

Zur Struktur der metallreichen Borid-Phase bei V, Nb und Ta

Von

H. Nowotny und A. Wittmann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte, Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Januar 1958)

Für das metallreiche Borid der ungefähren Zusammensetzung $Me_{2-3}B$ in den Systemen: V—B, Nb—B und Ta—B werden Gitterkonstanten und ein Strukturvorschlag angegeben. Der Aufbau wird aus dem T 2-Gitter hergeleitet. Für eine Zusammensetzung Me_3B_2 ergibt sich Isotypie mit U_3Si_2 . Bei Ersatz eines Bor-Paares durch 1 B-Atom würde die Phase bei Me_3B liegen.

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde in den Systemen: V—B, Nb—B und Ta—B eine metallreiche Kristallart gleicher Struktur festgestellt. Dieses Borid tritt vorzugsweise im Gebiet um 30 Atomprozent Bor auf; wegen der Ähnlichkeit des Röntgenogramms mit jenem des T 2-Typs wurde einer Formel $Me_{2-3}B$ der Vorzug gegeben.

Die Pulveraufnahmen der drei entsprechenden Phasen lassen sich mit einer tetragonalen Zelle und den Auslöschungen: (*h0l*) nur mit $h = 2n$ ausgezeichnet indizieren; die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Me_3B_{1-2} (Me = V, Nb, Ta)

	<i>a</i> (<i>k X · E.</i>)	<i>c</i> (<i>k X · E.</i>)	<i>c/a</i>	$\rho_{\text{Röntgen}}$ (g/ccm)
V_3B_{1-2}	5,73 ₅	3,02 ₆	0,528	5,46—5,83
Nb_3B_{1-2}	6,17 ₃	3,27 ₄	0,530	7,71—8,00
Ta_3B_{1-2}	6,17 ₂	3,28 ₀	0,523	14,72—15,01

Da keine Einkristalle zur Verfügung standen, wurde aus der erwähnten Ähnlichkeit mit dem T 2-Typ eine Struktur sowohl für die Zusammen-

¹ H. Kudielka, H. Nowotny und G. Findeisen, Mh. Chem. 88, 1048 (1957).

setzung Me_3B_2 , Me_2B wie auch Me_3B entwickelt. Schneidet man ein Viertel der T 2-Zelle (Abb. 1) in Richtung der c -Achse heraus, so liefert der Austausch der B-Lagen in: $0\ 0\ 1/4$ und $1/2\ 1/2\ 1/4$ durch Me bereits

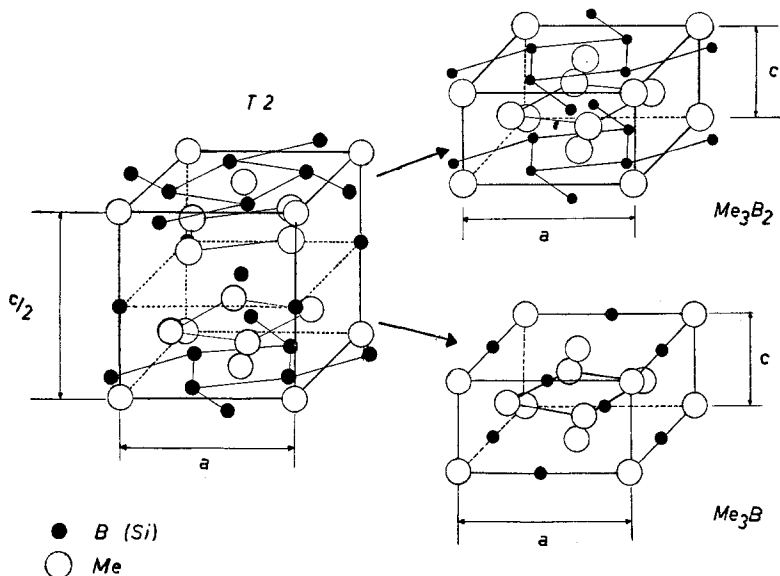


Abb. 1. Zusammenhang zwischen T 2-Struktur und U_3Si_2 -Typ bzw. metallreichen Boriden

