

Über Sauerstoff-haltige Verbindungen vom Strukturtyp B1 der ersten vier Übergangsmetalle

Von

V. Dufek*, F. Petrů** und V. Brožek**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1967)

Es werden die Herstellungsbedingungen und einige Eigenschaften der Monooxide der ersten vier Übergangsmetalle durch Reduktion ihrer höheren Oxide angeführt. Neben der geeigneten Auswahl von Glühtemperaturen in Wasserstoff-Atmosphäre ist auch die Anwesenheit einer gewissen CO-Menge notwendig, deren Grenzen bisher nicht bestimmt wurden.

Die entstandenen pulverförmigen Produkte wurden einer GTA-, DTA-, Rö- und IR-spektroskopischen Analyse unterzogen; die gewonnenen Resultate werden mit bisherigen Kenntnissen verglichen.

The conditions of preparation and some properties of monooxides of the first four transition-metals through reduction of their higher oxides are described. In addition to suitable choice of heating temperatures in a hydrogen atmosphere the presence of certain carbon-monoxide-amounts is necessary, the limits of which were not yet identified.

The powdered products were examined by GTA-, DTA-, Rö-, and IR-spectroscopical analysis and the obtained results were compared with existing knowledges.

1. Einleitung

Die Frage der Bindung von Übergangsmetallen mit Kohlenstoff, Stickstoff und weiteren nichtmetallischen Elementen, die zur Bildung von Verbindungen mit B 1-Typ führt, beschäftigt die Forscher schon seit vielen

* Forschungsinstitut für Pulvermetallurgie, Šumperk, ČSSR.

** Institut für Anorganische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule, Prag.

Vorgetragen im Auszug auf der II. Internationalen Konferenz über die Pulvermetallurgie in Starý Smokovec, Hohe Tatra, 29. September 1966.

Jahren¹. Nach der Ermittlung von Darstellungsverfahren und der Bestimmung des Gitteraufbaues der teilweise technisch wichtigen Carbide, Nitride und Boride von Metallen der Untergruppen 4 a und 5 a verschob sich das Interesse auf Silicide und auf komplizierter aufgebaute Verbindungen. Die einfachen sauerstoffhaltigen Verbindungen wurden bei der Verfolgung der Hartstoffe fast völlig vernachlässigt und bis heute werden sie vielmehr, ohne genaue Kenntnis ihrer Eigenschaften, Entstehungsbedingungen und Existenzbereiche als Hindernis bei der Gewinnung von reinen Carbiden, Nitriden und sonstigen Verbindungen betrachtet.

In vor etwa sieben Jahren begonnenen Untersuchungen^{2,3} verfolgen wir das Ziel, einige ältere Angaben über die „Suboxide“ mit eigenen Beobachtungen an diesen Phasen und ihren festen Lösungen mit Berücksichtigung von praktischen Anwendungsmöglichkeiten im Hartstoffgebiet zu ergänzen. Die vorliegende Mitteilung beschränkt sich auf die Verbindungen der ersten vier Übergangselemente, also Scandium, Titan, Vanadin und Chrom, ohne ausführliche Diskussion der theoretischen Gesichtspunkte.

2. Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe dienten analytisch reine Oxide Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 und Cr_2O_3 . Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien wurden in Graphitschiffchen auf aschefreies Papier gebettet und im Kohlerohr-Kurzschlußofen unter Wasserstoff geglüht. Um reine Präparate — frei von Ausgangsstoffen und Kohlenstoff — zu erhalten, wurden Einwaage, Temperatur und Reduktionszeit variiert. Um die möglichen Ungenauigkeiten bei der thermodynamischen Berechnung, nach der die Arbeitsbedingungen gewählt wurden, auszuschalten, haben wir sämtliche Proben einer vergleichbaren Wärmebehandlung in einem mit Sinterkorundrohr versehenen Widerstandsofen unterzogen. Dabei wurde der restliche Sauerstoff im elektrolytisch hergestellten Wasserstoff mittels einer Deoxo-unit entfernt und anschließend der Wasserdampf im Silikagel- und Phosphorpentoxid-trockner aufgefangen.

