

## Ein Beitrag zur Strukturechemie der Iridiumboride

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien  
und der Metallwerke Plansee AG & Co. KG, Reutte/Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1970)

### *A Contribution to the Crystal Structures of the Iridium Borides*

A reinvestigation of the binary system iridium—boron<sup>1</sup> (1200° C, quenched) confirms the existence of IrB<sub>1.35</sub><sup>2</sup>, IrB<sub>1.1</sub><sup>3</sup> as well as of a boride with the approximate formula IrB<sub>0.9</sub><sup>4</sup>. The crystal structure of this boride has been determined by means of single crystal photographs. At temperatures above 1200° C a high temperature modification having WC-type structure has been detected. No further borides have been observed within the temperature region of 1000 to 1200° C.

Bei einer erneuten Untersuchung des Systems: Ir—B<sup>1</sup> (1200° C, abgeschreckt) wird die Existenz der bereits bekannten Kristallarten IrB<sub>1.35</sub><sup>2</sup> (eigener Typ), IrB<sub>1.1</sub><sup>3</sup> (Defekt- $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>-Typ) sowie eines Borides der ungefähren Zusammensetzung IrB<sub>0.9</sub><sup>4</sup> bestätigt. Die Kristallstruktur dieses Borids wird an Hand von Einkristallaufnahmen ermittelt. Oberhalb ~1200° C wird eine Hochtemperaturform mit WC-Typ aufgefunden. Im Temperaturbereich von 1000° C bis 1200° C treten keine weiteren Boride auf.

### Probenherstellung

Pulvermischungen der Reinelemente: Iridium (99.9% Ir, Ögussa), Bor (99.8% B, kristallisiert, Fa. Starck, Berlin) wurden kalt verpreßt und im Wolframrohrföfen auf einer Unterlage aus festem Bornitrid im Zirkonium-Getterkasten unter Argon gesintert (18 Std. bei 1000° C und 1200° C). Die Hochtemperaturform von IrB<sub>0.9</sub> wurde nach Glühen (30 Min.) im Hochfrequenzföfen bei 10<sup>-4</sup> Torr erhalten. Wegen der

<sup>1</sup> B. Aronsson, E. Stenberg und J. Aselius, Nature **195**, 377 (1962).

<sup>2</sup> B. Aronsson, Acta Chem. Scand. **17**, 2036 (1963).

<sup>3</sup> B. Aronsson, E. Stenberg und J. Aselius, Acta Chem. Scand. **14**, 733 (1960).

<sup>4</sup> H. Haschke, Diss. Univ. Wien (1967).

geringen magnetischen Ankopplung der eingesetzten Verbindungen wurde ein Suszeptor aus Tantalblech verwendet.

### Röntgenographische Analyse

Der Gitterparameter von Iridium in heterogenen Proben (1200° C, abgeschreckt) ist mit 3.84<sub>0</sub> Å praktisch unverändert gegenüber reinem Iridium (3.83<sub>9</sub> Å)<sup>5</sup>. Die Löslichkeit von Bor in Iridium ist demnach klein.

Gesinterte Proben (1100° C) gemäß Ansatz 55 At% Ir und 45 At% B sind weitgehend homogen (Phase IrB<sub>0,9</sub>). Durch Glühen bei 1200° C wandelt sich diese Verbindung fast vollständig in die Hochtemperaturform um. Nachfolgendes Glühen bei 800° C (12 Stdn.) ergibt wieder die Tieftemperaturform neben geringen Anteilen IrB<sub>1,1</sub>.

Im Temperaturbereich 1100° C bis 1200° C treten Hoch- und Tieftemperaturform nebeneinander auf, was auf einen zweiphasigen Übergang hinweist. Bemerkenswert ist das Streuverhalten von IrB<sub>0,9</sub>(t); im Pulverdiagramm werden dabei die Reflexe mit  $k = 2n + 1$  diffuser und merklich schwächer. Es handelt sich hier um ähnliche Verhältnisse, wie sie an NbP und WB von *Boller et al.* beobachtet wurden<sup>6, 7</sup>.

