資 料

アクチノイドチッ化物の相挙動と結晶構造

田 川 博 章*

(1971年 2月18日 受理)

Phase Behaviors and Crystal Structures of the Actinide Nitrides

By Hiroaki TAGAWA

The information available to date on the phase behaviors and the crystal structures of the actinides is reviewed.

ま え が き

トリウムから始まるアクチノイドには, Th, U, Pu など核燃料物質としてきわめて重要な元素が含まれている。これらのチッ化物は炭化物とともに高温における性質が優れているので, 高速増殖炉などの新しい型の原子炉の核燃料として期待される。そこでTh, U, Puを中心に, 相関係, 結晶構造に関する資料を整理し, 比較検討を行なった。なお, 熱力学的性質については本誌に既報した⁽⁶⁴⁾。

I. アクチノイドチッ化物の一般的性質

アクチノイドのチッ化物は, 主として AnN (An はアクチノイド)の化学式で示される。このほか, Thでは Th_3N_4 , Uでは U_2N_3 がある。

結晶構造 AnN は $NaCl$ 型面心立方格子の構造を持つ。 Th_3N_4 は Al_4C_3 型菱面体結晶; U_2N_3 には2つの変態があり, α 相は Mn_2O_3 型体心立方晶, β 相は La_2O_3 型最密六方晶に属する。

格子定数 AnN の格子定数と原子間距離を Fig. 1 に示した。一炭化物 AnC , 酸化物 AnO, AnO_2 の値も参考のため同時に示した。 AnO_2 では $An-O$ 原子間距離はイオン結合的というよりはむしろ共有結合的である⁽⁷⁴⁾。 AnO は AnO_2 の挙動と異り, 結合様式は金属的であって, むしろ AnC, AnN の挙動に似ている。図中の PaO, NpO の格子定数は Zachariasen⁽⁷²⁾ (73), AmO は Akimoto⁽⁷⁾, UO, PuO の値は $UC_{1-x}O_x$, $PuC_{1-x}O_x$ 系の $x=1$ における補外値である⁽⁶⁸⁾。 AnN, AnC, AnO の格子定数の原子番号に対する変化

は金属結合半径の変化に近い。なお, ランタノイド化合物の例からアクチノイドとチッ素の結合半径を求める試みがなされている^(3X9)。

Fig. 1 Lattice parameters of nitrides, carbides and oxides of actinide

化学量論性 $NaCl$ 型のチッ化物は室温ではすべて化学量論的である。1,000°C 以上では ThN, UN は過剰の金属またはチッ素を溶かし, 組成幅を示すようになる。

物理的性質 磁氣的, 電氣的性質はチッ化物の結合様式と密接な関係がある。直接結合にあずからない f 電子が性質に関与し磁氣的には強磁性または反強磁性

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

を、電気的には金属の伝導性を示す。

UN, PuN はそれぞれ52°, 120°K に Néel 温度があり、この温度以下では反強磁性である⁽²⁸⁾。NpN は強磁性を示し、Curie 温度は84°K である⁽³⁰⁾。U₂N₃ ではチッ素含量の増加とともに Néel 温度が下がり、UN_{1.75} 以上の組成では反磁性になる⁽⁶⁷⁾。ThN は温度に依存しない弱い常磁性を示す⁽⁶⁾。

電気抵抗は UN, PuN では金属と同じように温度とともに単調に増加するが⁽²⁸⁾、NpN では 84°K に極大値があり、この温度を越えると僅かに減少する傾向がある⁽³⁰⁾。

付加化合物 Th と U では Vb, Vb, Vb 属の各元素と付加化合物を作る。ハロゲンとは ThNX, UNX, Vb, Vb 属では Th₂N₂X', U₂N₂X' の形の化合物になる。

固 溶 体 アクチノイドチッ化物相互間の固溶体として ThN-UN⁽⁶⁹⁾、UN-PuN^{(4) (26) (58)} が知られている。

II. Th のチッ化物

1. Th-N 系の状態図

Th-N 系には ThN と Th₃N₄ の2つの化合物が存在する。かつては Th₂N₃ も報告されていたが⁽⁷²⁾、Th₂N₂O であることがわかり⁽¹²⁾、Th-N 系状態図から除かれた。Th-N 系の相関係は Benz ら⁽¹³⁾ によって調べられている。Fig. 2 にその結果を示した。Fig. 3 には ThN と Th₃N₄ の存在する領域を温度とチッ素圧の関数として示した。ThN(s)=Th(l)+ $\frac{1}{2}$ N₂(g) の分解圧は Olson & Mulford によって、