eine Struktur für die Metallatome, welche eine bemerkenswerte Übereinstimmung hinsichtlich der Intensitäten zeigt (Me in: $0\ 0\ 0$; $1/2\ 1/2\ 0$; $x, 1/2 - x, 1/2$; $1/2 + x, x, 1/2$; $\bar{x}, 1/2 + x, 1/2$; $1/2 - x, \bar{x}, 1/2$; $x = 1/6$). Bei Annahme von Me_3B lassen sich die Boratome leicht in $1/2\ 0\ 0$ und $0\ 1/2\ 0$ unterbringen, wodurch auch die Vanadinboridphase, bei welcher der Beitrag von Bor relativ am stärksten ins Gewicht fällt, hinsichtlich der Intensitätsrechnung eine gute Deutung erfährt.

Trotzdem drängt sich eine Isotypie dieser Boridphase mit der U_3Si_2 -Struktur² auf, welche auch bei Th_3Ge_2 beobachtet wurde³. Es sind nicht nur die Auslöschungen, die zum Raumsystem D_{4h}^5 führen, dieselben, sondern auch die Positionen der Metallatome gemäß 2a) und 4h) gleich. Dazu kommt noch die weitgehende Übereinstimmung im Verhältnis c/a : 0,532 für U_3Si_2 und 0,523 für Th_3Ge_2 . Demnach ist an Stelle der Borlagen in 2d) eine solche gemäß 4g) zu setzen. Das heißt, es treten Paare ein, die für diese Struktur charakteristisch sind.

² W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 2, 94 (1949).

³ A. G. Tharp, A. W. Searcy und H. Nowotny, J. phys. Chem., im Druck.

Tatsächlich erzielt man eine noch bessere Überstimmung durch teilweisen oder vollständigen Einbau von Bor-Paaren gemäß $V_{-2}B$ bzw. V_3B_2 . Eine solche Besetzung wird auch auf Grund der theoretisch zu erwartenden Dichte nahegelegt. Nach diesem Strukturvorschlag stimmen die berechneten und beobachteten Intensitäten für sämtliche Me_3B_2 -Phasen ausgezeichnet überein (Tabelle 2 und 3). Im Falle des Tantal-

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahme von V_3B_2 mit Intensitätsberechnung. CrK_{α} -Strahlung

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{beob.}$	Int.-ber.	Int.-beob.
(110)	79,6	79,7	2,6	ss
(001)	142,9	142,8	1,4	ss
(200)	159,2	159,0	0,2	ssss
(210)	199,0	199,1	11,6	m
(111)	222,5	223,3	8,6	ms
(201)	302,1	303,0	21,3	mst
(220)	318,4	319,2	4,8	s
(211)	341,9	342,2	13,8	mst — m
(310)	398,0	397,8	7,4	ms
(221)	461,3	—	—	—
(320)	517,4	517,4	0,6	sss
(311)	540,9	—	—	—
(002)	571,6	571,3	4,0	s
(400)	636,8	—	0,1	—
(112)	651,2	—	0,2	—
(321)	660,3	—	—	—
(410)	676,6	677,6	4,9	ms
(330)	716,4	717,6	0,3	sss
(202)	730,8	—	—	—
(212)	770,6	770,9	4,4	ms — s
(401)	779,7	779,6	2,0	s
(420)	796,0	796,7	2,4	s ⁺
(411)	819,5	820,1	10,4	m
(331)	859,3	859,7	15,7	m — mst
(222)	890,0	890,8	7,3	ms ⁻
(421)	938,9	939,0	2,9	sss
(312) {	967,1	966,8	32,4	st
(312) {	970,2	970,4	17,0	mst

borids lag keine völlig homogene Probe vor. Die aus kristallchemischen Gründen naheliegende Isotypie mit U_3Si_2 und Th_3Ge_2 sowie insbesondere die Intensitätsrechnung für das Vanadinborid sprechen demnach zu-

gunsten Me_3B_2 . Deshalb sind in Tabelle 4 die Atomabstände und Umgebung für diese Zusammensetzung allein angegeben.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahmen der Phasen Nb_3B_2 und Ta_3B_2 mit Intensitätsberechnung. CrK α -Strahlung

