

Carbohydride der Übergangsmetalle

Von

G. W. Samsonow und W. W. Morosow

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1971)

Aus dem Institut für Probleme der Werkstoffkunde
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Kiew

Unmittelbar nach den ternären Verbindungen $\text{ThC} \cdot \text{ThH}_2$ und $\text{ThC} \cdot 2 \text{ThH}_2$ ¹ haben *Peterson* und *Rexer*² ähnliche Verbindungen in den Systemen $\text{Ti}-\text{C}-\text{H}$, $\text{Zr}-\text{C}-\text{H}$, $\text{Hf}-\text{C}-\text{H}$, $\text{V}-\text{C}-\text{H}$ und $\text{Y}(\text{La})-\text{C}-\text{H}$ erhalten, welche eine hexagonale, dicht gepackte Struktur aufwiesen. Der Klärung der Lage des Wasserstoffs in diesen Strukturen sind die Arbeiten³⁻⁷ gewidmet; schließlich haben wir⁸ einen Überblick über die ternären Systeme $\text{Me}-\text{C}-\text{H}$ gegeben.

Ein nicht minder interessantes Studienobjekt sind die kubischen Carbohydride der Übergangsmetalle der IV—V-Gruppe, welche erstmalig von *Goretzki*, *Bittner* und *Nowotny*⁹ erhalten und von uns¹⁰ theoretisch vorhergesagt wurden. Die kubischen Carbohydride des Titans wurden mittels der magnetischen Kernresonanz von *Bittner*¹¹ untersucht. Die neutronographische Untersuchung der Carbohydride des

¹ D. T. Peterson und I. Rexer, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 519 (1962).

² I. Rexer und D. T. Peterson, Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology AIME, Michigan, 1964.

³ K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer, Mh. Chem. **98**, 2164 (1967).

⁴ P. A. Андриевский, Е. Б. Бойко, В. П. Калинин, Кристаллография, **12**, 1068 (1967); Chem. Abstr. **68**, 54388e (1968).

⁵ H. Goretzki, Naturwissensch. **54**, 163 (1967).

⁶ Е. Ф. Ходосов, Р. А. Андриевский, Порошковая металлургия, № 8, 65, (1967); Chem. Abstr. **68**, 73908e (1968).

⁷ В. Н. Быков, В. С. Головкин, В. П. Калинин, В. А. Левдик, В. И. Щербак, Кристаллография, **14**, 913 (1969); Chem. Abstr. **72**, 26000m (1970).

⁸ Г. В. Самсонов, М. М. Антонова, В. В. Морозов, Порошковая металлургия, № 4, 66 (1970).

⁹ H. Goretzki, H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 6 (1964).

¹⁰ Г. В. Самсонов, Укр. хим. ж., **31**, 1233 (1965); Chem. Abstr. **63**, 3638f (1965).

¹¹ H. Bittner, Mh. Chem. **95**, 1514 (1964).