Fig. 2 Phase diagram of the Th-N system

Fig. 3 Th-N equilibrium pressures

2,416°~2,790°C の間で測定され⁽⁵²⁾、また Th₃N₄(s)=3 ThN(s)+ $\frac{1}{2}$ N₂(g) の分解圧は Aronson & Auskern によって測られている⁽⁵⁾。なお、Fig. 3 の ThN の分解圧は ThN の生成の標準ギブス自由エネルギー⁽⁶⁴⁾から計算によって求めた。

(1) Th~ThN

金属Thは融点が1,754°±15°Cであって、 α 相(面心立方晶)は室温から1,350°C、 β 相(体心立方晶)は1,350°Cから融点の間に存在する。チッ素が溶け込むことによって、Th の変態温度、融点が高くなる。845°~1,490°Cにおけるチッ素の溶解度 C_0 (%N)は、次式で与えられる。

$$\log C_0 = -2,405/T + 0.9115$$

1,490°C では 0.34 % のチッ素を溶かす⁽³³⁾。これは ThN_{0.06} に相当する。

ThN 液相線の組成は2,000°, 2,139°, 2,400°, 2,644°C の温度でそれぞれ N/Th 比として0.12, 0.14, 0.21, 0.53 である⁽¹³⁾。

(2) ThN 相

ThN は1,300°C 以下では化学量論的化合物であるが、それ以上の温度では Th またはチッ素を溶かして組成幅のある化合物になる。Th 過剰側の N/Th の最小値は 2,000°C にて0.87、チッ素過剰側では 2,065°C にて1.08である⁽¹³⁾。

融点は2気圧のチッ素下にて2,790°±30°C⁽⁵²⁾、2,820°C⁽¹³⁾、2.6±0.6気圧でも 2,820°C⁽¹⁴⁾が報告されている。その組成は ThN_{0.99±0.02} である⁽¹³⁾。

(3) ThN~Th₃N₄

ThN よりもチッ素含量の高い化合物は Th₃N₄のみ

である。 Th_3N_4 は $1,000^\circ\text{C}$ 以下では化学量論的化合物であって、それよりも高温では組成に幅を持つようになる。 Th_3N_4 の分解圧と組成の関係は $1,603^\circ\text{C}$ で $p_{\text{N}_2} = 33$ torr, $\text{ThN}_{1.33 \pm 0.03}$; $1,760^\circ\text{C}$ では $p_{\text{N}_2} = 255$ torr, $\text{ThN}_{1.31}$; $1,960^\circ\text{C}$ では $p_{\text{N}_2} = 920$ torr, $\text{ThN}_{1.28}$ になる⁽¹³⁾。

2. 結晶構造と格子定数

(1) ThN

ThN は X 線回折によって NaCl 型面心立方格子の構造を持つことが報告されている⁽²⁷⁾⁽⁵⁷⁾。今までに報告された ThN の格子定数を Table 1 に示した。測定値がばらついているが、その理由ははっきりしない。格子定数としては $5.159\text{\AA}$ が確かなようである。格子定数の温度変化は Street & Waters⁽⁶²⁾ によって測られ、次式で示される。

$$a_0(\text{\AA}) = 5.1584 + 3.81 \times 10^{-5} t (18^\circ \sim 777^\circ\text{C})$$

平均熱膨張係数は $7.39 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ になる。

Table 1 Lattice parameter data for ThN

Lattice parameter ($\text{\AA}$)	Reference
5.195	Chiotti(1952) ⁽²⁷⁾
5.1593 ± 0.0001	Street & Waters (1962) ⁽⁶²⁾
$5.1582 \sim 5.1608$	Olson & Mulford (1965) ⁽⁵²⁾
5.159 ± 0.002	Aronson & Auskern (1966) ⁽⁵⁵⁾
5.163	Auskern & Aronson (1967) ⁽⁷⁾
$5.155 \sim 5.162 \pm 0.001$	Benz <i>et al.</i> (1967) ⁽¹³⁾
5.158	Benz (1969) ⁽¹⁴⁾

(2) Th_3N_4

Benz & Zachariasen によって初めて結晶構造が決められた⁽¹⁰⁾。 Al_4C_3 型菱面体結晶と同型であって、空間群は $R\bar{3}m$ 、格子定数は $a_0 = 9.398 \pm 0.002\text{\AA}$, $\alpha = 23.78 \pm 0.01^\circ$ 、六方晶に対応させると $a_0 = 3.871 \pm 0.001\text{\AA}$, $c_0 = 27.385 \pm 0.005\text{\AA}$ になる⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。菱面体の単位格子当り 1 分子を含むので、計算密度は 10.55 g/cm^3 になる。原子の位置は次のとおりである。

