

## Zur Darstellung und Struktur eines aluminiumhaltigen Borcarbids

VON HORST NEIDHARD, RAINER MATTES UND HERMANN J. BECHER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster, Deutschland

(Eingegangen am 21. Oktober 1968)

The structure of a boron compound close to the composition  $\text{AlC}_4\text{B}_{40}$  has been determined and refined. The structure consists of B icosahedra and has a close relationship to  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  (Clark and Hoard) and  $\text{AlB}_{10}$  or  $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$  (Will).

### Einleitung

Bei der Strukturermittlung des Borcarbids  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  wurde zum ersten Mal als Baueinheit die ikosaedrische  $\text{B}_{12}$ -Gruppe gefunden (Clark & Hoard, 1943), deren Bedeutung für die Strukturen der Bormodifikationen und vieler von ihnen abgeleiteter Phasen erst in den Folgejahren erkannt wurde. Ausführliche Untersuchungen im System Bor/Kohlenstoff zeigten, dass die Zusammensetzung  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  in einem breiten Homogenitätsbereich liegt (Samsonov, Markovski, Zhigach & Valyasko, 1960). Zur strukturellen Deutung dieser Phasenbreite liegen noch keine abgeschlossenen Untersuchungen vor. Ebenso wenig zu der Frage, an welchen Gitterplätzen der Einbau bzw. die Substitution anderer Atome wie etwa Aluminium möglich ist. Borreiche, Aluminium und Kohlenstoff enthaltende Phasen wurden bis jetzt von Matkovich, Economy & Giese (1964), Lipp & Röder (1966) sowie von Will (1967) beschrieben. Bei unseren Untersuchungen zur Kristallisation von Boriden aus Aluminiumschmelzen erhielten wir ein aluminiumhaltiges Borcarbid in gut ausgebildeten Einkristallen. Die analytische Untersuchung dieser Kristalle ergänzten wir durch eine röntgenographische Untersuchung zur Klärung der Frage, welche Gitterplätze der bekannten Borcarbidstruktur durch die Fremdatome (Kohlenstoff und Aluminium) besetzt sind.

### Experimentelles

Zur Darstellung der Kristalle wurde käufliches, pulverförmiges Borcarbid der formelmässigen Zusammensetzung  $\text{B}_4\text{C}$  bei  $1550^\circ$  unter Argon mit der 15-fachen Aluminiummenge zusammengeschmolzen. Nach der Reaktion wurde das Aluminium mit Salzsäure gelöst. Die Borcarbidphase entstand in 10–20%-iger Ausbeute neben Kristallen von  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  und von kohlenstoffhaltigem  $\beta\text{-AlB}_{12}$ . Die Kristalle der Borcarbidphase wurden unter dem Mikroskop ausgelesen. Ihre Phaseneinheitlichkeit folgte aus Einkristall- und Guinieraufnahmen. In ausgewählten Einkristallen wurde der Aluminiumgehalt mit der Mikrosonde bestimmt. Zur Kohlenstoffbestimmung wurden Proben von ca. 10 mg verbrannt und die  $\text{CO}_2$ -Menge coulometrisch erfasst. Als Wert für den Borgehalt wurde die Differenz zwis-

chen Al- und C-Gehalt und 100% genommen. Dichtemessungen erfolgten an Einkristallen nach der Schwemethode. Die Grösse der Elementarzelle wurde aus Guinieraufnahmen mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Unter der Annahme, dass Aluminium, Kohlenstoff und Bor insgesamt 15 Gitterplätze in der rhomboedrischen Zelle des  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  besetzen, führt die gefundene Zusammensetzung auf die Formel  $\text{B}_{13,34}\text{C}_{1,34}\text{Al}_{0,33}$  und zu einer berechnenden Dichte von  $2,48 \text{ g.cm}^{-3}$ . Man erhält die beobachtete Dichte von  $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$  wenn man annimmt, dass weitere 0,3 Boratome pro Rhomboederzelle auf die Lücken innerhalb des Borcarbidgitters verteilt sind. Zur Strukturuntersuchung wurden die photometrisch bestimmten Intensitäten von 113 unabhängigen  $h0\bar{h}l$ -Reflexen herangezogen. Infolge der Symmetrie der Elementarzelle werden damit alle 3 Koordinatenrichtungen erfasst. Die Zahl der Reflexe kann für unsere Fragestellung als ausreichend angesehen werden.