### Die Hochtemperaturform von IrB<sub>0,9</sub>

Die Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen von Ru(Os)B<sub>1+x</sub> (AlB<sub>2</sub>- bzw. WC-Typ)<sup>8</sup> einerseits und IrB<sub>0,9</sub>(h) andererseits legen Isotypie nahe, was unmittelbar auf eine analoge hexagonale Zelle mit den Gitterparametern:  $a = 2.81_5$  Å und  $c = 2.82_3$  Å führt. Ein Gang der Gitterparameter läßt sich nicht feststellen. Die atomare Zusammensetzung Ir/B ungefähr 1 spricht für den WC-Typ<sup>9</sup> (P $\bar{6}$ m2 = D<sub>3h</sub><sup>1</sup>) mit Ir in 000 und B in  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$ . Bereits bei dieser Anordnung ist mit einem Bor-Defekt zu rechnen. Eine statistische Verteilung über zwei Bor-Positionen entsprechend dem AlB<sub>2</sub>-Typ (B in  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$  und  $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$ ) würde teilweise Paarbildung bedeuten, die wegen der relativ kurzen B—B-Abstände (1.63 Å) weniger wahrscheinlich ist. Tab. 1 zeigt eine Zusammen-

Tabelle 1

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	M—B (Å)	B—B (Å)	$R_M + R_B$ (Å)
RuB <sub>1,1</sub>	2.85 <sub>2</sub>	2.85 <sub>5</sub>	2.18	1.65	2.22
OsB <sub>1,2</sub>	2.87 <sub>6</sub>	2.87 <sub>1</sub>	2.19	1.66	2.23
IrB <sub>0,9</sub>	2.81 <sub>5</sub>	2.82 <sub>3</sub>	2.15	(1.63)	2.24

<sup>5</sup> E. A. Owen und E. L. Yates, Phil. Mag. **15**, 472 (1933).

<sup>6</sup> H. Boller und E. Parthé, Acta Cryst. **16**, 1095 (1963).

<sup>7</sup> H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1497 (1964).

<sup>8</sup> C. P. Kempter und R. J. Fries, J. Chem. Physics **34**, 1994 (1961).

<sup>9</sup> E. Parthé und V. Sadagopan, Mh. Chem. **93**, 263 (1962).

stellung der Gitterparameter und Abstände der  $AlB_2$ - bzw. WC-Typen in  $RuB_{1,1}$ ,  $OsB_{1,2}$  und  $IrB_{0,9}$ .

Wie der Tab. 1 zu entnehmen ist, drückt sich der geringere Bor-gehalt in  $IrB_{0,9}$  durch merklich kleinere Gitterparameter und Atom-abstände aus.

Tab. 2 zeigt die Auswertung einer Pulveraufnahme von  $IrB_{0,9}(h)$ .

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $IrB_{0,9}(h)$ ,  $CuK\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$\sin^2\theta \cdot 10^3_{gem.}$	$\sin^2\theta \cdot 10^3_{ber.}$	$I_{gesch.}$	$I_{ber.}$
(0001)	74.8	74.5	m	48
(10 $\bar{1}$ 0)	100.7	100.2	st	100
(10 $\bar{1}$ 1)	175.4	174.7	st	96
(0002)	—	298.0	—	7
(11 $\bar{2}$ 0)	300.3	300.6	$s^-$ b	21
(11 $\bar{2}$ 1)	376.3	375.1	$s^+$ b	25
(10 $\bar{1}$ 2)	397.8—400.2	398.2	$s^{++}$ b	24
(20 $\bar{2}$ 0)		400.8		
(20 $\bar{2}$ 1)	474.9	475.3	$s^-$	20
(11 $\bar{2}$ 2)	597.5	598.6	ss b	17
(0003)	—	670.5	—	3
(20 $\bar{2}$ 2)	697.9	698.8	ss b	16
(21 $\bar{3}$ 0)	701.7	701.4	ss b	16
(10 $\bar{1}$ 3)	770.0	770.7	ss b	18
(21 $\bar{3}$ 1)	774.9	775.9	$m^-$ b	38
(30 $\bar{3}$ 0)	902.5	901.8	$ss^-$ b	15

b = diffuse Linienverbreiterung.