六方晶	菱面体晶
3 Th(I) (000)	1 Th(I) (000)
6 Th(II) $\pm(00Z_1)$	2 Th(II) $\pm(Z_1Z_1Z_1)$
6 N(I) $\pm(00Z_2)$	2 N(I) $\pm(Z_2Z_2Z_2)$
6 N(II) $\pm(00Z_3)$	2 N(II) $\pm(Z_3Z_3Z_3)$

ここで、 $Z_1 = 0.222 \pm 0.003$, $Z_2 = 0.137$, $Z_3 = 0.389$

(3) $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$

Th のチッ化物のうち Th_2N_3 の存在がいわれ、Zachariasen によって $a_0 = 3.8833 \pm 0.0002\text{\AA}$, $c_0 = 6.1870 \pm 0.0003\text{\AA}$ の格子定数を持つ六方晶系の化合物として報告されていたが⁽⁷²⁾, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ であることがわかった⁹⁰。 La_2O_3 型六方格子の構造を持ち、単位格子当り 1 分子を含む。 $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}$ の原子位置は

$$2\text{Th} \pm (\frac{1}{3}\frac{2}{3}Z_1), Z_1 = 0.250 \pm 0.006$$

$$2\text{N} \pm (\frac{1}{3}\frac{2}{3}Z_2) Z_2 = 0.631$$

$$1\text{O} (000)$$

チッ素原子は最密充填された Th の 4 配位に、酸素は 6 配位の位置に入る。

(4) ThNX と $\text{Th}_2\text{N}_2\text{X}'$

ThN には付加化合物として ThNX (X はハロゲン)⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾, または $\text{Th}_2\text{N}_2\text{X}'$ (X' は酸素⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾, S, Se⁽¹⁵⁾, Se, Sb, Bi, Te⁽¹⁶⁾ など) がある。結晶構造は ThNF は LaOF 型, ThNX (X = Cl, Br, I) では PbFCl 型, $\text{Th}_2\text{N}_2\text{X}'$ では X' = S, Se は $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 型六方晶, 他は体心正方晶である。

III. U のチッ化物

1. U-N 系の状態図

U-N 系には UN と U_2N_3 の 2 つの化合物が存在する。結晶構造の立場からは UN_2 も存在するが、現在のところ存在条件ははっきりしない。U-N 系の相関係は Bugl & Bauer⁽²¹⁾⁽²²⁾, Benz & Bowman⁽¹¹⁾ に

Fig. 4 Phase diagram of the U-N system

よって調べられている。Fig. 4 はその結果である。UN と U_2N_3 の存在領域を温度とチッ素圧の関数として Fig. 5 に示した。UN の分解圧は多くの測定値があるのでその平均値を、 U_2N_3 の UN への分解圧は Bugl & Bauer⁽²²⁾ の結果を用いた。

Fig. 5 U-N equilibrium pressures

(1) U~UN

金属Uは融点が 1,132.3°C であって、室温から融点までの間に3つの変態がある。α相は室温から667.7°, β相は 667.7°~774.8°, γ相は 774.8°~融点の間にある⁽¹⁸⁾。Uの変態温度、融点はチッ素の溶け込みによってもほとんど影響を受けない。共晶組成は $UN_{0.02}$ である⁽¹¹⁾。

チッ素のUへの溶け込みは 1,600°C 付近より急激に増し、2,800°C, 1気圧下では4.6%に達する。チッ素の最大溶解量 $X_0(\%)$ は次式で与えられる⁽²²⁾。

$$X_0 = 2.45 \times 10^4 \exp(-38,800/RT)$$

(2) UN 相

UN は 1,100°C 以下では組成に幅がない化学量論的化合物であるが、それ以上の温度では過剰のUまたはチッ素を溶かすようになる。U 過剰側の組成は 1,500°C で $UN_{0.98}$, 1,800°C で $UN_{0.92}$, 2,850°C では $UN_{0.98}$ の値が報告されている⁽¹¹⁾。チッ素過剰側の境界は 1,400°C で $UN_{1.02}$, 1,600°C では $UN_{1.04}$ である⁽¹¹⁾。

融点はチッ素の圧力として 2.5 気圧にて測られている。すなわち、2,780°±30°C, Newkirk & Bates⁽⁴⁹⁾; 2,885°±30°C, Keller⁽⁴⁸⁾; 2,850°±30°C, Olson & Mulford⁽⁵⁰⁾; 2,850°±50°C, Bugl & Bauer⁽²¹⁾; 2,860°

