

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  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  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.  $\text{CaC}_2$ ) und den sehr stabilen Monocarbiden der 4 a-Gruppe von erheblichem Interesse. Nach den vorliegenden älteren Arbeiten von *E. Friederich* und *L. Sittig*<sup>1</sup> sowie von *P. B. Sarker*<sup>2</sup> soll ein Scandiumcarbide existieren, dem die Formel  $\text{Sc}_4\text{C}_3$  zugeschrieben wird. Die erstgenannten Autoren haben dieses Produkt durch Umsetzung von  $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Kohle}$  (4:3) bei  $3000^\circ \text{C}$  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*<sup>3</sup> 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

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

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

<sup>3</sup> *W. Hume-Rothery*, Phil. Mag. **44**, 1154 (1953).

Bindungstypus durch  $d^2sp^3$ -Hybridisierung (oktaedrische Umgebung) am Metallatom charakterisiert wird. Auf Grund der Zusammenstellung von *A. Brager*<sup>4</sup> bzw. *R. E. Rundle*<sup>5</sup> wird behauptet, daß bei Scandium und Lanthan keine Monocarbide mit B 1-Struktur bestehen, während ScN und LaN nachgewiesen sind. Monocarbide mit B 1-Typ sind dagegen bei Cer sowie insbesondere bei den Metallen der 4 a- und 5 a-Gruppe geläufig. Über die Frage des Bestehens von Monocarbiden mit B 1-Typ in der 6 a-Gruppe, insbesondere bei Molybdän, wurden schon früher Überlegungen von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*<sup>6</sup> angestellt. Nach *J. C. Warf* und *N. Palineck*<sup>7</sup> sollen allerdings die Monocarbide der seltenen Erdmetalle, z. B. CeC hexagonal (bzw. auch hexagonal) kristallisieren; die Ergebnisse dieser Autoren stehen jedoch teilweise mit den Befunden von *F. H. Spedding* und *A. H. Daane*<sup>8</sup> in Widerspruch.

Neuartige Carbide bei seltenen Erdmetallen vom Typus  $Me_3C$ <sup>9</sup> wurden in jüngster Zeit aufgefunden. In der Literatur werden ferner noch Carbide bei Lanthaniden und Actiniden vom Typ  $Me_2C_3$  z. B.  $U_2C_3$ <sup>10</sup> beschrieben, abgesehen von der großen Zahl der teilweise schon lange bekannten Dicarbide. Auf eine Erörterung weiterer Carbide bei Metallen der 5 a- bis 8 a-Gruppe sei hier verzichtet.

Vor kurzem erschien eine Arbeit von *R. C. Vickery*, *R. Sedlacek* und *A. Ruben*<sup>11</sup>, die über ausführliche Untersuchungen an seltenen Erdmetallcarbiden berichten, und ein ScC mit einer hexagonalen Elementarzelle beschreiben, welche isotyp mit der von *Warf* und *Palineck* angegebenen hexagonalen CeC-Struktur bezeichnet wird. *Vickery*, *Sedlacek* und *Ruben* sind der Ansicht, daß der B 1-Typ hier nicht stabil sein kann, weil das Radienverhältnis  $r_X/r_M$  mit 0,48 den kritischen Wert von 0,41 überschreitet. Die genannten Autoren fassen jedoch die Struktur von ScC trotzdem als Einlagerungstyp auf, da dieses nicht nur zu CeC isotyp ist, sondern sehr ähnlich wie Sc-Metall selbst aufgebaut zu sein scheint (metallisches Trägergitter). Genaue Daten über das hexagonale ScC sind jedoch — von den Gitterkonstanten abgesehen — nicht mitgeteilt. Auch in einer ganz

<sup>4</sup> *A. Brager*, Acta Physicochim USSR. **14**, 1 (1941).

<sup>5</sup> *R. E. Rundle*, Acta Crystallog. **1**, 180 (1948).

<sup>6</sup> *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. anorg. Chem., **267**, 261 (1952).

<sup>7</sup> *J. C. Warf* und *N. Palineck*, Status Report, July 20, 1955, US Office of Ordnance Research, Project 683, Contract DA-04-495-Ord. 1955/56.

<sup>8</sup> *F. H. Spedding* und *A. H. Daane*, USAEC-ISC 757, 1956; *M. Atoji*, *K. Gschneider*, *A. H. Daane*, *R. E. Rundle* und *F. H. Spedding*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1804 (1958).

<sup>9</sup> *J. C. Achard*, Vortrag IUPAC, München, Kongreß Aug.—Sept. 1959.

<sup>10</sup> *M. D. Burdick*, *H. S. Parker*, *R. S. Roth* und *E. L. McGandy*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **54**, 217 (1955).

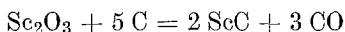
<sup>11</sup> *R. C. Vickery*, *R. Sedlacek* und *A. Ruben*, J. Chem. Soc. [London], **1959**, 498, 503, 505.

neuen zusammenfassenden Darstellung von *R. C. Vickery*<sup>12</sup> findet man keine näheren Angaben.

Merkwürdig ist die Feststellung von *Vickery, Sedlacek* und *Ruben*, wonach das von ihnen hergestellte Scandiumcarbid gegenüber dem Scandiummetall keinerlei Änderung hinsichtlich der Lage der K-Absorptionskante zeigt, während diese Autoren eine solche bei Dicarbiden der seltenen Erdmetalle einwandfrei beobachteten. Dieser Befund ist auch merkwürdig, weil bei anderen Monocarbiden, z. B. VC<sup>13</sup> oder NbC<sup>14</sup>, Unterschiede in den Röntgenthermen auftreten.

