

Zur Kristallstruktur der Carbohydride von Übergangsmetallen

Von

K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer

Aus dem Institut für physik. Chemie der Universität Wien
und dem Institut für chem. Technologie anorgan. Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juni 1967)

Mit Hilfe von Neutronenbeugungs-Aufnahmen an hydrierten und deuterierten Übergangsmetall-Carbiden wurden die Positionen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ermittelt. In den ternären Phasen $Zr_2C_{1-x}H_y$ und $Zr_2C_{1-x}D_y$ besetzen H bzw. D die tetraedischen Lücken des Anti-CdI₂-Typs. In der kubischen Carbohydrid-Phase liegt der Kohlenstoff geordnet vor; der Wasserstoff füllt vorzugsweise die freien Oktaederlücken.

The positions of H and D have been determined in hexagonal carbohydrides by means of neutron diffraction experiments, the H(D-)atoms filling the tetrahedral voids of the Anti-CdI₂-type. Carbon and most of the hydrogen (deuterium) are filling the octahedral voids of the cubic carbohydrides.

Die Reaktion von Wasserstoff mit Übergangsmetallcarbiden, wie z. B. TiC und ZrC, ist Gegenstand neuerer Untersuchungen^{1, 2}. Dabei zeigte sich, daß fast stöchiometrisches TiC keinen Wasserstoff in das Gitter aufnimmt, während dies mit zunehmendem C-Defekt in TiC_{1-x} in merklichem Maße erfolgt.

Hydrierung von Ti—C-Legierungen mit C-Gehalten unter 33 At% führt zur Bildung einer ternären Phase Ti₂C_{1-x}H_y, deren Struktur durch ein

¹ H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1522 (1964); H. Goretzki, E. Ganglberger, H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. **96**, 1564 (1965).

² J. Rexer und D. T. Peterson, Nuclear Metallurgy **10**, 327 (1964); AIME Symposium an "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", Boulder, Colorado, Aug. 3—5. 1964.

hexagonal dicht gepacktes Metall-Wirtgitter gekennzeichnet werden kann. Die analoge ternäre Phase entsteht auch bei der Hydrierung von HfC_{1-x} und ZrN_{1-x} ($x \approx 0,5$).

In der Folge wurde der Einbau von Wasserstoff in das Defektcарbid ZrC_{1-x} röntgenographisch und mittels Neutronenbeugung untersucht, wobei eine Überstruktur der kfz. Zelle des Carbohydrides beobachtet wurde ($a_{\text{ZrC}_{0,6}\text{H}_{0,4}} = 2 a_{\text{ZrC}_{0,6}}$)¹.

Peterson und Rexer² fanden schließlich aus Messungen des Wasserstoffdruckes in Abhängigkeit von Temperatur, daß die Carbohydride thermisch durchwegs stabiler als die betreffenden Metallhydride sind. Nachstehend wird über einige weitere strukturechemische Untersuchungen in den Systemen $T\text{---C---H}$ und $T\text{---C---D}$ ($T = \text{IVa- und Va-Übergangsmetall}$) berichtet.

Das System: Zirkonium—Kohlenstoff— Wasserstoff (Deuterium)

a) Die kubische Mischphase $\text{ZrC}_{1-x}\text{D}_y$

Mischungen von ZrH_2 (Met. Hydride Inc., Beverly, Mass.) und Reaktorgraphit (Fa. Merck, Darmstadt) wurden für eine Endzusammensetzung $\text{ZrC}_{0,67}$ heißgepreßt und bei 1900°C 12 Stdn. unter 200 Torr Argon geglüht. Der Kohlenstoffgehalt gemäß $\text{ZrC}_{0,67}$ entspricht etwa dem maximalen Defekt der kubischen ZrC -Phase. Der Gitterparameter der Probe mit $a = 4,681_0 \pm 0,000_5 \text{ \AA}$ stimmt mit dem Wert von Benesovsky und Rudy³ ($a = 4,682 \text{ \AA}$) überein, ist jedoch merklich kleiner als der von Inanc⁴ an geschmolzenen Proben bestimmte Wert von $a = 4,694 \text{ \AA}$, der für das N- und O-freie Carbid ($\text{ZrC}_{0,67}$) repräsentativ sein dürfte. Die Analyse (Exhalograph der Fa. Balzers) des oben beschriebenen Zr-Carbids ergab: $\sim 1500 \text{ ppm O}$, kein N, kein H. Um eindeutige Aussagen über die C- und H-Positionen im kubischen Metallgitter mittels Neutronenbeugung zu erhalten, wurden die Proben deuteriert. Gegenüber Wasserstoff weist Deuterium die bekannten Vorteile des kleineren Querschnittes für inkohärente Streuung und der größeren Streuamplitude auf ($f_{\text{H}} = -0,38 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $f_{\text{D}} = +0,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$).

