

Die Kristallstruktur von MoAlB

Von

W. Jeitschko

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. September 1966)

MoAlB kristallisiert orthorhombisch mit den Zellabmessungen $a = 3,212$, $b = 13,985$, $c = 3,102$ Å. In der Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$ besetzen alle drei Atomarten die Punktlage 4 c) mit $y_{Mo} = 0,0891$, $y_{Al} = 0,304$, $y_B = 0,465$.

MoAlB crystallizes with an orthorhombic unit cell having the lattice constants $a = 3.212$, $b = 13.985$, $c = 3.102$ Å. The three kinds of atoms all occupy the position 4 c) of space group $Cmcm-D_{2h}^{17}$ with $y_{Mo} = 0.0891$, $y_{Al} = 0.304$, $y_B = 0.465$.

Im Dreistoff Molybdän—Aluminium—Bor tritt eine ternäre Phase der Zusammensetzung MoAlB auf¹, die bereits von *Halla* und *Thury*² beobachtet wurde. Die Kristallstruktur dieser Verbindung erschien von Interesse, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Verwandtschaft zu anderen Interstitialverbindungen wie Mo_2BC^3 oder $Mo_3Al_2C^4$.

Die Phase MoAlB bildet sich peritektisch aus $(Mo_{0,9}Al_{0,1})B$ (CrB-Typ) + Schmelze und steht mit Aluminium im Gleichgewicht. Danach ist die Bildung von MoAlB-Einkristallen, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind, aus Al-reichen Ansätzen zu erwarten. Es wurde deshalb eine Probe der ungefähren Zusammensetzung $Mo : Al : B = 1 : 6 : 1$ auf etwa $1800^\circ C$ erhitzt und die Temperatur langsam (in etwa 40 Minuten) auf $1000^\circ C$ gesenkt. Nach Erkalten wurde der Regulus in heißer Natronlauge gelöst. Der Rückstand bestand aus metallisch glänzen-

¹ *W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. 96, 844 (1965).*

² *F. Halla und W. Thury, Z. anorg. Chem. 249, 229 (1942).*

³ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. 94, 565 (1963).*

⁴ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. 94, 247 (1963); s. auch: Mh. Chem. 95, 1212 (1964).*

den Kristallen von MoAlB mit blättchen- oder seltener nadelförmigem Habitus.

Die röntgenographische Untersuchung ergab orthorhombische Symmetrie, wobei die Blättchenebene mit (010) zusammenfällt und die Nadelrichtung der *c*-Achse der unten beschriebenen Elementarzelle entspricht.

Die Abmessungen der Elementarzelle wurden aus einem *Debye*—*Scherrer*-Diagramm ermittelt:

$$a = 3,212 \pm 0,002$$

$$b = 13,985 \pm 0,004$$

$$c = 3,102 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Drehkristall- und *Weissenberg*aufnahmen um [010] und [001] zeigten folgende Auslöschungen: (*hkl*) nur mit $h + k = 2n$ und für (*h0l*) nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$. Sie führen auf die Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$ als höchstsymmetrische; ebenfalls möglich sind $Cmc2_1-C_{2v}^{12}$ und $C2cm-C_{2v}^{16}$. In der Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$ kommt für die drei Atomarten aus sterischen Gründen nur die Punktlage 4 *c*) mit $0\ y\ \frac{1}{4}, 0\ \bar{y}\ \frac{3}{4} \pm (0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ in Frage. Die freien Parameter *y* werden durch systematische Variation gefunden. Zu diesem Zweck wurden von einem nadelförmigen Kristall mit rechteckigem Querschnitt ($0,4 \times 0,012 \times 0,025$ mm) *Weissenberg*aufnahmen um die Nadelachse (*c*-Achse) mit $CuK\alpha$ -Strahlung gemacht. Die mit der Mehrfachfilmtechnik gesammelten Intensitäten wurden durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala (in Abständen von 10% gestuft) geschätzt; eine Absorptionskorrektur wurde unter der Annahme eines zylinderförmigen Kristalls durchgeführt. Die systematische Variation der freien Parameter geschah nur bei Molybdän und Aluminium, während der Parameter von Bor an den von Molybdän derart gekoppelt war, daß die Bor-Atome von den umgebenden Mo-Atomen stets gleich weit entfernt waren. Es wurden nicht die berechneten Strukturfaktoren mit den beobachteten verglichen, wie dies bei der Methode der kleinsten Quadrate geschieht, sondern die Quotienten der Strukturfaktoren von den auf den Filmen benachbarten Reflexen. Auf diese Weise läßt sich eine größere Genauigkeit in der Parameter-Bestimmung erzielen als nach der Methode der kleinsten Quadrate, weil bei der Bestimmung der Intensitäten die Meßfehler nebeneinander liegender Reflexe ähnlich sind und bei der Quotientenbildung weitgehend wegfallen. Als endgültige Parameter ergaben sich auf diese Weise:

$$y_{Mo} = 0,0891 \pm 0,0004$$

$$y_{Al} = 0,304 \pm 0,002 \text{ und}$$

$$y_B = 0,465 \text{ (errechnet für gleiche Mo—B-Abstände).}$$

Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren ist aus Tab. 1 zu ersehen. Bei der Berechnung der F -Werte wurden folgende isotrope Temperaturfaktoren angenommen: $B_{\text{Mo}} = 0,3$, $B_{\text{Al}} = 0,8$, $B_{\text{B}} = 0,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren von MoAlB CuK α -Strahlung

h	k	l	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	h	k	l	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	h	k	l	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
0	2	0	43	49	2	8	0	38	—43	1	1	1	106	—100
0	4	0	69	—73	2	10	0	70	80	1	3	1	115	—109
0	6	0	105	—107	2	12	0	41	54	1	5	1	46	—42
0	8	0	61	—55	2	14	0	< 8,2	—4,8	1	7	1	51	46
0	10	0	106	100	3	1	0	64	59	1	9	1	107	109
0	12	0	62	63	3	3	0	3,1	2,9	1	11	1	14	—11
0	14	0	< 9,6	—5,3	3	5	0	101	—97	1	13	1	63	—62
0	16	0	63	—59	3	7	0	39	—43	1	15	1	55	—54
1	1	0	111	94	3	9	0	21	24	2	2	1	74	—72
1	3	0	9,1	7,4	3	11	0	52	63	2	4	1	100	—96
1	5	0	148	—153	4	0	0	79	84	2	6	1	45	47
1	7	0	59	—60	4	2	0	22	23	2	8	1	76	82
1	9	0	33	33	4	4	0	29	—34	2	10	1	46	51
1	11	0	80	83	0	2	1	80	—95	2	12	1	14	—15
1	13	0	62	68	0	4	1	113	—126	2	14	1	75	—80
1	15	0	53	—47	0	6	1	68	61	3	1	1	58	—62
1	17	0	47	—54	0	8	1	97	99	3	3	1	73	—73
2	0	0	138	146	0	10	1	63	60	3	5	1	31	—29
2	2	0	36	32	0	12	1	21	—17	3	7	1	33	34
2	4	0	55	—54	0	14	1	100	—94	3	9	1	69	75
2	6	0	80	—83	0	16	1	21	—22	3	11	1	6,4	—6,0

Es ist möglich, dieselbe Struktur auch in den niedriger symmetrischen Raumgruppen $C2_{\text{cm}}-C_{2\text{h}}^6$ oder $C_{\text{mc}}2_1-C_{2\text{v}}^2$ unterzubringen, wobei ebenfalls nur jeweils eine vierzählige Punktlage in Frage kommt. Allerdings ist in diesen Punktlagen noch ein weiterer freier Parameter für die x - bzw. z -Richtung gegeben. Aus der Gleichheit der Intensitätsfolgen bestimmter Zonen, wie z. B. der Zonen $\{1k0\}$, $\{1k2\}$ und $\{3k0\}$, auf einer Drehkristallaufnahme um $[010]$ kann man jedoch schließen, daß die Parameter für die x - bzw. z -Richtung nur sehr wenig von 0 bzw. $\frac{1}{4}$ abweichen können, so daß die niedrig symmetrischen Raumgruppen mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen sind.

In der Raumgruppe $D_{2\text{h}}^7$ kristallisieren auch $\beta\text{-MoB}^5$ sowie Mo_2BC^3 . Auch die Elementarzellen dieser drei Verbindungen sind sehr ähnlich. Die Bor-Atome sind jeweils dreiseitig prismatisch von Molybdän-Atomen

⁵ R. Steinitz, I. Binder und D. Moskowitz, J. Metals 4, 983 (1952); $\beta\text{-MoB}$ wird häufig als $\delta\text{-MoB}$ bezeichnet.

umgeben und bilden zueinander parallele Zick-Zack-Ketten (Abb. 1). Entfernt man in der Struktur von Mo_2BC die Kohlenstoffatome und tauscht die Hälfte des Molybdäns gegen Aluminium aus, so kommt man

