

In den untersuchten Nb-reichen Proben, darunter auch Nb(4)Si, konnten wiederum keinerlei sicheren Anzeichen für das Bestehen von Nb₄Si gefunden werden. Die Legierung mit 25 At. % Si enthält nur: T 2 + Niob-Mk, wie bereits früher festgestellt wurde¹⁴. Eine ausführliche Darstellung sowie die Aufteilung der Phasenfelder, die in der Hauptsache bereits durch die beschriebenen Phasen festliegt, erfolgt in Kürze.

¹⁴ H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 975 (1960).

Phenylphosphoroxydifluorid

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary*

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Januar 1961)

Auf der Suche nach einem bei Zimmertemperatur flüssigen Oxyfluorid, welches sich zum Studium von Umsetzungen von Fluoriden und von Koordinationserscheinungen in seinen Lösungen eignen könnte, haben wir Phenylphosphoroxydifluorid aus dem Phenylphosphoroxydichlorid und Natriumhexafluorosilikat dargestellt, und einige physikalische Eigenschaften untersucht. Die uns soeben bekannt gewordene Arbeit von *Yagupolskii* und *Javanova*¹, in der die Darstellung des bisher

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstante, Dichte und Viskosität von Phenylphosphoroxydifluorid

Temperatur (°C)	Dichte [g · cm ³]	Viskosität [cP]	DK
15	1,3112	1,95	29,4
20	1,3052	1,77	28,6
25	1,2992	1,63	27,9
30	1,2933	1,52	27,3
35	1,2874	1,43	26,7

* Herrn Professor Dr. L. F. Audrieth zum 60. Geburtstag gewidmet.

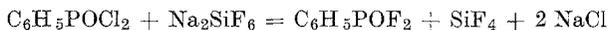
¹ L. M. Yagupolskii und Zh. M. Javanova, Chem. Abstr. **54**, 19553 d (1960); J. Obsch. Chim. **29**, 3766 (1959).

unbekannten Phenylphosphoroxodifluorids mit Hilfe von Zinkfluorid beschrieben wird, veranlaßt uns, unsere bisherigen Ergebnisse mitzuteilen.

Phenylphosphoroxodifluorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 83,5° (unkorr.) und 735 Torr ohne Zersetzung siedet. Die spezifische Leitfähigkeit des durch 4malige Fraktionierung gereinigten Produktes ist gering und beträgt bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dielektrizitätskonstante, Dichte und Viskosität wurden innerhalb eines schmalen Temperaturbereiches gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 1 dargestellt.

Experimenteller Teil

Phenylphosphoroxodichlorid wird mit Na_2SiF_6 unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, bis die Entwicklung von SiF_4 zum Stillstand gekommen ist. Sodann wird im Vak. abdestilliert und das Produkt mehrmals fraktioniert. Nach der vierten Destillation war die Leitfähigkeit konstant. Ausb. 75% d. Th. entsprechend.



C₆H₅Cl₂OP. Ber. C 44,5, H 3,11, F 23,45, P 19,1.

Gef. C 44,1, H 3,6, F 24,0, P 19,0.

Bei der Fluorierung von PhPOCl_2 mit Na wurde unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls PhPOF_2 , aber nur in 45% Ausbeute erhalten.

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Dielkometer (Fa. Haardt & Co., Düsseldorf) gemessen; die Eichung der Zelle erfolgte mit Dioxan-Wassergemischen. Die Viskositätsmessung erfolgte mit einem Höppler-Viskosimeter (Präzisionsmodell mit Goldstopfen). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 6 Bestimmungen. Die Dichte wurde pyknometrisch bestimmt. Das Pyknometer war gegen die Außenluft mit P_2O_5 -Röhrchen geschützt. Die spezifische Leitfähigkeit wurde in einer Schwenkzelle, die direkt an die Destillationsapparatur angeschlossen war (Zellkonstante $C = 1,057 \cdot 10^{-1}$), mit einer Leitfähigkeitsmeßbrücke (Fa. Philips) bestimmt.

