

Die Phase $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$

Johann Waldhart¹ und Peter Ettmayer*

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 16. März 1978. Angenommen 6. Juni 1978)

The Phase $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$

In the system U—La—N a new phase of composition $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$ was observed. The diffraction pattern of this phase can be indexed with a tetragonal unit cell: $a = 8.43 \text{ \AA}$, $c = 8.50 \text{ \AA}$ and $c/a = 1.008$. The pseudocubic sub-cell with $a' \simeq c' \simeq a/2$ is closely related to the CsCl-type.

(*Keywords: Crystal structure, $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$; Nitrides*)

Einleitung

Die Nitride der Seltenerdmetalle zeigen strukturell nahe Verwandtschaft mit den Nitriden der Actinidenmetalle. Die Mononitride sowohl der Seltenerdmetalle als auch der Metalle U und Th gehören dem Kochsalztyp an und bilden, mit wenigen Ausnahmen, lückenlose Mischkristallreihen. Während die Actinidenmetalle U und Th höhere Nitride $\text{UN}_{1,5+x}$ zu bilden vermögen, konnten entsprechende, stickstoffreichere Nitride in den binären Systemen SEM-Stickstoff bisher nicht bestätigt werden. Stickstoffreiche Nitride mit Strukturen der entsprechenden SEM-Oxide, über die einer der Autoren berichtet hat², konnten in sauerstoffarmen Präparationen bisher nicht reproduziert werden. Es wurden Versuche unternommen, höhere Nitride der Seltenerdmetalle durch Mischkristallbildung mit $\text{UN}_{1,5+x}$ zu stabilisieren. Im Laufe dieser Untersuchungen, über die noch gesondert berichtet werden wird³, wurde eine bisher nicht bekannte Phase der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$ beobachtet.

Experimentelles

Die Herstellung von UN erfolgte durch Nitridierung von gereinigten Uranmetallspänen (Fa. Nukem) in einem Vakuuminduktionsofen unter Reinstickstoffatmosphäre. Die sich zunächst bildenden höheren Urannitride

wurden bei 1500 °C im Vakuum zersetzt. Das erhaltene UN hat eine Gitterkonstante von $a = 4,890 \text{ \AA}$ und einen Stickstoffgehalt von 5,50 Gew% (theoretisch 5,56 Gew%).

Lanthannitrid wurde durch Nitridieren (N_2 99,995%) von metallischem Lanthan (La 99,9%) bei 1200 °C hergestellt. Die Gitterkonstante des Nitrids betrug $5,301 \text{ \AA}$. Analysen ergaben einen Stickstoffgehalt von 8,30 Gew% (theoretisch 9,16 Gew%).

Um sauerstoffarme Proben zu erhalten war es notwendig, sämtliche Arbeiten in einem mit Reinstickstoff gefüllten Handschuhkasten durchzuführen. Sowohl UN als auch LaN wurden unter Stickstoff pulverisiert, eingewogen, vermischt und verpreßt. Zur Beschleunigung der Diffusion der Metallatome würden die Pulverpreßlinge zunächst bei 1600 °C zehn Stunden lang unter Stickstoffnormaldruck geglüht und anschließend bei 1200 °C dreißig Stunden unter 31 bar Stickstoff geglüht. Die Analyse des Stickstoffgehaltes erfolgte mittels Heißextraktionsanalyse.

