

Untersuchungen im System Sm—C—N

Alfred Vendl, Peter Ettmayer* und Gerhard Banik

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 31. Januar 1980. Angenommen 27. März 1980)

Investigations in the System Sm—C—N

An isothermal section at 1,000 °C of the system Sm—C—N was examined by X-ray diffraction techniques. Complete solid solubility between the phases SmC_{1-x} and SmN could be established. No indication for the existence of a ternary samarium carbonitride phase analogous to $\text{La}_1\text{C}_{0,88}\text{N}_{0,77}$ could be found.

(*Keywords: Samarium carbide; Samarium carbonitride; Samarium nitride*)

Einleitung

Untersuchungen im Dreistoffsystem La—C—N^{1,2,3} zeigten, daß bei 1200 °C keine festen Lösungen von Kohlenstoff in LaN oder von Stickstoff in La_2C_3 oder LaC_2 festzustellen sind. In den Systemen der schweren Seltenerdmetalle mit Kohlenstoff tritt ab Samarium ein stark unterstöchiometrisches Subcarbid mit NaCl-Defektstruktur der Zusammensetzung $(\text{SEM})\text{C}_{1-x}$ ($x = 0,35\text{—}0,65$) auf. Eigene Versuche hatten gezeigt, daß bei Temperaturen um 1200 °C eine Stabilisierung der $(\text{SEM})\text{C}_{1-x}$ -Phase durch Stickstoff unter Bildung einer Mischphase bei den Elementen La, Ce, Pr, Nd nicht möglich ist.

Interessant erscheint daher die Frage, ob im Falle des Samariums, das ein Subcarbid der Zusammensetzung SmC_{1-x} ($x = 0,35\text{—}0,65$) bildet, Mischkristallbildung zwischen SmC_{1-x} und SmN auftritt, zumal beide Verbindungen kubisch flächenzentrierte Gitter mit ähnlichen Dimensionen aufweisen.

Außerdem tritt im System La—C—N bei 1200 °C eine ternäre Phase der Zusammensetzung $\text{La}_1\text{C}_{0,88}\text{N}_{0,77}$ mit noch ungeklärter Struktur auf¹. Bisher konnte in den Systemen Ce—C—N, Pr—C—N und Nd—C—N keine entsprechende Phase gefunden werden.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die Mischbarkeit von SmC_{1-x} ($x = 0,35-0,65$) mit SmN sowie die Gleichgewichtsverhältnisse im System $\text{Sm}-\text{C}-\text{N}$ bei Temperaturen um 1000°C zu untersuchen. Außerdem sollte das eventuelle Auftreten einer ternären Phase durch Reaktion von SmC_2 mit Stickstoff unter Druck überprüft werden.

Die Randsysteme

Das System Sm—C

Im System $\text{Sm}-\text{C}$ treten drei Carbide auf: SmC_x ($x = 0,35-0,65$), Sm_2C_3 und SmC_2 . Das Subcarbid zeigt zwei Modifikationen⁴: Die tetragonale Tieftemperaturform und die kubische Hochtemperaturform der Zusammensetzung SmC_{1-x} ($x = 0,35-0,65$) mit NaCl-Defektstruktur. Bei unseren Untersuchungen wurde nur die kubische Form beobachtet. Die Gitterkonstanten betragen $a = 0,5059 \text{ nm}$ bzw. $a = 0,5172^5$. Sm_2C_3 ist kubisch raumzentriert vom Pu_2C_3 -Typ mit der Gitterkonstante $a = 0,8389 \pm 12 \text{ nm}$ (Sm-reich) — $a = 0,84257 \pm 12 \text{ nm}$ (C-reich)⁵. SmC_2 kristallisiert tetragonal im CaC_2 -Typ mit den Gitterkonstanten⁵ $a = 0,3770 \pm 1 \text{ nm}$, $c = 0,6331 \pm 3 \text{ nm}$.

Das System Sm—N

Im System $\text{Sm}-\text{N}$ tritt das Mononitrid der Zusammensetzung SmN mit kubisch flächenzentrierter Struktur vom NaCl-Typ auf. Die Gitterkonstante wurde bestimmt mit $a = 0,5046 \text{ nm}$ bzw. $a = 0,5039 \text{ nm}$ bzw. $a = 0,5048 \text{ nm}$ (Lit. ⁶⁻⁸).

Experimentelles

Ausgangssubstanzen

Samarium: Research Chemical, Phoenix, USA, 99,9%. Stickstoff: Messer Griesheim, 99,995% N_2 . Kohlenstoff: Hochreiner, ausgeglühter Graphit. Argon: Messer Griesheim, 99,997% Ar.

