

## Zum System Scandium—Kohlenstoff, 1. Mitt.:

Von

H. Rassaerts, H. Nowotny, G. Vinek und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien  
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte, Tirol

(Eingegangen am 28. Dezember 1966)

Die röntgenographische Untersuchung von Proben, die aus Scandium-Metall und Reaktorgraphit bei 1200° C im Hochvak. hergestellt werden, ergibt die Existenz von mehreren Sc-Carbidphasen, was den massenspektrometrischen Befund von Drowart et al.<sup>1</sup> bestätigt. Beobachtet wird eine Phase  $\text{Sc}_{0,3-0,5}\text{C}$  mit kfz. Struktur (NaCl-Defektstruktur), deren homogener Bereich durch die Gitterparameter  $a = 4,67 - 4,72 \text{ \AA}$  charakterisiert ist; bei einer Zusammensetzung von etwa  $\text{Sc}_2\text{C}$  zeigt sich eine Überstruktur entsprechend der verdoppelten  $a$ -Achse, ähnlich dem Zr-Carbohydrid. Ein Sc-Carbid mit  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -Struktur besitzt einen Gitterparameter:  $a = 7,205 \text{ \AA}$ ; ein geringer C-Defekt gemäß  $\text{Sc}_2\text{C}_{3-x}$  ist möglich. Bei C-reicheren Proben tritt noch mindestens ein weiteres Sc-Carbid auf.

Samples prepared out of scandium metal and pure graphite in high vacuum at 1200° C and examined by X-ray, reveal the existence of several Sc-carbides; thus the findings by Drowart et al.<sup>1</sup> being confirmed. The phase  $\text{Sc}_{0,3-0,5}\text{C}$  has a NaCl-defect structure, the lattice parameter was found to be:  $a = 4,67-4,72 \text{ \AA}$ . For a composition close to  $\text{Sc}_2\text{C}$  a superstructure appears according to a parameter  $2a$  similar as is the case for the cubic Zr-carbohydride. The phase  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  (or  $\text{Sc}_2\text{C}_{3-x}$ ) belongs to the  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -structure type. At least one more Sc-carbide phase does exist under the mentioned conditions.

Scandium — das erste Übergangsmetall — und dessen Verbindungen sollten wegen seiner Stellung im P. S. der Elemente erhöhte Aufmerksam-

<sup>1</sup> J. Drowart, G. Verhaegen und S. Smoes, AFML Report WADD-TR-60-782, Part XVI, März 1965, Techn. Note No. 16, AF 61 (052) — 225, Juli 1963; ferner No. 25, Oktober 1964, No. 3, Februar 1965, vgl. auch G. Verhaegen, S. Smoes und J. Drowart, J. Chem. Physics **40**, 239 (1964).

keit beanspruchen. Daß unsere Kenntnis über die Scandium-Phasen verhältnismäßig bescheiden ist, hing lange Zeit nicht zuletzt mit dem hohen Preis für Scandiummetall zusammen.

