

# Die Kristallstruktur von $\text{Mo}_2\text{BC}$

Von

**W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. April 1963)

Die Kristallstruktur von  $\text{Mo}_2\text{BC}$  wird ermittelt. Die Elementarzelle ist orthorhombisch und enthält vier Formeleinheiten. Die Umgebung des Bor- bzw. Kohlenstoffatoms entspricht einerseits dem Monoboridtyp und andererseits den kubischen Monocarbidgestrukturen.

In der Reihe von Borocarbiden der Übergangsmetalle<sup>1</sup> wurde im System: Molybdän—Bor—Kohlenstoff eine ternäre Phase der Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{BC}$  beobachtet<sup>2</sup>. Vom kristalchemischen Standpunkt sind die Borocarbide von Interesse, weil hier das Einlagerungsprinzip im Hinblick auf Kohlenstoff und die Kettenbildung Bor—Bor vereinigt auftreten<sup>1</sup>.

Von der kongruent schmelzenden Verbindung  $\text{Mo}_2\text{BC}$  konnten Einkristalle erhalten werden. Diese waren blättchenförmig; ein für die Untersuchung verwendetes Objekt hatte quadratische Gestalt (0,4 mm und ungefähr 0,05 mm dick). Von dem Einkristall wurden *DK*- und *Weißenberg*-Aufnahmen gemacht. Die Abmessungen der Elementarzelle konnten wegen des Linienreichtums aus der Pulveraufnahme nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt werden. Deshalb wurden die Gitterkonstanten aus einer *DK*-Aufnahme mit asymmetrischem Film (*Straumanis*-Methode) bestimmt. Die Zelle ist pseudotetragonal mit den orthorhombischen Parametern:

$$\begin{aligned} a &= 3,086, \\ b &= 17,35 \text{ und} \\ c &= 3,047 \text{ \AA.} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy, Mh. Chem. **92**, 794 und 956 (1961).

<sup>2</sup> E. Rudy, F. Benesovsky und L. Toth, Z. Metallkde., im Druck.

Aus der Form der Zelle geht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem  $\delta$ -MoB-Typ hervor<sup>3</sup>; außerdem weist das Reflexsystem auf das Bestehen einer pseudokubischen Urterzelle hin ( $a \approx 4,33 \text{ \AA}$ ). Der letztgenannte Wert liegt nahe jenem des kubischen  $\text{MoC}_{1-x}$ <sup>4</sup>. Die Festlegung der Struktur erfolgte in erster Linie mit Hilfe der Molybdän-Positionen. Die

Tabelle 1. Auswertung einer DK-Aufnahme von  $\text{Mo}_2\text{BC}$  um  $[010]$  mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Intensitätsberechnung für charakteristische Zonen

$(hkl)$	$H \cdot F^2$	$I_{\text{beob.}}$	$(hkl)$	$H \cdot F^2$	$I_{\text{beob.}}$
(111)	15,6	st	(2181)	0,6	ss
(131)	3,5	m	(1192)	0,9	ss
(151)	1,7	s	(2201)	20,4	sst
(171)	13,2	st	(1212)	32,6	sst
(191)	26,8	sst	(200)}	23,0	st
(1111)	3,7	m	(002)}		
(1131)	0,4	ss	(220)}	0,01	—
(1151)	3,8	m	(022)}		
(1171)	35,6	sst	(240)}	0,4	ss
(112)	4,0	m	(042)}		
(221)	0,1	sss	(260)}	0,04	sss
(132)	16,4	st	(062)}		
(241)	38,0	sst	(280)}	40,0	sst
(152)	18,5	st <sup>+</sup>	(082)}		
(261)	0,1	sss	(2100)}	1,5	s
(172)	5,0	m	(0102)}		
(281)	1,5	s	(2120)}	4,2	m
(192)	0,4	ss	(0122)}		
(2101)	0,3	ss	(2140)}	0,2	sss
(1112)	5,3	m	(0142)}		
(2121)	27,5	sst	(2160)}	27,8	sst
(1132)	27,0	sst	(0162)}		
(2141)	3,0	m	(2180)}	7,4	st
(1152)	4,6	m	(0182)}		
(2161)	8,5	mst	(2200)}	11,0	st
(1172)	0,9	ss	(0202)}		

Auslöschungsgesetze mit  $h + k = 2n$  für  $(hkl)$  sowie  $h = 2n$  und  $l = 2n$  für  $(h0l)$  führen auf das charakteristische Raumsystem  $D_{2h}^{17}$  ( $C_{2v}^{12}$ ,  $C_{2v}^{16}$ ). In der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$  kommt für Molybdän aus sterischen Gründen nur die 4zählige Punktlage 4 c) mit  $0y^1/4$ ,  $0\bar{y}^3/4$  +  $(000, 1/2, 1/2, 0)$  in Frage. Die beiden Parameter  $y_{\text{Mo I}}$  und  $y_{\text{Mo II}}$  wurden durch Variation gefunden.

<sup>3</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **1**, 893 (1947).

<sup>4</sup> H. Nowotny und R. Kieffer, Z. Metallkde. **38**, 257 (1947); siehe auch Fußnote 2.