#### Die Kristallstruktur von $IrB_{0,9}(t)$

Aus einer Schmelzprobe (Ansatz 60 At% Ir, 40 At% B) konnte ein nadelförmiges Kristallbruchstück der Abmessung  $8 \times 15 \times 40 \mu$  isoliert werden. Damit wurden Drehkristall- und *Weissenberg*-aufnahmen um die Nadelachse durchgeführt, die zunächst eine monokline Zelle ergaben:

$$\begin{aligned}
 a &= 2.76_9 \text{ \AA} \\
 b &= 7.31_4 \text{ \AA} \\
 c &= 4.02_8 \text{ \AA} \quad \text{Drehachse [001]} \\
 \beta &= 70^\circ
 \end{aligned}$$

Auslöschungen und Umzeichnung der *Weissenberg*-aufnahmen ließen jedoch eine orthorhombische Elementarzelle erkennen, gemäß einer Drehachse [110] und den Gitterparametern:

$$\begin{aligned}
 a &= 2.77_1 \text{ \AA} \\
 b &= 7.57_8 \text{ \AA} \\
 c &= 7.31_4 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Damit gelingt die vollständige Indizierung sämtlicher Aufnahmen. Die dafür beobachteten Auslöschungen mit

$$\begin{aligned}(hkl) & \text{ nur vorhanden für } h + k = 2n \text{ sowie} \\ (h0l) & \text{ nur vorhanden für } h = 2n, l = 2n,\end{aligned}$$

führen auf die möglichen Raumgruppen:  $D_{2h}^{17}$ —Cmcm,  $C_{2v}^{12}$ —Cmc $2_1$  und  $C_{2v}^{16}$ —C2cm. Wegen der gleichen Intensitätsabfolge der Reflexe für  $(hkl)$  und  $(h+2,kl)$  wird eine Anordnung der Atome in zwei Schichten im Abstand von  $a/2$  nahegelegt.

Da für eine Dichtebestimmung nicht genügend Material zur Verfügung stand, wurde zur Berechnung des Formelgewichtes die Raumerfüllung ( $\leq 75\%$ ) herangezogen. Mit einem Zellvolumen von  $153.6 \text{ \AA}^3$  sind 8 Iridiumatome und 7 Boratome im Einklang, was 8 Formeleinheiten  $\text{IrB}_{0.9}$  je Zelle entspricht.

Die Deutung der Maxima einer Pattersonsynthese P (0vw) erfolgt zwanglos unter der Annahme von 4 Ir in 4a) und 4 Ir in 4c) ( $y = 0.27$ ) in der höchstsymmetrischen Raumgruppe Cmcm. Die Absorption wurde für einen zylindrischen Kristall ( $\mu_R = 1.7$ ) berücksichtigt. Eine Fouriersynthese bestätigte die so gefundenen Ir-Positionen. Dieses Metallgerüst läßt sich unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren im Least Squares-Programm<sup>10</sup> bis zu  $R = 0.08$  verfeinern. Für die Boratome kommen in  $D_{2h}^{17}$  zunächst die Punktlagen 8 f) und 4 c) in Frage. Eine Besetzung der 8 f) Punktlage durch 8 Boratome ist allerdings wegen der offensichtlich zu kurzen B—B-Abstände ( $1.58 \text{ \AA}$ ) nicht möglich. Vielmehr kann nur jedes zweite Prisma (in Richtung der  $a$ -Achse) mit Bor besetzt sein. Eine Differenzfouriersynthese ( $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber. Ir}}$ ) bestätigt die Borlage in 4 c) sowie die Teilbesetzung der 8 f) Lage. Die Teilbesetzung ist aus der Peakhöhe klar zu erkennen. Mit Rücksicht auf die Zusammensetzung wurde in der Folge die weniger symmetrische Raumgruppe  $C_{2v}^{12}$  gewählt. In dieser läßt sich eine weitere Verfeinerung durchführen:

4 Ir (I) in 4a)	0 0 0		$B = 0.05 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
4 Ir (II) in 4a)	0 $y$ $\frac{1}{4}$	$y = 0.2763 \pm 0.0002$	$B = 0.05 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
4 B (I) in 4a)	0 $y$ $\frac{1}{4}$	$y = 0.5625 \pm 0.0027$	$B = 0.11 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$
4 B (II) in 4a)	0 $y$ $z$	$y = 0.7100 \pm 0.0067$ $z = 0.0429 \pm 0.010$	

Eine Teilbesetzung nach der Peakhöhe wird in der letztgenannten Punktlage 4 a) mit 0  $y z$  nahegelegt. In dieser Raumgruppe besteht hinsichtlich der B—B-Abstände keinerlei Schwierigkeit.

