

Über Tantalnitride mit der Zusammensetzung $TaN_{1.0}$ *

Von

G. Brauer und E. Mohr-Rosenbaum

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg,
Lehrstuhl für Anorganische Chemie

(Eingegangen am 23. Dezember 1970)

Tantalum Nitrides with the Composition $TaN_{1.0}$

A tantalum nitride phase with the WC-type structure which formerly was believed to be $TaN_{0.8-0.9}$ has been re-detected. This phase is formed preferentially by nitriding tantalum metal powder with ammonia gas at 850° to 1200° C, the reaction products, however, always containing additionally other tantalum nitrides (Ta_2N , ε - TaN , Ta_5N_6). Though this phase, called ϑ - TaN , could not be prepared free from other tantalum nitrides, it could be proved to have a composition corresponding to $TaN_{1.0}$. The phase seems to have no homogeneity range if prepared free from contamination with other elements.

Eine früher als $TaN_{0.8-0.9}$ beschriebene Tantalnitridphase mit einer Kristallstruktur vom WC-Typ konnte wieder aufgefunden werden. Sie entsteht vorzugsweise beim Nitridieren von Tantalmetallpulver mit NH_3 -Gas bei 850 bis 1200° C, jedoch stets nur im Gemisch mit anderen Tantalnitriden (Ta_2N , ε - TaN , Ta_5N_6). Obgleich eine Reindarstellung dieser als ϑ - TaN bezeichneten Phase nicht gelang, konnte indirekt ihre chemische Zusammensetzung mit Sicherheit als der Formel $TaN_{1.0}$ entsprechend festgestellt werden. Ein Homogenitätsgebiet meßbarer Breite scheint die Verbindung ϑ - TaN nicht zu haben, wenn sie frei von Verunreinigungen fremder Elemente ist.

Brauer und Zapp^{1, 2} sowie Schönberg³ haben fast gleichzeitig festgestellt, daß unter den Tantalnitriden eine Phase mit der Formelzusammensetzung TaN existiert. Sie hat eine hexagonale Kristallstruktur und kein Homogenitätsgebiet nachweisbarer Breite. Schönberg nannte diese Verbindung ε - TaN . In derselben Mitteilung³ beschrieb Schönberg auch eine von ihm mit δ bezeichnete Tantalnitrid-Phase, bei welcher er glaubte, einen etwas niedrigeren Stickstoffgehalt und ein Homogenitäts-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ G. Brauer und K.-H. Zapp, Naturwiss. **40**, 604 (1953).

² G. Brauer und K.-H. Zapp, Z. anorg. allgem. Chem. **277**, 129 (1954).

³ N. Schönberg, Acta chim. Scand. **8**, 199 (1954).

gebiet von ungefähr $\text{TaN}_{0,8}$ bis $\text{TaN}_{0,9}$ beobachtet zu haben. Da wir in unseren früheren Untersuchungen² dieses Nitrid nicht auffinden konnten, haben wir erneut verschiedene Methoden zur Herstellung von Tantalnitriden daraufhin geprüft, ob sie gestatten, die von *Schönberg* als $\delta\text{-TaN}_{0,8-0,9}$ bezeichnete Phase zu erzeugen. Wie im experimentellen Teil näher aufgeführt ist, verwendeten wir dabei die Nitridierung von Tantalmetall mit N_2 oder mit NH_3 sowie den thermischen Abbau von $\epsilon\text{-TaN}_{1,0}$ und von Ta_3N_5 , gewonnen aus Ta_2O_5 und NH_3 ⁴. Wir haben nun neuerdings die Phase „ $\text{TaN}_{0,8-0,9}$ “ wieder auffinden können. Ihre Entstehung erwies sich als an bestimmte, relativ eng begrenzte Versuchsbedingungen gebunden; hieraus ist erklärlich, daß wir sie früher übersehen hatten. Wir möchten jedoch vorschlagen, diese Tantalnitridphase nicht nach *Schönberg* als δ -Tantalnitrid, sondern künftig als ϑ -Tantalnitrid zu bezeichnen.

