

Darstellung und Kristallstrukturen der Zink–Iridiumboride ZnIr_4B_3 , $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$, ZnIr_2B_2 und $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}^*$

K. Petry und W. Jung

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstr. 6, W-5000 Köln 41
(FRG)

(Eingegangen am 9. Juli 1991)

Abstract

Four zinc–iridium borides were prepared by reaction of the elements at 1100 °C in boron nitride crucibles sealed in tantalum ampoules. Their structures were determined by means of single-crystal X-ray methods. ZnIr_2B_2 (tetragonal, $I4/mmm$; $a=296.31(1)$ pm; $c=1262.08(8)$ pm; $Z=2$; 115 reflections; 8 variable parameters; $R=0.026$) crystallizes with the inverse ThCr_2Si_2 structure. Layers of edge-connected Ir_4B tetrahedra are separated by 4^4 networks of zinc atoms. ZnIr_4B_3 (orthorhombic, $Pmmm$; $a=279.98(2)$ pm; $b=2317.7(1)$ pm; $c=281.96(2)$ pm; $Z=2$; 475 reflections; 23 parameters; $R=0.051$), $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ with $x=0.6$ (orthorhombic, $Pmmm$; $a=286.80(4)$ pm; $b=847.1(1)$ pm; $c=1138.4(3)$ pm; $Z=1$; 1234 reflections; 41 parameters; $R=0.038$) and $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$ (orthorhombic, $Cmcm$; $a=280.85(3)$ pm; $b=2657.1(3)$ pm; $c=1023.9(2)$ pm; $Z=12$; 689 reflections; 47 parameters; $R=0.060$) form new structures. All the boron atoms are within trigonal prisms formed by iridium atoms and there are no B–B or B–Zn contacts. The zinc atoms are arranged in layers in ZnIr_4B_3 , in both layers and chains in $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$, and in a three-dimensional framework in $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$. The electrical conductivities measured between 290 and 4.2 K (pressed and sintered rods, 4-probe d.c. method) show that all compounds are metallic conductors.

Zusammenfassung

Vier Zink–Iridiumboride wurden durch Umsetzung der Elemente in Bornitridtiegeln in verschweißten Tantalampullen bei 1100 °C dargestellt. Ihre Kristallstrukturen wurden mit Röntgen–Einkristallmethoden bestimmt. ZnIr_2B_2 (tetragonal, $I4/mmm$; $a=296,31(1)$ pm; $c=1262,08(8)$ pm; $Z=2$; 115 Reflexe; 8 variable Parameter; $R=0,026$) kristallisiert im inversen ThCr_2Si_2 -Typ. Schichten kantenverknüpfter Ir_4B -Tetraeder werden durch 4^4 -Netze aus Zinkatomen voneinander getrennt. ZnIr_4B_3 (orthorhombisch, $Pmmm$; $a=279,98(2)$ pm; $b=2317,7(1)$ pm; $c=281,96(2)$ pm; $Z=2$; 475 Reflexe; 23 Parameter; $R=0,051$), $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ mit $x=0,6$ (orthorhombisch, $Pmmm$; $a=286,80(4)$ pm; $b=847,1(1)$ pm; $c=1138,4(3)$ pm; $Z=1$; 1234 Reflexe; 41 Parameter; $R=0,038$) und $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$ (orthorhombisch, $Cmcm$; $a=280,85(3)$ pm; $b=2657,1(3)$ pm; $c=1023,9(2)$ pm; $Z=12$; 689 Reflexe; 47 Parameter; $R=0,060$) bilden neue Strukturen aus. Alle Boratome befinden sich darin in trigonalen Prismen aus Iridiumatomen, und es treten keine B–B- und keine B–Zn-Kontakte auf. Die Zinkatome bilden in ZnIr_4B_3 Schichten, in $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ Schichten und Ketten und in $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$ ein dreidimensionales Gerüst. Die zwischen 290 und 4,2 K gemessene elektrische Leitfähigkeit (gepreßte und gesinterte Stäbchen, Vierpunkt–Gleichstrommethode) zeigt, daß alle Verbindungen metallische Leiter sind.

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Ternäre Boride der Übergangsmetalle, die als zweite Metallkomponente ein Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetall enthalten, wurden bereits in großer Zahl dargestellt. Charakteristisch für die Strukturen dieser Verbindungen sind enge Übergangsmetall-Bor Kontakte und große Abstände zwischen Bor und den anderen Metallen, die häufig erst in der zweiten Koordinationssphäre des Bors zu finden sind. Ähnliche Verhältnisse liegen in den wenigen bisher näher untersuchten Aluminium-Übergangsmetallboriden vor; auch hier meidet das Hauptgruppenmetall die Nachbarschaft des Bors. Uns interessierte die Frage, ob sich das Zink, das aufgrund seiner abgeschlossenen d-Schale ebenfalls nur eine geringe Affinität zum Bor aufweist, in ternären Übergangsmetallboriden ähnlich verhält wie ein Hauptgruppen- oder Seltenerdmetall. Zink-Übergangsmetallboride sind bisher kaum bearbeitet worden; lange Zeit war lediglich eine τ -Phase der Zusammensetzung $\text{Zn}_{12}\text{Ni}_{63}\text{B}_{25}$ bekannt [1]. Wir haben deshalb mit einer systematischen Untersuchung dieser Stoffklasse begonnen und erste Ergebnisse über die Verbindungen $\text{ZnRu}_2\text{B}_{2-x}$ und $\text{Zn}_5\text{Ru}_8\text{B}_{8-x}$ bereits vorgestellt [2]. Hier soll über die Zink-Iridiumboride ZnIr_4B_3 , $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ ($x=0,6$), ZnIr_2B_2 und $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$ berichtet werden.