Deuterium wurde durch Elektrolyse von D_2O hergestellt und nach Getterung (Ti-Schwamm bei 900°C) über die auf 1100°C erhitzte Probe $\text{ZrC}_{0,67}$ im Quarzrohr geleitet*. Die Temperatur wurde sodann während 100 Stdn. allmählich auf 200°C abgesenkt.

* Frau Prof. Dr. B. Karlik sei bestens für die gewährte Gastfreundschaft gedankt.

³ F. Benesovsky und E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie 8, 66 (1960).

⁴ Ö. Inanc, Diskussionstagung des Ausschusses für Reaktormetalle, 10. Nov. 1966, RFA, Jülich.

Der D-Gehalt der Probe ergab sich durch Verbrennen im O₂-Strom zu 14,7 At%. Das atomare Verhältnis C/Zr sank etwas ab, gemäß einer Zusammensetzung: ZrC_{0,62}D_{0,28}.

Interessant ist die Tatsache, daß sich durch Einbau von Deuterium der Gitterparameter gegenüber dem Ausgangszustand geringfügig verkleinert ($a = 4,676_1 \pm 0,000_5$ Å), während erneutes Dehydrieren zwar

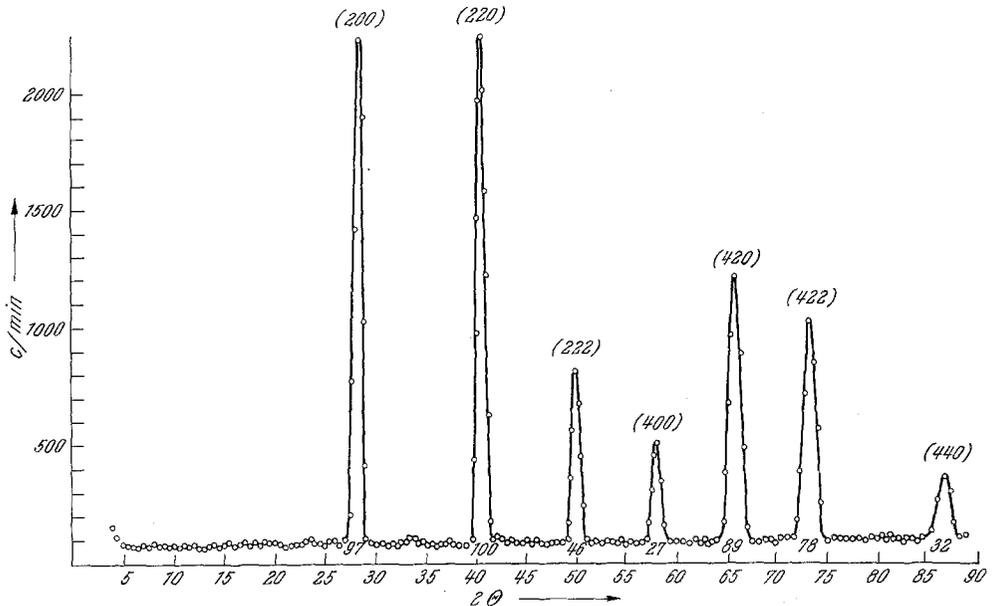


Abb. 1. Neutronenbeugungsaufnahme von ZrC_{0,62}D_{0,28}, $\lambda = 1,1309$ Å. Die Zahlen unter den Interferenzen geben die berechneten Intensitäten an. Mit (hkl) sind die Reflexe der Unterzelle bezeichnet

wieder auf einen etwas höheren Wert ($a = 4,679_2 \pm 0,000_5$ Å) führt, der aber unter dem ursprünglichen Parameter liegt. Diese Erscheinung hängt offensichtlich mit der teilweisen Entkohlung während des Deuterierens zusammen.

