

Über einige Komplexboride mit Platinmetallen

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG. und Co. KG, Reutte (Tirol)

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Januar 1972)

Complex Borides with Platinum Metals

The crystal structures of $W_2Ir_3B_{6-x}$ ($x \approx 1$) and Mo_2IrB_2 have been derived by means of single crystal photographs. $Mo_{2.5}Ir_{2.5}B_5$ is isotypic with $W_2Ir_3B_{6-x}$, displays a more statistical distribution, however, of the two kind of metal atoms. In Mo_2IrB_2 there are B_4 -groups present. (Cr,Ru)B as well as (Cr,Os)B crystallize with FeB-type structure, (Mo,Ru)B with CrB-type structure and $(Mo,Ru)_3B_4$ is isotypic with Ta_3B_4 . The principles of the structural chemistry of binary and ternary borides within the range of 40–60 at.% boron will be discussed.

Die Kristallstrukturen von $W_2Ir_3B_{6-x}$ ($x \approx 1$) und von Mo_2IrB_2 werden mit Hilfe von Einkristalldaten bestimmt. $Mo_{2.5}Ir_{2.5}B_5$ ist mit der erstgenannten Kristallart isotyp, weist aber eine mehr statistische Verteilung der Metallatome auf. In Mo_2IrB_2 liegen B_4 -Gruppen vor. (Cr,Ru)B und (Cr,Os)B kristallisieren im FeB-Typ; (Mo,Ru)B ist mit CrB und $(Mo,Ru)_3B_4$ mit Ta_3B_4 isotyp. Die strukturechemischen Bauprinzipien binärer und ternärer Boride werden im Bereich 40—60 At% B diskutiert.

Binäre und ternäre Metallboride lassen sich durch Strukturelemente in einem einheitlichen Sinne klassifizieren. Als Leitlinie dient vorzugsweise das von *Kiessling*¹ vorgeschlagene Konzept über Bor—Bor-Aggregationen in Metallboriden, das zusammen mit dem trigonal prismatischen Element $[M_6B]$ ** maßgeblich Zusammensetzung und Stabilität reguliert. Mit anderen Worten, die Mannigfaltigkeit der Metallboride hängt unmittelbar von der Geometrie der möglichen Aneinanderlagerung solcher Strukturelemente ab. Erst vor kurzem hat *Lundström*² von diesem Gesichtspunkt aus die Kristallchemie binärer

* Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. *Otto Kratky* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** M bedeutet ein Übergangsmetall.

Tabelle 1

Beispiele (Strukturtyp)	Zusammen- setzung M_mB_n	Strukturelemente
	Bor	
YB ₆₆ -Typ *	MB ₆₆	Borgerüst
UB ₁₂ -Typ	MB ₁₂	räumliche Borgerüste
CaB ₆ -Typ	MB ₆	
YB ₄ -Typ	MB ₄	Übergang von räuml. Borgerü- sten zu zweidimensionalen Bor- netzen
Sm ₂ B ₅ -Typ	M ₂ B ₅	
AlB ₂ und verwandte Typen	MB ₂	zum Teil defekte ebene Bor- netze (Hexagons)
ReB ₂ -Typ		
V ₂ B ₃ -Typ **	M ₂ B ₃	Bor-Dreifachkette
Ta ₃ B ₄ -Typ	M ₃ B ₄	Bor-Doppelketten
CrB-, FeB-, MoB-Typ	MB	Borketten
W ₃ CoB ₃ -Typ	(M, M') ₄ B ₃	B ₃ -Gruppen
V ₃ B ₂ (U ₃ Si ₂ -Typ)	M ₃ B ₂	B ₂ -Gruppen
Cr ₅ B ₃ -Typ	M ₅ B ₃	B ₂ -Gruppen + B isol.
Ta ₂ B (CuAl ₂ -Typ)	M ₂ B	B isoliert
Ru ₇ B ₃ (Th ₇ Fe ₃ -Typ)	M ₇ B ₃	B isoliert
Pd ₅ B ₂ (Mn ₅ C ₂ -Typ)	M ₅ B ₂	B isoliert
Re ₃ B-Typ	M ₃ B	B isoliert
Mn ₄ B-Typ	M ₄ B	B isoliert
π-Boride	Metallreiche	Metallgerüst
τ-Boride	Boride	
α-Boride		

Die hier aufgezeigte Entwicklung der Bor—Bor-Aggregationen stellt nur ein vereinfachtes Schema dar, das auf mögliche Ausnahmen (z. B. IrB_{1,1} zeigt ein räumliches Borgerüst mit sehr starkem Bordefekt) und Verzweigungen (wie etwa Kombinationen solcher Strukturelemente; z. B. besteht V₅B₆** aus Ketten und Doppelketten) nicht näher eingeht.

* St. M. Richards und J. S. Kasper, Acta Cryst. B 25, 237 (1969).

** K. E. Spear und P. W. Gilles, J. High Temp. Science 1, 86 (1969).

Metallboride ausführlich besprochen. Ähnliche Überlegungen wurden in der Folge auch für die Klassifikation ternärer Metallboride herangezogen³. In der zuletzt genannten Arbeit wurde auf die Mannigfaltigkeit von Boriden der VIIIA-Metalle, die Ausbildung von Übergangstypen sowie auf das ganz seltene Auftreten der oktaedrischen Baugruppe $[M_6B]$ hingewiesen. Diese Ausnahme, nämlich oktaedrische Umgebung, trifft man meist bei B-armen Phasen an, z. B. bei einem W—Re-Borid (π -Phase mit aufgefülltem β -Mn-Typ), das von *Kuzma et al.*⁴ beschrieben wurde oder bei dem Perowskit-Borid Ni_3InB_{1-x} ⁵. Auffällig in dieser Beziehung sind $RhB_{1,1}$ und PtB, für die der Anti-NiAs-Typ beobachtet wurde⁶.

Nachstehend berichten wir in der Hauptsache über neue ternäre Metallboride; ihre Strukturchemie wird im Rahmen der Komplexboride mit 40—60 At% Bor diskutiert. Aus der in Tab. 1 gezeigten Übersicht von bisher bekannten Strukturtypen der Übergangsmetallboride wird demnach nur eine Region herausgegriffen, in der einerseits Bor—Bor-Ketten in Richtung auf eine Bor-Netzbildung ausgezeichnet sind (z. B. Ta_3B_4 -Typ) und zum anderen einfache Boraggregationen oder isolierte Boratome auftreten. Naturgemäß stehen die hier beobachteten Bauprinzipien mit jenen der Bor-reichen Boride, z. B. mit den einfach gebauten Diboriden, aber auch mit den metallreichen Boriden, wie etwa dem Re_3B -Typ, in dem drei weitere Metallatome zur trigonal prismatischen Umgebung hinzutreten, in enger Beziehung.

Neue Komplexboride mit VI- und VIIIA-Metallen

Aus umfangreichen Untersuchungen von *Haschke*⁷ ist die Existenz zahlreicher Komplexboride in obigen Kombinationen bekannt, ebenso die Stabilisierung binärer Boridstrukturen in Gegenwart von Platinmetallen.

Für die Probenherstellung wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet:

Elektrolytechrom, Schmelztechnik München; Molybdänpulver, Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol, 99,94% Mo; Wolframpulver, Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol, 99,97% W; Rutheniumpulver, chem. rein, Degussa, Zweigniederlassung Hanau; Osmiumpulver, Heraeus, Hanau, 99,85% Os; Iridiumpulver, Ögussa, Wien, 99,9% Ir; kristallisiertes Bor, Fa. H. C. Starck, Berlin, 99,8% B.

0,3 g Pulvergemisch wurde jeweils kaltverpreßt und anschließend im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) auf einer Wolframunterlage bei 1200 °C gesintert (24 Stdn.). Wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung wurden die gesinterten Proben erneut gepulvert, verpreßt und gesintert (24 Stdn., 1200 °C, abgeschreckt). Nach dieser Behandlung waren die Proben röntgenographisch homogen.

