

Darstellung und Identifizierung von Bariumdiborid

Von

K. Torkar*, H. Krishner und E. Hitsch

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

(Eingegangen am 19. April 1971)

Preparation and Identification of Barium Diboride

The existence of barium diboride BaB_2 has been confirmed by means of analytic and X-ray data. BaB_2 is formed together with BaB_6 by the reaction of elementary barium with boron. BaB_2 has a hexagonal structure with $a_0 = 3.02$ and $c_0 = 3.21 \text{ \AA}$, it is easily hydrolyzable.

Die Existenz des Bariumdiborides BaB_2 wurde auf Grund analytischer und röntgenographischer Beweise sichergestellt. BaB_2 bildet sich neben BaB_6 bei der Reaktion von Barium mit Bor. Es kristallisiert hexagonal ($a_0 = 3,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,21 \text{ \AA}$) und ist leicht hydrolysierbar.

Einleitung

Lange Zeit hindurch galt Bariumhexaborid BaB_6 als das einzige existierende Bariumborid. Erst 1962 veröffentlichten *Markowski* und *Wekschina*¹ die erste und bisher einzige Arbeit über die Diboride der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium. Durch direkte Vereinigung der Elemente in Argon-Schutzgasatmosphäre im Bereich von 900—1100 °C stellten sie Proben her, die neben dem jeweiligen Hexaborid beträchtliche Mengen einer durch verd. Salzsäure hydrolysierbaren Substanz enthielten. Durch chemische Analyse der Hydrolyseprodukte wurde die Zusammensetzung der hydrolysierbaren Phase als ungefähr der Formel MB_2 entsprechend gefunden und daher die Substanzen als Diboride bezeichnet; dabei sind nur einige orientierende Versuche dem Strontium und dem Barium gewidmet. Bariumdiborid BaB_2 soll nur in dem engen Temperaturbereich von 1100—1200 °C entstehen und bis zu einem Gehalt von 20% neben Bariumhexaborid angereichert werden können. Röntgeninterferenzen des Bariumdiborides werden nicht angegeben.

*Post*² forderte bereits, daß durch weitere Untersuchungen die Existenz der Erdalkalidiboride besser untermauert werden sollte. Im

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

Rahmen einer Untersuchung über Bariumboride³ haben wir daher den Versuch unternommen, die Existenz der Verbindung Bariumdiborid sicherzustellen.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von Bariumboridproben durch direkte Vereinigung der Elemente wurde bereits ausführlich beschrieben^{3, 4}. Borphpulver und Bariumspäne wurden vermischt und zu Pillen verpreßt, die in einem Röhrenofen unter Schutzgas (hochreiner Wasserstoff oder Helium) einer 1stdg. isothermen Glühbehandlung bei 900—1300 °C unterworfen wurden. In einigen Experimenten wurde statt des elementaren Bors Bariumhexaborid mit Barium wie oben umgesetzt.

Um die Reaktionsprodukte analytisch erfassen zu können, wurde ein spezielles Analyseverfahren entwickelt³: Die pulverisierten Proben wurden mit verd. HCl gekocht und dadurch alle hydrolysierbaren Anteile in Lösung gebracht. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von Bariumhexaborid wurde in mäßig konz. warmer HNO₃ gelöst. In den beiden Lösungen wurde Borsäure nach Zugabe von Mannit mit *n*/10-NaOH gegen Methylrot und Phenolphthalein titriert und anschließend in denselben Lösungen Barium komplexometrisch mit Äthylendiamintetraacetat gegen Eriochromschwarz T bestimmt.

Von allen Proben wurden Röntgenpulveraufnahmen angefertigt, und zwar in einer Kamera von Guiniertyp mit 114,6 mm Filmdurchmesser (CuK_α₁-Strahlung).

Ergebnisse

a) Versuche zur Anreicherung von Bariumdiborid BaB₂

Bei allen durchgeführten Umsetzungen ist das reaktionsträge Bariumhexaborid BaB₆ ein Haupt-Reaktionsprodukt. Wird eine Barium—Bor-Mischung eingesetzt, die gegenüber BaB₆ einen bedeutenden Bariumüberschuß enthält, so bildet sich neben BaB₆ eine zweite, leicht und vollständig durch verd. Salzsäure hydrolysierbare Phase (Phase A) aus.

Bei der hydrolytischen Zersetzung des Reaktionsproduktes entweicht Wasserstoff, der mit Spuren von übelriechenden Boranen verunreinigt ist. In der Lösung sind stets Bariumionen *und* Borsäure nachweisbar, wobei das Atomverhältnis von Barium zu Bor in der Lösung, das ja dem Atomverhältnis von Barium zu Bor in der hydrolysierbaren Phase A entspricht, zwischen 1 : 0,7 und 1 : 2,1 liegt. Der in verd. Salzsäure unlösliche Rückstand ist Bariumhexaborid mit einem Atomverhältnis von Barium zu Bor nahe bei 1 : 6.