Tabelle 1. Kennwerte der Carbid-

Carbid- phase	Chem. Zusammensetzung in Gew%			Phasen- zusammen- setzung	Gitterparameter, Å	
	C _{ges}	C _{fr}	Me		a	c
1	2	3	4	5	6	7
TiC _{0,06}	1,44	Spuren	98,3	α -Ti	2,95	4,65
TiC _{0,21}	5,09	Spuren	94,9	α -Ti	2,95	4,63
				TiC	4,305	—
TiC _{0,29}	6,81	Spuren	93,0	α -Ti	2,96	4,68
				TiC	4,301	—
TiC _{0,44}	9,87	Spuren	90,1	α -Ti	—	—
				TiC	4,306	—
TiC _{0,51}	11,55	Spuren	88,4	TiC	4,311	—
TiC _{0,63}	13,80	Spuren	88,3	TiC	4,317	—
TiC _{0,68}	14,74	Spuren	85,3	TiC	4,320	—
TiC _{0,74}	15,84	Spuren	84,0	TiC	4,323	—
TiC _{0,83}	17,39	Spuren	82,2	TiC	4,325	—
TiC _{0,86}	18,09	0,01	81,8	TiC	4,330	—
TiC _{0,93}	19,60	0,15	80,2	TiC	4,329	—
ZrC _{0,14}	1,85	Spuren	98,0	α -Zr	3,23	5,15
				ZrC	4,66	—
ZrC _{0,30}	3,85	Spuren	96,0	α -Zr	3,23	5,15
				ZrC	4,667	—
ZrC _{0,43}	5,36	Spuren	94,3	α -Zr	—	—
				ZrC	4,665	—
ZrC _{0,46}	5,72	Spuren	94,2	α -Zr	—	—
				ZrC	4,662	—
ZrC _{0,64}	7,80	Spuren	92,1	ZrC	4,671	—
ZrC _{0,70}	8,72	0,25	91,5	ZrC	4,682	—
ZrC _{0,75}	8,20	0,18	90,3	ZrC	4,685	—
ZrC _{0,77}	9,37	0,14	90,5	ZrC	4,688	—
ZrC _{0,81}	9,79	0,15	89,8	ZrC	4,689	—
ZrC _{0,85}	10,20	0,12	89,0	ZrC	4,692	—
HfC _{0,57}	3,70	Spuren	96,2	HfC	4,627	—
HfC _{0,71}	4,53	Spuren	95,0	HfC	4,635	—
HfC _{0,81}	5,16	Spuren	94,8	HfC	4,642	—
HfC _{0,95}	6,09	0,05	94,0	HfC	4,648	—
VC _{0,40}	8,60	Spuren	91,2	V	3,04	—
				V ₂ C	2,907	4,590
VC _{0,50}	10,52	Spuren	89,3	V ₂ C	2,908	4,589
				V ₂ C	2,906	4,587
VC _{0,60}	12,30	Spuren	87,6	VC	4,129	—
				VC	4,135	—
VC _{0,75}	15,03	0,03	84,9	VC	4,139	—
VC _{0,79}	15,70		84,0	VC	4,140	—
VC _{0,81}	16,00	0,06	83,4	VC	4,140	—
VC _{0,84}	16,60	0,08	83,1	VC	4,159	—

und der Carbohydridproben

Carbohydrid- phase	Chem. Zusammensetzung in Gew%			Phasen- zusammen- setzung	Gitterparameter, Å	
	C _{ges}	C _{fr}	H		a	c
8	9	10	11	12	13	14
TiC _{0,06} H _{1,43}	1,36	Spuren	2,87	TiH ₂	—	—
				TiC _x H _y	3,077	5,060
TiC _{0,22} H _{1,20}	5,09	Spuren	2,33	TiC	4,314	—
				TiC _x H _y	4,313	—
TiC _{0,29} H _{1,15}	6,80	Spuren	2,20	TiC	3,078	5,050
				TiC _x H _y	4,314	—
TiC _{0,44} H _{0,79}	9,77	Spuren	1,47	TiC	—	—
				TiC _x H _y	4,313	—
TiC _{0,52} H _{0,44}	11,50	Spuren	0,81	TiC	4,320	—
TiC _{0,64} H _{0,38}	13,80	Spuren	0,68	TiC	4,322	—
TiC _{0,69} H _{0,30}	14,76	Spuren	0,53	TiC	4,324	—
TiC _{0,75} H _{0,22}	15,84	Spuren	0,39	TiC	4,326	—
TiC _{0,84} H _{0,17}	17,39	Spuren	0,30	TiC	4,330	—
TiC _{0,88} H _{0,12}	18,09	Spuren	0,21	TiC	4,330	—
TiC _{0,97} H _{0,01}	19,60	0,15	0,02	TiC	—	—
				ZrC	—	—
ZrC _{0,13} H _{1,17}	1,68	Spuren	1,24	ZrC _x H _y	3,340	5,478
				ZrC	4,660	—
ZrC _{0,30} H _{0,96}	3,77	Spuren	1,00	ZrC _x H _y	3,343	5,480
				ZrC	4,660	—
ZrC _{0,43} H _{0,68}	5,29	Spuren	0,70	ZrC _x H _y	4,345	5,482
				ZrC	4,59	—
ZrC _{0,46} H _{0,63}	5,70	Spuren	0,65	ZrC _x H _y	—	—
				ZrC	4,661	—
ZrC _{0,64} H _{0,31}	7,71	0,10	0,32	ZrC	4,685	—
ZrC _{0,72} H _{0,24}	8,71	0,24	0,24	ZrC	4,687	—
ZrC _{0,77} H _{0,19}	9,20	0,19	0,19	ZrC	4,689	—
ZrC _{0,79} H _{0,13}	9,37	0,14	0,13	ZrC	4,689	—
ZrC _{0,81} H _{0,12}	9,79	0,15	0,12	ZrC	4,693	—
ZrC _{0,87} H _{0,11}	10,20	0,12	0,11	ZrC	—	—
				HfC	4,630	—
HfC _{0,56} H _{0,42}	3,64	Spuren	0,23	HfC	4,638	—
HfC _{0,71} H _{0,27}	4,52	Spuren	0,15	HfC	4,642	—
HfC _{0,82} H _{0,16}	5,19	Spuren	0,09	HfC	4,647	—
HfC _{0,94} H _{0,06}	5,98	Spuren	0,03	HfC	—	—
				V	—	—
VC _{0,39} H _{0,41}	8,27	Spuren	0,73	V ₂ C	2,914	4,592
				V ₂ C	2,915	4,590
VC _{0,50} H _{0,30}	10,54	Spuren	0,53	V ₂ C	2,916	4,591
				VC	4,138	—
VC _{0,59} H _{0,30}	12,12	Spuren	0,52	VC	4,138	—
VC _{0,75} H _{0,25}	15,01	Spuren	0,42	VC	4,143	—
VC _{0,78} H _{0,21}	15,60	Spuren	0,35	VC	4,141	—
VC _{0,80} H _{0,18}	15,92	Spuren	0,30	VC	4,161	—
VC _{0,85} H _{0,13}	16,55	Spuren	0,22	VC	—	—