Das Neutronenbeugungsdiagramm der deuterierten Zr-Carbid-Probe (Abb. 1) liefert einen starken Hinweis, daß sich die Wasserstoff-Atome in den Oktaederlücken der kubischen Metallpackung verteilen. Gegenüber der hydrierten Form von ZrC_{0,67} werden durch Deuterium die Überstrukturlinien im Neutronenbeugungsdiagramm ausgelöscht. 50% dieser Lücken sind durch Kohlenstoffatome in derselben Ordnung besetzt, wie sie erst kürzlich bei Ho₂C⁵ und Sc₂C⁶ gefunden wurde (Abb. 2), 12%

⁵ G. L. Bacchella, P. Mériel, M. Pinot und R. Lallement, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **89**, 226 (1966).

⁶ H. Rassaerts, H. Nowotny, G. Vinek und F. Benesovsky, Mh. Chem. **98**, 460 (1967).

werden statistisch angenommen. Allerdings tritt bei Ho_2C eine leichte Verzerrung der Metallatom-Packung längs der ternären Achse auf. In den verbleibenden 33% der Oktaederlücken befindet sich der Wasserstoff (Deuterium). Die Intensitäten der Neutronenbeugungsreflexe lassen keinen Schluß zu, ob diese Lücken durch ein H-Atom oder durch H_2 -Paare statistisch besetzt sind (Abb. 2).

Die Darstellung der Kristallstruktur der kubischen Zr-Carbohydrid- bzw. Carbodeuterid-Phase in Abb. 2 entspricht einem (110)-Schnitt der kubischen Überzelle ($a' = 2a$).

Eine Neutronenbeugungsaufnahme der bei 1100°C auf 10^{-4} Torr dedeuterierten Probe ergab kein Anzeichen für das Bestehen einer Ordnungsphase Zr_2C im binären System bei dieser Temperatur. Vielmehr scheinen die C-Atome wieder statistisch über die Oktaederlücken verteilt zu sein.

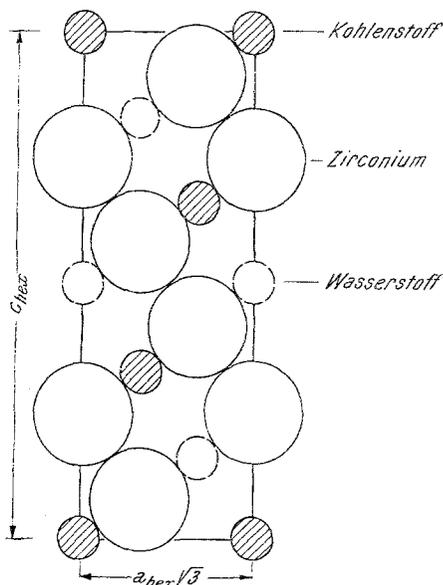


Abb. 2. Die Kristallstruktur der kubischen Phase $\text{ZrC}_{0,62}\text{D}_{0,28}$. Elementarzelle in hexagonaler Aufstellung (1120)

b) Die ternären Phasen T:



Für die Herstellung der zu $\text{Zr}_2\text{C}_{1-x}\text{H}_y$ analogen deuteriumhaltigen Phase wurde wieder von heißgepreßten und im Hochvakuum geglühten Legierungen einer Zusammensetzung gemäß 50 At% C ($\alpha\text{-Zr} + \text{ZrC}$) ausgegangen. Die wasserstoffhaltigen Ansätze hingegen wurden durch Glühen von gut vermengten Mischungen von ZrH_2 und Graphit im Verhältnis $\text{C}/\text{ZrH}_2 = 0,5$ bei 1 Atm. Wasserstoff erhalten. Diese Probe bestand in der Hauptsache aus der hexagonalen Phase T in gut kristallisiertem Zustand, während bei der Einwirkung von D_2 auf

Tabelle 1. Gitterparameter der hexagonalen Carbohydride

Phase	a (Å)	c (Å)	c/a
$\text{ZrC}_{0,5}\text{H}_{0,5}$	3,34 ₀	5,48 ₂	1,64 ₀
$\text{TiC}_{0,5}\text{H}_{0,3}$	3,07 ₅	5,07 ₀	1,64 ₇
$\text{HfC}_{0,5}\text{H}_x$	3,30 ₁	5,39 ₉	1,63 ₇

massive Zr—Carbid-Legierungen selbst nach 100 Stdn. noch kubische Mischphase neben der vergleichsweise schlechter kristallisierten hexagonalen Phase zu gleichen Teilen vorlag.

Eine Auswertung des Debyeogrammes der *T*-Phase führt zu folgenden Atomparametern für Zr: 2 Zr in 2 d) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$
 $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$ mit: $z = 0,235$
 in der Raumgruppe: D_{3d}^3 .

Die Gitterparameter gehen aus Tab. 1 hervor.

