- ⁶ G. Busch, J. Appl. Phys. **38**, 1387 (1967).

- ⁷ H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler, J. Nucl. Mater. **28**, 105 (1968).
- ⁸ H. Holleck, E. Smailos, F. Thümmeler, J. Nucl. Mater. **32**, 281 (1969).
- ⁹ E. Friedrich, L. Sittig, Z. Anorg. Chem. **143**, (243) (1925).
- ¹⁰ C. P. Kempter, N. H. Krikorian, J. B. McGuire, J. Phys. Chem. **61**, 1237 (1957).
- ¹¹ J. F. Müller, Techn. Rep. AI-TDR 64—239 (AD 607082) 1964.
- ¹² F. Anselin, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **256**, 2616 (1963).
- ¹³ C. E. Lundin, D. Klodt, in: H. F. Spedding und A. H. Daane (Hrsg.): The Rare Earths, S. 258. New York: Wiley. 1961.
- ¹⁴ G. V. Samsonov, M. D. Lyutaya, J. Prikl. Khim, **35**, 2319 (1962).
- ¹⁵ M. D. Lyutaya, A. B. Goncharuk, J. Prikl. Khim. **39**, 2136 (1966).
- ¹⁶ G. V. Samsonov, „Nitridy“ Naukova Dumka, Kiew, S. 110—136 (1969).
- ¹⁷ G. V. Samsonov, Schwerschmelzbare Verbindungen der Seltene Erden mit Nichtmetallen. Moskau: Metallurgia M. 1964.
- ¹⁸ G. Paesold, K. Müller, R. Kieffer, Z. Analyt. Chem. **232**, 31 (1967).
- ¹⁹ A. Schmidt, Dissertation Techn. Hochschule Wien 1967.
- ²⁰ H. Priemer, Dissertation Techn. Hochschule Wien 1968.
- ²¹ P. Ettmayer, H. Priemer, R. Kieffer, Metall **23**, 307 (1969).
- ²² R. Kieffer, St. Windisch, H. Nowotny, Metall **17**, 669 (1963).
- ²³ K. J. Manske, Über das System Ce—N—O. Dissertation, Michigan State University (1969).