Fortsetzung (Tabelle 1)

Carbid- phase	Chem. Zusammensetzung in Gew%			Phasen- zusammen- setzung	Gitterparameter, Å	
	C _{ges}	C _{tr}	Me		a	c
1	2	3	4	5	6	7
VC _{0,86}	16,92	0,10	82,8	VC	4,170	—
VC _{0,88}	17,52	0,10	82,1	VC	4,175	—
NbC _{0,29}	3,63	Spuren	95,9	Nb	3,29	—
				Nb ₂ C	3,124	4,952
NbC _{0,44}	5,45	Spuren	94,5	Nb	—	—
				Nb ₂ C	3,128	4,970
NbC _{0,48}	5,85	Spuren	94,1	Nb ₂ C	3,120	4,948
				Nb ₂ C	3,132	4,965
NbC _{0,61}	7,27	Spuren	92,7	NbC	4,435	—
NbC _{0,77}	9,06	Spuren	90,5	NbC	4,440	—
NbC _{0,79}	9,23	Spuren	90,0	NbC	4,448	—
NbC _{0,82}	9,62	Spuren	89,8	NbC	4,455	—
NbC _{0,87}	10,06	Spuren	89,1	NbC	4,462	—
NbC _{0,95}	10,89	Spuren	88,7	NbC	4,468	—
NbC _{1,0}	11,45	0,05	88,3	NbC	4,470	—

Zirkoniums von *Goretzki* und Mitarb.¹² zeigte eine teilweise Ordnung der Struktur im Vergleich zum ursprünglichen Carbide. Angaben über die Löslichkeit von Wasserstoff in den Monocarbiden des Titans und des Zirkoniums sowie die Deutung der Struktur der Carbohydride dieser Metalle sind im umfassenden Überblick von *Nowotny*¹³ gebracht.

In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate einer systematischen Untersuchung von Metall—Kohlenstoff—Wasserstoff-Systemen, in welchen Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium und Niobium das Metall waren, in einem ausgedehnten Kohlenstoffkonzentrationsbereich sowie Angaben über einige physikalische Eigenschaften der kubischen Carbohydride gebracht.

Die Ausgangslegierungen des Systems *Me*—C wurden durch Vakuumsynthese bei Arbeitsdrücken von höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ Torr hergestellt; die Ergebnisse der chemischen und der Röntgenanalyse sind in Tab. 1 gebracht. Zur Hydrierung wurde durch thermische Zersetzung von Titanhydrid erhaltener Wasserstoff verwendet. Die physikalischen Eigenschaften der Carbohydride wurden an Probestücken mit Abmessungen von $0,8 \times 1$, 25×15 mm studiert. Die Technologie der Her-

¹² *H. Goretzki, E. Gangberger, H. Nowotny und H. Bittner*, Mh. Chem. **96**, 1563 (1965).

¹³ *H. Nowotny*, Freiburger Forschungshefte [Leipzig] **B 123**, 366 (1967).