Von den in Glaskapillaren eingeschmolzenen Proben wurden *Debye—Scherer*-Pulveraufnahmen nach der asymmetrischen Methode von *Straumanis* angefertigt (Kammerdurchmesser 114 mm, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

Ergebnisse

Die Verbindungen UN und LaN, die beide im NaCl-Typ kristallisieren, sind nach Untersuchungen von *H. Holleck et al.*⁴ und eigenen Untersuchungen³ lückenlos mischbar. Unter Bedingungen, bei denen die Phase U_2N_{3+x} beobachtet wird, in der Regel also unter Stickstoffdruck, wird Lanthan bis zur Zusammensetzung $(\text{U}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{N}_{1+x}$ in das Gitter von U_2N_{3+x} eingebaut. Ab etwa 10 At% La sind im Röntgenogramm neben dem Beugungsmuster der Phase vom U_2N_{3+x} -Typ die Linien einer zweiten Phase zu sehen. Im Bereich von etwa 15 At% La, 28 At% U und 57 At% N bis zu 27 At% La, 17 At% U und 56 At% N wurde die neue Phase beobachtet. In Tab. 1 ist das Beugungsdiagramm von $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$ wiedergegeben. Die stärksten Linien des Beugungsmusters lassen sich kubisch mit einer Gitterkonstante $a = 4,22 \text{ \AA}$ indizieren, bei überbelichteten Aufnahmen werden aber neben den starken Beugungslinien noch eine große Zahl schwacher, bei hohen Beugungswinkeln stärker werdender Überstrukturlinien sichtbar.

Außerdem sind einige der starken Beugungslinien bei niedrigen Winkeln unscharf und bei höheren zum Teil deutlich in mehrere, nahe beieinander liegende Linien aufgespalten. Das Beugungsdiagramm läßt sich auf der Basis einer tetragonalen Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 8,43 \text{ \AA}$ und $c = 8,50 \text{ \AA}$ indizieren.

Wenn man die Dichte der neuen Phase zu etwa $9,2 \text{ g/cm}^3$ abschätzt, ein Wert, der sich aus der bekannten Dichte der binären Phasen LaN und U_2N_3 nach der Mischungsregel ergibt, würden in der Elementarzelle 8 Uranatome, 8 Lanthanatome und 20 Stickstoffatome enthalten sein.

Tabelle 1. *Beugungsdiagramm der Phase $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung*

Θ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ ber.	(<i>hkl</i>)	Intensität beob.
10,51	33,30	32,90	002	s
		33,45	200	
14,89	66,11	66,35	202	st
15,00	67,02	66,90	220	m
17,59	91,36	90,75	113	ss
		91,85	311	
18,39	99,57	99,80	222	ss
19,19	108,09	108,16	302	ss
		108,71	320	
19,80	114,82	115,84	213	s
21,32	132,20	131,60	004	st
		133,80	400	
21,60	136,52	139,91	104	sss
22,09	141,50	140,93	223	sss
		141,61	323	
23,16	154,68	157,65	313	sss
		158,75		
23,97	165,08	165,05	204	m
		166,70	402	
24,14	167,26	167,25	420	m
24,29	169,32	173,42	214	ss
		175,06	412	
25,27	182,30	182,74	323	ss
		183,42	332	
26,37	197,36	198,50	224	st
26,51	199,27	200,15	422	st
26,80	203,30	205,63	005	s
		206,86	304	
27,40	211,80	209,06	500	sss
		209,06	430	
27,70	216,46	216,19	413	sss
		217,28	501	
		217,28	431	
		217,42	510	
28,08	221,70	222,35	115	sss
		224,55	333	
		225,65	511	
29,30	239,54	239,08	324	sss
		241,27	423	
		241,97	502	
		242,51	432	
30,86	263,22	265,40	404	m
		267,60	440	
31,08	266,50	275,41	522	s
31,84	278,36	289,25	315	ss
		291,45	513	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Θ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ ber.	(<i>hkl</i>)	Intensität beob.
32,95	295,95	296,11	006	m(d)
		298,85	424	
		300,50	442	
35,04	329,77	301,03	600	
		329,56	206	st(d)
		333,95	602	
		334,50	620	
35,46	336,56	337,92	216	
		340,66	434	s
36,03	346,09	340,66	504	
		356,15	335	sss
36,92	360,84	358,35	533	
		363,01	226	ssd
37,92	377,79	367,40	662	
		347,11	524	ss
38,99	395,87	375,76	542	
		399,20	444	m
39,72	408,36	403,70	007	
		404,82	326	ss
		408,52	623	
		409,21	632	
40,42	420,40	409,76	700	
		419,76	117	sss
40,94	429,37	423,05	515	
		429,91	406	ss
		432,65	604	
41,75	434,73	434,84	640	
		442,66	702	ss
42,74—43,10	460,60—466,86	443,21	720	
		463,36	426	st(d)
		466,10	624	
		467,74	642	
46,67	529,13	526,41	(008)	s—m
		535,19	(800)	
47,24	539,05	538,62	(526)	ss
		540,13	(625)	
		541,36	(704)	
48,44—48,94	559,90—568,54	553,56	337	m(d)
		559,04	733	
		566,45	644	
		568,09	802	
50,34	592,66	593,31	228	st
50,59	596,94	597,15	606	st
		601,54	822	
		602,09	660	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Θ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ gem.	$\sin^2 \Theta \cdot 1000$ ber.	(hkl)	Intensität beob.
54,29	659,31	660,21	408	m
		666,80	804	
		668,99	840	
56,22	690,85	687,36	(537)	m
		693,66	(428)	
58,67	729,63	730,95	646	st
58,89	733,03	733,69	664	m
62,52	787,08	794,01	448	st
62,87	792,05	800,59	844	st
67,57	854,41	855,97	1002	sst
67,90	858,45	860,91	628	sst