±30°C, Johnson & Terry⁽⁴⁴⁾; 2,835°±30°C, Benz & Bowman⁽¹¹⁾。Benz は最近の測定にてチッ素の 3.5 気圧下で 2,830°±30°C を得ている⁽¹⁴⁾。これらの結果から UN の融点は 2,850°C とすることが出来る。UN の congruent 蒸発の組成は $UN_{0.98}$ ⁽¹¹⁾ と $UN_{0.99}$ ⁽¹⁴⁾ が報告されている。

(3) UN~UN₂

UN と U_2N_3 の間の領域は両者の混合相であって次の平衡が成り立つ。

U_2N_3 のチッ素の 1 気圧中における分解温度は 1,350°C である⁽²²⁾⁽⁵⁹⁾。 U_2N_3 には2つの変態があり、低温相 α- U_2N_3 は体心立方格子、高温相 β- U_2N_3 は六方周密格子の構造を持っている。

α- U_2N_3 の U 過剰側の境界は分解圧の測定から $UN_{1.54}$ ⁽²²⁾⁽⁶⁵⁾, $UN_{1.56-1.58}$ ⁽⁴²⁾, $UN_{1.57-1.59}$ ⁽⁴⁸⁾ が得られている。チッ素過剰側の境界は結晶構造の立場から $UN_{1.75}$ 付近にあり、これを越えた組成のチッ化物 UN_{2-x} は CaF_2 型になる⁽⁵⁸⁾⁽⁶⁷⁾。通常Uとチッ素との反応によって得られるチッ化物の組成は N/U 比として 1.75 以下である。

β- U_2N_3 の組成は $UN_{1.44-1.49}$ の間にある⁽¹¹⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶¹⁾。組成幅の存在ははっきりしない。α相からβ相の転移点については多くの報告があるが、一致した結果は得られていない。900°C 以下では転移はみられない。α=β相の変態速度は大きくない⁽⁵⁹⁾。

2. 結晶構造と格子定数

(1) UN

X線回折⁽⁵⁸⁾, 中性子線回折⁽⁴⁷⁾によって NaCl 型面心立方格子の構造であることが示されている。報告され

Table 2 Lattice parameter data for UN

Lattice parameter (Å)	Reference
4.890	Rundle <i>et al.</i> (1948) ⁽⁵⁸⁾
4.890±0.001	Mueller & Knott (1958) ⁽⁴⁷⁾
4.8897±0.0003	Austin & Gerds (1958) ⁽⁶⁰⁾
4.889±0.001	Kempton <i>et al.</i> (1959) ⁽⁴⁰⁾
4.8897±0.0004	Williams & Sambell (1959) ⁽⁷⁰⁾
4.8894±0.0004	Evans & Davis (1963) ⁽⁸²⁾
4.8900±0.0004	Anselin (1963) ⁽⁶⁴⁾
4.890±0.002	Berthold & Deliehausen (1966) ⁽¹⁷⁾
4.8894±0.0002	Sasa & Atoda (1970) ⁽⁵⁹⁾
4.8891±0.0003	Benz <i>et al.</i> (1970) ⁽¹⁶⁸⁾

た格子定数を Table 2 に示した。かなり良い一致を示し、 $a_0=4.8895\text{\AA}$ を確かな値とすることができる。急冷された UN は組成が $\text{UN}_{1.0}$ からずれても、格子定数には変化が認められない⁽¹¹⁾⁽⁵⁴⁾。これは急冷されたチッ化物が冷却中に過剰成分を析出するためと思われる。酸素はほとんど固溶しない。UN の格子定数の温度変化は $18^\circ\sim 949^\circ\text{C}$ の間で $a_0(\text{\AA})=4.88892+3.657\times 10^{-5}t+5.37\times 10^{-9}t^2$ の式で与えられる⁽³⁹⁾。平均熱膨張係数は $8.58\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ になる。なお、UN は 52°K に反強磁性-強磁性の Néel 温度があり、これ以下の温度では負の膨張係数を持つ⁽⁴⁶⁾。

(2) $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ は Mn_2O_3 型体心立方格子の構造(空間群は $T_h^7(\text{Ia}\bar{3})$)を有し、単位格子は 32 の U 原子と 48 の N 原子を含む。U 原子の位置は次のとおりである⁽⁵⁸⁾。

$$\text{U}(8a) \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$$

$$\text{U}(24d)\pm(u0\frac{1}{4}; \frac{1}{4}u0; 0\frac{1}{4}u;$$

$$\bar{u}\frac{1}{2}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\bar{u}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{4}\bar{u})$$

$$u=-0.012$$

格子定数は Rundle ら⁽⁵⁸⁾によって $10.678\text{\AA}$ が報告され、その後多くの測定がなされているので Table 3 に結果を示した。