Carbohydrid- phase	Chem.	Zusammensetzung			Phasen- zusammen- setzung	Gitterparameter,	
	C_{ges}	in Gew%				Å	
8	9	C_{fr}	H	11	12	a	c
		10				13	14
$VC_{0,86}H_{0,06}$	16,86	0,08	0,10	VC	VC	4,171	—
$VC_{0,88}H_{0,05}$	17,15	0,10	0,08	VC	VC	4,175	—
$NbC_{0,30}H_{0,53}$	3,75	Spuren	0,54	NbH	NbH	—	—
				Nb_2C	Nb_2C	3,125	4,953
$NbC_{0,45}H_{0,38}$	5,40	Spuren	0,38	NbH	NbH	—	—
				Nb_2C	Nb_2C	3,130	4,951
$NbC_{0,49}H_{0,36}$	5,90	Spuren	0,36	Nb_2C	Nb_2C	3,124	4,950
$NbC_{0,60}H_{0,32}$	7,20	Spuren	0,30	Nb_2C	Nb_2C	—	—
				NbC	NbC	4,440	—
$NbC_{0,77}H_{0,32}$	9,0	Spuren	0,30	NbC	NbC	4,448	—
$NbC_{0,79}H_{0,28}$	9,23	Spuren	0,27	NbC	NbC	4,457	—
$NbC_{0,82}H_{0,23}$	9,58	Spuren	0,22	NbC	NbC	4,462	—
$NbC_{0,87}H_{0,24}$	10,05	Spuren	0,23	NbC	NbC	4,469	—
$NbC_{0,94}H_{0,26}$	10,86	Spuren	0,25	NbC	NbC	4,471	—
$NbC_{1,0}H_{0,25}$	11,41	0,04	0,24	NbC	NbC	—	—

stellung dieser Probestücke wurde schon beschrieben¹⁴. Der Wasserstoffgehalt jeder Phase wurde analytisch überprüft.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, übt der in der Legierung vorhandene Kohlenstoff einen negativen Einfluß auf den Wasserstoffgehalt sämtlicher Systeme aus. Die Natur der Hydrierung von zweiphasigen Titan- und Zirkoniumlegierungen unterschied sich nicht von der Hydrierung von reinem Metall. Die isobare Hydrierung der Legierung weist im Temperaturbereich von 600—800° C einen starken Knick auf.

Die Röntgenanalyse der hydrierten Proben zeigt, in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskomponenten, das Bestehen von zwei oder drei Phasen: Metallhydrid, kubisches Carbohydrid und hexagonales Carbohydrid. Die hexagonale Phase war analog zur in² erhaltenen und wurde von *Nowotny* T-Phase genannt⁹.

Die Hydrierung der zweiphasigen Legierungen Vanadium—Kohlenstoff und Niobium—Kohlenstoff bewirkt keine Änderung der ursprünglichen Phasenzusammensetzung.

Es ist zu erwähnen, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption durch zweiphasige Legierungen des Systems *Me*—C mit dem Ansteigen der Kohlenstoffkonzentration geringer wird. Beim Übergang in den Existenzbereich des Monocarbids wird die Wasserstoffmenge in

¹⁴ *G. B. Самсонов, В. В. Морозов, Изв. АН УССР, Неорг. материалы, 6, 2066 (1970).*

der Legierung kleiner, was aus Abb. 1 deutlich ersichtlich ist. Der Knick an den Kurven entspricht dem Anfang des Homogenitätsbereiches des Monocarbids. Für Carbide von Metallen der IV. Gruppe erfolgt die Wasserstoffabsorption im Maße der Defektstellen des Kohlenstoff-

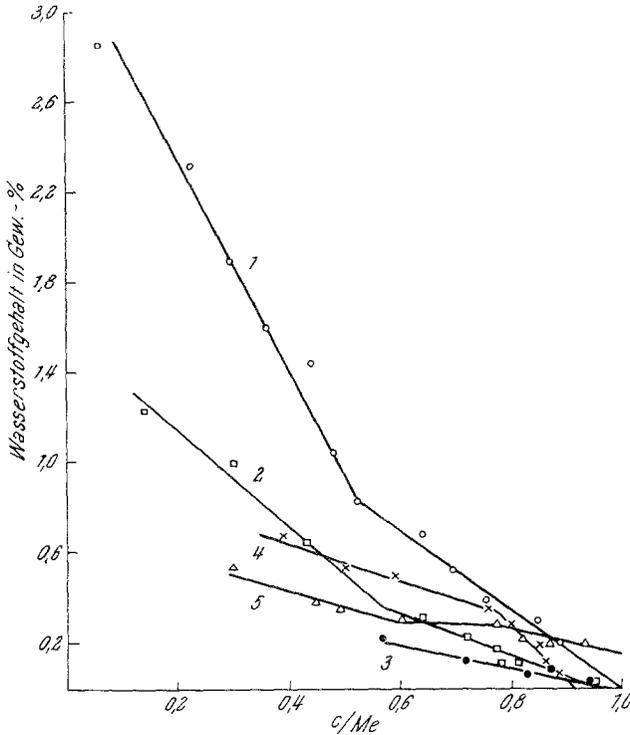


Abb. 1. Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes der Carbohydride von der Kohlenstoffkonzentration: 1 = TiC_xH_y; 2 = ZrC_xH_y; 3 = HfC_xH_y; 4 = VC_xH_y; 5 = NbC_xH_y. Wasserstoffgehalt in Gew%