Mit der Herstellung von Scandiumcarbiden haben sich indessen einige Autoren befaßt, ohne daß jedoch bis jetzt eine einheitliche Charakterisierung gelang. In zwei Arbeiten, in welchen auch auf die vorangegangenen Versuche zur Herstellung und Beschreibung von Scandiumcarbiden eingegangen wird, haben *Nowotny* und *Auer-Welsbach*<sup>2, 3</sup> die Existenz eines kfz. Sc-Carbids mit  $a = 4,509 \text{ \AA}$  wahrscheinlich gemacht, das gegenüber der Formel ScC möglicherweise einen geringen C-Defekt aufweist. Auch wurde die Gegenwart von Sauerstoff (Sc-Carboxid) nicht ganz ausgeschlossen, weil je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Sc-Metall) etwas verschiedene Gitterparameter resultieren. Die Löslichkeit von ScC bzw. ScC<sub>1-x</sub> in TiC sprach ebenfalls für das Bestehen eines kfz. Scandiummonocarbids. Zu ähnlichen Befunden ( $a = 4,539 \text{ \AA}$ ) gelangten *Samsonov*, *Makarenko* und *Kosolapowa*<sup>4</sup>, die eine außergewöhnlich große Härtesteigerung für die Mischphase (Ti, Sc)C beobachteten. Das Monocarbid ScC mit NaCl-Typ ( $a = 4,509 \text{ \AA}$ ) wird ferner auch bei *Zhurakovskii* und *Dzeganovskii*<sup>5</sup> erwähnt. Schließlich haben *Petrá*, *Hajek* und *Brožek*<sup>6</sup> aus reinem Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Spektralkohle (1850° C, 50 Min., 5 atü) ein Produkt erhalten, das ebenfalls die oben angegebene Struktur und denselben Gitterparameter ( $a = 4,509 \text{ \AA}$ ) besitzt. Obwohl dessen chemische Analyse auf eine Zusammensetzung ScC schließen läßt, entspricht die Bilanz der Methanbildung nach Hydrolyse einem C-Unterschuß gemäß etwa ScC<sub>1-x</sub>;  $x = 1/4$ . Es wird aus diesem Grunde eine Mischphase Sc<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-Graphit mit zweierlei gebundenem Kohlenstoff angenommen.

Ein kubisch flächenzentriertes ScC sowie Sc<sub>2</sub>C mit hexagonal dichter Metallpackung werden übrigens ohne nähere Daten schon bei *Jacobson* und *Westgren*<sup>7</sup> angeführt. Bezüglich des von *Vickery*, *Sedlacek* und *Ruben*<sup>8</sup> aufgefundenen hexagonalen Sc-Monocarbids sei noch bemerkt, daß wegen der teilweisen Reaktion des Einsatzes von Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Kohle mit dem Mo-Tiegel eine erhebliche Unsicherheit in der Identifizierung des von diesen Autoren erhaltenen Produktes besteht.

<sup>2</sup> *Helga Auer-Welsbach* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **92**, 198 (1961).

<sup>3</sup> *H. Nowotny* und *H. Auer-Welsbach*, Mh. Chem. **92**, 789 (1961).

<sup>4</sup> *G. V. Samsonov*, *G. N. Makarenko* und *T. Ya. Kosolapova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **144**, 1062 (1962).

<sup>5</sup> *E. A. Zhurakovskii* und *V. P. Dzeganovskii*, Sov. Phys. Dokl. **8**, 594 (1963).

<sup>6</sup> *F. Petrá*, *B. Hajek* und *V. Brožek*, Z. Chem. **6**, 32 (1966).

<sup>7</sup> *B. Jacobson* und *A. Westgren*, Z. Physik. Chem. Abt. **B 20**, 361 (1933).

<sup>8</sup> *R. C. Vickery*, *R. Sedlacek* und *A. Ruben*, J. Chem. Soc. **1959**, 498.

Schließlich beschrieben *Petrů* und *Dufek*<sup>9</sup> vor kurzem eine kfz. Phase mit  $a \approx 4,54 \text{ \AA}$ , die einem Scandiumoxid „ScO“ zugeordnet wird. Wegen der Gleichheit des Gitterparameters ( $4,539$  bzw.  $4,54 \text{ \AA}$ ) wird vermutet, daß es sich bei den verschiedenen Beobachtungen um die gleiche Verbindung handelt. Dazu gehört offensichtlich auch das von *Meisel*<sup>10</sup> seinerzeit gefundene kfz. „Scandium“ mit einem Gitterparameter  $4,541 \text{ \AA}$  ( $4,532 \text{ kX. E.}$ ). Die experimentell bestimmte Dichte für „ScO“ wird mit  $4,34 \text{ g/cm}^3$  angegeben; sie ist wesentlich höher als jene von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Die

