

## Darstellung und Struktur einiger Gemischtvalenter ternärer Tantalnitride mit Lithium und Magnesium\*

Th. Brokamp und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund 50 (FRG)

(Eingegangen am 9. Juli 1991)

### Abstract

$\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  (ca.  $0.2 < x < \text{ca. } 1$ ) and  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  (ca.  $0.3 < x < \text{ca. } 1$ ) were synthesized by reaction of  $\text{Li}_3\text{N}$ , or either  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  or  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ , with  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ . The structure of  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  was determined by single-crystal and that of  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  by powder X-ray diffraction. The crystals of both compounds are cubic ( $Fm\bar{3}m$ ;  $Z=1$ ;  $a \approx 4.31 \text{ \AA}$  ( $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ ) or  $a \approx 4.36 \text{ \AA}$  ( $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$ )) with a NaCl structure (cations disordered).  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  ( $x=0.4$ ) can be described as a disordered high temperature phase of  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

Experiments aimed at attaining the tantalum-rich phase boundary for  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  with  $x=1$  ( $\text{LiTa}_3\text{N}_4$ ) and for  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  with  $x=1.6$  ( $\text{MgTa}_3\text{N}_4$ ) produced the new hexagonal phases  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  (ca.  $0.0 \leq x \leq \text{ca. } 0.02$ ;  $P6_3/mcm$ ;  $Z=3$ ;  $a=5.180 \text{ \AA}$ ;  $c=10.343 \text{ \AA}$  (for  $x=0.02$ )) and  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  (ca.  $0.0 \leq x \leq \text{ca. } 0.06$ ;  $P6_3/mcm$ ;  $Z=4$ ;  $a=5.205 \text{ \AA}$ ;  $c=10.425 \text{ \AA}$  (for  $x=0.06$ )). Powder X-ray and neutron diffraction data were used for the structure determination. The structures are of a filled up  $2\text{H-MoS}_2$  type and contain  $(\text{TaN}_2)^{3-}$  layers between which  $\text{Li}^+$  and  $\text{Ta}^{5+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  occupy octahedral holes surrounded by nitrogen.

### Zusammenfassung

$\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  (ca.  $0,2 < x < \text{ca. } 1$ ) und  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  (ca.  $0,3 < x < \text{ca. } 1$ ) wurden durch Umsetzung von  $\text{Li}_3\text{N}$  bzw.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  oder  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  mit  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  hergestellt. Die Struktur von  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  ist über Röntgenbeugung an Einkristallen, die von  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  an Pulvern aufgeklärt worden. Beide Substanzen kristallisieren kubisch ( $Fm\bar{3}m$ ;  $Z=1$ ;  $a \approx 4,31 \text{ \AA}$  ( $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ ) bzw.  $a \approx 4,36 \text{ \AA}$  ( $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$ )) im Kochsalztyp; die Kationen sind fehlgeordnet.  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  ( $x=0,4$ ) kann als Hochtemperaturphase von  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  gedeutet werden.

Versuche, die tantalreiche Phasengrenze für  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  mit  $x=1$  ( $\text{LiTa}_3\text{N}_4$ ) sowie für  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  mit  $x=1,6$  ( $\text{MgTa}_3\text{N}_4$ ) abzustecken, führten zu neuen, hexagonal kristallisierenden Phasen  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  (ca.  $0,0 \leq x \leq \text{ca. } 0,02$ ;  $P6_3/mcm$ ;  $Z=3$ ;  $a=5,180 \text{ \AA}$ ;  $c=10,343 \text{ \AA}$  (für  $x=0,02$ )) und  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  (ca.  $0,0 \leq x \leq \text{ca. } 0,06$ ;  $P6_3/mcm$ ;  $Z=4$ ;  $a=5,205 \text{ \AA}$ ;  $c=10,425 \text{ \AA}$  (für  $x=0,06$ )). Die Strukturen wurden über Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente an Pulvern ermittelt. Sie enthalten – einem aufgefüllten  $2\text{H-MoS}_2$ -Typ entsprechend –  $(\text{TaN}_2)^{3-}$ -Schichten, zwischen denen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Ta}^{5+}$  bzw.  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  N-Oktaederlücken besetzen.

\*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

## 1. Einführung

Bei Untersuchungen zur Darstellung von Lithiumtantalnitriden erhielten wir die Verbindung  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  [1]. Diese in einer geordneten Kochsalzvariante kristallisierende Substanz war Ausgangspunkt zur Synthese weiterer, reduzierter Lithiumtantalnitride, die sich auch z. B. beim Erwärmen von  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  bilden.

Magnesiumtantalnitride werden bisher in der Literatur nicht beschrieben. Versuche zur Darstellung solcher Nitride führten schnell zum Erfolg. Die ternären Mg-Verbindungen zeigen strukturchemisch große Ähnlichkeit mit den o.g. reduzierten Lithiumtantalnitriden.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Edukte und Reaktionsapparaturen

$\text{Ta}_3\text{N}_5$  wurde durch Umsetzung von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Reinheit > 99,999%, Fa. Ventron, Karlsruhe) mit  $\text{NH}_3$  (99,8%, Fa. Messer Griesheim GmbH, Düsseldorf) in einer Strömungsapparatur [2, 3] dargestellt und röntgenographisch [3, 4] charakterisiert.  $\text{LiNH}_2$  und  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  wurden durch Umsetzung von Lithium (Lithium > 99,9%, Fa. Ventron;  $^7\text{Li}$ : > 99,6%, wurde von der Kernforschungsanlage Jülich zur Verfügung gestellt) bzw. Magnesium (rod, Reinheit m3n4, Fa. Ventron, wird unter Schutzgas zu Spänen gefeilt) mit Ammoniak (99,999%, Fa. Messer Griesheim) in Autoklaven [5] erhalten.  $\text{Li}_3\text{N}$  (> 99,6%, Fa. Stream Chemicals GmbH, Kehl) und  $\text{TaCl}_5$  (> 99,9%, Fa. Ventron) wurden als Pulver bezogen.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  wurde durch kontrollierte thermische Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  gewonnen. Als Schutzgas in einem Hochtemperaturofen (HT 1800 VAC, Fa. Linn Elektronik, Hirschbach-Eschenfelde), in dem alle unten aufgeführten Umsetzungen durchgeführt wurden, diente Stickstoff (99,996%, Fa. Messer Griesheim). Tantalampullen (Innenvolumen: 0,8–2  $\text{cm}^3$ ) wurden aus Tantalrohr (Metallwerk Plansee Vertriebsgesellschaft mbH, Ostfildern) hergestellt. Gereinigte und unter Stickstoff ausgeheizte, verschraubbare Nickelampullen (Reinnickel, Werkstoff-Nr.: 2.4068; Innenvolumen: 2–4  $\text{cm}^3$ ; eingesetzt bis  $T_{\text{max}} = 1200$  °C) und Molybdäntiegel (TZM  $\hat{=}$  1%(Zr + Ti) + 99%Mo; Innenvolumen: 3–4  $\text{cm}^3$ ; eingesetzt bis  $T_{\text{max}} = 1500$  °C) wurden ebenfalls als Reaktionsgefäße benutzt. Die Handhabung der Substanzen erfolgte in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten [5].

### 2.2. Darstellung von $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ (kubisch) und $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ (hexagonal)

$\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  und  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  entstehen u.a. beim Erwärmen von  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  auf 1100–1200 °C. Das kubisch kristallisierende  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  erhält man durch Tempern von  $\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$  in verschraubten Molybdänampullen. Hexagonal kristallisierendes  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  bildet sich beim Tempern von Preßlingen in mit Argon gefüllten, ausgeheizten Quarzglasampullen. Nach der Reaktion ist die Ampulle (durch "verdampftes" Lithium) deutlich attackiert.

Dunkelrote, das Licht golden reflektierende Kristalle von  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  (Abb. 1) und grüne Kristalle von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  (Abb. 2) wurden im Temperaturgefälle nebeneinander erhalten, wenn ein Gemenge von ca. 0,22 g  $\text{Li}_3\text{N}$  mit ca. 0,065 g  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  in einer zugeschweißten Tantalampulle auf maximal 1500 °C erwärmt wurde (siehe auch Lit. 2).

Kristalle von  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  sind schwierig, solche von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  leichter zu erhalten. Letztere wurden mit einem max. Durchmesser von ca.

