

Der Reaktionsmechanismus bei der Darstellung von Bariumhexaborid aus den Elementen unter Wasserstoff*

Von

K. Torkar, H. Krischner und E. Hitsch

Aus dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 20. Oktober 1970)

Bei der Reaktion von Bariummetall mit elementarem Bor bildet sich in Gegenwart von Wasserstoff zunächst Bariumhydrid (BaH_2). Im zweiten Reaktionsschritt diffundiert Bor in BaH_2 ein, wobei die Umsetzung zu Bariumhexaborid (BaB_6) durch die α - β -Umwandlung des BaH_2 begünstigt wird. Im Gegensatz zu Lanthanhexaborid zeichnet sich BaB_6 durch einen weiten Homogenitätsbereich aus.

The Reaction Mechanism of the Formation of Barium Hexaboride from the Elements under Hydrogen

In the reaction of metallic barium with elementary boron in a hydrogen atmosphere, barium hydride (BaH_2) is formed initially. In a second step, boron diffuses into BaH_2 , whereby the reaction to form barium hexaboride is favoured by the α to β transition of the BaH_2 . In contrast to lanthanum hexaboride, BaB_6 shows a wide homogeneity range.

Die direkte Vereinigung der Elemente Barium und Bor zu Bariumhexaborid BaB_6 wurde erstmals 1932 von *Neumann*¹ sowie von *Stackelberg* und *Neumann*² beschrieben.

Sie erhitzen eine Mischung der Elemente unter Hochvakuum in einem Quarzrohr, wobei es zu einer Reaktion „unter Feuererscheinung“ kam, die zu Bariumhexaborid führte. Da damals nur unreines Bor verfügbar war, fiel das erhaltene Bariumhexaborid so verunreinigt an, daß die Autoren empfahlen, zur Darstellung von reinem Bariumhexaborid andere Verfahren zu benützen. Erst *Kiessling*³ erkannte 1950 in der direkten Vereinigung der Elemente die beste Darstellungsmethode für reines Bariumhexaborid, sofern man von den reinen Elementen ausgeht.

* Herrn Prof. Dr. *Otto Hromatka* zu seinem 65. Geburtstag gewidmet.

¹ *F. Neumann*, Dissertation Univ. Bonn (1932).

² *M. von Stackelberg* und *F. Neumann*, Z. physik. Chem. **19**, 314 (1932).

³ *R. Kiessling*, Acta chem. Scand. **4**, 209 (1950).

*Lafferty*⁴ führte bei der Darstellung von Hexaboriden aus den Elementen die Verwendung von Schutzgas (Wasserstoff) ein.

Markowskii und *Wekschina*⁵ verwendeten bei der Darstellung von Hexaboriden Argon als Schutzgas.

Holden und Mitarb.⁶ stellten fest, daß bei Wasserstoff als Schutzgas die erhaltenen Hexaboride so stark durch Wasserstoff verunreinigt sind, daß sie für Anwendungen in Atomreaktoren nicht herangezogen werden können. Erst durch Vakuumheißpressen bei 2500° C und 10⁻⁶ Torr erhielten sie hochreine Hexaboride.

Da die direkte Vereinigung der Elemente die beste Darstellungsmethode für Bariumhexaborid und Wasserstoff das billigste Schutzgas ist, wurde der Mechanismus dieser Reaktion, über den bisher keine genaueren Angaben vorliegen, eingehend untersucht.

Experimenteller Teil

Die Reaktion von Ba mit B zu BaB₆ wurde unter strömendem Wasserstoff in einem Sinterkorundrohr durchgeführt, das durch einen Silitstabröhrenofen beheizt wurde.

Der verwendete Wasserstoff wurde von geringen Spuren O₂ befreit und sorgfältig getrocknet; seine Strömungsgeschwindigkeit wurde mittels Reduzierventil und je einem Blasenähler vor und nach dem Reaktionsrohr auf 1 bis 4 ml/Sek. eingestellt.