<sup>10</sup> P. K. Gantzel, R. A. Sparks und K. N. Trueblood, Univ. of California, Program UCLAISI (1961).

Tab. 3 gibt beobachtete und berechnete Strukturamplituden an; der  $R$ -Wert beträgt 7%.

Aus Tab. 4 ist die Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{IrB}_{0.9}(\text{t})$  ersichtlich.

Die Raumerfüllung für eine Zusammensetzung  $\text{Ir}_3\text{B}_7$  ( $\text{IrB}_{0.9}$ ) gerechnet, beträgt 67%, die Röntgendichte  $\rho = 17.3 \text{ g/cm}^3$ .

Tabelle 3. Auswertung einer *Weissenberg*-aufnahme von  $\text{IrB}_{0.9}(\text{t})$   $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, [110]

$(hkl)$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$(hkl)$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $
(004)	451	477	(110)	220	204
(008)	301	340	(111)	247	245
(022)	452	490	(112)	291	290
(026)	392	370	(113)	231	229
(040)	390	427	(114)	174	173
(041)	148	149	(115)	185	192
(042)	46	49	(116)	226	224
(043)	160	142	(117)	172	174
(044)	335	370	(118)	120	131
(045)	124	120	(130)	330	345
(046)	43	37	(131)	217	211
(047)	116	111	(132)	133	126
(048)	230	281	(133)	203	200
(200)	614	433	(134)	303	299
(204)	400	384	(135)	173	172
(220)	0	11	(136)	98	98
(221)	85	60	(137)	156	156
(222)	380	377	(138)	196	227
(223)	62	59	(150)	59	53
(224)	0	13	(151)	168	133
(225)	40	50	(152)	335	340
(226)	286	317	(153)	139	127
(240)	356	342	(154)	44	50
(241)	113	120	(155)	116	113
(242)	45	40	(156)	287	285
(243)	123	118	(157)	102	104
(244)	306	311	(310)	158	134
(245)	94	103	(311)	185	162
(260)	76	71	(312)	212	196
(261)	149	135	(313)	183	160
(262)	247	263	(314)	129	126
(263)	129	134	(330)	244	239
(264)	63	66	(331)	146	147
(265)	98	118	(332)	104	90
			(333)	126	145

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{IrB}_{0.9}(\text{t})$   
CrK $\alpha$ -Strahlung (ohne Ir-Linien)

$(hkl)$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(020)	—	91.4	—	0
(002)	—	98.1	—	0
(021)	—	115.9	—	4
(022)	190.8	189.5	st	100
(110)	194.2	193.7	s	17
(111)	219.1	218.3	m	41
(112)	292.7	291.8	m	41
(023)	—	312.1	—	1
(040)	366.0	365.6	s	17
(130)	377.0	376.5	s <sup>+</sup>	22
(041)	393.0	390.1	s <sup>+</sup> d	{ 4
(004)		392.4		
(131)	401.8	401.0	s <sup>-</sup>	15
(113)	415.3	414.5	s	18
(042)	—	463.7	—	0
(132)	475.2	474.6	sss	5
(024)	—	483.8	—	0
(114)	586.8	586.2	ss	{ 8
(043)		586.3		
(133)	597.1	597.3	ss	11
(200)	683.4	683.5	s <sup>-</sup>	14
(025)	—	704.6	—	0
(150)	—	742.1	—	0
(044)	758.6	758.0	s <sup>+</sup>	23
(151)	769.0	766.6	s <sup>++</sup> d	{ 7
(134)		768.9		
(220)	—	774.9	—	0
(202)	—	781.6	—	0
(221)	—	799.4	—	1
(115)	807.5	806.9	s <sup>-</sup>	14
(060)	—	822.5	—	0
(152)	840.1	840.2	m	50
(061)	~ 845.9	847.1	sss	6
(222)	872.9	873.0	m <sup>+</sup>	73
(006)	—	883.0	—	0
(062)	920.7	920.6	s <sup>++</sup>	33
(153)	963.0	962.8	s	17
(026)	974.7	974.4	st <sup>-</sup>	86
(045)	979.1	978.7	mst d	10 K

K = koinzidiert mit Ir (311).