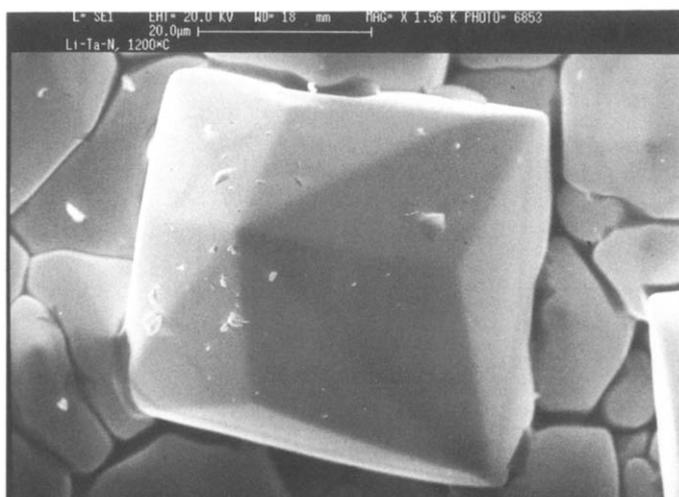


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahme eines Kristalls von  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ : man erkennt als Kristallform den Trigontrioktaeder (auch: Triakisoktaeder); Punktgruppe  $m\bar{3}m$  [6] sowie einen isometrischen Habitus.

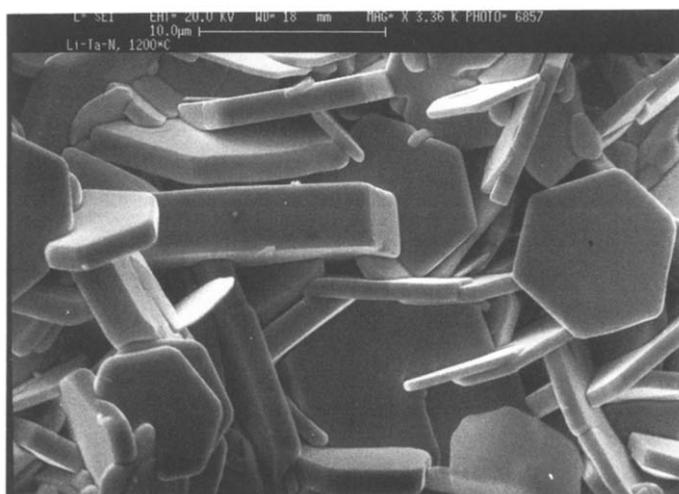


Abb. 2. REM-Aufnahme von Kristallen von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ : man erkennt Kristalle mit dünntafeligem Habitus und einer hexagonal prismatischen Tracht.

50  $\mu\text{m}$  und einer max. Dicke von ca. 5  $\mu\text{m}$  gezüchtet. Die Streuleistung dieser Kristalle für Röntgenstrahlung ist so gering, dass vorerst keine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen war.

Größere Mengen von feinkristallinem  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  erhält man durch 24 stündiges Erwärmen von ca. 0,255 g  $\text{LiNH}_2$  (geringer Überschuss) mit 6,447 g  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  in verschraubten Nickelampullen auf 1200 °C.

### 2.3. Darstellung von $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$ (kubisch) und $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$ (hexagonal)

$\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  entsteht beim Erwärmen von Gemengen aus  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  oder  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  oder auch  $\text{TaCl}_5$  bei Temperaturen (°C) zwischen  $900 \leq T \leq 1350$ . Um den Einfluss von Synthesetemperatur und Eduktverhältnis auf die Zusammensetzung von  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  zu studieren, wurden Ansätze mit insgesamt ca. 2 g  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  im Molverhältnis 6, 9 und 12:1 eingewogen und in Nickelampullen bzw. Molybdäntiegeln bei 900, 1050, 1200 und 1350 °C für 24 Stunden getempert. Da die unterschiedlichen Molverhältnisse bei den genannten Reaktionsbedingungen keinen messbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der Produkte haben, werden im folgenden die Ansätze nur noch nach der Reaktionstemperatur unterschieden.

Erhitzt man Preßlinge von  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  in offenen Tantaltiegeln auf Temperaturen von 1600 °C, so ist die Darstellung von "grobkristallinem"  $\epsilon\text{-TaN}$  [7, 8] möglich. Abbildung 3 zeigt "verwachsene" Kristalle.

Erniedrigt man das  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2:\text{Ta}_3\text{N}_5$  Eduktverhältnis auf Werte von ca. 3:2, so erhält man  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$ . Größere Mengen (ca. 5 g) dieser Substanz wurden hergestellt, indem  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (Molverhältnis 3,6:2, geringer Überschuss von  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ) in Nickelampullen 24 Stunden bei 1200 °C getempert werden.

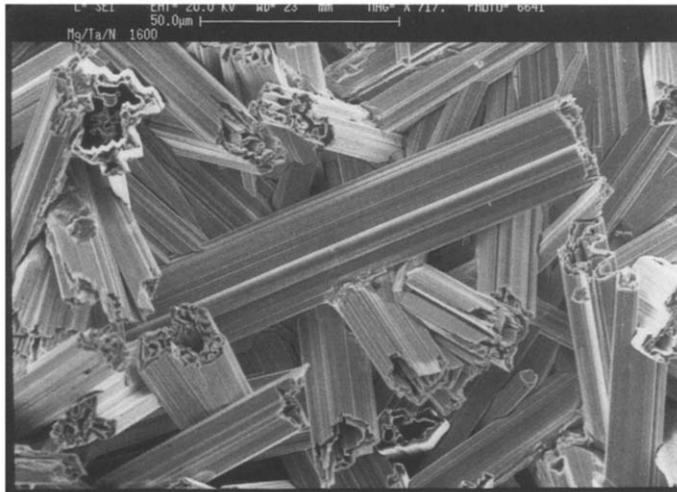


Abb. 3. "Verwachsene" Kristalle von  $\epsilon\text{-TaN}$ . REM-Aufnahme.

#### 2.4. Quantitativ chemische Analysen

Alle Präparate sind, wahrscheinlich wegen der Ausbildung einer dünnen Tantaloxid-Schutzschicht, gegen die Einwirkung von Luft und Wasser relativ stabil. Eine mehrmonatige Exposition von Lithium- oder Magnesiumtantalnitridpräparaten an der Luft zeigt keine optisch oder röntgenographisch erkennbaren Veränderungen.

Der in den  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4$ -Präparaten enthaltene Überschuß an  $Mg_3N_2$  wurde durch Waschen mit verd. HCl entfernt. Bei den anderen Präparaten wurde, da sie "röntgenographisch rein" erschienen, die "Ursubstanz" benutzt.

Die mit  $KHSO_4$  aufgeschlossene Substanz wurde in  $3 \text{ mol l}^{-1}$  HCl gekocht. Die Suspension wurde filtriert und der Niederschlag ( $Ta_2O_5$ -Gel) sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde bei  $900^\circ\text{C}$  getrocknet und als  $Ta_2O_5$  gewogen. Im Filtrat wurde Lithium flammenphotometrisch mit einem Beckman Atomic Absorption Spectrophotometer (1248, Fa. Beckman Instruments, München), Magnesium titrimetrisch (Titriplex III) bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde mit einer Verbrennungsapparatur (Elemental Analyser-Mod 1106, Fa. Carlo Erba Strumentazione, Mailand) ermittelt. Die mit diesen Analysemethoden erreichten Genauigkeiten sind wenig zufriedenstellend, teils bedingt durch die angewandten Methoden (Tantal, Magnesium: die Endpunkterkennung der Titration ist sehr problematisch), teils gerätebedingt (Lithium flammenphotometrisch: die Substanzmenge für die Verbrennungsapparatur liegt bei nur 1–3 mg).

Die Präparate wurden ebenfalls mittels energiedispersiver Analyse durch X-Strahlen (EDAX) (Stereoscan 360, Fa. Cambridge Instruments G.m.b.H., Nussloch) untersucht. Bei den Lithiumtantalnitriden wird nur Tantal, bei den Magnesiumtantalnitriden auch Magnesium detektiert. In keinem Präparat konnte Nickel nachgewiesen werden, weder auf diesem Wege noch mit Diacetyldioxim.

Analysenergebnisse von  $Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$  und  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$  sind in den Tabellen 1 und 2 niedergelegt. Für  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4$  sind sie zusammen mit den Ergebnissen röntgenographischer Bestimmungen in Tabelle 6 angegeben ( $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$ -Präparate wurden chemisch nicht analysiert).