Tabelle 1. *Kristalldaten*

Analyse:	Al	$5,2 \pm 0,15\%$	Dichte:	$2,52 \text{ g.cm}^{-3}$
	C	$9,5 \pm 0,1$		
	B	85,3		
Achsen:	$a_{\text{hex}}$	$5,642 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$a_{\text{rhom}}$	$5,253 \text{ \AA}$
	$c_{\text{hex}}$	$12,367 \pm 0,004$	$\alpha$	$64,9^\circ$
Raumgruppe	$R\bar{3}m$			

### Strukturuntersuchung

Die Zugehörigkeit dieser Phase zum Gittertyp des  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  folgt eindeutig aus einem Vergleich der von uns gefundenen Gitterkonstanten mit den in der Literatur angegebenen Daten (Hoard & Hughes, 1967) für andere Vertreter dieses Typs. Die bekannten Parameter des Borcarbids dienen zur Bestimmung der Phasen der beobachteten Struktur faktoren zur Berechnung einer Elektronendichteprojektion auf die  $(10\bar{1}0)$ -Ebene (s. Fig. 1). Darin war neben den durch die Borcarbidstruktur erklärten Maxima B(1), B(2), B(m) und C(1) ein zusätzliches Maximum Z(1) zu erkennen, dessen Höhe etwa 0,15 Boratomen entspricht. Es trat besonders deutlich in einer Elektronendichte-Differenzsyn-

these hervor, bei der für die berechneten Struktur-faktoren die Atomlagen des Borcarbids benutzt wurden. Das Verhältnis der Elektronendichte eines Iko-saederatoms B(1) bzw. B(2) zu derjenigen eines Atoms am Ende der Dreierkette in der  $B_{12}C_3$ -Struktur, C(1), beträgt etwa 1:1,2. Das bedeutet, dass diese Position von Kohlenstoff und, da der ermittelte Kohlenstoff-gehalt zur Besetzung dieser Lage nicht ausreicht, auch von Bor besetzt ist. Aluminium als Endatom einer Dreierkette ist aus Abstandsgründen auszuschliessen. Gegen das Auftreten von zweiatomigen Ketten (als  $Al_2$ ), wie sie im Falle des  $B_{12}P_{1,8}$  (als  $P_2$ ) (Hamilton & La Placa, 1968) und des  $B_{2,89}Si$  (als  $Si_2$ ) (Magnusson & Brosset, 1962) gefunden wurden, spricht die rein kreis-förmige Elektronendichteverteilung an den Stellen der Kettenenden. Um plausible Atomabstände einzuhalten, müssten die Aluminiumatome im Falle einer  $Al_2$ -Kette in Richtung Kettenmitte zusammenrücken. Auch ist eine  $Al_2$ -Kette hinsichtlich der optimalen Elektronen-zahl je Iko-saeder völlig unbefriedigend, wie theoretische Betrachtungen zeigen (Longuet-Higgins & Roberts, 1955). Daraus folgt, dass die in der Zelle enthaltenen 1,34 Kohlenstoffatome zusammen mit 0,66 Boratomen die beiden Positionen C(1) an den Enden der Dreierketten einnehmen.

Das Verhältnis der Elektronendichte eines Iko-saederatoms zu derjenigen im Zentrum der Dreierkette, B(m), beträgt 1:0,53. Diese geringe Elektronendichte – sie beträgt beim  $B_{12}C_3$  immerhin noch 0,8 Boratome – kann nicht ausschliesslich durch Elektronenabgabe des sich dort befindlichen Atoms an die Borikosaeder erklärt werden. Vielmehr scheint diese Position bei etwa  $\frac{1}{3}$  der Dreierketten nicht besetzt zu sein. Da, wie oben gesagt, keine Zweiergruppen angenommen werden können, ist offensichtlich immer dann die Lage B(m) nicht besetzt, wenn die durch das erwähnte zusätzliche Elektronendichtemaximum charakterisierte Lage Z(1) besetzt ist. Ein Atom in Z(1) schliesst eine Besetzung von B(m) aus, da sich sonst ein Abstand von 1,35 Å ergäbe. Die Lage Z(1) hat also in etwa  $\frac{1}{3}$  der Ketten die Funktion des zentralen Atoms zu übernehmen. Wir nehmen aus folgenden Gründen an, dass diese Atomlage von Aluminium eingenommen wird: Eine statistische Verteilung des Aluminiums auf Iko-saederplätze ist infolge des gegenüber Bor um mehr als 50% grösseren Atomradius unwahrscheinlich und wurde bis jetzt nicht beobachtet. Die gesamte Besetzungs-dichte der 18-zähligen Lage Z(1) beträgt in Über-

einstimmung von Elektronendichteprojektion und Verfeinerung des Besetzungsfaktors 2,7 Boratome, bzw.  $2,7 \cdot 5/13$  Aluminiumatome. Dies ist gleich dem gesamten Aluminiumgehalt der rhomboedrischen Elementarzelle von etwa 0,35 Aluminiumatomen.

