

ZUR KENNTNIS DES SYSTEMS VANADIUM-STICKSTOFF UND DES REINEN VANADIUMS*

G. BRAUER UND W.-D. SCHNELL

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Deutschland)

(Eingegangen am 24. Juli 1963)

SUMMARY

The published data on the phases of the vanadium-nitrogen system have been re-examined. New values are given for the composition of the nitrides at the phase boundaries and for their lattice constants. The nitrogen dissociation pressures of the cubic phase $\text{VN}_{0.72}$ and the hexagonal phase $\text{VN}_{0.43}$ have been measured between 1300° and 1600°C. A sample of very pure vanadium metal could be prepared by heating the metal in a high vacuum at 1650°C.

ZUSAMMENFASSUNG

Die veröffentlichten Angaben über Phasenverhältnisse im System Vanadium-Stickstoff werden überprüft. Für die Zusammensetzung der Nitride bei den Phasengrenzen und für die Gitterkonstanten werden neue Werte ermittelt. Die Stickstoffzersetzungsdrücke über der kubischen Nitridphase $\text{VN}_{0.72}$ und über der hexagonalen Nitridphase $\text{VN}_{0.43}$ werden im Temperaturbereich 1300°–1600°C gemessen. Durch Erhitzen von Vanadiummetall im Hochvakuum bei 1650°C wird eine sehr reine Metallprobe gewonnen.

EINLEITUNG

Bei unseren Untersuchungen über ternäre Vanadium-Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen¹ hatten wir Veranlassung, auch die bekannten Angaben über das binäre System Vanadium-Stickstoff nachzuprüfen. Wir konnten das vorhandene Bild von diesem System im wesentlichen bestätigen, es aber in verschiedenen Punkten verbessern, und berichten hier über diese Ergebnisse.

In der wichtigsten aller neueren Arbeiten über das System der Vanadiumnitride von HAHN² werden 3 Phasen beschrieben: Die Vanadiummetallphase (α -Phase) mit sehr geringer Löslichkeit für Stickstoff, die hexagonal kristallisierte Subnitridphase (β -Phase) mit einem Homogenitätsgebiet $\text{VN}_{0.37}$ – $\text{VN}_{0.43}$ und die kubisch kristallisierte Vollnitridphase (δ -Phase) mit einem Homogenitätsgebiet $\text{VN}_{0.71}$ – $\text{VN}_{1.00}$.

Eine weitere Nitridphase mit tetragonal basiszentriertem Gitter wurde von ROSTOKER UND YAMAMOTO³ bei der Zusammensetzung $\text{VN}_{0.19}$ angenommen, jedoch nur in einer einzigen Nitridprobe gefunden. Wir haben bei allen unseren Untersuchungen ein solches tetragonales Vanadiumnitrid nie beobachtet und halten seine Existenz durch die Angaben von ROSTOKER UND YAMAMOTO nicht für gesichert. Da eine Vanadiumoxidphase $\text{VO}_{0.15}$ – $\text{VO}_{0.25}$ mit dem gleichen tetragonalen Gitter und sehr

* Teil der Dissertation, W.-D. SCHNELL, Freiburg/Breisgau, 1960.

ähnlichen Gitterkonstanten besteht, wie sie für die als niederes Nitrid angesehene Verbindung angegeben werden, erscheint nicht ausgeschlossen, dass diese Verbindung in Wirklichkeit kein Nitrid, sondern ein niederes Oxid oder ein Oxidnitrid war.