#### 2.5. Röntgenbeugung an Kristallen von $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$

Präzessionsaufnahmen von zwei Einkristallen zeigen ein kubisches Kristallsystem (Lauesymmetrie  $m\bar{3}m$ ) und ein flächenzentriertes Bravaisgitter.

TABELLE 1

Analysenergebnisse von  ${}^7Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$ <sup>a</sup>

Element	Gew.%	Atomverh.
<sup>7</sup> Li	1,10(3)	0,96
N	8,9	3,86
Rest	90,0	—
Rest = Ta	90,0	3,04

<sup>a</sup>Atomverhältnis normiert auf (<sup>7</sup>Li + "Ta") = 4.

TABELLE 2

Analysenergebnisse von  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3^a$ 

Element	Gew.%	Atomverh.
Mg	6,0	1,04
N	9,3	2,79
Rest	84,7	—
Rest = Ta	84,7	1,96

<sup>a</sup>Atomverhältnis normiert auf  $(Mg + "Ta") = 3$ . Der relativ hohe Mg-Gehalt (das Molverhältnis Mg:Ta der Edukteinwaage beträgt 1,2:2) wird wahrscheinlich durch röntgenographisch nicht nachweisbare Mengen  $Mg_3N_2$  verursacht.

TABELLE 3

Daten zu Vierkreisdiffraktometer-Messungen (CAD-4) an  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4^a$ 

	Kristall 1	Kristall 2
Größ	$0,025 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}^3$	$0,025 \times 0,025 \times 0,05 \text{ mm}^3$
Strahlung	Ag $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Monochromator	Graphit	Graphit
Meßbereich	$1^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$	$1,5^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$
Gitterkonst.	$4,306(1) \text{ \AA}$	$4,3073(3) \text{ \AA}$
Volumen der EZ	$79,84 \text{ \AA}^3$	$79,913 \text{ \AA}^3$
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
$F_0$	709	715
$F_0$ asym. Einheit	66	52
$F_0^2 \geq 1\sigma F_0^2$	66	52
Extinktionskoeff.	$1,60(1) \times 10^{-4}$	$1,55(2) \times 10^{-4}$
<i>R</i> -Werte Datenmittelung	3,6%	3,9%
Ungewichtet	1,9%	1,6%
Gewichtet ( $w = 1$ )	2,5%	1,9%

<sup>a</sup>Bei beiden Messungen wurde die ganze Kugel gemessen. Die *R*-Werte erhält man nach Anwendung des Programms DIFABS (Teil der SDP-Programme [9]) (*R*-Werte (ungewichtet/gewichtet) (%) vor DIFABS: Kristall 1, Ag  $K\alpha$ : 3,7/4,2; Kristall 2, Mo  $K\alpha$ : 4,0/4,5).

Röntgenbeugungsintensitäten dieser Kristalle wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf-Nonius, Solingen) gemessen. Kristallographische und messtechnische Daten enthält Tabelle 3.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programmpaket SDP [9].  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  kristallisiert danach im NaCl-Typ, die Kationen sind fehlgeordnet. Tabelle 4 enthält die Strukturparameter.

## 2.6. Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern

Guinier-Aufnahmen und asymmetrische Debye-Scherrer Aufnahmen nach Straumanis von  $Mg_{2,\delta-x}Ta_{1,\beta+x}N_4$  lassen sich kubisch mit Gitterkonstanten zwischen  $4,356$  und  $4,366 \text{ \AA}$  indizieren. Die Auslöschung  $h+k, k+l, h+l=2n$  weist auf ein flächenzentriertes Bravaisgitter hin.

TABELLE 4

Strukturparameter von  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  (K, Kristall)

Lage	$x$	$y$	$z$	Atom	Besetzung		Temperaturfaktor $B$ ( $\text{\AA}^2$ )	
					K. 1	K. 2	K. 1	K. 2
4a	0	0	0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ta} \\ \text{Li} \end{array} \right.$	2,15(6)	2,20(6)	0,430(5)	0,445(5)
					1,85(6)	1,80(6)		
4b	0	0	0,5	N	4,0(1)	4,0(1)	0,51(6)	0,60(6)

Guinier-Diagramme von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  können hexagonal mit Gitterkonstanten von  $a = 5,204 \text{ \AA}$  und  $c = 10,425 \text{ \AA}$  indiziert werden. Man findet als Auslöschungsbedingungen  $0, k, l: l = 2n$ ;  $h, 0, l: l = 2n$  (mögliche Raumgruppen:  $P6_3/mcm$  (Nr. 193),  $P6c2$  (Nr. 188) und  $P6_3cm$  Nr. 185)).

Guinier-Diagramme von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  können hexagonal mit Gitterkonstanten von  $a' = 2,99 \text{ \AA}$ , und  $c = 10,34 \text{ \AA}$  (Auslöschungsbedingung  $h, h, l: l = 2n$ ; mögliche Raumgruppen:  $P6_3/mmc$  (Nr. 194),  $P62c$  (Nr. 190) und  $P6_3mc$  (Nr. 186)) oder mit Gitterkonstanten von  $a = 5,182 \text{ \AA} \approx a' \times 3^{1/2}$  und  $c = 10,34 \text{ \AA}$  (Auslöschungsbedingungen: s.  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$ ) indiziert werden. Die Überstrukturlinien  $- a' \times 3^{1/2} -$  treten bei pulverförmigen Präparaten (getempert bis  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf. Guinier-Aufnahmen von "grobkristallinen" Präparaten (die bei wesentlich höheren Temperaturen hergestellt werden,  $T_{\text{Max}} = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigen diese Überstrukturlinien nicht.

Röntgenbeugungsdaten (293 K; Cu-Strahlung; Pulverdiffraktometer der Fa. Philips, Eindhoven, NL; Goniometer PW 1050/25, Meßelektronik PW 1360/00/01/02; die analogen Messdaten werden mittels eines 16 bit A/D-Wandlers erfaßt [2]) wurden von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ ,  $\text{Mg}_{2,5-x}\text{Ta}_{1,5+x}\text{N}_4$  und  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  sowie Neutronenbeugungsdaten von  $^7\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  und  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  gemessen. Die Messung am Pulverdiffraktometer des Neutronendoppeldiffraktometers SV-7 (Vanadium-Küvette; 300 K;  $\lambda = 1,09 \text{ \AA}$ ; KFA Jülich, Reaktor FRJ2) wurde freundlicherweise von Herrn Dr. W. Schäfer durchgeführt, ebenso eine Untergrund- und  $2\theta$ -Korrektur der Meßdaten. Der Peak bei  $10^\circ$  in  $2\theta$  – vgl. Abb. 5 – ist ein gerätebedingtes Artefakt. Der hohe Untergrund der Messung wird durch die fehlende Kollimation der Neutronen auf der Detektorseite verursacht. Eine Messung im Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, Reaktor DR 3 am Diffraktometer TAS 3 wurde freundlicherweise von Herrn Dr. P. Müller an  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  (Aluminium-Küvette; 298 K;  $\lambda = 1,52856 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die mit einer Schrittweite von  $0,05289^\circ 2\theta$  ermittelten Messwerte wurden über eine quadratische Lagrange-Interpolation auf eine Schrittweite von  $0,05^\circ 2\theta$  umgerechnet.

Die Beugungsdaten wurden nach der Rietveld-Methode [10] mit dem Programm DBW 3.2.1 [11] ausgewertet. Mit den Röntgenbeugungsdaten wurden die Strukturparameter für Tantal bestimmt und bei der Auswertung der Neutronenbeugungsdaten festgehalten. Die Strukturparameter für

Stickstoff und Lithium wurden mit den Neutronenbeugungsdaten bestimmt und bei der Auswertung der Röntgenbeugungsdaten festgehalten.

Die Beugungsdaten für  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4$  können wie bei  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  gedeutet werden. Auch diese Substanz kristallisiert im NaCl-Typ mit fehlgeordneten Kationen. In Tabelle 5 werden meß- und auswertungstechnische Daten, in Tabelle 6 die Ergebnisse der Auswertung röntgenographischer Daten zusammen mit den Ergebnissen chemischer Analysen aufgeführt.

Die Ähnlichkeit (Reflexlagen und -intensitäten) der Beugungsdiagramme von  $Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$  und  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$  mit denen von  $Ta_5N_6$  ("□  $Ta_5N_6$ ") (□, Oktaederlücke) [12, 13] und  $ScTaN_{1-x}$  [14] helfen bei der Erstellung erster Strukturmodelle. Petrunin et al. [13] geben nach "Röntgen- und Neutronenstrukturanalyse" folgende Daten für  $Ta_5N_6$  an:  $a = 5,16 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,27 \text{ \AA}$ ;  $P6_3/mcm$ ; Tantal auf 4d und 6g ( $x = 0,330$ ) und Stickstoff auf 12k ( $x = 0,337$ ;  $z = 0,621$ ); Standardabweichungen fehlen.