In von solchen Pillen hergestellten metallographischen Schliffen sind deutlich Bariumhexaborid und Phase A zu unterscheiden. Während BaB₆ dunkel und leicht polierbar erscheint, ist Phase A heller, weich und daher schwerer polierbar. In Proben, die bei 900 bis 1000 °C hergestellt

wurden, reagiert Phase *A* bereits mit der Luftfeuchtigkeit so stark, daß sich auf der Schlißfläche eine braune, feuchte Haut ausbildet, die ständig von Blasen aufgeworfen wird und nach Boran riecht. Diese Reaktion der Phase *A* an der Luft ist deutlich verschieden von der Reaktion von elementarem Barium an der Luft, bei der scheinbar aus dem Nichts heraus aus der Bariumoberfläche strahlend weiße Kristalle hervorschießen.

Bereits bei der Herstellung von reinem Bariumhexaborid⁴ wurde das Auftreten einer solchen bariumreichen Phase als Störung festgestellt.

Aus diesen Versuchen war der Schluß zu ziehen, daß es sich bei Phase *A* um ein hydrolysierbares Bariumborid (vermutlich BaB_2) handelt. Um dieses Bariumborid anzureichern, boten sich folgende Wege an, die der Reihe nach erprobt wurden:

1. Barium—Bor-Pillen der Bruttozusammensetzung 1 Ba : 6 B werden in Bariumdampf erhitzt, indem in dem Röhrenofen vor die zu brennende Pille ein Stück Bariummetall gelegt und unter strömendem He als Schutzgas gearbeitet wird. Hierbei wird ein Teil des verdampfenden Bariums von der Pille aufgenommen. In der Pille bildet sich zunächst BaB_6 , das Bariumdampf absorbiert und zu BaB_2 weiterreagiert.

Analysen der Zersetzungsprodukte dieser Pillen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Zusammensetzung der in Bariumdampf-atmosphäre hergestellten Bariumboridpillen der Rohzusammensetzung 1 Ba : 6 B

Herstellungstemp., °C	Gehalt an Phase <i>A</i> , %	Atomverhältnis Ba:B in Phase <i>A</i>	Gehalt an BaB_6 , %	Atomverhältnis Ba:B in BaB_6
900	31,0	1 : 1,36	67,1	1 : 6,89
1000	36,3	1 : 1,07	62,1	1 : 5,84
1100	32,7	1 : 1,12	66,5	1 : 5,72
1200	30,0	1 : 1,50	68,2	1 : 5,58
1300	19,7	1 : 1,72	79,8	1 : 5,78

2. Es werden Pillen mit einem großen Bariumüberschuß (Bruttozusammensetzung 1 Ba : 1 B) hergestellt. Diese Pillen erleiden bei der Glühbehandlung durch Bariumverdampfung einen Gewichtsverlust. Es wird ein Gehalt von bis zu 65% hydrolysierbarer Phase *A* erreicht. Der Gehalt an Phase *A* nimmt mit steigender Herstellungstemperatur ab.

Analysenergebnisse der Zersetzungsprodukte dieser Pillen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

3. Reines Bariumhexaborid wird mit soviel Barium zu Pillen verpreßt und geglüht, daß das Gesamtatomverhältnis vor dem Glühen

Tabelle 2. Zusammensetzung der Bariumboridpillen, die mit einem großen Überschuß an Barium hergestellt wurden

Herstellungs- temp., °C	Gehalt an Phase A, %	Atomverhältnis Ba:B in Phase A	Gehalt an BaB ₆ , %	Atomverhältnis Ba:B in BaB ₆
900	65,0	1 : 0,78	32,2	1 : 6,75
1000	58,1	1 : 1,19	41,4	1 : 5,13
1100	53,8	1 : 1,02	45,7	1 : 5,52
1200	50,2	1 : 1,08	48,3	1 : 5,23
1300	37,6	1 : 1,24	61,4	1 : 5,55

1 Ba : 2 B beträgt. Bei 1100 °C konnten Proben mit einem Gehalt von 9% Phase A und einem Atomverhältnis in Phase A von 1 Ba : 1,84 B gewonnen werden. Es entsteht also weniger Phase A als in den vorangegangenen Versuchen, die Zusammensetzung liegt aber näher bei BaB₂.