Untersuchungen im Dreistoff: W(Mo)—Ir—B

Bezüglich des Randsystems W—Ir sei lediglich bemerkt, daß die hier erhaltenen Ergebnisse mit den in der Literatur^{8, 9, 10} angeführten

Befunden hinsichtlich der gegenseitigen Löslichkeit von W und Ir sowie der ϵ -Phase bei 1200 °C in vollkommenem Einklang stehen. Ebenso in Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten wurden bei 1200 °C die σ -Phase und die Phase WIr mit AuCd-Typ¹¹ nicht beobachtet. Bei derselben Temperatur decken sich die neuen Ergebnisse auch mit den Daten in den Zweistoffen: W—B¹²⁻²² und Ir—B²³; lediglich die kürzlich beschriebene Phase IrB_{0,9}(t)²⁴ tritt teilweise zusammen mit der Hoch-

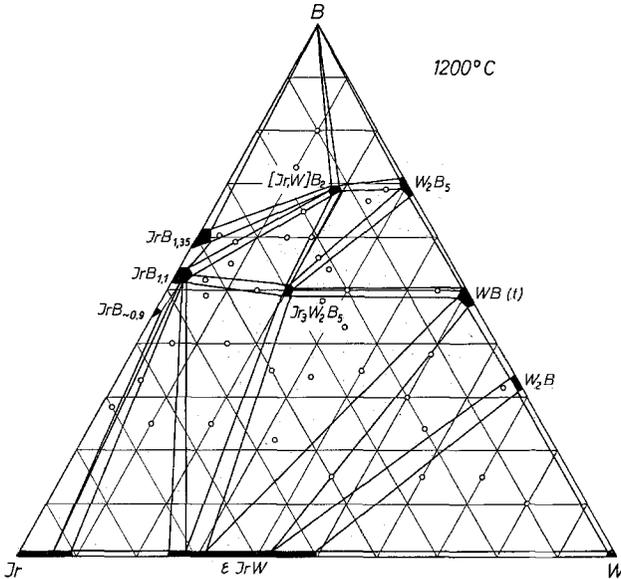


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff W—Ir—B bei 1200 °C (abgeschreckt). Der schmelzflüssige Bereich ist nicht eingezeichnet.

temperaturform IrB_{0,9}(h) auf. In diesem System wird von *Reinacher*²⁵ ein tiefschmelzendes Eutektikum (1040 °C, 21 At% B) angegeben. Die Lage desselben konnte bestätigt werden. Neben der bereits früher aufgefundenen Phase (W,Ir)B₂ mit ReB₂-Typ²⁶ konnte ein weiteres Komplexborid der Formel W₂Ir₃B₅ aufgefunden und charakterisiert werden. Ein merklicher Homogenitätsbereich läßt sich röntgenographisch für keines der beiden Komplexboride nachweisen. Die Aufteilung der Phasenfelder an Hand von rund 50 Proben (jeweils von 1200 °C abgeschreckt) geht aus Abb. 1 hervor. Der Bereich der Schmelze bei 1200 °C ist nicht eingezeichnet.

Die Kristallstruktur von W₂Ir₃B_{6-x}

Aus einer aufgeschmolzenen Probe gemäß Ansatz: 25 At% Ir, 27 At% W und 48 At% B konnte ein nadelförmiges Kristallfragment

($10 \times 15 \times 35 \mu$) isoliert werden. Damit wurden Drehkristall- und *Weissenberg*-aufnahmen um die Nadelachse [001] durchgeführt. Sämtliche Aufnahmen lassen sich unter Annahme einer innen-zentrierten orthorhombischen Elementarzelle indizieren. Die aus einer Pulveraufnahme verfeinerten Gitterparameter sind:

$$\begin{aligned} a &= 4,71_5 \text{ \AA}, \\ b &= 15,70_7 \text{ \AA}, \\ c &= 2,87_5 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

mögliche Raumgruppen: D_{2h}^{25} , C_{2v}^{20} sowie D_2^8 . Da zu wenig Material für eine Dichtebestimmung vorhanden war, wurde die Zahl der Atome auf Grund einer Raumerfüllung von etwa 70% ermittelt. Mit 2 Formel-einheiten $W_2Ir_3B_5$ je Zelle (s. weiter unten) ergibt sich eine Röntgendichte von $\rho = 15,6 \text{ g/cm}^3$.

Das innerhalb der Fehlergrenzen konstante Verhältnis von $\frac{|F(hkl)|}{|F(h+2kl)|}$ legt eine Anordnung der Metallatome in Schichten im Abstand von $a/2$ nahe. Wegen der kurzen c -Achse kommen in der höchstsymmetrischen Raumgruppe *Immm* für die Metallatome nur die Punktlagen 2 a), 2 b), 2 c), 2 d), 4 g) und 4 h) in Frage. Eine zwanglose Deutung der Maxima einer *Patterson*-synthese $P(uv)$ läßt sich unter Annahme von vier Metallatomen in 4 h) mit $y = 0,40$, vier weiteren Metallatomen in 4 h) mit $y = 0,15$ sowie zwei Metallatomen in 2 a) erreichen. Die Absorption wurde für einen zylindrischen Kristall ($\mu R = 1,7$) berücksichtigt. Eine *Fouriersynthese* bestätigte schließlich die Metallpositionen.

Zusammensetzung und Aufteilung der Punktlagen weisen auf eine Ordnung unter den Metallatomen hin, die sich allerdings wegen des geringen Unterschiedes im Streuverhalten der beiden Atomsorten nicht sofort feststellen läßt. Eine Verfeinerung der Atomparameter der Metalle unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren im *Least-Squares* Program zeigt jedoch für die Atome in 4 h) ($y = 0,15$) einen merklich höheren Temperaturfaktor gegenüber den beiden anderen Punktlagen an. Eine Besetzung dieser Punktlage mit 4 W bzw. der übrigen Punktlagen mit 4 Ir + 2 Ir-Atomen führt nicht nur zu einem Ausgleich im Temperaturfaktor, sondern verbessert auch etwas den R-Wert (um 0,5%). Für eine weitere Verfeinerung der Struktur wurde deshalb die geordnete Verteilung beibehalten.

Obwohl für die Boratome nur eine vierzählige Punktlage 4 f) ($x = 0,15$) gemäß $W_2Ir_3B_6$ neben der Punktlage 8 n) ($x = 0,29$, $y = 0,22$) in Frage kommt, ist die Vollbesetzung von 4 f) wegen der sich dann ergebenden viel zu kurzen B—B-Abstände nicht möglich. Die Annahme der Teilbesetzung der 12 Borplätze wird auch durch die Zusammensetzung dieser Phase gestützt. Eine Differenzsynthese:

Tabelle 2. Auswertung einer *Weißberg*-aufnahme von $W_2Ir_3B_6-x$;
CuK α -Strahlung, Drehachse: [001]

(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(200)	595	602	(101)	350	358
(400)	503	470	(301)	257	289
(600)	298	332	(501)	214	233
(110)	67	49	(521)	94	67
(130)	75	69	(541)	291	297
(150)	391	379	(561)	113	89
(170)	465	449	(581)	46	32
(190)	186	165	(411)	165	141
(1110)	212	201	(431)	238	205
(1130)	230	232	(451)	111	81
(1150)	207	203	(471)	179	162
(1170)	55	60	(491)	306	280
(1190)	116	120	(4111)	300	295
(220)	163	163	(4131)	44	43
(240)	241	233	(321)	105	89
(260)	111	95	(341)	351	394
(280)	175	175	(361)	134	121
(2100)	92	93	(381)	63	46
(2120)	297	304	(3101)	104	93
(2140)	129	127	(3121)	115	88
(2160)	192	197	(3141)	58	44
(310)	65	45	(211)	181	166
(330)	51	49	(231)	301	275
(350)	331	312	(251)	138	134
(370)	382	370	(271)	164	182
(390)	133	133	(291)	297	316
(3110)	195	171	(2111)	356	352
(3130)	214	207	(2131)	71	55
(3150)	168	187	(2151)	49	51
(420)	123	96	(2171)	96	82
(440)	209	170	(121)	107	120
(460)	66	68	(141)	453	483
(480)	132	126	(161)	155	148
(4100)	85	88	(181)	70	59
(4120)	211	231	(1101)	131	109
(4140)	103	117	(1121)	134	93
(510)	35	38	(1141)	59	50
(530)	34	26	(1161)	336	381
(550)	264	241	(1181)	145	151
(570)	302	300	(011)	137	195
(590)	115	102	(031)	240	281
(020)	168	154	(051)	140	120
(040)	245	242	(071)	233	233
(060)	112	111	(091)	330	361
(080)	184	183	(0111)	395	369
(0100)	121	127	(0131)	70	64
(0120)	305	305	(0151)	67	44
(0140)	158	157	(0171)	82	67
(0160)	192	218			

