

Die Kristallstruktur von W_2CoB_2 und isotypen Phasen

Von

W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Januar 1965)

Die Phasen Mo_2CoB_2 , Mo_2NiB_2 , W_2FeB_2 , W_2CoB_2 und W_2NiB_2 kristallisieren in einem neuen Typ (W_2CoB_2 -Struktur). Die Zelle ist orthorhombisch, die Raumgruppe D_{2h}^{25} -I mmm. Die Punktlagen sind 4 W in 4 f), 2 Co in 2 a) und 4 B in 4 h). Die strukturellen Bauelemente werden mit jenen von Mo_2FeB_2 (U_3Si_2 -Typ) verglichen.

The ternary compounds Mo_2CoB_2 , Mo_2NiB_2 , W_2FeB_2 , W_2CoB_2 and W_2NiB_2 crystallize with a new type (W_2CoB_2 -structure). The elementary cell is orthorhombic, the space group being D_{2h}^{25} -I mmm. The atomic positions are determined to be 4 W in 4 f), 2 Co in 2 a) and 4 B in 4 h). Both crystal structures W_2CoB_2 and Mo_2FeB_2 (U_3Si_2 -type) are compared with respect to the trigonal prismatic surrounding of the boron atoms.

Vor kurzem wurde über eine Gruppe von Komplexboriden berichtet¹, welche der ungefähren Formel $T_2^I T^{II} B_2$ entsprechen, wobei $T^I = Mo$ oder W, T^{II} ein Element der Eisengruppe ist. Für Mo_2FeB_2 konnte der geordnete U_3Si_2 -Typ ermittelt werden², während die übrigen Phasen — untereinander isotyp — lediglich eine Verwandtschaft zur obigen Struktur aufweisen. Es lag jedoch die Annahme nahe, daß Mo_2CoB_2 , Mo_2NiB_2 , W_2FeB_2 , W_2CoB_2 und W_2NiB_2 ein ähnliches Bauprinzip hinsichtlich der Bor-Umgebung, nämlich ein trigonales Metallprisma, besitzen.

Die Phase W_2CoB_2 : Aus einem lichtbogen-geschmolzenen Regulus gelang es, Einkristalle eines W—Co-Borides zu isolieren, die nach Identifizierung durch Pulveraufnahmen dem früher hergestellten Borid mit der

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

² W. Rieger, H. Nowotny, und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1502 (1964).

Tabelle 1. Gitterkonstanten (Å) von Komplexboriden

Phase	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> (in Å ³)
Mo_2CoB_2	7,087 ± 2	4,564 ± 2	3,164 ± 5	102,3
Mo_2NiB_2	7,075 ± 5	4,557 ± 5	3,179 ± 5	102,5
W_2FeB_2	7,124 ± 5	4,610 ± 5	3,148 ± 5	103,4
W_2CoB_2	7,075 ± 5	4,561 ± 5	3,177 ± 5	102,5
W_2NiB_2	7,077 ± 5	4,559 ± 5	3,186 ± 5	102,8

Tabelle 2. W_2CoB_2 Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von (Cr—K α)

(<i>hkl</i>)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, ber.	Int., gesch.	Int., ber.
(110)	90,9	89,2	sss	2
(200)	106,0	105,0	m	21
(101)	157,7	157,1	m	11
(011)	194,9	193,9	mst	32
(020)	252,8	252,0	m ⁺	20
(211)	299,5	298,9	sst	{52
(310)		299,2		
(220)	358,0	357,0	m	13
(301)	368,1	367,1	m	7
(121)	410,5	409,1	m	7
(400)	422,6	420,0	ss	3
(002)	520,9	520,8	m ⁺	9
(130)	—	593,2	—	0,3
(112)	—	610,0	—	0,4
(411)	—	613,9	—	0,5
(321)	619,3	619,1	m ⁺	7
(202)	627,7	625,8	m ⁻	5
(420)	671,0	672,0	s	4
(031)	697,0	697,2	mst	9
(510)	718,4	719,0	m ⁺	8
(022)	772,3	772,8	mst	17
(501)	786,1	787,2	mst	17
(231)	801,6	802,2	st	26
(312)	820,1	820,0	mst ⁺	23
(222)	877,2	877,8	mst	19
(402)	939,9	940,8	m	9
(600)	946,5	946,0	ss	1

ungefähren Zusammensetzung W_2CoB_2 entsprachen. Von einem blättchenförmigen Einkristall konnten *DK*- und *Weissenberg*-Aufnahmen hergestellt werden, die eine geschlossene Indizierung erlaubten. Es ergibt sich daraus eine orthorhombische Zelle mit den in Tab. 1 angeführten Gitterparametern. Die Auslöschungsgesetze: $h + k + l = 2n$ führen auf die Raumgruppen $I m m m$ (D_{2h}^{25}), $I m m 2$ (C_{2v}^{20}) und $I 222$ (D_2^8). In der höchst

symmetrischen Raumgruppe $I mmm$ kommen für $Z = 2$ die Punktlagen:

- 4 W in 4 f)
 2 Co in 2 a)
 4 B in 4 h)

in Frage. Die Bestimmung des freien Parameters $x_W = 0,205$ erfolgte auf Grund der Pulverinterferenzen; Auswertung und Intensitätsvergleich, der die gute Übereinstimmung zeigt, gehen aus Zahlentafel 2 hervor. Eine Verbesserung ist durch Auswertung der *EK*-Aufnahmen möglich. Der Parameter $y_B \approx 0,3$ wurde nicht genau berechnet, doch ergibt sich dieser unmittelbar aus einer räumlichen Betrachtung. Wie Abb. 1 erkennen läßt, ist der Bau dieser Phase im wesentlichen durch die trigonal-prismatische Metallumgebung des Bors gekennzeichnet. Das Metallprisma wird jeweils durch 4 W- und 2 Co-Atome gebildet. Zwei solcher Prismen sind vereinigt, ganz ähnlich, wie dies beim Mo_2FeB_2 der Fall ist, so daß wieder Bor-Paare auftreten. Die neue Anordnung ist aber insofern verschieden, als die Doppelprismen in der *b*-Achse aneinander gereiht, die Bor-Paare nur in eine Richtung orientieren. Als interatomare Abstände findet man die in Tab. 3 angegebenen Werte.

