

Zum System Scandium—Kohlenstoff, 2. Mitt.:

Kristallstruktur des C-reichen Carbids

Von

H. Jedlicka, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1970)

The System Sc—C, II: Crystal Structure of the Carbon-rich Carbide

Sc-carbides as already described will be discussed with regard to new results. The carbon-rich Sc-carbide was examined by single crystal methods. For a formula of $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$ a crystal structure was worked out. The pseudocubic cell is tetragonal ($P\bar{4}2_1c$; $Z = 2$) with $a = 7.50$ and $c = 15.00 \text{ \AA}$. The atomic parameters were found by means of a Fourier and difference Fourier synthesis leading to octahedral $[\text{Sc}_6\text{C}]$ and $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$ groups. The possible transition of the fcc Sc-carbide defect structure onto "ScO" was studied.

Die bereits bekannten Sc-Carbide werden im Hinblick auf neue Ergebnisse diskutiert. Ein Strukturvorschlag für das C-reichste Sc-Carbid der Formel $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$ wird auf Grund von Einkristalldaten erstellt. Die pseudo-kubische Elementarzelle ist tetragonal ($P\bar{4}2_1c$; $Z = 2$) mit $a = 7,50$ und $c = 15,00 \text{ \AA}$. Die Atomparameter werden aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen erhalten und führen auf oktaedrische $[\text{Sc}_6\text{C}]$ - und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$ -Gruppen. Die Frage des Überganges von der kfz. Sc-Carbid-Defektstruktur zu „ScO“ wird geprüft.

Das Auftreten mehrerer Scandiumcarbide und deren teilweise kristallchemische Charakterisierung war Gegenstand einer früheren Mitteilung¹. Die metallreichste Phase Sc_{2-3}C mit ausgedehntem Homogenitätsgebiet weist eine NaCl-Defektstruktur auf, was auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit² beobachtet wurde. Für die Zusammensetzung von etwa Sc_2C wurde eine Ordnungsstruktur gemäß $a' = 2a$

¹ H. Rassaerts, H. Nowotny, G. Vinek und F. Benesovsky, Mh. Chem. **98**, 460 (1967).

² N. K. Krikorian, A. L. Bowman, M. C. Krupka und G. B. Arnold, High Temp. Sci., in press.

vorgeschlagen, doch haben *Atoji* und *Kikuchi*³ in der Zwischenzeit die kubische Überstruktur mit einer trigonalen auf Grund der geschätzten Intensitäten der ersten Arbeit¹ verglichen. Diese Autoren gelangen zur Auffassung, daß die trigonale Überstruktur — analog zu Y_2C und Ho_2C — die weitaus wahrscheinlichere sei. Erneute Prüfung von Pulveraufnahmen ergibt, daß die für den trigonalen Fall errechneten Intensitäten mit $z = 0,26$ nicht den wahren Sachverhalt wiedergeben. Die mit $z = 0,26$ berechneten Intensitäten der Überstrukturlinien sind im Vergleich zu den Unterstrukturlinien viel zu stark, das heißt, der Parameter sollte noch viel weniger von 0,25 abweichen. Die errechneten Intensitäten für (551) + (711), (553) + (731) und (800) z. B. sind mit 46, 37 und 46 Einheiten praktisch gleich hoch, während eine Photometermessung ein Intensitätsverhältnis von 1 : 1 : 10 ergibt. Andererseits entspricht die kubische Überstruktur auch nicht vollkommen. Das scharfe Linienmuster mit $\alpha_{1,2}$ -Dublett der letzten Linien liefert außerdem keinen Beweis für eine mögliche rhomboedrische Verzerrung. Ohne Einkristallaufnahmen oder einer zusätzlichen Neutronenbeugung muß daher die Entscheidung aufgeschoben werden.

Das darauffolgende Sc-Carbid wurde als Sc_2C_{3-x} formuliert, wobei die beiden Strukturen: Pu_2C_3 und der Antityp von Th_3P_4 zur Diskussion standen. Die beiden Gitter unterscheiden sich nicht hinsichtlich der Scandiumpositionen; anstelle der Kohlenstoffatome beim Antityp von Th_3P_4 treten jedoch Kohlenstoffpaare, C_2 , beim Pu_2C_3 -Typ auf. Aus den Röntgendaten ergab sich eine Bevorzugung des Pu_2C_3 -Typs, während *Krikorian* et al.² auf Grund von Neutronenbeugungsaufnahmen dieser Phase den Antityp von Th_3P_4 vorschlagen und dieses Carbid daher als Sc_4C_3 (Sc_2C_{3-x}) bezeichnen. Auffallend ist dabei, daß der Metallparameter von Sc auch dann mit jenem für den Pu_2C_3 -Typ (etwa 0,05) und nicht mit dem für den Th_3P_4 -Antityp (etwa 0,06 und größer) übereinstimmt. Deshalb sprechen die genannten Autoren von einem Pu_2C_3 -Typ mit Ersatz der C_2 -Paare durch C-Atome.