Weiters wurden Proben mit hohem Anteil an Phase A einer stärkeren Glühbehandlung unterworfen (20 Std., 1300 °C oder 1 Stde., 2000 °C). Dabei erleiden die Pillen einen beträchtlichen Glühverlust, sie werden dunkler und die vordem glänzenden Bruchflächen werden matt und porös. In den Schliffen ist nur noch das dunkle BaB₆ zu erkennen und Röntgenpulveraufnahmen enthalten nur noch die Beugungsreflexe von BaB₆. Diese ausgeglühten Pillen reagieren nicht mehr mit verd. Salzsäure.

b) Röntgenographische Identifizierung von Bariumdiborid BaB₂

In den Röntgenpulveraufnahmen aller Proben sind vorherrschend die Beugungsreflexe von Bariumhexaborid festzustellen. Daneben treten zahlreiche schwächere, meist verwaschene Reflexe auf, die keiner der in der ASTM-Kartei⁵ enthaltenen Substanzen zugeordnet werden können. Es stellte sich heraus, daß in Proben, die in He als Schutzgas hergestellt worden sind, die zunächst unbekanntes Röntgenbeugungsreflexe deutlicher werden und, an ihrem Liniencharakter unterscheidbar, in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden können. Die eine Gruppe von Reflexen umfaßt Linien, die beinahe ebenso stark sind wie die Bariumhexaboridreflexe, aber gleichzeitig ziemlich unscharf sind, die zweite Gruppe umfaßt schwache, aber scharfe Linien. Während die zweite Gruppe von Linien auch weiterhin nicht identifiziert werden konnte, stellte sich bei einem Versuch, die Gruppe der starken, aber unscharfen Linien mit Hilfe der ASTM-Kartei zu identifizieren heraus, daß diese Linien außerordentlich ähnlich den Reflexen einer ganzen Reihe von Diboriden des Aluminiumdiborid-Typs sind. Ein Versuch, diese bisher unbekanntes Reflexe analog denen von Aluminiumdiborid zu indizieren, erwies sich als erfolgreich, so daß dadurch die unbekanntes Linien einem dem AlB₂ isotypen Diborid zugeordnet werden können.

Da diese Reflexe in allen hier beschriebenen Proben aufgefunden werden konnten und die Intensitäten der Reflexe den gleichen Gang aufweisen, wie die analytisch bestimmte Konzentration an hydrolysierbarer Phase *A*, ist darin und in Übereinstimmung mit allen übrigen an den Pillen gemachten Beobachtungen der Beweis zu sehen, daß die bisher unbekannt Linien durch Bariumdiborid hervorgerufen werden und daß dieses Bariumdiborid identisch mit der hydrolysierbaren Phase *A* ist.

Aus den Röntgenaufnahmen von Bariumdiborid konnten die Gitterkonstanten des hexagonalen Bariumdiborids mit $a_0 = 3,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c_0 = 3,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$ erstmals bestimmt werden. Die Raumgruppe des Bariumdiboridgitters ist $D_{6h}^1 - P6/mmm$. Die Zahl der Formel-einheiten pro Elementarzelle ist 1. Der kürzeste B—B-Abstand berechnet sich zu $1,74 \text{ \AA}$, der Abstand Ba—B zu $2,37 \text{ \AA}$. Die Röntgenbeugungsreflexe von Bariumdiborid sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Röntgendaten von Bariumdiborid

$d, \text{ \AA}$	I/I_0	hkl	$\sin^2 \vartheta, \text{ gef.}$	$\sin^2 \vartheta, \text{ ber.}$
3,21	2	(001)	0,0575	0,0575
2,62	8	(100)	0,0867	0,0867
2,02	10	(101)	0,1446	0,1442
1,61	2	(002)	0,2289	0,2300
1,51	1	(110)	0,2599	0,2601
1,36	1	(111)/(102)	0,3196	0,3174
1,31	1	(200)	0,3455	0,3468

Bei einem Vergleich der angewandten Schutzgase Wasserstoff und Helium wurde festgestellt, daß die Verwendung von Helium die Ausbildung von Bariumdiborid begünstigt und dessen Kristallisation fördert, während Wasserstoff die Bildung von Bariumhexaborid begünstigt; wir schließen daraus, daß die Reaktion von Barium mit Bor unter Wasserstoff über das Bariumhydrid, BaH_2 , verläuft⁴.

Durch die beschriebenen Versuche wurde der Beweis erbracht, daß einerseits Bariumhexaborid mit Barium zu Bariumdiborid reagiert und daß andererseits Bariumdiborid sich bei hohen Temperaturen in Bariumhexaborid und Barium disproportioniert, so daß die Zusammensetzung von Bariumboridproben durch die Einstellung des Disproportionierungsgleichgewichtes



bestimmt wird.