Tabelle 1. Analysendaten und Röntgenbefund einiger Sc-Carbid-Proben

Bezeichnung (Ansatz)	Atom %		C, frei Gew%	O, Gew%	Phasen
	Sc	C*			
95/5	89,5	10,5	0,2	0,6	Sc + Sc <sub>2-3</sub> C
85/15	84	16	1,3	0,1	Sc <sub>2-3</sub> C + Sc
75/25	76	24	1,8	0,2	Sc <sub>2-3</sub> C + geringe Menge Sc
80/20	71	29	nicht bestimmt	0,8	Sc <sub>2-3</sub> C
70/30	67	33	0,5	0,7	Sc <sub>2-3</sub> C
60/40	64,5	35,5	1,1	0,5	Sc <sub>2-3</sub> C
55/45	63,5	36,5	0,5	0,7	Sc <sub>2-3</sub> C + wenig Sc <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
50/50	61	39	0,4	0,6	Sc <sub>2-3</sub> C + wenig Sc <sub>2</sub> C <sub>3</sub> **

\* Mittelwert aus mehreren Bestimmungen

\*\* Nicht im Gleichgewicht

hergestellten Produkte enthalten keinen oder fast keinen Kohlenstoff und sind frei von Stickstoff. Auf die Analogie zu TiO wird aufmerksam gemacht.

Eine völlig neue Situation entstand, als *Drowart*, *Verhaegen* und *Smoes*<sup>1</sup> auf Grund von Dampfdruckmessungen das Bestehen von drei definierten Sc-Carbiden nachwiesen. Ferner konnte massenspektroskopisch das Auftreten einer gasförmigen Spezies ScC<sub>2</sub> beobachtet werden. Die kondensierten Carbide wurden in Anlehnung an die in der Literatur genannten Formeln als Sc<sub>2</sub>C, Sc<sub>4</sub>C<sub>3</sub> und ScC bezeichnet.

Während für die Bildung der Phase mit  $a \approx 4,5 \text{ \AA}$  durchwegs hohe Reaktionstemperaturen ( $1850$ ,  $2000$  bzw.  $2500^\circ \text{C}$ ) — insbesondere bei Ansätzen, die von  $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{C}$  ausgehen — angewendet wurden, scheinen sich die neuen Carbide vorzugsweise bei Temperaturen von  $1200$  bis  $1500^\circ \text{C}$  zu bilden und bei Temperaturen darüber teilweise zu zerfallen.

<sup>9</sup> *F. Petrů* und *V. Dufek*, Z. Chem. **6**, 345 (1966).

<sup>10</sup> *K. Meisel*, Naturwiss. **27**, 230 (1939).

Aus diesem Grunde gelang es *Samsonov* et al. offenbar nicht, neben ScC weitere Sc-Carbide herzustellen<sup>3</sup>.

Es wurden deshalb neue Probenansätze aus Pulver von Scandium-Hydrid und Reaktorgraphit bei rund 1200° C, einige bei rund 1350° C im Hochvakuum gegläht. Die Hydrierung des Scandium-Metalls (99,99% Sc, Metallgesellschaft A. G., Frankfurt/Main) geschah bei 500° C in Quarz-Sintertassen mit Thorium-Metall als Getter. Der Wasserstoff wurde mit Ti-Schwamm (800° C) gereinigt. Die erhaltenen Proben wurden auf Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff analysiert (Tab. 1). Der maximale Gehalt an Wasserstoff lag bei 0,15 Gew.-%.

Die röntgenographische Untersuchung dieser so hergestellten Proben ergab die Existenz mehrerer Sc-Carbide und bestätigt somit im wesentlichen die Ergebnisse von *Drowart* et al. Da jedoch nur 10 g Sc-Metall zur Verfügung standen, war es nicht möglich, die Temperaturbereiche der auftretenden Phasen zu ermitteln, wie überhaupt noch mehrere dieses System betreffende Fragen offenbleiben.

