

Neue τ -Boride*

Von

P. Rogl und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Juni 1973)

New τ -Borides

The following τ -borides have been synthesized: $\text{Cr}_{\sim 13}\text{Ir}_{\sim 10}\text{B}_6$,
 $\text{Mn}_{\sim 16}\text{Ir}_{\sim 7}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{10-15.4}\text{Ir}_{13-7.6}\text{B}_6$, $\text{Co}_{\sim 15}\text{Ir}_{\sim 8}\text{B}_6$.

Komplexboride mit Cr_{23}C_6 -Typ oder geordneter Cr_{23}C_6 -Struktur sind zahlreich. Sie werden in Anlehnung an das Carbid, das in vielen technischen Legierungen als Konstituent auftritt, τ -Boride genannt. Die Fortführung von Untersuchungen im System Fe—Ir—B zeigte, daß neben einem neuen Borid mit Fe_3C -Typ¹ eine zweite ternäre Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $(\text{Fe},\text{Ir})_{\sim 4}\text{B}$ existiert. Das Röntgenogramm dieser Verbindung weist wieder auf enge Verwandtschaft mit dem Strukturtyp Cr_{23}C_6 hin² und läßt sich mit einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle vollständig indizieren.

Die Phase $(\text{Fe},\text{Ir})_{23}\text{B}_6$ ist durch einen erheblichen Metall austausch Fe/Ir gekennzeichnet; der homogene Bereich erstreckt sich bei 950 °C von $\text{Fe}_{10}\text{Ir}_{13}\text{B}_6$ bis $\text{Fe}_{15.4}\text{Ir}_{7.6}\text{B}_6$. Abb. 1 gibt den Verlauf des Gitterparameters wieder. Die Änderung der Intensitäten im Pulverdiagramm mit steigendem Ir/Fe-Verhältnis im Zusammenhang mit der Ordnung der Metallatome wird weiter unten diskutiert.

Die τ -Phase $(\text{Fe},\text{Ir})_{23}\text{B}_6$ steht bei 950 °C mit Bor, mit $(\text{Fe},\text{Ir})_2\text{B}$ -Mischkristall (CuAl₂-Typ) und mit der Phase $\text{Fe}_{2,2}\text{Ir}_{0,8}\text{B}$ (Fe_3C -Typ) im Gleichgewicht. In Fe_2B ³ kann Fe durch Ir bis zu $\text{Fe}_{1,6}\text{Ir}_{0,4}\text{B}$ ersetzt werden, dabei ändern sich die Gitterparameter von $a = 5,110$, $c = 4,246$ auf $a = 5,198$, $c = 4,345$ Å für $\text{Fe}_{1,6}\text{Ir}_{0,4}\text{B}$.

Eine Untersuchung der Systeme Ir—{V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni}—B sowie Rh—{Mn,Fe,Co,Ni}—B ergab in den Kombinationen Ir—{Cr,Mn,Co}—B das Auftreten weiterer τ -Boride, dagegen konnte in den Systemen

* Herrn Prof. Dr. A. Knappwost in Freundschaft gewidmet.

Ir—{V,Ni}—B sowie in den Rh-haltigen Systemen bisher kein Hinweis für die Existenz analoger τ -Phasen festgestellt werden (untersuchter Temperaturbereich: 900—1100 °C).

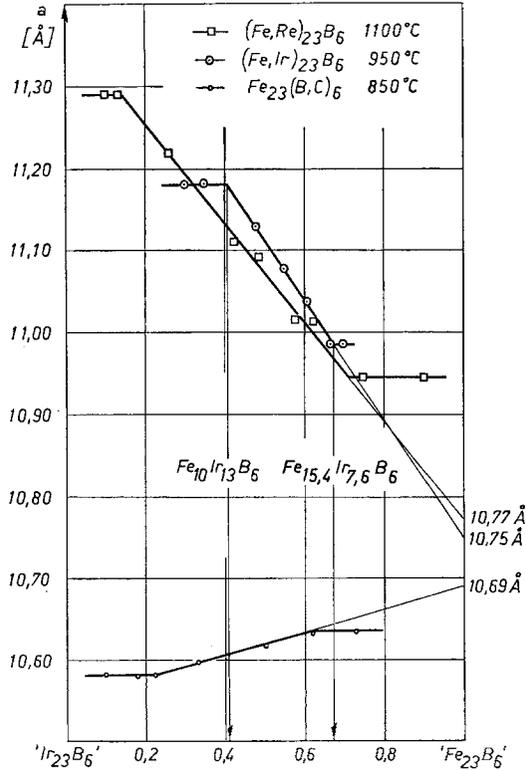


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter für die Mischphase $(\text{Fe},\text{Ir})_{23}\text{B}_6$ bei 950 °C. Mit eingetragen sind auch die Werte für die Mischphasen $(\text{Re},\text{Fe})_{23}\text{B}_6$ ¹⁴ und $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ ¹³