3. Kontrollmethoden

Die gewonnenen Produkte wurden röntgenographiert (Kristalloflex-4 der Firma Siemens & Halske), die Infrarotspektren mittels eines UR 10-Gerätes der Firma Zeiss (Jena) aufgenommen. Zur Gewichts- und thermischen Analyse wurden Thermowaagen eigener Bauart verwendet. Ferner

¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, *Hartstoffe*, Wien, Springer-Verlag, 1963.

² V. Dufek, *Dissertation*, Chem. technol. Hochschule, Praha 1962.

³ F. Petrů und V. Dufek, *Vortrag auf dem XX. Kongreß der IUPAC*, Moskau 1965; siehe auch *Z. Chemie* **6**, 345 (1966).

erfolgte die übliche chemische Analyse, wobei der Kohlenstoffgehalt mittels des Coulomat der Firma Ströhlein und der Stickstoffgehalt nach Zersetzung der Proben mit Kalilauge mit Hilfe von Nessler-Reagens ermittelt wurden. In ausgewählten Proben wurde Sauerstoff mittels einer Bromierung nach *Codell* und *Norwitz* — modifiziert von *Elidš*⁴ — bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Während nach Glühen von Sc_2O_3 in reinem Wasserstoff bis 1800°C (maximale Ofentemperatur) keine Änderungen festgestellt werden konnten, wurden die anderen drei Oxide (TiO_2 , V_2O_5 und Cr_2O_3) schon bei viel tieferen Temperaturen zu niederen Oxiden reduziert, ohne daß aber reine Monoxide entstanden. Da die röntgenographische Untersuchung keine bevorzugte Bildung von *MeO*-Verbindungen gezeigt hatte, verzichten wir in dieser Mitteilung auf die Angabe von Einzelheiten.

Grundsätzlich andere Ergebnisse erzielt man, wenn im Wasserstoff bei denselben Bedingungen gleichzeitig gasförmige Kohlenstoffverbindungen enthalten sind, wie dies beim Graphitrohr-Kurzschlußofen der Fall ist. Ein Beispiel der Atmosphärenzusammensetzung bei einer Ofentemperatur von 1750°C ist aus Tab. 1 (nach einer Orsat-Analyse) zu ersehen.

Tabelle 1. Analyse der Atmosphäre im Widerstandsofen bei 1750°C

1.	H_2	82,1%
2.	CO	16,3%
3.	O_2	0,4%
4.	CO_2	0,0%
5.	C_nH_{2n}	0,0%
Summe		98,8%
Rückstand nicht bestimmt		1,2%

4.1 Herstellung von ScO

Die Reduktion von Sc_2O_3 beginnt im Bereich von 1500°C , wobei kubisches Monoxid ScO^3 entsteht, während sich bereits über 1750°C auch das Scandiumcarbid^{2, 5} mit anderem Strukturtyp bildet. Ein bei 1750°C erhaltenes Präparat von ScO ist ein blauschwarzes bis bläulich-graues, leicht gesintertes Pulver, welches vollständig luft- und wasserbeständig ist. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 0,5 und 1,5 Gew.%, Stickstoff wurde in keinem Falle festgestellt. Beim Erhitzen an Luft geht dieses Präparat in Sc_2O_3 über, wobei die Gewichtszunahme fast genau der Formel ScO entspricht, wie aus der Abb. 1 hervorgeht. Mittels einer GTA-

⁴ F. *Elidš*, Informationsblatt VÚZ Bratislava IL 006-61, 1961; siehe auch M. *Codell* und G. *Norwitz*, Anal. Chem. **28**, 2008 (1956).

⁵ F. *Petrů*, V. *Brožek*, V. *Dufek* und B. *Hájek*, Z. Chemie **7**, 359 (1967).