Table 3 Lattice parameter data for U_2N_3

Cubic(Mn_2O_3 -type)		
Lattice parameter ($\text{\AA}$)		Reference
10.578		Rundle <i>et al.</i> (1948) ⁽⁵⁸⁾
10.68		Evans & Davis (1963) ⁽³²⁾
10.684		Trzebiatowski <i>et al.</i> (1962) ⁽⁶⁶⁾
10.706 ± 0.002		Benz & Bowman (1966) ⁽¹¹⁾
10.700		Berthold & Deliehausen (1966) ⁽¹⁷⁾
10.685 ± 0.002		Sasa & Atoda (1970) ⁽⁵⁹⁾
10.6840 ± 0.0004		Tagawa ⁽⁶⁵⁾
Hexagonal (La_2O_3 -type)		
Lattice parameter ($\text{\AA}$)		Reference
a_0	c_0	
3.69 ± 0.01	5.83 ± 0.01	Vaughan(1956) ⁽⁶⁸⁾
3.700	5.826	Trzebiatowski <i>et al.</i> (1962) ⁽⁶⁶⁾
3.699 ± 0.001	5.844 ± 0.003	Allbutt <i>et al.</i> (1964) ⁽²⁾
3.700 ± 0.002	5.847 ± 0.002	Benz & Bowman (1966) ⁽¹¹⁾
3.698 ± 0.002	5.839 ± 0.004	Stöcker & Naoumidis (1966) ⁽⁶¹⁾
3.696 ± 0.001	5.839 ± 0.004	Sasa & Atoda (1970) ⁽⁵⁹⁾
3.7000 ± 0.0002	5.847 ± 0.002	Benz <i>et al.</i> (1970) ⁽¹⁶⁸⁾
3.6976 ± 0.0004	5.833 ± 0.001	Tagawa ⁽⁶⁵⁾

U_2N_3 の格子定数はチッ素含量が増加すると逆に減少する。現在までに報告された組成と格子定数の関係を Fig. 6 に示した。 U_2N_3 の U 過剰側の境界における格子定数は $10.684\text{\AA}$ 付近にある。

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ の構造は CaF_2 型の UN_2 構造との関連のもとに論じられている⁽⁵⁸⁾。すなわち、 UN_2 ではチッ素 8 原子が U 原子の作る面心立方体の小立方体の 8 つの角に位置するが、8 N 原子のうち 2 N 原子を規則正しく取り除くと理想的な Mn_2O_3 型 U_2N_3 構造になる。

U_2N_3 回折像は UN_2 の回折像に単位格子の重複による弱い回折線を加えたものを示し、 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ の $1/2$ の格子定数が UN_2 のそれに対する関係にある。

$\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ は CaF_2 型 UO_2 と $1,000^\circ\text{C}$ 以上にて固溶体を作る⁽¹⁶⁸⁾。

(3) $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$

この化合物は La_2O_3 型六方最密格子の構造を持つ。空間群は $D_{3d}^5\text{-C}_{3m}$ である⁽⁶⁸⁾。格子定数の測定結果を Table 3 に示した。格子定数はいずれも $a_0=3.70\text{\AA}$,

Fig. 6 Lattice parameters of U_2N_3 as a function of composition

$c_0 = 5.83 \text{ \AA}$ の近傍にある。

β 相の生成, α - β 相の変態について多くの報告があるが^{(2)(11)(16b)(31)(45)(54)(59)(61)(68)}, 変態の機構, 条件は明らかにされていない。 β - U_2N_3 の生成条件としては温度は 800°C ないしはそれ以上, 組成は $UN_{1.49}$ またはそれ以下, チッ素圧は平衡圧付近であることが必要のように思われる。Stöcker & Naoumidis は $1,320^\circ\text{C}$, 1 気圧以下のチッ素中で UN または α - U_2N_3 を加熱して純粋な β 相を得た⁽⁶¹⁾。Martin は 1 気圧のチッ素中で示差熱分析を行い, $1,130^\circ\pm 20^\circ\text{C}$ にて変態の起ることを見出した⁽⁴⁸⁾。佐々木と阿刀田は 1 気圧のチッ素中で α - U_2N_3 を加熱すると $1,200^\circ\sim 1,330^\circ\text{C}$ では α 相と β 相の混合物, $1,350^\circ\text{C}$ では β - U_2N_3 の単一相 ($N/U = 1.44\sim 1.45$), それ以上の温度では β - U_2N_3 と UN の混合相になることを見出している⁽⁵⁹⁾。また田川は U_2N_3 の分解圧の測定中に $1,000^\circ\text{C}$ にてチッ素圧を 20 mmHg 以下に下げると等温線が低 N/U 側に移行することを見出し, X線回折によって β 相の生成を確認した⁽⁶⁵⁾。 α 相と β 相では組成が異なるので, 両者の間に次の平衡関係が成り立つものと思われるが⁽⁵⁹⁾, 平衡圧の実測はされていない。