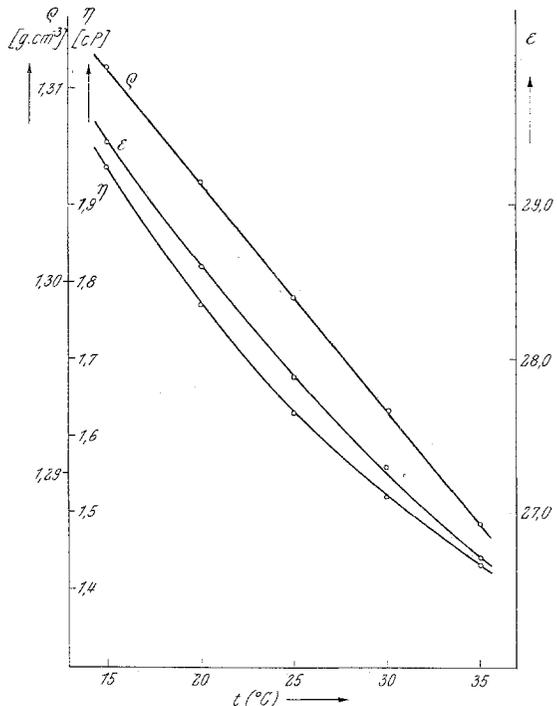


Abb. 1. Dichte, Viskosität und ϵ von PhPOF_2 zwischen 15° und 35°

Es ist beabsichtigt, das Verhalten verschiedener Fluoride in Phenylphosphoroxydifluorid zu studieren.

Wir danken den Österreichischen Stickstoffwerken A. G., Linz/Donau, für die Unterstützung der Untersuchungen und den Victor Chemical Works, Chicago Heights, USA für die Überlassung des Ausgangsmateriales Phenylphosphoroydichlorid.

Zur Frage des Scandiumcarbids

(Kurze Mitteilung)

Von

Helga Auer-Welsbach und **H. Nowotny**

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Januar 1961)

Beim Carburieren von Sc_2O_3 mit Kohlenstoff bildet sich ein Produkt mit B 1-Typ und einer Gitterkonstante: $a = 4,50 \text{ kX.E.}$; es entsteht offensichtlich Scandiummonocarbide.

Obwohl die Carbide der Übergangsmetalle verhältnismäßig gut bekannt sind, findet man über das Scandiumcarbide in der Literatur nur wenig Angaben; dabei ist dieses Problem im Hinblick auf die Konkurrenz zwischen einer bei der 2 a-Gruppe vorherrschenden Dicarbidebildung (z. B. CaC_2) und den sehr stabilen Monocarbiden der 4 a-Gruppe von erheblichem Interesse. Nach den vorliegenden älteren Arbeiten von *E. Friederich* und *L. Sittig*¹ sowie von *P. B. Sarker*² soll ein Scandiumcarbide existieren, dem die Formel Sc_4C_3 zugeschrieben wird. Die erstgenannten Autoren haben dieses Produkt durch Umsetzung von $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Kohle}$ (4:3) bei 3000°C gewonnen. Das auf diese Weise gewonnene Scandiumcarbide wird als dunkelgraue, metallisch aussehende, geschmolzene Masse beschrieben, die an Luft relativ unbeständig sein soll und unter Bildung von Hydroxyd zerfällt.

In der Folge wurde das Problem über die Struktur von Scandiumcarbide im Zusammenhang mit dem Bindungsmechanismus in Carbiden und Nitriden der Übergangsmetalle ausführlich von *W. Hume-Rothery*³ diskutiert. Bereits früher hat *Hume-Rothery* angenommen, daß die B 1-Bildung von ScC im Gegensatz zu ScN infolge des fehlenden Elektrons beim Carbide unterdrückt werden sollte, wobei hier das Konzept des für B 1 vorliegenden

¹ *E. Friederich* und *L. Sittig*, Z. anorg. Chem. **144**, 186 (1925).

² *P. B. Sarker*, Ann. chim. [10], **8**, 207 (1927).

³ *W. Hume-Rothery*, Phil. Mag. **44**, 1154 (1953).