

**Die Kristallstruktur des W_3CoB_3
und der dazu isotypen Phasen Mo_3CoB_3 , Mo_3NiB_3
und W_3NiB_3**

Von

H. Jedlicka, F. Benesovsky und H. Nowotny

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1969)

Mo_3CoB_3 , Mo_3NiB_3 , W_3CoB_3 und W_3NiB_3 kristallisieren in einem eigenen Typ (W_3CoB_3 -Struktur). Das trigonal prismatische Bauelement $[T_6B]^*$ ist zu Ketten vereinigt, wobei B_3 -Gruppen entstehen. Die Phasen sind vermutlich Bor-reicher als obiger Formel entspricht.

The Crystal Structure of W_3CoB_3 and the Isotypic Phases Mo_3CoB_3 , Mo_3NiB_3 , and W_3NiB_3

Mo_3CoB_3 , Mo_3NiB_3 , W_3CoB_3 , and W_3NiB_3 were found to possess a new type of crystal structure (W_3CoB_3 -structure type). Trigonal prismatic groups $[T_6B]^*$ are linked together forming chains in such a way that B_3 -groups occur. These borides do probably exist with a larger amount of boron as to compared with the formula.

Untersuchungen von Dreistoffsystemen¹⁻⁴ vom Typ $T-T'-B$ ($T, T' =$ Übergangsmetalle) haben zur Auffindung mehrerer komplexer Boride geführt. So wurde u. a. in den Systemen $Mo-Co-B$, $W-Co-B$, $Mo-Ni-B$ und $W-Ni-B$ ein jeweils analoges Komplexborid festgestellt, dem eine ungefähre Zusammensetzung $T_3T'B_6$ zugeordnet wurde. Es gelang, die Kristallstruktur dieser isotypen Verbindungen

* $T =$ Übergangsmetall.

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

² W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 378 (1966).

³ H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 1459 (1966).

⁴ H. Jedlicka, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **99**, 1068 (1968).

aufzuklären, wobei sich ergab, daß die Zusammensetzung Bor-ärmer ist und W_3CoB_3 entspricht*. Vorliegende Untersuchung ist im Hinblick auf allgemeine Bauprinzipien in Übergangsmetall-Boriden von Interesse.

Experimentelles

Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde eine vorgesinterte W—Co—B-Probe der Zusammensetzung (36/17/47) in einem Bornitrid-Tiegel unter Argonatmosphäre niedergeschmolzen (etwa 1750°) und langsam während etwa 1 Stde. auf 1400° abkühlen lassen. Aus dem Regulus konnte ein nadelförmiges Kristallfragment der ungefähren Abmessung $0,07 \times 0,03 \times 0,02$ mm isoliert werden; damit wurden Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um die Nadelachse durchgeführt.

Es ergab sich eine orthorhombische Elementarzelle (Nadelachse [100]), deren Gitterparameter in Tab. 1 angeführt sind. Damit ließen sich nunmehr auch die isotypen Phasen in den analogen Systemen Mo—(Co, Ni)—B und W—Ni—B indizieren. Die entsprechenden Gitterparameter sind ebenfalls in Tab. 1 aufgenommen.

Tabelle 1. Gitterkonstanten (Å) von Boriden mit W_3CoB_3 -Typ

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> (Å ³)
Mo_3CoB_3	3,162	8,428	10,730	286,0
W_3CoB_3	3,173	8,422	10,728	286,7
Mo_3NiB_3	3,175	8,418	10,734	286,9
W_3NiB_3	3,178	8,420	10,733	287,2

Die beobachteten Auslöschungen (*hkl*) nur mit $h + k = 2n$ und (*h0l*) nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$, führen auf die möglichen Raumgruppen: Cmcm — D_{2h}^{17} , Cmc₂₁ — C_{2v}^{12} und C2cm — C_{2v}^{16} . In der höchstsymmetrischen Raumgruppe Cmcm kommen wegen der kurzen *a*-Achse (etwa 3 Å) nur die Punktlagen 8f), 4c), 4b) und 4a) in Frage. Wegen der gleichen Intensitätsabfolge der Reflexe für (*hkl*) und ($h + 2, kl$) wird eine Anordnung der Atome in zwei Schichten im Abstand *a*/2 nahegelegt. Auf Grund räumlicher Überlegungen kommt man zu folgenden Punktlagen in der Raumgruppe Cmcm für 4 Formeleinheiten W_3CoB_3 :

- 8 W_I in 8f),
- 4 W_{II} in 4c),
- 4 Co in 4b),
- 8 B_I in 8f),
- 4 B_{II} in 4c).

* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Yu. B. Kuz'ma et al. [Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mat. 5, 49 (1969)] wird die Zusammensetzung der hier untersuchten Phase mit $W_7Co_3B_{10}$ angegeben.

Eine Zusammensetzung gemäß W_3CoB_3 steht in guter Übereinstimmung mit einer chemischen Analyse der Probe (40,5 At% W, 14,4 At% Co, 45,1 At% B). Ebenso ist die gemessene Dichte von 14,2 g/cm³ im Einklang mit der Röntgendichte (14,87 g/cm³), obwohl auch ein höherer Gehalt an Bor damit verträglich ist. Die Intensitäten (Mehrfachfilmtechnik) wurden mit Hilfe einer Schwärzungsskala visuell geschätzt. Eine Absorptionskorrektur wurde unter der Annahme eines zylindrischen Kristalles durchgeführt. Eine dreidimensionale Fouriersynthese bestätigte das angenommene Modell. Die Parameter wurden mit Hilfe eines Least-Squares-Programms* bei Verwendung individueller isotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Schließlich wurde eine Differenz-Fouriersynthese $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ (ohne Borlagen) gerechnet. Damit werden die Borlagen bestätigt und keinerlei Hinweis für das Vorhandensein weiterer Boratome gefunden. Ferner geht daraus auch die geordnete Verteilung der Wolfram- und Kobaltatome hervor. Die endgültigen Atomparameter sind:

W in 8f)	$y = 0,2101 \pm 0,0006$	$z = 0,1064 \pm 0,0003$	$B = 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
W in 4c)	$y = 0,5000 \pm 0,0005$		$B = 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
Co in 4b)			$B = 0,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
B in 8f)	$y = 0,9071 \pm 0,0038$	$z = 0,1136 \pm 0,0017$	$B = 0,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
B in 4c)	$y = 0,7953 \pm 0,0027$		$B = 0,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$

Aus Tab. 2 sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden zu ersehen. Der R -Wert beträgt 0,11. In Tab. 3 sind die interatomaren Abstände angeführt.

Diskussion

Das charakteristische Bauelement des W_3CoB_3 -Typs ist wieder die trigonal prismatische Gruppe $[T_6X]$ ($X = \text{Bor}$)⁵. Solche Gruppen sind, wie aus Abb. 1 hervorgeht, zu Dreiergruppen vereinigt und bilden ein kettenartiges Strukturelement. Eine ganz ähnliche Anordnung ist beim W_2CoB_2 -Typ² zu beobachten, obwohl bei diesem die Ketten in einer einfacheren Art gebildet werden. Bezeichnet man eine Verknüpfung zweier trigonaler Prismen über eine Prismenseitenkante mit K und über eine Prismenseitenfläche mit F , so ist der W_2CoB_2 -Typ durch die Abfolge F, K, F, K, F, K, \dots , der W_3CoB_3 -Typ durch F, F, K, F, F, K, \dots charakterisiert. In beiden Fällen erfolgt jedoch die Kantenverknüpfung über die Co-Atome. W_3CoB_3 läßt sich topochemisch aus $W_2CoB_2 + WB$

* P. K. Gantzel, R. A. Sparks und K. N. Trueblood, Univ. of California Program UCLALSI (1961).

