

**Ternäre Komplexboride in den Dreistoffen:**  
**{Mo, W}—{Ru, Os}—B und W—Ir—B**

Von

**P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky**

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

(Eingegangen am 18. März 1970)

Die ternären Phasen {Mo, Ru}B und {W, Ru}B kristallisieren im FeB-Typ, {Mo, Os}B<sub>2</sub>, {W, Os}B<sub>2</sub> und {W, Ir}B<sub>2</sub> im ReB<sub>2</sub>-Typ.

*Ternary Complex Borides in the Systems:*  
{Mo, W}—{Ru, Os}—B and W—Ir—B

The ternary compounds {Mo, Ru}B and {W, Ru}B crystallize with the FeB-type structure; {Mo, Os}B<sub>2</sub>, {W, Os}B<sub>2</sub> and {W, Ir}B<sub>2</sub> were found to be isotypic with ReB<sub>2</sub>.

Zur Probenherstellung wurden die Pulvermischungen der Reinelemente (Bor amorph, 97% B) kalt gepreßt und anschließend auf einer BN-Unterlage bei 1450° C (10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-5</sup> Torr) in einem Wolframrohrföfen gesintert (12—15 Stdn.). Mo—Ru—B-Proben mit einem ungefähren atomaren Ansatz 1 : 1 : 3 waren bei 1500° C bereits aufgeschmolzen. Die Phase, die bei etwa dieser Zusammensetzung im Intervall zwischen 1400 und 1500° C neu beobachtet wurde, erweist sich röntgenographisch mit W<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>B<sup>1</sup> isotyp. Von diesem Komplexborid konnte ein nadelförmiges Kristallfragment mit [120] als Nadelachse isoliert werden. DK- und Weissenberg-Aufnahmen föhren auf eine orthorhombische Elementarzelle mit den in Tab. 1 angegebenen Abmessungen, die zusammen mit den beobachteten Auslöschungen: (0kl) nur mit k + l = 2n vorhanden und (hkl0) nur mit h = 2n vorhanden eine Isotypie mit FeB nahelegen. Da keinerlei Überstrukturreflexe auftreten, sind die Metallatome in der 4c)-Lage der Raumgruppe Pnma statistisch verteilt, was auch durch eine dreidimensionale Fourier-Synthese bestätigt wird.

Analoges ist auch für das Mo—Ru-Borid anzunehmen, dessen Gitterparameter ebenfalls aus Tab. 1 ersichtlich sind.

<sup>1</sup> H. Haschke, Dissertat. Univ. Wien, 1967.

Tabelle 1. Gitterparameter und Dichte von Mo<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>B und W<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>B

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	(g/cm <sup>3</sup> )	ber.
(Mo,Ru) B	5,95 <sub>5</sub>	3,03 <sub>0</sub>	4,45 <sub>8</sub>	7,74	9,02
(W,Ru) B	5,97 <sub>1</sub>	3,03 <sub>8</sub>	4,45 <sub>5</sub>	11,45	12,60

Die Auswertung einer Pulveraufnahme von (W, Ru)B ist aus Tab. 2 ersichtlich, wobei zunächst für die Intensitätsberechnung noch näherungsweise Parameter aus einer *Fourier*-Synthese herangezogen wurden; diese Metallparameter unterscheiden sich nur ganz wenig von jenen für Ti in dem isotypen TiB<sup>2</sup>. Auch der Unterschied der Borlagen ist gegenüber TiB nicht signifikant.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von W<sub>22</sub>Ru<sub>23</sub>B<sub>55</sub>; Cu—K<sub>α</sub>-Strahlung

( <i>hkl</i> )	sin <sup>2</sup> θ <sub>gem.</sub> · 10 <sup>3</sup>	sin <sup>2</sup> θ <sub>ber.</sub> · 10 <sup>3</sup>	<i>I</i> <sub>gesch.</sub>	<i>I</i> <sub>ber.</sub>
(101)	46,9	46,6	s <sup>+</sup>	28,4
(200)	67,0	66,7	m	38,5
(011)	93,9	94,3	st	69,4
(201)	97,1	96,6	m	44,7
(111)	110,3	111,0	sst	100,0
(002)	—	119,8	—	0,1
(210)	130,8	131,1	st	64,2
(102)	136,7	136,4	st <sup>+</sup>	74,9
(211)	160,9	161,0	s <sup>+</sup>	29,0
(301)	179,9	180,0	s <sup>+</sup>	32,2
(202)	—	186,4	—	0,0
(112)	200,5	200,8	s <sup>+</sup>	23,8
(311)	244,0	244,4	sss	1,8
(212)	—	250,8	—	0,04
(020)	256,9	257,6	s <sup>+</sup>	18,3
(400)	—	266,7	—	0,8
(302)	—	269,8	—	0,9
(103)	285,5	286,2	sss	2,3
(401)	295,8	296,6	s	12,6
(121)	303,7	304,2	ss	4,0
(220)	324,1	324,2	ss	7,3
(410)	330,6	331,1	s <sup>+</sup>	19,2
(013)	333,9	333,9	m	10,3
(312)		334,2		38,5
(203)	335,6	336,2	ss	6,9
(113)	349,6	350,5	s	14,8
(221)	354,6	354,2	s	11,7
(411)	361,3	361,0	sss	1,6
(022)	—	377,3	—	0,03