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $W_2Ir_3B_{6-x}$; $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(020)	21,7	21,3	s ⁺	38
(110)	—	64,3	—	4
(040)	86,0	85,1	s	25
(130)	—	106,9	—	2
(011)	164,9	164,1	s ⁻	16
(060)	192,6	191,5	m	2
(150)		192,0		
(031)	207,4	206,6	s	24
(101)	218,0	217,8	m ⁻	38
(200)	236,8	236,1	m	44
(121)	239,0	239,0	ss	7
(220)	258,3	257,4	ss ⁻	5
(051)	291,9	291,7	sss	3
(141)	303,1	302,9	st	83
(170)	320,2	319,6	m	37
(240)	321,4	321,2	ss ⁺	10
(080)	340,7	340,4	sss	3
(211)	400,7	400,1	ss	8
(161)	409,9	409,2	ss ⁻	5
(071)	420,1	419,3	ss	7
(260)	—	427,5	—	1
(231)	443,0	442,7	s	20
(190)	489,3	489,8	sss	3
(251)	528,8	527,8	sss	4
(0100)	—	531,8	—	0,8
(310)	—	536,5	—	0,4
(181)	—	558,1	—	0,6
(280)	576,7	576,4	sss	3
(330)	—	579,0	—	0,3
(091)	589,6	589,5	s ⁻	16
(002)	635,6	635,0	s ⁻	16
(271)	655,7	655,4	ss	8
(022)		656,2		
(350)	663,9	664,1	ss ⁺	13
(301)	690,2	689,9	ss	11
(112)	—	699,3	—	0,5
(1110)	701,5	702,5	sss ⁺	5
(321)	—	711,2	—	2
(042)	720,7	720,0	sss ⁺	5
(132)	—	741,8	—	0,5
(1101)	749,1	749,6	sss	3
(0120)	764,9	765,8	ss ⁻	7
(2100)	—	767,9	—	1
(341)	775,2	775,0	m	46
(370)	791,8	791,8	s	22
(0111)	802,3	802,2	s	23

Fortsetzung (Tabelle 3)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(291)	826,2	825,6	st	36
(062)		826,4		1
(152)		826,9		30
(202)	871,8	871,0	m	44
(361)	881,0	881,4	sss	5
(222)	892,9	892,3	sss ⁺	6
(400)	944,5	944,3	m ⁻	37
(172)	955,0	954,6	sst	100

$F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}$ bestätigt die Borlage in 8 n); andererseits geht aus der Höhe der Maxima unmittelbar die Teilbesetzung von 4 f) hervor. Die so abgeleitete Kristallstruktur läßt sich im Least-Squares Program bis zu $R = 0,08$ verfeinern. Danach ist die Formulierung dieser Phase als $W_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ ($x \approx 1$) zweckmäßig.

Tab. 2 gibt beobachtete und berechnete Strukturamplituden wieder, Tab. 3 die Auswertung einer Pulveraufnahme von $W_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$.

Atomparameter:

2 Ir in 2 a)		$B = 0,18 \text{ \AA}^2$
4 Ir in 4 h)	$y = 0,4055 \pm 0,0003$	$B = 0,18 \text{ \AA}^2$
4 W in 4 h)	$y = 0,1514 \pm 0,0003$	$B = 0,20 \text{ \AA}^2$
8 B in 8 n)	$\begin{cases} x = 0,2878 \pm 0,005 \\ y = 0,2200 \pm 0,006 \end{cases}$	$B = 0,73 \text{ \AA}^2$
4 B in 4 f) *	$x = 0,1510 \pm 0,008$	

* Halbbesetzt.

Nachstehend sind die interatomaren Abstände in $W_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ (bis 3,5 Å) angeführt.

	Ir 2 a)	Ir 4 h)	W 4 h)	B 8 n)	B 4 f) *
Ir 2 a)	2,87 ₅	2,78 ₅	2,77 ₉	—	2,18 ₅
Ir 4 h)	2,78 ₅	$\begin{matrix} 2,87_5 \\ 2,96_7 \end{matrix}$	2,90 ₂	2,21 ₁	2,18 ₅
W 4 h)	2,77 ₉	2,90 ₂	2,87 ₅	$\begin{matrix} 2,25_1 \\ 2,25_4 \end{matrix}$	—
B 8 n)	—	2,21 ₁	$\begin{matrix} 2,25_1 \\ 2,25_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1,75_5 \\ 2,00_1 \end{matrix}$	—
B 4 f) *	2,18 ₅	2,18 ₅	—	—	(1,42)**

* Halbbesetzt.

** Wegen Halbbesetzung kein typischer Abstand.

Die Phase $\text{Mo}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}\text{B}_5$ mit $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_5$ -Struktur

Eine zu $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_5$ analoge Phase tritt auch im System Mo—Ir—B auf. Dieses Mo-haltige Borid unterscheidet sich lediglich dadurch, daß die Mo- und Ir-Atome eine weitgehend, aber nicht völlig statistische Verteilung aufweisen. Atomparameter und Ordnung der Metallatome wurden aus einer Pulveraufnahme bestimmt; Tab. 4 gibt eine Zusammenstellung der Gitterparameter, Atomparameter, Aufteilung der Metallatome und der interatomaren Abstände. Befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ist aus Tab. 5 zu ersehen.

Tabelle 4. Gitterparameter, Atomparameter, Aufteilung der Metallatome und interatomare Abstände in $\text{Mo}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}\text{B}_5$

Gitterparameter: $a = 4,73_3 \text{ \AA}$ Raumgruppe: Immm
 $b = 15,67_5 \text{ \AA}$
 $c = 2,87_1 \text{ \AA}$

Volumen: $213,0 \text{ \AA}^3$

Röntgendichte: $12,2 \text{ g/cm}^3$

Ordnung und Atomparameter:

1,5 Ir + 0,5 Mo in 2 a)	
2,0 Ir + 2,0 Mo in 4 h)	$y = 0,405 \text{ (I)}$
1,5 Ir + 2,5 Mo in 4 h)	$y = 0,157 \text{ (II)}$
8 B in 8 n)	$x = 0,288; y = 0,220$
4 B* in 4 f)	$x = 0,151$

Interatomare Abstände bis $3,5 \text{ \AA}$.

	Mo + Ir 2 a)	Mo + Ir 4h(I)	Mo + Ir 4h(II)	B 8n)	B 4f) *
Mo + Ir 2 a)	2,87 ₁	2,79 ₂	2,84 ₉	—	2,18 ₈
Mo + Ir 4 h) (I)	2,79 ₂	2,87 ₁ 2,96 ₃	2,93 ₆	2,20 ₉	2,18 ₃
Mo + Ir 4 h) (II)	2,84 ₉	2,93 ₆	2,87 ₁	2,21 ₂ 2,17 ₄	—
B 8 n)	—	2,20 ₉	2,21 ₂ 2,17 ₄	2,00 ₉ 1,75 ₃	—
B 4 f) *	2,18 ₈	2,18 ₃	—	—	(1,43) **

* Halbbesetzt.