Die C-reiche Phase $Sc_{15}C_{19}$

Das Pulverdiagramm der C-reichsten Phase tritt bereits bei Ansätzen mit 50 At% C und oberhalb in Erscheinung¹. Die Existenz dieses Carbids wurde ebenfalls bestätigt und eine Zusammensetzung von etwa $ScC_{1,2-1,3}$ vermutet². Ferner berichten *Petrù* et al.⁴ über eine Verbindung ScC_2 , deren Hydrolyseprodukte eingehend untersucht werden. Nach den dort angeführten d -Werten handelt es sich dabei um das gleiche C-reichste Sc-Carbid wie hier beschrieben. Auch führt die Reaktion von Sc_2O_3 + Kohlenstoff (im Überschuß) bei rund 2000° C stets zu

³ M. *Atoji* und M. *Kikuchi*, Argonne Nat. Lab. ANL — 7441, 1968.

⁴ F. *Petrù*, V. *Brozek*, B. *Hajek* und V. *Dufek*, Z. Chem. 9, 71 (1969).

diesem C-reichsten Sc-Carbid. Der freie Kohlenstoff entgeht bei diesen Proben häufig seiner genauen Erfassung.

Das Zweiphasengebiet: Sc_4C_3 ($\text{Sc}_2\text{C}_{3-x}$) + C-reichste Carbidphase konnte bisher nicht erfaßt werden; man findet vielmehr häufig die C-reichen Carbide mit der Phase Sc_{2-3}C vergesellschaftet.

Aus zahlreichen Ansätzen (Schmelzproben) gelang es schließlich, ein Kristallaggregat zu isolieren, das zwar nicht einheitlich war, in dem jedoch ein Kristall dominierte. Da dieses Sc-Carbid einer raschen Hydrolyse (Wasserdampf aus der Luft) unterliegt, wurde das Kristallaggregat in ein Markröhrchen eingeschlossen.

Aus einer *DK*-Aufnahme um [001] gelangt man zu einer tetragonalen, pseudokubischen Elementarzelle:

$$a = 7,50 \text{ \AA}, \\ c = 15,00 \text{ \AA}; c/a = 2,00.$$

Als Auslöschungsgesetz ergibt sich: ($h00$) nur mit $h = \text{gerade}$, (hhl) nur mit $l = \text{gerade}$ vorhanden. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese legt eine Anordnung in sechs nahezu äquidistanten Schichten, senkrecht zur c -Achse nahe. Bei der Festlegung der Atompositionen wurde jeweils zusätzlich auf das oktaedrische Bauelement [$T_6\text{C}$] ($T = \text{Übergangsmetall}$) Rücksicht genommen. Das Modell, für welches die Raumgruppe $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}—\text{D}_{2d}$ gewählt wurde⁵, konnte sukzessive mit Hilfe von Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen verfeinert werden. Mit zwei Formeleinheiten $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$ in der Zelle findet man schließlich folgende Atomparameter:

Sc_{I} in 8e)	$x = 0,4021 \pm 0,0004,$	$y = 0,1993 \pm 0,0003,$	$z = -0,0200 \pm 0,0007$
Sc_{II} in 8e)	$x = 0,0982 \pm 0,0005,$	$y = 0,2823 \pm 0,0006,$	$z = 0,1593 \pm 0,0005$
Sc_{III} in 8e)	$x = 0,7157 \pm 0,0004,$	$y = 0,0982 \pm 0,0004,$	$z = 0,1423 \pm 0,0004$
Sc_{IV} in 4e)	$x = 0,5000$	$y = 0,5000$	$z = -0,1802 \pm 0,0003$
Sc_{V} in 2a)			
C_{I} in 8e)	$x = 0,712 \pm 0,004,$	$y = 0,118 \pm 0,004,$	$z = -0,008 \pm 0,003$
C_{II} in 8e)	$x = 0,384 \pm 0,002,$	$y = 0,200 \pm 0,001,$	$z = 0,133 \pm 0,001$
C_{III} in 8e)	$x = 0,436 \pm 0,002,$	$y = 0,208 \pm 0,002,$	$z = 0,212 \pm 0,002$
C_{IV} in 8e)	$x = -0,194 \pm 0,002,$	$y = 0,375 \pm 0,002,$	$z = 0,179 \pm 0,002$
C_{V} in 4e)	$x = 0,0000$	$y = 0,0000$	$z = 0,165 \pm 0,001$
C_{VI} in 2b)			