<sup>2</sup> B. F. Decker und J. S. Kasper, Acta Cryst. 7, 77 (1954).

Fortsetzung (Tabelle 2)

$(hkl)$	$\sin^2\theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(122)	393,0	394,0	s <sup>+</sup>	27,3
(213)	401,2	400,6	ss	7,7
(303)	420,1	419,5	ss	7,1
(321)	437,3	437,5	s	15,5
(222)	—	444,0	—	0,00
(501)	446,0	446,7	sss	3,7
(412)	—	450,9	—	0,01
(004)	478,2	479,1	ss	6,9
(313)	—	483,9	—	0,5
(104)	—	495,8	—	0,03
(511)	510,5	511,0	ss	6,0
(420)	—	524,3	—	0,6
(322)	—	527,3	—	0,7
(403)	535,7	536,2	s	6,2
(502)		536,5		4,4
(123)	544,4	543,7	ss	1,8
(204)		545,8		3,6
(421)	554,0	554,2	s	10,6
(114)	—	560,1	—	0,05
(223)	493,6	593,7	ss	6,8
(600)	600,5	600,1	s	4,7
(413)		600,6		1,1
(512)		600,9		12,7
(031)	609,1	609,4	s <sup>+</sup>	4,7
(214)		610,1		13,6
(131)	625,1	626,1	s	8,4
(304)	—	629,1	—	0,00
(601)	—	630,0	—	0,6
(422)	—	644,0	—	0,00
(230)	645,5	646,2	s	6,8
(610)	663,6	664,5	sss	1,8
(231)	676,7	676,1	s	4,2
(323)		677,1		9,6
(503)	687,3	686,2	sss	2,6
(314)	—	693,5	—	0,02
(611)	693,8	694,4	ss	8,4
(521)	703,4	704,2	ss	5,6
(132)	716,0	715,9	ss	5,1
(602)	—	719,8	—	0,01
(024)	736,3	736,6	s <sup>+</sup>	11,7
(404)	—	745,8	—	0,6
(513)	750,0	750,6	sss	4,8
(124)	—	753,3	—	0,05
(331)	—	759,5	—	0,6
(105)	—	765,2	—	0,9
(232)	—	765,9	—	0,01
(612)	—	784,2	—	0,01
(423)	793,9	793,7	s <sup>+</sup>	13,0
(522)		794,0		9,3

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$\sin^2\theta_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(224)	803,7	803,3	s	7,9
(414)	810,6—	810,2	s <sup>+</sup> , diffus	21,7
(015)	—814,7	813,0		5,4
(205)		815,2		3,4
(115)	830,0	829,6	s	11,4
(430)	846,1	846,2	s <sup>+</sup>	11,9
(701)		846,7		0,02
(033)	848,6	849,0	m <sup>-</sup>	6,5
(332)		849,3	24,4	
(620)	857,2	857,6	s	12,7
(133)	866,3	865,7	s	10,7
(603)	—	869,5	—	0,8
(431)	—	876,1	—	1,3
(215)	879,6	879,6	ss	5,1
(324)	—	886,7	—	0,00
(621)	—	887,6	—	1,8
(504)	—	895,8	—	0,0
(305)	899,0	898,6	s	10,1
(711)	910,6	911,1	s	16,4
(233)	915,5	915,7	s	8,8
(613)	933,9—	933,9	m	18,1
(702)	—943,9	936,5		23,1
(523)		943,7		11,3
(514)	—	960,2	—	0,2
(315)	—	963,0	—	1,6

Sowohl aus den Befunden über die homogene Zusammensetzung wie auch aus den Dichteunterschieden (gemessene und berechnete) ergeben sich Anzeichen für ein kleineres Metall—Borverhältnis als 1 : 1, ähnlich wie dies auch bei  $\text{TiB}_{1,1}$  der Fall sein dürfte<sup>2</sup>. Ein solches Verhalten wurde auch bei Komplexboriden, z. B.  $\{\text{Mo}, \text{Ni}\}\text{B}$ , mit CrB-Typ beobachtet<sup>3</sup>.