2. Darstellung

Alle Verbindungen wurden durch direkte Umsetzung der Elemente dargestellt (Zink: 99,999% Ventron; Iridium: 99,9% Degussa; Bor: 99,8% Koch-Light Laboratories). Als Reaktionsgefäße dienten Tiegel aus Bornitrid, die unter Argon in Tantalampullen eingeschweißt wurden. Die Verbindungen entstanden röntgenrein als mikrokristalline Sinterkörper, wenn die Elementgemenge in den der Formel entsprechenden Verhältnissen mit 50°h^{-1} auf 1100°C aufgeheizt, 50 h bei dieser Temperatur belassen und dann mit 100°h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Um für röntgenographische Zwecke geeignete Einkristalle zu erhalten, mußte bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300°C gearbeitet werden; die Substanzen fielen dann als Reguli an. Im Falle von ZnIr_2B_2 genügten 1100°C , wenn ein großer Überschuß an Zink eingesetzt wurde, der nach der Reaktion mit verd. Salzsäure aus dem Präparat herausgelöst werden konnte.

Die Verbindungen reagieren bei Raumtemperatur nicht merklich mit nichtoxidierenden Säuren. Durch Erhitzen mit Königswasser im Duran-Bombenrohr auf 200°C können sie in Lösung gebracht werden.

3. Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbestimmungen

Von allen vier Verbindungen wurden Einkristalle isoliert und auf Weissenberg- ($\text{Cu K}\alpha$) oder Präzessionskamas (Mo $\text{K}\alpha$) untersucht. Die Messung

der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator). Der $ZnIr_2B_2$ -Kristall hatte die Form eines Stäbchens, und die Kristalle von $ZnIr_4B_3$, $Zn_6Ir_{11}B_{6-x}$ und Zn_2Ir_2B waren dünne Plättchen. In allen Fällen mußte eine Absorptionskorrektur entsprechend der Kristallgestalt durchgeführt werden (SHELX-76 [3]).

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten dienten Guinier-Aufnahmen (Cu $K\alpha_1$, Silizium als interner Standard), die sich mit den aus den Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterparametern widerspruchlos indizieren ließen.

In Tabelle 1 sind die röntgenographischen Daten, die pyknometrisch bestimmten Dichten, die Parameter der Intensitätsmessungen und die R -Werte der Strukturbestimmungen zusammengestellt.

Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem Programmsystem XTAL 2.6 [4] durchgeführt.

3.1. $ZnIr_4B_3$

Bei $ZnIr_4B_3$ ergaben Weissenbergaufnahmen der Schichten $0kl$, $1kl$ und $2kl$ eine orthorhombische Elementarzelle. Die Auslöschungsbedingung hkl nur vorhanden mit $h+k=2n$ wurde nur durch wenige Reflexe von äußerst geringer Intensität verletzt. Ohne Berücksichtigung dieser Reflexe gelangt man zu dem Beugungssymbol $mmmC---$, dem die Raumgruppen $C222$, $Cmm2$, $C2mm$ und $Cmmm$ angehören. Die Struktur konnte in der Raumgruppe $Cmmm$ durch Anwendung der direkten Methoden der Phasenbestimmung gelöst und bis zu einem R -Wert von 0,033 ($R_w(1/\sigma^2)=0,026$) verfeinert werden. Dabei ergab sich jedoch für eine der Bor-Punktlagen ein Populationsparameter von 0.5 und ein mit 157 pm erheblich zu kurzer Abstand zwischen den Boratomen. Deshalb war anzunehmen, daß in systematischer Weise nur jede zweite Position mit einem Boratom besetzt ist und die Struktur in der Raumgruppe $Pmmm$ beschrieben werden muß, in der die fragliche Punktlage in zwei Lagen aufspaltet. Die Rechnungen in $Pmmm$ haben diese Annahme bestätigt. Sie ergaben bei $R=0,051$, $R_w=0,034$ die in Tabelle 2 zusammengestellten Parameter.

3.2. $Zn_6Ir_{11}B_{5,4}$

Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen führten bei $Zn_6Ir_{11}B_{5,4}$ zu einer orthorhombischen Zelle. Systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet, so daß die Raumgruppen $P222$, $Pmm2$ und $Pmmm$ in Frage kamen. Die Struktur konnte durch Auswertung der Pattersonsynthese in $Pmmm$ gelöst und bis zu einem R -Wert von 0,038 ($R_w=0,025$) verfeinert werden. Wie die Zusammenstellung der Parameter in Tabelle 2 zeigt, ergab sich für eine der Bor-Punktlagen eine Unterbesetzung ($PP(B1)=0,68(7)$) und damit eine Abweichung von der Idealzusammensetzung $Zn_6Ir_{11}B_6$.

3.3. $ZnIr_2B_2$

Nach Präzessionsaufnahmen ($hk0$, $hk1$, $hk2$) kristallisiert $ZnIr_2B_2$ tetragonal in der Laueklasse $4/mmm$. Die Auslöschungsbedingung hkl nur

TABELLE 1

Kristallographische Daten von $ZnIr_4B_3$, $Zn_6Ir_{11}B_{6,4}$, $ZnIr_2B_2$ und Zn_2Ir_2B