In den Tabellen 7 und 8 findet man meß- und auswertungstechnische Daten, in den Abb. 4–7 die angepaßten Beugungsdiagramme und in den Tabellen 9–11 Strukturdaten zu beiden Verbindungen. Die Struktur von  $Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$  mit  $a = 2,99 \text{ \AA}$  ist wahrscheinlich isotyp zum  $ScTaN_{1-x}$ ; in der

TABELLE 5

Meß- und auswertungstechnische Daten zu Pulverdiffraktometermessungen an  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4^a$

	Synthesetemp. $T$ (°C)			
	900	1050	1200	1350
Schrittweite (Grad $2\theta$ )	0,05	0,05	0,05	0,02
Temp.-Par. $B(\text{\AA}^2)$ Kationen	0,44(4)	0,47(5)	1,33(6)	1,1(1)
Stickstoff	-0,1(4)	0,4(4)	0,8(4)	0,7(4)
Gitterkonst. $a(\text{\AA})$	4,359(1)	4,362(1)	4,367(1)	4,361(1)
Volumen EZ $V(\text{\AA}^3)$	82,84(2)	82,98(2)	83,26(2)	83,00(2)
$R_{\text{Profil}}$ (%)	7,43	6,35	4,93	5,78
$R_{\text{Profil, gew.}}$ (%)	11,20	8,90	6,73	8,45
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	2,96	2,42	2,80	3,02
Meßbereich (Grad)	$33 \leq 2\theta \leq 107$			
Strahlung	Cu $K\alpha$			
Zahl der Reflexe	16			
Zahl der verf. Parameter	9			
-Struktur:	3			
Kationenbesetzung	1			
Temperaturparameter	2			
-Profil:	6			
Gitterkonst.	1			
Zeroshift	1			
Halbwertsbreiten	3			
Skalierung	1			

<sup>a</sup>Der zweite Teil der Tabelle gilt für alle Präparate, im ersten Teil wird nach der Synthesetemperatur aufgliedert.

TABELLE 6

Ergebnisse chemischer (C) und röntgenographischer (R) Analysen an  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$ <sup>a</sup>

Temperatur <i>T</i> (°C)	Gitterk. <i>a</i> (Å)	Gew.%				Atomverhältnis		
		Meth.	Mg	Ta	N	Mg	Ta	N
900	4,359(1)	C	7,5	78,1	9,5	1,68	2,32	3,69
		R				1,60	2,40	—
1050	4,362(1)	C	10,5	74,9	10,6	2,04	1,96	3,60
		R				2,00	2,00	—
1200	4,367(1)	C	12,5	72,0	12,1	2,24	1,76	3,80
		R				2,28	1,72	—
1350	4,361(1)	C	13,2	76,6	12,2	2,32	1,68	3,68
		R				2,36	1,64	—

<sup>a</sup>Die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Kationen ist auf 4 normiert, gerundet um 0,04. Die Standardabweichungen der Atomverhältnisse (Kationen) liegen bei beiden Analyseverfahren bei ca. 5%. Die Summe der Gew.% liegt deutlich unter dem Sollwert 100% (s.o.).

TABELLE 7

Meß- und auswertungstechnische Daten zur Röntgen- und Neutronenbeugung an  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ <sup>a</sup>

	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung
Wellenlänge (Å)	1,5405; 1,5443	1,095
Start- $2\theta$ (Grad)	10	4,8
Ende- $2\theta$ (Grad)	114	88,0
Schrittweite (Grad $2\theta$ )	0,05	0,1
Gitterkonst. (Å) <i>a</i>	5,180(1)	5,181(1)
<sup>c</sup>	10,343(1)	10,351(2)
Vol. der EZ (Å <sup>3</sup> )	240,35(7)	240,53(9)
Zahl der Reflexe	146 ( $\alpha_1$ und $\alpha_2$ )	113
>5% $I_{\text{Obs, Max}}$	39	36
Zahl der verf. Parameter	13	13
-Struktur:	6	8
Tantallagen	1	—
Stickstofflagen	—	2
Besetzungen	2	1
Temp.-Parameter	3	3
-Profil:	7	7
Untergrund	0	0
Gitterkonst.	2	2
Zeroshift	1	3
Halbwertsbreiten	3	3
Skalierung	1	1
$R_{\text{Profil}}$ (%)	6,26	1,83
$R_{\text{Profil, gew}}$ (%)	8,41	2,57
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	3,76	1,21

<sup>a</sup>Die Wellenlänge  $\lambda$  der Neutronen wird zu 1,09 Å angegeben. Die beste Verfeinerung der Daten erhält man mit  $\lambda = 1,095$  Å.

TABELLE 8

Meß- und auswertungstechnische Daten zur Röntgen- und Neutronenbeugung an  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$ 

	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung
Meßbereich (Grad)	$12 \leq 2\theta \leq 114$	$15 \leq 2\theta \leq 120,6$
Schrittweite (Grad $2\theta$ )	0,02	0,05
Wellenlänge (Å)	1,5405; 1,5443	1,52856
Gitterkonst. (Å) $a$	5,205(1)	5,203(1)
$c$	10,425(1)	10,425(1)
Volumen der EZ (Å <sup>3</sup> )	244,69(7)	244,41(7)
Zahl der Reflexe ( $\alpha_1$ und $\alpha_2$ )	144	82
> 5% $I_{\text{Obs, Max}}$	43	36
Zahl der verf. Parameter	12	20
-Struktur:	5	7
Tantallagen	1	—
Stickstofflagen	—	2
Besetzungen	1	2
Temp.-Parameter	3	3
-Profil:	7	13
Untergrund	—	6
Gitterkonst.	2	2
Zeroshift	1	1
Halbwertsbreiten	3	3
Skalierung	1	1
$R_{\text{Profil}}$ (%)	6,55	12,47
$R_{\text{Profil, gew.}}$ (%)	8,56	17,71
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	4,34	6,97

Schicht, in der sich dort Scandium befindet, ist hier Lithium und Tantal statistisch fehlgeordnet eingebaut.

Abbildung 8 zeigt die Zeichnung eines Strukturmodells von  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  ( $x=0$ ). Am Rand ist die Packungsfolge der hexagonalen Schichten durch kleine griechische (Anionen) und große römische Buchstaben (Kationen) beschrieben. Um den räumlichen Eindruck zu verstärken, sind die Atome einer Schicht durch Striche miteinander verbunden.

### 3. Diskussion

Sowohl bei den kubischen als auch bei den hexagonalen Phasen gelingt die Anpassung von Strukturparametern in guter Übereinstimmung mit chemischen Daten. Die erhaltenen Werte und die daraus berechneten Atomabstände sind mit den an  $\delta\text{-Ta}_5\text{N}_6$  bzw.  $\text{Ta}_5\text{N}_6$  bestimmten Werten vergleichbar.

Wie groß die Phasenbreite bei den hexagonalen Phasen ist, läßt sich vorläufig nur abschätzen. Die Röntgenbeugung liefert Ergebnisse, die zwar nahe bei  $x=0$  liegen. Sie weichen aber mit  $x=0,06(1)$  ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$ ) und  $x=0,02(1)$  ( $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ ) davon ab. Die Neutronenbeugungsdaten führen in beiden Fällen zu so großen Standardabweichungen, daß sie keine Aussage bezüglich der Phasenbreite zulassen.