Die Parameter dieses Modells (freie Koordinaten, Besetzungsfaktoren und ein allgemeiner Temperaturfaktor) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der erreichte R-Wert beträgt 11,7%. Die erhaltenen Parameter und einige Abstände sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Ein Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Struktur-faktoren gibt Tabelle 4. Gegenüber den mit den Parametern des  $B_{12}C_3$  berechneten Struktur-faktoren änderte sich bei nur einem Strukturfaktor das Vorzeichen. Eine abschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte keinerlei ausgeprägte Maxima oder Minima.

Tabelle 3. Abstände

Abstände innerhalb eines Iko-saeders

B(1)–B(1)	1,78 Å
–B(2)	1,83; 1,80
B(2)–B(2)	1,83

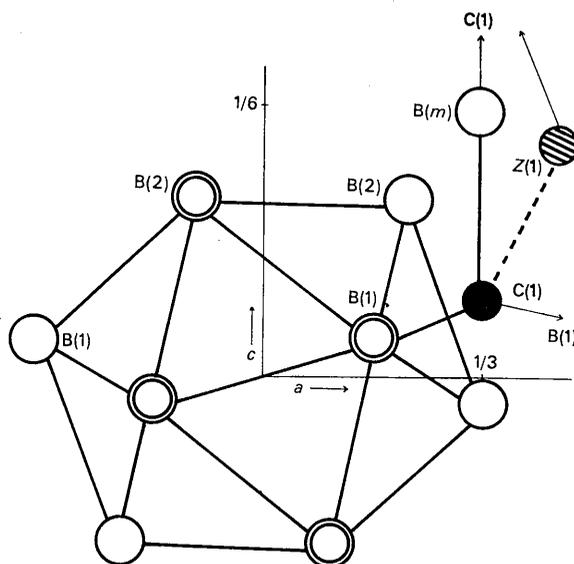
Fig. 1. Projektion auf  $(10\bar{1}0)$ . Dargestellt ist ein Iko-saeder, seine Verknüpfung mit einer Dreierkette, sowie ein Atom auf der Lage Z(1).

Tabelle 2. Parameter

Atom	Lage	Besetzung	x	y	z
B(1)	18(h)	18,0 B	0,1715 (7)	-0,1715 (7)	0,0240 (4)
B(2)	18(h)	18,0 B	0,1081 (7)	-0,1081 (7)	0,8877 (4)
B(m)	3(b)	1,82 B	0	0	0,5
C(1)	6(c)	{ 2,00 B 4,00 C	0	0	0,3808 (8)
Z(1)	18(h)	0,84 Al	0,4546 (50)	-0,4546 (50)	0,1542 (23)

Allgemeiner Temperaturfaktor  $B_0 = 0,66$  (3)

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in der letzten Dezimale der Parameter an.

Table 3 (Fort.)

Mittlere Länge einer Ikosaederkante 1,809 Å  
 Abstand zwischen 2 Ikosaedern 1,77

C(1)-B(1)	1,61 Å
-B(m)	1,47
Al -C(1)	1,79; 2,02 Å
-B(1)	2,16; 1,95
B(2)	2,19; 1,92
Winkel B(m)-C(1)-B(2)	96°
Winkel C(1)-Al -C(1)	100

Der mittlere Fehler ist bei Abständen zwischen B bzw. C kleiner als 0,01 Å, bei Abständen zwischen Al und B bzw. C 0,06 Å.

Die aus der Elektronendichte abgeleitete Struktur stimmt gut mit der analytischen Zusammensetzung überein. Dies ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Strukturbestimmung.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