	$ZnIr_4B_3$	$Zn_6Ir_{11}B_{6,4}$	$ZnIr_2B_2$	Zn_2Ir_2B
Kristallsystem	Rhombisch	Rhombisch	Tetragonal	Rhombisch
Raumgruppe	$Pnmm$	$Pnmm$	$I4/mmm$	$Cmcm$
Gitterkonstanten (Guinier-Werte)				
a (pm)	279,98(2)	286,80(4)	296,31(1)	280,85(3)
b (pm)	2317,7(1)	847,1(1)		2657,1(3)
c (pm)	281,96(2)	1138,4(3)	1262,08(8)	1023,9(2)
Volumen der Elementarzelle ($pm^3 \times 10^6$)	182,97(2)	276,58(7)	110,80(1)	764,1(1)
Formeleinheiten	2	1	2	12
Dichte ($g\ cm^{-3}$)				
Röntgenographisch	15,730	15,399	14,130	13,716
Pyknometrisch	15,64	15,11	13,96	13,49
Kristallgröße (μm^3)	$6 \times 160 \times 520$	$10 \times 25 \times 40$	$22 \times 27 \times 40$	$10 \times 25 \times 95$
Meßbereich	$\theta \leq 45^\circ$	$\theta \leq 50^\circ$	$\theta \leq 35^\circ$	$\theta \leq 40^\circ$
Reflexe gemessen	3061	5962	697	4871
Symmetrieunabhängig	980	1740	133	1398
Verwendet mit $F > n\sigma(F)$	475	1234	115	689
n	6	4	4	6
R_1 (Datensatz)	0,016	0,030	0,053	0,049
R	0,051	0,038	0,026	0,060
R_w ($w = 1/\sigma^2$)	0,034	0,025	0,019	0,030
Zahl der freien Parameter	23	41	8	47

TABELLE 2

Lageparameter und Temperaturfaktoren^a (pm²) von ZnIr₄B₃, Zn₆Ir₁₁B_{5,4}, ZnIr₂B₂ und Zn₂Ir₂B
(U₁₂=U₁₃=0)

Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃
<i>ZnIr₄B₃ (RG Pmmm)</i>							
Ir1 auf 2n	0	0,41598(3)	1/2	48(5)	46(5)	30(4)	0
Ir2 auf 2m	0	0,30476(3)	0	38(5)	40(5)	30(4)	0
Ir3 auf 2p	1/2	0,91598(3)	1/2	21(5)	46(5)	26(4)	0
Ir4 auf 2o	1/2	0,80476(3)	0	41(5)	29(5)	21(4)	0
Zn1 auf 1a	0	0	0	19(7)	isotrop		
Zn2 auf 1f	1/2	1/2	0	16(7)	isotrop		
B1 auf 2m	0	0,1224(11)	0	81(61)	isotrop		
B2 auf 2n	0	0,235(2)	1/2	16(46)	isotrop		
B3 auf 2o	1/2	0,6224(11)	0	81(62)	isotrop		
<i>Zn₆Ir₁₁B_{5,4} (RG Pmmm)</i>							
Ir1 auf 1a	0	0	0	43(2)	37(2)	61(3)	0
Ir2 auf 4u	0	0,28769(5)	0,12288(4)	41(1)	82(1)	40(1)	-14(1)
Ir3 auf 2r	0	1/2	0,31908(5)	33(2)	29(1)	45(2)	0
Ir4 auf 4u	0	0,17155(5)	0,35483(4)	35(1)	39(1)	66(1)	16(1)
Zn1 auf 1f	1/2	1/2	0	75(10)	104(10)	117(11)	0
Zn2 auf 2s	1/2	0	0,2009(2)	69(7)	119(7)	74(7)	0
Zn3 auf 1d	1/2	0	1/2	61(9)	42(8)	30(8)	0
Zn4 auf 2p	1/2	0,3508(2)	1/2	95(7)	79(7)	49(6)	0
B1 auf 2o	1/2	0,192(3)	0	69(36)	isotrop	PP=0,68(7)	
B2 auf 4v	1/2	0,316(1)	0,266(1)	84(17)	isotrop		
<i>ZnIr₂B₂ (RG I4/mmm)</i>							
Ir auf 4e	0	0	0,37347(6)	37(2)	37	45(3)	0
Zn auf 2a	0	0	0	60(7)	60	65(12)	0
B auf 4d	0	1/2	1/4	77(36)	isotrop		
<i>Zn₂Ir₂B (RG Cmc₂m)</i>							
Ir1 auf 8f	0	0,57483(4)	0,1094(1)	23(4)	51(4)	42(4)	-1(4)
Ir2 auf 4c	0	0,67129(7)	1/4	28(7)	52(8)	43(7)	0
Ir3 auf 4c	0	0,48084(6)	1/4	42(6)	55(7)	101(7)	0
Ir4 auf 8f	0	0,33120(5)	0,0309(1)	33(2)	60(4)	34(4)	4(4)
Zn1 auf 4a	0	0	0	93(23)	80(24)	105(26)	-44(15)
Zn2 auf 4c	0	0,8192(2)	1/4	100(22)	130(25)	63(20)	0
Zn3 auf 8f	0	0,2391(1)	0,1107(4)	89(13)	90(13)	77(13)	19(13)
Zn4 auf 8f	0	0,0887(1)	0,6194(4)	100(15)	96(15)	58(14)	9(13)
B1 auf 4c	0	0,041(2)	1/4	27(66)	isotrop		
B2 auf 8f	0	0,138(1)	0,105(3)	70(48)	isotrop		

^aDer anisotrope Temperaturfaktor hat die Form
 $T = \exp[-2\pi^2\{U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{12}hk(a^*)^2(b^*)^2 + \dots\}]$

vorhanden mit $h+k+l=2n$ führt zu den möglichen Raumgruppen *I422*, *I4mm*, *I $\bar{4}$ 2m*, *I $\bar{4}$ m2* und *I4/mmm*. Die Struktur wurde durch Auswertung der Pattersonsynthese in *I4/mmm* gelöst. Die Verfeinerung führte bei einem *R*-Wert von 0,026 (*R_w*=0,019) zu den in Tabelle 2 angegebenen Parametern.