Ogleich kein besonders guter Satz von Intensitäten zur Verfügung stand und auch keine Absorptionskorrektur angewendet werden konnte, ließ sich nach einem Least-squares-Programm in sechs Cyclen ein R -Wert von 15% erreichen. Die gute Übereinstimmung von $|F_{\text{beob.}}|$ und $|F_{\text{ber.}}|$ (Tab. 1) läßt den Strukturvorschlag akzeptabel erscheinen.

⁵ G. L. Bachella, P. Meriel, M. Pinet und R. Lallement, Bull. Soc. franç. Min. Crist. **89**, 226 (1966).

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$; Cu- $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(100)	0,0	0,0	— 0,0
(110)	0,0	17,6	— 17,6
(200)	0,0	26,3	— 26,3
(210)	36,2	33,8	2,4
(220)	31,4	16,4	15,0
(300)	0,0	0,0	— 0,0
(310)	227,7	262,9	— 35,1
(320)	52,1	47,0	5,1
(400)	44,4	43,4	1,0
(410)	35,2	18,8	16,5
(330)	0,0	11,7	— 11,7
(420)	221,9	256,1	— 34,2
(430)	0,0	36,1	— 36,1
(500)	0,0	0,0	— 0,0
(510)	0,0	6,2	— 6,2
(520)	55,0	49,3	5,7
(440)	43,9	51,1	— 7,2
(530)	0,0	17,6	— 17,6
(600)	0,0	50,9	— 50,9
(610)	0,0	4,2	— 4,2
(620)	201,2	174,4	26,8
(540)	0,0	24,6	— 24,6
(630)	54,5	49,9	4,6
(700)	0,0	0,0	— 0,0
(710)	205,1	185,4	19,6
(550)	290,5	320,6	— 30,2
(640)	0,0	14,0	— 14,0
(720)	0,0	44,1	— 44,1
(730)	0,0	4,4	— 4,4
(650)	0,0	24,2	— 24,2
(800)	0,0	42,7	— 42,7
(810)	81,1	60,7	20,4
(740)	0,0	7,0	— 7,0
(820)	0,0	17,5	— 17,5
(660)	69,5	73,9	— 4,4
(830)	0,0	7,7	— 7,7
(750)	0,0	15,7	— 15,7
(840)	120,6	111,1	9,5
(900)	0,0	0,0	— 0,0
(910)	0,0	28,3	— 28,3
(920)	0,0	15,5	— 15,5
(760)	0,0	6,3	— 6,3
(850)	0,0	29,7	— 29,7
(930)	112,4	129,1	— 16,7
(101)	0,0	20,6	— 20,6
(201)	0,0	24,6	— 24,6
(211)	0,0	5,0	— 5,0

