

Ein Beitrag zur Verbindung ScOOH

Von

Helga Auer-Welsbach und K. Seifert

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

(Eingegangen am 26. Juli 1962)

Aus Scandiummetall und Kohlepulver hergestelltes ScC zersetzt sich bei Lagern an Luft unter Bildung von γ -ScOOH. Dagegen bleibt ScC, das durch Carburieren aus Sc_2O_3 erhalten wurde, unter denselben Bedingungen selbst nach mehreren Monaten unverändert. Das gebildete γ -ScOOH ist sehr gut kristallisiert, viel besser als durch Fällung gewonnene Präparate. Die von *Milligan* und *McAtee* ermittelte Böhmit-Struktur wird bestätigt; die Gitterkonstanten wurden neu bestimmt.

Über die Verbindungen von Scandium ist begrifflicher Weise verhältnismäßig wenig in der Literatur bekannt. Vor kurzem wurde ein Scandiumcarbid mit NaCl-Typ hergestellt¹, über dessen Eigenschaften einiges hier berichtet werden soll.

An ScC, hergestellt aus Scandiummetall und Kohlepulver, tritt bei Lagerung an Luft bereits nach 24 Stdn. Zersetzung ein. Der feste Rückstand wurde röntgenographisch als Gemenge von noch unzersetztem ScC und ScOOH identifiziert. Ein entsprechendes γ -ScOOH mit Böhmitstruktur wurde bereits früher von *W. O. Milligan* und *J. L. McAtee*² beschrieben. Mit den von diesen Autoren angegebenen Gitterkonstanten erhält man eine sehr gute Übereinstimmung in der Indizierung der ScOOH-Linien des Pulverdiagramms. Eine beschleunigte Hydrolyse in einem geschlossenen Glasgefäß (100 Stdn. bei 90° C über Wasserdampf) ergab verstärkte Bildung von γ -ScOOH; in diesem Falle waren nur noch geringe Anteile von ScC zugegen, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Zwecks einfacherer Identifizierung von γ -ScOOH wurde eine ScCl_3 -Lösung in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt, filtriert und das Gel gewaschen, bis die Reaktion auf Cl⁻-Ionen negativ ausfiel, schließlich

¹ *H. Nowotny* und *Helga Auer-Welsbach*, Mh. Chem. **92**, 789 (1961).

² *W. O. Milligan* und *J. L. McAtee*, J. Physic. Chem. **60**, 273 (1956).

Tabelle 1. Indizierung einer Pulveraufnahme von γ -ScOOH, welches durch Zersetzung von ScC entstanden ist (CuK α -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt
(020)	14,0	14,0	st
(120); (00 $\bar{2}2$) C	50,6; 52,9	50,9; 52,8	st
(011)	59,3	60,0	sss
(031); (111) ScC	87,4; 87,4	88,0; 87,6	st
(111)	96,5	96,9	ss
(200) ScC	117,0	116,8	m
(131)	124,9	124,9	sss
(051); (10 $\bar{1}1$) C	144,0; 144,0	143,9; 144,1	m
(200)	147,7	147,5	
(220)	161,6	161,5	
(160)	162,8	162,7	sss
(151)	181,3	180,8	m—s
(080)	224,8	223,7	
(002)	226,2	225,8	s
(071)	227,7	227,8	
(231); (220) ScC	235,0; 233,6	235,5; 233,6	m
(022)	239,5	239,8	
(180)	260,7	261,6	
(171)	265,3	264,7	ss
(260)	273,0	273,3	
(122)	276,1	276,7	sss
(042)	282,4	281,7	
(251)	290,3	291,4	sss
(142); (311) ScC	317,6; 320,8	318,6; 321,2	s
(091)	340,5	339,6	ss
(320)	345,5	345,8	ss
(0100); (222) ScC	350,5; 350,5	349,5; 350,4	ss
(062)	352,1	351,6	ss
(280)	370,6	371,2	
(202)	372,3	373,3	
(271)	375,7	375,3	ss
(191)	377,3	376,5	
(1100)		386,4	
(222)	387,5	387,3	ss
(340)		387,7	
(162)	389,2	388,5	
(311)	390,9	391,8	
(082)	449,5	449,5	
(360)	456,4	457,6	sss
(351); (400) ScC	475,6; 466,9	475,7; 467,2	
(0111)	479,1	479,4	sss
(380); (331)	555,7; 554,0	555,5; 554,8	
(371)	559,2	559,5	ss
(322)	571,3	571,6	ss
(0102)	574,8	575,3	ss
(133)	576,5	576,5	ss