TABELLE 3

Atomabstände in $ZnIr_4B_3$, $Zn_6Ir_{11}B_{5,4}$, $ZnIr_2B_2$ und Zn_2Ir_2B bis 350 pm (B–B bis 250 pm)*ZnIr₄B₃*

Ir1–(Ir1, 2×279,98(2), 2×281,96(2); Ir2, 2×293,81(8); Zn2, 4×278,22(5); B3, 4×218(1))
 Ir2–(2 Ir1; Ir2, 2×279,98(2), 2×281,96(2); Ir4, 2×289,87(8) B2, 2×215(3); B3, 2×219(2))
 Ir3–(Ir3, 2×279,98(2), 2×281,96(2); Ir4, 2×293,78(8); Zn1, 4×278,22(5); B1, 4×218(1))
 Ir4–(2 Ir2; 2 Ir3; Ir4, 2×279,98(2), 2×281,96(2); B1, 2×219(2); B2, 4×219(2))
 Zn1–(8 Ir3; Zn1, 2×279,98(2), 2×281,96(2); B1, 2×284(2))
 Zn2–(8 Ir1; Zn2, 2×279,98(2), 2×281,96(2); B3, 2×284(2))
 B1–(4 Ir3; 2 Ir4; 1 Zn1)
 B2–(2 Ir2; 4 Ir4)
 B3–(4 Ir1; 2 Ir2; 1 Zn2)

Zn₆Ir₁₁B_{5,4}

Ir1–(Ir1, 2×286,80(4); Ir2, 4×280,99(6); Zn2, 4×270,0(2); B1, 4×217(2))
 Ir2–(1 Ir1; Ir2, 1×279,7(1) 2×286,80(4); Ir3, 1×286,77(8); Ir4, 1×281,79(9); Zn1, 2×269,21(5); B1, 2×216(1); B2, 2x 218(1))
 Ir3–(2 Ir2; Ir3, 2×286,80(4); Ir4, 2×281,20(6); Zn4, 4×281,0(1), B2, 4×221(1))
 Ir4–(1 Ir2; 1 Ir3; Ir4, 2×286,80(4), 1×290,66(7), 1×330,5(1); Zn2, 2×269,0(2); Zn3, 2×262,67(5); Zn4, 2×266,3(1); B2, 2×214(1))
 Zn1–(8 Ir2; Zn1, 2×286,80(4); B1, 2×261(3); B2, 4×340(1))
 Zn2–(2 Ir1; 4 Ir2; 4 Ir4; Zn2, 2×286,80(4); Zn3, 1×340,5(2); B1, 2×281(1); B2, 2×277(1))
 Zn3–(8 Ir4; 2 Zn2; Zn3, 2×286,80(4); Zn4, 2×297,2(2))
 Zn4–(4 Ir3; 4 Ir4; 1 Zn3; Zn4, 1×252,8(3), 2×286,80(4); B2, 2×268(1))
 B1–(2 Ir1; 4 Ir2; 1 Zn1; 2 Zn2)
 B2–(2 Ir2; 2 Ir3; 2 Ir4; 1 Zn1; 1 Zn2; 1 Zn4)

ZnIr₂B₂

Ir–(Ir, 4×296,31(1), 1×319,4(1); Zn, 4×263,43(5); B, 4×215,02(5))
 Zn–(8 Ir; Zn, 4×296,31(1); B, 8×348,56(2))
 B–(4 Ir; 4 Zn; B, 4×209,52(1))

Zn₂Ir₂B

Ir1–(Ir1, 2×280,85(3), 1×288,0(2); Ir2, 1×294,0(2); Ir3, 1×288,3(2); Ir4, 1×288,0(2); Zn1, 2×267,9(1); Zn4, 2×275,6(3); B1, 2×221(2); B2, 2×219(2))
 Ir2–(2 Ir1; Ir2, 2×280,85(3); Ir4, 2×287,7(1); Zn3, 4×269,3(3); B2, 4×223(3))
 Ir3–(2 Ir1; Ir3, 2×280,85(3); Zn1, 4×296,38(5); Zn4, 4×267,9(3); B1, 2×212(3))
 Ir4–(1 Ir1; 1 Ir2; Ir4, 2×280,85(3); Zn2, 2×266,6(1); Zn3, 1×258,0(4), 2×275,0(3); Zn4, 2×270,6(3); B2, 2×213(2))
 Zn1–(4 Ir1; 4 Ir3; Zn1, 2×280,85(3); Zn4, 2×265,6(4); B1, 2×278(2))
 Zn2–(4 Ir4; Zn2, 2×280,85(3); Zn3, 4×292,2(5); Zn4, 2×278,8(6))
 Zn3–(2 Ir2; 1 Ir4, 2 Ir4; 2 Zn2; Zn3, 2×272,8(5), 2×280,85(3), 1×285,4(6); B2, 1×268(3))
 Zn4–(2 Ir1; 2 Ir3; 2 Ir4; 1 Zn1; 1 Zn2; Zn4, 1×267,4(5), 2×280,85(3); B2, 1×264(3))
 B1–(4 Ir1, 2 Ir3; 2 Zn1)
 B2–(2 Ir1; 2 Ir2; 2 Ir4; 1 Zn3, 1 Zn4)

3.4. *Zn₂Ir₂B*

Für Zn_2Ir_2B ergaben Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen orthorhombische Symmetrie und die Auslöschungsbedingungen hkl nur vorhanden

5. Beschreibung und Diskussion der Strukturen

5.1. $ZnIr_4B_3$

Abbildung 2 (alle Strukturzeichnungen wurden mit dem Programm SCHAKAL [5] angefertigt) zeigt Projektionen der Struktur von $ZnIr_4B_3$ längs [100] und längs [001]. Man erkennt Schichtpakete aus flächenverknüpften trigonalen Iridium-Prismen, die senkrecht zur b -Achse verlaufen und durch Zink-Schichten voneinander getrennt sind. Ein Schichtpaket besteht aus drei Schichten, wobei die Prismenachsen in den beiden äußeren Schichten parallel zur a -Achse und in der inneren parallel zur c -Achse verlaufen. Von den Prismen ist nur jedes zweite durch ein Boratom zentriert (Ir-B: 215 und 219 pm).

