

Komplexboride mit ReB_2 -Struktur

(Kurze Mitteilung)

Complex Borides with an ReB_2 Structure

Von

P. Rogl, 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 6. Oktober 1969)

Eine Anzahl von Dreistoffsystemen vom Typus: T^I — T^{II} —Bor (T^I und T^{II} sind Übergangsmetalle) wurde in jüngster Zeit bezüglich Konstitution und der dabei auftretenden Strukturtypen untersucht¹. Insbesondere standen dabei Kombinationen mit Metallen der 6A-, 7A- und 8A-Gruppe im Vordergrund. Von *Haschke*² wurden ziemlich eingehend die Dreistoffe: $\{\text{Mo}, \text{W}\}$ — $\{\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}\}$ —B sowie $\{\text{Mo}, \text{W}\}$ — $\{\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}\}$ —B und Mo — $\{\text{Ir}, \text{Pt}\}$ —B erforscht.

Nachstehend wird über isotype Komplexboride der Formel (T^I , T^{II}) B_2 in den Systemen: $\{\text{Mo}, \text{W}\}$ —Ru—B und Mo—Ir—B berichtet. Diese Kristallart tritt in röntgenographisch homogener Form bei einer Legierung der Zusammensetzung $\text{W}_{10}\text{Ru}_{23}\text{B}_{67}$ auf, was einem Diborid entspricht. Die analoge Phase konnte auch in den Systemen Mo—Ru—B und Mo—Ir—B beobachtet werden, wobei das atomare Verhältnis zwischen 6A-Metall und 8A-Metall wieder etwa gleich 2 ist. Die Abweichung von der Zusammensetzung $T^I_{0,33}T^{II}_{0,66}\text{B}_2$ soll weiter unten diskutiert werden.

Probenherstellung

Die Legierungen (Gesamtgewicht 0,5 bis 2 g) wurden nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt: einerseits durch Sintern von kalt-

¹ *W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **96**, 844 (1965); *H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **97**, 1459 (1966); *H. Jedlicka, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **99**, 1068 (1968); *Yu. B. Kusma*, Dopovidi Akad. Nauk Ukrain. RSR **1967**, 939; *Yu. B. Kusma, P. I. Kripjakevitsch und M. V. Tschepila*, Zh. Strukt. Khim. **9**, 327 (1968); *Yu. B. Kusma*, Kristallogr. [russ.] **13**, 701 (1968).

² *H. Haschke*, Diss. Univ. Wien, 1967; *H. Nowotny, H. Haschke und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **98**, 547 (1967).

gepreßten Pulvermischungen (900—1200° C, 50 Stdn. in Argonatmosphäre), andererseits durch Heißpressen in einem Pythagorasrohr mit Hilfe eines mit Tantalblech geschützten Kohlestempels. Bei dem letztgenannten Verfahren war es zweckmäßig, die erhaltenen Proben von der Oberflächenschicht (0,5 mm) zu befreien. Im Falle der Proben im W—Ru—B-System lieferten beide Methoden für Ansätze gemäß obiger Formel übereinstimmende Röntgenogramme.

Röntgenographische Auswertung

Pulveraufnahmen der Boride $\text{Mo}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$, $\text{W}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$ und $\text{W}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{B}_2$ unterscheiden sich fast nicht. Eine Indizierung gelingt mit Hilfe einer hexagonalen Zelle, deren Abmessung aus Tab. 1 ersichtlich ist. Zelle und Gitterparameter legen sofort Isotypie mit der ReB_2 -Struktur nahe, sofern man eine statistische Verteilung der beiden Übergangsmetalle annimmt. Damit erhält man, wie Tab. 2 erkennen läßt, vollkommene Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Der ReB_2 -Typ ist, wie bekannt, durch das Schema $M_1K'M_2K'$ charakterisiert³, wobei M_1 und M_2 die Metallschichten mit $000(O)$ und $1/3^2/3^1/2(P)$ und K' die hexagonale Borwaben darstellen. Gegenüber dem einfachen AlB_2 -Typ ist sozusagen die zweite Metall—Borid-Schicht um den Vektor OP versetzt (Shift-Struktur). Wegen des ungefähren Verhältnisses der beiden Übergangsmetalle von 1:2 wurde auf die Möglichkeit einer zusätzlichen Ordnung geprüft, was bei der nächstliegenden Anordnung der Metallpositionen eine Vergrößerung der Zelle gemäß $a\sqrt{3}$ erfordern würde. Eine Intensitätsberechnung für 2 W-Atome in $(1/3^2/3^1/2, 2/3^1/3^1/2)$ und 4 Ru-Atome in $(1/3^00, 0^1/3^0, 1/3^1/3^0)$ sowie in $00^1/2$ zeigt, daß ein starker Reflex bei $\Theta = 5,95^\circ$ auftreten müßte, der jedoch nicht beobachtet wird.