Elementares Bor stand als grobes Pulver (99,5proz.) zur Verfügung, das verwendete Barium lag in Stangenform vor (Reinheit ebenfalls 99,5%). Das Barium wurde zu 1—3 mm³ großen Stückchen zerteilt, mit der entsprechenden Menge Bor innig vermischt, und mit einem Druck von 200 kp/cm² zu etwa 0,8—1,0 g schweren Pillen verpreßt. Diese Pillen wurden gewogen und in einem kleinen Sinterkorundschiffchen unter strömendem Wasserstoff in die Glühzone des Röhrenofens geschoben. Nach der gewählten Reaktionsdauer wurde das Schiffchen mit der Pille rasch in die wassergekühlte Kühlzone des Ofens gezogen und nach dem Abschrecken erneut gewogen.

Es wurden Pillen mit Rohzusammensetzungen vor dem Glühen zwischen Ba : B wie 1 : 1 bis 1 : 12 hergestellt. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 800° und 1350° C. Durch ein Entgegenkommen des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol, war es möglich, mehrere Pillen bei 2000° C zu glühen.

Für einige Proben wurde BaH₂ (an Stelle von elementarem Ba) mit Bor zu BaB₆ umgesetzt. Das Bariumhydrid wurde durch Reaktion von Bariummetall mit H₂ bei 550° C im gleichen Ofen hergestellt. BaH₂ läßt sich sehr leicht pulverisieren und gibt, mit Bor gemischt, sehr homogene rohe Pillen. Weiters wurden Umsetzungen durchgeführt, bei denen stöchiometrisch zusammengesetztes pulverförmiges BaB₆ mit elementarem Ba im Gesamtatomverhältnis 1 Ba : 2 B vermischt und zu Pillen verpreßt zur Reaktion gebracht wurde.

⁴ J. M. Lafferty, J. appl. physics **22**, 229 (1951).

⁵ L. J. Markowskii und N. W. Wekshina, J. Prikl. Chim. **34**, 16 (1961).

⁶ A. N. Holden, E. W. Hoyt, W. V. Cummings, K. C. Antony und D. L. Zimmermann, „Pulvermetallurgie in der Atomkerntechnik“, 4. Plansee-Seminar Reutte/Tirol, 615, Springer, Wien 1962.

Für einige Testreaktionen wurde He statt H_2 als Schutzgas herangezogen.

Die erhaltenen BaB_6 -Proben wurden röntgenographisch untersucht. Für Pulveraufnahmen wurde eine Kamera nach *Guinier* mit 114,6 mm Filmdurchmesser verwendet, für Einkristallaufnahmen eine Kamera mit 57,3 mm Filmdurchmesser. Bestrahlt wurde mit CuK_{α} -Strahlung. Die Eichung der Beugungsreflexe der Pulveraufnahmen erfolgte an den Reflexen von gleichzeitig mit aufgenommenem α -Aluminiumoxid.

Ergebnisse

Werden die aus elementarem Ba und B bestehenden rohen Pillen unter strömendem H_2 langsam in die Glühzone des Ofens geschoben, so werden von den Proben nach kurzer Zeit größere Mengen von Wasserstoff absorbiert. Dies äußert sich deutlich in einer drastischen Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit des den Ofen verlassenden Gasstromes. Wird die Probe weiter in den Ofen eingeschoben und dadurch aufgeheizt, so stellen sich für kurze Zeit wieder normale Strömungsverhältnisse ein, doch nach 10—20 Sek. weiterer Aufheizung setzt plötzlich starke Wasserstoffabgabe ein, die nach etwa 30 Sek. ausklingt und endgültig normalen Strömungsverhältnissen Platz macht.

Die Dauer und Stärke der Wasserstoffaufnahme und -abgabe ist etwa proportional der eingesetzten Menge an elementarem Ba und entspricht etwa 1 Mol H_2 je Mol Ba.

Wird ein Stückchen Bariummetall für sich allein in den von H_2 durchströmten Ofen geschoben, so ist selbst bei Ofentemp. bis über $900^{\circ}C$ nur Wasserstoffaufnahme, aber keine -abgabe festzustellen und es entsteht BaH_2 .

