

## Zum Problem der Carbohydride

Von

H. Goretzki, E. Ganglberger, H. Nowotny und H. Bittner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Februar 1965)

Ein Zirkoniumcarbohydrid-Pulver, das aus  $ZrC_{\sim 0,6}$  hergestellt wird und etwa 20 At% H enthält, wird mittels Neutronenbeugung untersucht. Die dabei beobachtete Überstruktur — der Gitterparameter der kfl. Zelle des Carbohydrids ist gleich dem doppelten von  $ZrC_{0,6}$  bzw. der erneut dehydrierten Probe — läßt sich durch teilweise geordneten Einbau der H-Atome auf Tetraederpositionen deuten.

Powder of Zr-carbohydride containing about 20 atomic % H, prepared out of  $ZrC_{\sim 0,6}$ , has been examined by neutron diffraction a superstructure being observed according:  $a_{ZrC_{0,6}H_{0,4}} = 2 a_{ZrC_{0,6}}$ . The structural type can be explained by partial ordered filling of the tetrahedral sites.

Wie kürzlich berichtet<sup>1</sup>, nehmen manche Monocarbide der Übergangsmetalle ( $T$ ), soferne ein Kohlenstoffdefekt besteht ( $TC_{1-x}$ ), erhebliche Mengen an Wasserstoff im Gitter auf, der z. B. bei  $TiC_{1-x}$  oder  $ZrC_{1-x}$  bei Temperaturen von 1100° C ( $10^{-3}$  Torr) wieder abgegeben wird. Die röntgenographische Untersuchung läßt nur geringfügige Änderungen des Carbidgeitters beim Hydrieren erkennen. Hydrierte und erneut dehydrierte Proben der Zusammensetzung  $ZrC_{1-x}$  mit  $x = 0,39$  wurden nunmehr mittels Neutronenbeugung untersucht.

Die Herstellung der Zr-Carbid-Proben (etwa 20 g) erfolgte durch Erhitzen von kaltgepreßten Pulvern aus metallischem Zirkonium und Ruß im Hochfrequenzofen. Für die Aufnahme mit dem Neutronenspektrometer wurde die Substanz in Pulverform in einen zylindrischen Al-Behälter ( $D = 16$  mm; 0,05 mm Wandstärke) eingefüllt. Die benützte Wellenlänge der thermischen Neutronen war 1,198 Å. Dabei ergaben sich die

<sup>1</sup> H. Bittner, Mh. Chem. **95**, 1514 (1964); H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1521 (1964).

in Tab. 1 angeführten Intensitäten. Das nicht hydrierte oder dehydrierte  $ZrC_{1-x}$  läßt sich hinsichtlich der Intensitäten durch eine statistische Verteilung der C-Atome auf den Oktaederplätzen hinlänglich erklären, wenn man mit den Streuvermögen:  $f_{Zr} = + 0,62$  willkürliche Einheiten und  $0,6f_C = 0,6 (+ 0,66) = + 0,40$  rechnet, gemäß  $ZrC_{0,6}$ . Damit werden die wesentlichen Intensitätsverhältnisse  $I(111)/I(222)$  und

Tabelle 1. Intensitätsvergleich

<i>(hkl)</i>	$ZrC_{0,6}H_{0,4}$		Untierzelle <i>(hkl)</i>	$ZrC_{0,6}H_{0,4}$ Int. ber.*
	Int. ber.	Int. beob.		
(111)	7,2	30	—	—
(200)	0,8	—	—	—
(220)	0,9	—	—	—
(311)	1,3	4	—	—
(222)	9,1	12	(111)	32,2
(400)	100,0	100	(200)	100,0
(331)	3,7	4	—	—
(420)	0,7	—	—	—
(422)	0,5	—	—	—
(333) }	0,8	7	—	—
(511) }				
(440)	55,2	95	(220)	100,0
(531)	4,1	10	—	—
(600) (422)	0,5	—	—	—
(620)	0,4	—	—	—
(533) }	8,1	16	(311)	28,0
(622) }				
(444)	45,0	55	(222)	45,0
(551) }	2,8	4	—	—
(711) }				

\* Für statistische Besetzung auf Oktaederlücken

$I(311)/I(222)$  sehr gut wiedergegeben. Das Ergebnis unterscheidet sich nicht von dem röntgenographischen Befund.

Dagegen treten im Diagramm des Carbohydrides überraschenderweise zusätzliche Linien auf, die nicht einer zweiten Phase zugeordnet werden konnten. Eine Indizierung gelingt wieder mit Hilfe einer flächenzentrierten kubischen Zelle, doch besitzt diese gegenüber der Untierzelle die zweifache Achsenlänge. Demnach liegt beim Carbohydrid vermutlich eine geordnete oder teilweise geordnete Struktur vor.