Die Abstände zwischen den Iridiumatomen innerhalb der Prismenschichten liegen mit 280–294 pm nur wenig über dem metallischen Abstand (272 pm), so daß mit erheblichen Bindungskräften zu rechnen ist. Zwischen den Iridiumatomen benachbarter Schichtpakete ist keine direkte Wechselwirkung mehr zu erwarten, weil diese Abstände durch die Schicht aus Zinkatomen auf 390 pm aufgeweitet werden (gestrichelte Verbindungslinien in Abb. 2).

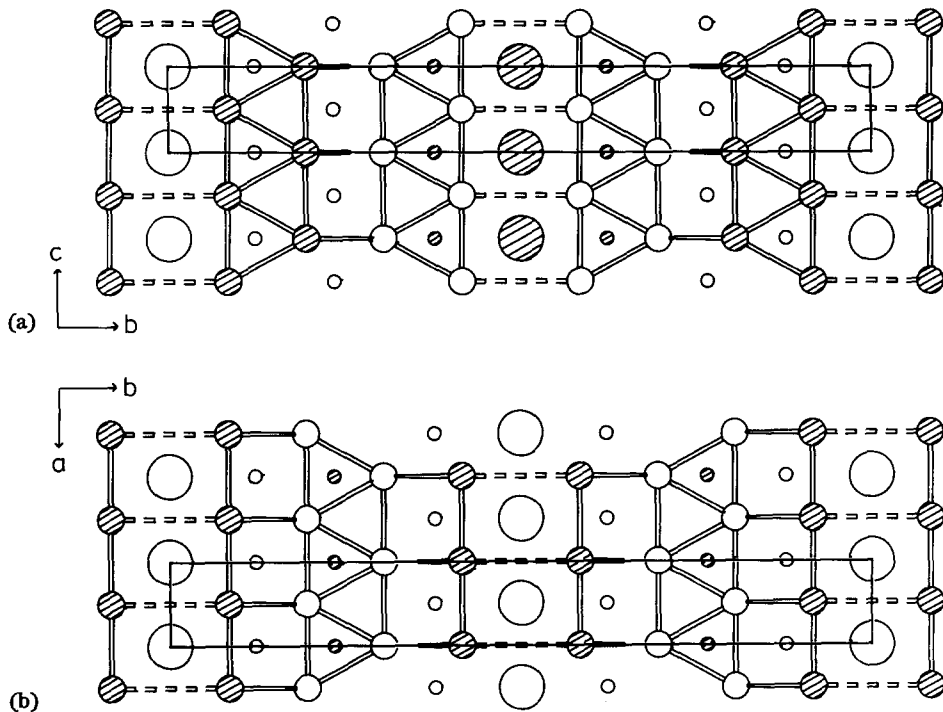


Abb. 2. Projektionen der Struktur von $ZnIr_4B_3$ in (a) [100]-Richtung und (b) [001]-Richtung. Für alle Abbildungen von Zink-Iridiumboriden gilt: große Kreise, Zink; mittlere Kreise, Iridium; kleine Kreise, Bor. In allen Projektionen bedeuten schraffierte Kreise, Höhe 1/2; offene Kreise, Höhe 0. Die Iridium-Teilstruktur ist durch Verbindungslinien hervorgehoben. Unterbrochene Linien sollen andeuten, daß die Abstände für Ir-Ir-Bindungen zu groß sind.

Dagegen haben die Atome der Zinkschicht untereinander einen sehr engen Kontakt; die Zn–Zn-Abstände betragen 280 und 282 pm, sind also wiederum nicht wesentlich größer als der metallische Abstand (276 pm). Insgesamt besteht die Umgebung der Zinkatome aus einem Quader aus 8 Iridiumatomen (Zn–Ir: 278 pm), der von 4 Zinkatomen zu einem Kuboktaeder ergänzt wird.

Der Aufbau von ZnIr_4B_3 ähnelt dem von Aluminium-Übergangsmetallboriden. Zum Vergleich ist in Abb. 3 eine Projektion der Struktur von AlMn_2B_2 [6] wiedergegeben. Auch hier wechseln Schichten, in denen die Aluminiumatome quaderförmig vom Übergangsmetall umgeben sind, mit Schichten aus Übergangsmetallprismen ab. Diese sind aber im Unterschied zur Zinkverbindung vollständig mit Boratomen besetzt.

5.2. $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ ($x=0,6$)

Die Struktur von $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{6-x}$ weist Analogien zur ternären Boriden sowohl des Aluminiums als auch des Magnesiums auf. Sie ist in Abb. 4 als Projektion in Richtung der kurzen a -Achse wiedergegeben. Senkrecht zur c -Achse erstrecken sich Blöcke, in denen Ir–Ir-Abstände auftreten, die mit 281–291 pm nur wenig oberhalb des metallischen Abstandes von 272 pm liegen und damit auf Bindungen zwischen den Iridiumatomen hindeuten (durchgezogene Linien in Abb. 4). Diese Blöcke werden, wie in der Verbindung ZnIr_4B_3 , durch Schichten aus Zinkatomen voneinander getrennt (Zn–Zn: 287 und 297 pm). Die Ir–Ir-Abstände zwischen den Blöcken betragen hier 331 pm. Sie sind damit zwar kürzer als die entsprechenden Abstände in ZnIr_4B_3 , für nennenswerte direkte Wechselwirkungen sind sie jedoch zu groß (gestrichelte Linien in Abb. 4). Innerhalb der Blöcke bilden die Iridiumatome trigonale Prismen, die in der b – c -Ebene über Kanten und in Richtung der a -Achse über die Dreiecksflächen verknüpft sind. Die Prismen enthalten Boratome (Ir–B: 215–219 pm); allerdings sind diejenigen Prismen, die in der a – b -Ebene mit drei anderen über Kanten verknüpft sind, nur zu ca. 70% besetzt (PP(B1)=0,68(7), s. Tabelle 2). Für den untersuchten Kristall ergibt sich damit die Zusammensetzung $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{5,4}$.