gitters. Carbide von stöchiometrischer Zusammensetzung nehmen praktisch keinen Wasserstoff auf, was anscheinend mit der bevorzugten Anordnung der Wasserstoffatome in oktaedrischen Lücken zusammenhängt. Es ist zu erwähnen, daß die Untersuchung der kubischen Titan- und Zirkoniumcarbohydride sämtlicher Zusammensetzungen nach dem Verfahren der magnetischen Kernresonanz* die Möglichkeit einer solchen Anordnung des Wasserstoffs bestätigte. Ähnliche Resultate wurden früher für Titancarbohydrid erhalten¹¹. Die Wasserstoffabsorption durch Niobmonocarbide weist eine Reihe von Besonderheiten auf. So hängt

* Durchgeführt von W. A. Lawzenko im Institut für Probleme der Werkstoffkunde der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

die Wasserstoffmenge im Carbohydrid wenig vom Grad des Kohlenstoffdefektes der Carbide ab und die Koeffizientensumme ist für Kohlenstoff und Wasserstoff größer als eins. Niobiumcarbid stöchiometrischer Zusammensetzung sorbiert eine beträchtliche Menge Wasserstoff.

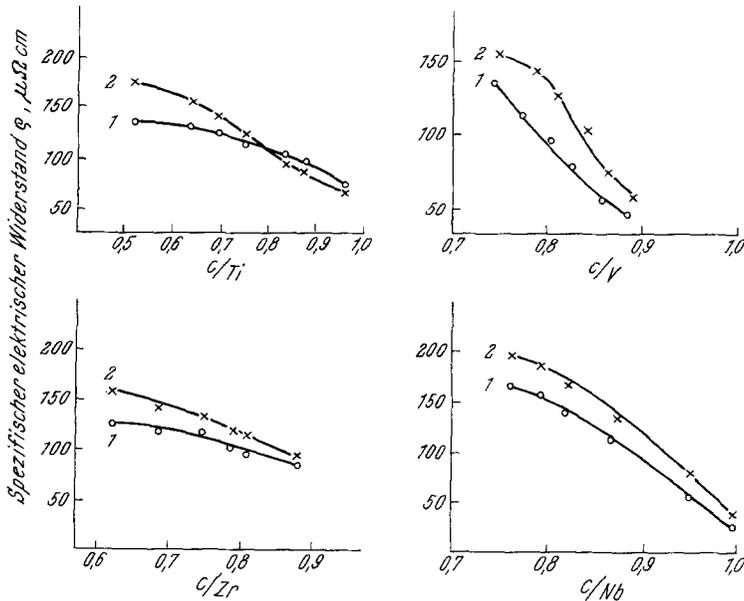


Abb. 2. Abhängigkeit des spezif. elektrischen Widerstands von Carbohydriden (1) und Carbiden (2) vom Kohlenstoffgehalt. Spezifischer elektrischer Widerstand in $\mu\Omega\text{cm}$

Die Röntgenanalyse der hydrierten Monocarbide zeigt nicht das Auftreten neuer Phasen, die Gitterperiode wird aber bei Einlagerung von Wasserstoff etwas größer (Tab. 1).

An den Proben der kubischen Carbohydride wurde der spezifische elektrische Widerstand, die Thermo-*EMK*, die *Hall*-Konstante und die magnetische Suszeptibilität bei Raumtemperatur gemessen. Zur Bestimmung des Einflusses des Wasserstoffs wurden die Eigenschaften der Ausgangscarbide gemessen. Sämtliche Abhängigkeiten (Abb. 2—5) wurden als Funktion des Kohlenstoffgehaltes der Verbindung aufgetragen, wengleich das eine etwas willkürliche Ausdeutung (insbesondere für Vanadiumcarbohydride) ist, da sich der Wasserstoffgehalt der Carbohydride im Homogenitätsbereich der Carbide ebenfalls ändert.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ist die Änderung des elektrischen Widerstandes der Carbide und Carbohydride analog; der elektrische Widerstand der Carbohydride ist aber durchwegs etwas kleiner. Wenn man in