H	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>	H	K	L	F <sub>0</sub>	F <sub>c</sub>
2	0	2	113,75	113,75	2	0	2	113,75	113,75
2	0	4	170,25	170,25	2	0	4	170,25	170,25
2	0	6	226,75	226,75	2	0	6	226,75	226,75
2	0	8	283,25	283,25	2	0	8	283,25	283,25
2	0	10	339,75	339,75	2	0	10	339,75	339,75
2	0	12	396,25	396,25	2	0	12	396,25	396,25
2	0	14	452,75	452,75	2	0	14	452,75	452,75
2	0	16	509,25	509,25	2	0	16	509,25	509,25
2	0	18	565,75	565,75	2	0	18	565,75	565,75
2	0	20	622,25	622,25	2	0	20	622,25	622,25
2	0	22	678,75	678,75	2	0	22	678,75	678,75
2	0	24	735,25	735,25	2	0	24	735,25	735,25
2	0	26	791,75	791,75	2	0	26	791,75	791,75
2	0	28	848,25	848,25	2	0	28	848,25	848,25
2	0	30	904,75	904,75	2	0	30	904,75	904,75
2	0	32	961,25	961,25	2	0	32	961,25	961,25
2	0	34	1017,75	1017,75	2	0	34	1017,75	1017,75
2	0	36	1074,25	1074,25	2	0	36	1074,25	1074,25
2	0	38	1130,75	1130,75	2	0	38	1130,75	1130,75
2	0	40	1187,25	1187,25	2	0	40	1187,25	1187,25
2	0	42	1243,75	1243,75	2	0	42	1243,75	1243,75
2	0	44	1300,25	1300,25	2	0	44	1300,25	1300,25
2	0	46	1356,75	1356,75	2	0	46	1356,75	1356,75
2	0	48	1413,25	1413,25	2	0	48	1413,25	1413,25
2	0	50	1469,75	1469,75	2	0	50	1469,75	1469,75
2	0	52	1526,25	1526,25	2	0	52	1526,25	1526,25
2	0	54	1582,75	1582,75	2	0	54	1582,75	1582,75
2	0	56	1639,25	1639,25	2	0	56	1639,25	1639,25
2	0	58	1695,75	1695,75	2	0	58	1695,75	1695,75
2	0	60	1752,25	1752,25	2	0	60	1752,25	1752,25
2	0	62	1808,75	1808,75	2	0	62	1808,75	1808,75
2	0	64	1865,25	1865,25	2	0	64	1865,25	1865,25
2	0	66	1921,75	1921,75	2	0	66	1921,75	1921,75
2	0	68	1978,25	1978,25	2	0	68	1978,25	1978,25
2	0	70	2034,75	2034,75	2	0	70	2034,75	2034,75
2	0	72	2091,25	2091,25	2	0	72	2091,25	2091,25
2	0	74	2147,75	2147,75	2	0	74	2147,75	2147,75
2	0	76	2204,25	2204,25	2	0	76	2204,25	2204,25
2	0	78	2260,75	2260,75	2	0	78	2260,75	2260,75
2	0	80	2317,25	2317,25	2	0	80	2317,25	2317,25
2	0	82	2373,75	2373,75	2	0	82	2373,75	2373,75
2	0	84	2430,25	2430,25	2	0	84	2430,25	2430,25
2	0	86	2486,75	2486,75	2	0	86	2486,75	2486,75
2	0	88	2543,25	2543,25	2	0	88	2543,25	2543,25
2	0	90	2600,75	2600,75	2	0	90	2600,75	2600,75
2	0	92	2657,25	2657,25	2	0	92	2657,25	2657,25
2	0	94	2713,75	2713,75	2	0	94	2713,75	2713,75
2	0	96	2770,25	2770,25	2	0	96	2770,25	2770,25
2	0	98	2826,75	2826,75	2	0	98	2826,75	2826,75
2	0	100	2883,25	2883,25	2	0	100	2883,25	2883,25
2	0	102	2939,75	2939,75	2	0	102	2939,75	2939,75
2	0	104	2996,25	2996,25	2	0	104	2996,25	2996,25
2	0	106	3052,75	3052,75	2	0	106	3052,75	3052,75
2	0	108	3109,25	3109,25	2	0	108	3109,25	3109,25
2	0	110	3165,75	3165,75	2	0	110	3165,75	3165,75
2	0	112	3222,25	3222,25	2	0	112	3222,25	3222,25
2	0	114	3278,75	3278,75	2	0	114	3278,75	3278,75
2	0	116	3335,25	3335,25	2	0	116	3335,25	3335,25
2	0	118	3391,75	3391,75	2	0	118	3391,75	3391,75
2	0	120	3448,25	3448,25	2	0	120	3448,25	3448,25
2	0	122	3504,75	3504,75	2	0	122	3504,75	3504,75
2	0	124	3561,25	3561,25	2	0	124	3561,25	3561,25
2	0	126	3617,75	3617,75	2	0	126	3617,75	3617,75
2	0	128	3674,25	3674,25	2	0	128	3674,25	3674,25
