

## Ternäre Komplexboride in den Dreistoffen: $\{\text{Mo}, \text{W}\}-\{\text{Ru}, \text{Os}\}-\text{B}$ und $\text{W}-\text{Ir}-\text{B}$

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  $\{\text{Mo}, \text{Ru}\}\text{B}$  und  $\{\text{W}, \text{Ru}\}\text{B}$  kristallisieren im FeB-Typ,  $\{\text{Mo}, \text{Os}\}\text{B}_2$ ,  $\{\text{W}, \text{Os}\}\text{B}_2$  und  $\{\text{W}, \text{Ir}\}\text{B}_2$  im ReB<sub>2</sub>-Typ.

*Ternary Complex Borides in the Systems:*  
 $\{\text{Mo}, \text{W}\}-\{\text{Ru}, \text{Os}\}-\text{B}$  and  $\text{W}-\text{Ir}-\text{B}$

The ternary compounds  $\{\text{Mo}, \text{Ru}\}\text{B}$  and  $\{\text{W}, \text{Ru}\}\text{B}$  crystallize with the FeB-type structure;  $\{\text{Mo}, \text{Os}\}\text{B}_2$ ,  $\{\text{W}, \text{Os}\}\text{B}_2$  and  $\{\text{W}, \text{Ir}\}\text{B}_2$  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 ( $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  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  $\text{W}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}^1$  isotyp. Von diesem Komplexborid konnte ein nadelförmiges Kristallfragment mit [120] als Nadelachse isoliert werden. DK- und Weissenberg-Aufnahmen führen 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. {Mo, Ni}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: {Mo, W}—Os—B und 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).