Bei der Herstellung der rohen Pillen wurden kleine Bariumstückchen mit Borphpulver vermengt und verpreßt. Nach der Reaktion bestehen die Pillen aus einem Gerüst von BaB_6 -Stückchen und Hohlräumen. Die entstandenen BaB_6 -Stückchen haben genau dieselbe Form wie die eingesetzten Bariumstückchen, während die Räume, die in den rohen Pillen vom Bor erfüllt waren, nach dem Brennen leer sind. Daraus folgt, daß das Ba ohne Änderung seiner äußeren Form durch Aufnahme des Bors in BaB_6 umgewandelt wird. Wird Bariummetall mit Wasserstoff zu BaH_2 umgesetzt, so bleibt ebenfalls die Form der Bariumstückchen erhalten.

Auch wenn Ba mit B unter He als Schutzgas zu BaB_6 umgesetzt wird, weisen die Bariumhexaboridstückchen exakt die Form der eingesetzten Bariumkörner auf.

Als Resultat der Umsetzung von Ba mit B bei Temp. bis $1350^{\circ}C$ erhält man Pillen, die nach Röntgenbeugungsanalysen stets aus BaB_6 bestehen, das je nach Zusammensetzung der rohen Pillen auch mit Bariumdiborid⁷ oder elementarem Bor vermischt sein kann. Die Farbe des erhaltenen BaB_6 ist dunkelgrau, es kann jedoch bei einem größeren Gehalt an Bariumdiborid blaugrau und metallisch glänzend aussehen, während ein Gehalt an elementarem Bor zu braunem, mattem Aussehen führt.

Bei $2000^{\circ}C$ hergestelltes BaB_6 weicht in Farbe, Festigkeit und Reaktionsvermögen von bei Temp. unter $1350^{\circ}C$ hergestelltem BaB_6 ab. Es ist silbergrau und glänzend, stark verfestigt, sehr hart und sehr reaktionsträge. Es besteht unabhängig von der Zusammensetzung der rohen Pillen stets aus reinstem BaB_6 .

Bei zahlreichen Pillen, die in roher Form eine Zusammensetzung von unter 1 Ba : 2 B hatten, konnte nach Reaktion bei Temp. über $1150^{\circ}C$ an

der Oberfläche der fest zusammengewachsenen Pillen eine Unzahl von kleinen würfelförmigen, stark glänzenden, silbergrauen Kristallen gefunden werden, die sich nach Röntgeneinkristallaufnahmen als BaB_6 erwiesen. Sie fielen in einer Menge von maximal 5% der Ausgangspille an.

Diese Kristalle sowie das bei 2000° C hergestellte BaB_6 sind gegen heiße konz. HCl beständig. Von warmer, mäßig konz. HNO_3 werden sie jedoch quantitativ gelöst.

Von allen hergestellten BaB_6 -Proben wurde röntgenographisch die Gitterkonstante bestimmt; BaB_6 kristallisiert in der Raumgruppe O^1_h -P m3m.

Die Gitterkonstante für stöchiometrisch zusammengesetztes BaB_6 wurde an den bei 2000° C hergestellten Proben, an den Einkristallen und als Mittelwert aus 10 bei 1300° C hergestellten Proben, die nach Elementaranalysen ein Atomverhältnis von genau 1 Ba : 6 B aufwiesen, gemessen.

Wird die Reaktion von Ba und B mit Borüberschuß durchgeführt, so ist im Reaktionsprodukt ein höherer Borgehalt festzustellen, als es der stöchiometrischen Zusammensetzung des BaB_6 entspricht. Daß zumindest ein Teil des überschüss. Bors in das Gitter des BaB_6 eingebaut wurde, erkennt man an der Veränderung der Gitterkonstanten des BaB_6 mit steigendem Borgehalt. Für Pillen der Rohzusammensetzung Ba : B = 1 : 12 ist die Gitterkonstante in Tab. 1 angegeben.

BaB_6 kann auch überschüss. Barium aufnehmen. Die Gitterkonstante der bariumreichen Phase wurde an Bariumhexaboridproben bestimmt, die aus Pillen der Rohzusammensetzung 1 Ba : 1 B bis 1 Ba : 4 B bei Reaktionszeiten unter 4 Stdn. und bei Temp. unter 1300° C hergestellt wurden bzw. an Proben, die durch Umsetzung von Bariumhexaboridpulver mit elementarem Barium erhalten wurden.