Für die Probenherstellung wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet:

- V: stückig, Koch Light Labs Ltd., Colnbrook, England; 99,8% V
- Cr: Elektrolytchrom in Pulverform, Schmelztechnik München; 99,5% Cr
- Mn: Elektrolytmangan, stückig, Fluka, Buchs, Schweiz; „puriss.“
- Fe: Carbonyleisenpulver, Fluka, Buchs, Schweiz; „puriss.“
- Co: Pulver, Koch Light Labs Ltd., Colnbrook, England; 99,5% Co
- Ni: Pulver, Fluka, Buchs, Schweiz; „puriss.“
- Rh: Pulver, Ögussa, Wien; 99,8% Rh
- Ir: Pulver, Ögussa, Wien; 99,9% Ir
- B: Pulver: Norton u. Co., Worcester, Mass.; 96% B kristallisiert: Fa. H. C. Starek, Berlin; 99,8% B

Das Vanadinmetall (in stückiger Form) wurde in verd. HCl gereinigt und nach Waschen in Aceton zu feinen Spänen gefeilt; das stückige Mangan in verd. HNO₃ gereinigt und nach Waschen in Aceton im Hartstoffmörser gepulvert.

0,1 bis 0,3 g Pulvergemisch wurde jeweils in Stahlmatrizen kalt verpreßt und in mit Tantal-Folie ausgekleideten Quarzampullen gesintert (900—1000 °C, 24 Stdn.). Die erhaltenen Sinterkörper wurden erneut gepulvert, verpreßt und nochmals gesintert. Für die manganhaltigen Proben betrug dann die Sintertemperatur 1150 °C. In keinem Falle war ein Angriff auf die Ta-Folie oder auf die Quarzinnenwand zu beobachten. Bei dieser Herstellungsart wird im übrigen sehr darauf geachtet, daß relativ wenig Kontaktstellen zwischen Preßling und Hülse bestehen.

Tabelle 1

Phase	a [Å]
Cr _{~13} Ir _{~10} B _{6+x} *	11,19 ₅
Mn _{~16} Ir _{~7} B ₆	11,15 ₅
Fe ₁₆ Ir ₇ B ₆ Fe-reich	10,97 ₈
Fe ₁₀ Ir ₁₃ B ₆ Ir-reich	11,18 ₀
Co _{~15} Ir _{~8} B _{6+x} *	10,85 ₅

* Borgehalt bzw. Metall/Bor-Verhältnis nicht näher bekannt.

In einigen Fällen wurden die kalt verpreßten Proben im Lichtbogen unter Zr-gegetertem Argon erschmolzen und anschließend homogenisiert. Die so erhaltenen Proben erwiesen sich „röntgenographisch homogen“.

Die τ -Phase im System Mn—Ir—B ließ sich bei einer Zusammensetzung Mn_{~16}Ir_{~7}B₆ (kein merklicher Bereich) homogen fassen. Das Röntgenogramm ist jenem von Fe_{15,4}Ir_{7,6}B₆ sehr ähnlich.

Die Cr- bzw. Co-haltigen τ -Boride treten erst bei Ansätzen mit höherem Borgehalt (Cr_{~35}Ir_{~25}B₄₀ bzw. Co_{~43}Ir_{~22}B₃₅) ausgeprägt in Erscheinung. Vermutlich liegen hier keine merklichen homogenen Bereiche vor.

Die Pulverdiagramme der Cr—Ir—B- τ - sowie der Co—Ir—B- τ -Phase sind untereinander sehr ähnlich; im Vergleich zum Pulverdiagramm der Phase (Fe, Ir)₂₃B₆ findet man jedoch einen charakteristischen Intensitätswechsel bei einigen schwachen Linien. Die Indizierung der Röntgenogramme mit einer kubisch flächenzentrierten Einheitszelle ist in allen Fällen zweifelsfrei.