** Wegen Halbbesetzung kein typischer Abstand.

Tabelle 5. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Mo}_{2,5}\text{Ir}_{2,5}\text{B}_5$; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(020)	22,0	21,4	m ⁻	49
(110)	—	63,9	—	4
(040)	86,2	85,4	ss ⁺	14
(130)	—	106,6	—	1
(011)	165,5	164,5	s	22
(150)	193,0	{192,1	st	{68
(060)		{192,2		{3
(031)	208,0	207,2	s	28
(101)	218,7	217,8	s ⁺	35
(200)	234,8	234,3	m	49
(121)	239,5	239,1	ss	13
(220)	256,3	255,6	sss ⁺	7
(051)	293,3	292,7	sss	4
(141)	303,9	303,2	sst	89
(240)	320,8	{319,7	m ⁻	{8
(170)		{320,2		{37
(080)	—	341,8	—	2
(211)	399,6	398,8	ss	13
(161)	411,6	410,0	ss ⁻	7
(071)	420,3	420,8	sss	5
(260)	—	426,5	—	2
(231)	442,0	441,5	s	25
(190)	491,5	491,1	sss	4
(251)	527,4	527,0	sss	5
(310)	—	532,5	—	1
(0100)	—	534,0	—	2
(181)	559,8	559,5	sss	4
(330)	—	575,2	—	0
(280)	—	576,0	—	2
(091)	592,5	591,7	s ⁻	22
(002)	636,9	636,7	s ⁻	19
(271)	—	655,1	—	4
(022)	—	658,1	—	2
(350)	661,1	660,6	s ⁻	19
(301)	686,5	686,3	ss ⁻	10
(112)	—	700,6	—	1
(1110)	—	704,7	—	2
(321)	—	707,7	—	2
(042)	—	722,2	—	2
(132)	—	743,4	—	0
(1101)	—	751,7	—	3
(2100)	768,4	768,3	sss	3
(0120)	769,0	768,9	ss	11
(341)	771,0	771,8	m	47
(370)	789,3	788,8	s	22
(0111)	804,8	805,3	ss ⁺	16

Fortsetzung (Tabelle 5)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(291)	825,2	826,0		50
(152)	bis	828,8	st	42
(062)	829,1	828,9		2
(202)	870,3	871,0	m	48
(361)	878,4	878,6	sss	6
(222)	891,5	892,4	sss+	8
(400)	936,5	937,1	m-	38
(242)		956,4		21
(172)	956,6	956,9	sst	100

Die Kristallstruktur von Mo_2IrB_2

Aus einer Schmelzprobe gemäß Ansatz: 32 At% Mo, 28 At% Ir und 40 At% B gelang es, ein längliches Kristallfragment zu isolieren. Drehkristall- und *Weißberg*-aufnahmen um die „Nadelachse“ führen auf eine primitive orthorhombische Elementarzelle mit den Abmessungen (aus einer Pulveraufnahme verfeinert):

$$\begin{aligned} a &= 9,42_2 \text{ \AA}, \\ b &= 7,35_6 \text{ \AA}, \\ c &= 3,23_1 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Mit den Auslöschungen: ($h0l$) nur vorhanden für $h + l = 2n$ und ($0kl$) nur vorhanden für $k + l = 2n$ kommen nur die Raumgruppen D_{2h}^{12} (Pnm), C_{2v}^{10} (Pnn2) und C_{2v}^7 (Pmn2₁) in Frage. Unter Annahme einer Raumerfüllung von etwa 70% errechnen sich 4 Formeleinheiten Mo_2IrB_2 je Zelle. Die Röntgengichte für Mo_2IrB_2 beträgt danach 12,0 g/cm³. Das innerhalb der Fehlergrenzen konstante Verhältnis von

$\frac{|F_{hkl}|}{|F_{hkl+2}|}$ legt wieder eine Anordnung der Atome in Schichten mit Abstand $c/2$ nahe. In der höchstsymmetrischen Raumgruppe Pnm erlaubt nur die Punktlage 4g die Unterbringung der Metallatome. Damit in Übereinstimmung erfolgt die Deutung der Maxima einer *Patterson*-synthese $P(uv0)$ zwanglos mit

$$\begin{aligned} 4 \text{ Ir in } 4g \quad (x = 0,11, y = 0,12), \\ 4 \text{ Mo in } 4g \quad (x = 0,37, y = 0,32) \text{ sowie} \\ 4 \text{ Mo in } 4g \quad (x = 0,64, y = 0,07). \end{aligned}$$

Die Absorption wurde für einen zylindrischen Kristall ($\mu_R = 5$) berücksichtigt. Eine *Fouriersynthese* bestätigte schließlich die Metallpunktlagen und damit die Ordnung der Mo- und Ir-Atome. Für die 8 Boratome

kommt aus räumlichen Gründen ebenfalls nur die Punktlage 4 g) in Frage:

4 B in 4 g) ($x = 0,04, y = 0,61$) und

4 B in 4 g) ($x = 0,25, y = 0,61$).

Tabelle 6. Auswertung einer *Weissenberg*-aufnahme von Mo_2IrB_2
CrK α -Strahlung, Drehachse [001]

(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(200)	—	13	(1130)	50	39	(580)	32	27
(400)	414	453	(140)	20	12	(680)	98	115
(600)	58	41	(240)	37	38	(190)	80	84
(800)	251	264	(340)	34	25	(290)	75	77
(1000)	21	18	(440)	203	187	(390)	62	65
(040)	254	256	(540)	—	11			
(060)	57	46	(640)	105	95			
(080)	—	4	(740)	37	36	(011)	256	241
(110)	134	98	(840)	118	112	(031)	—	7
(210)	143	109	(940)	—	3	(051)	268	275
(310)	34	24	(1040)	88	87	(071)	45	44
(410)	77	63	(150)	—	8	(091)	76	64
(510)	155	144	(250)	—	4	(101)	41	33
(610)	71	65	(350)	61	50	(111)	167	151
(710)	38	41	(450)	81	77	(121)	27	18
(810)	98	90	(550)	78	68	(131)	35	25
(910)	131	125	(650)	—	1	(141)	156	152
(1010)	27	8	(750)	106	96	(151)	163	158
(1110)	68	70	(850)	107	111	(161)	7	9
(120)	24	26	(950)	76	78	(171)	21	19
(220)	—	5	(160)	184	194	(181)	202	187
(320)	124	112	(260)	—	5	(191)	37	38
(420)	—	7	(360)	183	201	(211)	27	20
(520)	110	103	(460)	31	23	(221)	381	416
(620)	—	8	(560)	120	115	(231)	44	45
(720)	141	140	(660)	—	7	(241)	26	14
(820)	—	10	(760)	156	160	(251)	8	11
(920)	131	121	(860)	18	12	(261)	76	62
(1020)	—	12	(960)	61	58	(271)	35	29
(1120)	96	111	(170)	99	104	(281)	72	48
(130)	247	221	(270)	173	180	(301)	127	104
(230)	314	334	(370)	95	84	(311)	200	189
(330)	216	182	(470)	31	30	(321)	8	3
(430)	—	10	(570)	98	88	(331)	60	63
(530)	212	186	(670)	140	144	(341)	88	69
(630)	251	234	(770)	50	46	(351)	154	155
(730)	115	101	(180)	14	3	(361)	7	13
(830)	26	23	(280)	40	44	(371)	70	63
(930)	107	118	(380)	—	2	(381)	176	160
(1030)	118	110	(480)	11	10	(411)	209	210

Fortsetzung (Tabelle 6)

(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	(hkl)	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(421)	46	45	(611)	35	36	(821)	49	48
(431)	8	10	(621)	234	269	(831)	11	12
(441)	14	8	(631)	92	98	(841)	13	17
(451)	250	254	(641)	7	2	(851)	156	154
(461)	95	86	(651)	21	16	(861)	108	122
(471)	50	35	(661)	30	30	(901)	106	120
(481)	3	1	(671)	79	71	(911)	20	12
(501)	97	107	(701)	148	162	(921)	29	25
(511)	100	87	(711)	143	152	(931)	117	116
(521)	29	23	(721)	7	1	(941)	134	126
(531)	83	71	(731)	93	94	(951)	69	61
(541)	161	160	(741)	7	6	(1011)	48	50
(551)	136	118	(751)	119	109	(1021)	141	144
(561)	25	19	(761)	22	20	(1031)	116	113
(571)	18	10	(771)	61	68	(1101)	146	156
(581)	145	160	(811)	101	104	(1111)	112	103

Eine Differenzsynthese $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber. Met.}}$ bestätigt diese Borlagen. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde im Least-Squares Program durchgeführt (R-Wert = 0,099).

Tab. 6 gibt berechnete und beobachtete Strukturamplituden wieder; Tab. 7 zeigt die Auswertung einer Pulveraufnahme von Mo_2IrB_2 .