⁵ B. Aronsson, T. Lundström und S. Rundqvist, „Borides, Silicides and Phosphides“, Methuen Ltd., London (1965).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von W_3CoB_3 . CuK α -Strahlung

(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$ F_{\text{beob.}} $	$F_{\text{ber.}}$
(002)	79,5	— 59,4	(082)	163,8	— 163,3
(004)	157,3	— 119,9	(083)	310,5	277,8
(006)	504,4	— 463,0	(084)	368,4	332,9
(008)	542,4	507,2	(085)	68,7	— 55,8
(0010)	200,8	200,3	(086)	0,0	— 31,2
(0012)	129,7	148,9	(087)	314,1	— 266,3
(020)	88,7	— 109,7	(088)	112,8	104,3
(021)	106,0	— 134,4	(0100)	499,5	447,4
(022)	309,4	— 266,1	(0101)	94,2	— 112,0
(023)	241,5	— 207,8	(0102)	65,5	— 65,6
(024)	700,4	674,5	(0103)	193,7	— 166,1
(025)	50,5	39,5	(110)	171,4	— 191,4
(026)	76,8	103,0	(111)	303,1	— 282,9
(027)	171,0	181,9	(112)	165,4	193,3
(028)	69,0	50,1	(113)	457,0	— 423,3
(029)	64,6	55,7	(114)	396,3	— 418,9
(0210)	398,8	— 409,2	(115)	105,0	84,7
(0211)	131,8	— 130,1	(116)	83,4	72,1
(0212)	190,6	220,9	(117)	386,1	376,1
(040)	519,7	553,3	(118)	208,7	— 177,0
(041)	221,2	243,9	(119)	90,9	107,3
(042)	81,9	— 103,9	(1110)	253,3	215,6
(043)	328,3	363,1	(1111)	300,0	— 271,7
(044)	63,6	90,9	(1112)	240,5	— 202,2
(045)	60,1	— 77,7	(1113)	166,7	— 190,9
(046)	297,7	— 285,6	(130)	676,3	— 642,3
(047)	375,3	— 329,0	(131)	196,0	216,0
(048)	378,5	340,6	(132)	97,2	88,2
(049)	67,4	— 88,9	(133)	293,6	317,6
(0410)	0,0	29,6	(134)	0,0	— 22,6
(0411)	196,0	243,8	(135)	86,8	— 68,3
(0412)	129,0	166,3	(136)	293,0	332,7
(060)	207,0	224,9	(137)	292,1	— 289,5
(061)	208,3	— 247,5	(138)	362,2	— 383,6
(062)	146,6	— 153,5	(139)	59,4	— 75,5
(063)	336,0	— 371,1	(1310)	85,7	— 80,8
(064)	243,4	280,5	(1311)	242,1	213,9
(065)	70,1	78,7	(1312)	187,1	— 156,0
(066)	90,9	— 116,1	(150)	160,0	120,2
(067)	311,6	346,5	(151)	96,4	— 76,4
(068)	161,3	186,3	(152)	261,8	230,0
(069)	73,6	96,8	(153)	142,5	— 112,5
(0610)	149,0	— 147,0	(154)	555,5	— 566,7
(0611)	262,8	— 263,7	(155)	0,0	22,1
(080)	70,9	65,2	(156)	97,2	— 94,9
(081)	216,9	183,8	(157)	102,7	106,2

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	F _{beob.}	F _{ber.}	(hkl)	F _{beob.}	F _{ber.}
(158)	0,0	— 27,5	(227)	133,8	156,6
(159)	0,0	29,9	(228)	0,0	37,2
(1510)	356,2	385,3	(229)	0,0	49,1
(170)	627,9	— 604,5	(2210)	389,3	— 368,8
(171)	0,0	— 46,6	(2211)	126,7	— 117,2
(172)	0,0	55,9	(240)	476,9	451,3
(173)	75,8	— 72,1	(241)	232,1	203,2
(174)	88,3	88,8	(242)	99,7	— 96,1
(175)	0,0	18,3	(243)	277,6	305,4
(176)	386,4	349,9	(244)	84,2	68,5
(190)	72,7	60,3	(245)	64,3	— 66,5
(191)	134,2	114,1	(246)	232,8	— 253,8
(192)	185,5	178,6	(247)	273,3	— 287,1
(193)	178,2	177,7	(248)	258,6	294,9
(194)	363,8	— 399,4	(249)	85,2	— 79,3
(195)	0,0	— 36,9	(260)	202,6	186,7
(196)	0,0	— 37,3	(261)	232,6	— 213,6
(202)	41,3	— 54,0	(262)	144,4	— 139,7
(204)	84,2	— 106,1	(263)	328,4	— 322,2
(206)	362,4	— 399,4	(264)	273,8	238,7
(208)	399,9	432,5	(265)	87,2	69,2
(2010)	160,4	173,0	(266)	136,5	— 107,5
(220)	94,3	— 96,5	(267)	346,3	308,7
(221)	98,0	— 111,2	(268)	166,3	163,5
(222)	189,8	— 225,0	(280)	89,2	53,4
(223)	141,2	— 170,2	(281)	197,0	163,3
(224)	585,5	548,8	(282)	192,3	— 149,9
(225)	0,0	33,3	(283)	219,8	248,3
(226)	77,9	79,1	(284)	287,8	294,9