#### Eigene Versuche

Pulver von Scandiumoxyd<sup>15</sup> (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) hoher Reinheit — nach spektralanalytischem Befund enthielt das Oxyd keinerlei seltene Erden, sondern lediglich Spuren von Thorium und Eisen — wurde mit Kohlenstoff (Pulver einer Spektralkohle) gemischt und in einem Graphitfingertiegel unter Schutzgas im Hochfrequenzofen (> 2000° C) erhitzt. Das Oxyd wird unter Entwicklung von CO bei Kohlenstoffüberschuß carburiert, wie dies auch die oben zitierten Autoren<sup>11</sup> gefunden haben. Bei verschiedenen Ansätzen wurde der Kohlenstoffgehalt variiert, zumeist jedoch ein Überschuß eingesetzt. Bei einem stöchiometrischen Ansatz gemäß:



war kein völliger Umsatz zu erreichen. Das Endprodukt enthielt in diesem Falle noch erhebliche Mengen Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die carburierten Proben erwiesen sich als nur schwach gesintert und machten nicht den Eindruck, als ob die Masse geschmolzen wäre.

Röntgenogramme der so erhaltenen Proben zeigen neben den Interferenzen von Graphit und Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur beim stöchiometrischen Ansatz) die charakteristischen Linien einer B1-Struktur. Insbesondere kommt das B 1-Diagramm bei einer Probe zum Ausdruck, welche durch Sedimentation in einem Alkohol-Wasser-Gemisch von einem Teil des Graphits befreit wurde. Die entstehenden Kristallite mit B 1-Typ sind relativ groß und weisen ein sehr gutes Streuvermögen auf. Gegenüber der Wasserbehandlung erweist sich das Produkt übrigens resistent. Demnach dürfte die Hydrolyse bzw. das Zerrieseln der Scandiumcarbidprodukte von *Friederich* und *Sittig* auf die Anwesenheit von Thorium und anderen schweren seltenen Erdmetallen zurückzuführen sein.

In Tab. 1 ist die Auswertung eines Filmes mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung unter Fortlassung der Graphitlinien wiedergegeben.

<sup>12</sup> *R. C. Vickery*, „The Chemistry of Yttrium and Scandium“, Pergamon Press, S. 81 (1960).

<sup>13</sup> *H. Nowotny* und *H. Reichel*, unveröffentlicht.

<sup>14</sup> *H. Renner*, *G. Brauer* und *A. Faessler*, *Z. Naturf. (A)* **10**, 171 (1955).

<sup>15</sup> Aus der Präparatensammlung von Dr. Carl Auer von Welsbach.

Zwei sehr schwache Linien bei  $\vartheta = 18,2$  und  $19,4^\circ$ , die wegen der wechselnden Intensität bei verschiedenen Produkten sicher nicht zu obiger Phase gehören, wurden ebenfalls fortgelassen.

Die Indizierung gelingt einwandfrei mit einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle gemäß einem Parameter von:  $a_w = 4,50$  kX.E. Beim stöchiometrischen Ansatz besitzt die B 1-Phase den eindeutig kleineren Parameter von:  $a_w = 4,48$  kX.E. Hier war sicher keine vollständige Carburierung erreicht, da Anwesenheit von  $Sc_2O_3$  nachgewiesen wird. Das bereits merklich ins Gewicht fallende Streuvermögen des Metalloidatoms (Anions) gegenüber dem Metall ist aus dem deutlichen Unterschied der Intensitäten (*uuu*) und (*ggg*) z. B. (111) und (200) ersichtlich.

Tabelle 1. Auswertung eines Filmes von Scandiumcarbide mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung

( <i>hkl</i> )	<i>I</i> <sub>gef.</sub>	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ <sub>gef.</sub>	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ <sub>ber.</sub>
(111)	m	87,4	87,6
(200)	st	117,0	116,8
(220)	st—m	233,6	233,6
(311)	m	320,8	321,2
(222)	m—s	350,4	350,4
(400)	m—s	466,9	467,2
(331)	m—s	554,8	554,8
(420)	st—m	583,4	584,0
(422)	m	700,2	700,8
(511), (333)	m	786,8	788,4
(440)	m	933,9	934,4

Von sämtlichen Proben wurde der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung ermittelt, doch ergibt sich wegen des vorhandenen freien Kohlenstoffs keine eindeutige Aussage, abgesehen davon, daß das Produkt ein Carbide oder Carboxyd ist.

Bei der neuen Kristallart mit B 1-Typ dürfte es sich daher um ein Scandiummonocarbide  $ScC_{1-x}$  bzw.  $Sc(C,O)$  handeln. Tatsächlich ordnet sich die Gitterkonstante von ScC gut in die Folge der Parameter benachbarter Phasen gleicher Struktur ein. Die Zelle von ScC ist naturgemäß kleiner als jene von CeC, jedoch eindeutig größer als jene von ScN ( $a_w = 4,40$  kX.E.) bzw. von TiC ( $a_w = 4,31$  kX.E.). In ähnlicher Weise ist die Gitterkonstante von TiC größer als jene von TiN. Es darf aber bemerkt werden, daß bei Cer der Parameter des Nitrides größer ist als jener des Carbides. Sofern ein „YC“ mit B 1 existieren sollte (bisher nicht gefunden), wäre für dieses etwa derselbe Parameter wie für YN ( $a_w = 4,877$  Å) zu erwarten.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.