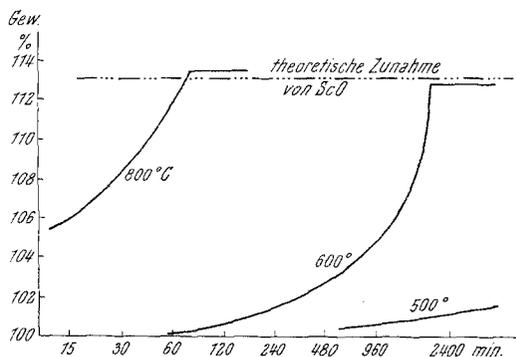


Abb. 1. Oxydationsverlauf von ScO-Pulver bei verschiedenen Temperaturen (nach der Gleichung $2\text{ScO} + \text{O} = \text{Sc}_2\text{O}_3$ ändert sich das Gewicht auf 113,1%)

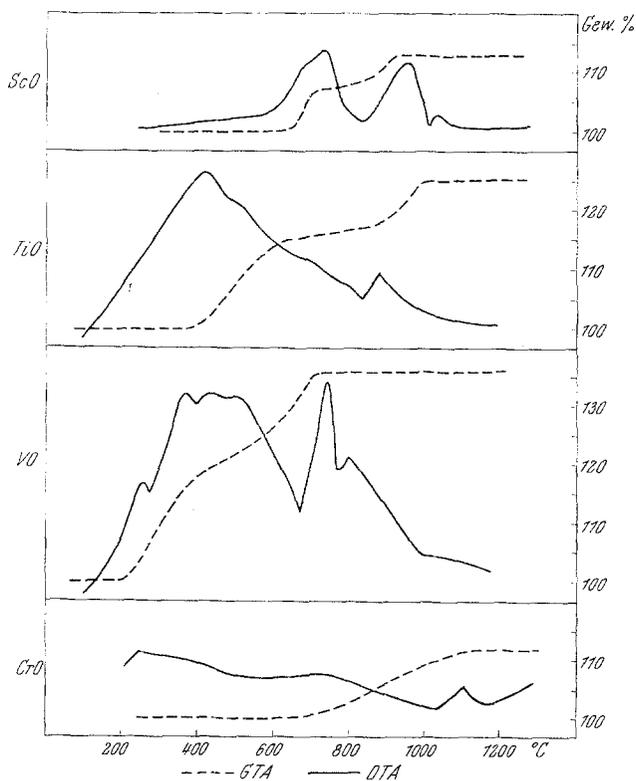


Abb. 2. Ergebnisse der GTA- und DTA-Analyse aller vier Monoxide

Analyse (s. Abb. 2) wurde auch die Existenz einer weiteren Phase, Sc_3O_4 , festgestellt⁶.

⁶ V. Brožek, F. Petrů und V. Dufek, Z. Chemie 7 (1967), im Druck.

Bei der Behandlung des Präparates ScO mit verdünnten Säuren gelang es nicht, die Proben vollständig zu lösen. Die Analyse des Restes ergibt Sc₂O₃, dessen Ursprung entweder in dem unvollständigen Reduktionsverlauf (was aus den röntgenographischen Aufnahmen der Proben nicht hervorgeht) oder in einer Dismutation, ähnlich wie bei TiO⁷, zu suchen wäre.

Die IR-Absorptionsspektren weisen im Bereiche 400—4000 cm⁻¹ keine Maxima auf, was die Vorstellung über einen Ionencharakter von ScO unterstützt.

Beim Heißpressen zwischen 1500 bis 1800° C wurde eine sehr gute Sinterfähigkeit des Pulvers von ScO beobachtet. Die gut gesinterte, bei 1800° C hergestellte Probe zeigte eine Dichte von 4,34 g/cm³ und eine Mikrohärtigkeit über 2100 kp/mm² bei 100 g Belastung. Das Gefüge ist einphasig. Aufnahme von weiterem Kohlenstoff aus der Graphitmatrize wurde nicht beobachtet.

Wir sind der Ansicht, daß ScO schon 1937 bei den Untersuchungen von *Fischer* und Mitarb.⁸ vorlag und später von *Meisel*⁹ als kubische Modifikation des Scandiums mit Gitterparameter $a = 4,532 \text{ \AA}$ beschrieben wurde. Diese Erklärung ist wahrscheinlicher als diejenige von *Klemm* und *Endter*¹⁰, welche die Bildung eines Nitrides (Gitterkonstante $a = 4,44 \text{ \AA}$) in Betracht ziehen. Schließlich darf die Existenz von ScO einige noch offene Fragen der Struktur von Scandiumcarbid erklären¹¹⁻¹⁴. Über die Verwendung von ScO anstatt von scheinbarem ScC zur Darstellung von festen Lösungen (Sc, Ti) (C, O), die sich durch große Härte auszeichnen, wurde an anderer Stelle berichtet¹⁵.