Tabelle 7. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mo_2IrB_2 ; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(110)	39,9	39,0	s	26
(200)	—	59,1	—	0
(210)	83,6	83,4	ss ⁺	14
(020)	—	97,0	—	0
(120)	—	111,8	—	1
(101)	—	140,4	—	1
(011)	150,4	149,9	s ⁺	35
(220)	—	156,1	—	0
(310)	—	157,3	—	0
(111)	165,0	164,6	s	25
(211)	—	209,0	—	0
(320)	229,5	230,0	sss	4
(130)	232,5	233,0	ss ⁺	17
(400)	236,9	236,5	s ⁺	36
(121)	—	237,4	—	0
(301)	259,5	258,6	sss	3
(410)		260,7		
(230)	277,4	277,4	s ⁺	32

Fortsetzung (Tabelle 7)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(221)	282,1	281,7	sst	{100
(311)		282,8		{21
(420)	—	333,5	—	0
(031)	—	343,8	—	0
(330)	352,0	351,3	ss ⁻	8
(321)	—	355,6	—	0
(131)	—	358,6	—	0
(411)	386,5	386,3	sd	{18
(040)		388,0		{7
(510)	394,1	393,7	sss	4
(231)	—	403,0	—	1
(240)	—	447,1	—	0
(430)	—	454,7	—	0
(421)	—	459,1	—	1
(520)	—	466,5	—	2
(331)	—	476,9	—	2
(501)	—	495,1	—	2
(002)	503,5	502,8	ss ⁺	16
(511)	—	519,4	—	3
(340)	—	521,0	—	0
(141)	528,8	528,4	ss ⁻	8
(600)	—	532,1	—	0
(112)	—	541,9	—	2
(610)	—	556,3	—	1
(202)	—	561,9	—	0
(241)	—	572,7	—	0
(431)	—	580,4	—	0
(212)	—	586,1	—	2
(530)	587,6	587,7	sss ⁺	6
(521)	—	592,1	—	0
(022)	—	599,8	—	0
(122)	—	614,6	—	0
(150)	—	621,0	—	0
(440)	625,0	624,4	sss ⁺	6
(620)	—	629,1	—	0
(341)	—	646,6	—	2
(222)	—	658,9	—	0
(312)	—	660,0	—	0
(250)	—	665,3	—	0
(611)	—	681,9	—	1
(531)	—	713,3	—	2
(051)	731,8	731,9	ss ⁺	16
(322)	—	732,8	—	3
(132)	735,4	735,8	ss	12
(402)	739,5	739,3	s	25
(350)	—	739,2	—	0
(151)	747,1	746,6	ss	10

Fortsetzung (Tabelle 7)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(710)	—	748,5	—	0
(441)	—	750,1	—	0
(630)	749,5	750,3	ss	12
(621)	755,4	754,7	s ⁺	31
(540)	—	757,5	—	0
(412)	—	763,6	—	1
(232)	780,6	780,2	s ⁺	30
(251)	—	790,9	—	0
(720)	822,2	821,2	sss _d	5
(422)	—	836,3	—	0
(450)	—	842,7	—	2
(701)	850,3	849,8	sss ⁺	7
(332)	855,0	854,1	ss	12
(351)	864,2	864,8	ss ⁺	16
(060)	—	872,9	—	0
(711)	874,8	{ 874,1	s _d	{ 16
(631)		{ 875,9		
(541)	883,2	883,1	ss ⁺	17
(160)	888,1	887,7	ss ⁺	14
(042)	890,5	890,8	ss ⁺	15
(512)	895,8	896,6	ss	11
(142)	—	905,6	—	0
(640)	—	920,0	—	4
(260)	—	932,0	—	0
(730)	942,1	942,4	sss	6
(800)	946,9	945,9	s ⁻	20
(721)	—	946,8	—	0
(242)	—	949,9	—	1
(432)	—	957,5	—	0
(451)	968,8	{ 968,3	sst	{ 94
(522)		{ 969,3		
(810)		{ 970,2		

Atomparameter, Abweichungen und Temperaturkoeffizient (isotrop)
in Mo₂IrB₂:

4 Ir in 4 g)	$x = 0,1087 \pm 0,0003$ $y = 0,1220 \pm 0,0004$	$B = 0,7 \text{ \AA}^2$
4 Mo in 4 g) (I)	$x = 0,3676 \pm 0,0005$ $y = 0,3121 \pm 0,0006$	$B = 0,6 \text{ \AA}^2$
4 Mo in 4 g) (II)	$x = 0,6397 \pm 0,0006$ $y = 0,0703 \pm 0,0005$	$B = 0,4 \text{ \AA}^2$
4 B in 4 g) (I)	$x = 0,0353 \pm 0,008$ $y = 0,6161 \pm 0,007$	$B = 0,3 \text{ \AA}^2$
4 B in 4 g) (II)	$x = 0,2282 \pm 0,008$ $y = 0,6220 \pm 0,009$	$B = 0,3 \text{ \AA}^2$

Die interatomaren Abstände für Mo_2IrB_2 sind nachstehend zusammengefaßt.

Interatomare Abstände in Mo_2IrB_2 (bis 3,5 Å):

	Ir 4g)	Mo 4g) (I)	Mo 4g) (II)	B 4g) (I)	B 4g) (II)
Ir 4g)	3,23 ₁ 2,72 ₃	2,81 ₁ 2,82 ₉ 2,80 ₄	2,76 ₁ 2,79 ₆	2,35 ₇	2,23 ₀
Mo 4g) (I)	2,81 ₁ 2,82 ₉ 2,80 ₄	3,23 ₁	3,12 ₀ 2,81 ₃ 2,82 ₃	2,35 ₃	(2,62 ₉) 2,32 ₅
Mo 4g) (II)	2,76 ₁ 2,79 ₆	3,12 ₀ 2,81 ₃ 2,82 ₃	3,23 ₁ 2,82 ₃	2,33 ₁	(2,59 ₁) 2,30 ₁
B 4g) (I)	2,35 ₇	2,35 ₃	2,33 ₁	1,83 ₃	1,81 ₇
B 4g) (II)	2,23 ₀	(2,62 ₉) 2,32 ₃	(2,59 ₁) 2,30 ₁	1,81 ₇	—

Komplexboride mit Platinmetallen, die im FeB- und Ta_3B_4 -Typ kristallisieren

Bei den binären Monoboriden konkurrieren vornehmlich der CrB-Typ und der FeB-Typ. Häufigkeit und Verhalten der Monoboride in den Systemen: (V, Cr, Mo, W)—(Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)—B sollte deshalb geprüft werden. Dazu wurden die Pulverpreßlinge in Quarzröhrchen (mit Ta-Folie ausgelegt) eingeschmolzen und bei 1200 °C zur Reaktion gebracht.

Eine analoge Versuchsreihe wurde für die Zusammensetzung $(M, M')_3\text{B}_4$ wegen der engen Verwandtschaft mit den Monoboriden hinsichtlich Struktur und Stabilität angeschlossen. Neue intermediäre Verbindungen obiger Strukturtypen konnten in den Systemen Cr—Ru—B, Mo(W)—Ru—B und Cr—Os—B aufgefunden werden.

Die Phasen (Cr,Ru)B und (Cr,Os)B

Das Komplexborid $\text{Cr}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ besitzt FeB-Typ (siehe Tab. 8) und weist bei 1200 °C einen weiten Homogenitätsbereich auf. Dieser Mischbereich erstreckt sich von $\text{Cr}_{0,67}\text{Ru}_{0,33}\text{B}$ bis $\text{Cr}_{0,4}\text{Ru}_{0,6}\text{B}$; dasselbe gilt für (Cr,Os)B, obwohl der Cr/Os-Austausch nicht näher untersucht wurde. Das Monoborid $\text{Cr}_{0,67}\text{Os}_{0,33}\text{B}$ dürfte jedoch die chromreiche Grenze darstellen. Die bereits früher entdeckten Monoboride $\text{Mo}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ und $\text{W}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ mit FeB-Typ²⁷ zeichnen sich dagegen durch ein definiertes Metallverhältnis (1 : 1) aus, scheinen aber ein etwas kleineres Metall—Bor-Verhältnis zu haben als 1 : 1.