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Gitterparameter der aufgefundenen τ -Boride.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $(\text{Fe}_{0,67}\text{Ir}_{0,33})_{23}\text{B}_6$,
Cr— K_α -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$				
	gem.	ber.		1)	2)	3)	4)	5)
(111)	—	32,7	—	2	0	1	2	10
(200)	—	43,6	—	0	0	0	16	3
(220)	86,9	87,2	sss	5	9	0	10	17
(311)	120,4	119,9	sss	3	0	2	2	8
(222)	131,5	130,8	sss	5	8	4	0	0
(400)	174,4	174,4	s	24	21	9	2	0
(331)	207,9	207,1	sss	5	4	1	1	0
(420)	218,5	218,0	s ⁺	27	36	36	74	33
(422)	262,2	261,6	s	22	30	41	77	64
(511)	295,0	294,2	sst	60	70	63	64	51
(333)				65	90	76	78	55
(440)	349,0	348,7	s	26	24	28	44	34
(531)	380,9	381,4	m	47	57	38	38	14
(600)	393,0	392,3	s ⁻	11	18	13	8	6
(442)				6	8	4	0	1
(620)	436,0	435,9	sss ⁻	1	1	4	13	13
(533)	467,6	468,6	sss	4	4	5	5	6
(622)	479,4	479,5	ss ⁻	7	10	11	23	10
(444)	524,0	523,1	sss	3	2	0	0	0
(711)	—	555,8	—	0	1	1	2	3
(551)				1	0	0	0	0
(640)	567,2	566,7	sss	3	3	2	0	0
(642)	—	610,3	—	1	2	0	5	8
(731)	—	643,0	—	0	1	0	0	1
(553)				1	0	1	1	2
(800)	697,0	697,5	ss	10	10	11	17	13
(733)	—	730,2	—	0	0	0	0	1
(820)	741,7	741,1	ss ⁺	3	5	6	15	6
(644)				15	18	17	32	15
(660)	784,8	784,7	st ⁻	46	66	63	83	58
(822)				12	17	22	39	32
(751)	817,1	817,3	st ⁻	35	42	40	40	35
(555)				17	19	17	17	13
(662)	—	828,2	—	1	1	1	8	3
(840)	872,3	871,8	st ⁻	58	62	33	15	4
(911)	904,7	904,5	st ⁻	39	45	30	30	12
(753)				26	33	20	20	5
(842)	915,3	915,4	sss	5	9	4	1	0

Ordnung der Metallatome in den Pulverrechnungen 1 bis 5:

1.

4 Fe	in 4a)	
8 Fe	in 8c)	
16,6 Fe + 15,4 Ir	in 32f)	$x = 0,383$
33,1 Fe + 14,9 Ir	in 48h)	$y = 0,169$

2. Fe in 4a und 8c, Rest stat. verteilt		
4 Fe	in 4a)
8 Fe	in 8c)
19,7 Fe + 12,3 Ir	in 32f)
29,6 Fe + 18,4 Ir	in 48h)
3. Fe und Ir stat. verteilt		
2,7 Fe + 1,3 Ir	in 4a)
5,3 Fe + 2,7 Ir	in 8c)
21,3 Fe + 10,7 Ir	in 32f)
32 Fe + 16 Ir	in 48 h)
4. Ir in 8c, Rest stat. verteilt		
2,9 Fe + 1,1 Ir	in 4a)
8 Ir	in 8c)
23,4 Fe + 8,6 Ir	in 32f)
35 Fe + 13 Ir	in 48h)
5. Ir in 4a und 8c, Rest stat. verteilt		
4 Ir	in 4a)
8 Ir	in 8c)
24,5 Fe + 7,5 Ir	in 32f)
36,8 Fe + 11,2 Ir	in 48h)

Die 24-Boratome liegen jeweils in 24e), $x = 0,275$; Raumgruppe: Fm3m.

Berechnung der Pulverintensitäten

Sowohl der ausgedehnte homogene Bereich der τ -Phase $(\text{Fe, Ir})_{23}\text{B}_6$ wie auch die relativ geringe Änderung der Intensitäten in Abhängigkeit vom Fe/Ir-Verhältnis legen eine statistische Verteilung der beiden Metallatome über deren Punktlagen in der Raumgruppe Fm3m nahe. In dem sehr ähnlichen Fall der Phase $(\text{Fe, Re})_{23}\text{B}_6$ ($\text{Re}_{20}\text{Fe}_3\text{B}_6$ bis $\text{Re}_7\text{Fe}_{16}\text{B}_6$) wurde mit einer solchen statistischen Verteilung der Metallatome über den gesamten Homogenitätsbereich eine gute Wiedergabe der Pulverintensitäten erreicht⁴; nur bei der Zusammensetzung $\text{Re}_7\text{Fe}_{16}\text{B}_6$ sollen die Re-Atome nach Davis⁵ bevorzugt die Lage 8 c) einnehmen.

Für $(\text{Fe, Ir})_{23}\text{B}_6$ läßt sich allerdings mit der vollkommen statistischen Verteilung keine befriedigende Berechnung der Pulverintensitäten erreichen. Eine gute Übereinstimmung erzielt man vielmehr mit einer bevorzugten Besetzung der Lagen 8 c), 4 a) und 48 h) durch Fe-Atome.