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(301)	0,0	11,9	— 11,9
(311)	167,3	212,5	— 45,2
(321)	0,0	6,0	— 6,0
(401)	0,0	5,6	— 5,6
(411)	0,0	23,1	— 23,1
(421)	148,8	147,1	1,7
(501)	0,0	1,2	— 1,2
(431)	0,0	2,9	— 2,9
(511)	0,0	18,8	— 18,8
(521)	0,0	18,0	— 18,0
(531)	0,0	26,3	— 26,3
(601)	0,0	3,0	— 3,0
(611)	0,0	30,0	— 30,0
(621)	157,0	129,1	27,9
(541)	0,0	20,6	— 20,6
(631)	0,0	20,0	— 20,0
(701)	0,0	15,9	— 15,9
(711)	126,6	102,0	24,6
(641)	0,0	11,9	— 11,9
(721)	0,0	10,3	— 10,3
(731)	0,0	36,7	— 36,7
(651)	0,0	30,7	— 30,7
(801)	0,0	14,0	— 14,0
(811)	0,0	27,2	— 27,2
(741)	0,0	16,7	— 16,7
(821)	0,0	27,9	— 27,9
(831)	0,0	7,8	— 7,8
(751)	0,0	18,5	— 18,5
(841)	97,0	98,2	— 1,2
(901)	0,0	22,4	— 22,4
(911)	0,0	12,7	— 12,7
(921)	0,0	13,9	— 13,9
(761)	0,0	3,6	— 3,6
(851)	27,1	23,9	3,3
(931)	65,3	76,7	— 11,4
(102)	0,0	0,9	— 0,9
(112)	0,0	25,6	— 25,6
(202)	0,0	17,1	— 17,1
(212)	37,6	79,2	— 41,6
(222)	0,0	16,6	— 16,6
(302)	0,0	7,8	— 7,8
(312)	0,0	10,8	— 10,8
(322)	0,0	8,3	— 8,3
(402)	0,0	31,9	— 31,9
(412)	0,0	11,8	— 11,8
(332)	0,0	23,8	— 23,8
(422)	0,0	7,9	— 7,9
(432)	57,3	73,8	— 16,6
(502)	0,0	3,0	— 3,0

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(512)	0,0	11,6	— 11,6
(522)	0,0	13,2	— 13,2
(442)	0,0	9,4	— 9,4
(532)	0,0	15,6	— 15,6
(602)	0,0	4,2	— 4,2
(612)	0,0	0,5	— 0,5
(622)	0,0	6,8	— 6,8
(542)	0,0	5,4	— 5,4
(632)	102,4	61,0	41,4
(702)	0,0	1,9	— 1,9
(712)	0,0	3,3	— 3,3
(552)	0,0	26,5	— 26,5
(642)	0,0	15,6	— 15,6
(722)	0,0	11,6	— 11,6
(732)	0,0	18,0	— 18,0
(652)	0,0	0,7	— 0,7
(802)	0,0	16,5	— 16,5
(812)	77,7	65,6	12,2
(742)	46,4	48,2	— 1,8
(822)	0,0	20,5	— 20,5
(662)	0,0	36,1	— 36,1
(832)	0,0	6,1	— 6,1
(752)	0,0	9,0	— 9,0
(842)	0,0	18,0	— 18,0
(902)	0,0	3,0	— 3,0
(912)	0,0	9,9	— 9,9
(922)	62,3	42,2	20,1
(762)	26,3	42,7	— 16,4
(852)	0,0	10,6	— 10,6
(932)	0,0	13,0	— 13,0
(103)	0,0	7,9	— 7,9
(203)	50,3	57,8	— 7,5
(213)	124,4	182,3	— 57,9
(303)	0,0	16,4	— 16,4
(313)	94,8	107,8	— 12,9
(323)	0,0	12,4	— 12,4
(403)	0,0	34,3	— 34,3
(413)	0,0	15,9	— 15,9
(423)	56,2	47,8	8,4
(503)	250,0	263,4	— 13,4
(433)	141,9	124,0	17,9
(513)	0,0	37,9	— 37,9
(523)	0,0	11,2	— 11,2
(533)	42,0	47,4	— 5,4
(603)	0,0	27,9	— 27,9
(613)	50,8	41,3	9,5
(623)	65,3	55,9	9,4
(543)	0,0	42,8	— 42,8
(633)	98,6	100,9	— 2,3

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(703)	0,0	14,2	— 14,2
(713)	46,2	28,6	17,6
(643)	0,0	16,4	— 16,4
(723)	0,0	24,4	— 24,4
(733)	57,8	54,2	3,6
(653)	52,0	40,8	11,2
(803)	0,0	5,6	— 5,6
(813)	86,1	59,6	26,5
(743)	123,1	119,1	4,1
(823)	38,7	39,1	— 0,4
(833)	0,0	34,0	— 34,0
(753)	0,0	39,0	— 39,0
(843)	44,9	47,3	— 2,4
(903)	43,7	37,5	6,2
(913)	0,0	20,9	— 20,9
(923)	91,5	103,0	— 11,5
(763)	87,4	99,1	— 11,8
(853)	0,0	22,5	— 22,5
(933)	0,0	19,6	— 19,6
(104)	0,0	20,3	— 20,3
(114)	51,8	56,3	— 4,5
(204)	54,9	50,5	4,4
(214)	108,7	147,5	— 38,7
(224)	51,4	52,9	— 1,4
(304)	0,0	6,1	— 6,1
(314)	0,0	28,0	— 28,0
(324)	0,0	27,7	— 27,7
(404)	0,0	10,0	— 10,0
(414)	0,0	29,2	— 29,2
(334)	62,4	65,1	— 2,7
(424)	0,0	27,0	— 27,0
(434)	123,5	135,1	— 11,6
(504)	0,0	5,2	— 5,2
(514)	53,9	34,1	19,8
(524)	0,0	41,6	— 41,6
(444)	78,9	80,2	— 1,3
(534)	0,0	14,8	— 14,8
(604)	76,8	63,4	13,4
(614)	0,0	13,6	— 13,6
(624)	0,0	25,0	— 25,0
(544)	0,0	3,6	— 3,6
(634)	115,2	105,3	10,0
(704)	0,0	16,4	— 16,4
(714)	0,0	22,8	— 22,8
(554)	0,0	25,5	— 25,5
(644)	0,0	31,6	— 31,6
(724)	0,0	23,1	— 23,1
(734)	46,6	28,5	18,2
(654)	0,0	21,0	— 21,0