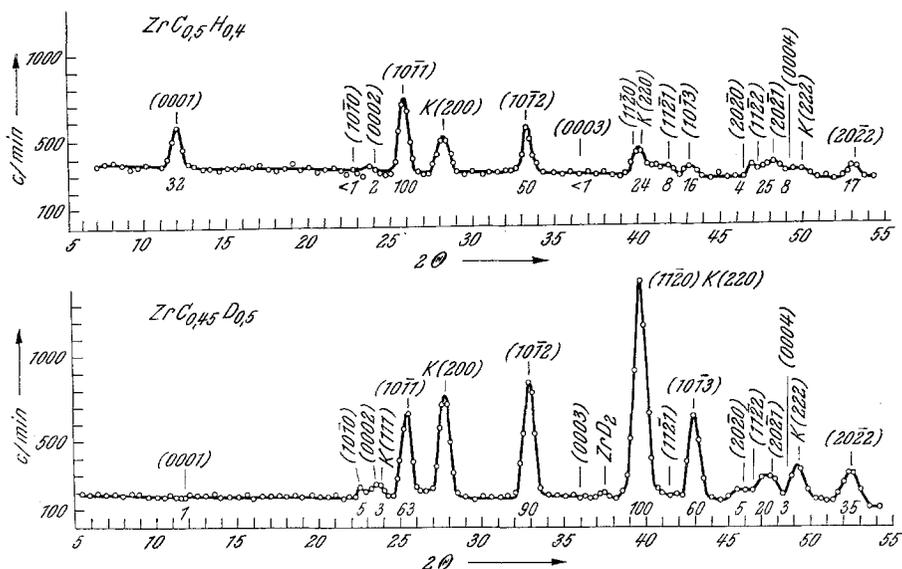


Abb. 3. Neutronenbeugungsdiagramm von $ZrC_{0,5}H_{0,4}$ und $ZrC_{0,45}D_{0,5}$. Die Zahlen unter den Interferenzen geben die berechneten Intensitäten an
 (hkl): Reflexe der Phase *T*
 k(hkl): Reflexe der kubischen Mischphase

Die Lagen der C- und H(D)-Atome können nur durch Neutronenbeugungsaufnahmen ermittelt werden.

Die Auswertung der in Abb. 3 gezeigten Diagramme ergibt folgende C- und H-Positionen: 1 C in 1 a) 0, 0, 0

$$2 \text{ H in } 2 \text{ d) } \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$$

$$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z \quad z = 0,616.$$

Die Kristallstruktur der hexagonalen Phase Zr_2CH ist in Abb. 4 dargestellt. Wiederum sind die C-Atome geordnet-verteilt, so daß das Zr_2C -Teilgitter dem CdJ_2 -Antityp entspricht. Die H- bzw. D-Atome besetzen jedoch in der hexagonalen Phase die tetraedischen Lücken der Metallpackung. Es werden jene Lücken bevorzugt, die von den C-Atomen jeweils

am weitesten entfernt sind. Dies äußert sich deutlich in den Diagrammen (Abb. 3) im Auslöschen des (0001)-Reflexes.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer von *Goretzki*⁷ kürzlich erschienenen Arbeit über die Neutronenbeugungsuntersuchung an einem α -Ti—O—H-Mischkristall. Als Wirtgitter tritt hier ebenfalls der Anti-CdJ₂-Typ auf.

Daß die Carbohydrid-(deuterid)-bildung ein reversibler Prozeß ist, zeigt sich dadurch, daß nach vollständigem H- oder D-Abbau der Ausgangszustand α -Zr + ZrC wiederhergestellt wird.

Das System Ti—C—H

Zur Herstellung der Ti—C—H-Proben wurde entweder von heißgepreßten Legierungen (C/Ti = 0,5) ausgegangen, oder es wurden Pulvermischungen von TiH₂ und C unmittelbar bei 1000° C und 1 Atm. H₂ zur Reaktion gebracht.

Die Anwendung eines höheren H₂-Druckes beschleunigt die Bildung der ternären Phase *T* erheblich. Allerdings muß bei der Verwendung eines Autoklaven darauf geachtet werden, daß weder Tiegel noch Heizrohr aus Graphit bestehen, um ein Aufkohlen der Proben durch entstehende Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Die Parameter sind aus Tab. 1 ersichtlich, wobei sich der Wert der *c*-Achse mit dem C- und H-Gehalt stark ändert, während die *a*-Achse praktisch gleich bleibt. Eine Auswertung der Röntgenintensitäten von Ti₂CH zeigt Isotypie mit Zr₂CH (Atomparameter $z_{Ti} = 0,235$).