PHASENVERHÄLTNISSE DER VANADIUMNITRIDE

Unsere Nachprüfung der Verhältnisse bei den Vanadiumnitriden stützten wir auf 34 Untersuchungsproben mit einer zwischen $VN_{1.000}$ und $VN_{0.155}$ abgestuften Zusammensetzung. Wir fanden nur die 3 von HAHN beschriebenen Phasen. Die Homogenitätsgrenzen der kubischen δ -Phase lagen in unserer Präparatenreihe bei $VN_{0.72}$ (Gitterkonstante $a = 4.0662 \text{ \AA}$) und $VN_{1.00}$ ($a = 4.1398 \text{ \AA}$) in naher Übereinstimmung mit den Daten von HAHN ($VN_{0.71}$, $a = 4.072 \text{ \AA}$ und $VN_{1.00}$, $a = 4.134 \text{ \AA}$). Die kleinen Differenzen müssen wahrscheinlich auf geringe Verunreinigungen, speziell durch Sauerstoff, zurückgeführt werden. Unsere stickstoffreichen Proben waren sehr arm an Sauerstoff (≤ 0.1 Gew. %); die stickstoffärmeren enthielten etwas mehr (bis 0.3 Gew. %) Sauerstoff. Zwischen den oben genannten Grenzwerten 4.0662 und 4.1398 \AA verläuft die Abhängigkeit der Gitterkonstante der δ -Phase von ihrer im Atomverhältnis N/V ausgedrückten Zusammensetzung streng linear.

Über die Grenzen der hexagonalen β -Phase können wir Aussagen nicht mit der gleichen Sicherheit machen. Hier wirken sich die Sauerstoffgehalte unserer Versuchsproben, so unbedeutend sie auch scheinen mögen, recht störend aus. Die an verschiedenen Nitridpräparaten des β -Bereiches gemessenen Gitterkonstanten streuen beträchtlich und lassen sich den analytisch bestimmten Stickstoffgehalten nicht so zuordnen, dass ein glatter Kurvenzug entsteht, aus dessen Unstetigkeitsstellen man etwa auf Phasengrenzen schliessen könnte. Diese Unsicherheit machte sich besonders an der unteren Grenze des Stickstoffgehaltes der β -Phase bemerkbar, wo wir aus der Variabilität der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung einerseits und dem Auftreten von Röntgeninterferenzen der benachbarten α -Phase andererseits keine übereinstimmende Aussage gewinnen konnten. Wir können daher nur abschätzen, dass diese Grenze zwischen $VN_{0.35}$ und $VN_{0.40}$ zu suchen sein dürfte. Wesentlich sicherer sind die Ausdeutungen unserer Beobachtungen hinsichtlich der oberen Grenze der β -Phase. Abweichend von HAHN, der hierfür den Wert $VN_{0.43}$ annimmt, müssen wir nach dem Auftreten und der relativen Intensität von Interferenzen der benachbarten δ -Phase den Wert $VN_{0.49 \pm 0.01}$ als stickstoffreiche Grenze der β -Phase ansehen.

Die α -Vanadium-Phase des Systems haben wir nicht systematisch untersucht. Wir prüften jedoch die Abhängigkeit der Gitterkonstante dieser kubischen Phase von gewissen Reinigungsoperationen, die wir am Metall vornahmen (vgl. weiter unten).

ZERSETZUNGSDRUCKE VON VANADIUMNITRIDEN

Zur weiteren Charakterisierung der Vanadiumnitride führten wir orientierende Messungen über ihre Stickstoffzersetzungsdrucke zwischen 1300° und 1600°C aus. Hierzu schlossen wir Proben von etwa 2 g mit verschiedenen Zusammensetzungen ($VN_{0.782}$, $VN_{0.762}$, $VN_{0.728}$, $VN_{0.720}$, $VN_{0.704}$, $VN_{0.661}$, $VN_{0.550}$ und $VN_{0.435}$) in einem Molybdäntiegel in ein vertikal stehendes Quarzrohr ein, wie in Abb. 1 schematisch gezeigt wird. Der Molybdäntiegel konnte von aussen durch ein hochfrequentes elektrisches Feld von etwa 1000 kHz erhitzt werden. Das Quarzrohr war wassergekühlt und am oberen Ende wahlweise mit einer wirksamen Hochvakuumpumpe,

Manometern zur Druckmessung und einem Schauglas zur optischen Temperaturmessung verbunden.