(s. Abb. 1) darstellen. Eine strukturelle Ähnlichkeit besteht auch zum CrB-Typ, bei dem nur F, F, F, F, \dots Abfolgen auftreten. Der W_3CoB_3 -Typ entsteht aus dem CrB-Typ durch wechselweise Verdrehung von Dreiergruppen (s. Abb. 1). Die Boratome bilden daher in der vorliegenden Struktur eine Bor-Dreiergruppe, die einen Übergang von den Borpaaren im U_3Si_2 - bzw. W_2CoB_2 -Typ zu den Borketten im CrB- bzw. δ -MoB-Typ darstellt.

Zur gleichen Klasse zählen das Komplexborid $WCoB$ und das dazu isotype $MoCoB^3$, deren Struktur kürzlich von *Jeitschko*⁶ aufgeklärt wurde. Diese Boride kristallisieren im geordneten Ni_2Si -Typ⁷ (E-Phasen), in dem die charakteristischen trigonalen Prismen Ketten gemäß

⁶ *W. Jeitschko*, Acta Cryst., B 24, 930 (1968).

⁷ Bezeichnung nach *K. Schubert*, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin, 1964.

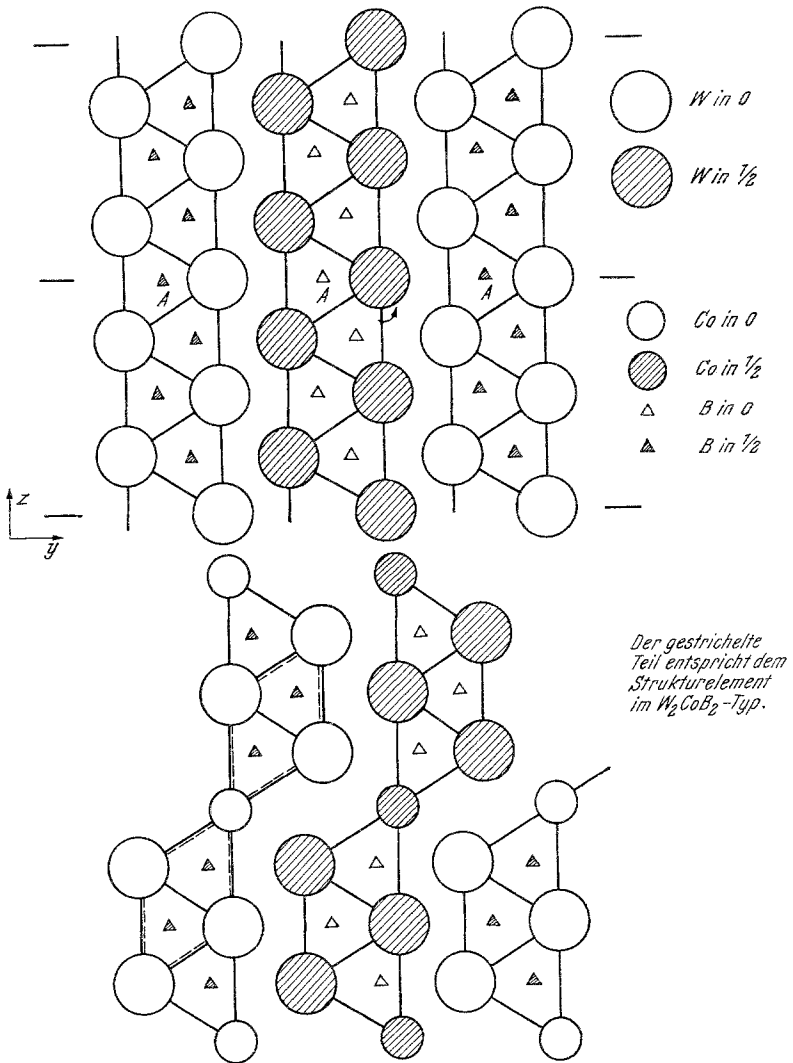


Abb. 1. Vergleich des W_3CoB_3 -Typs (unten) mit dem β -WB (H. T.-Modifikation) im GB-Typ (oben) in Projektion parallel zur Prismenseitenkante. Die Bor-Atome in A treten beim W_3CoB_3 -Typ nicht auf