In Tab. 1 sind die Meßwerte der Gitterkonstante a_0 für Bariumhexaboridphasen wechselnder Zusammensetzung zusammengestellt:

Tabelle 1. Gitterkonstante a_0 für Bariumhexaborid wechselnder Zusammensetzung

Zusammensetzung	Gitterkonstante a_0
Mit Bor gesätt. BaB_6	$4,272 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Stöchiometrisches BaB_6	$4,267 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Mit Barium gesätt. BaB_6	$4,263 \pm 0,003 \text{ \AA}$

Um stöchiometrisch zusammengesetztes BaB_6 herzustellen, ist es einerseits erforderlich, daß die Bildung von Bariumdiborid BaB_2 ^{7, 8} unterdrückt wird und daß andererseits kein Borüberschuß in den Pillen zurückbleibt. Die Bildung von BaB_2 ist dadurch zu vermeiden, daß man stöchiometrisch zusammengesetzte rohe Pillen auf mindestens 1250° C erhitzt. Ein Borüberschuß im BaB_6 läßt sich beim Arbeiten unter strömendem Schutzgas und Temp. unter 1350° C dadurch vermeiden, daß in den rohen Pillen das Atomverhältnis von Ba zu B nicht exakt 1 : 6, sondern nur 1 : 5,8 gewählt wird. Durch diesen kleinen Bariumüberschuß werden Verdampfungsverluste von Ba während der Reaktion ausreichend ausgeglichen. Eine 1stdg. Glühbehandlung der Proben bei 2000° C unter Wasserstoff führt zu einer sehr

⁷ E. Hitsch, Dissertat. Techn. Hochsch. Graz (1969).

⁸ K. Torkar, H. Krischner und E. Hitsch, in Vorbereitung.

guten Homogenisierung und zur Einstellung des exakten Atomverhältnisses 1 Ba : 6 B.

Diskussion der Ergebnisse

Die beim Einschieben der rohen Pillen in den von Wasserstoff durchströmten heißen Ofen beobachtete Wasserstoffaufnahme ist mit der bekannten Eigenschaft von Bariummetall, ab etwa 200° C mit Wasserstoff zu Bariumhydrid BaH_2 zu reagieren⁹, zu erklären.

Bor kann nach verschiedenen übereinstimmenden Literaturangaben (z. B.¹⁰) in dem Temperaturbereich unter 900° C nicht an der Wasserstoffaufnahme beteiligt sein.

Die Wasserstoffabgabe der Proben bei steigender Temperatur ist nicht durch eine einfache Zersetzung des gebildeten Bariumhydrids zu erklären. Nach *Zintl* und *Harder*⁹ ist Bariumhydrid in Wasserstoffatmosphäre bis mindestens 1000° C stabil. Die Wasserstoffabgabe ist jedoch bei der beschriebenen Umsetzung spätestens bei 800° C abgeschlossen, denn Pillen, die nur 10 Min. im 800° C heißen Ofen verblieben sind, zeigen röntgenographisch keine Spuren von Bariumhydrid mehr. Die beobachtbare Wasserstoffabgabe ist bereits nach 1 Min. völlig abgeklungen.

Aus der Tatsache, daß die Form der Bariumstückchen bei der Umsetzung in Bariumhexaborid vollkommen erhalten bleibt, ist zu schließen, daß das Bor bei der Umsetzung in den in der rohen Pille von Barium eingenommenen und jetzt von Bariumhydrid erfüllten Raum eindiffundiert. Daraus folgt, daß die Zersetzung des Bariumhydrides dadurch erfolgt, daß der Wasserstoff im Bariumhydrid durch das eindiffundierte Bor verdrängt wird.

Ein Anhaltspunkt für die Temperatur, bei der der Wasserstoff des Bariumhydrides durch das eindiffundierte Bor ersetzt wird, ist in dem Phasendiagramm des Systems Barium—Bariumhydrid¹¹ enthalten. Danach wandelt sich das rhombische α -Bariumhydrid bei 598° C in eine kubische β -Modifikation um. Während dieser Phasenumwandlung ist mit einer erhöhten Aktivität und Reaktionsbereitschaft zu rechnen (*Hedvall*-Effekt), so daß anzunehmen ist, daß während dieser Umsetzung die Verdrängung des Wasserstoffes aus dem Bariumhydrid durch Bor eintritt.