Auf Grund des Fehlens der zweiten Schichtlinie ( $h2l$ ) in einem  $DK$ -Diagramm um  $[010]$  ergibt sich sofort als Differenz der beiden Mo-Parameter  $\Delta y \approx 0,25$ . Mit den Werten:

$$y_{\text{Mo I}} = 0,0705$$

$$y_{\text{Mo II}} = 0,314$$

lassen sich die Intensitäten bereits in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wiedergeben. Für die Festlegung der Bor- und C-Atome gingen wir von der Überlegung aus, daß die großen Lücken

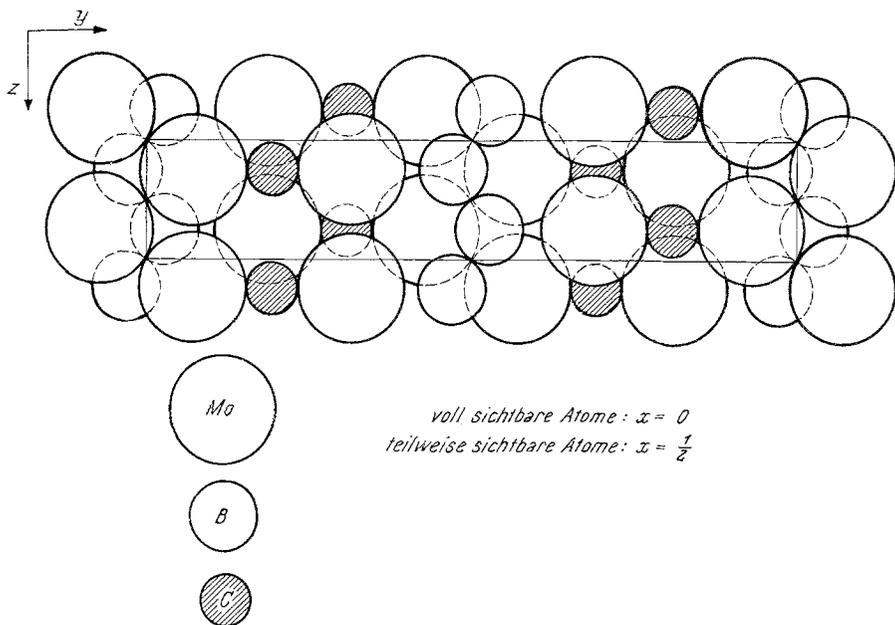


Abb. 1. Strukturvorschlag für  $\text{Mo}_2\text{BC}$

in dem Metall-Gitter von Bor-Atomen besetzt sind. Auf diese Weise zeigt sich, daß die Bor-Atome ebenfalls in einer Punktlage 4c) unterzubringen sind und eine Zick-Zack-Kette bilden; der B—B-Abstand mit  $1,79 \text{ \AA}$  steht mit den bekannten Bauelementen in Monoboriden in vollkommenem Einklang. Ähnlich wie bei diesen ist die Umgebung eines B-Atoms ein trigonales Metallprisma. Die kleinen, oktaedrischen Lücken sind gemäß dem Interstitialprinzip von Hägg durch Kohlenstoff besetzt, so daß eine Umgebung besteht, wie sie häufig bei Monocarbiden der Übergangsmetalle auftritt. In Tab. 1 sind die Intensitäten für einige charakteristische Zonen berechnet; das Streuvermögen der Bor- und Kohlenstoffatome ist dabei berücksichtigt. Die freien Parameter der Bor- und Kohlenstoffatome wurden entsprechend der Lückenposition

mit:  $y_B = 0,027$  und  $y_C = 0,192$  angenommen. Mit dem Strukturvorschlag (Abb. 1) ergeben sich folgende interatomare Abstände:

Mo <sub>I</sub> —Mo <sub>I</sub>	= 2,88 Å
Mo <sub>I</sub> —Mo <sub>II</sub>	= 2,95 Å
Mo <sub>II</sub> —Mo <sub>II</sub>	= 3,11 Å
Mo—B	= 2,29 Å
Mo—C	= 2,12 Å (2 x)
Mo—C	= 2,17 Å (4 x)
B—B	= 1,79 Å

Der Winkel in der Bor-Bor-Zick-Zack-Kette ist 116°. Die Röntgengichte für Mo<sub>2</sub>BC beträgt  $\rho = 8,71$  g/ccm<sup>5</sup>.

In den Systemen Ti (Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)—B—C wurden Ansätze gemäß Mo<sub>2</sub>BC gemacht und durch Langzeitglühen (11 Tage) bei 1000°C ins Gleichgewicht gebracht. Es ergaben sich jedoch in Übereinstimmung mit früheren Befunden<sup>2</sup> keine Hinweise auf eine zu Mo<sub>2</sub>BC analoge Phase.

Diese Arbeit entstand mit teilweiser Unterstützung des US-Governments.

<sup>5</sup> Es ist jedoch möglich, daß das beschriebene Molybdänborocarbide einen Kohlenstoffdefekt gemäß Mo<sub>2</sub>BC<sub>1-x</sub> aufweist.