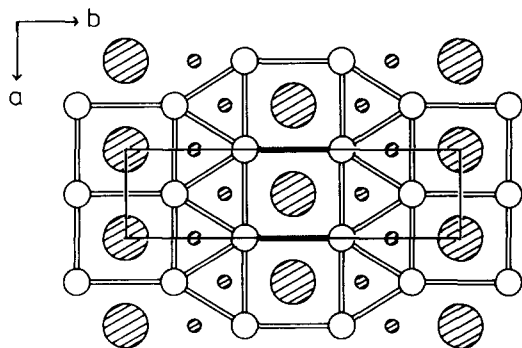


Abb. 3. Projektion der Struktur von AlMn_2B_2 längs [001] (Große Kreise, Aluminium; mittlere Kreise, Mangan; kleine Kreise, Bor).

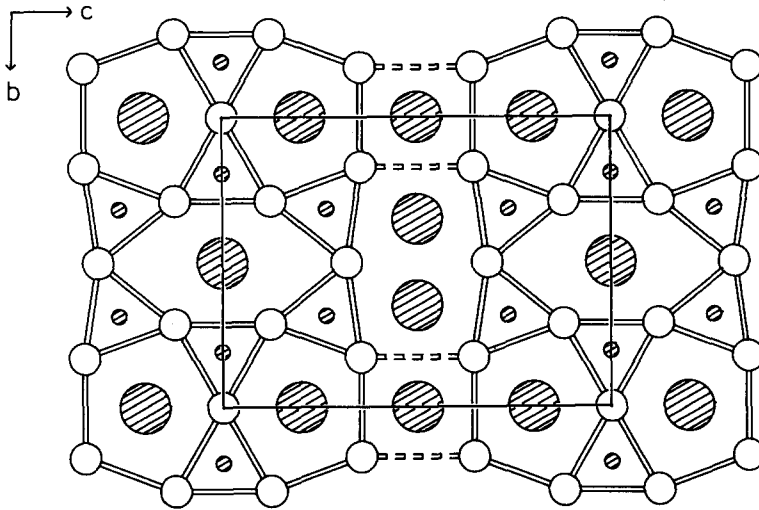


Abb. 4. Projektion der Struktur von $Zn_6Ir_{11}B_{5,4}$ längs [100] (zu den Verbindungslinien zwischen den Iridiumatomen s. Abb. 2).

Die Prismen sind so angeordnet, daß in [100]-Richtung verlaufende Kanäle mit fünfeckigem und mit langgestreckt sechseckigem Querschnitt entstehen. Darin liegen Ketten von Zinkatomen. Die Umgebung der Zinkatome in den Fünfeckkanälen besteht aus einem pentagonalen Prisma aus 10 Iridiumatomen im Abstand von 269 bis 296 pm und den beiden Nachbarn in der Zinkkette (287 pm). Sie entspricht damit derjenigen der Magnesiumatome in ternären Boriden wie $Mg_2Ru_5B_4$, $Mg_5Ru_{13}B_{11}$ [7] und $Mg_2AlIr_5B_2$ [8], deren Strukturen ebenfalls durch Kanäle mit fünfeckigem Querschnitt charakterisiert sind. Die Zinkatome in den Sechseckkanälen haben dagegen, ähnlich wie die der Zink-Schicht, eine Umgebung, die eher mit der des Aluminiums in seinen ternären Übergangsmetallboriden vergleichbar ist. Sie werden außer von ihren beiden Ketten-Nachbarn nur von 8 Iridiumatomen in Form eines Quaders koordiniert (Zn–Ir: 269 pm); die anderen Iridiumatome des Kanals sind mit einem Abstand von 391 pm nicht mehr der ersten Koordinationssphäre des Zinks zuzuordnen.

5.3. $ZnIr_2B_2$

$ZnIr_2B_2$ bildet den inversen $ThCr_2Si_2$ -Typ aus (Abb. 5). Bei den im $ThCr_2Si_2$ -Typ kristallisierenden Verbindungen AM_2X_2 , zu denen auch ternäre Seltenerdboride von Cobalt und Eisen [9–11] sowie $BaRh_2B_2$ und $BaIr_2B_2$ [12] gehören, ist A stets ein voluminöses Alkali-, Erdalkali-, Seltenerd- oder Actinoidenmetall. M ist ein Metall mit kleinerem Atomradius, häufig ein Übergangsmetall, und X ein Element der 5. oder 4., seltener der 3. Hauptgruppe. Die Struktur enthält Schichten kantenverknüpfter MX_4 -Tetraeder, zwischen denen sich 4^4 -Netze aus A-Atomen befinden.

Die Bezeichnung inverser $ThCr_2Si_2$ -Typ wurde von Cordier *et al.* [13] zur Charakterisierung der Struktur von $CaZn_2Al_2$ eingeführt, in der das X-

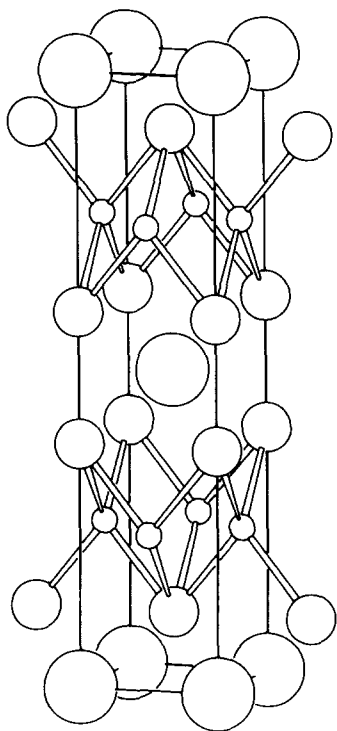


Abb. 5. Elementarzelle von ZnIr_2B_2 (inverser ThCr_2Si_2 -Typ).