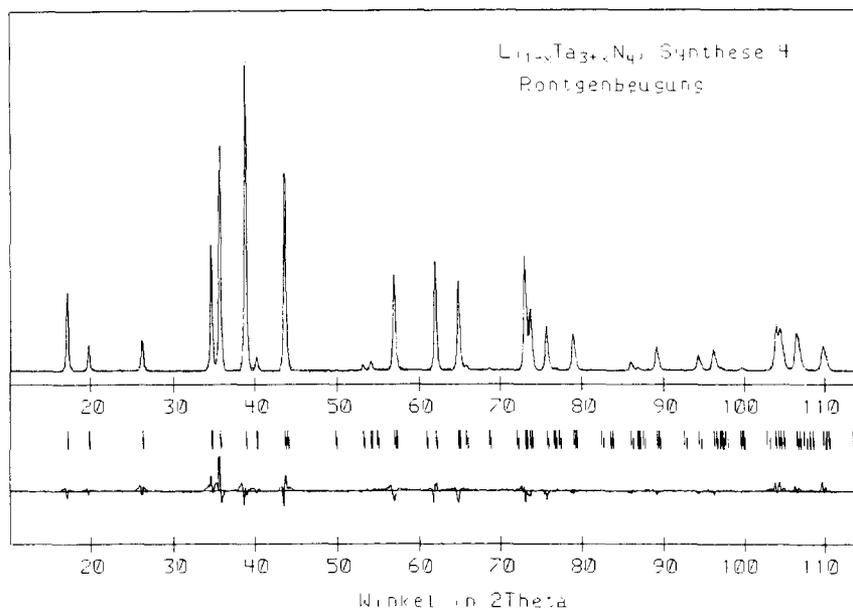


Abb. 4. Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ .

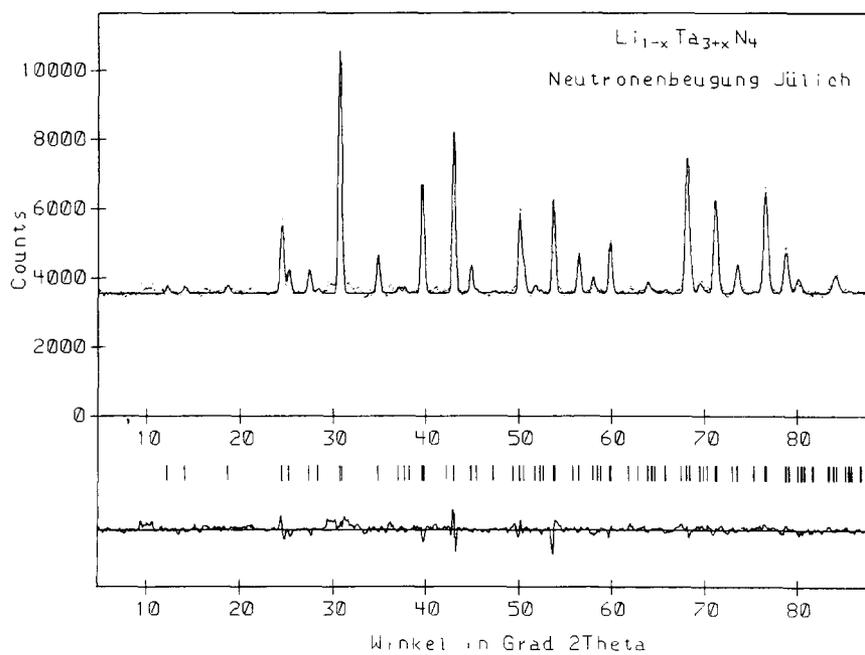


Abb. 5. Neutronenbeugungsdiagramm von  ${}^7\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$ .

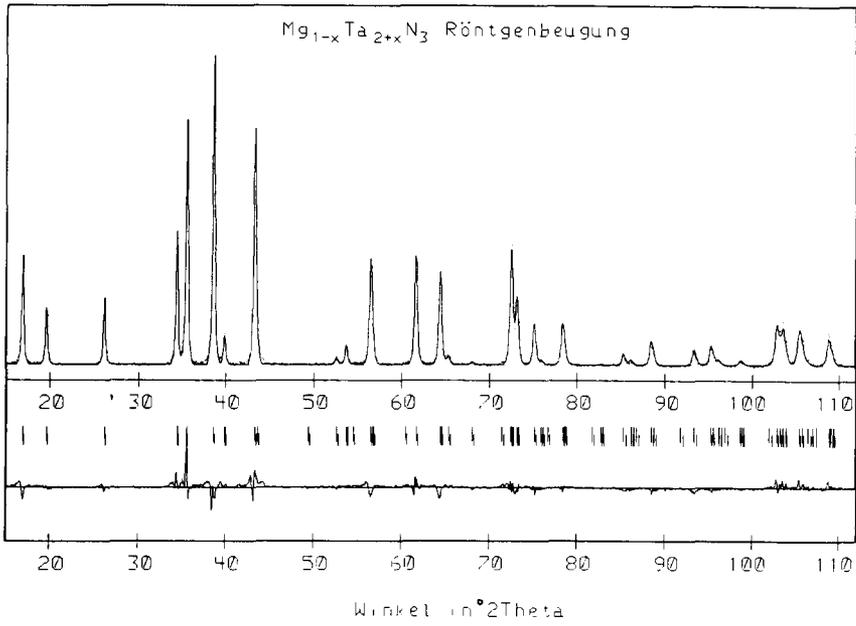


Abb. 6. Röntgenbeugungsdiagramm von  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$ .

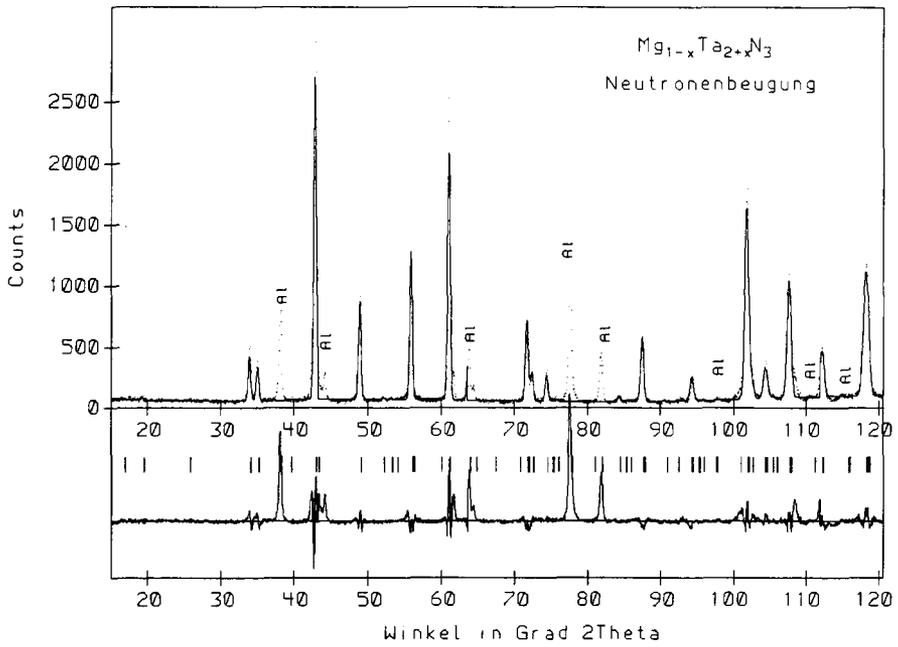


Abb. 7. Neutronenbeugungsdiagramm von  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$ .

TABELLE 9

Strukturdaten für  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4^a$ 

Atom	Lage	Temp. $B(\text{\AA}^2)$	
		Röntg.	Neutr.
Li1, Ta1	2a: 0, 0, 0	0,79(8)	-0,1(3)
Li2, Ta2	4d: 1/3, 2/3, 0	0,79(8)	-0,1(3)
Ta3	6g: $x, 0, 1/4$ ( $x=0,3314(6)$ )	0,31(4)	0,0(1)
	12k: $x, 0, z$ ( $x=0,336(2); z=0,6194(3)$ )	0,5(3)	0,11(4)

<sup>a</sup>3 Formeleinheiten pro EZ; hexagonal, Raumgruppe Nr. 193,  $P6_3/mcm$ ; Gitterkonstanten:  $a=5,183(1)$  Å;  $c=10,341(1)$  Å.

TABELLE 10

Besetzung:  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4^a$ 

Atom	Lage	Röntg.		Neutr.	
		Li	Ta	Li	Ta
Li1, Ta1	2a: 0, 0, 0	1,77(1)	0,23(1)	1,86(6)	0,14(6)
Li2, Ta2	4d: 1/3, 2/3, 0	1,18(2)	2,82(2)	1,07(8)	2,93(8)
		2,95(3)	3,05(3)	2,93(14)	3,07(14)

<sup>a</sup>Die Besetzung der Lage 12k (Stickstoff) wird zu 12,0(3) verfeinert.