(4) UN_2

UN_2 は CaF_2 型の結晶構造を持っている⁽⁵⁸⁾。非化

学量論的組成の化合物であって, $UN_{1.88\sim 1.86}$ の範囲のものが知られている⁽⁶⁷⁾。補外法によって求めた格子定数は $5.21 \text{ \AA}$, 理論密度は 12.42 g/cm^3 になる⁽⁶⁸⁾。

(5) UNX と U_2N_3X'

UN は Th のチッ化物と同じように, ハロゲンまたは Vb, Vb 族の元素と付加化合物を作る。ハロゲンとは正方晶の $UNF^{(71)}$, $PbFCl$ 型の $UNCl^{(88)}$, $UNBr$, $UNI^{(87)}$ の化合物を作る。 U_2N_3X' では X' として S, Se, P, As⁽¹⁵⁾, Te, Sb, Bi⁽¹⁶⁾ の入った化合物が知られている。結晶構造は $X'=S, Se, P, As$ では六方晶 Ce_2O_3S 型(空間群は P_3ml), $X'=Te, Sb, Bi$ では体心正方晶(空間群は $I4/mmm$) である。

IV. Np のチッ化物

Np-N 系では NpN が知られている。 $NaCl$ 型面心立方晶の構造を持ち, 格子定数は $4.8979 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ である。 82°K の Curie 温度以下では強磁性を示す⁽⁸⁰⁾。

V. Pu のチッ化物

1. Pu-N 系

PuN が Pu-N 系では唯一の化合物である。 $1,900^\circ\text{C}$ 以下では組成幅のない化学量論的化合物であるが, それ以上の温度では過剰の Pu を溶かした組成幅のあるチッ化物になる。溶融 Pu には $1,300^\circ\text{C}$ 付近では PuN , チッ素はわずかしき溶けない⁽⁴¹⁾。 PuN の融点は 1 気圧のチッ素中では $2,556^\circ\pm 15^\circ\text{C}$ ⁽²⁴⁾, $2,584^\circ\pm 30^\circ\text{C}$ ⁽⁵¹⁾ が報告されている。Spear & Leitnaker は congruent 溶融の温度として $2,830^\circ\pm 30^\circ\text{C}$, チッ素圧として 50 ± 20 気圧を推定している⁽⁶⁰⁾。

2. 結晶構造と格子定数

Zachariasen によって $NaCl$ 型面心立方格子の構造として解析された⁽⁷²⁾。格子定数は数多くの研究者によって測定されている。結果を Table 4 に示した。格子定数にかなりのバラツキが見られるが, この原因としては PuN が一部分酸化されて $Pu(N, O)$ の形に変わったか, あるいは self-damaging 効果⁽⁵⁵⁾ によるものであろう。酸化されると PuN の格子定数は大きく異なる傾向がある⁽⁴⁾。 PuN の格子定数としては $4.9050 \text{ \AA}$ が確かな値と思われる。熱膨張係数は高温 X線回折の結果から $12.29^{(56)}$, $13.80^{(25)}$, $11.20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{(53)}$ の各値が報告されている。

VI. Am のチッ化物

Am-N 系ではわずかに AmN の生成と格子定数が

Table 4 Lattice parameter data for PuN

Lattice parameter (Å)	Remarks	Reference
4.895±0.001	PuN _{0.907} After heated at 1,000°C Heated at 900°C Heated at 800°C Arc melting Pu in a N ₂ atmosphere; then heated at 1,500°C, 3 hr P _{N₂} =5.1 atm, 1,500°C, 3 hr P _{N₂} =17 atm, 2,700°C After ground in air N/Pu from 0.97~1.02 PuN _{0.99} PuN _{0.98}	Zachariasen (1949) ⁽⁷²⁾
4.905±0.002		Brown <i>et al.</i> (1955) ⁽²⁰⁾
4.9069±0.0005		Rand & Street (1962) ⁽⁵⁶⁾
4.9049±0.0005		
4.9044±0.0004		Anselin (1963) ⁽⁴⁾
4.9049±0.0005		
4.9051±0.0002		Olson & Mulford (1964) ⁽⁵¹⁾
4.9056±0.0003		
4.9055±0.0002		Pardue <i>et al.</i> (1967) ⁽⁵³⁾
4.9060±0.0005		Leary <i>et al.</i> (1967) ⁽⁴⁴⁾
4.9056±0.0002	PuN _{0.99} PuN _{0.98}	Bridger & Dell (1967) ⁽¹⁹⁾
4.9033~4.9046		Campbell (1969) ⁽²⁸⁾
4.9055		Kent & Leary (1969) ⁽⁴¹⁾
4.9055±0.0003		