Das System Hf—C—H

Mischungen von HfH_{2-x} und Graphit im Verhältnis C/Hf = 0,5 wurden wieder bei 1000° C unter H₂ geglüht. Trotz mehrfachen Pulverisieren und langen Glühzeiten war der Anteil der ternären Phase *T* nie größer als ein Drittel.

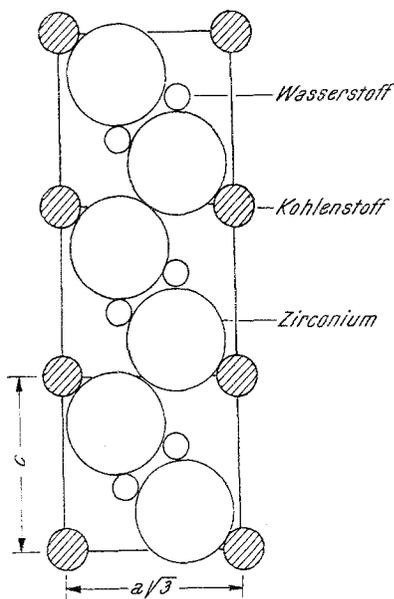


Abb. 4. Die Kristallstruktur der hexagonalen Phase $ZrC_{0,5}H_{0,4}$; (11 $\bar{2}$ 0)-Schnitt

⁷ H. Goretzki, Naturwiss. 54, 163 (1967).

⁸ K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer, Mh. Chem. 98, 34 (1967).

Infolge des großen Absorptionsquerschnittes von Hafnium für thermische Neutronen sind gute Neutronenbeugungsaufnahmen von derartigen Legierungen nur schwer zu erhalten. Die Befunde des Röntgenogrammes sprechen jedoch ebenso wie bei Ti_2CH für Isotypie mit Zr_2CH . Die Gitterparameter sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffgehalt der ternären Carbohydrid-Phasen läßt sich nur schwer bestimmen, da bei der angewandten Herstellungsmethode das Auftreten der kubischen Phase nie ganz verhindert werden kann; dies erschwert auch die Auswertung der Neutronenbeugungsaufnahmen.

Der Einfluß von Wasserstoff auf V_2C und Nb_2C

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen der IVa-Gruppe bilden die Va-Metalle bereits im binären Gebiet die stabilen Subcarbide: V_2C , Nb_2C und Ta_2C .

Wie schon früher gezeigt, ist der Aufbau dieser Subcarbide bei R.T. durch eine starke Ordnungstendenz der C-Atome in der hexagonal dichten Metallpackung gekennzeichnet. So kristallisiert:

V_2C sowohl im ϵ - Fe_2N -Typ als auch im ζ - Fe_2N -Typ.
 Nb_2C im ϵ - Fe_2N -Typ und im ξ - Nb_2C -Typ.
 Ta_2C im Anti- CdJ_2 -Typ.

Die Hydrierung derartiger Legierungen entspricht demnach nur dem Einbau von H_2 in bereits geordnetes Wirtgitter, so daß keine neuen Ordnungsphasen zu erwarten sind. Tatsächlich zeigen Neutronenbeugungsaufnahmen von $V_2CD_{0,2}$ und $Nb_2CD_{0,6}$, daß die C-Positionen erhalten bleiben. Bei $Nb_2CD_{0,6}$ lassen sich die Intensitäten durch Wasserstoffplätze in den Tetraederlücken erklären. Daneben wird aber auch ein Teil des Deuteriums in den Oktaederlücken eingebaut. Die orthorhombische Verzerrung des hexagonalen Metallgitters bei V_2C wird durch H-Einbau analog wie bei Nb_2C teilweise rückgängig gemacht, was aus den Gitterparametern hervorgeht:

V_2C : $a = 4,567 \text{ \AA}$, $b = 5,74_2 \text{ \AA}$, $c = 5,037 \text{ \AA}$
 $V_2CH_{0,3}$: $a = 4,57_5 \text{ \AA}$, $b = 5,77_1 \text{ \AA}$, $c = 5,037 \text{ \AA}$.