TABELLE 11

Strukturdaten für  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3^a$ 

Atom	Lage	Temp. $B(\text{\AA}^2)$		Besetzung	
		Neutr.	Röntg.	Neutr.	Röntg.
Mg1 } Ta1 }	4d: 1/3, 2/3, 0	0,5(2)	1,07(5)	4,0(5)	3,76(2)
Ta2	2a: 0, 0, 0	0,5(2)	1,07(5)	0,0(5)	0,24(2)
Ta3	6g: $x, 0, 1/4$ ( $x=0,3360(4)$ (Röntgenb.))	0,3(1)	0,53(3)		
N	12k: $x, 0, z$ ( $x=0,327(1); z=0,6206(2)$ (Neutronenb.))	0,19(5)	0,8(2)	11,9(2)	-

<sup>a</sup>3 Formeleinheiten pro EZ; hexagonal, Raumgruppe Nr. 193,  $P6_3/mcm$ ; Gitterkonstanten:  $a=5,205(1)$  Å;  $c=10,425(1)$  Å.

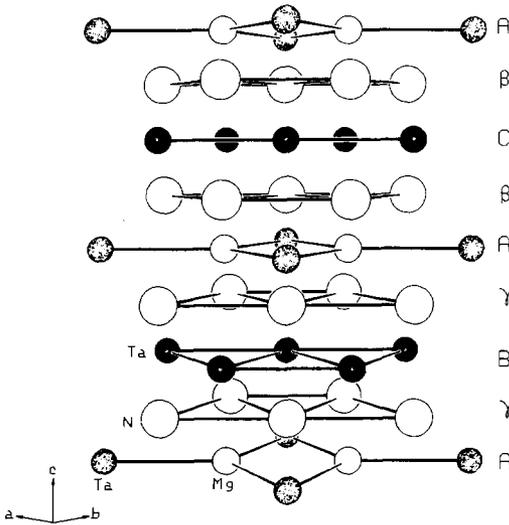


Abb. 8. Zeichnung eines Strukturmodells von  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$  ( $x=0$ ).

Bei  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4$  wird gezeigt, daß zumindest in einem Teilgebiet des quasibinären Phasendiagrammes von  $\delta-TaN_x$  [13, 15, 16] und eines hypothetischen "Mg<sub>2</sub>TaN<sub>3</sub>" eine Mischkristallreihe besteht. Die Analysen an Präparaten von  $Mg_{2,6-x}Ta_{1,3+x}N_4$  belegen, daß eine Korrelation von Herstellungstemperatur mit der Zusammensetzung, aber nicht mit den Gitterkonstanten besteht. Eine Auftragung der Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung zeigt eine positive Abweichung von der Vegard'schen Regel. Dieses wird üblicherweise als ein Hinweis auf Entmischung bei tiefen Temperaturen gedeutet [17]. Bei  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  wurde nicht gezielt versucht, Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung herzustellen; das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ( $x \approx 0,2$ ) und der Befund, daß auch ausgehend von  $Li_2Ta_3N_5$  ( $x \approx 0,4$ )  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  zugänglich ist, weisen auch dort auf eine große Phasenbreite hin. Die an den beiden Einkristallen ermittelten Zusammensetzungen liegen erwartungsgemäß sehr nahe beieinander.

Im Hinblick auf Bemühungen zur Synthese eines (geordneten)  $LiTaN_2$  ist interessant, daß  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  isotyp zu  $\beta-LiFeO_2$  [18] ist. Letzteres läßt sich durch Tempern in das geordnete  $\alpha-LiFeO_2$  [18] überführen.  $Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$  ist der zweite gesicherte Fall einer isotypen Verbindung zwischen  $MTaN_2$  und  $MFeO_2$  (M, Alkalimetall;  $\beta-LiFeO_2 - Li_{2-x}Ta_{2+x}N_4$ ;  $\alpha-NaFeO_2 - NaTaN_2$  und  $KFeO_2 - KTaN_2(?)$ ) [18, 19]. Einige Beispiele von  $A_2BO_3$ -Verbindungen mit Kochsalzstruktur werden in der Literatur erwähnt. Eine Zusammenstellung bis etwa 1964 findet man dazu bei R.W.G. Wyckoff [18].

In Tabelle 12 sind Gitterkonstanten sowie Kation-Kation  $d(Ta-Ta)$ - und Kation-Stickstoff  $d(Ta-N)$ -Abstände der hier vorgestellten kubischen Substanzen sowie vergleichbarer binärer Tantalnitride zusammengestellt.  $Ta_4N_5$  kristallisiert tetragonal in einer NaCl-Defektstruktur ("□  $Ta_4N_5$ ") [12].

TABELLE 12

Gitterkonstanten und Abstände in binären und ternären Tantalnitriden mit NaCl(ähnlichem)-Strukturtyp

Substanz	Gitterk. (Å)	$d(\text{Ta-Ta})$ (Å)	$d(\text{Ta-N})$ (Å)
$\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$	4,31	3,05	2,15
$\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$	4,36–4,37	ca. 3,09	ca. 2,18
$\delta\text{-Ta}_x\text{N}_x$ [15, 16]	4,33–4,35	ca. 3,07	ca. 2,17
$\text{Ta}_4\text{N}_5$ [12]	4,320 ( $a'$ )	3,05	2,16
	4,269 ( $c'$ )	3,02	2,13

Daher werden zwei "Gitterkonstanten" angegeben, die sich auf die Abmessungen einer pseudo-NaCl-Zelle beziehen.

Die sehr ähnlichen Abstände lassen sich nur unzureichend mit einem einfachen "Ionen-Modell" erklären. Berechnet man für die Kationen in  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$  und  $\text{Mg}_{2,6-x}\text{Ta}_{1,3+x}\text{N}_4$  mittlere Ionenradien, so erhält man in beiden Fällen Werte von 0,70 Å ("( $\text{Li}^+$ )<sub>1,8</sub>( $\text{Ta}^{5+}$ )<sub>1,8</sub>( $\text{Ta}^{3+}$ )<sub>0,4</sub> $\text{N}_4$ " bzw. " $(\text{Mg}^{2+})_2\text{Ta}^{5+}\text{Ta}^{3+}\text{N}_4$ ":  $\text{Li}^+$ , 0,76 Å;  $\text{Mg}^{2+}$ , 0,72 Å;  $\text{Ta}^{3+}$ , 0,72 Å;  $\text{Ta}^{5+}$ , 0,64 Å [20]; Daten für KZ=6). Damit müssten die Gitterkonstanten der beiden ternären Verbindungen kleiner als die von  $\delta\text{-Ta}_x\text{N}_x$  sein. Dieses ergibt sich jedoch nur bei  $\text{Li}_{2-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_4$ .

Bei Verringerung des Lithium- bzw. Magnesiumgehalts (bezogen auf die kubischen Phasen) tritt eine drastische Strukturänderung auf; die Stapelfolge der Schichten (Metallatome) ändert sich von der einer kubisch dichten ( $c^3$ ) zu einer  $(hc)^2$ -Packung (Notation nach Jagodzinski). Die letztgenannte Stapelfolge wird beispielsweise im 2H-MoS<sub>2</sub> (" $\square\text{MoS}_2$ ":  $\square$  (Oktaederlücke) als "Quasimetall") und als Antityp im TiP und TiAs realisiert [21].

Hinweise auf Ursachen dieser Strukturänderung können die Zusammensetzung der Phasen, die Valenz der Atome sowie deren Koordination geben. Ihre Zusammensetzung zeigt, daß Tantal (partiell) "reduziert" vorliegen muß. Betrachtet man die Ta-N-Abstände (Tabelle 13) und die Ta-Koordination (Abb. 9 und 10), so erkennt man, daß zwei Gruppen von Ta-Atomen existieren:  $d(\text{Ta-N}) \approx 2,14$  Å (Tantal in Oktaederlücken);  $d(\text{Ta-N}) \approx 2,18$  Å (Tantal in trigonalen Prismen). Berücksichtigt man dieses, so ist bei den hexagonalen Phasen die einfachste Möglichkeit, einen Ladungsausgleich herbeizuführen, dadurch gegeben, daß in den Oktaederlücken  $\text{Ta}^{5+}$  und in den trigonalen Prismen  $\text{Ta}^{3+}$  vorliegt. Damit erhält man für  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$  ( $x=0$ ),  $(\text{Ta}^{5+})_2(\text{Mg}^{2+})_4(\text{Ta}^{3+})_6(\text{N}^{3-})_{12}$  und für  $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3+x}\text{N}_4$  ( $x=0$ ),  $(\text{Ta}^{5+})_3(\text{Li}^+)_3(\text{Ta}^{3+})_6(\text{N}^{3-})_{12}$ ; jede der acht hexagonalen Schichten (innerhalb der Elementarzelle) hat dann eine Ladung von  $\pm 18$  Elektronen, die sich gegenseitig kompensieren (Abb. 11).