Herstellung der Proben

Die Handhabung der Proben bei Präparation, Analyse und röntgenographischer Untersuchung ist wegen der Empfindlichkeit der Seltenerd-nitride und -carbide gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff schwierig. Um Reaktionen der Proben mit Luft und Feuchtigkeit zu unterdrücken, müssen sämtliche Handhabungen unter Ausschluß von Luft in einem Handschuhkasten, gefüllt mit trockenem Argon oder Stickstoff, durchgeführt werden.

Die Carbide wurden durch Zusammenschmelzen von Sm-Metall mit Graphit im Lichtbogen unter trockener Argonatmosphäre hergestellt. Als Schmelzprodukte fielen unter den gewählten Bedingungen je nach C-Gehalt die Carbide SmC_{1-x} ($x = 0,35-0,65$), Sm_2C_3 bzw. SmC_2 an.

Die Herstellung von SmN erfolgte durch Nitridieren kompakter Sm-Metallstücke unter Stickstoffdruck im Autoklaven [30 bar, (3 MPa), 1000°C]

Tabelle 1. Probenlage und identifizierte Phasen im System Sm—C—N, 1000 °C, 300 h, getempert in Argonatmosphäre

Zusammensetzung At%			Phasen röntgenogr.	Gitter- konstante (nm)
Sm	C	N		
59,04	13,64	27,32	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5045
52,69	13,02	34,29	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5054
55,35	11,66	32,99	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5049
67,98	19,72	12,30	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5035
51,36	9,65	38,99	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5052
64,80	30,07	5,13	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5054
59,97	24,99	15,04	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5057
52,82	5,06	42,12	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5046
43,68	32,89	23,43	SmC ₂	a = 0,3767 c = 0,6328
50,07	39,95	9,98	Sm(C, N) _{1-x}	n. b.
			Sm ₂ C ₃	a = 0,8408
40,00	44,98	15,02	Sm(C, N) _{1-x}	a = 0,5061
			SmC ₂	a = 0,3771 c = 0,6330
44,89	50,12	4,99	Sm(C, N) _{1-x}	n. b.
			Sm ₂ C ₃	a = 0,8392
38,26	57,41	4,33	Sm(C, N) _{1-x}	n. b.
			SmC ₂	a = 0,3770 c = 0,6329
39,99	50,45	9,56	Sm ₂ C ₃	a = 0,8424
			Sm(C, N) _{1-x}	n. b.
			SmC ₂	a = 0,3771 c = 0,6329
			Sm(C, N) _{1-x}	n. b.

n. b. = nicht bestimmt.

oder durch Schmelzen von Sm-Metall unter Reinststickstoff, wobei das Reaktionsprodukt anschließend unter Stickstoffdruck (30 bar, 1000 °C) mehrere Stunden geblüht wurde. Gepreßte Pulvermischungen von SmN und Samariumcarbiden wurden dann entweder getempert oder unter trockenem Argon im Lichtbogen zu Schmelzknöpfen erschmolzen. Die anschließende Glühbehandlung bei 1000 °C erfolgte ebenfalls im Autoklaven in Argon-Atmosphäre.

Chemische Analysen

Die Proben wurden auf Samarium, Stickstoff, gebundenen und freien Kohlenstoff analysiert.

Zur Bestimmung von Sm wurde die Probe in Säure gelöst und mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

Der Gesamtkohlenstoff wurde durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach

dem relativ — konduktometrischen Verfahren im Analysengerät „Carmomat“ der Fa. Wösthoff bestimmt.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs wurden die Proben in verdünnter HCl bei Siedehitze hydrolysiert; die Lösung wurde über ausgeglühte Asbestwolle filtriert. Der freie Kohlenstoff wurde nach Verbrennung ebenfalls relativ-konduktometrisch bestimmt.