Wenn man zunächst von der Überstruktur absieht, so läßt sich gegenüber dem nicht hydrierten Zustand  $ZrC_{0,6}$  eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses  $I_{unger.}/I_{gerade}$  (Indizierung nach der Untierzelle) beobachten. Eine teilweise Besetzung der Oktaederlücken durch Wasserstoffatome würde diese Intensitätsänderung erklären, da Wasserstoff eine dem Kohlen-

stoff entgegengesetzte Streuamplitude ( $-0,38$ ) aufweist (Tab. 1). Das Radienkriterium  $r_{\text{H}}/r_{\text{T}}$  spricht jedoch wie bei Hydriden, z. B.  $\text{TiH}_2$  oder  $\text{ZrH}_2$ , für Einbau auf Tetraederplätzen.\* Bezüglich der Positionen: Ti-Atome mit der Anordnung einer dichten kubischen Packung, C-Atome in oktaedrischen Lücken und H-Atome in tetraedrischen, wäre für eine Formel  $\text{ZrC}_{0,5}\text{H}_{0,25}$  die Annahme eines Anti-Spinellgitters naheliegend. Eine Intensitätsrechnung ergibt aber nur mäßige Übereinstimmung; auch ist der Gehalt an C und H sicherlich höher als einer Zusammensetzung  $\text{Zr}_4\text{C}_2\text{H}$  zukommt. Dagegen läßt die Raumgruppe  $T^2$  folgende Aufteilung zu:

$$\begin{aligned} &24 \text{ Zr in } 24 \text{ g) mit } x = 0 \\ &4 \text{ Zr in } 4 \text{ a) } \\ &4 \text{ Zr in } 4 \text{ b) } \\ &0,68 \times 24 \text{ C in } 24 \text{ f) mit } x = \frac{1}{4} \\ &0,68 \times 4 \text{ C in } 4 \text{ c) } \\ &0,8 \times 16 \text{ H in } 16 \text{ e) mit } x = \frac{5}{8} \end{aligned}$$

Dies bedeutet, daß die Kohlenstoff- und Wasserstoffpositionen nicht vollständig besetzt sind.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, werden die beobachteten Intensitäten verhältnismäßig gut wiedergegeben. Die Reflexe mit ungeraden Indices lassen sich noch etwas verbessern durch Annahme eines etwas höheren H-Gehaltes.

Der Strukturvorschlag ist sicherlich nur eine Näherung, da die Ordnung der H-Atome auch eine teilweise Ordnung der C-Atome mit nahelegt. Auffallend ist die Tatsache, wonach die Unterzelle des Carbohydrids wenig verschieden (unwesentlich größer) von jener des Wasserstoff-freien Ausgangscarbids ist. Dies wird aber plausibel, wenn man den Raumbedarf der Hydride z. B.  $\text{ZrH}_{0,2}$  oder  $\text{ZrH}_{1,5}$  mit jenem von  $\text{ZrC}_{1-x}$  vergleicht. Die Parameter jener umschließen mit  $a = 4,67$  und  $4,78 \text{ \AA}$  den Bereich des Parameters für  $\text{ZrC}_{1-x}$ . Auch muß man annehmen, daß die starken Bindungen Zr—C im Carbohydrid wirksam bleiben, so daß die Auffüllung des Kohlenstoff-Defekt-Gitters  $\text{ZrC}_{1-x}$  durch Wasserstoff keine nennenswerte Expansion herbeiführt.

Der geordnete Einbau von Wasserstoff in das Gitter stabiler Phasen ist offenbar eine allgemeine Erscheinung und z. B. vom Ceto-Getter bekannt, bei dem in einer Phase  $(\text{Ce,Th})_2\text{Al}$  mit  $\text{CuAl}_2$ -Typ Wasserstoff auf 8 von 16 Lückenplätzen geordnet eingebaut wird<sup>2</sup>. Wie schon erwähnt<sup>1</sup>, vermag der Wasserstoff auch mit den sehr stabilen Nitriden der *T*-Metalle zu reagieren und nach Angaben von *Kramers* und *Smith*<sup>3</sup> soll dies auch

\* *T* = Übergangsmetall

<sup>2</sup> *J. H. N. van Vucht*, Philips Res. Repts **18**, 35 (1963).

<sup>3</sup> *W. J. Kramers* und *J. R. Smith*, Nature [London] **202**, 39 (1964).

der Fall bei Oxycarbiden, Oxysulfiden und Oxyseleniden sein. Insbesondere das dort angeführte Beispiel  $\text{ZrO}_{0,6}\text{C}_{0,2}\text{H}_{0,8}$  mit ZrC-artiger Struktur scheint sich unmittelbar an das oben untersuchte Carbohydrid anzuschließen.

Hinsichtlich der Kernresonanz des eingebauten Wasserstoffs sei noch bemerkt, daß bei der hier zweifellos vorliegenden, durch die Überstruktur bedingten Auflockerung der H-Positionen die in der früheren Arbeit<sup>1</sup> berechnete Gerade für die 2. Momente eine geringe Drehung im Uhrzeigersinn erfährt. Dadurch fallen die Meßwerte für das gemessene  $\text{TiC}_x\text{H}_y$ , von dem man annehmen kann, daß es gleiche Anordnung besitzt wie  $\text{ZrC}_{0,6}\text{H}_{0,4}$ , unmittelbar auf die Tetraeder-Gerade. Die Streukurven einer Neutronenbeugung an hydriertem  $\text{TiC}_{1-x}$  ließen bisher keine eindeutige Aussage zu.

Die Neutronenbeugungsaufnahmen wurden am Reaktor der Österr. Studiengesellschaft GmbH. in Seibersdorf durchgeführt. Dem techn. Direktor, Herrn Doz. Dr. *J. Higatsberger*, danken wir verbindlich für die gewährte Gastfreundschaft. Herrn cand. phil. *Reiffenstein* sei für die Hilfe bei der Herstellung der Aufnahmen gedankt.

Dem US-Government sprechen wir für Unterstützung verbindlichen Dank aus.