Zum System Zr—N—H

Pulverförmige Ansätze (40 g) im Verhältnis $ZrN/ZrH_2 = 1$ wurden bei etwa $1000^\circ C$ 100 Stdn. unter Wasserstoff geglüht. Die Röntgenpulveraufnahme zeigt das Vorliegen von drei Phasen. Neben der kubischen $ZrNH_x$ -Mischphase treten noch zwei ternäre Zr—N—H-Phasen auf, denen

beide eine hexagonal dicht gepackte Wirtzelle gemeinsam ist; diese lassen sich röntgenographisch durch verschieden lange c -Achsen unterscheiden.

Die Gitterparameter: $a_1 = 3,27_0 \text{ \AA}$, $a_2 = 3,27_0 \text{ \AA}$, $\frac{c_1}{a_1} = 1,61$

$$c_1 = 5,26_5 \text{ \AA}, c_2 = 5,25_0 \text{ \AA}, \frac{c_2}{a_2} = 1,60_5$$

liegen in beiden Fällen über jenen der H-reichsten α -ZrH-Phase: $a = 3,23_5$, $c = 5,15_2 \text{ \AA}$.

Der Gitterparameter der kubischen Phase ändert sich nach Wasserstoffaufnahme nicht: $a = 4,57_8 \text{ \AA}$.

Eine Neutronenbeugungsaufnahme ergibt das Vorhandensein eines geordneten Nichtmetall-Gitters. Sieht man von den Wasserstoffpositionen ab, so liegt wieder der CdJ_2 -Antityp vor. Aus den Neutronenintensitäten folgt ferner, daß zumindest die Phase mit der kürzeren c -Achse einen sehr starken N-Defekt aufweist. Der Wasserstoffgehalt wurde analytisch bestimmt. Die Zusammensetzung liegt bei $\text{ZrN}_{0,38}\text{H}_{0,33}$.

Diskussion

Wie schon früher erwähnt¹, schließen die ternären Carbohydride der IVa-Metalle unmittelbar an die Subcarbide der Va-Metalle an, was man aus der Gegenüberstellung der Gitterparameter von Ti_2CH , V_2C und $(\text{Cr}_{0,8}\text{W}_{0,2})_2\text{C}$ erkennt. Ganz analog den Subcarbiden bestehen die T -Phasen aus dem hexagonal dicht gepackten Metallgitter mit weitgehend idealem c/a -Verhältnis, in dem die Nichtmetall-Atome in derselben Weise wie in Ta_2C geordnet verteilt sind. Im Wirtgitter der IVa-Carbohydride rücken je zwei Metallschichten zusammen und beinhalten eine Kohlenstoffschicht. Zwischen diese $M-C-M$ -Pakete schiebt sich quasi eine Wasserstoffschicht, so daß die Abfolge $M-C-M-H-M-C-M$ entsteht. Gegenüber der Bindung des Ta_2C -Typs legt dies eine Zunahme des heteropolaren Bindungsanteiles in den durch Wasserstoff stabilisierten „Subcarbiden“ der IVa-Metalle nahe, wobei der Wasserstoff wie in den Alkalihydriden als Anionenbildner erscheint. Darauf wies bereits *Goretzki*⁷ bei der hydrierten α -TiO-Phase hin.

Ganz ähnliche Verhältnisse dürften bei den kubischen Carbohydridphasen vorliegen, obwohl in diesen der Wasserstoff nicht die nach dem Radienkriterium r_H/r_T günstigeren Tetraederplätze, sondern die vom Kohlenstoff frei gelassenen Oktaederplätze besetzt. Der Grund dafür ist sicher darin zu suchen, daß in der kubischen Phase im Gegensatz zur hexagonalen Phase alle Tetraederlücken von den Kohlenstoffpositionen gleich kurze Abstände besitzen und daher vom Wasserstoff gemieden werden. Es kommen also nur die nächst weiter entfernten Lücken, das sind

die verbleibenden Oktaederlücken, in Frage. Auf diese Weise entsteht das ganz ähnliche Schichtenbauprinzip: Senkrecht zur ternären Achse der kubischen Überzelle ordnen sich wieder Schichten mit derselben Abfolge $M-C-M-H-M-C-M$ an, wobei aber die Frage noch offenbleibt, ob nicht der Wasserstoff die sehr großen Oktaederlücken als Molekülion oder als (H^-) besetzt.

Die Neutronenbeugungsaufnahmen wurden am MAN-Spektrometer des Physik-Institutes der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie, Seibersdorf, durchgeführt. Herrn Prof. Dr. *J. Högatsberger* danken wir herzlich für die großzügige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, Techn. Hochschule Wien, sei für die Ermöglichung der Rechenarbeiten an der IBM 7040 bestens gedankt.