報告されているに過ぎない⁽¹⁾。結晶構造は NaCl 型面心立方格子であって、格子定数は

$$5.000 \pm 0.004 \text{ Å (AmH}_2 + \text{NH}_3)$$

$$5.005 \pm 0.005 \text{ Å (Am + N}_2)$$

の 2 つが示されている。

— 参考文献 —

- (1) AKIMOTO, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2650 (1967).
- (2) ALLBUTT, M., JUNKISON, A.R., DELL, R.M.: Compounds of interest in nuclear reactor technology, *IMD Special Rep.* No.13, p.65 (1964), Metall. Soc. of AIME.
- (3) ALLBUTT, M., DELL, R.D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 705 (1968).
- (4) ANSELIN, F.: *J. Nucl. Mater.*, **10**, 301 (1963).
- (5) ARONSON, S., AUSKERN, A.B.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3937 (1966).
- (6) ARONSON, S., AUSKERN, A.B.: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1760 (1968).
- (7) AUSKERN, A.B., ARONSON, S.: *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1069 (1967).
- (8) AUSTIN, A.E., GERDS, A.F.: *BMI-1272*, (1958).
- (9) BASKIN, Y.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1708 (1967).
- (10) BENZ, R., ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, **21**, 838 (1966).
- (11) BENZ, R., BOWMAN, M.G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 264 (1966).
- (12) BENZ, R.: *ibid.*, **89**, 197 (1967).
- (13) BENZ, R., HOFFMAN, C.G., RUPERT, G.N.: *ibid.*, **89**, 191 (1967).
- (14) BENZ, R.: *J. Nucl. Mater.*, **31**, 93 (1969).
- (15) BENZ, R., ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, **B25**, 294 (1969).
- (16) BENZ, R., ZACHARIASEN, W.H.: *ibid.*, **B26**, 823 (1970).
- (16a) BENZ, R., BALOG, G., BACA, B.H.: *High Temp. Sci.*, **2**, 221 (1970).
- (16b) BENZ, R., HUTCHINSON, W.B.: *J. Nucl. Mater.*, **36**, 135 (1970).
- (17) BERTHOLD, H.J., DELLIEHAUSEN, C.: *Angew. Chem.*, **78**, 750 (1966).
- (18) BLUMENTHAL, B.: *J. Nucl. Mater.*, **2**, 197 (1960).
- (19) BRIDGER, N.J., DELL, R.M.: *AERE-R 5441*, (1967).
- (20) BROWN, F., OCKENDEN, H.M., WELCH, G.A.: *J. Chem. Soc.*, 4196 (1955).
- (21) BUGL, J., BAUER, A.A.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**, 425 (1964).
- (22) BUGL, J., BAUER, A.A.: *BMI-1692*, (1964).
- (23) CAMBELL, G.M.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 350 (1969).
- (24) CARROLL, D.F.: *HW-75125*, (1962).
- (25) CARROLL, D.F.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 406 (1963).
- (26) CARROLL, D.F.: *HW-SA-3370*, (1964).
- (27) CHIOTTI, P.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 123 (1952).
- (28) COSTA, P., LALLEMENT, R., ANSELIN, F., *et al.*: Compounds of interest in nuclear reactor