Eine Erklärung für die bevorzugte trigonal prismatische statt einer oktaedrischen Koordination von  $\text{Ta}^{3+}$  kann durch das (erweiterte) Zintl-Klemm-Busmann Konzept gegeben werden. Die Kationen  $\text{Li}^+$  bzw.  $\text{Mg}^{2+}$

TABELLE 13

Abstände in  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$  und  $Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$ 

Lage-Lage	$Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$		$Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$	
	Atom-Atom	Abstand (Å)	Atom-Atom	Abstand (Å)
2a-12k	Ta2-N	2,116(3)	"Li1"-N	2,090(6)
2a-4d	Ta2-Mg1	3,005(1)	"Li1"-Ta2	2,992(1)
2a-6g	Ta2-Ta3	3,139(6)	"Li1"-Ta3	3,104(2)
4d-12k	Mg1-N	2,156(3)	"Ta2"-N	2,137(6)
4d-6g	Mg1-Ta3	3,127(1)	"Ta2"-Ta3	3,112(1)
6g-12k	Ta3-N	2,191(3)	Ta3-N	2,177(7)
6g-12k	Ta3-N	2,213(5)	Ta3-N	2,233(8)
6g-6g	Ta3-Ta3	2,993(3)	Ta3-Ta3	2,975(4)
6g-6g	Ta3-Ta3	3,029(3)	Ta3-Ta3	3,001(4)
12k-12k	N-N	2,698(3)	N-N	2,709(15)
12k-12k	N-N	2,948(6)	N-N	2,927(6)
12k-12k	N-N	3,034(1)	N-N	2,985(12)
12k-12k	N-N	3,036(3)	N-N	3,026(6)
12k-12k	N-N	3,093(5)	N-N	3,051(13)

und  $Ta^{5+}$  sind dann zwischen den Schichten des Zintl-Anions  ${}^2_{\infty}[(TaN_2)^{3-}]$  (vgl.  $2H-MoS_2$ ) eingelagert.

Bei  $2H-MoS_2$  wird die trigonal prismatische Umgebung der Mo-Atome u.a. auch über die Ligandenfeldtheorie erklärt [22]. Die trigonal prismatische Anordnung von Liganden bewirkt eine "vier über eins" Aufspaltung der d-Orbitale. Das (gefüllte)  $d_{z^2}$ -Orbital wird dabei energetisch stark abgesenkt während die (leeren)  $d_{xy}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale angehoben werden. Ein Vergleich von Bandstrukturen für  $ZrS_2$  (CdI<sub>2</sub>-Typ) und  $2H-MoS_2$  zeigt die Energieabsenkung des  $d_{z^2}$ -Orbitals vom  $ZrS_2$  zum  $2H-MoS_2$  deutlich [23].

Hoppe und Meyer vergleichen in ihrer Arbeit über  $LiNbO_2$  [24] den Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) der  $LiNbO_2$ -Struktur (2287,8 kcal mol<sup>-1</sup>) ("aufgefülltes  $2H-MoS_2$ ", analog  $ScTa_{1-x}N_{3+x}$ ) mit einem hypothetischen  $LiNbO_2$  mit  $\alpha-NaFeO_2$ -Struktur (2314,9 kcal mol<sup>-1</sup>) ("aufgefülltes  $CdCl_2$ " bzw. geordnete Kochsalzvariante). Danach ist aufgrund der MAPLE-Werte eine Entscheidung für einen der beiden Strukturtypen nicht sicher. Dieses könnte – ggf. unterstützt durch weitere Rechnungen am  $NaNbO_2$  [25] (isotyp zu  $LiNbO_2$ ) und dem Vergleich von  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_3$  ( $x=0$ ) in der hexagonalen Struktur und im  $\beta-Li_2SnO_3$ -Typ [26] (Kochsalzvariante) – die Bedeutung der oben angeführten elektronischen Argumente als Ursache für die Stabilisierung der gefundenen Strukturen hervorheben.

In Tabelle 14 sind neben den hier behandelten Verbindungen noch einige vergleichbare Nitride aufgeführt. Die von Schönberg [27, 28] beschriebenen Nitride  $TrTa_2N_{ca.2,5}$  ( $Tr \equiv Fe, Co, Ni$ ) sind wahrscheinlich isotyp zum  $Mg_{1-x}Ta_{2+x}N_4$ , das Nitrid  $MnTa_3N_4$  ist wahrscheinlich isotyp zum  $Li_{1-x}Ta_{3+x}N_4$  (ungeordnete Phase). Das  $ScTa_{1-x}N_{3+x}$  kann als das letzte Glied

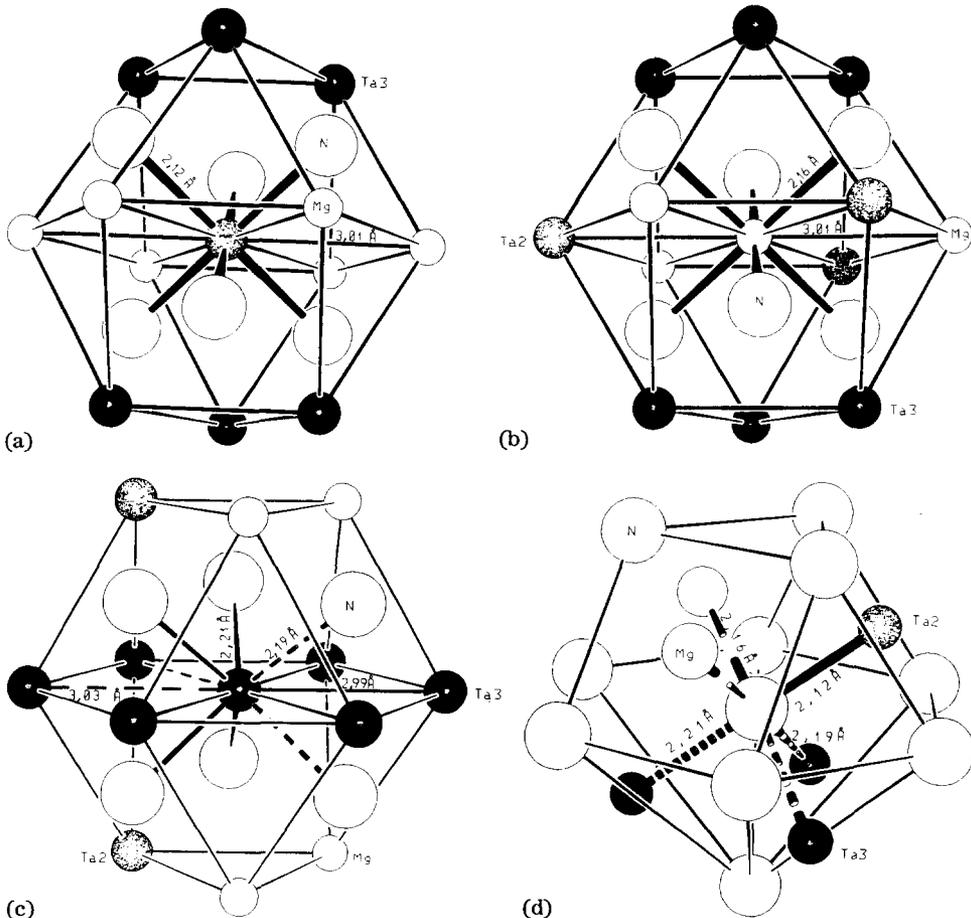


Abb. 9. Umgebung von (a) Ta<sub>2</sub>; (b) Magnesium (c) Ta<sub>3</sub> und (d) Stickstoff in Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>2+x</sub>N<sub>3</sub>.

der "Schrägbeziehungsreihe" Li<sub>1-x</sub>Ta<sub>3+x</sub>N<sub>4</sub>, Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>2+x</sub>N<sub>3</sub>, ScTaN<sub>1-x</sub> betrachtet werden. Die letztgenannte Phase ist möglicherweise auch mit größerem Stickstoffgehalt darstellbar (ScTa<sub>2</sub>N<sub>2</sub>?); Ettmayer und Lengauer [14] geben einen chemisch analytisch ermittelten N-Gehalt von 38 at.% an.

### Dank

Wir danken den Herren Dr. P. Müller, RWTH Aachen, Institut für Anorganische Chemie und Dr. W. Schäfer, Universität Bonn, Mineralogisches Institut, für die Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie das Bundesministerium für Forschung und Technologie (Ja2DOR) haben die Arbeit mit Sachbeihilfen unterstützt.