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(804)	0,0	15,5	— 15,5
(814)	99,8	110,4	— 10,6
(744)	72,4	60,6	11,8
(824)	0,0	35,9	— 35,9
(664)	0,0	32,3	— 32,3
(834)	0,0	7,9	— 7,9
(754)	38,8	34,3	4,4
(844)	0,0	14,5	— 14,5
(904)	0,0	5,3	— 5,3
(914)	43,2	49,4	— 6,2
(924)	46,3	59,4	— 13,1
(764)	58,0	55,0	3,0
(854)	0,0	33,0	— 33,0
(105)	38,4	48,6	— 10,2
(205)	0,0	34,1	— 34,1
(215)	30,0	28,9	1,0
(305)	55,3	53,3	2,0
(315)	58,2	87,0	— 28,8
(325)	47,7	50,8	— 3,1
(405)	0,0	31,9	— 31,9
(415)	48,9	48,2	0,7
(425)	62,6	71,0	— 8,5
(505)	92,0	57,2	34,7
(435)	0,0	20,6	— 20,6
(515)	0,0	25,0	— 25,0
(525)	42,5	23,3	19,2
(535)	0,0	25,3	— 25,3
(605)	0,0	24,2	— 24,2
(615)	38,7	47,9	— 9,2
(625)	44,8	57,1	— 12,3
(545)	35,5	28,0	7,5
(635)	0,0	20,6	— 20,6
(705)	34,9	16,9	18,1
(715)	46,6	45,2	1,4
(645)	0,0	6,7	— 6,7
(725)	43,1	48,8	— 5,8
(735)	0,0	0,7	— 0,7
(655)	39,6	23,6	16,0
(805)	0,0	16,9	— 16,9
(815)	0,0	17,8	— 17,8
(745)	0,0	14,3	— 14,3
(825)	0,0	7,9	— 7,9
(835)	29,7	26,8	2,9
(755)	0,0	20,0	— 20,0
(845)	28,5	39,9	— 11,3
(905)	0,0	14,9	— 14,9
(915)	0,0	3,9	— 3,9
(925)	0,0	13,7	— 13,7
(765)	0,0	15,9	— 15,9

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(106)	82,0	88,4	— 6,4
(116)	0,0	41,7	— 41,7
(206)	0,0	5,9	— 5,9
(216)	61,3	65,1	— 3,8
(226)	0,0	31,5	— 31,5
(306)	70,2	86,6	— 16,4
(316)	131,5	176,3	— 44,7
(326)	0,0	36,5	— 36,5
(406)	39,4	42,6	— 3,2
(416)	0,0	17,0	— 17,0
(336)	0,0	20,8	— 20,8
(426)	151,8	185,5	— 33,6
(436)	56,0	53,6	2,4
(506)	0,0	4,0	— 4,0
(446)	0,0	24,7	— 24,7
(536)	0,0	30,4	— 30,4
(606)	48,7	20,7	28,0
(616)	0,0	4,7	— 4,7
(626)	158,7	130,2	28,5
(546)	57,2	69,8	— 12,6
(636)	42,2	52,2	— 9,9
(706)	0,0	47,2	— 47,2
(716)	154,3	136,2	18,1
(556)	195,7	232,0	— 36,4
(646)	0,0	27,3	— 27,3
(726)	0,0	31,5	— 31,5
(736)	0,0	25,9	— 25,9
(656)	0,0	41,1	— 41,1
(806)	39,0	51,6	— 12,7
(816)	44,7	54,7	— 10,0
(746)	60,1	33,2	26,9
(826)	0,0	21,0	— 21,0
(666)	84,4	70,7	13,7
(836)	45,9	12,2	33,7
(756)	0,0	5,6	— 5,6
(846)	79,6	92,5	— 12,9
(906)	60,5	60,0	0,5
(916)	0,0	12,7	— 12,7
(107)	51,0	84,8	— 33,8
(207)	0,0	7,8	— 7,8
(217)	63,3	66,1	— 2,8
(307)	64,1	49,1	15,0
(317)	149,2	175,4	— 26,2
(327)	73,6	109,6	— 36,1
(407)	0,0	0,3	— 0,3
(417)	98,6	113,5	— 14,8
(427)	137,3	119,8	17,4
(507)	50,1	73,0	— 22,9
(437)	0,0	33,1	— 33,1