#### Die kfz. Phase $\text{ScC}_{0,3-0,5}$ ( $\text{Sc}_{2-3}\text{C}$ )

Die Proben mit Ansatz 90/10 (nicht analysiert), 80/20, 70/30 und 60/40 sind praktisch einphasig und enthalten eine kubisch flächenzentrierte Phase (Tab. 2), deren Gitterparameter mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt von  $a = 4,67$  auf  $4,72$  Å anwächst. Auf der C-armen Seite dieser Phase ist die Intensität von (111) deutlich stärker als jene von (200); dies spricht für starken C-Defekt des Carbids bei Annahme eines NaCl-Typs gemäß einer ungefähren Zusammensetzung  $\text{ScC}_{\sim 0,3}$ . Die Intensitäten dieser beiden Interferenzen gleichen sich jedoch auf der C-reichen Seite an, was sich mit dem Streuvermögen für  $\text{ScC}_{\sim 0,5}$  gut vereinbaren läßt. Als Dichte errechnet man unter dieser Annahme für  $\text{Sc}_{\sim 3}\text{C}$ :  $\rho_{\text{röntg.}} = 3,17$  g/cm<sup>3</sup>, für  $\text{Sc}_{\sim 2}\text{C}$ :  $\rho_{\text{röntg.}} = 3,23$  g/cm<sup>3</sup>; diese Werte liegen nur wenig höher als die Dichte von Sc-Metall. Der Mittelwert für den Sc—C-Abstand mit  $2,35$  Å ist etwa mit Zr—C =  $2,34$  Å in  $\text{ZrC}_{\sim 0,6}$  vergleichbar, da hier auch praktisch gleich große Metallradien vorliegen. Hinsichtlich der Zusammensetzung entspricht  $\text{ScC}_{0,3-0,5}$  der von *Spedding*, *Gschneidner* Jr. und *Daane*<sup>11</sup> beobachteten Phase  $\text{Yc}_{0,25-0,40}$  im Y—C-System.

Es zeigt sich aber, daß im Röntgenogramm, insbesondere der Proben 65/35 und 60/40, neben den in Tab. 2 angeführten Interferenzen einige sehr schwache Linien zusätzlich auftreten, die sich weder durch Sc-Metall, freien Graphit,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  oder eines der anderen noch zu besprechenden Carbide identifizieren lassen. Wie Tab. 3 erkennen läßt, kann man diese

<sup>11</sup> *F. M. Spedding*, *K. A. Gschneidner Jr.* und *A. H. Daane*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4499 (1958).

Linien zwanglos unterbringen, wenn man ähnlich wie beim Zr-Carbohydrid<sup>12</sup> eine kubisch flächenzentrierte Zelle mit doppelter *a*-Achse einführt. Neben den starken Reflexen der Unterzelle treten nur (*hkl*) mit ungeraden Indices auf, was sich bereits mit einer Kohlenstoffordnung gemäß:

16 C in 16 d) der Raumgruppe  $O_h^7$  [Metallpositionen in 32 e) mit  $x = \frac{3}{8}$ ] erklären läßt. Die Ordnungsstruktur entspricht weitgehend jener von

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $Sc_{2-3}C$  mit 29 At % C; Cu-K $\alpha$

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Int., gesch.
(111)	81,1	81,2	sst
(200)	108,2	108,2	st -
(220)	216,1	216,4	mst
(311)	296,6	297,3	mst
(222)	324,9	324,4	s
(400)	430,4	432,0	ss
(331)	514,0	514,0	s
(420)	540,1	541,0	s +
(422)	647,9	649,0	s +
(333) (511)	730,1	730,0	s +
(440)	864,3	865,0	s
(531)	947,0	947,0	mst
(600) (442)	974,2	974,0	st

$Ho_2C$ , die kürzlich von *Bacchella*, *Mériel* und *Pinot*<sup>13</sup> aufgefunden wurde und durch die Schichtfolge Ho—C—Ho—Lücke—... beschrieben werden kann. Bei  $Ho_2C$  tritt jedoch eine rhomboedrische Verzerrung in der trigonalen Achse auf. Es sei aber noch bemerkt, daß geringe Mengen Wasserstoff die Ordnung offensichtlich begünstigen<sup>12</sup>.

#### Das Sc-reiche Gebiet

Proben mit Ansatz 95/5 und 85/15 sind heterogen und bestehen aus Sc mit einem kaum veränderten Sc-Metallgitter und der kfz. Carbid-Phase (Tab. 1). Im Gegensatz zu den homogenen oder fast homogenen Proben, die  $Sc_{2-3}C$  enthalten — man erkennt hier die weitgehende Gleichgewichtseinstellung an der  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Aufspaltung im Röntgenogramm —, weist das Diagramm der beiden oben angeführten Proben keine scharfen Linien auf.