- technology, *IMD Special Rep.* No. 13, p. 83 (1964).
- ②9 COUNSELL, J.F., DELL, R.M., MARTIN, J.F.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1736 (1966).
- ③0 DE NOVION, C.H., LORENZELLI, R.: *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1901 (1968).
- ③1 EVANS, P.E.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**, 305 (1962).
- ③2 EVANS, P.E., DAVIES, T.J.: *J. Nucl. Mater.*, **10**, 43 (1963).
- ③3 GERDS, A.F., MALLETT, M.W.: *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 175 (1954).
- ③4 JOHNSON, B.M., TERRY, E.W.: Cited from Vozzella, P.A. and DeCrescente, M.A., *PWAC* -479, (1965).
- ③5 JUZA, R., SIEVERS, R.: *Naturwissenschaften*, **52**, 538 (1965).
- ③6 JUZA, R., SIEVERS, R., JUNG, W.: *ibid.*, **53**, 551 (1966).
- ③7 JUZA, R., MEYER, W.: *ibid.*, **53**, 552 (1966).
- ③8 KELLER, D.L.: *BMI-X-197*, 10006 and 10019, (1962).
- ③9 KEMPTER, C.P., ELLIOTT, R.O.: *J. Chem. Phys.*, **30**, 1524 (1959).
- ④0 KEMPTER, C.P., MCGUIRE, J. C., NADLER, M.R.: *Anal. Chem.*, **31**, 156 (1959).
- ④1 KENT, R.A., LEARY, J.A.: *High Temp. Sci.*, **1**, 176 (1969); see also *LA-3902*.
- ④2 LAPART, P.E., HOLDEN, R.B.: Compounds of interest in nuclear reactor technology, *IMD Special Rep.* No.13, p. 225 (1964).
- ④3 LAUGIER, J., MARTIN, J.M.: *J. Nucl. Mater.*, **28**, 215 (1968).
- ④4 LEARY, J.A., PRITCHARD, W.C., NANCE, R.L. et al.: "*Plutonium 1965*", p. 639 (1967), Chapman & Hall, London.
- ④5 MALLETT, M.W., GERDS, A.F.: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 292 (1955).
- ④6 MARPLES, J.A.C.: *AERE-R* 6279, (1969).
- ④7 MUELLER, M.H., KNOTT, H.W.: *Acta Crystallogr.*, **11**, 751 (1958).
- ④8 MÜLLER, F., RAGOSS, H.: "*Thermodynamics of Nuclear Materials, 1967*", p. 257 (1968), IAEA, Vienna.
- ④9 NEWKIRK, H.W., BATES, J.I.: *HW-59468*, (1959).
- ⑤0 OLSON, W.M., MULFORD, R.N.R.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 952 (1963).
- ⑤1 OLSON, W.M., MULFORD, R.N.R.: *ibid.*, **68**, 1048 (1964).
- ⑤2 OLSON, W.M., MULFORD, R.N.R.: *ibid.*, **69**, 1223 (1965).
- ⑤3 PARDUE, W.M., STORHOK, V.W., SMITH, R.A.: "*Plutonium 1965*", p. 721 (1967).
- ⑤4 PRICE, C.E., WARREN, I.H.: *Inorg. Chem.*, **4**, 115 (1965).
- ⑤5 RAND, M.H., FOX, A.C., STREET, R.S.: *Nature*, **195**, 567 (1962).
- ⑤6 RAND, M.H., STREET, R.S.: *AERE-M* 973, (1962).
- ⑤7 RUNDLE, R.E.: *Acta Crystallogr.*, **1**, 180 (1948).
- ⑤8 RUNDLE, R.E., BAENZIEGER, N.C., WILSON, A.S., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
- ⑤9 SASA, Y., ATODA, T.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 102 (1970).
- ⑥0 SPEAR, K.E., LEITNAKER, J.M.: *ORNL-TM* 2106, (1968).
- ⑥1 STÖCKER, H.J., NAOUMIDIS, A.: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **43**, 724 (1966).
- ⑥2 STREET, R.S., WATERS, T.M.: *AERE-M* 1115, (1962).
- ⑥3 TAGAWA, H.: *JAERI-memo* 3650, (1969).
- ⑥4 田川博章: 本誌, **12** [11], 658 (1970).
- ⑥5 TAGAWA, H.: To be published.
- ⑥6 TRZEBIATOWSKI, W., TROČ, R., LECIEJEWICZ, J.: *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sic. Chim.*, **10**, 395 (1962).
- ⑥7 TRZEBIATOWSKI, W., TROČ, R.: *ibid.*, **12**, 681 (1964).
- ⑥8 VAUGHAN, D.A.: *J. Metals*, **8**, 78 (1956).
- ⑥9 VENARD, J.T., SPRUIELL, J.E.: *J. Nucl. Mater.*, **27**, 257 (1968).
- ⑦0 WILLIAMS, J., SAMBELL, R.A.: *J. Less-Common Metals*, **1**, 217 (1959).
- ⑦1 YOSHIHARA, K., KANNO, M., MUKAIBO, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 985 (1969).
- ⑦2 ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, **2**, 388 (1949).
- ⑦3 ZACHARIASEN, W.H.: *ibid.*, **5**, 19 (1952).
- ⑦4 ZACHARIASEN, W.H.: "*The Actinide Elements*", p. 769 (1954), McGraw-Hill, New York.