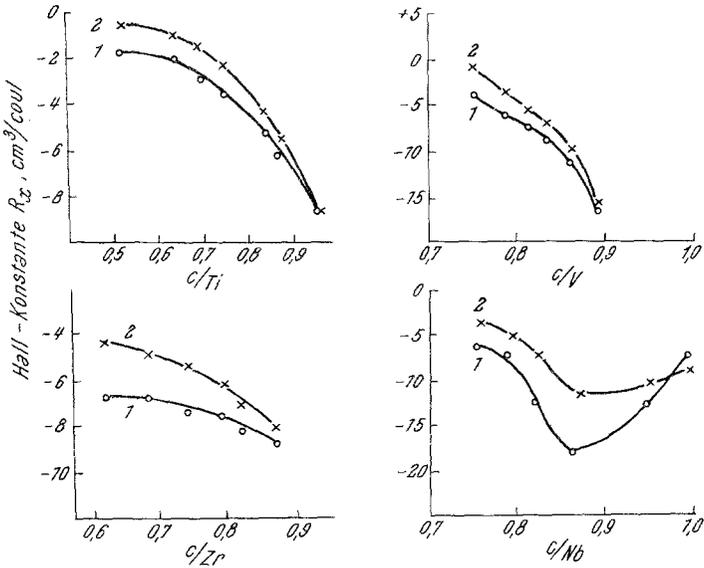


Abb. 3. Abhängigkeit der Hall-Konstante von Carbohydriden (1) und Carbiden (2) vom Kohlenstoffgehalt. Hall-Konstante cm^3/coul

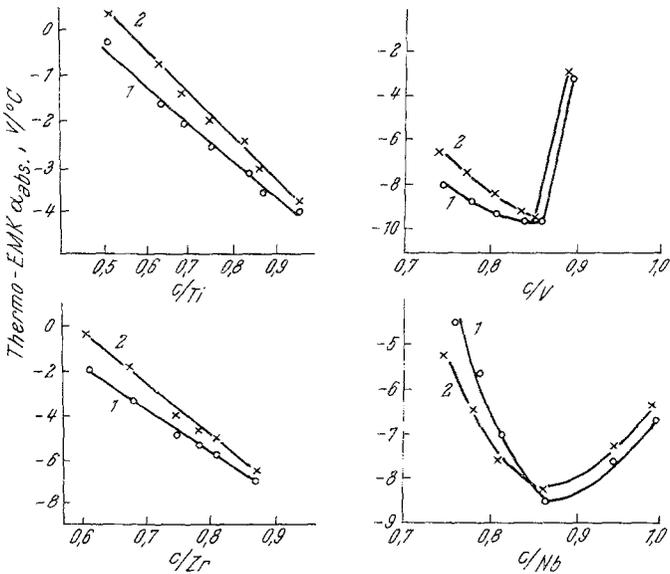


Abb. 4. Abhängigkeit des absoluten Koeffizienten der Thermo-EMK von Carbohydriden (1) und Carbiden (2) vom Kohlenstoffgehalt. Thermo-EMK $\alpha_{\text{abs}}, \text{V}/^\circ\text{C}$

Betrachtet zieht, daß das Ansteigen des elektrischen Widerstandes von Einlagerungsphasen bei Verringerung des Nichtmetallgehaltes im Homogenitätsbereich von Carbiden, Nitriden und Hydriden mit der Streuung der Stromträger an den Leerstellen des Nichtmetallgitters in Zusammenhang gebracht wird, weist das Verhalten von ρ im Falle der

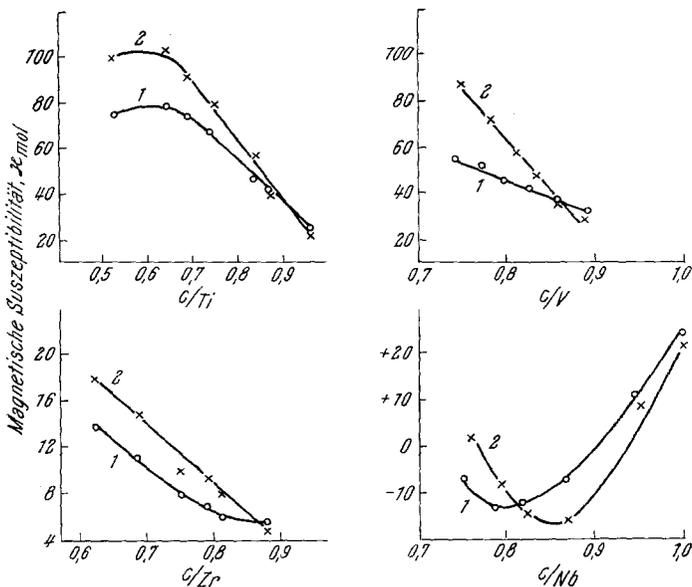


Abb. 5. Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Carbohydriden (1) und Carbiden (2) vom Kohlenstoffgehalt. Magnetische Suszeptibilität χ_{mol}

Carbohydride auf eine Verringerung der Defekte des Kohlenstoffgitters infolge Einlagerung von Wasserstoffatomen hin.