<sup>12</sup> H. Goretzki, E. Ganglberger, H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. **96**, 1563 (1965).

<sup>13</sup> G. L. Bacchella, P. Mériel, M. Pinot und R. Lallement, Bull. Soc. franç. Min. Crist. **89**, 226 (1966).

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme der Sc-Carbid-  
Probe 60/40; Cu-K $\alpha$ 

( <i>hkl</i> )	( <i>hkl</i> ) Unterzelle	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Int., gesch.
(111)		19,9	20,0	s
(222)	(111)	80,2	80,0	sst +
(400)	(200)	107,1	106,7	sst
(333)				
(511)		180,6	180,0	ss
(440)	(220)	213,2	213,3	st
(622)	(311)	293,4	293,3	mst
(444)	(222)	320,8	320,0	ms
(551)				
(711)		340,5	340,0	sss
(731)				
(553)		393,0	393,0	sss
(800)	(400)	426,0	426,5	s -
(662)	(331)	506,1	506,5	ms
(840)	(420)	533,0	533,0	m
(911)				
(753)		552,0	553,0	sss
(844)	(422)	639,5	640,0	m -
(933)				
(771)		659,5	659,5	sss
(755)				
(951)				
(773)		712,9	713,0	ss
(666)	(333)			
(10,22)	(511)	719,3	720,0	ms
(953)		766,0	766,0	sss
(11,11)				
(775)		820,0	820,0	sss
(880)	(440)	852,0	853,0	s
(11,31)				
(971)		872,0	873,0	s -
(955)				
(10,62)	(531)	933,5	933,0	mst
(12,00)	(600)	960,0	960,0	st -
(884)	(442)			

*Das Sc-Carbid mit Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Struktur*

Bei einer Probe, in welcher die Sc<sub>2-3</sub>C-Phase mit einem Parameter von etwa 4,69 Å auftritt, wurde noch ein weiteres kfz. Gitter mit  $a \approx 5,04$  Å beobachtet. Eine Deutung dieser Phase, die nicht analysiert, aber offenbar C-reicher als Sc<sub>2-3</sub>C ist, kann nicht gegeben werden, zumal sie sich bis jetzt nicht in homogener Form fassen ließ. Versuchsweise kann man diese Phase als Dicarbid „ScC<sub>2</sub>“ mit CaF<sub>2</sub>-Typ interpretieren, was durch die

Tabelle 4. Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der Sc-Carbidphase mit  $\text{Pu}_2\text{Cu}_3$ -Typ; Cu-K $\alpha$ 

$hkl$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	Int., beob.	Int., ber.	Int., ber. für Anti- Th $_3$ P $_4$ -Typ
(110)	22,9	—	—	0	0
(200)	45,8	—	—	0	0
(211)	68,7	68,7	s	16	40
(220)	91,6	91,4	st -	71	41
(310)	114,5	114,7	st	100	100
(222)	137,4	—	—	0	0
(321)	160,3	160,3	m	56	52
(400)	183,2	182,7	ss	12	0
(330)	206,1	—	—	0	0
(411)					
(420)	229,0	—	—	0	0
(332)	251,9	253,0	s	23	9
(422)	274,8	274,8	s -	10	17
(431)	297,6	296,6	m <sup>+</sup>	48 Koinz. (311) Sc $_2$ - $_3$ C	40
(510)					
(521)	343,4	343,8	ms	13	9
(440)	366,3	—	—	1	0
(530)	389,2	389,2	ss	5	0
(433)					
(442)	412,1	—	—	0	0
(600)					
(532)	435,0	435,6	s	5 Koinz. (400) Sc $_2$ - $_3$ C	13
(611)					
(620)	457,9	—	—	3	8
(541)	480,8	480,8	ms -	14	13
(622)	503,7	—	—	0	0
(631)	526,6	526,0	ss	7	4
(444)	549,5	547,0	ss	6	7
(550)	572,4	573,0	ss	9	0
(543)					
(710)	595,3	—	—	0	0
(640)					
(721)	618,2	615,9	ms	19	11
(633)					
(552)	641,1	641,1	s	14	10
(642)					
(730)	664,0	662,0	ss	6	3
(651)	709,8	709,7	s	9	10
(732)					
(800)	732,7	—	—	2	3
(811)	755,6	754,0	s — ss	5	0
(741)					
(554)	778,5	—	—	0	0
(820)					
(644)	778,5	—	—	0	0