sst = sehr stark; st = stark; m = Mittel; s = schwach; ss = sehr schwach;
 sss = außerordentlich schwach; d = diffus.

Das Beugungsmuster deutet auf eine Unterzelle vom CsCl-Typ hin mit einer leichten Verschiebung eines oder beider Metallatome aus den Ideallagen 0, 0, 0 und $1/2, 1/2, 1/2$ der Unterzelle. Diese Verschiebung führt zur Verdopplung der beiden Zellenachsen. Eine genaue Strukturauflärung auf Grund des Pulverdiagramms allein ist wegen der zahlreichen Koinzidenzen und der pseudokubischen Gitterabmessungen mit Schwierigkeiten verbunden und ist noch Gegenstand laufender Untersuchungen.

Der Übergang vom (U, La)N-Mischkristall mit oktaedrisch koordinierten Stickstoffionen zum $\text{La}_2\text{U}_2\text{N}_5$ mit wahrscheinlich (verzerrt) tetraedrisch koordinierten Stickstoffatomen entspricht dem Übergang von UN (B1-Typ) zum $\text{UN}_{1,5+x}$ ($D5_3$ -Typ).

Interessant erscheint die Tatsache, daß bisher in keinem der anderen Systeme mit Uran, Seltenerdmetall und Stickstoff, auch nicht unter Stickstoffdruck, eine analog gebaute Verbindung beobachtet wurde. Offenbar begünstigt der relativ große Unterschied der Molvolumina von UN und LaN (28 Vol%) die Ordnung der Metallatome und den Einbau zusätzlicher Stickstoffatome. Die Tendenz zur Nahordnung der Metallatome deutet sich auch im Verlauf der Gitterparameter der festen Lösung (U,La)N an, der eine deutlich negative Abweichung von der Additivitätsregel aufweist^{3,4}.

Dank

Herrn em. Prof. Dr. Dr. h. c. R. Kieffer danken wir für Anregungen und zahlreiche Diskussionen.

Literatur

- ¹ Auszug aus der von der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der TU Wien approbierten Diplomarbeit des Herrn Dipl.-Ing. *J. Waldhart*.
- ² *R. Kieffer, P. Ettmayer* und *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **103**, 1285 (1972).
- ³ *J. Waldhart, A. Vendl* und *P. Ettmayer*, in Vorbereitung.
- ⁴ *H. Holleck, E. Smailos* und *F. Thümmel*, J. Nucl. **32**, 281 (1969).