K, K, K, K, \dots bilden. Die Anordnung der Atome ist völlig analog in zwei Schichten senkrecht zur kurzen c -Achse, allerdings treten hier bereits drei weitere Metallatome jeweils senkrecht zur Prismenfläche in der Borkoordination auf. Teilweise ist dies auch beim W_3CoB_3 -Typ zu beobachten, s. Tab. 3.

Schließlich sei noch die Formel der neuen Kristallart diskutiert, die gegenüber dem früheren Befund³ merklich Bor-ärmer ist. Systematische

Verschiebungen gegenüber dem Ansatz werden bei Schwermetallboriden infolge der geringen Dichte von Bor und des Boroxidgehaltes häufig beobachtet. Der Unterschied im Borgehalt dürfte jedoch nicht allein dadurch bedingt sein, weil dieser ziemlich gleichmäßig bei vier Dreistoffen in Erscheinung tritt. Man muß vielmehr annehmen, daß zusätzlich Boratome eingebaut werden, ähnlich wie dies in den Mischphasen δ -MoB und δ -WB in den Dreistoffen Mo(W)—Co—B der Fall ist. Mit der Mo/Co- bzw. W/Co-Substitution nimmt nämlich das Volumen der Elementarzelle dieser Phasen zu, nicht ab⁸, wie man es bei einfachem Austausch erwarten würde (Abb. 2). Viel

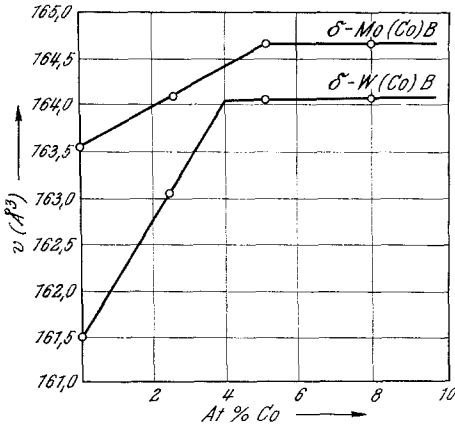


Abb. 2. Das Elementarzellvolumen δ -W(Co)B in Abhängigkeit vom Co- bzw. B-Gehalt

weniger wahrscheinlich ist, daß durch eine Metall/Bor-Substitution oder einen Metalldefekt ein höheres Bor/Metall-Verhältnis hervorgerufen wird. Der Metalldefekt ist bei Boriden mit Gerüststrukturen bekannt. Eine solche liegt aber hier nicht vor.

Herrn Dr. H. Boller danken wir für wertvolle Ratschläge.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in W_3CoB_3 , bis $1,3 \cdot (r_A + r_B)$ *

	W _I	W _{II}	Co	B _I	B _{II}
W _I	3,17 (2) 3,09 (1) 2,85 (2)	2,89 (1) 2,83 (2)	2,69 (1) 2,63 (2)	2,30 (2) 2,55 (1) 2,55 (1)	2,33 (2)
W _{II}	2,89 (2) 2,83 (4)	3,17 (2)	2,68 (2)	2,30 (4)	2,35 (2) 2,48 (1)
Co	2,69 (2) 2,63 (4)	2,68 (2)	3,17 (2)	2,15 (4)	
B _I	2,30 (2) 2,55 (1) 2,55 (1)	2,30 (2)	2,15 (2)		1,75 (1)
B _{II}	2,33 (4)	2,35 (2) 2,48 (1)		1,75 (2)	

* Die in Klammern angeführten Werte bedeuten die Häufigkeit der entsprechenden Abstände.

⁸ H. Haschke, Dissertation, Univ. Wien, 1967.