Auch bei der Bildung von Bariumhexaborid unter Verwendung von Helium als Schutzgas diffundiert das Bor in das Barium, denn auch dort bleibt die Form der Bariumstückchen während der Umsetzung erhalten.

⁹ *E. Zintl* und *A. Harder*, *Z. Elektrochem.* **41**, 33 (1935).

¹⁰ *R. M. Adams* (Herausgeber), „Boron, Metalboron Compounds and Boranes“, Wiley, New York (1964).

¹¹ *D. T. Peterson* und *M. Indig*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5645 (1960).

Der Mechanismus der Reaktion von Barium mit Bor zu Bariumhexaborid in Wasserstoffatmosphäre ist daher folgendermaßen zusammenzufassen:

1. Bei Temperaturen oberhalb 200° C wird das eingesetzte Barium quantitativ in Bariumhydrid umgewandelt.

2. Bei 598° C wandelt sich das rhombische α -Bariumhydrid in kubisches β -Bariumhydrid um.

3. Der durch diese Phasenumwandlung bedingte *Hedvall*-Effekt ermöglicht, daß das bei Abwesenheit von Bor bis über 1000° C stabile Bariumhydrid bei Gegenwart von Bor bereits bei 600° C unter Abgabe von Wasserstoff zersetzt wird.

4. Bor diffundiert in das sich zersetzende Bariumhydrid ein und reagiert zu Bariumhexaborid.

Daß Bariumhexaborid zum Unterschied von Lanthanhexaborid hinsichtlich der Zusammensetzung einen weiten Existenzbereich aufweist, kann im Lichte der Vermutung von *Johnson* und *Daane*¹² verstanden werden.

Danach führt eine Vergrößerung der Zahl der Elektronen, die beim Aufbau des Hexaboridgitters vom Metallatom an das Bor-oktaedergerüst abgegeben werden, zu einer Kontraktion des Borgerüsts, was sich in einer Verkleinerung der Gitterkonstante a_0 des Hexaboridgitters äußert. Wird die Zahl der angebotenen Elektronen verringert, so vergrößert sich die Gitterkonstante.

Dies ist nun an Bariumhexaborid ausgezeichnet nachweisbar: Bei dem mit Bor gesättigten Bariumhexaborid in Tab. 1 handelt es sich um ein Bariumhexaborid mit Bariumunterschub. Es werden daher weniger Elektronen zum Aufbau des Borgerüsts zur Verfügung gestellt, als bei stöchiometrisch zusammengesetztem Bariumhexaborid, was zu einer Aufweitung des Gitters führt, die röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. In der bariumreichen Seite des Existenzbereiches von Bariumhexaborid werden gegenüber stöchiometrisch zusammengesetztem Bariumhexaborid mehr Elektronen an das Borgerüst abgegeben, wodurch die röntgenographisch nachgewiesene Gitterkontraktion bewirkt wird.

Lanthan kann — im Gegensatz zu Barium — 3 Elektronen an das Boroktaedergerüst abgeben, wodurch offensichtlich bereits bei stöchiometrisch zusammengesetztem Lanthanhexaborid die maximal mögliche Gitterkontraktion erreicht ist, so daß ein weiteres Elektronenangebot in Form von überschüssigen Metallatomen nicht mehr aufgenommen werden kann. Damit wäre erklärt, warum sich der Existenzbereich des Lanthan-

¹² R. W. Johnson und A. H. Daane, J. physic. Chem. 65, 909 (1961).

hexaborides nur auf die borreiche Seite, nicht aber die metallreiche Seite erstreckt¹².

Aus den Röntgenpulveraufnahmen der Bariumhexaboridproben ist zu entnehmen, daß Bariumhexaborid von nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung scharfe Röntgenreflexe ergibt, während die Linienbreite beim Vorliegen eines Bor- wie auch eines Bariumüberschusses zunimmt.