4.2. Herstellung von TiO

Zur Herstellung von TiO ist, wie im vorher beschriebenen Falle, 1700—1750° C die geeignetste Temperatur. Bei höheren Temperaturen kann man schon Schmelzen beobachten, das auch von einer Steigerung des Kohlenstoffgehaltes begleitet wird, während bei niedrigen Tempera-

⁷ A. Lecerf, Ann. Chim. 7, 513 (1962).

⁸ W. Fischer, K. Brünger und H. Grieneisen, Z. anorg. Chem. 231, 54 (1937).

⁹ K. Meisel, Naturwiss. 27, 230 (1939).

¹⁰ W. Klemm, Anorganische Chemie B. 1, S. 48, Wiesbaden, Dieterich, 1949.

¹¹ H. Auer-Welsbach und H. Nowotny, Mh. Chem. 92, 198 (1961).

¹² H. Nowotny und H. Auer-Welsbach, Mh. Chem. 92, 789 (1961).

¹³ G. V. Samsonov, G. N. Makarenko und T. J. Kosolapova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 144, 1062 (1962).

¹⁴ R. C. Vickery, R. Sedlacek und A. Ruben, J. Chem. Soc. [London] 1959, 498.

¹⁵ F. Petrà, V. Dufek und V. Brožek, Chem. průmysl 16, 681 (1966).

turen noch weitere Oxide auftreten. Die bei 1750° C erhaltenen Präparate besaßen die Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,89}$ bis $\text{TiO}_{1,27}$ und überraschend hohe Gitterkonstanten, zwischen 4,19 und 4,28 Å. Der Kohlenstoffgehalt stieg nicht über 1,2%, Stickstoff wurde nicht nachgewiesen. Die Färbung der leicht bis fast ganz zusammengesinterten Proben ändert sich von Graublau an der Oberfläche über Rotbraun zu Goldgelb. Die Produkte sind außerordentlich hart (Mikrohärte über 2500 kp/mm²) und chemisch beständig. Sie lösen sich nicht in siedenden Säuren, und zur vollständigen Oxydation braucht man Temperaturen über 1000° C. Das Heißpressen in Graphitmatrizen bewährt sich nicht, weil stärkere Carburierung erfolgt, ohne daß man kompakte Körper bekommt. Die schlechte Sinterfähigkeit ist etwas überraschend, wenn wir in Betracht ziehen, daß gut sinterfähiges ScO -Pulver noch bei 2100° C im Vakuum keine Anzeichen von Schmelzen oder Ausdampfen ergibt. Beim Erhitzen des pulverförmigen Monoxids TiO im Vakuum (10^{-3} Torr) auf 1950° C wurden durch Sublimation spektralreine, gut entwickelte silberfarbige Kristalle erhalten. Bei diesen Kristallen sowie bei ebenso farbigen Schichten auf Mo-Blech wurde als höchste Gitterkonstante $a = 4,28$ Å gemessen. Die dünne Aufdampfschicht auf Graphit zeigte sogar $a = 4,31$ Å, was wahrscheinlich mit Carbiddbildung zusammenhängt. Das IR-Absorptionsspektrum ist ähnlich dem vorher beschriebenen von ScO .

4.3. Herstellung von VO

Obwohl wir bei den Versuchen, das Monoxid VO herzustellen, bei Temperaturen 1750 bis 1800° C auch ein grauschwarzes, leicht gesintertes Pulver bekamen, überwiegt in diesem Falle das Carbid VC. Bei niedrigeren Temperaturen sank der Kohlenstoffgehalt, aber erst bei 1450° C läßt sich vom Monoxid sprechen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in keinem Falle freier Kohlenstoff anwesend war. Um das Aufkohlen der Pulver durch Diffusion aus den Graphitschiffchen zu vermeiden, wurden bei Temperaturen zwischen 1350 bis 1450° C Sinterkorundunterlagen benützt. Die so hergestellten Pulver besitzen eine schwächere Oxydationsbeständigkeit, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Sie lösen sich auch leicht in Säuren. Bei Sinterversuchen durch Heißpressen kommt es zu starker Aufkohlung der Oberflächenschicht. Die ziemlich gut gesinterten Proben besitzen eine silbergraue Färbung.