Element Aluminium tetraedrisch von dem M-Element Zink umgeben ist. Auch in der Struktur der Verbindung ZnIr_2B_2 sind die Positionen von M und X gegenüber dem ThCr_2Si_2 -Typ vertauscht, es liegen Schichten aus BIR_4 -Tetraedern vor, die durch 4^4 -Netze aus Zinkatomen voneinander getrennt werden. Durch die Vertauschung von M- und X-Position in ZnIr_2B_2 werden Strukturmerkmale realisiert, die auch für andere Zink-Iridiumboride charakteristisch sind:

(1) Sowohl zwischen den Zinkatomen als auch zwischen den Iridiumatomen treten kurze Abstände auf (296 pm), die auf bindende Wechselwirkungen hindeuten. Dies ist bei der Atomanordnung des ThCr_2Si_2 -Typs nicht möglich, wenn, wie im Falle von Zink und Iridium, die Elemente A und M annähernd gleich groß sind.

(2) Die nächsten Nachbarn des Bors sind ausschließlich Übergangsmetallatome (Ir-B: 215 pm).

(3) Die Umgebung der Zinkatome besteht wie in ZnIr_4B_3 aus einem Quader aus 8 Iridiumatomen (Zn-Ir: 263 pm), der durch 4 Zinkatome zu einem Kuboktaeder ergänzt wird. Ungewöhnlich an der Struktur ist lediglich die tetraedrische Umgebung der Boratome, die in Boriden nur sehr selten gefunden wird.

5.4. Zn_2Ir_2B

Zn_2Ir_2B ist die zinkreichste ternäre Verbindung im System Zink–Iridium–Bor, die wir bisher nachweisen konnten. Während in den drei anderen Zink–Iridiumboriden zweidimensional unendliche Blöcke mit starken Ir–Ir- und Ir–B-Wechselwirkungen durch Zinkschichten voneinander getrennt werden, enthält Zn_2Ir_2B nur noch eindimensionale Verbände aus Iridium- und Boratomen, die in eine Zinkmatrix eingelagert sind. Wie die Projektion der Struktur in [100]-Richtung zeigt (Abb. 6(a)), sind jeweils 4 trigonale Prismen aus Iridiumatomen in der b - c -Ebene über Seitenflächen zu einem großen trigonalen Prisma verknüpft (Ir–Ir: 281 bis 294 pm).

Dabei sind nur die drei äußeren Prismen von Boratomen zentriert (Ir–B: 212 bis 221 pm), das innere bleibt leer. Durch Stapelung dieser Einheiten über die Dreiecksflächen entstehen in a -Richtung verlaufende Säulen mit dreieckigem Querschnitt. Alle äußeren Rechteckflächen der Ir_6B -Prismen sind von einem Zinkatom überkappt. Die in der Struktur dann noch verbleibenden Lücken in der Mitte zwischen jeweils 4 Säulen werden von weiteren Zinkatomen besetzt. So entsteht ein dreidimensionales Netzwerk aus Zinkatomen (Zn–Zn: 266–292 pm), das die Säulen aus Iridium- und Boratomen umhüllt und voneinander trennt (Ir–Zn: 258–296 pm). Abbildung 6(b) zeigt in perspektivischer Darstellung den Verband aus Zinkatomen, der eine dieser Säulen umgibt. Neben 4^4 -Netzen erkennt man in a -Richtung verlaufende Kolonnen aus trigonalen Prismen, die jeweils mit einem aus Tetraedern und quadratischen Pyramiden bestehenden Polyederstrang verknüpft sind.

Die mechanischen Eigenschaften von Zn_2Ir_2B werden durch die Struktur verständlich. Die Verbindung kristallisiert in langen, dünnen Plättchen, die bei mechanischer Belastung zerfasern. Die Achse der Fasern ist die [100]-Richtung, entlang der auch die Säulen aus Ir_6B -Prismen verlaufen, in denen starke, kovalente Ir–B-Bindungen anzunehmen sind. Die leichte Verschieblichkeit dieser Bauelemente gegeneinander, die in dem Zerfasern zum Ausdruck kommt, dürfte auf die schwächeren, weniger gerichteten metallischen Bindungen zwischen den Säulen zurückzuführen sein.

5.5. Der Raumbedarf des Zinks

In den Strukturen der Zink–Iridiumboride treten als nächste Nachbarn des Bors ausschließlich Übergangsmetallatome auf, das Zink dagegen meidet die Nähe des Bors. Insofern zeigen diese Stoffe die erwartete Analogie zu ternären Übergangsmetallboriden, die als zweite Metallkomponente ein stärker elektropositives Hauptgruppen- oder Lanthanoidenmetall enthalten.

Unterschiede werden jedoch bei der Betrachtung der Molvolumina deutlich. Bei der Darstellung ternärer Boride mit stark elektropositiven Metallen aus den Elementen erfolgt eine starke Volumenkontraktion ($Sr_2Ir_5B_4$: 26,3%, $Ca_2Ir_5B_4$: 19,7% [14], $Mg_2Ru_5B_4$: 14,5% [7], $Al_2Ru_3B_2$: 15,9% [15]). Sie dürfte vor allem auf eine Schrumpfung der Atome des elektropositiven Metalls zurückzuführen sein, von denen anzunehmen ist, daß sie in erheblichem Maße Elektronen auf das Übergangsmetall–Bor-Gerüst übertragen. Die Volumenabnahme bei der Darstellung der Zink–Iridiumboride aus den Elementen