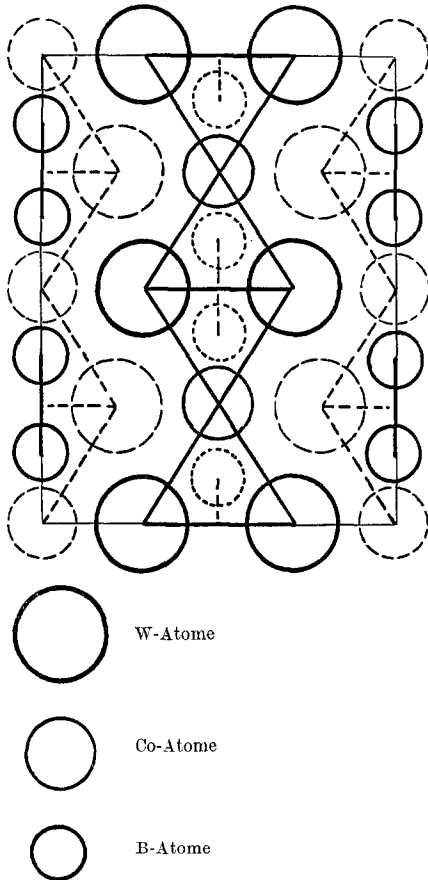


Abb. 1. Struktur von W_2CoB_2
 (Projektion in Richtung der *C*-Achse)

Die Phasen Mo_2CoB_2 , Mo_2NiBi_2 , W_2FeB_2 , W_2NiB_2 . Mit der Indizierung des W—Co-

Borides war auch jene der oben genannten isotypen Phasen möglich; die Gitterparameter sind ebenfalls in Zahlentafel 1 aufgenommen. Als weiteres Beispiel ist in Tab. 4 die Auswertung von Mo_2CoB_2 ($x_{Mo} = 0,205$) wiedergegeben. Die Zellvolumina einschließlich Mo_2FeB_2 (Z ist ebenfalls 2) sind fast gleich, was in Anbetracht der wenig unterschiedlichen

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) von W_2CoB_2

Co—W	2,70	$(r_{Co} + r_W = 2,67)$
Co—W	2,62	(2,67)
Co—B	2,10	(2,21)
W—W	2,86	(2,82)
W—W	2,90	(2,82)
W—B	2,50	(2,36)
W—B	2,34	(2,36)
B—B	1,82	(1,90)

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mo_2CoB_2

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, gem.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$, ber.	Int., gesch.	Int., ber.
(110)	—	89,1	—	0
(200)	104,8	104,5	ms	8
(101)	158,0	157,1	m	13
(011)	194,9	194,0	mst	23
(020)	253,0	252,0	m^+	14
(310)	300,0	298,0	sst	{ 25
(211)		298,5		
(220)	357,4	356,5	s^+	5
(301)	367,1	366,1	s	4
(121)	409,7	409,1	m	9
(400)	418,3	417,9	ss	2
(002)	524,9	524,0	m	8
(130)	—	593,1	—	0
(411)	—	611,9	—	0
(112)	—	613,1	—	0
(321)	617,7	618,1	s^+	4
(202)	629,6	628,5	ss	2
(420)	670,5	669,9	s	4
(031)	698,3	698,0	m^-	5
(510)	715,9	716,0	ms	4
(022)	775,4	776,0	st	13
(501)	784,1	784,0	st	13
(231)	801,2	802,5	sst	23
(312)	821,7	822,1	st^+	21
(222)	879,7	880,5	mst	9
(600)	940,9	940,3	mst	{ 2
(402)		941,9		

Radien nicht überraschend ist. Allerdings liegen die Volumen der Ni-haltigen Phasen ein wenig über jenen der Co-haltigen, was aber mit einer geringfügigen Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung erklärt werden kann. Bemerkenswert ist auch der Zusammenhang der ternären Phase $T_2^I T_2^{II} B_2$ mit dem Bor-reichen Cr_3B_4 -Typ. Es liegt bei dieser Struktur dieselbe Raumgruppe vor, außerdem kann man durch

Einbau von 4 weiteren B-Atomen in die neue Zelle (W_2CoB_2) die Streckung in der b -Achse sofort erkennen. Nach *Steinitz* und *Binder*³ sollen übrigens ein Mo_2NiB_4 und analoge Phasen mit Cr_3B_4 -Typ existieren.

Bemerkenswert ist ferner die hohe Raumerfüllung (ca. 80%) der W_2CoB_2 -Struktur. Allerdings ist wieder der Einlagerungstyp (Bor in einem metallischen Wirtgitter) zu beachten.

Herrn Prof. Dr. *A. Preisinger* danken wir für experimentelle Hilfe, dem US-Government für Unterstützung.

³ *R. Steinitz*, und *I. Binder*, Powder Met. Bull. **6**, 123 (1953).