

Kurze Mitteilung zur Chemie der Legierungen der Lanthaniden- und Actinidenmetalle

Von

M. V. Nevitt*

Aus dem Argonne National Laboratory, Argonne (Ill.)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. April 1971)

In naher Zukunft werden Transplutoniummetalle in relativ großer Menge durch Reaktorbestrahlung erzeugt werden, und wegen der nuklearen Eigenschaften einiger Isotope werden sie technologische Bedeutung erlangen¹.

Daher ist es wichtig, die metallurgischen Eigenschaften dieser Elemente zu bestimmen. Besonderes Augenmerk ist ihrem Legierungsverhalten zuzuwenden, da zu erwarten ist, daß eher die Verbindungen oder Legierungen dieser Elemente technologische Verwendung finden werden als diese selbst.

Die gegenwärtig verfügbaren Mengen der Metalle jenseits des Plutoniums genügen nicht zur Bestimmung von Phasendiagrammen oder zu umfassenden Untersuchungen der in den verschiedenen Legierungssystemen auftretenden intermediären Phasen. Wegen dieses Materialmangels muß der Metallurge sich daher einstweilen mit vorläufigen Untersuchungen begnügen, und, so gut es geht, die Lücken unseres Wissens versuchsweise ausfüllen, indem er Schlüsse aus dem Wissen zieht, das er in anderen Teilen des Periodensystems gewonnen hat.

In diesem Zusammenhang ist offensichtlich eine vergleichende Studie des Verhaltens der Metalle der Lanthanidenreihe und der Aktinidenreihe äußerst nützlich. In der Lanthanidenreihe wird die Auffüllung der $5d$ -Niveaus abgebrochen und dadurch die Besetzung der leeren $4f$ -Energiezustände ermöglicht. In analoger Weise stellt die Aktinidenreihe einen Bruch im normalen Übergangsprozeß der vierten Langperiode dar. Als Folge der Ähnlichkeit der Elektronenstruktur dürfen wir einige Ähnlichkeit im Legierungsverhalten erwarten, obwohl im nahen Teil dieser Reihen bei den Aktinidenmetallen die f -Elektronen weniger lokalisiert sind als bei den Lanthanidenmetallen². Zwischen der $4f$ - und der $5f$ -Reihe bestehen bedeutsame Unterschiede in den Atom-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

größen, sowohl was die Reihen der Atome an sich als auch was die Veränderung der Größe mit der Stellung innerhalb der Reihen betrifft.

In der vorliegenden Abhandlung werden wir die Legierungsschemie der Aktiniden- und der Lanthanidenmetalle nur bezüglich der in binären Systemen mit Bor auftretenden intermediären Phasen vergleichen. Ohne über die mögliche technologische Bedeutung von Legierungen in diesen Systemen eine Aussage zu machen, sollen sie uns dazu dienen, einige Trends aufzuzeigen, und zwar insbesondere den Einfluß der Atomgröße auf das Auftreten dieser Phasen. Es wäre darauf hinzuweisen, daß einige der borhaltigen Phasen Glieder größerer Familien isostruktureller

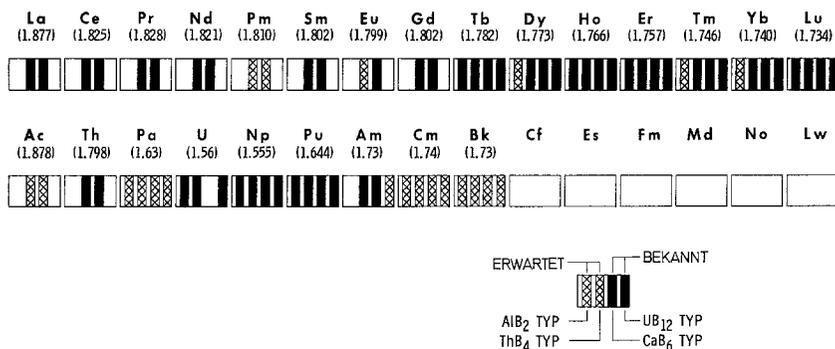


Abb. 1. Boride der Lanthaniden- und Aktinidenmetalle

Phasen sind, über die *Pearson*³ eine vollständige Liste zusammengestellt hat.