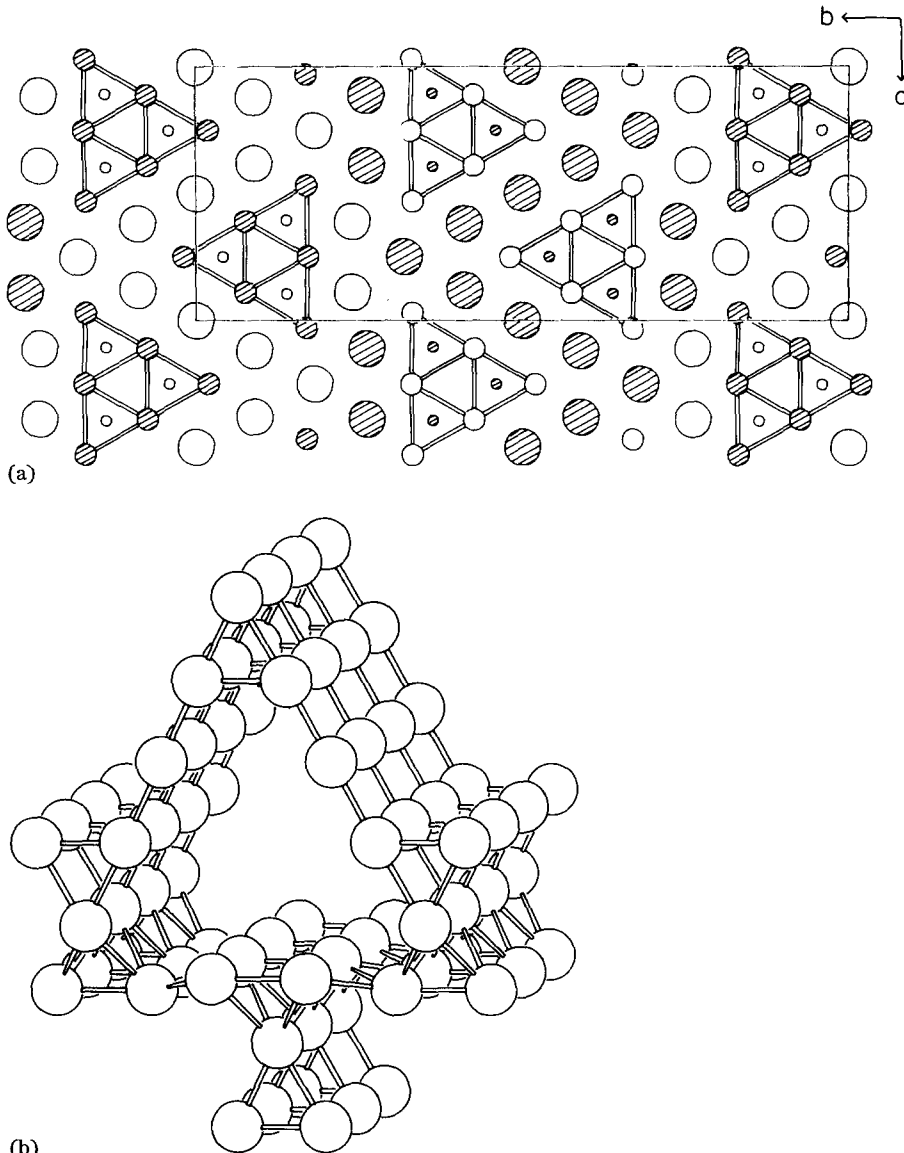


Abb. 6. Struktur von $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$: (a) Projektion längs [100]; (b) Zink-Teilstruktur, die eine trigonal prismatische Säule aus Iridium- und Boratomen umgibt.

ist dagegen nur gering. Sie beträgt bei ZnIr_4B_3 3,7%, bei $\text{Zn}_6\text{Ir}_{11}\text{B}_{5,4}$ sowie $\text{Zn}_2\text{Ir}_2\text{B}$ 4,2% und bei ZnIr_2B_2 6,0%. Das deutet darauf hin, daß hier kaum noch polare Bindungsanteile vorliegen.

Berechnet man die Volumeninkremente der Nicht-Übergangsmetalle unter der Annahme, daß für Übergangsmetall und Bor die von Biltz [16] ermittelten Inkremente eingesetzt werden können, so erhält man für die Erdalkalimetalle und Aluminium Werte, die deutlich kleiner sind als die von Biltz angegebenen.

Gemittelt über ihre bisher bekannten ternären Übergangsmetallboride ergibt sich für Magnesium ein Volumeninkrement von $10,70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Biltz: $13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und für Aluminium $7,73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Biltz: $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, jeweils bezogen auf 0 K). Das mittlere Volumeninkrement des Zinks in den Zink-Iridiumboriden ist dagegen mit $9,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ größer als der von Biltz angegebene Wert von $8,90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Damit liegt der Raumbedarf des Zinks in diesen Verbindungen zwischen dem des Magnesiums und dem des Aluminiums, und es ist nicht überraschend, daß strukturelle Analogien zu den Verbindungen beider Elemente auftreten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 H. H. Stadelmaier, J. D. Schöbel und L. T. Jordan, *Metall. (Berlin)*, 16 (1962) 752.
- 2 W. Jung und K. Petry, *Z. Kristallogr.*, 182 (1988) 153.
- 3 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, a Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1976.
- 4 S. R. Hall und J. M. Stewart, *XTAL 2.6, Universities of Western Australia and Maryland*, 1989.
- 5 E. Keller, *SCHAKAL 88, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1988.
- 6 H. J. Becher, K. Krogmann und E. Peisker, *Z. anorg. allg. Chem.*, 344 (1966) 140.
- 7 K. Schweitzer und W. Jung, *Z. anorg. allg. Chem.*, 530 (1985) 127.
- 8 W. Jung und J. Schiffer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 581 (1990) 135.
- 9 K. Niihara, T. Shishido und S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 1137.
- 10 P. Rogl, *Monatsh. Chem.*, 104 (1973) 1623.
- 11 G. F. Stepanchikova, Yu. B. Kurz'ma und B. I. Chernyak, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A* (1987) 950.
- 12 W. Jung, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1221.
- 13 G. Cordier, E. Czech und H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 39 (1984) 1629.
- 14 M. Weltzer, *Dissertation*, Köln, 1990.
- 15 W. Jung und K. Schweitzer, *Z. Kristallogr.*, 174 (1986) 109.
- 16 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von Leopold Voss, Leipzig, 1934.