

Über das Scandiumcarbid

Von

H. Nowotny und Helga Auer-Welsbach

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

(Eingegangen am 19. April 1961)

Aus metallischem Scandium und Graphit bildet sich ein Scandiumcarbid mit B 1-Struktur. Das früher beschriebene Scandiumcarbid, welches durch Carburieren des Oxyds gewonnen wurde, ist somit bestätigt. Dies gilt auch für den Gitterparameter.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹ konnte gezeigt werden, daß sich beim Carburieren von Sc_2O_3 ein Scandiumcarbid mit B 1-Struktur bildet. Auch alle übrigen Beobachtungen, wie z. B. der Vergleich des Gitterparameters mit jenen von ScN oder TiC, ferner die Abnahme der Gitterkonstante bei nicht vollständig carburierten Produkten infolge der möglichen Bildung eines Carboxyds, wiesen auf das Bestehen von ScC mit NaCl-Typ.

Es wurde in der Folge versucht, das Scandiumcarbid unmittelbar aus den Komponenten herzustellen. Das verwendete Scandium-Metall stammte von Light and Co. Ltd., London, und lag in Form blanker feinkristalliner Drusen vor. Diese wurden mechanisch zerteilt und mit der äquivalenten Menge an Kohlenstoff (Pulver einer Spektralkohle) verpreßt. Der Preßling (ca. 0,1 g) befand sich in einer zweiseitigen Kapsel aus Spektralkohle. Diese Kapsel (5×11 mm) mit einer lichten Weite von 1 mm wurde, mit Graphitpulver verpackt, in einem Graphitfingertiegel auf ca. 2500° C gebracht (etwa 3 Min. im Hochfrequenzofen). Nach Beendigung zeigte sich die Kapsel unversehrt und ließ sich leicht öffnen. Der Preßling war gesintert bzw. zusammengeschmolzen und hatte noch metallisches Aussehen.

¹ H. Auer-Welsbach und H. Nowotny, Mh. Chem. **92**, 198 (1961).

Die so gewonnene Probe wurde röntgenographiert; die Auswertung des Pulverdiagramms geht aus Tab. 1 hervor. Obgleich das Produkt nicht völlig homogen ist, lassen sich die meisten und vor allem kräftigsten Linien mühelos mit einer B 1-Struktur identifizieren. Die Gitterkonstante errechnet sich in vollem Einklang mit dem durch Carburieren von Sc_2O_3 gewonnenen Carbide zu: $a_w = 4,50$ kX. E. Demnach liegt eindeutig ein Scandiumcarbide vor, dem die Zusammensetzung ScC zugeordnet werden muß. Das durch direkte Vereinigung erhaltene ScC war, nach dem merk-

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Scandiumcarbide, Cu-K α -Strahlung

Int. gesch.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Index	Phase
m	52,9	52,8	(0002)	(Graphit)
st	87,4	87,6	(111)	ScC
sss	93,4	93,4	(1011)	Sc
st +	117,0	116,8	(200)	ScC
st	233,6	233,6	(220)	ScC
sss	301,4	301,5	(1122)	Sc
sss	309,5	309,7	(2021)	Sc
m	320,8	321,2	(311)	ScC
m	350,5	350,4	(222)	ScC
sss	446,0	445,5	(1122)	C (Graphit)
ms	466,9	467,2	(400)	ScC
mst	583,4	584,0	(420)	ScC
m	700,2	700,8	(422)	ScC
ms	788,2	788,4	(511) (333)	ScC
ms	934,7	934,4	(440)	ScC

lichen Intensitätsabfall der Linien bei hohem Glanzwinkel zu schließen, etwas weniger gut kristallisiert als die aus Oxyd gewonnenen Sc-Carbide bzw. Carboxyde. Dies dürfte aber lediglich mit der relativ kurzzeitigen Erhitzung zusammenhängen. Tatsächlich liegt neben ScC noch etwas freies Scandium und Graphit vor, wie Tab. 1 erkennen läßt. Gegenüber dem seinerzeitigen Carburierungsprodukt war aber nunmehr der Anteil an freiem Kohlenstoff (Graphit) ungleich geringer. Bei einem zweiten analogen Ansatz war die Kapsel nach Entnahme zugeklebt und mußte aufgeschliffen werden; das daraus isolierte Reaktionsprodukt enthielt wieder hauptsächlich ScC mit dem gleichen Gitterparameter wie oben. Daneben lag aber mehr freies Scandiummetall als beim ersten Versuch und wieder etwas Graphit vor; außerdem traten im Röntgenogramm Linien von Sc_2O_3 zutage. Das Oxyd dürfte jedoch erst nachträglich beim Aufschleifen entstanden sein, weil auch die Gitterkonstante nicht für die Existenz eines Carboxyds spricht, wie es beim Carburieren von Sc_2O_3 entsteht¹. Zwei äußerst schwache Linien konnten bisher noch nicht