Fortsetzung Seite 467

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$hkl$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	Int., beob.	Int., ber.	Int., ber. für Anti- Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> -Typ
(653)	801,4	800,9	ss	3	5
(822)	824,3	822,7	s	8	7
(660)					
(831)					
(750)	847,1	846,1	m	25	31
(743)					
(662)	870,0	—	—	0	0
(752)	892,9	893,0	s -	7	9
(840)	915,8	—	—	0	0
(833)	938,7	937,5	ss	3	0
(910)					
(842)	961,6	—	—	0	1
(921)	984,5	985,1	mst	64	73
(655)					
(761)					

Intensitätsfolge nahegelegt wird. Diese Vermutung wird allerdings durch die auffallend niedrige Dichte  $\rho_{\text{röntg.}} = 2,8 \text{ g/cm}^3$  nicht gestützt.

Die Röntgenogramme gemäß Ansatz 50/50, 55/45 und 60/40 zeigen neben  $\text{Sc}_{2-3}\text{C}$  bereits ein neues Muster, das bei Probe 65/35, die nach Analyse 42 At% C enthält, in ziemlich reiner Form vorliegt. Die Auswertung der Pulveraufnahme, die in Tab. 4 gegeben ist, führt auf ein kubisch raumzentriertes Gitter mit  $a_w = 7,205 \text{ \AA}$ . Die Intensitätsfolge weist auf Isotypie mit der  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -Struktur ( $D5_c$ -Typ des Strukturberichtes). In der Raumgruppe  $T_d^6$ — $I\bar{4}3d$  besetzen die Metallatome die 16c Lage, die Kohlenstoffatome die 24d Lage. Die gleichen Metallpositionen (bei gleicher Raumgruppe) treten auch beim Anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Typ auf, in dem z. B. La<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub> kristallisiert<sup>14</sup>. Es ist lediglich der Parameter  $x$  etwas verschieden. Daher wurden die Intensitäten für beide Typen gerechnet, ferner auch der Fall, daß beim  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -Typ ein C-Unterschub besteht, weil die Kohlenstoffanalyse sowie die Tatsache, daß noch geringe Mengen an  $\text{Sc}_{2-3}\text{C}$  in der Probe vorhanden waren (etwa 5—10%), keine sichere Formelzuordnung erlauben. Die Übereinstimmung in den Intensitäten ist mit  $x = 0,050$  und  $y = 0,2875$  für  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  sehr gut (Tab. 4), für einen C-Defekt gemäß  $\text{Sc}_2\text{C}_{3-1,5}$  ( $\text{Sc}_4\text{C}_3$ ) weniger gut, während sie beim Anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Typ kaum befriedigt. Für einen C-Defekt ergibt sich bei sonst gleichen Parametern eine wesentlich ungünstigere Intensitätsabfolge für die ersten Interferenzen  $\Sigma h^2 = 6, 8, 10, 14$ . Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen ( $\text{Pu}_2\text{C}_3$  einerseits und Anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> andererseits) besteht lediglich darin, daß an Stelle der C<sub>2</sub>-Paare im Schwerpunkt ein Kohlen-

<sup>14</sup> D. Hohnke und E. Parthé, Acta Cryst. **21**, 435 (1966).