Abb. 1 zeigt schematisch für die binären Legierungssysteme der Lanthaniden- und der Aktinidenmetalle mit Bor die Bildung der Dodekaboride, der Hexaboride, der Tetraboride und der Diboride. Die ausgezogenen Linien zeigen Phasen, deren Existenz gesichert ist, die gestrichelten Linien Phasen, deren Existenz zu erwarten ist. Unter den chemischen Symbolen sind in Klammern die Radien in Å für die Koordinationszahl 12 bei denjenigen Lanthaniden- und Aktinidenmetallen angegeben, wo dieser Wert bekannt ist. Die Werte der Radien sind das Kernstück unserer Diskussion, in der wir *Eick* und *Mulford*⁴ in der Korrelierung des Auftretens der Phasen mit der Atomgröße folgen; wir weichen von ihnen jedoch hinsichtlich gewisser Interpretationen und Voraussagen ab.

Das Dodekaborid ist vom Typ UB₁₂⁵, Strukturbericht-Symbol *D2_f*, und hat 52 Atome in der Elementarzelle (*Pearson*-Notation *cF52*). Das Lanthaniden- bzw. Aktinidenatom wird von 24 Boratomen in einem regulären Würfel-Oktaeder umgeben. Das Hexaborid ist vom Typ CaB₆⁶, *D2₁*, und hat 7 Atome in der Elementarzelle (*cP7* in der *Pearson*-Notation). Das Lanthaniden- bzw. Aktinidenatom hat wiederum

24 gleichweit entfernte Boratome als Nachbarn, die einen relativ offenen „Käfig“ bilden⁷. Tetraboride sind vom Strukturtyp ThB_4 ⁸, $D1_e$ ($tP20$ in der *Pearson*-Notation) und haben 20 Atome in der Elementarzelle. Das Lanthaniden- bzw. Aktinidenatom hat 18 Boratome als nächste Nachbarn, deren Abstände aber bis zu 5% differieren können. Zuletzt haben wir noch die Diboride in unserer Diskussion. Sie sind vom Strukturtyp AlB_2 ⁹ mit dem Strukturbericht-Symbol $C32$. In der Elementarzelle befinden sich drei Atome (*Pearson*-Notation $hP3$). Das Lanthaniden- bzw. Aktinidenatom ist zwischen offene Sechsecke von Boratomen so eingebettet, daß zwölf Boratome äquidistante nächste Nachbarn sind.

Zuerst wollen wir die Regelmäßigkeiten in der Lanthanidenreihe betrachten: Das Fehlen von LnB_{12} -Phasen in der ersten Hälfte der Reihe ist ohne Zweifel ein Effekt der Atomgröße. Das allzu große Lanthanidenatom paßt nicht in diese dicht gepackte Struktur⁷, in der die Metallatome und die Gruppierungen von zwölf Boratomen den Raum in ähnlicher Weise ausfüllen, wie das bei einer Struktur vom NaCl -Typ der Fall ist. Auch andere große Atome, abgesehen von den ersten Lanthanidenelementen, z. B. Ca und Na ($KZ12$ -Radien 1,974 Å bzw. 1,911 Å) sind offensichtlich für diese Art Struktur zu groß, die sich daher in binären Phasen der letzteren Metalle mit Bor nicht findet. Der Grenzwert des Atomradius zur Bildung des Dodekaborids ist etwa 1,78 Å — nicht, wie das früher angegeben wurde⁴, 1,64 Å. Die Strukturen LnB_6 und LnB_4 vertragen dagegen einen größeren Spielraum in der Atomgröße: Sie treten in der ganzen Lanthanidenreihe auf. In keiner dieser beiden Strukturen wird das für das Zentralatom zur Verfügung stehende Volumen durch die Packung der Boratome in dem Maße beschränkt, wie das bei der für LnB_{12} auftretenden Struktur geschieht. Die Daten scheinen die Annahme⁴, daß Lanthanide kleiner Größe kein kubisches Hexaborid bilden, nicht zu stützen. Bei den Boriden in LnB_2 finden wir wieder eine durch die Atomgröße bestimmte Selektivität im Auftreten, wobei die ersten, größeren Lanthaniden ausgeschlossen sind. Es ist leicht einzusehen, daß hier der beschränkende Faktor das zwischen den in offenen Sechsecken angeordneten Ebenen der Boratome zur Verfügung stehende Volumen¹⁰ ist. Eine Stütze bei Überlegungen über diesen Effekt findet man, wenn man sich erinnert, daß auch eine LnGa_2 -Reihe existiert, so daß ein Vergleich der LnB_2 - und LnGa_2 -Familien möglich ist (Abb. 2). Der größere Durchmesser des Ga-Atoms ergibt ein größeres „Loch“ in dem offenen Sechsecknetz und erlaubt auch den größeren Lanthanidenatomen, in dem offenen Bereich Platz zu finden. Die LnGa_2 -Phasen beginnen daher bei Lanthan und setzen sich durch die ganze Reihe bis wenigstens zum Erbium fort.