## Diskussion

Abb. 1 zeigt die Kristallstruktur von  $\text{IrB}_{0.9}(\text{t})$  in der Projektion der kurzen Achse ( $a$ ). Als charakteristisches Bauelement tritt, wie für Über-

gangsmetallboride<sup>11</sup> bekannt, die trigonal prismatische Gruppierung  $[T_6X]$  ( $X = \text{Bor}$ ) auf. Solche über Kanten verknüpfte Prismen bilden in Richtung der  $c$ -Achse Zickzack-Ketten, die durch dazu quergestellte Prismen  $[T_6X]$  untereinander verbunden sind. Im Gegensatz zu den Kristallstrukturen von  $\text{Ni}_4\text{B}_{3-x}\text{O}$ <sup>12</sup> und  $\text{Ru}_{11}\text{B}_8$ <sup>13</sup> kommt es hier nicht zur Ausbildung von B—B-Ketten parallel zur kurzen Achse, was die

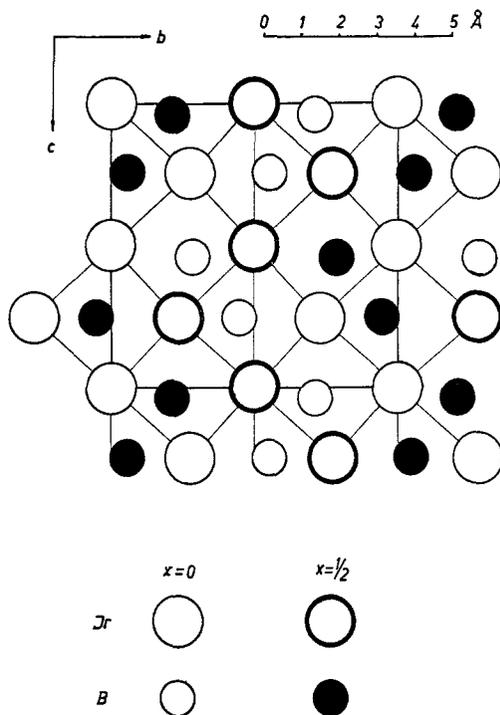


Abb. 1. Die Kristallstruktur von  $\text{IrB}_{0,9(t)}$  in der Projektion auf die  $bc$ -Fläche

Defektstruktur verständlich macht. Dies ist offenbar bei allen Boriden des Iridiums<sup>2, 3</sup> der Fall. Übereinstimmend mit den allgemeinen Bauprinzipien<sup>11</sup> der Übergangsmetallboride des Typs  $T\text{B}_x$  ( $x < 1$ ,  $T = \text{Übergangsmetall}$ ) ist die Tendenz zur Bildung von Borpaaren (an Stelle der Borketten) ersichtlich, was besonders deutlich in der  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Struktur, z. B.  $\text{V}_3\text{B}_2$ , aufscheint<sup>14</sup>.

<sup>11</sup> T. Lundström, Ark. Kemi **31**, 227 (1969).

<sup>12</sup> S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **13**, 1193 (1959).

<sup>13</sup> J. Asehius, Acta Chem. Scand. **14**, 2169 (1960).

<sup>14</sup> H. Nowotny, F. Benesovsky und R. Kieffer, Z. Metallkde. **50**, 258 (1959).

Wie bereits von *Aronsson et al.*<sup>15</sup> bemerkt, wird ein systematisches Anwachsen der Bor-Koordination durch Metallatome außerhalb der Prismenfläche beobachtet. Im Falle von  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$  liegen die Boratome teils im trigonalen Metallprisma, teils in einem um 1 erweiterten Polyeder [ $T_7X$ ].

Tab. 5 zeigt die interatomaren Abstände in  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$ . Der mittlere Abstand Ir—B in der vollaufgefüllten [ $T_7X$ ]-Koordination mit 2.23 Å sowie in der teilweise aufgefüllten [ $T_6X$ ]-Koordination mit 2.15 Å steht in Einklang mit der Radiensumme 2.24 Å und den Abständen in anderen Boriden des Iridiums. Der steigende Borgehalt der Iridiumboride läßt sich auch an der Aufweitung der mittleren Ir—Ir-Abstände erkennen: [Ir: 2.70 Å,  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$ : 2.80 Å,  $\text{IrB}_{0,9}(\text{h})$ : 2.82 Å,  $\text{IrB}_{1,1}$ : 2.86 Å,  $\text{IrB}_{1,35}$ : 2.91 Å].