Die Isotypie der obigen Komplexboride mit ReB_2 hängt zweifellos mit der Kombination eines 6 A- mit einem 8 A-Übergangsmetall zusammen. Auf diese Weise wird ein Pseudoelement der 7 A-Gruppe gebildet,

Tabelle 1. Gitterparameter der Boride $\text{Mo}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$, $\text{W}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$, $\text{Mo}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{B}_2$ und ReB_2

Verbindung	a , Å	c , Å	c/a	Röntgendichte (g/cm)
$\text{Mo}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$	2,90 ₁	7,39 ₅	2,55 ₀	7,52
$\text{W}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$	2,90 ₆	7,45 ₂	2,56 ₅	9,15
$\text{Mo}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}\text{B}_2$	2,92 ₈	7,48 ₈	2,55 ₇	10,88
ReB_2^3	2,90 ₀	7,47 ₈	2,57 ₉	12,68

³ T. Lundström, Ark. Kemi **31**, 227 (1969).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{W}_{0,3}\text{Ru}_{0,7}\text{B}_2$; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		I , gesch.	I , ber.
	gemessen	berechnet		
(0002)	43,5	42,8	mst	61,1
(10 $\bar{1}$ 0)	94,7	93,9	s ⁺	26,4
(10 $\bar{1}$ 1)	105,2	104,6	st	100,0
(10 $\bar{1}$ 2)	137,3	136,7	s ⁺	19,9
(0004)	172,2	171,2	s_d	12,2
(10 $\bar{1}$ 3)	191,3	190,2	mst	51,1
(10 $\bar{1}$ 4)	265,6	265,1	s	9,0
(11 $\bar{2}$ 0)	282,7	281,7	s ⁺	18,6
(11 $\bar{2}$ 2)	325,4	324,5	s ⁺	20,3
(10 $\bar{1}$ 5)	361,6	361,4	s_d	12,3
(2020)	375,9	375,6	ss	2,9
(20 $\bar{2}$ 1)	386,6	{ 386,0	s ⁺	{ 12,9
(0006)		{ 386,0		{ 3,2
(20 $\bar{2}$ 2)	418,8	418,4	ss	3,4
(11 $\bar{2}$ 4)	453,7	452,9	s	15,5
(20 $\bar{2}$ 3)	472,1	471,9	s	12,1
(10 $\bar{1}$ 6)	479,1	479,9	ss	3,6
(2024)	546,8	546,8	ss	3,1
(10 $\bar{1}$ 7)	617,8	618,2	s_d	9,7
(2025)	642,5	643,1	s	6,6
(2130)	657,4	657,3	ss	3,3
(11 $\bar{2}$ 6)	668,5	{ 668,3	s ⁺	{ 11,5
(21 $\bar{3}$ 1)		{ 668,3		{ 15,4
(0008)	—	684,8	—	1,5
(21 $\bar{3}$ 2)	699,3	700,1	ss	4,6
(21 $\bar{3}$ 3)	752,8	753,6	s ⁺	20,6
(2026)	*	760,8	d	3,1
(10 $\bar{1}$ 8)	*	778,7	d	2,6
(21 $\bar{3}$ 4)	828,5	828,5	s_d	7,3
$\text{K}\alpha_1$ (30 $\bar{3}$ 0)	844,0	844,1	s	5,8
$\text{K}\alpha_2$ (30 $\bar{3}$ 0)	844,9	844,9	s ⁻	2,9
$\text{K}\alpha_1$ (30 $\bar{3}$ 2)	886,7	886,6	s	9,3
$\text{K}\alpha_2$ (30 $\bar{3}$ 2)	887,8	886,9	s ⁻	4,6
(20 $\bar{2}$ 7)	*	899,9	s_d	15,9
(21 $\bar{3}$ 5)	924,1	924,8	s_d	24,6
(10 $\bar{1}$ 9)	*	961,6		20,4
(11 $\bar{2}$ 8)	963,8	966,5	mst $_d$	26,9

* stark diffus (d).

was sich beispielsweise in der Elektronenkonfiguration und auch in den Elektronegativitäten widerspiegelt. Hinsichtlich dieser resultiert bei einem Metallverhältnis 6 A/8 A von ungefähr $1/2$ dieselbe Elektronegativität wie für Rhenium. Die unter den angegebenen Glühbedingungen untersuchten Proben im Gebiet der neuen Komplexboride ließen praktisch

keinerlei ausgedehnten Homogenitätsbereich erkennen. Die Zusammensetzung der beiden Mo-haltigen Diboride scheint auch bei einem etwas höheren Metall—Metallverhältnis als in Tab. 1 angegeben zu liegen, was auch mit der gleichen Elektronegativität wie Rhenium in Einklang wäre.