Zu den kürzlich beschriebenen Komplexboriden mit  $\text{ReB}_2$ -Typ<sup>4</sup> wurden drei weitere Vertreter in den Systemen:  $\{\text{Mo}, \text{W}\}\text{—Os—B}$  und  $\text{W—Ir—B}$  aufgefunden.

Herstellungsbedingungen der kaltgepreßten und gesinterten Pulvermischungen, Gitterparameter und Dichte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Beim Mo—Os-Diborid dürfte das Metallverhältnis gegenüber dem Ansatz etwas Mo-reicher sein. Die Röntgenogramme der Os-haltigen Diboride zeigen wie die entsprechenden Ru-haltigen Diboride wieder zunehmende Verbreiterung der Reflexe mit größer werdendem *l*-Index.

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

<sup>4</sup> P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **101**, 27 (1970).

Allerdings ist diese Erscheinung (stacking faults) entlang der *c*-Achse nicht so stark ausgeprägt wie bei den Ru-haltigen Diboriden und läßt sich durch erneutes Pulvern und Sintern bei 1300° C im Falle von {Mo, Os}B<sub>2</sub> vollkommen beseitigen.

Tabelle 3. Komplexboride mit ReB<sub>2</sub>-Typ

Ansatz	Bemerkung	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>g/cm</i> <sup>3</sup>	Herstellungsbed. (Zr-gegetertes Argon, im Wolfram-Rohrofen)
Mo <sub>10</sub> Os <sub>23</sub> B <sub>67</sub>	+ Os <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	2,91 <sub>0</sub>	7,44 <sub>2</sub>	2,55 <sub>7</sub>	11,15	1300° C, 20 Stdn.
W <sub>10</sub> Os <sub>23</sub> B <sub>67</sub>	+ Sp.OsB <sub>1,1</sub>	2,91 <sub>1</sub>	7,49 <sub>7</sub>	2,57 <sub>5</sub>	12,67	1250° C, 12 Stdn.
W <sub>18</sub> Ir <sub>13</sub> B <sub>69</sub>	homogen	2,92 <sub>6</sub>	7,55 <sub>3</sub>	2,58 <sub>3</sub>	12,38	1200° C, 12 Stdn.

Sp. = Spuren

Bei den Ir-haltigen Diboriden wurde dagegen keinerlei Hinweis für eine ungeordnete Stapelfolge vorgefunden<sup>4</sup>.

Obwohl die Unterschiede in den Metallradien zwischen Ru, Os und Ir gering sind und auch die Metallverhältnisse für die sechs Vertreter [{Mo, W}, {Ru, Os, Ir}]B<sub>2</sub> nicht genau bekannt sind, findet man einen einheitlichen, wenn auch geringen Gang für *a*, *c*, *c/a* und damit auch für das Volumen der Elementarzelle. Mit zunehmendem Edelmetallradius wachsen die vorhin genannten Gitterparameter. Die Verbindung {W, Ir}B<sub>2</sub> mit den größten *a*- und *c*-Werten hat allerdings auch ein höheres VI A/VIII A-Verhältnis.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß ein Komplexborid im System Mo—Ru—B mit Ru<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Typ (W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-Defekt-Typ) beobachtet wurde; die Zusammensetzung entspricht etwa Mo<sub>18</sub>Ru<sub>23</sub>B<sub>59</sub>, das Borid bildet sich bereits bei 950° C (70 Stdn.). Merkwürdigerweise sind aber die Gitterparameter fast identisch mit jenen für das einfache Ru-Borid Ru<sub>2</sub>B<sub>3</sub><sup>5</sup>, das allerdings nur oberhalb 1200 oder 1400° C beständig sein soll<sup>6</sup>. Es sieht so aus, als ob die Ru/Mo-Substitution durch einen weiteren Bor-Defekt zufälligerweise kompensiert ist. Ein Mo-Verlust bei der Herstellung ist von der Hand zu weisen.

<sup>5</sup> T. Lundström, Ark. Kemi **30**, 115 (1969).

<sup>6</sup> B. Aronsson, E. Stenberg und J. Åselius, Nature **195**, 377 (1962).