Tabelle 8. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Cr}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(101)	111,9	111,4	s ⁻	19
(200)	157,2	158,0	s	27
(011)	220,7	220,9	m ⁻	45
(201)	230,1	229,9	s ⁺	29
(111)	260,4	260,4	st	82
(002)	—	287,6	—	1
(210)	307,6	307,1	m	49
(102)	327,2	327,1	m ⁺	54
(211)	379,8	379,0	s ⁻	21
(301)	427,8	427,4	s	28
(202)	—	445,6	—	0
(112)	476,6	476,1	s ⁻	21
(311)	—	576,5	—	2
(212)	—	594,6	—	1
(020)	595,9	596,2	s ⁻	19
(400)	—	632,1	—	0
(302)	—	643,1	—	1
(103)	—	686,5	—	2
(401)	703,3	704,0	ss ⁺	15
(121)	707,2	707,6	sss	4
(220)	753,7	754,2	ss	10
(410)	780,2	781,1	s ⁺	30
(312)	792,0	792,2	st	61
(013)	-795,4	796,1		
(203)	805,9	805,1	ss ⁺	15
(221)	825,5	826,1	s ⁻	21
(113)	835,2	835,6	s ⁻	20
(411)	—	853,0	—	4
(022)	—	883,8	—	1
(402)	—	919,7	—	0
(122)	923,0	923,3	sst	100
(213)	954,0	954,1	m	55

Tabelle 9. Komplexboride im FeB-Typ

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ_{Rb} (g/cm ³)
$\text{Cr}_{0,6}\text{Re}_{0,4}\text{B}$	5,69 ₈	2,95 ₉	4,26 ₁	10,77
$\text{Cr}_{\sim 0,5}\text{Ru}_{\sim 0,5}\text{B}$	5,71 ₃	2,95 ₃	4,25 ₁	7,94
Cr-reich	5,78 ₅	2,97 ₆	4,28 ₀	
Cr-arm				
$\text{Cr}_{0,67}\text{Os}_{0,33}\text{B}$	5,71 ₃	2,94 ₄	4,24 ₀	10,14
$\text{Mo}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$	5,95 ₅	3,03 ₀	4,45 ₈	9,02
$\text{W}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$	5,97 ₁	3,03 ₈	4,45 ₅	12,60

Die Intensitätsberechnung steht in Einklang mit der Beobachtung bei Annahme einer statistischen Verteilung der Metallatome in 4 c) [$x = 0,177$, $z = 0,115$, aus Einkristallaufnahmen von (W,Ru)B]. Tab. 9 enthält Gitterparameter und Dichten der bisher aufgefundenen Komplexboride mit FeB-Struktur. In diese Tabelle wurde auch das von *Telegus*²⁸ beobachtete Monoborid $\text{Cr}_{0,6}\text{Re}_{0,4}\text{B}$ mit FeB-Struktur aufgenommen, das ebenfalls einen Homogenitätsbereich aufweist.

Die Phase (Mo,Ru)₃B₄

Im System Mo—Ru—B konnte in einem weiten Temperaturbereich bis 1400 °C* bei einem Probenansatz mit 18 At% Mo, 24 At% Ru und 58 At% B eine homogene Phase gefaßt werden. Röntgenogramme dieses Komplexborids lassen Isotypie mit dem Ta₃B₄-Typ erkennen (Tab. 10). Eine röntgenographische Analyse weist auf das Bestehen eines kleinen Homogenitätsbereiches hin. Dieser macht sich durch die relative Lage der (091)- und (181)-Reflexe deutlich bemerkbar. Der Bereich (etwa 1300 °C) erstreckt sich von MoRu₂B₄ bis Mo_{1,2}Ru_{1,8}B₄. Gitterparameter und Dichte sind der Tab. 11 zu entnehmen.

Die Atomparameter (Tab. 11) konnten aus Einkristallaufnahmen bestimmt werden ($R = 0,09$). Allerdings war es hier nicht möglich, eine Entscheidung zwischen statistischer Verteilung und Ordnung der Metallatome zu treffen. Die interatomaren Abstände:

(Mo,Ru)—(Mo,Ru)	2,98 Å
(Mo,Ru)—B	2,35 Å
B—B	1,72 und 1,80 Å

sind bezüglich der Metallatome Mittelwerte.

Die Frage der Ordnung ist beim Ta₃B₄-Typ [Punktlagen 4 g) und 2 c)] von einigem Interesse, da das homologe Komplexborid (Mo,Fe)₃B₄ bei hoher Temperatur mit statistischer Verteilung auftritt, bei tiefer Temperatur in eine geordnete Ta₃B₄-Struktur übergeht (MoFe₂B₄). Ferner kristallisiert nach *Haschke* et al.¹⁸ auch das Komplexborid W₂FeB₄ im geordneten Ta₃B₄-Typ. (Dieses Borid zerfällt allerdings schon oberhalb 850 °C.) Die analogen Boride im System: W—Ru—B scheinen jedoch nicht zu existieren.

Diskussion der W₂Ir₃B_{6-x}- und Mo₂IrB₂-Strukturen

Abb. 2 zeigt die Projektion der Kristallstruktur von W₂Ir₃B_{6-x} entlang der kurzen Achse auf (001). Charakterisiert man die Struktur an

* Diese Legierungen wurden aus Pulverpreßlingen durch Sintern ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr, 20 Stdn. auf Bornitridunterlage) hergestellt.

Tabelle 10. Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von $(\text{Mo,Ru})_3\text{B}_4$; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(020)	13,3	13,3	sss	2
(040)	53,6	53,3	sss	3
(110)	61,1	60,9	m	58
(011)	—	68,3	—	0
(130)	87,8	87,6	ss	10
(031)	95,2	95,0	sst	100
(060)	120,0	120,0	s ⁺	31
(101)	122,7	122,6	ss	9
(121)	135,8	135,9	st	84
(150)	140,9	140,9	m	58
(051)	148,5	148,3	sss	3
(141)	175,8	175,9	s	20
(080)	213,4	213,3	sss	1
(170)	220,7	220,9	sss	2
(071)	228,2	228,3	ss ⁻	7
(200)	230,0	230,4	s ⁻	17
(161)	242,7	242,6	sss ⁺	4
(220)	—	243,7	—	0
(002)	259,9	260,0	ss ⁺	14
(022)	—	273,3	—	0
(240)	—	283,7	—	1
(211)	—	298,7	—	0
(042)	—	313,3	—	1
(112)	320,7	321,0	ss	10
(190)	—	327,7	—	0
(231)	325,1	325,4	s ⁺	28
(0100)	333,2	333,3	sss	3
(091)	335,2	335,0	s ⁺⁺	11
(181)		335,2		
(132)	347,9	347,7	sss	2
(260)	350,1	350,4	ss	11
(062)	380,2	380,0	ss	9
(251)	—	378,7	—	1
(152)	400,7	401,0	s	20
(280)	—	443,7	—	1
(1101)	—	456,0	—	0
(271)	458,9	458,7	sss	4
(1110)	460,8	461,1	ss	10
(0111)	—	468,3	—	1
(082)	—	473,3	—	1
(0120)	—	479,9	—	2
(172)	—	481,0	—	1
(202)	490,0	490,4	ss	10
(222)	—	503,3	—	0
(310)	—	522,6	—	2

Tabelle 11. Atomparameter sowie Gitterparameter und Dichte im Homogenitätsbereich von $(\text{Mo,Ru})_3\text{B}_4$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ_{R6} (g/cm ³)
MoRu_2B_4	3,22 ₇	13,24 ₄	3,01 ₈	8,49
$\text{Mo}_{1,2}\text{Ru}_{1,8}\text{B}_4$	3,20 ₆	13,34 ₂	3,02 ₁	8,40
2 (Mo + Ru) in 2 c)				$B = 0,05 \text{ \AA}^2$
4 (Mo + Ru) in 4 g)		$y = 0,1809 \pm 0,0002$		$B = 0,02 \text{ \AA}^2$
4 B in 4 g)		$y = 0,3709 \pm 0,0013$		$B = 1,56 \text{ \AA}^2$
4 B in 4 h)		$y = 0,4322 \pm 0,0011$		$B = 2,75 \text{ \AA}^2$

Hand der Umgebung des Nichtmetalls, so sind zwei verschiedene Polyeder zu unterscheiden:

a) Trigonale Metallprismen, von Boratomen halbbesetzt, sind abwechselnd über Kanten und Flächen verknüpft. Im Gegensatz dazu besteht in W_2CoB_2 , das ein gleiches Bauelement besitzt, eine vollkommene Ausbildung von Borpaaren²⁹.

b) Vielfach wird auch eine Art tetraedrische Umgebung diskutiert, wobei allerdings neben der starken Verzerrung sehr lange Metall—Metallabstände charakteristisch sein müßten². Mit einem derartigen Strukturelement werden die Boride $\text{IrB}_{1,35}$, aber auch WB_2 und ReB_2 erklärt.