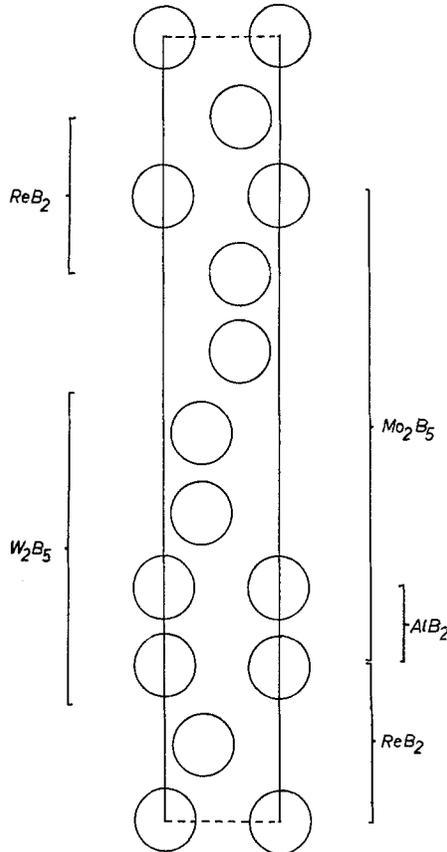


Abb. 1

Wie aus der Auswertung in Tab. 2 hervorgeht, treten an dieser W—Ru—B-Probe systematisch diffuse neben scharfen Linien auf. Diese Erscheinung war bei den anderen isotypen Phasen nicht zu beobachten. Einwandfrei scharfe Reflexe treten lediglich für $(hk0)$ auf, während insbesondere (004) , (105) , (107) , (109) , (116) , (207) , (215) zu den stärksten Reflexen zählen. Demnach sind praktisch nur von den Prismenflächen scharfe und von Netzebenen mit hohem h oder k und kleinem l einigermaßen scharfe Reflexe zu erwarten. Es sei aber bemerkt, daß

diese Wechselstruktur nicht in allen W—Ru—B-Proben mit ReB_2 -Typ gleich stark ausgeprägt ist. Daß die Wechselstruktur durch einen sehr geringen Überschuß von Bor gesteuert wird, ist wahrscheinlich, aber nicht gesichert. Da das Bauprinzip der Diboride und der Bor-reichen Boride von Übergangsmetallen einen ziemlich einheitlichen Charakter besitzt, wird für eine Deutung dieser Erscheinung die Mitwirkung des W_2B_5 -Typs nahegelegt. Läßt man auf eine Sequenz $M_1M_2M_1M_2\dots$ (M_1 und M_2 sind wieder Metallschichten) im ReB_2 -Typ eine Schicht $M_2M_2M_1\dots$ oder $M_2M_2M_1M_1\dots$ folgen, so erhält man eine Kombination mit einem AlB_2 -Paket, woraus z. B. die Abfolge für den W_2B_5 -Typ entsteht (Abb. 1). Der Wechsel tritt lediglich in Richtung der c -Achse auf und ist, dem diffusen Charakter der genannten Reflexe nach, unregelmäßig. Im Mittel kann man den Bereich zu etwa 400 Å abschätzen. Infolge des Auftretens von Schichten mit W_2B_5 -Typ ist auch ein Wechsel im Charakter der Bor-Netze anzunehmen. Während, wie schon erwähnt, im ReB_2 -Typ sogenannte K' -Netze bestehen, sollten zwischen diesen ungestörten ReB_2 -Domänen H - und K' -Netze auftreten. Der Einbau von H -Netzen allein würde einer Wechselstruktur mit dem AlB_2 -Typ entsprechen. Eine unmittelbare Analogie für die Zwischenschicht ergibt die Abfolge bei Ru_2B_3 , wo lediglich Lücken in der H -Schicht vorkommen.

Naturgemäß sind Störungen in der Abfolge auch nach einem komplizierten System möglich, das heißt z. B. für die Metallatome das Einschieben einer ABC -Schicht (Mo_2B_5 -Typ) usw. (siehe Abb. 1). Eine Verwandtschaft kann man in dem Komplexborid $(\text{W}_{0,66}\text{Pd}_{0,34})_2\text{B}_5$ sehen, das mit der Mo_2B_5 -Struktur isotyp ist. Diese Phase, die im Dreistoff W—Pd—B aufgefunden wurde², scheint ein bei ca. 1000° C Pd-stabilisiertes W_2B_5 mit Mo_2B_5 -Struktur⁴ zu sein, wobei sich die Gitterparameter von $a = 3,011$ auf $2,981$ bzw. $c = 20,93$ auf $20,81$ Å verkleinern.

Ein analoger Fall liegt schließlich bei Ru_2B_3 vor. Diese Phase läßt sich ebenfalls bei rund 1000° C durch Molybdän leicht stabilisieren. Nach Aronsson, Stenberg und Åselius⁵ bildet sich Ru_2B_3 erst oberhalb 1450° C. Eine Legierung der Zusammensetzung $\text{Mo}_{18}\text{Ru}_{23}\text{B}_{59}$ läßt sich zwanglos mit der Ru_2B_3 -Struktur charakterisieren unter der Annahme einer statistischen Verteilung der beiden Metallatome.

⁴ Yu. B. Kusma, T. I. Serebryakova und A. M. Plakhina, Zh. Neorgan. Khim. **12**, 559 (1967).

⁵ B. Aronsson, E. Stenberg und U. Åselius, Acta Chem. Scand. **14**, 133 (1960); Nature [London] **195**, 377 (1962).