Zur Kontrolle des Vakuums verwendeten wir ein thermoelektrisches Manometer oder eine Penning-Röhre, zur Messung des Stickstoffgleichgewichtsdruckes über den erhitzten Vanadiumnitriden ein Röhrenbarometer mit einer Füllung von Siliconöl. Die geschlossene Messapparatur besass einen gesamten Rauminhalt von etwa 800 ml. Vor Beginn einer Druckmessung evakuierten wir die mit der Probe beschickte An-

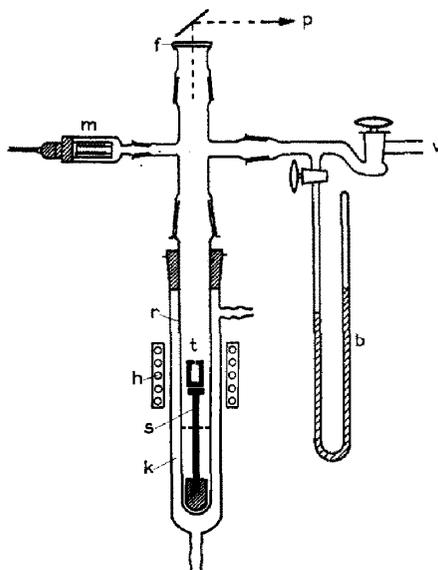


Abb. 1. Apparatur zur Erhitzung von Substanzproben durch ein Hochfrequenzfeld. (t, Tiegel aus Molybdän; r, Reaktionsrohr aus Quarz; k, Mantel für Wasserkühlung; s, Kohlestab zur Halterung des Tiegels; h, Hochfrequenzspule; f, Fenster; p, optisches Pyrometer; b, Barometer mit Siliconölfüllung; m, Thermoelektrisches Gerät oder Penning-Röhre zur Messung des Vakuums; v, Anschluss zur Hochvakuumpumpe).

ordnung zur Entgasung zuerst 1 Std. lang bei Raumtemperatur, dann 15 Min. unter Erhitzen der Probe auf 700°C ; das hierbei erreichte Endvakuum betrug 10^{-4} torr, nach Abschalten der Vakuumpumpe 10^{-3} bis 10^{-2} torr. Hierauf wurde die Apparatur so abgesperrt, dass sie nur noch mit dem Siliconölbarometer verbunden blieb, und der Molybdäntiegel mit der Probe wurde auf eine gewünschte Messtemperatur erhitzt. Nach einer Wartezeit von 15 bis 30 Min. bei dieser Temperatur war das zugehörige Druckgleichgewicht durch Stickstoffabgabe aus dem vorgegebenen Nitrid vollkommen eingestellt. Wir erhöhten die Temperatur anschliessend in Stufen und notierten nach entsprechenden Wartezeiten die sich einstellenden Druckwerte. Nach Erreichen der höchsten Beobachtungstemperatur liessen wir Probe und koexistierende Gasatmosphäre zur Kontrolle die gleichen Stufen nochmals in umgekehrter Reihenfolge mit sinkender Temperatur durchlaufen. Zwischen den korrespondierenden Werten in einer solchen doppelten Versuchsserie ergaben sich keine nennenswerten Differenzen.

Durch die Angabe von Stickstoff aus den Nitridproben an die zuvor evakuierte Apparatur sank naturgemäss der Stickstoffgehalt der Proben etwas ab. Die gemessenen Gleichgewichtsdrucke korrespondieren nicht exakt mit dem ursprünglich festgestellten Stickstoffgehalt der Bodenkörper. Wie sich durch Überschlagsrechnungen jedoch leicht zeigen lässt, gehören die untersuchten Proben mit den Anfangszusammensetzungen $\text{VN}_{0.782}$, $\text{VN}_{0.762}$, $\text{VN}_{0.728}$, $\text{VN}_{0.720}$, $\text{VN}_{0.704}$, $\text{VN}_{0.661}$ und $\text{VN}_{0.550}$ nach dem Stickstoffverlust sämtlich dem $(\delta + \beta)$ -Zweiphasengebiet an. Wir fanden in der Tat für alle diese Proben innerhalb der Versuchsfehler gleiche Druckwerte, das