Wenn wir uns nun den im unteren Teil von Abb. 1 gezeigten entsprechenden Aktinidenphasen zuwenden, so sehen wir, daß uns nur in

beschränktem Maße Informationen zur Verfügung stehen. Ermutigend ist aber die Tatsache, daß die Boride die uns von der Lanthanidenreihe her vertrauten Stöchiometrien und Kristallstrukturen aufweisen. Wir können daher einige, wenn auch beschränkte Voraussagen machen, und zwar wenigstens bis zum Berkelium, weil bis dorthin die Atomgrößen der Aktinidenreihe bekannt sind:

a) Wegen der günstigen Atomgröße sind AnB_{12} -Phasen ab Protaktinium zu erwarten. Wir sind überrascht, daß *Eick* und *Mulford*⁴ kein AmB_{12} fanden und möchten es im Augenblick noch als eine „zu erwartende“ Phase betrachten. Die Atome von Aktinium und Thorium



Abb. 2. LnB_2 - und $LnGa_2$ -Phasen vom Strukturtyp AlB_2

sind ungünstig groß, so daß wahrscheinlich Dodekaboride auszuschließen sind.

b) In der ganzen Reihe sollten Phasen der Stöchiometrie AnB_6 vorkommen. Daß UB_6 nicht auftritt, ist eine Anomalie, die sich aus der Größe des Uranatoms offenbar nicht einleuchtend erklären läßt.

c) Es scheint keinen Grund zu geben, der die zu erwartende Existenz von AnB_4 -Phasen irgendwo in der Reihe ausschließen würde.

d) Wegen des ungünstigen Verhältnisses der Atomgrößen sollten AcB_2 und ThB_2 nicht existieren. AnB_2 -Phasen sollten jedoch ab PaB_2 in der ganzen Reihe auftreten. Wir nehmen an, daß in Zusammensetzungen der Metall-reichen Seite der Stöchiometrie⁴ AmB_2 wegen des ausgedehnten AmB_4 -Bereiches entfällt oder seine Stabilität auf einen engen Temperaturbereich beschränkt sein wird.

Wir sehen mit großem Interesse experimentellen Arbeiten entgegen, die unsere Erwartungen überprüfen werden.

Ähnliche Vergleiche von anderen Familien intermediärer Phasen, wie *Laves*-Phasen, einer Phase vom NaCl-Typ, Phasen vom Typ FeB und CrB und Phasen vom Typ Cu_3Au , erlauben es, andere nützliche Regelmäßigkeiten und Voraussagen zu finden. Einige von ihnen sollen in Kürze an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Wir danken Dr. *D. J. Lam* vom Argonne National Laboratory für fruchtbare Diskussionen.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung der U. S. Atomenergiekommission durchgeführt.

Literatur

- ¹ *G. T. Seaborg*, Opening address, Fourth International Conference on Plutonium and Other Actinides, Santa Fé, New Mexico, October 1970.
- ² *Z. B.: H. H. Hill*, Proceedings of the Fourth International Conference on Plutonium and Other Actinides, Part 1, page 2; AIME Nuclear Metallurgy Series, Vol. **17**, New York (1970).
- ³ *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals. New York: Pergamon Press. 1967.
- ⁴ *H. A. Eick* und *R. N. R. Mulford*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 371 (1969).
- ⁵ *F. Bertaut* und *P. Blum*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **229**, 666 (1949).
- ⁶ *Strukturbericht* **11**, 37 (1947—1948).
- ⁷ *B. Post*, in: Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes (*R. M. Adams*, ed.). Interscience. 1964.
- ⁸ *A. Zalkin* und *D. H. Templeton*, *Acta Cryst.* **6**, 269 (1953).
- ⁹ *Strukturbericht* **3**, 28 (1933—1935).
- ¹⁰ *J. H. Wernick*, in: Intermetallic Compounds (*J. H. Westbrook*, ed.). New York: Wiley. 1967.