Unter Einbeziehung derartiger Metall—Metallabstände läßt sich im $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ -Typ noch zweckmäßiger ein verzerrtes trigonales Prisma herausgreifen, das dann, wie aus Abb. 2 ersichtlich, einem Bauelement der Monoboridstruktur entspricht.

Demnach kann man die $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_5$ -Struktur als eine topologische Summe der Bauelemente von W_2CoB_2 (mit einer Borlage halbbesetzt) und des FeB -Typs auffassen. Damit ergibt sich hinsichtlich der Bor—Boraggregate eine Ähnlichkeit (Ketten und isolierte Boratome) zum $\text{o-Ni}_4\text{B}_{3-x}$ -Typ³⁰. Ganz analog ist auch Ru_{11}B_8 aufgebaut, das neben isolierten Boratomen verzweigte Bor—Bor-Ketten aufweist³¹.

Die Bor—Bor-Ketten in $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ rücken ziemlich nahe zusammen (2,00 Å), was als Vorstufe zu einem gewellten Bornetz aufgefaßt werden kann. Ein derartiges Netz entspricht dem mit K' bezeichneten Bornetz in RuB_2 (Abb. 2). Danach tritt in gewissem Sinne ein Schichtcharakter bei $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ zutage; gewellte Bornetze mit annähernd hexagonal dicht gepackten, gewellten Metallschichten abwechselnd, analog wie dies beim RuB_2 der Fall ist. Allerdings schieben sich jeweils bei $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ -Pakete mit dem W_2CoB_2 -Bauelement dazwischen.

Abb. 3 zeigt die Kristallstruktur von Mo_2IrB_2 in der Projektion auf die Fläche (001). Nach der oben gegebenen Einteilung sind für Mo_2IrB_2

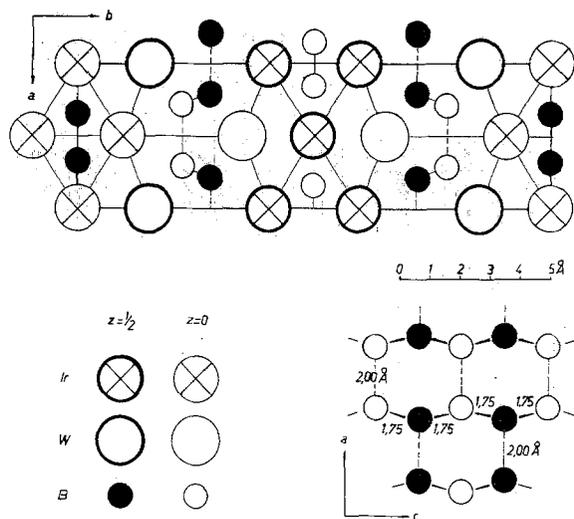


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ ($x \approx 1$) auf die ab -Fläche, Darstellung der Boraggregate (gewelltes Netz)

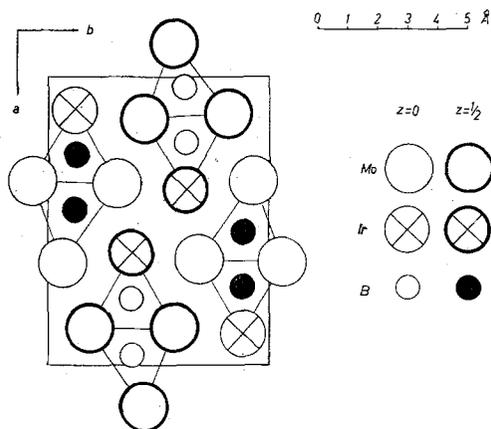


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von Mo_2IrB_2 auf die ab -Fläche

Borpaare oder kleine Boraggregate, aber keine typischen Bor—Bor-Ketten zu erwarten; wie aus Abb. 4 ersichtlich, entstehen hier B_4 -Gruppen mit den Borabständen von 1,82 und 1,83 Å. Diese Werte entsprechen jenen für Borpaare und sind merklich größer als die B—B-Abstände für eine typische Bor—Bor-Kette (1,75—1,78 Å). Betrachtet man die Struktur

bezüglich der Borumgebung, so kann man wieder zwei verschiedene Polyeder unterscheiden:

a) Ein um zwei Atome erweitertes Metallprisma $[\text{Mo}_2\text{Ir}_6\text{B}]$ für die Boratome am jeweiligen Ende der B_4 -Gruppe. Diese zusätzlichen Metall-

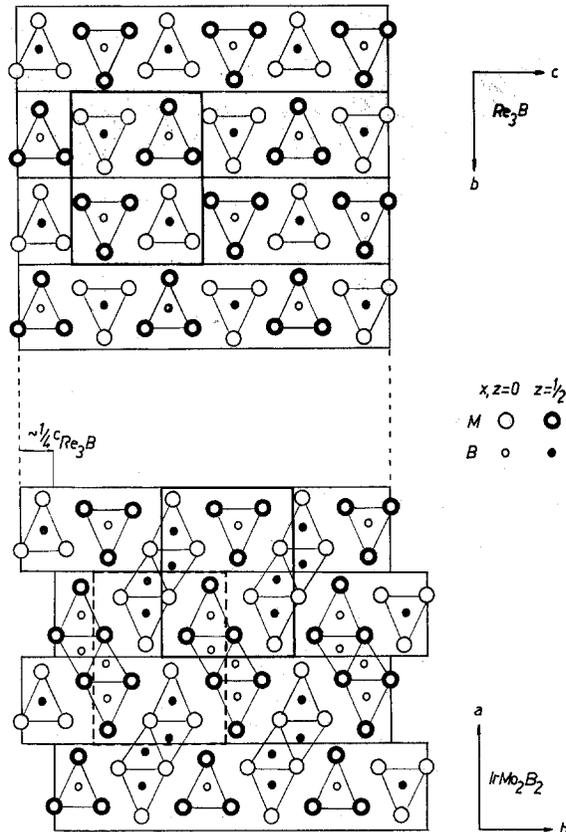


Abb. 4. Beziehung zwischen der Mo_2IrB_2 - und Re_3B -Struktur. Erzeugung der Mo_2IrB_2 -Struktur durch Shift einer Prismenreihe in Re_3B

nachbarn sind allerdings mit $2,61 \text{ \AA}$ merklich weiter entfernt als jene, die das trigonale Prisma bilden.

b) Ein um ein Atom erweitertes Metallprisma $[\text{IrMo}_6\text{B}]$ für die Boratome innerhalb der B_4 -Gruppe. Der Abstand $\text{Ir}-\text{B}$ ($2,59 \text{ \AA}$) ist ähnlich wie oben.

Interessant ist das Auftreten einer oktaedrischen Lücke in $00\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, die allerdings zu klein ist für den Einbau eines Boratoms. Dagegen könnte ein kleineres Nichtmetallatom Platz finden. Diese

Oktaederlücke wie auch die Symmetrie weisen aber auf enge Verwandtschaft zum Re_3B -Typ hin, von dem sich durch Auffüllen des Oktaeders durch C oder N eine Reihe von Verbindungen ableiten (aufgefüllter Re_3B -Typ)³².

Abb. 4 stellt die beiden Strukturtypen gegenüber; durch Verschieben jeder zweiten Prismenreihe um $c/4$ läßt sich aus dem Re_3B -Typ die Atomanordnung von Mo_2IrB_2 erzeugen (Shiftstruktur).

Die beiden neuen Boridstrukturen stellen somit Übergangstypen dar, wobei die $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ -Struktur hinsichtlich der ausgedehnten Bor—Bor-Aggregationen zwischen den reinen Monoboriden (Einfachketten) einerseits und dem Ta_3B_4 (Doppelkette) bzw. Boriden mit größeren Aggregationen (Dreifachketten und Netze) andererseits eingereiht werden kann. Infolge der Tatsache, daß ein Teil der Boratome isoliert auftritt und somit mehr Metallatome beansprucht, verschiebt sich der Rest in Richtung auf eine quasi Bor-reichere Architektur. Das heißt aber wieder stärkere Tendenz zur Ausbildung größerer Aggregate.