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}} $
(517)	0,0	34,3	— 34,3
(527)	84,3	58,0	26,3
(537)	0,0	35,9	— 35,9
(607)	0,0	27,5	— 27,5
(617)	85,5	79,5	6,0
(627)	149,2	120,5	28,7
(547)	43,2	9,1	34,1
(637)	0,0	31,7	— 31,7
(707)	0,0	52,0	— 52,0
(717)	133,6	95,8	37,8
(647)	0,0	26,5	— 26,5
(727)	59,2	75,6	— 16,4
(737)	48,9	54,8	— 5,9
(657)	62,9	75,5	— 12,6
(807)	0,0	34,8	— 34,8
(817)	43,2	34,9	8,3
(747)	0,0	47,6	— 47,6
(827)	34,1	31,4	2,7
(837)	53,8	70,3	— 16,4
(757)	25,1	23,9	1,2
(847)	105,6	99,8	5,8
(907)	0,0	15,0	— 15,0

Wie aus Abb. 1, 2 und 3 zu erkennen ist, treten danach oktaedrische $[\text{Sc}_6\text{C}]$ - und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$ -Gruppen auf, und zwar in Richtung der z -Achse:

- in $z \sim 0$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$
- in $z \sim 1/6$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$ und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$
- in $z \sim 1/3$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$ und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$
- in $z \sim 1/2$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$
- in $z \sim 2/3$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$ und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$
- in $z \sim 5/6$ $[\text{Sc}_6\text{C}]$ und $[\text{Sc}_6\text{C}_2]$.

Die kleinen Metalloktaeder umgeben ein C-Atom, die großen ein C_2 -Paar, das heißt, die Größe der Oktaederlücken bestimmt die Zahl der Kohlenstoffteilchen. Auf oktaedrische Bauelemente kann man unmittelbar aus dem Aussehen der Pulveraufnahmen schließen, da die Schwerpunkte des an sich komplexen Liniensystems auf eine Flächenzentrierung der Metallatome hinweisen¹.

Die Metall-Oktaeder zeigen zum Teil eine merkliche Verzerrung, indem eine Ecke in einer Ebene senkrecht $[001]$ aus der Ideallage wegwandert. Auf diese Weise entsteht eine Koordinationszahl 7, gemäß einem stark deformierten trigonalen Prisma, dessen eine Prismenfläche zentriert wird.

Wie bereits früher betont, liegt das Radienverhältnis $\frac{r_C}{r_{Sc}}$ mit 0,48 an der Grenze für eine Besetzung von Oktaederlücken durch C_2 -Paare. Tatsächlich wird dies hier realisiert durch starke Verzerrung dieses Strukturelements, wobei das Auftreten einer trigonal-prismatischen Umgebung,