Der negative Wert der *Hall*-Konstante (Abb. 3) und des Koeffizienten der Thermo-*EMK* (Abb. 4) gestattet es, von einer vorrangigen Rolle der Elektronen in den untersuchten Verbindungen zu sprechen. Die in einzonaler Näherung vorgenommene Berechnung der Stromträgerkonzentration zeigt deren Verringerung in Titan-, Zirkonium-, Vanadium- und Niobiumcarbohydriden (bis zu einer Zusammensetzung mit $C/Nb \approx 0,95$) im Vergleich zu den entsprechenden Carbiden.

Beachtenswert ist die gute Korrelation der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 5) und der Stromträgerkonzentration, was auf einen beträchtlichen Einfluß der freien (delokalisierten) Elektronen auf die Größe der magnetischen Suszeptibilität von Carbiden und Carbohydriden hinweisen könnte.

Diskussion

Zur Zeit fehlt eine eindeutige Auffassung über die chemische Bindung in Hydriden der Übergangsmetalle. Es existieren zwei gleich beweisbare Standpunkte. Gemäß dem einen gibt das Wasserstoffatom sein Elektron an die Leitfähigkeitszone der Metallstruktur ab und befindet sich im Gitter in Form eines Ions H^+ . Gemäß dem anderen¹⁵ nehmen die Wasserstoffatome Elektronen aus der Leitfähigkeit auf und bilden ein Hydridgitter mit Wasserstoffanionen, H^- .

Wir haben¹⁶ ein Modell der chemischen Bindung in Hydriden vorgeschlagen, welches auf der Aufteilung der Valenzelektronen bei der Bildung des kondensierten Zustandes in lokalisierte und unlokalisierte beruht. Der lokalisierte Teil der Valenzelektronen bildet ein Konfigurationsspektrum, in welchem die energiestabilsten überwiegen. Für die in vorliegender Übersicht betrachteten Stoffe spielen die d^5 -Konfigurationen der Metallatome und die s^2 -Konfigurationen der Wasserstoffatome die Hauptrolle. Mengenmäßige Angaben über die statistischen Anteile der stabilen Konfigurationen des lokalisierten Teils der Valenzelektronen in d -Übergangsmetallen sind in¹⁷ verallgemeinert. Im allgemeinen Fall hängt der statistische Anteil der sich bildenden stabilen Konfigurationen von der Elektronenstruktur des Übergangsmetalls ab, und mit der stärkeren Lokalisation beim Übergang von Metallen der III. Gruppe zu Metallen der IV. oder V. und VI. Gruppe wird ihre Donorfähigkeit geringer. Die Stabilität der s^2 -Konfigurationen der Wasserstoffatome hängt von der Donatorfähigkeit des Reaktionspartners ab. Dieses Modell gestattet eine befriedigende Erklärung der vorhandenen Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Hydride.

Für Carbohydride der Übergangsmetalle ist — im Unterschied von Hydriden — das Auftreten einer sehr festen Metall—Kohlenstoff-Bindung in Betracht zu ziehen, welche durch den Grad der Stabilisierung der sp^3 -Konfigurationen der Kohlenstoffatome durch unlokalisierte Metallelektronen gekennzeichnet wird. Wie aber schon oben gezeigt, spielt der Wasserstoff eine wesentliche Rolle in Carbohydriden.

Unter der Annahme, daß das Metall in den Carbohydriden ein Elektronendonator ist und sowohl den Kohlenstoff „bedient“, indem es dessen sp^3 -Konfigurationen stabilisiert, als auch den Wasserstoff, indem er an ihm Elektronen, unter Bildung einer stabilen s^2 -Konfiguration, abgibt, kann die Natur der hexagonalen Carbohydride gedeutet werden.

¹⁵ К. Маккей, Водородные соединения металлов, Изд-во „Мир“, М. (1968).

¹⁶ Г. В. Самсонов, В. В. Морозов, Порошковая металлургия, № 8, 54 (1970).