4.4. Herstellung von CrO

Die Reduktion von Cr_2O_3 konnte nur bei 1450° C verfolgt werden, da sich bei höheren Temperaturen ein flüssiges Carbid-Eutektikum bildet. Das bei 1450° C erhaltene silbergraue Monoxid besaß die Zusammensetzung $\text{CrO}_{1,01}$ und eine Gitterkonstante $a = 4,04$ Å, der Kohlenstoff-

gehalt einiger Proben stieg bis zu 2%. Erniedrigung der Temperatur unterhalb 1350°C führt zu unvollständiger Reduktion. Beim Heißpressen wurden spröde, blauviolett gefärbte Proben erhalten, die eine gute Sinterfähigkeit zeigen. Durch Oxydation dieser Stücke entsteht normalerweise nicht Cr₂O₃, was wir weiter verfolgen wollen.

5. Zusammenfassung

Es wurden die Monoxide der ersten vier Übergangsmetalle hergestellt. Die dabei festgestellten Existenzbereiche und Gitterkonstanten werden in Tab. 2 mit älteren Angaben verglichen, die Resultate der Mikrohärtmessung werden in Tab. 3 angeführt. Während ScO bis 2100°C im Vak. weder zusammensintert noch schmilzt, verdampft TiO im Vak. schon bei viel tieferen Temperaturen. Bei der Herstellung beider Monoxide kann die Temperatur 1750°C nicht überschritten werden, denn im ersten Falle beginnt die Carbidbildung, im zweiten Falle das Aufschmelzen. Das dritte Monoxid VO nimmt bei höheren Temperaturen leicht Kohlenstoff auf, aber bis 1800°C wurden immer nur feinkörnige Pulver erhalten. Die höchste Temperatur zur Herstellung von CrO ist 1450°C, da bei deren Überschreiten die ganze Einwaage rasch schmilzt. Die günstigsten Eigenschaften vom Gesichtspunkt der Hartstoffe zeigt Titanmonoxid.

Tabelle 2. Beobachtete Zusammensetzung und Gitterparameter der ersten vier Monoxide

Formel	Zusammensetzung	Gitterparameter in Å	
		bisherige Resultate	frühere Angaben
ScO	ScO _{0,95} —ScO _{1,03}	4,48—4,54	keine
TiO	TiO _{0,89} —TiO _{1,27}	4,19—4,28	4,16 ¹⁶ —4,243 ¹⁷
VO	VO _{0,9} —VO _{1,15}	4,10—4,14	4,042 ¹⁸ —4,138 ¹⁹
CrO	CrO _{0,87} —CrO _{1,01}	4,04—4,10	4,12 ²⁰

Tabelle 3. Mikrohärtmessung der Monoxide

Verbindung	ScO	TiO	VO	CrO
Mikrohärtigkeit kp/mm ²	2120	2540	1740	1190

Das Verhalten aller vier Monoxide bei der Oxydation ist in Abb. 2 verglichen, in der der Verlauf von *GTA*- und *DTA*-Kurven eingezeichnet wurde. Die IR-Absorptionsspektren weisen zwischen 400 und 4000 cm⁻¹ keine Maxima auf, was nur für Elemente und stark ionische Verbindungen zutrifft.

Die bisherigen Ergebnisse schließen eine Notwendigkeit der Stabilisation dieser Phasen mit einer geringen Menge Kohlenstoff nicht aus.

¹⁶ P. Ehrlich, Z. Elektrochem. **45**, 362 (1939).

¹⁷ H. Bräcken, Z. Kristall. **67**, 547 (1928).

¹⁸ N. Schönberg, Acta Chem. Scand. **8**, 221 (1954).

¹⁹ P. V. Geld, S. I. Aljamovskij und I. I. Matveenko, J. strukt. Khim. **2**, 301 (1961).

²⁰ H. Lux und G. Illmann, Chem.-Ber. **92**, 2364 (1959).