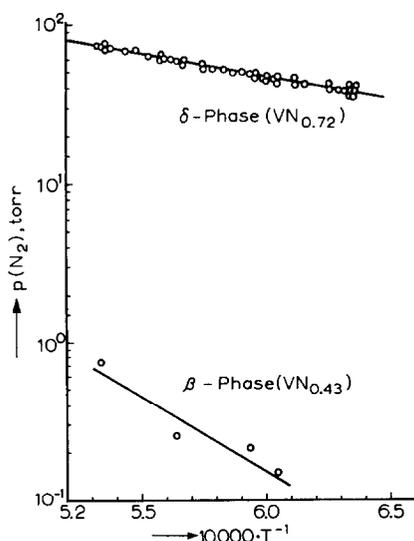


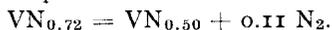
Abb. 2. Stickstoff-Zersetzungsdruck von Vanadiumnitriden der δ - und β -Phase.

heisst diejenigen Werte, die einer δ -Nitridphase mit minimalem Stickstoffgehalt an der Homogenitätsgrenze entsprechen. Die Höhe des Zersetzungsdruckes der δ -Phase bei 1300° – 1600°C ist mit 40–70 torr recht beträchtlich. Die Nitridprobe $\text{VN}_{0.435}$ lag im Bereich der homogenen β -Phase. Die an ihr gemessenen Zersetzungsdrucke (0.1–7 torr) sind etwa 2 Zehnerpotenzen niedriger als die der vorher genannten anderen Nitridproben.

Die optische Temperaturmessung in unserer Anordnung war meist durch Glimmentladungen im Gasraum, wie sie bei einer Energieübertragung durch Hochfrequenz leicht auftreten können, etwas gestört. Wir müssen daher für möglich halten, dass unsere Temperaturangaben mit kleinen systematischen Fehlern behaftet sind. Diese können aber die grundsätzlichen Aussagen nicht erschüttern.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse aller Druckmessungen nach $\log p(\text{N}_2)$ gegen T^{-1} für den gesamten Versuchsbereich 1300° – 1600°C graphisch zusammengefasst. Man erkennt, dass die Repräsentationspunkte der zur δ -Phase $\text{VN}_{0.72}$ gehörigen Drucke sich vorzüglich zu einer Geraden zusammenfügen. Die zur β -Phase $\text{VN}_{0.43}$ gehörigen 4 Werte streuen stark; dennoch möchten wir ihre Abfolge versuchsweise durch eine Gerade approximieren, wie das in Abb. 2 gezeichnet ist. Der beobachtete geradlinige

Verlauf der Funktion $\log p(N_2)/T^{-1}$ erlaubt in bekannter Weise die Berechnung der Reaktionsenthalpie und -entropie für die Reaktion



Wir berechnen: $\Delta H (1300^\circ-1600^\circ C) = 1440 \text{ cal kcal/Formelumsatz};$

$\Delta S (1300^\circ-1600^\circ C) = 0.25 \text{ cal/Grad, Formelumsatz.}$

Bei den weniger sicheren Daten der β -Phase halten wir eine ähnliche thermodynamische Auswertung vorläufig nicht für gerechtfertigt. Es sei aber darauf hingewiesen, dass der bei $1300^\circ-1600^\circ C$ festgestellte Zersetzungsdruck dieser Phase mit einer Grössenordnung von 0.1-1 torr präparativ keineswegs zu vernachlässigen ist. Alle Vanadiumnitride lassen sich daher durch Erhitzen im Vakuum zum Metall abbauen. Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht allerdings nicht hervor, wie weit auch der in der α -Metallphase gelöste Stickstoff entfernt werden kann. Hierzu gibt aber wahrscheinlich das folgende Experiment mit Vanadiummetall Auskunft.