Unsere Gründe dafür sind, daß in der Literatur gelegentlich von einem Tantalnitrid TaN mit kubisch flächenzentriertem Gitter vom Steinsalztyp berichtet wurde^{5, 6}. Da dessen Existenz kürzlich bestätigt werden konnte⁷, sollte diese Phase die für die isotypen Phasen TaC , NbN , NbC , VN , VC allgemein eingebürgerte Bezeichnung δ erhalten.

In vielen Versuchsreihen mit variierten Bedingungen, von denen als Beispiele zwei Serien in Tab. 1 wiedergegeben sind, gelang es uns nicht, das ϑ -Nitrid in reiner Form zu erhalten. Es trat stets im Gemisch mit anderen Tantalnitridphasen auf, wie die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben bewiesen. Oft waren sogar mehr als 2 Nitride gleichzeitig anwesend. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß Ungleichgewichtszustände vorlagen, und daß die Bildungskinetik der verschiedenen Nitride offenbar eine dominierende Rolle bei allen unseren Präparationen bildete. Ähnliche Gemische aus mehreren Tantalnitridphasen, darunter $\vartheta\text{-TaN}$, erhielten übrigens auch *Fontbonne* und *Gilles*⁸ beim thermischen Abbau des stickstoffreichen Nitrids Ta_3N_5 .

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts an solchen Proben, die nur $\epsilon\text{-TaN}$ und $\vartheta\text{-TaN}$ zusammen enthielten, ergab, unabhängig vom Anteil der beiden Nitride, exakt die für eine Formel $\text{TaN}_{1,00}$ geltenden Werte. Da das seit langem genau bekannte Nitrid $\epsilon\text{-TaN}$ diese Zusammensetzung

⁴ G. Brauer, J. Weidlein und J. Strähle, Z. anorg. allgem. Chem. **348**, 298 (1966).

⁵ R. Kieffer, Radex-Rundschau **1963**, 352.

⁶ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, S. 288. Wien: Springer. 1963.

⁷ Private Mitteilung von Prof. R. Kieffer und Dr. P. Eitmayer, Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

⁸ A. Fontbonne und J.-C. Gilles, Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. **6**, 181 (1969).

Tabelle 1. Reaktion von Tantalmetallpulver mit NH₃

Temp., °C	Reaktions- dauer, Stdn.	Stickstoff- gehalt, %	Geschätzte Mengen- anteile (%) der Phasen nach Röntgenbefund			
			TaN _{0.5}	Ta ₅ N ₈	δ-TaN	ε-TaN
1. Serie						
	24	4.93	70	—	30	—
850	+ 38	5.74	40	—	60	—
	+ 102	6.58	30	10	60	—
	+ 77	6.98	20	20	60	—
900	+ 15	6.98	20	20	60	—
950	+ 20	6.98	20	20	60	—
1000	+ 14	7.13	15	25	60	—
	+ 17	7.35	10	30	60	—
1050	+ 14	7.43	5	35	60	—
	+ 39	7.68	—	40	60	—
1080	+ 16	8.17	—	60	40	—
1100	+ 13	8.17	—	60	40	—
1150	+ 11	7.06	—	—	30	70
1400	+ 4	7.06	—	—	—	100
2. Serie						
1150	16	7.07	—	—	60	40
1350	+ 2	7.07	—	—	20	80
	+ 4	7.07	—	—	Spuren	~100
1400	+ 5	7.07	—	—	—	100

hat, können wir mit Sicherheit schließen, daß auch die Phase δ-TaN der Formel TaN_{1.00} und nicht, wie von *Schönberg* angenommen, TaN_{0.8-0.9} entspricht. Trotz mehrfach abgewandelter Versuchsbedingungen beobachteten wir bei diesem Nitrid auch nie eine Lageverschiebung der Röntgeninterferenzlinien, so daß wir ihm kein Homogenitätsgebiet nachweisbarer Breite zuschreiben können*.