Tabelle 5. Interatomare Abstände in  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$  (bis 3.0 Å)

	Ir (I)	Ir (II)	B (I)	B (II)
Ir (I)	2.77 <sub>1</sub>	2.78 <sub>0</sub> 2.85 <sub>2</sub>	2.29 <sub>4</sub>	2.15 <sub>0</sub> 2.18 <sub>3</sub>
Ir (II)	2.78 <sub>0</sub> 2.85 <sub>2</sub>	2.77 <sub>1</sub>	2.16 <sub>9</sub>	2.12 <sub>9</sub> 2.10 <sub>8</sub>
B (I)	2.29 <sub>4</sub>	2.16 <sub>9</sub>	—	1.88 <sub>1</sub>
B (II)	2.15 <sub>0</sub> 2.18 <sub>3</sub>	2.12 <sub>9</sub> 2.10 <sub>8</sub>	1.88 <sub>1</sub>	—

Die gestauchte Form der Metallprismen (Höhe/Seitenkante  $\leq 1$ ) ist fast allen Metallboriden der VIII A-Metalle eigen<sup>16</sup>.

Parallel zu (011) bilden die Iridiumatome dichtgepackte, leicht gewellte Schichten aus Quadraten (3) und Dreiecken (1), sehr ähnlich den Rheniumatomen parallel (023) in  $\text{Re}_3\text{B}$ <sup>17</sup>. In Richtung der (011)-Ebenen liegen auch die Borpaare in  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$ .

Wie ferner aus Abb. 1 hervorgeht, erhält man durch eine Transposition, Shiftvektor = [ $\frac{1}{2}$  0 0], den Prismenverband der Hochtemperaturform (WC-Typ). Betrachtet man die Strukturamplituden eines Zellkomplexes in  $\text{IrB}_{0,9}(\text{t})$  und  $\text{IrB}_{0,9}(\text{h})$ , so zeigt sich, daß diese in beiden Strukturtypen für  $k = 2n$  gleich sind, für  $k = 2n + 1$  im Falle von  $\text{IrB}_{0,9}(\text{h})$  verschwinden. Damit erklärt sich die Beobachtung, daß

<sup>15</sup> *B. Aronsson, T. Lundström und S. Rundqvist*, „Borides, Silicides and Phosphides“, Methuen, London (1965).

<sup>16</sup> *E. Parthé und D. Hohnke*, *Acta Cryst.* **20**, 572 (1966).

<sup>17</sup> *B. Aronsson, M. Bäckman und S. Rundqvist*, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1001 (1960).

im Übergangszustand von  $\text{IrB}_{0,9}(t)$  zu  $\text{IrB}_{0,9}(h)$  sämtliche Reflexe mit  $k = 2n + 1$  diffuser und schwächer werden.

Es ergeben sich auch Parallelen zu dem CrB-Typ<sup>18</sup>, an dem die Transpositionsstrukturen eingehend studiert wurden<sup>7</sup>. Interessant ist auch der Zusammenhang zwischen der  $\alpha\text{-ThSi}_2(\text{IrB}_{1,1})$ - und der  $\text{AlB}_2\text{-}[\text{IrB}_{0,9}(h)]$ -Struktur, welche nach *Parthé*<sup>19</sup> ebenfalls durch einfache Transposition ineinander übergeführt werden können.

Abschließend sei bemerkt, daß eine endgültige Entscheidung über die Bor-Positionen und damit über den tatsächlichen Strukturtyp eine Untersuchung mit Neutronenbeugung erfordert. Es wäre denkbar, daß diese Defekttypen in Wirklichkeit kompliziert geordnete Strukturen hinsichtlich des Bor-Teilgitters darstellen, die sich der röntgenographischen Methode entziehen.

---

<sup>18</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **3**, 595 (1949).

<sup>19</sup> E. Parthé, Colloque International sur les Dérivés Semi-Métalliques, CNRS, Paris, 1967.