

Ein weiterer Beitrag zum Scandiumdicarbidproblem* (Untersuchung hydrolysierbarer Carbide, 8. Mitt.**)

Von

B. Hájek, V. Brožek und J. Mostecký

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Institut für Brennstoffe
und Erdöl der Chemisch-technologischen Hochschule, Prag

(Eingegangen am 15. März 1971)

Scandium(III) Dicarbid Problem. Further Experimental Results

Products obtained by the reduction of Sc_2O_3 with carbon at 1850, 2000 and 2300° C, resp., in the molar ratio corresponding to the scandium dicarbid were hydrolysed with water. Gaseous reaction products were analysed using gas chromatography combined with mass spectrometry. Results show, that during dicarbid formation another scandium carbide, probably sesquicarbide, is also formed.

Die bei 1850, 2000 bzw. 2300° C durch die Reduktion von Scandiumoxid mittels Kohlenstoff in dem der Scandiumdicarbidbildung entsprechenden Molverhältnis hergestellten Produkte wurden mit Wasser zersetzt und mit Hilfe der gleichzeitigen gaschromatographischen und massenspektrometrischen Analyse untersucht. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß bei der Scandiumdicarbidbildung gleichzeitig ein weiteres Scandiumcarbid, höchstwahrscheinlich ein Sesquicarbid, entsteht.

Aus einer Reihe von Arbeiten¹⁻⁹ folgt, daß mehrere Scandiumcarbide existieren: Sc_4C_3 , ScC , Sc_2C , $\text{Sc}_2\text{C}_{3-x}$, ScC_2 . *Friedrich* und

* Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* gewidmet.

** 7. Mitt.: Coll. Czech. Chem. Commun., im Druck.

¹ *E. Friedrich* und *L. Sittig*, Z. Anorg. Chem. **144**, 169 (1925).

² *H. Nowotny* und *H. Auer-Welsbach*, Mh. Chem. **92**, 789, 198 (1961).

³ *F. Petrů*, *V. Brožek*, *V. Dufek* und *B. Hájek*, Z. Chem. **7**, 359 (1967).

⁴ *F. Petrů*, *V. Brožek*, *B. Hájek* und *V. Dufek*, Z. Chem. **9**, 71 (1969).

⁵ *G. V. Samsonov*, *G. N. Makarenko* und *T. J. Kosolapova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **144**, 1062 (1962).

⁶ *R. C. Vickery*, *R. Sedlacek* und *A. Ruben*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 498.

⁷ *W. A. Chupka*, *J. Berkowitz*, *C. F. Giese* und *M. G. Ingram*, J. Physic. Chem. **62**, 611 (1958).

⁸ *H. Rassaerts*, *H. Nowotny*, *E. Vinek* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **98**, 460 (1967).

⁹ *F. Petrů*, *V. Brožek* und *B. Hájek*, Rév. Chim. Miner. **7**, 515 (1970).

*Sittig*¹, *Nowotny* und *Auer-Welsbach*², *Petrá* und Mitarb.^{3, 4} beschrieben die Herstellung von Präparaten, die sich bei der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oder wäßr. Lösungen von Säuren und Basen unter Entwicklung der Kohlenwasserstoffe zersetzen. In einigen Mitteilungen^{1, 2} wurden die gasförmigen Produkte nicht identifiziert, in einem Falle³ wurde Methan, bei anderen Präparaten ein Gemisch von Wasserstoff und einigen Kohlenwasserstoffen, vor allem Methan, Acetylen und Allylen, festgestellt^{4, 9}. In diesem Falle kann man aus der Zusammensetzung des Gasgemisches schließen, daß die Carbidproben wahrscheinlich keine reinen Dicarbide oder Sesquicarbide, sondern Gemische davon waren. Die präzise Feststellung der Formel von Carbidphasen wurde durch die Unbeständigkeit der Präparate an der Luft und durch den hohen und wechselnden Gehalt an freiem Kohlenstoff bzw. durch Anwesenheit von nicht umgesetztem Ausgangsoxid kompliziert. Zwischen den bei der Hydrolyse entstehenden Kohlenwasserstoffen und der Zusammensetzung von Scandiumcarbidgephasen existieren Zusammenhänge, was für uns Anlaß zu eingehenderen Untersuchungen in dieser Richtung war. In einer Mitteilung⁹ haben wir bei der Gaschromatographie eine Niedrigtemperaturkolonne benutzt, und man konnte nur Kohlenwasserstoffe der C₁-, C₂-, C₃- und C₄-Reihe identifizieren. Da die massenspektrometrische Analyse des Gasgemisches die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen bis zu C₁₀ als möglich erwies, haben wir diesem Problem weitere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die benutzten Präparate von Scandium(di?)carbid wurden aus Scandiumoxid (99,8% Reinheit) und aus spektralreinem Graphit hergestellt. Die aus dem Gemische von 1,38 g Sc₂O₃ und 0,84 g Graphitpulver (das Verhältnis entspricht der Scandiumdicarbidbildung) gepreßten Tabletten wurden in Graphittiegeln im Degussa-Ofen (Wolfgang bei Hanau, HVOta 6,5/13) erhitzt (nähere Angaben: Tab. 1).