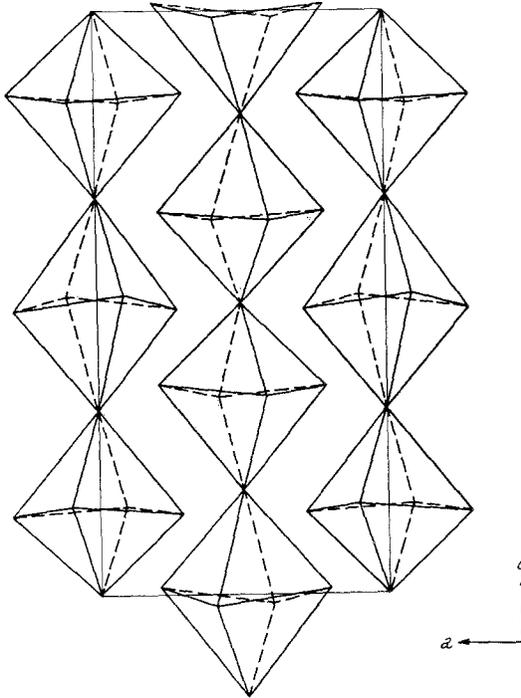


Abb. 1. Oktaedrische Anordnung der Sc-Atome in $Sc_{15}C_{19}$

wie sie z. B. von den Monoboriden bekannt ist, das nächst günstigere Strukturelement für größere r_X/r_T ($X =$ Nichtmetalle) darstellt.

Für einen noch höheren Kohlenstoffgehalt — weitere Besetzung der Metallpolyeder mit C_2 -Gruppen — konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen keine Anzeichen gefunden werden, obgleich ein Oktaeder in $z \sim 0$ einen relativ großen Sc—Sc-Abstand aufweist. Die kürzesten interatomaren Abstände Sc—Sc mit 2,99 : 3,11 und 3,18 Å sowie Sc—C mit 2,24 und 2,26 Å lassen auf merkliche Ionenanteile der Bindung schließen. Der C—C-Abstand in den Kohlenstoffpaaren mit 1,25 Å liegt im Bereich jener für die Dicarbide von Ca, Y und *S.E.*-Metallen. Tab. 2 faßt die interatomaren Abstände zusammen; daraus folgt, daß die mittleren Abstände Sc—Sc und Sc—C mit 3,30 und 2,55 Å relativ groß

sind. Die Röntgengichte ist mit $3,55 \text{ g/cm}^3$ merklich kleiner als jene für $\text{Sc}_2\text{C}_{3-x}$ (Sc_4C_3).

Vielfach wird aus den Hydrolyseprodukten von Carbiden auf die Natur der Kohlenstoffbausteine geschlossen, was allerdings nur mit Vor-

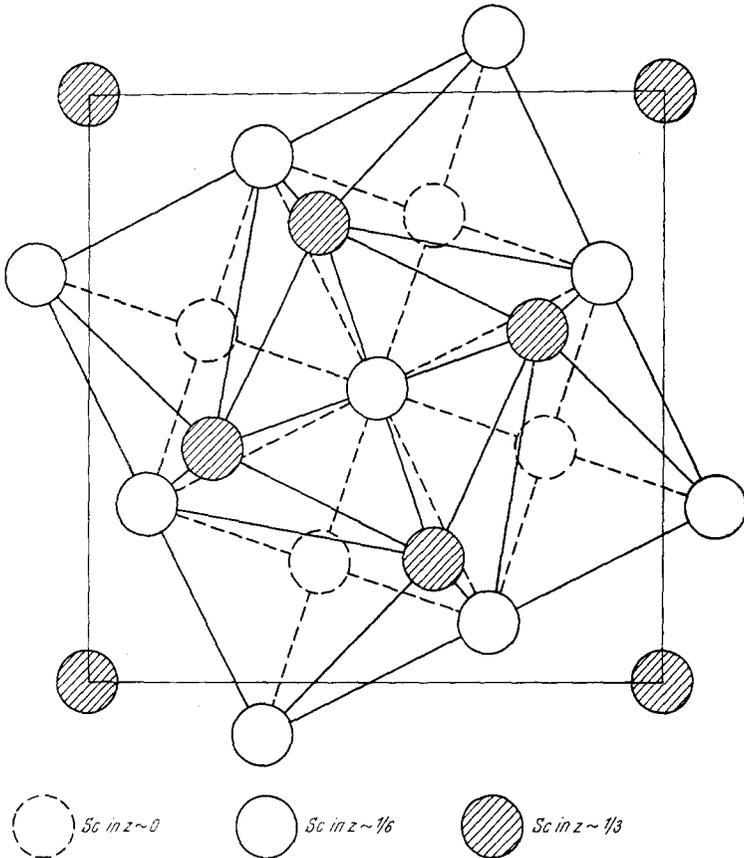


Abb. 2. Anordnung der Sc-Atome im $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$ in Richtung $[001]$

behalt gemacht werden darf. Sicher ist die Acetylen-Entwicklung aus CaC_2 ein charakteristischer Hinweis für das Vorhandensein einer C_2 -Gruppe (Acetylid-Ion). Bei Hydrolyse von La_2C_3 (C_2 -Paare) entsteht neben C_2H_2 auch Wasserstoff, bei der Hydrolyse von UC (isolierte C-Atome) bildet sich neben dem Hauptteil CH_4 auch ein geringer Anteil an C_2H_4 und C_2H_6 . Das als „ ScC_2 “ bezeichnete Produkt ist im wesentlichen gekennzeichnet durch Entwicklung von CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 und höheren Kohlenwasserstoffen, deren Verhältnis sich im übrigen mit der