REINIGUNG VON VANADIUMMETALL

Wir erhitzen eine Probe von käuflichem, ziemlich reinem Vanadiummetall im Hochvakuum auf höhere Temperatur, um den Effekt der Selbstreinigung zu prüfen. Das Ausgangsmaterial war Vanadiumblech der Vanadium Corp. of America, New York, von 0.5 mm Dicke mit folgender Zusammensetzung: 99.8% V, 0.15 C, 0.07 O, 0.02 N, 0.01 H, 0.02 Ca.

Wir setzten einen kleinen aus diesem Material geformten Tiegel in den Graphittiegel einer Hochfrequenz-Heizapparatur, die der in Abb. 1 dargestellten Vorrichtung ähnelte, und entgasten ihn zunächst in einem Vakuum von 10^{-5} torr 10 Std. bei $1700^\circ C$. In diesem Tiegelsystem glühten wir dann Späne aus dem gleichen Vanadiumblech 8 Std. und 20 Std. lang bei $1650^\circ C$ und 10^{-5} torr. Die Temperatur von $1650^\circ C$ war die höchste, die wir anwenden konnten, ohne dass die Metallspäne untereinander oder mit dem Tiegel verschweissten.

Bei dieser Behandlung verminderte sich die Gitterkonstante des Vanadiummetalls der Späne von 3.0330 Å beim Ausgangsmaterial auf 3.0257 Å und schliesslich auf

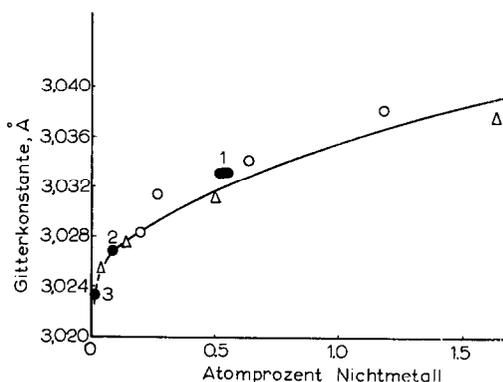


Abb. 3. Gitterkonstante des Vanadium-Metalls in Abhängigkeit vom Nichtmetallgehalt. (Δ , Werte von SEYBOLT UND SUMSION für Sauerstoff; \circ , Werte von BEATTY für Sauerstoff + Stickstoff; \bullet , diese Arbeit. 1, Ausgangsmaterial; 2, nach 8 Std. bei $1650^\circ C$ und 10^{-5} torr; 3, nach 20 Std. bei $1650^\circ C$ und 10^{-5} torr.)

3.0231 Å. Der von uns zuletzt beobachtete Wert ist der niedrigste, den man bisher überhaupt für Vanadium kennt. Er ist ein Anzeichen dafür, dass wir extrem reines Metall erhalten hatten, denn die Abnahme des Gehaltes an Nichtmetallen ist mit einer Erniedrigung der Gitterkonstanten verbunden. Eine indirekte Abschätzung für den Reinheitsgrad unseres Produktes ergibt sich aus dem Vergleich mit den Messungen von SEYBOLT UND SUMSION⁴ sowie von BEATTY⁵, die die Abhängigkeit der Gitterkonstante des Vanadiummetalls von kleinen Verunreinigungen mit Sauerstoff und Stickstoff ermittelten. In Abb. 3 sind die von den genannten Autoren gemessenen Gitterkonstanten gegen den durch chemische Analyse bestimmten Gesamtgehalt an Nichtmetall aufgetragen, wobei die Voraussetzung gemacht wurde, dass die Einflüsse von gelöstem Sauerstoff und von gelöstem Stickstoff nicht wesentlich verschieden sind. Diese Annahme bewährt sich, denn es lässt sich durch die Gesamtheit der Repräsentationspunkte eine Kurve legen. Der Kurve lassen sich auch die Daten unseres Ausgangsmaterials und unserer Glühprodukte anschliessen. Das zuletzt erhaltene Metall hat danach einen Reinheitsgrad von mindestens 99.99 At. % (99.998 Gew. %) Vanadium. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass Vanadium ähnlich wie Niob und Tantal, aber abweichend von Titan und Zirkon, durch Vakuumglühung von den Nichtmetallen Stickstoff und Sauerstoff praktisch völlig befreit werden kann.