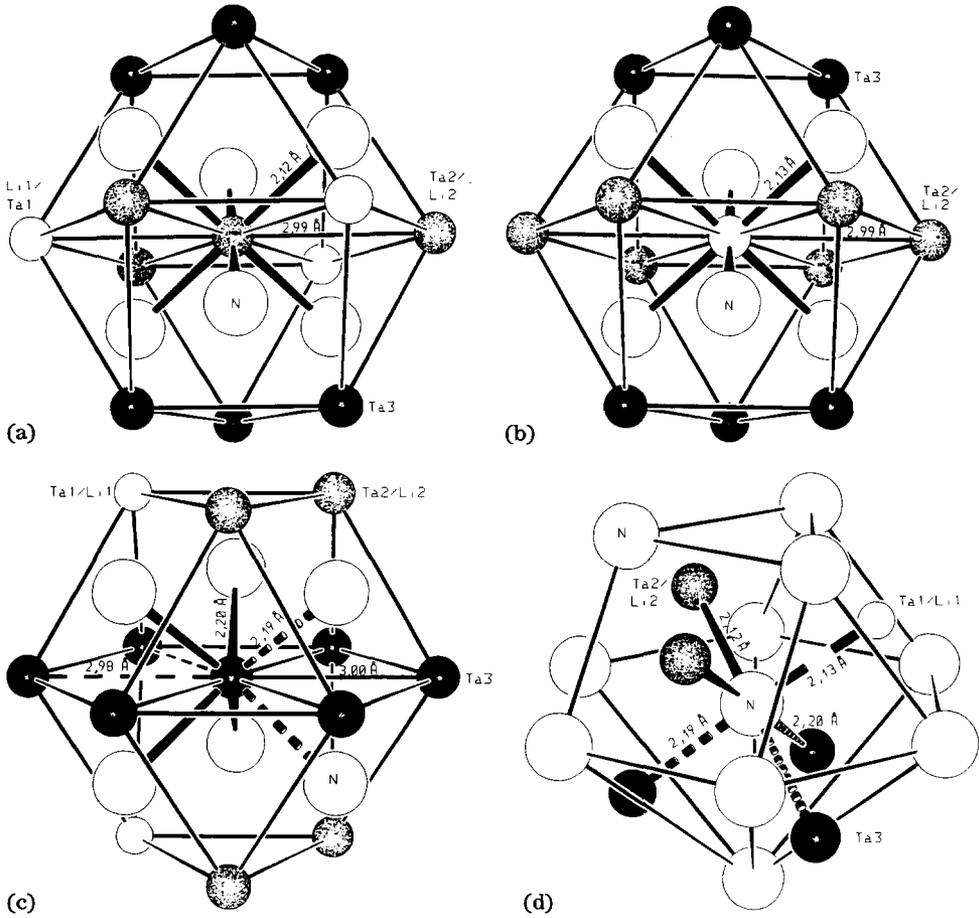


Abb. 10. Umgebung von (a) Li<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>; (b) Li<sub>1</sub>/Ta<sub>1</sub>; (c) Ta<sub>3</sub> und (d) Stickstoff in Li<sub>1-x</sub>Ta<sub>3+x</sub>N<sub>4</sub>.

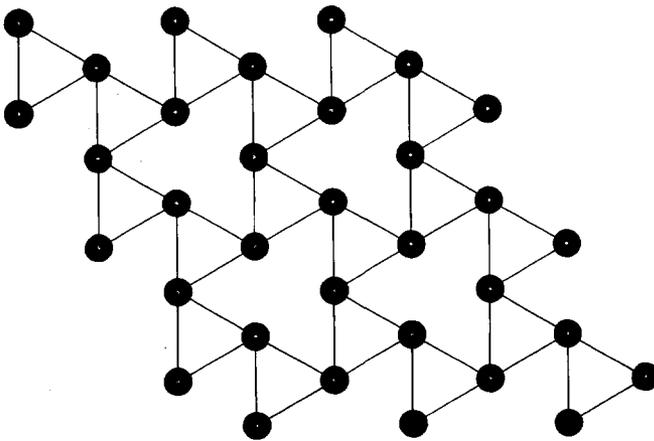


Abb. 11. Anordnung der kürzeren Ta<sub>3</sub>-Ta<sub>3</sub>-Abstände in den B-Schichten für Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>2+x</sub>N<sub>3</sub>; bei Li<sub>1-x</sub>Ta<sub>3+x</sub>N<sub>4</sub> sind die Verhältnisse genau umgekehrt.

TABELLE 14

Gitterkonstanten und mittlere Abstände in binären und ternären, hexagonal kristallisierenden Tantalnitriden

Substanz	Gitterk. (Å)	Abstände (Å)		Ko. <sup>a</sup>
		$d(\text{Ta-Ta})$	$d(\text{Ta-N})$	
$\theta\text{-Ta}_x\text{N}_x$ [27]	$a=5,085/3^{1/2}$ $c=2,885$	2,94 2,89	2,23	P
$\text{Ta}_5\text{N}_6$ [12]	$a=5,1766$ $c=10,353$	2,99 3,11	ca. 2,14	B
$\text{MnTa}_3\text{N}_4$ [28]	$a=5,236/3^{1/2}$ $c=10,49$	3,02 3,15	—	B
$\text{NiTa}_2\text{N}_{2,45}$ [28]	$a=5,168$ $c=10,36$	2,98 3,11	—	B
$\text{CoTa}_2\text{N}_{2,50}$ [28]	$a=5,161$ $c=10,30$	2,98 3,10	—	B
$\text{FeTa}_2\text{N}_{2,60}$ [28]	$a=5,156$ $c=10,31$	2,98 3,10	—	B
$\text{ScTa}_{1-x}$ [14]	$a=5,2949/3^{1/2}$ $c=10,5738$	3,06	—	P
$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{3-x}\text{N}_4$	$a=5,180$ $c=10,343$	2,99 3,10	ca. 2,14	B
$\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_{2+x}\text{N}_3$	$a=5,206$ $c=10,425$	3,00 3,14	ca. 2,14	B

<sup>a</sup>Die Spalte Ko. gibt einen Hinweis für die Koordination der Ta-Atome durch Stickstoff an (P, trigonal prismatisch; B, oktaedrisch und trig. pris.).

## Literatur

- 1 Th. Brokamp und H. Jacobs, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 47.
- 2 Th. Brokamp, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1991.
- 3 G. Brauer, J. Weidlein und J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 348 (1966) 298.
- 4 J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, 402 (1973) 47.
- 5 H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.*, 8 (1982) 381.
- 6 H. Burzlaff und H. Zimmermann, *Kristallsymmetrie, Kristallstruktur*, Verlag Rudolf Merkel, Erlangen, 1986.
- 7 G. Brauer und K. H. Zapp, *Z. anorg. allg. Chem.*, 277 (1954) 129.
- 8 L. E. Conroy und A. N. Christensen, *J. Solid State Chem.*, 20 (1977) 205.
- 9 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi (eds.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S. 64.
- 10 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- 11 D. B. Wiles und R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.*, 14 (1981) 149. Benutzt wird die von P. Rudolf, Texas A&M University, Department of Chemistry, 1983 erstellte Version 3.2.1.
- 12 A. Fontbonne und J.-C. Gilles, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 6 (1969) 181.
- 13 V. F. Petrunin, N. I. Borovinskaya und A. N. Pityulin; *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.*, 207 (1980) 191.
- 14 W. Lengauer und P. Ettmayer, *J. Less-Common Met.*, 141 (1988) 157.
- 15 R. Kieffer, P. Ettmayer, M. Freundhofmeister und J. Gatterer, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 483.
- 16 J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer und R. Kieffer, *Montash. Chem.*, 106 (1975) 1137.

- 17 A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Chichester, 1984, S. 367.
- 18 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Edn., Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1964.
- 19 J. Grins und D. Louer, *J. Solid State Chem.*, 87 (1990) 114.
- 20 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32 (1976) 751.
- 21 B. G. Hyde und S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, Chichester, 1989.
- 22 P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- 23 A. D. Yoffe, *Chem. Soc. Rev.*, 5 (1976) 51.
- 24 G. Meyer und R. Hoppe, *J. Less-Common Met.*, 46 (1976) 55.
- 25 G. Meyer und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 424 (1976) 128.
- 26 G. Kreuzberger, F. Stewner und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 379 (1970) 242.
- 27 N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 199.
- 28 N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 213.