Wenn *Schönberg*³ früher an der gleichen Phase verschiedene Gitterkonstanten und verschiedene Prozentgehalte an Stickstoff festgestellt zu haben glaubte, so möchten wir nach unseren neueren Erfahrungen annehmen, daß er Präparate mit starkem und wechselndem Gehalt an Verunreinigungen — vorwiegend wohl Sauerstoff — in Händen hatte. Aus seiner Veröffentlichung ist jedenfalls nicht zu entnehmen, daß er die Zusammensetzung seiner Versuchsproben durch chemische Totalanalyse kontrolliert hätte.

* Kürzlich ist es im Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn gelungen, aus gewöhnlichem ε-Tantalnitrid durch Anwendung hohen Druckes und hoher Temperatur die δ-Nitridphase in reiner Form ohne Beimischung anderer Nitride zu erzeugen. Hierüber soll demnächst gesondert berichtet werden.

Alle von uns für ϑ -TaN beobachteten Interferenzen im Röntgenpulverdiagramm (vgl. Tab. 2) lassen sich lückenlos hexagonal indizieren.

Tabelle 2. Pulverdiagramm eines Gemisches von ε -TaN und ϑ -TaN
($\sim 50 : 50$)

Guinier-Kamera nach Hofmann und Jagodzinski, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung 1.540536 Å; Vorstrahlbereich. Interner Standard: Silicium, $a = 5.4304$ Å. Die d_c -Werte wurden mit den Gitterkonstanten für ε -TaN $a = 5.186$ und $c = 2.913$ Å, für ϑ -TaN $a = 2.936$ und $c = 2.885$ Å berechnet. In der Spalte I_o bedeutet sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach

hkl		I_o	d_o	d_c
ε -TaN	ϑ -TaN			
001		ss	2.917	2.913
	001	mst	2.888	2.885
110		st	2.599	2.593
	100	sst	2.544	2.543
101		st	2.446	2.444
111		s	1.938	1.937
	101	sst	1.907	1.908
201		mst	1.781	1.778
300		s	1.499	1.497
	110	st	1.467	1.468
121				
002		s	1.454	1.456
	002	s	1.441	1.442
301		ss	1.332	1.331
	111	ms	1.307	1.308
220		ms	1.297	1.296
112	200	st	1.269	1.271
	102	ms	1.253	1.255
221		ss	1.182	1.184
	201	ms	1.157	1.163
131		s	1.140	1.145

Die Vermessung der durchwegs scharf ausgebildeten Linien ergab die von Präparat zu Präparat nicht variierenden Gitterkonstanten $a = 2.936 \pm \pm 0.002$ Å, $c = 2.885 \pm 0.002$ Å. Nimmt man die beobachtete Abfolge der Reflexintensitäten hinzu, so kommt man zur Bestätigung der Feststellung von Schönberg³, daß ein einfach hexagonales Teilgitter der Tantalatome vorliegt. Über die Positionen der Stickstoffatome lassen sich aus den Röntgenpulveraufnahmen keine Aussagen machen. Es ist vernünftig, nach Schönberg die folgenden Lagen zu wählen: Raumgruppe $\bar{P}6m2$ (Nr. 187); 1 Ta in (1a) 000; 1 N in (1f) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$. Damit besäße

δ-TaN die gleiche Struktur, wie sie für WC festgestellt wurde⁹. Es wäre allerdings auch möglich, daß die Stickstoffatome sich in dem gleichen Tantal-Teilgitter statistisch auf die Punktlagen $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} + \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ verteilen, oder auch, daß NiAs-Typ vorliegt; dann müßte die *c*-Gitterkonstante verdoppelt und eine Besetzung der Elementarzelle mit 2 Ta in 000, 00 $\frac{1}{2}$, 2 N in $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ gewählt werden (Raumgruppe z. B. P6₃/mmc). Zwischen diesen Strukturen ließe sich vermutlich durch Neutronenbeugung unterscheiden.