¹⁷ Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, В. А. Огородников, Л. Ф. Прядко, Изв. ВУЗов, Физика, № 5, 120 (1970).

Bekanntlich bilden Übergangsmetalle der IV. Gruppe infolge Vorhandenseins eines beträchtlichen Anteils unlokalisierter Elektronen keine Subcarbide. Bei Einlagerung von Wasserstoff erfolgt eine teilweise Lokalisation der Elektronen an der Bindung $Me-H$, und es bildet sich eine hexagonale Struktur, ähnlich derjenigen von Subcarbiden der Metalle der V. bis V. Gruppe, aus, welche von *Nowotny* „Quasi“-Subcarbidge nannte.

Tabelle 2. Änderung der Stromträgerkonzentration (Elektronenkonzentration) bei der Bildung von Carbohydriden (pro Wasserstoffatom)

Zusammensetzung	Röntgengedichte, g/cm^3	Atomdichte des Wasserstoffs $A \cdot 10^{-22}$ Atom/ cm^3	$\Delta n \cdot 10^{-22}$ cm^{-3}	$\frac{\Delta n}{A}$
$TiC_{0,52}H_{0,44}$	4,48	2,19	2,89	1,32
$TiC_{0,64}H_{0,38}$	4,58	1,88	2,0	1,06
$TiC_{0,69}H_{0,30}$	4,62	1,48	1,78	1,19
$TiC_{0,75}H_{0,22}$	4,68	1,10	1,12	1,02
$TiC_{0,84}H_{0,17}$	4,76	0,86	0,45	0,52
$TiC_{0,88}H_{0,12}$	4,79	0,60	0,18	0,30
$TiC_{0,97}H_{0,01}$	4,87	0,05	0,04	0,60
$ZrC_{0,64}H_{0,31}$	6,44	1,24	0,59	0,48
$ZrC_{0,70}H_{0,24}$	6,46	0,93	0,43	0,46
$ZrC_{0,77}H_{0,19}$	6,49	0,74	0,36	0,49
$ZrC_{0,79}H_{0,13}$	6,50	0,51	0,24	0,47
$ZrC_{0,81}H_{0,12}$	6,50	0,47	0,14	0,30
$ZrC_{0,87}H_{0,11}$	6,55	0,46	0,05	0,11
$VC_{0,75}H_{0,25}$	5,62	1,42	0,97	0,68
$VC_{0,78}H_{0,21}$	5,63	1,28	0,71	0,60
$VC_{0,80}H_{0,18}$	5,62	1,02	0,55	0,54
$VC_{0,86}H_{0,06}$	5,63	0,34	0,40	0,53
$VC_{0,88}H_{0,05}$	5,63	0,28	0,05	0,18

* Berechnet nach den Angaben über den *Hall*-Effekt

$$(\Delta n = n_{TiC_x} - n_{TiC_xH_y}).$$

Bei Übergang zu Metallen der V. Gruppe, welche Subcarbide bilden, läuft der Einfluß des Wasserstoffs lediglich auf einige Veränderungen der Gitterparameter hinaus.

In kubischen Carbohydriden spielen die starken Metall—Kohlenstoff-Bindungen die Hauptrolle. Darum werden die Eigenschaften der Carbohydride nur bei starker Fehlordnung des Ausgangscarbids, wenn diese Bindungen beträchtlich geschwächt sind, wesentlich geändert. Das Bestehen eines beträchtlichen Anteils an unlokalisierten Elektronen in

Carbiden mit Kohlenstoff-Fehlordnung gestattet es dem Carbid, Wasserstoff zu sorbieren. Die Bildung von Carbohydriden führt zu einer Verringerung der Wasserstoffkonzentration, d. h. die unlokalisierten Elektronen werden zum Teil an der Bindung Metall—Wasserstoff lokalisiert.

Unter Verwendung der Angaben über den *Hall*-Effekt für die Ausgangscarbide und die synthetisierten Carbohydride wurde die Änderung der Elektronenkonzentration pro Wasserstoffatom bei der Bildung von Carbohydriden berechnet (Tab. 2). Die Berechnung zeigt, daß die Bildung einer *Me*—H-Bindung das Heranziehen aus dem Kollektiv, im Falle der kohlenstoffärmsten Carbohydride des Titans von 1 Elektron pro H-Atom, des Vanadiums von 0,6 und des Zirkoniums von 0,47, erfordert. Mit dem Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes der Phase wird die Menge der herangezogenen Elektronen infolge Stärkung der *Me*—C-Bindung kleiner.