Tabelle 1. Die Herstellungsbedingungen von Scandiumcarbidgepräparaten

| Probe | A | B | C |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Maximale Erwärmungstemperatur | 1850 °C | 2000 °C | 2300 °C |
| Erwärmungszeit, Stunden | 5 | 4 | 3 |
| Minimaler erhaltener Druck in der Apparatur, Torr | 5 · 10 ⁻³ | 2 · 10 ⁻² | 1 · 10 ⁻¹ |
| Aussehen der Probe | leicht gesintert | stark gesintert | erstarrte tropfenförmige Schmelze |

Die Zersetzung der hergestellten Präparate wurde in allen Fällen mittels destill. Wasser bei 20° C unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Wir untersuchten nur die gasförmigen Produkte, und zwar mit folgenden Geräten:

1. Gaschromatograph „Chrom 2“ (Laboratorní přístroje, Prag); kombinierte Kolonne mit einer 4 m langen Dimethylsulfolan- und einer 2 m langen Polypropylenglykol-füllung auf Chromosorb; Trägergas N₂, 35° C, Flammen-Ionisationsdetektor. Diese Einrichtung wurde nur zur Trennung von Kohlenwasserstoffen bis C₄ benutzt.

2. Gaschromatograph „Chrom 4“ (Laboratorní přístroje, Prag); 4 m lange Kolonne mit einer Porapak-Q-Füllung; Temperaturintervall von 60 bis 180° C (mit Programm reguliert); Leitfähigkeits-Detektor (Katharometer). Das Gerät ermöglichte gleichzeitig die Bestimmung von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen bis C₆.

3. Massenspektrometer LKB 9000 (LKB Produkter Stockholm); Indikator des gesamten Ionenstromes mit der chromatographischen Kolonne mit Porapak-Q-Füllung bei der Temperatur 50—190° C verbunden; Energie der ionisierenden Elektronen 12 eV oder 70 eV, Temperatur der Elektronenquelle 270° C. Auf dieser Weise war die Bestimmung von Kohlenstoffen der C₆—C₁₀-Reihe möglich.

Neben den in Tab. 2 angeführten Kohlenwasserstoffen wurden in den gasförmigen Produkten aus der Scandiumcarbidhydrolyse noch weitere Verbindungen nachgewiesen. Man kann diese Verbindungen für sekundäre Produkte der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit dem in kleinem Überschuß zur Zersetzung benutzten Wasser halten. Analog wie in Mitteilung¹⁰ konnte man die Anwesenheit von Acetaldehyd und Aceton mittels massenspektrometrischer Analyse durch Vergleich von Intensitäten der Spaltungsfragmente¹¹ bei der Spannung von 70 eV nachweisen.

Zu den in der Tab. 2 angeführten Ergebnissen muß man bemerken, daß wir in vorhergehenden Untersuchungen der Lanthan-^{12, 13}, Yttrium-¹⁴ und Gadoliniumdicarbidhydrolyse¹⁵ festgestellt haben, daß im Gas-

¹⁰ B. Hájek, V. Brožek, M. Popl und J. Mostecký, Collect. Czech. Chem. Commun., im Druck.

¹¹ A. Cornu und R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data. London: Heyden and Son, Ltd. 1966.

¹² B. Hájek, V. Brožek und M. Popl, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 1832 (1970).

¹³ M. Popl, V. Brožek und B. Hájek, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 3529 (1970).

¹⁴ V. Brožek, M. Popl und B. Hájek, Collect. Czech. Chem. Commun. **35**, 2724 (1970).

¹⁵ V. Brožek, M. Popl, B. Řehák und B. Hájek, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 2098 (1971).

Tabelle 2. Zusammensetzung (in Gew%) des bei der Hydrolyse verschiedener Scandiumcarbidpräparate entwickelten Gasgemisches

(Anmerkung: Das Verhältnis der einzelnen Komponente ist auf die Summe $H_2 + C_1$ bis $C_6 = 100\%$ bezogen)