Zeitdauer ändert⁴. Wenn auch kein quantitativer Schluß gezogen werden kann, so ist der Befund mit der Existenz von isolierten C-Bausteinen einerseits und C₂-Paaren andererseits in dem C-reichen Sc-Carbid (Sc₁₅C₁₉) gut vereinbar. Die Ergebnisse der Hydrolyse schließen aber eine etwas C-reichere Zusammensetzung nicht aus.

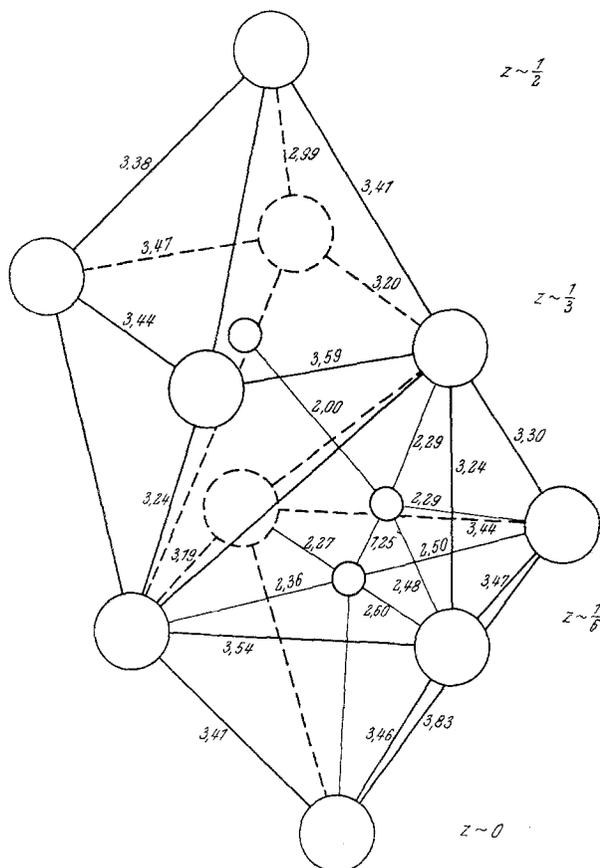


Abb. 3. Charakteristische [Sc₆C]- und [Sc₆C₂]-Gruppen in Sc₁₅C₁₉

Oxycarbide des Scandiums

Eine Reihe von kfz. Scandiumcarbid-Proben mit Gitterparametern um 4,5 Å geht auf Beteiligung von Sauerstoff zurück, gemäß der Bildung von Scandiumoxycarbid. Nach *Dufek et al.*⁶ soll ein Monoxid ScO existieren, dessen Bereich die Parameter 4,48 bis 4,54 Å einschließt. Allerdings wird diese Phase im Zustandsdiagramm Sc—Sc₂O₃ nicht

⁶ V. Dufek, F. Petrů und V. Brozek, Mh. Chem. **98**, 2424 (1967).

beobachtet⁷. In diesem Teilsystem wird lediglich eine erhebliche Löslichkeit des Sauerstoffes in der Hochtemperaturform des Scandiums festgestellt.

Aus $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{C}$ lassen sich leicht solche Sc-Oxycarbide herstellen; der Gitterparameter z. B. mit 4,58 Å ist merklich höher als jene früherer Produkte. Auch konnte aus Sc-Metall und Kohlenstoff die kfz. Phase mit $a = 4,64$ Å erhalten werden, das heißt, daß vermutlich ein weitgehender Übergang von Sc_{2-3}C nach „ScO“ erfolgt. Eine Gegenüberstellung der Pulverdiagramme für Parameter 4,48; 4,58 und 4,68 Å illustriert den Sachverhalt.

⁷ *I. S. Kuprachwili, O. P. Naumkin und E. M. Sawitzky, Neorg. Mater. [russ.] 5, 2123 (1969).*