DARSTELLUNG DER VANADIUMNITRIDE

Zur Darstellung unserer Versuchsproben behandelten wir Vanadiummetall mit Stickstoff. Beide Materialien waren die gleichen, wie in unserer Untersuchung über Carbidnitride des Vanadiums¹. Das zu Spänen oder Pulver zerkleinerte Metall wurde in einem Schiffchen aus Sinterkorund (Al_2O_3) in das einseitig geschlossene Reaktionsrohr gebracht und dort nach einer Vakuumheizung bei 10^{-4} torr und $1000^\circ C$ mit Stickstoff bei $1250^\circ C$ beladen. Die Reaktionsapparatur entsprach dem bereits früher beschriebenen und abgebildeten Typ⁶ mit besonderem Schutz gegen Verunreinigungen durch Luftspuren. Vor dem Schiffchen mit dem Reaktionsmaterial befand sich noch ein zweites Schiffchen mit einer Füllung von Vanadiumpulver, das als Schutz und Gettersubstanz für Fremdgase, speziell für Spuren von Sauerstoff, diente. Nach einiger Reaktionszeit kühlten wir das Reaktionsprodukt ab, pulverisierten es in einem Mörser aus Hartmetall und erhitzen es aufs neue unter Stickstoff, bis seine Zusammensetzung der Formel $VN_{1.00}$ entsprach. Nitridpräparate mit geringerem Stickstoffgehalt erzeugten wir durch Homogenisieren geeigneter Mischungen von VN und Vanadiummetallpulver. Dazu wurden solche Mischungen in einem Molybdäntiegel in einem geschlossenen Quarzrohr ähnlich der in Fig. 1 dargestellten Apparatur unter ihrem eigenen Stickstoffzersetzungsdruck einige Zeit bei 1100° – $1350^\circ C$ erhitzt. Während der Abkühlung, die sich durch Unterbrechen der Hochfrequenz-Energieübertragung sehr rasch vollzog, setzten wir die Nitridproben unter Vakuum, damit sie nicht aus der umgebenden Atmosphäre wieder erneut Stickstoff aufnahmen und damit unkontrollierte und ungleichmässige Änderungen ihrer Zusammensetzung erlitten. Einige Nitridpräparate niederen Stickstoffgehaltes erzeugten wir auch durch Abpumpen des Stickstoffs von höheren Nitriden bei geeigneten Glühtemperaturen.

Die schliesslich erreichte Zusammensetzung wurde bei allen Proben durch Gewichtskontrolle und unabhängig davon meist noch durch analytische Bestimmung des Vanadium- und des Stickstoffgehaltes festgestellt (vgl. auch ref. 1).

DANK

Die beschriebenen Untersuchungen wurden durch Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Deutschen Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) sehr gefördert. Die Vanadium Corp. of America überliess uns ein Stück sehr reinen Vanadiumbleches und das Metallwerk Plansee, Reutte-Tirol, einen Mörser aus Hartmetall. Allen diesen Stellen gilt unser verbindlichster Dank.

LITERATUR

- ¹ G. BRAUER UND W.-D. SCHNELL, *J. Less-Common Metals*, demnächst.
- ² H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 258 (1949) 58.
- ³ W. ROSTOKER UND A. YAMAMOTO, *Trans. Am. Soc. Metals*, 46 (1954) 1136.
- ⁴ A. U. SEYBOLT UND H. T. SUMSION, *J. Metals*, 5 (1953) 292.
- ⁵ S. BEATTY, *J. Metals*, 4 (1952) 987.
- ⁶ G. BRAUER UND J. JANDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 160.
- ⁷ G. BRAUER, *J. Less-Common Metals*, 2 (1960) 131.

J. Less-Common Metals, 6 (1964) 326-332