identifiziert werden. Während das durch Carburieren von extrem reinem Sc_2O_3 erhaltene Produkt gegen Feuchtigkeit bemerkenswert stabil war, neigte das aus Metall hergestellte Carbid stark zum Zerrieseln. Dies dürfte in erster Linie auf die Anwesenheit von S. E.-Metallen, wie insbesondere Yb, zurückgehen.

Die chemische Analyse war bei einigen Produkten wegen dieser Zerrieselung nicht genau durchführbar, weil dabei die Hydroxydbildung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen berücksichtigt werden muß. Es zeigte sich jedoch an kompakten Proben, daß die Zusammensetzung des Carbids ziemlich genau ScC entspricht.

In der Klasse der Metall-Metalloid-Verbindungen schließt sich Scandium offensichtlich stärker jenen von Titan, Zirkonium, Vanadium usw. an als an die entsprechenden Erdalkaliverbindungen; dies kann auch erwartet werden, ist doch Scandium das erste Übergangsmetall der 3. Periode. In den Reihen: ScC—TiC—VC_{1-x} bzw. ScN—TiN—VN nehmen die Gitterparameter in gleicher Weise ab, wie die Metallradien bzw. deren dreiwertige Ionenradien. Tab. 2 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

Tabelle 2. Gitterkonstanten von Monocarbiden (-nitriden und -oxyden) in kX.E.

ScC	TiC	VC*
4,50	4,32 (4,31 ₅) **	4,23 ² (4,16) *
ScN	TiN	VN
4,40	4,23 ₅	4,13
ScO	TiO	VO
?	4,16 ₅	4,08

* VC tritt normalerweise mit starkem C-Defekt auf.

** Die Angaben für maximalen C-Gehalt streuen merklich.

Das Radienverhältnis R_C/R_{Sc} weist darauf hin, daß eine Dicarbidbildung ähnlich wie bei Lanthaniden und Actiniden, die durchweg kleinere R_C/R_{Me} -Werte besitzen, bei Scandium nicht sehr wahrscheinlich ist. Während bei ScN die Komplettierung von Achterschalen noch eine Grundlage zur Deutung bildet³, ist eine solche beim Monocarbid des Scandiums nicht möglich. Mit maßgebend für die Bindungsverhältnisse dürfte hier bereits das *d*-Elektron sein. Es ist geläufig, daß die Monocarbide der 4a-Gruppe in einem zum Teil erheblichen Homogenitätsbereich auftreten, der sich stets nach der Seite eines Kohlenstoffdefektes erstreckt und das streng stöchiometrische Verhältnis nicht immer einschließt. Die entsprechende Halbelektronenbildung im Sinne von *R. E.*

² Nach *G. W. Samsonow* und *Ja. S. Umanskiä*, Hochschmelzende Metalle (russ.). Wissenschaftl. Technischer Verlag, Moskau 1957.

³ *W. Hume-Rothery*, Phil. Mag. [7] **44**, 1154 (1953).

*Rundle*⁴ wird naturgemäß dabei schwächer, aber ein $\text{TiC}_{0,75}$ wäre elektronisch mit ScC vergleichbar. ScC ist auch in mancher Hinsicht mit ZrC ähnlich. Die Radien R_{Sc} und R_{Zr} bzw. $R_{\text{Sc}^{3+}}$ und $R_{\text{Zr}^{4+}}$ unterscheiden sich nur ganz wenig, ebenso ist auch der Wert für die Elektro-negativität nur wenig verschieden. Der Fall liegt analog wie bei TiC und TiN, indem beim Nitrid statt eines Unterschusses in der Komplet-