Index	Nb_3B_2				Ta_3B_2			
	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{beob.}$	Int. ber.	Int. beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{beob.}$	Int. ber.	Int. beob.
(110)	68,64	68,7	1,5	ss	68,70	68,7	5,8	ss
(001)	121,9	122,6	1,0	ss	121,50	121,5	6,4	ss
(200)	137,28	137,9	0,4	ssss	137,40	137,9	0,3	ssss
(210)	171,60	172,0	5,3	ms	171,75	172,0	20,1	ms
(111)	190,54	190,8	4,4	ms — s	190,20	189,4	17,1	s
(201)	259,18	259,1	9,7	mst	258,90	259,1	29,9	mst
(220)	274,56	274,6	2,4	s	274,80	274,6	8,6	ss — s
(211)	293,50	293,4	6,5	m	293,25	293,4	21,9	mst — m
(310)	343,20	343,8	3,1	ms	343,50	343,8	14,8	m
(221)	396,46	396,0	0,3	ssss	396,30	—	0,1	—
(320)	446,16	—	0,1	—	446,55	—	0,5	—
(311)	465,10	—	—	—	465,00	—	0,1	—
(002)	487,60	487,8	1,4	s	486,00	486,0	5,1	s
(400)	549,12	—	—	—	549,60	—	0,5	—
(112)	556,24	555,7	0,2	ssss	554,70	—	0,8	—
(321)	568,06	—	—	—	568,05	—	0,5	—
(410)	583,44	583,4	1,9	ms — s	583,95	584,1	7,5	m
(330)	617,76	617,6	0,2	sss	618,30	619,3	0,8	sss
(202)	624,88	—	—	—	623,40	—	0,1	—
(212)	659,20	659,5	2,1	s	657,75	657,8	8,6	s
(401)	671,02	671,0	1,9	s	671,10	672,6	4,0	s
(420)	686,40	687,3	0,9	ms K	687,00	687,3	3,5	ss
(411)	705,34	706,6	3,6	m	705,45	705,0	14,5	st
(331)	739,66	739,3	4,9	mst	739,80	739,3	18,9	mst
(222)	762,16	762,0	2,1	s	760,80	760,5	8,5	s
(421)	808,30	807,8	0,8	ss	808,50	807,8	3,1	ss
(312)	830,80	830,7	4,9	mst	829,50	839,3	19,0	mst
(430)	858,00	—	0,2	—	858,75	—	0,6	—
(510)	892,32	892,9	0,2	ss K	893,10	—	0,4	—
(322)	933,76	—	0,1	—	932,55	—	0,2	—
(431)	979,90	—	0,5	—	980,25	—	0,2	—

Während diese Abstände mit den Bausteinradien gut verträglich sind, ergibt sich bei Annahme von Me_3B eine merklich kurze Distanz $Me—B$ (2,09 und 2,26 Å für V_3B bzw. Nb_3B und Ta_3B).

Die Struktur gehört zweifellos auch zur Klasse der Polyflußspate, welche für die Boride und Silizide vom C 16-, T1- und T2-Typ bereits ausführlich diskutiert wurde⁴. Die Ursache, daß diese Boridphase in den untersuchten Systemen meist bei

Tabelle 4.
Abstände (in Å) und Umgebung
für Me_2B_2

	V_3B_2	Nb_3B_2 und Ta_3B_2
Me_I — 8 Me_{II}	2,59	2,79
— 4 B	2,32	2,50
Me_{II} — 1 Me_{II}	2,92	3,16
— 4 Me_{II}	2,98	3,31
— 6 B	2,28	2,46
B — 2 Me_I	2,32	2,50
— 6 Me_{II}	2,28	2,46
— 2 B	1,79	1,92

30 Atomprozent Bor beobachtet wird, liegt in einer Konzentrationsverschiebung, welche durch Aufnahme von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff bedingt ist. Auf diesen Umstand wurde bereits früher¹ aufmerksam gemacht.

Dem Metallwerk Plansee, besonders den Herren Direktor Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky, sei für die stete Förderung gedankt.

⁴ E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).