stoffatom sitzen würde. Die Röntgengichte mit  $4,88 \text{ g/cm}^3$  für ein  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  ist bemerkenswert hoch. Für  $\text{Sc}_4\text{C}_3$  ergäbe sich  $4,04 \text{ g/cm}^3$ . Die interatomaren Abstände sind:  $\text{C—C} = 1,26 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sc—Sc} = 2,97 \text{ \AA}$  und  $\text{Sc—C} = 2,26 \text{ \AA}$ , woraus erstens die Paarbildung (Acetylid-Ion) in ähnlicher Weise wie bei  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{YC}_2$  oder  $\text{LaC}_2$  hervorgeht, und zweitens ein relativ kurzer Abstand  $\text{Sc—C}$  auf ähnliche Bindungsverhältnisse wie beim  $\text{ScC}$  ( $\text{Sc—C} = 2,25_5 \text{ \AA}$ ) hinweist. Der überraschend kurze Abstand  $\text{Sc—Sc}$  spricht für starke Ionisierung des Scandiums in  $\text{Sc}_2\text{C}_3$ . Der  $\text{C—C}$ -Abstand in  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  liegt zwischen jenem in  $\text{CaC}_2$  ( $1,19 \text{ \AA}$ ) einerseits und dem bei  $\text{YC}_2$  ( $1,275 \text{ \AA}$ ) andererseits. Diese beiden sind durch Neutronenbeugung ermittelt. Es wäre möglich, daß der  $\text{C—C}$ -Abstand in  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  noch etwas kleiner ist, was man röntgenographisch jedoch nicht mehr entscheiden kann. Der  $y$ -Parameter mit  $0,2875$  liegt übrigens ganz nahe dem Wert von  $0,2872$  bei  $\text{U}_2\text{C}_3$ , welche Phase kürzlich mittels Neutronenbeugung erneut durch *De Novion*, *Krebs* und *Mériel* bestimmt wurde<sup>15</sup>. Diese Autoren finden allerdings auch für den  $x$ -Parameter einen gegenüber früheren Bestimmungen kleineren Wert von  $0,0485$ . Es ist bekannt, daß der kurze Abstand  $\text{C—C}$ , wie er im  $\text{CaC}_2$  auftritt, gut vereinbar ist mit dem Bindungsmechanismus für ein Acetylid-Ion  $\text{C}_2^{2-}$ , während die etwas längeren Abstände auf eine Teilnahme eines weiteren anti-bindenden Elektrons hinweisen<sup>16</sup>. Im Falle des Sesquicarbides würde dies nur im Ausmaße des Auftretens eines C-Defekts zutreffen. Weil der  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ -Typ bei Lanthaniden und Aktiniden-carbiden häufig auftritt, ist im Hinblick auf  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  auch die Existenz eines analogen Yttriumcarbides wahrscheinlich.

#### Die C-reiche Phase

Kohlenstoff-reichere Ansätze ( $50 \text{ At}\% \text{ C}$ ) führen schließlich auf eine weitere Phase, deren Röntgenogramm zwar mit jenem der Phase  $\text{Sc}_{2-3}\text{C}$  in Beziehung steht, aber komplexer aussieht. Eine Indizierung gelang bisher nicht; auch war es nicht möglich, eine genaue Zuordnung anzugeben, da über die Homogenität der Proben nichts ausgesagt werden kann. In keiner der Proben, welche diese C-reiche Phase enthält, ließ sich  $\text{Sc}_2\text{C}_3$  beobachten, dagegen ist die Anwesenheit von  $\text{Sc}_{2-3}\text{C}$  nicht ausgeschlossen.

Man muß nach dem Sachverhalt auf eine Reihe von peritektischen Reaktionen im System:  $\text{Sc—C}$  schließen. Über weitere Ergebnisse von Versuchen, die auch den Dreistoff  $\text{Sc—Ti—C}$  einschließen, wird später berichtet.

Dem US-Government sei für teilweise Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

<sup>15</sup> *C. De Novion, J. P. Krebs und P. Mériel, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. 263 B, 457 (1966).*

<sup>16</sup> *M. Atoji, K. A. Gschneidner Jr., A. H. Daane, R. E. Rundle und F. H. Spedding, J. Amer. chem. Soc. 80, 1804 (1958).*