Aus den analytisch ermittelten Zusammensetzungen des hydrolysierbaren Anteiles der Bariumboridproben (Tab. 1 und 2) geht hervor, daß das Atomverhältnis von Ba : B im allgemeinen über der Zusammensetzung

von stöchiometrischem Bariumdiborid liegt. Es konnte nicht aufgeklärt werden, ob der Bariumüberschuß in diesen Proben in elementarer Form vorliegt, oder ob durch die analytischen Daten ein weiterer Existenzbereich der Phase Bariumdiborid gekennzeichnet wird. In dieser Hinsicht ist die von *Post*² und anderen ausgesprochene Feststellung zu beachten, daß ganz allgemein bei Boriden bei Kenntnis der Strukturdaten etwaigen, auch großen Abweichungen in der Zusammensetzung der Proben keine wesentliche Bedeutung zukommt.

Markowskii und *Wekschina*¹ beschrieben für die Abtrennung von elementar vorliegendem, überschüssigem Metall aus Calciumborid-Proben einerseits eine Auslaugung der Proben mit Wasser oder verd. kalter Salzsäure, oder andererseits eine Vakuumdestillation bei 900 °C. Nach den hier gemachten Feststellungen sind beide Methoden zumindest für die Behandlung der Bariumboridproben ungeeignet, da sie das Ergebnis verfälschen. Es wurde nämlich bereits bei der Behandlung von Bariumdiborid enthaltenden Proben mit kaltem Wasser festgestellt, daß neben Barium auch beträchtliche Mengen Bor in Lösung gehen. Und zwar wurden Hydrolyseprodukte mit einem Atomverhältnis bis zu $\text{Ba} : \text{B} = 1 : 0,7$ gefunden. Damit ist bewiesen, daß bereits bei der Behandlung von Bariumboridproben mit kaltem Wasser Bariumdiborid angegriffen wird.

Nach Auffinden der Disproportionierungsreaktion [Gl. (1)] wurde die Abtrennung von überschüss. Barium durch Vakuumdestillation bei erhöhten Temperaturen als unbrauchbar erkannt, da durch Entfernen des Bariums ständig das Gleichgewicht in Richtung einer Zersetzung des Bariumdiborids verschoben wird. Da auch keine weitere brauchbare Methode zur Abtrennung von überschüssigem elementarem Barium bekannt ist, wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen auf diese Abtrennung verzichtet.

Mit den röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten von $a_0 = 3,02 \text{ \AA}$ und $c_0 = 3,21 \text{ \AA}$ fügt sich das BaB_2 zwanglos in die Gruppe der übrigen bekannten Diboride mit AlB_2 -Struktur ein. Diese Tatsache ist überraschend, da Barium von allen Diboride bildenden Elementen den größten Ionenradius aufweist. Trotzdem zeigt das BaB_2 keinerlei außergewöhnliche Aufweitung der Diboridelementarzelle. Die Elementarzelle von BaB_2 ist sogar beträchtlich kleiner als die von MgB_2 ($a_0 = 3,08 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,52 \text{ \AA}$). Da jedoch die Gitterkonstanten der Diboride von mit Barium besser vergleichbaren Elementen noch nicht bestimmt wurden, und da noch kein endgültiges Modell für die Bindungsverhältnisse in den Diboriden vorliegt, kann keine Systematik der Gitterkonstanten der Diboride aufgestellt werden. Der Abstand $\text{Ba}-\text{B}$ in BaB_2 ($2,37 \text{ \AA}$) ist noch immer etwas größer als die Summe des Ionenradius von Ba^{++} ($1,34 \text{ \AA}$) und des Atomradius von B ($0,95 \text{ \AA}$). Allerdings ist die Elementar-

zelle von BaB_2 ziemlich dicht gepackt. Bisher besteht noch keine Erklärung dafür, warum die Diboride der Übergangsmetalle außerordentlich stabil und inert sind, während die Diboride der Hauptgruppenmetalle hydrolyseempfindlich sind.

Literatur

¹ *L. J. Markowski* und *N. W. Wekschina*, Zhur. Prikl. Chim. **34**, 16 (1961).

² *B. Post*, Refractory Binary Borides, in: Boron, Metalboron Compounds and Boranes (*R. M. Adams*, Hrsg.). New York: Wiley. 1964.

³ *E. Hitsch*, Dissert. Techn. Hochsch. Graz (1969).

⁴ *K. Torkar*, *H. Krischner* und *E. Hitsch*, Mh. Chem. **102**, 249 (1971).

⁵ Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphia bis einschließlich Ergänzungssatz 17 (1967).