| Probe | A | B | C | C | C |
|--|--------|--------|--------|---------|----------|
| Zeitintervall vom Zersetzungsbeginn bis zur Probenahme | sofort | sofort | sofort | 1 Stde. | 24 Stdn. |
| Wasserstoff | 0,38 | 0,76 | 0,22 | 0,18 | 0,13 |
| Methan | 18,40 | 10,90 | 1,19 | 1,72 | 1,71 |
| Acetylen | 5,78 | 32,40 | 61,80 | 59,00 | 58,67 |
| Äthylen | 1,48 | 7,00 | 10,10 | 9,00 | 10,40 |
| Äthan | 1,01 | 3,24 | 6,16 | 6,30 | 7,65 |
| Propin (Allylen) | 51,10 | 26,90 | 3,40 | 2,08 | 1,93 |
| Propylen | 10,90 | 2,94 | 1,35 | 1,17 | 1,45 |
| Propan | 4,45 | 1,29 | 0,15 | 0,15 | 0,34 |
| Vinylacetylen | 0,17 | 0,19 | 0,18 | 0,18 | 0,09 |
| 1-Butin | 0,54 | 3,97 | 4,60 | 4,70 | 3,86 |
| 1,3-Butadien | 0,09 | 0,09 | 0,19 | 0,94 | 0,09 |
| 1,2-Butadien | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,95 | 0,10 |
| 1-Buten | 1,14 | 4,12 | 4,57 | 6,43 | 6,38 |
| <i>trans</i> -2-Buten | 0,18 | 0,61 | 0,90 | 1,36 | 1,16 |
| <i>cis</i> -2-Buten | 0,38 | 0,82 | 1,77 | 2,14 | 2,12 |
| n-Butan | 0,19 | 0,64 | 0,82 | 1,01 | 1,11 |
| Pentadien | 0,22 | 0,25 | 0,12 | — | — |
| Penten | 0,47 | 0,51 | 0,25 | 0,12 | 0,24 |
| Pentan | 0,24 | 0,26 | 0,10 | 0,25 | 0,25 |
| C_6H_6 | 0,26 | — | — | — | — |
| C_6H_8 | 0,27 | 0,59 | 0,28 | 0,28 | — |
| 1-Hexin + 2-Hexin | 0,83 | 1,51 | 0,68 | 2,29 | 0,28 |
| Hexen | 1,14 | 0,92 | 1,49 | 1,46 | 1,45 |
| Hexan | 0,29 | 0,10 | 0,30 | 0,30 | 0,59 |
| C_7H_{10} * | + | + | — | — | — |
| C_7H_{12} * | + | + | — | — | — |
| C_7H_{14} * | + | + | — | — | — |
| C_8H_{12} * | + | + | + | + | + |
| C_8H_{14} * | + | + | + | + | + |
| C_8H_{16} * | + | + | + | + | + |
| C_8H_{18} * | + | + | + | + | + |
| C_9H_{18} * | + | — | — | — | — |
| $C_{10}H_{20}$ * | — | — | + | + | — |
| Atomverhältnis H : C | 1,98 | 1,84 | 1,56 | 1,54 | 1,58 |

* Die Gegenwart dieser höheren Kohlenwasserstoffe (etwa 0,3—0,5 Gew% der Gesamtmenge) wurde mittels massenspektrometrischer Analyse (semi-quantit.) festgestellt.

gemisch ununterbrochen chemische Reaktionen verlaufen, daß es zur Polymerisation, besonders zur Di- und Trimerisierung von Acetylen unter gleichzeitiger Hydrierung kommt, so daß sich das augenblickliche Verhalten der einzelnen Komponenten immerwährend ändert.

Dabei muß man die starke katalytische Einwirkung der anwesenden festen Phase in Betracht ziehen. In der Tab. 2 ist im Falle des Präparats C die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Gasgemisches von der Berührungszeit angeführt. Aus den Angaben folgt, daß im Gasgemisch der Gehalt an Wasserstoff und an ungesättigten Komponenten zunimmt, während das Atomverhältnis H : C im ganzen Gasgemisch innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt. Aus technischen Gründen ist es nicht möglich, alle Versuche bei ganz gleichen Bedingungen durchzuführen, vor allem immer das gleiche Zeitintervall vom Beginn der Hydrolyse bis zum Anfang der Analyse einzuhalten. Aus all diesen Gründen halten wir nicht den Gehalt an den einzelnen Komponenten des Gasgemisches für bedeutsam, sondern das Verhältnis H : C.

Wir stellten in unseren Untersuchungen über das Lanthandicarbid und seine Hydrolyse^{12, 13} fest, daß im Falle eines stöchiometrischen und phasenreinen Dicarbids in den gasförmigen Zersetzungsprodukten neben freiem Wasserstoff lediglich Kohlenwasserstoffe zugegen sind, deren Entstehen sich mit der Umsetzung der im LaC_2 -Kristallgitter enthaltenen C_2 -Gruppen mit atomarem Wasserstoff erklären läßt. Von diesem Gesichtspunkt aus stellen die in Tab. 2 enthaltenen Ergebnisse einen weiteren Beweis für die Existenz von Scandiumdicarbid und -sesquicarbid vor. Die Herstellung dieser Carbide in stöchiometrischer und phasenreiner Form ist aber noch nicht gelungen. In den gasförmigen Zersetzungsprodukten von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Präparaten erweist sich deutlich eine inverse Proportionalität zwischen den Gehalten an Kohlenwasserstoffen mit geraden und ungeraden Kohlenstoffanzahlen in der Kette. Die unter verschiedenen Bedingungen (siehe Tab. 1) hergestellten Proben haben offensichtlich verschiedene Phasenzusammensetzung, und zwar nimmt mit steigender Reduktionstemperatur der Gehalt an Dicarbid zu.