Das Borid Mo_2IrB_2 reiht sich ein, wie folgt:

Re_3B MoCoB ³³	} (Anti PbCl_2 -Typ)	B_1 isolierte Boratome im trigonalen Metallprisma
Cr_5PB_2 ³⁴ Mo_2FeB_2 ³⁵ W_2CoB_2	(geordn. Cr_5B_3 -Typ) (geordn. U_3Si_2 -Typ) (W_2CoB_2 -Typ)	} B_2 Borpaare
W_3CoB_3 ³⁶	(W_3CoB_3 -Typ)	B_3 Bordreiergruppen (gewinkelt)
Mo_2IrB_2	(Mo_2IrB_2 -Typ)	B_4 Borvierergruppen (gewinkelt)

Die Fortsetzung dieses Prinzips macht die Bildung von unendlichen Ketten (Monoboride), aber auch von B_6 -Gruppen (LaB_6 z. B.) verständlich. Solche B_6 -Oktaeder können mit B_2 -Einheiten Netzwerke bilden, wie dies von der YB_4 -Struktur* oder neuerlich auch von dem Borid Sm_2B_5 ³⁷ bekannt ist. Naturgemäß tritt die Netzbildung mit Bor-reicheren Zusammensetzungen immer stärker in Erscheinung.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß mit den Boriden von zwei Übergangsmetallen die Bor—Bor-Aggregate mannigfaltiger werden. Dagegen findet man bei Übergangsmetall—Aluminium—Bor-Verbindungen im wesentlichen das Strukturelement der Monoboride (also Ketten); z. B. Fe_2AlB_2 ist aus dem Bauelement von FeB und FeAl aufgebaut³⁸. Dies ist bemerkenswert, weil das Metallgerüst für viele derartige Boride gleich ist; die Analogie wird durch Shift-Strukturen noch erweitert. So zeigt Abb. 5 die Anordnung von W_3CoB_3 , in der, von der Verschiedenheit der Metallatome abgesehen, mehrere andere Boridtypen leicht erzeugt

* Auf die enge Beziehung zu YB_2C_2 sei hier aufmerksam gemacht [J. Bauer und H. Novotny, *Mh. Chem.* **102**, 1129 (1971)].

werden können, teilweise durch entsprechende Auffüllung der Metallprismen.

Hinsichtlich des Strukturwechsels vom CrB-Typ zum FeB-Typ in Komplexboriden besteht die Tendenz, daß die größere Zahl von Außenelektronen, ähnlich wie bei den charakteristischen Vertretern selbst,

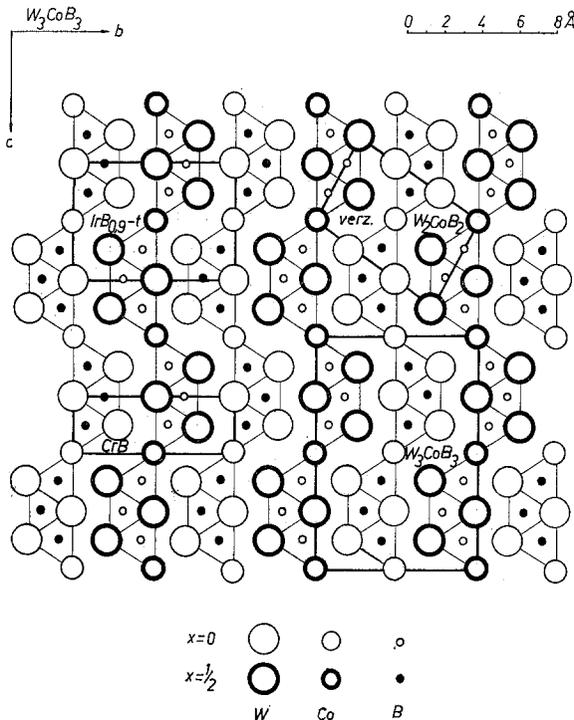


Abb. 5. Atomanordnung in W_3CoB_3 (Projektion auf die ab -Fläche); eingezeichnet, verwandte Boridstrukturen

den Wechsel reguliert. Höhere Zahl der Außenelektronen begünstigt hier den FeB-Typ, z. B. $Mo_{0,8}Ru_{0,2}B$ gehört zum CrB-Typ⁷ ($a = 3,14_5$, $b = 8,44_0$, $c = 3,06_1$ Å), $Cr_{\sim 0,5}Ru_{\sim 0,5}B$ zum FeB-Typ. Der Übergang von der einen zur anderen Struktur läßt sich, wie Parthé⁸⁹ gezeigt hat, durch einen Shift bewerkstelligen.

Herrn Prof. Dr. H. Stetter, Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien, sei herzlich gedankt, an dessen Rechenanlage IBM 7040 die Rechenarbeiten ausgeführt wurden.

Die Programme zur Strukturberechnung stellte uns freundlicherweise Herr Dr. H. Völlenkle zur Verfügung; auch ihm sei herzlich gedankt.

Literatur

- ¹ R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **4**, 209 (1950).
- ² T. Lundström, Arkiv Kemi **31**, 230 (1969).
- ³ H. Nowotny, in MTP, Int. Rev. of Science, Solid State Chemistry, Vol. 10, Butterworth, London, 1972.
- ⁴ Yu. B. Kuzma, V. I. Lach, B. I. Stadnyk und Y. V. Voroschilov, Poroschkov. Met. (4), 45 (1968).
- ⁵ H. H. Stadelmayer, in: B. C. Giessen, Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, S. 141. New York-London: Plenum Press. 1969.
- ⁶ B. Aronson, E. Stenberg und J. Åselius, Acta Chem. Scand. **14**, 733 (1960).
- ⁷ H. Haschke, Dissertation Univ. Wien (1966).
- ⁸ E. Raub und P. Walter, 100 Jahre Heraeus-Hanau, Festschrift, S. 124 (1951).
- ⁹ A. G. Knapton, J. Inst. Metals **87**, 28 (1958/59).
- ¹⁰ M. A. Tyllkina, V. P. Poljakova und V. S. Sekhtman, J. Neorg. Khim. SSSR [russ.] **8**, 2549 (1963).
- ¹¹ B. C. Giessen und N. J. Grant, Acta Cryst. **18**, 1080 (1965).
- ¹² R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **1**, 893 (1947).
- ¹³ A. Chrétien und J. Helgorsky, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **253**, 2693 (1961).
- ¹⁴ H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1497 (1964).
- ¹⁵ E. Rudy und St. Windisch, AFML-TR-65-2 I, Vol. III (1965).
- ¹⁶ P. A. Romans und M. P. Krug, Acta Cryst. **20**, 313 (1966).
- ¹⁷ H. P. Woods, F. E. Wauner, jr., und B. G. Fox, Science **151**, 75 (1966).
- ¹⁸ H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 1459 (1966).
- ¹⁹ K. J. Portnoi, V. M. Romashov, Yu. V. Levinskii und I. V. Romanovich, Poroschkov. Met. **75** (1967).
- ²⁰ Yu. B. Kuzma, T. I. Serebryakova und A. M. Plakhina, J. Neorg. Khim. [russ.] **12**, 559 (1967).
- ²¹ T. Lundström und I. Nilsson, im Druck.
- ²² T. Lundström, Arkiv Kemi **30**, 115 (1968).
- ²³ B. Aronsson, Acta Chem. Scand. **17**, 2036 (1963).
- ²⁴ P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **102**, 678 (1971).
- ²⁵ G. Reinacher, Metall **19**, 707 (1965).
- ²⁶ P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **101**, 27 (1970).
- ²⁷ P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **101**, 850 (1970).
- ²⁸ W. S. Telegus, Yu. B. Kuzma und C. K. Stefanishina, Poroschkov. Met. **9**, 64 (1969).
- ²⁹ W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 378 (1965).
- ³⁰ S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **13**, 1193 (1959).
- ³¹ J. Åselius, Acta Chem. Scand. **14**, 2169 (1960).
- ³² H. Boller, Mh. Chem. **102**, 431 (1971).
- ³³ W. Jeitschko, Acta Cryst. **B 24**, 930 (1968).
- ³⁴ E. Baurecht, H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **102**, 373 (1971).
- ³⁵ W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 844 (1965).
- ³⁶ H. Jedlicka, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **100**, 844 (1969).
- ³⁷ P. H. Schmidt, A. S. Cooper und S. J. La Placa, im Druck.
- ³⁸ W. Jeitschko, Acta Cryst. **B 25**, 163 (1969).
- ³⁹ E. Parthé und D. Hohnke, Acta Cryst. **B 20**, 572 (1966).