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von (Si, Ti) C; Cu-K α -Strahlung

Int. gesch.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Index	Phase
sss	52,9	52,8	(0002)	C (Graphit)
sss	72,3	72,1	(1010)	Sc
sss	85,5	85,2	(0002)	Sc
st	93,4	93,6; 93,4	(111) (1011)	(Sc, Ti) C; Sc
ms	109,2	108,2	(002)	Ti
st	124,9	124,8	(200)	(Sc, Ti) C
sss	144,0	—	Fremdlinie	(ev. C)
st	250,0	249,6	(220)	(Sc, Ti) C
sss	263,7	263,8	(1013)	Sc
sss	309,5	319,7	(2021)	Sc
m	343,8	343,2	(311)	(Sc, Ti) C
s	374,0	374,4	(222)	(Sc, Ti) C
m	392,6	—	Fremdlinie	
sss	500,0	499,2	(400)	(Sc, Ti) C
m	593,7	592,8	(331)	(Sc, Ti) C
m	624,0	624,0	(420)	(Sc, Ti) C
m	648,5	748,8	(422)	(Sc, Ti) C
ss	842,3	842,4	(511) (333)	(Sc, Ti) C

tierung ein Überschuß besteht. Im übrigen hat *H. Bilz*⁵ auf Grund einer wellenmechanischen Modellberechnung die hohe Stabilität einer mittleren VEK. 4,5 (z. B. HfC—TaC)⁶ in den Vordergrund gerückt, die im übrigen auch mit Vorstellungen von *D. A. Robin*⁷ gut vereinbar ist. Indessen ist offensichtlich der Gesamtbereich stabiler B 1-Phasen mit typischem Hartstoffcharakter genügend breit, also von ScC bis „MoC“⁸ entsprechend einer VEK. von 3,5 bis 5.

Es sei hier erwähnt, daß insbesondere mit ScC, ScN und dem damit isoelektronischen CaO ein allmählicher Übergang zum rein polaren Typ

⁴ *R. E. Rundle*, Acta Crystallogr. **1**, 180 (1948).

⁵ *H. Bilz*, Z. Phys. **153**, 338 (1958).

⁶ Vgl. *H. Nowotny*, *R. Kieffer*, *F. Benesovsky*, *C. Brukl* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

⁷ *D. A. Robin*, Powder Metallurgy Nr. 1/2, 172 (1958).

⁸ *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, unveröffentlicht.

erfolgen muß. In diesem Zusammenhang sei auf die frühere Überlegung hingewiesen, wobei viele Nitride⁹ und auch Carbide¹⁰ durch Annahme eines Aufbaues gemäß $\text{Me}^{3+}\text{N}^{3-}(\text{C}^{3-})$ die Gitterenergie in befriedigender Weise zu berechnen erlauben. Von Interesse ist es daher, das Verhalten von ScC und ScN mit anderen Monocarbiden und -Nitriden zu studieren, um Aufschluß in der Frage der bestehenden Bindungssysteme zu bekommen.

Ein Ansatz gemäß Sc(25)Ti(25)C(50 At%) wurde deshalb unter den oben erwähnten Bedingungen hergestellt, wobei reiner Titanschwamm als Ausgangsmaterial diente; lediglich die Erhitzungsdauer im Hochfrequenzofen wurde auf etwa 5 Min. ausgedehnt. Das erhaltene Produkt läßt sich wieder als B 1-Gitter identifizieren, wenn auch im Röntgenogramm daneben einige wenige schwache Linien von metallischem Sc und Ti sowie von Graphit vorkommen. Der Gitterparameter errechnet sich aus der in Tab. 3 gegebenen Auswertung zu: $a_w = 4,37$ kX. E., was einer Mischphase $(\text{Sc}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{C}$ entspricht. Die Carburierung des Titans erfolgt offensichtlich leichter als jene von Scandium. Das untersuchte Produkt enthielt, wie Tab. 3 erkennen läßt, auch mehr freies Scandium. Demnach scheinen ScC und TiC weitgehend (wenn nicht vollkommen) mischbar zu sein.

⁹ E. C. Baughan, Trans. Farad. Soc. 55, 2025 (1959).

¹⁰ H. Nowotny, Bull. Soc. Chim. [France] 1960, 1881.