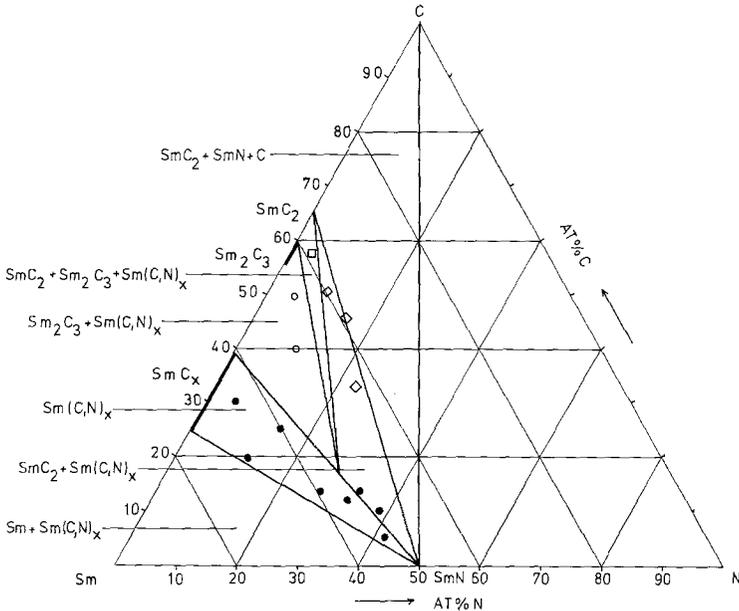


Abb. 1. Vorschlag für das Zustandsdiagramm des Systems Sm—C—N bei 1000 °C. ● = $\text{Sm}(\text{C},\text{N})_{1-x}$; ○ = $\text{Sm}_2\text{C}_3 + \text{Sm}(\text{C},\text{N})_{1-x}$; □ = $\text{SmC}_2 + \text{Sm}_2\text{C}_3 + \text{Sm}(\text{C},\text{N})_{1-x}$; ◇ = $\text{SmC}_2 + \text{Sm}(\text{C},\text{N})_{1-x}$

Stickstoff wurde nach *Kjeldahl* nach Lösen der Probe in verdünnter HCl analysiert.

Die Summe Sm + C + N ergab stets Werte sehr nahe 100%, woraus auf eine nur unerhebliche Sauerstoffkontamination geschlossen werden darf.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Untersuchung der Proben erfolgte mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach der asymmetrischen Methode (Kameradurchmesser 11,4 cm, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die Pulver wurden in *Lindemann*-Glaskapillaren eingeschmolzen.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Abb. 1 stellt einen Vorschlag für das Zustandsdiagramm Sm—C—N bei 1000 °C dar.

Diskussion

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß volle Mischbarkeit zwischen SmC_{1-x} und SmN auftritt. Anscheinend bleibt der Bindungszustand des Kohlenstoffatoms als Methanidion in der Phase SmC_{1-x} auch dann erhalten, wenn die im SmC_{1-x} unbesetzten Plätze des Nichtmetall-Subgitters durch Stickstoffionen aufgefüllt werden. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß in den Systemen La—C—N, Ce—C—N und Pr—C—N^{3, 9, 10} Methanidionen erst bei sehr hohen Temperaturen beobachtet werden, während bei Temperaturen um 1200 °C Kohlenstoff überwiegend in Form von Azetylidionen vorliegt. Die leichten Seltenerdmetalle zeigen also anscheinend gegenüber Kohlenstoff ein deutlich anderes Bindungsverhalten als die schweren Seltenerdmetalle. Vermutlich stellt der Bindungszustand des Kohlenstoffatoms in $\text{Sm}(\text{C}, \text{N})_{1-x}$ einen Übergang zu dem mehr metallisch-kovalenten Bindungszustand in den Carbiden der Übergangsmetalle dar.

Die Einwirkung von Stickstoff unter Druck (30 bar) auf SmC_2 führt bei 1200 °C nicht zur Ausbildung einer ternären Phase.

Literatur

- ¹ A. Vendl, G. Dufek und P. Ettmayer, *Mh. Chem.* **108**, 973 (1977).
- ² G. Dufek, A. Vendl und P. Ettmayer, *Praktische Metallogr.* **13**, 599 (1977).
- ³ I. J. McCollm, I. Colquhoun, A. Vendl und G. Dufek, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1981 (1977).
- ⁴ R. Lallement, Thèse Orsay, 1966, rapport CEA R. 3043.
- ⁵ F. H. Spedding, K. Gschneidner und A. H. Daane, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4499 (1958).
- ⁶ W. Klemm und G. Winkelmann, *Z. anorg. allgem. Chem.* **288**, 87 (1956).
- ⁷ A. Iandelli, *Z. anorg. allgem. Chem.* **288**, 81 (1956).
- ⁸ H. A. Eick, N. C. Baenziger und L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5987 (1956).
- ⁹ J. S. Anderson, N. J. Clark und I. J. McCollm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1621 (1969).
- ¹⁰ I. Colquhoun, I. J. McCollm und W. Batey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1705 (1975).