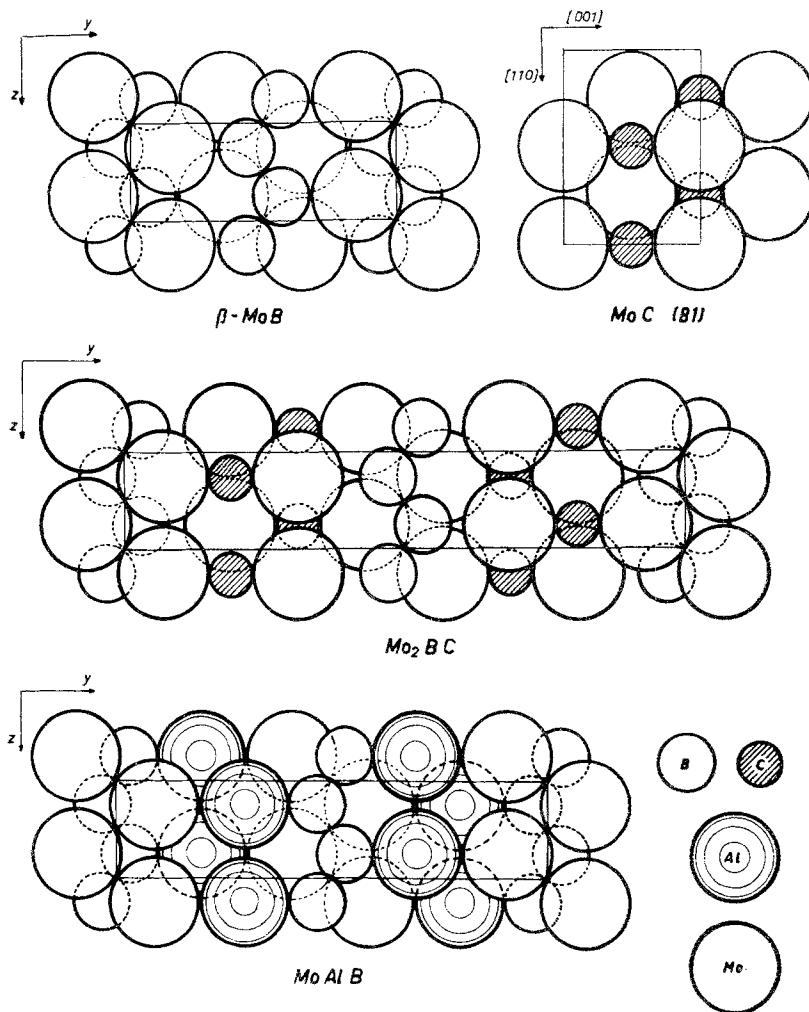


Abb. 1. Die Struktur von MoAlB und dazu verwandter Interstitialverbindungen

zu MoAlB . Mo_2BC wiederum läßt sich, wie schon früher beschrieben³, aus den Bauelementen von β - MoB und MoC (vom B 1-Typ)^{6, 7} zusammen-

⁶ E. V. Clougherty, K. H. Lothrop und J. A. Kafalas, Nature [London] **191**, 1194 (1961).

⁷ E. Rudy, El. Rudy und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie **10**, 42 (1962).

setzen. Die Existenz solcher kleinster Bauelemente wurde schon bei den Komplexcarbiden aufgezeigt⁸⁻¹⁰.

In Tab. 2 sind die Koordinationsverhältnisse und interatomare Abstände angeführt. Wegen der Unsicherheit des freien Parameters des Bor-Atoms können für dessen Abstände keine Fehlergrenzen angegeben werden. Die Umgebung des Bor-Atoms wird gebildet durch sechs Molybdän-Atome in trigonal prismatischer Anordnung, wie sie auch für viele andere Übergangsmetallboride charakteristisch ist; dazu aber kommt hier noch ein Aluminium-Atom, das in den Aufenthaltsraum des Bor-Atoms hineinreicht, so daß eine gewisse Wechselwirkung Bor—Aluminium wahrscheinlich ist.

Tabelle 2. Koordinationszahlen und interatomare Abstände (in Å) von MoAlB

Mo:	$\left\{ \begin{array}{l} 2: 2,935 \pm 0,010 \\ 2: 3,102 \pm 0,001 \\ 2: 3,212 \pm 0,002 \end{array} \right.$	Al:	$\left\{ \begin{array}{l} 4: 2,696 \pm 0,033 \\ 2: 3,102 \pm 0,001 \\ 2: 3,212 \pm 0,002 \end{array} \right.$
6 Mo		8 Al	
5 Al	$\left\{ \begin{array}{l} 4: 2,687 \pm 0,020 \\ 1: 3,005 \pm 0,034 \end{array} \right.$	5 Mo	$\left\{ \begin{array}{l} 4: 2,687 \pm 0,020 \\ 1: 3,005 \pm 0,034 \end{array} \right.$
6 B	$\left\{ \begin{array}{l} 4: 2,36 \\ 2: 2,36 \end{array} \right.$	1 B	: 2,25
B: 2 B: 1,83; 1 Al: 2,25; 6 Mo: 2,36(4), 2,36(2)			

Der Winkel der Bor—Bor-Zick-Zack-Kette ist unter Annahme des oben angeführten Parameters $115\frac{1}{2}^\circ$. Die Röntgendichte von MoAlB errechnet sich zu $\rho = 6,36 \text{ g/cm}^3$.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, danke ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit sowie für die Durchsicht des Manuskriptes. Dem Metallwerk Plansee in Reutte/Tirol, insbesondere dem Leiter der Versuchsanstalt, Herrn Dir. Dr. *F. Benesovsky* schulde ich Dank für die Ermöglichung der Schmelzversuche.

Diese Arbeit wurde zum Teil durch das US-Government unterstützt.

⁸ *H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky*, Planseeber. Pulvermetallurgie **12**, 31 (1964).

⁹ *H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky* in: Symposium sur la métallurgie des Poudres, Paris 1964, Ed. Métaux Paris, 1965, 239.

¹⁰ *E. Parthé, W. Jeitschko und V. Sadagopan*, Acta Cryst. **19**, 1031 (1965).