2	0	130	3730,75	3730,75	2	0	130	3730,75	3730,75
2	0	132	3787,25	3787,25	2	0	132	3787,25	3787,25
2	0	134	3843,75	3843,75	2	0	134	3843,75	3843,75
2	0	136	3900,25	3900,25	2	0	136	3900,25	3900,25
2	0	138	3956,75	3956,75	2	0	138	3956,75	3956,75
2	0	140	4013,25	4013,25	2	0	140	4013,25	4013,25
2	0	142	4069,75	4069,75	2	0	142	4069,75	4069,75
2	0	144	4126,25	4126,25	2	0	144	4126,25	4126,25
2	0	146	4182,75	4182,75	2	0	146	4182,75	4182,75
2	0	148	4239,25	4239,25	2	0	148	4239,25	4239,25
2	0	150	4295,75	4295,75	2	0	150	4295,75	4295,75
2	0	152	4352,25	4352,25	2	0	152	4352,25	4352,25
2	0	154	4408,75	4408,75	2	0	154	4408,75	4408,75
2	0	156	4465,25	4465,25	2	0	156	4465,25	4465,25
2	0	158	4521,75	4521,75	2	0	158	4521,75	4521,75
2	0	160	4578,25	4578,25	2	0	160	4578,25	4578,25
2	0	162	4634,75	4634,75	2	0	162	4634,75	4634,75
2	0	164	4691,25	4691,25	2	0	164	4691,25	4691,25
2	0	166	4747,75	4747,75	2	0	166	4747,75	4747,75
2	0	168	4804,25	4804,25	2	0	168	4804,25	4804,25
2	0	170	4860,75	4860,75	2	0	170	4860,75	4860,75
2	0	172	4917,25	4917,25	2	0	172	4917,25	4917,25
2	0	174	4973,75	4973,75	2	0	174	4973,75	4973,75
2	0	176	5030,25	5030,25	2	0	176	5030,25	5030,25
2	0	178	5086,75	5086,75	2	0	178	5086,75	5086,75
2	0	180	5143,25	5143,25	2	0	180	5143,25	5143,25
2	0	182	5200,75	5200,75	2	0	182	5200,75	5200,75
2	0	184	5257,25	5257,25	2	0	184	5257,25	5257,25
2	0	186	5313,75	5313,75	2	0	186	5313,75	5313,75
2	0	188	5370,25	5370,25	2	0	188	5370,25	5370,25
2	0	190	5426,75	5426,75	2	0	190	5426,75	5426,75
2	0	192	5483,25	5483,25	2	0	192	5483,25	5483,25
2	0	194	5539,75	5539,75	2	0	194	5539,75	5539,75
2	0	196	5596,25	5596,25	2	0	196	5596,25	5596,25
2	0	198	5652,75	5652,75	2	0	198	5652,75	5652,75
2	0	200	5709,25	5709,25	2	0	200	5709,25	5709,25
2	0	202	5765,75	5765,75	2	0	202	5765,75	5765,75
2	0	204	5822,25	5822,25	2	0	204	5822,25	5822,25
2	0	206	5878,75	5878,75	2	0	206	5878,75	5878,75
2	0	208	5935,25	5935,25	2	0	208	5935,25	5935,25
2	0	210	5991,75	5991,75	2	0	210	5991,75	5991,75
2	0	212	6048,25	6048,25	2	0	212	6048,25	6048,25
2	0	214	6104,75	6104,75	2	0	214	6104,75	6104,75
2	0	216	6161,25	6161,25	2	0	216	6161,25	6161,25
2	0	218	6217,75	6217,75	2	0	218	6217,75	6217,75
2	0	220	6274,25	6274,25	2	0	220	6274,25	6274,25
2	0	222	6330,75	6330,75	2	0	222	6330,75	6330,75
2	0	224	6387,25	6387,25	2	0	224	6387,25	6387,25
2	0	226	6443,75	6443,75	2	0	226	6443,75	6443,75
2	0	228	6500,25	6500,25	2	0	228	6500,25	6500,25
2	0	230	6556,75	6556,75	2	0	230	6556,75	6556,75
2	0	232	6613,25	6613,25	2	0	232	6613,25	6613,25
2	0	234	6669,75	6669,75	2	0	234	6669,75	6669,75
2	0	236	6726,25	6726,25	2	0	236	6726,25	6726,25
2	0	238	6782,75	6782,75	2	0	238	6782,75	6782,75
2	0	240	6839,25	6839,25	2	0	240	6839,25	6839,25
2	0	242	6895,75	6895,75	2	0	242	6895,75	6895,75
2	0	244	6952,25	6952,25	2	0	244	6952,25	6952,25
2	0	246	7008,75	7008,75	2	0	246	7008,75	7008,75
2	0	248	7065,25	7065,25	2	0	248	7065,25	7065,25
2	0	250	7121,75	7121,75	2	0	250	7121,75	7121,75
2	0	252	7178,25	7178,25	2	0	252	7178,25	7178,25
2	0	254	7234,75	7					