Das bemerkenswerte Gemeinsame dieser für δ-TaN vorgeschlagenen Strukturmöglichkeiten ist die trigonal-prismatische Koordinationsfigur, mit der jedes N-Atom von Ta-Atomen umgeben ist. Fast alle anderen, bisher strukturell aufgeklärten Nitride und Carbide der d³-Metalle Vanadium, Niob und Tantal haben oktaedrische Umgebung der Nichtmetallatome (vgl. z. B. *Nowotny* und *Ettmayer*¹⁰, *Parthé* und *Yvon*¹¹). Lediglich in der Struktur des ternären Carbids VCr₂C₂, einem „aufgefüllten Re₃B-Typ“¹², findet sich auch noch trigonal-prismatische neben oktaedrischer Koordination beim Nichtmetall. Im Gegensatz dazu ist die rein prismatische Sechser-Koordination relativ häufig bei binären Nitriden und Carbiden von d⁴-Metallen (MoN, MoC, WN, WC) anzutreffen. Es liegt nahe anzunehmen, daß Unterschiede der d³- und der d⁴-Metalle in der Valenzbeteiligung oder der Ortskorrelation von Elektronen eine wesentliche Rolle für die Ausbildung der verschiedenen Koordinationspolyeder spielen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Firma Hermann C. Starck, Berlin, sind wir für die Überlassung verschiedener Proben von Tantalmetallpulver und die Durchführung einiger analytischer Bestimmungen von Sauerstoff- und Wasserstoffgehalten sehr verpflichtet.

Experimenteller Teil

In Tab. 1 ist der Verlauf von zwei typischen Versuchsserien in kurzer Form wiedergegeben. Als Ausgangsmaterial für diese und verschiedene andere Reihen diente ein Tantalmetallpulver der Firma H. C. Starck, Berlin (Werksanalyse 99,8% Ta; 0,16% O; Korngröße 5,4 μ). Die Reinigung des zur Reaktion verwendeten Ammoniaks und die Konstruktion der Reaktionsapparatur entsprachen einer früher gegebenen Beschreibung⁴. Der geringe Sauerstoffgehalt des Tantals verminderte sich noch durch die Glühungen im NH₃-Strom. So ergab eine Nitridierung während 12 Stdn. bei 1400° C reines ε-TaN mit 92,80% Ta, 7,07% N und 0,07% O.

⁹ J. Leciejewicz, *Acta cryst.* **14**, 200 (1961).

¹⁰ H. Nowotny und P. Ettmayer, *J. Inst. Metals* **97**, 180 (1969).

¹¹ E. Parthé und K. Yvon, *Acta cryst.* **B 26**, 153 (1970).

¹² P. Ettmayer, G. Vinek und H. Rassaerts, *Mh. Chem.* **97**, 1258 (1966).

In anderen, hier nicht wiedergegebenen Versuchsreihen wurden die Bedingungen der Nitridierung noch in folgender Weise variiert: a) Reinstes Stickstoff an Stelle von NH_3 als Reaktionsgas; b) Erhöhung oder Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases gegenüber dem als günstig erkannten und zumeist gebrauchten Wert von etwa 8 l/Stde.; c) Verwendung von Ta-Metallpulvern verschiedener Korngröße und verschiedenen Reinheitsgrades als Ausgangsmaterial; d) Verwendung von Gemischen aus den höheren Tantalnitriden Ta_3N_5 oder Ta_4N_5 mit Ta-Metall als Ausgangsmaterial; e) Erhöhung oder Erniedrigung von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer. Alle diese Versuche lieferten jedoch nicht das gesuchte δ -Nitrid, sondern Phasengemische ähnlich den in Tab. 1 aufgeführten.

In allen Reaktionsprodukten wurde der Stickstoffgehalt aus Gewichtsänderungen abgeleitet, bei einigen nach einer modifizierten *Dumas*-Methode¹³ überprüft. Tantal wurde durch quantitative Oxydation zu Ta_2O_5 , in einigen Produkten wurden auch Sauerstoff und Wasserstoff nach der Heißeextraktionsmethode analytisch bestimmt. Der Sauerstoffgehalt der nitridierten Proben lag unter dem Wert des Ausgangsmaterials (0.16%); Wasserstoff war nur in der Größenordnung von 20 ppm anwesend.

¹³ W. Kern und G. Brauer, *Talanta* **11**, 1177 (1964).