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität geschätzt
(400); (420) ScC	588,5; 585,1	589,9; 584,0	
(053)	595,4	595,5	ss
(282)	597,1	597,0	
(422) ScC	700,5	700,8	s
(511); (333) ScC	786,8	788,4	s
(440)	933,9	934,4	ss

Mit dieser Indizierung ergaben sich folgende Gitterparameter:

$$a = 4,007 \text{ kX} \cdot \text{E.}, \quad b = 13,016 \text{ kX} \cdot \text{E.}, \quad c = 3,238 \text{ kX} \cdot \text{E.}$$

wurde bei 25° C bzw. 90° C getrocknet. Das gewonnene Produkt war in Übereinstimmung mit *Weiser* und *Milligan*³ identisch mit γ -ScOOH (Böhmit). Das aus dem ScC entstehende γ -ScOOH ist bemerkenswert gut kristallisiert, besitzt schärfere Pulverlinien, die wesentlich besser ausgeprägt sind als bei den Röntgenogrammen von durch Fällung gewonnenen Produkten.

Es ist nun bemerkenswert, daß sich jedoch ein Scandiumcarbid, welches durch Carburieren von Sc_2O_3 mit Graphit⁴ erhalten wurde, auch nach vielen Monaten unter gleichen Bedingungen an Luft stabil erweist. An derartigen Proben konnte keinerlei Zersetzung beobachtet werden; das Carbid verändert sich weder bei einer analogen Wasserdampfbehandlung noch bei Lagerung in Wasser.

Das ganz verschiedene Verhalten von Scandiumcarbid gegenüber Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf — vermutlich entsteht bei der Hydrolyse in der Hauptsache Methan — wurde zunächst auf spezifische Begleitelemente zurückgeführt. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse des verwendeten Scandiummetalls einerseits und Sc_2O_3 andererseits ergab jedoch weitgehende Übereinstimmung (Tab. 2).

Tabelle 2. Röntgenfluoreszenzanalyse von Scandiummetall und Sc_2O_3

Scandiummetall		Sc_2O_3	
Ta	ca. 0,1 bis 0,4%	Fe	ca. 0,2%
Fe	ca. 0,2%	Ni	ca. 0,01%
Ni	ca. 0,03%	Lu	ca. 0,03%
Zn	ca. 0,01%	Th	ca. 0,03%
Lu	ca. 0,03%	Y und Yb	40 ppm
Th	ca. 10 ppm		
Y und Yb	40 ppm		

Insbesondere der Gehalt von Yttrium, Ytterbium und Lutetium ist etwa gleich hoch, während im Scandiummetall sicher viel weniger Thorium

³ *H. B. Weiser* und *W. O. Milligan*, Chem. Reviews **25**, 1 (1939).

⁴ *Helga Auer-Welsbach* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **92**, 198 (1961).

vorhanden ist als im verwendeten Sc_2O_3 . Die Unbeständigkeit der Carbide dieser Metalle ist gut bekannt und könnte den Zerfall von Scandiumcarbid einleiten. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, daß der Zerfall der einen Scandiumcarbidsorte durch Spuren von nicht abreagiertem Scandiummetall begünstigt wird. Der typische Fortgang der Reaktion zu γ -ScOOH und Kohlenwasserstoff ist durch eine diese begleitende Zerrieselung gekennzeichnet. Das heißt, daß im Falle der Zersetzung die freie Oberfläche von Scandiumcarbid stark vergrößert wird.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* für seine Hilfe und sein großes Interesse an dieser Arbeit.