Tab. 2 zeigt Intensitätsberechnungen für eine Pulveraufnahme von $\text{Fe}_{15,4}\text{Ir}_{7,6}\text{B}_6$ für verschiedene Atomverteilungen. Die in der Pulverrechnung angepaßten Atomparameter (Tab. 2) sind von den idealen Werten ($x_{32f} = 0,382$, $y_{48h} = 0,167$) für geschlossene Metallatom-Packung wenig verschieden. Tab. 3 gibt die Intensitätsberechnung für $\text{Fe}_{11}\text{Ir}_{12}\text{B}_6$ sowie die zugrunde gelegte Atomverteilung an. Die Besetzung

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $(\text{Fe}_{0,48}\text{Ir}_{0,52})_{23}\text{B}_6$,
Cr- K_α -Strahlung

(hkl)	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ ber.	I gesch.	I ber.
(111)	—	31,8	—	3
(200)	—	42,4	—	1
(220)	—	84,7	—	1
(311)	117,5	116,5	sss	8
(222)	128,2	127,1	sss ⁻	4
(400)	169,7	169,5	s	23
(331)	201,9	201,2	sss	4
(420)	212,6	211,8	ss ⁺	16
(422)	254,9	254,2	ss ⁺	17
(511)	286,2	286,0	sst	{ 50
(333)				{ 47
(440)	339,5	338,9	s ⁺	29
(531)	371,2	370,7	m ⁻	34
(600)	381,3	381,3	ss	{ 7
(442)				{ 4
(620)	—	423,7	—	1
(533)	455,5	455,4	sss ⁺	5
(622)	466,9	466,0	sss ⁺	4
(444)	508,9	508,4	sss	3
(711)	—	540,2	—	{ 0
(551)				{ 1
(640)	551,0	550,8	sss	3
(642)	—	593,1	—	0
(731)	—	624,9	—	{ 0
(553)				{ 2
(800)	678,7	677,9	ss	11
(733)	—	709,6	—	0
(820)	720,3	720,2	ss	{ 2
(644)				{ 9
(822)	763,2	762,6	m	{ 9
(660)				{ 29
(751)	794,3	794,4	m	{ 29
(555)				{ 13
(662)	—	805,0	—	0
(840)	847,8	847,3	m ⁺	45
(911)	879,2	879,1	m	{ 25
(753)				{ 16
(842)	890,4	889,7	sss	3
(664)	—	932,1	—	1
(931)	963,9	963,8	m	49

Ordnung der Metallatome und Atomparameter für $(\text{Fe}_{0,48}\text{Ir}_{0,52})_{23}\text{B}_6$:

2,5 Fe + 1,5 Ir	in 4a)	
7,0 Fe + 1,0 Ir	in 8c)	
5,8 Fe + 26,2 Ir	in 32f)	$x = 0,382$
29,0 Fe + 19,0 Ir	in 48h)	$y = 0,169$

der Lagen 8 c) und 4 a) mit Fe-Atomen unterscheidet sich eindeutig von jener, die z. B. bei $\text{Ni}_{20}\text{Hf}_3\text{B}_6$ auftritt⁶, wo sozusagen das große Hf-Atom die Punktlage 4 a) und 8 c) besetzt. Dieser Besetzungsmodus bleibt über den gesamten Homogenitätsbereich weitgehend erhalten. Dabei werden von dem größeren Metallatom M' nur die Lagen 8 c) bei einer Zusammensetzung $M_{21}M_2'B_6$ oder 8 c) und 4 a) bei einer Zusammensetzung $M_{20}M_3'B_6$ eingenommen.

Die τ -Boride sind hinsichtlich der kristalchemischen Verhältnisse vor kurzem ausführlich von *Stadelmaier*⁷ erörtert worden. Im wesentlichen zeichnen sich zwei Gruppen ab, solche gemäß einer Formel $M_{20-21}M_{3-2}'B_6$ und jene τ -Boride mit einem M/M' -Verhältnis, das bei 1—2 liegt. Die Struktur kann aufgefaßt werden als relativ geschlossener, regulärer Metallatomverband, in dem sich Cluster von zentrierten Kuboktaedern und Würfeln in drei Richtungen [100], [010] und [001] abwechselnd aneinander reihen, wobei für das geordnete Borid $M_{21}M_2'B_6$ ein weiteres Metallatom M' die Nachbarschaft von 4 Kuboktaedern und 4 Würfeln zentriert. Es ergibt sich dann für die Umgebung von M' ein *Friauf*-Polyeder mit der *K. Z.* = 16 ($4 \times 3 + 4 \times 1$). Für die Umgebung des Boratoms (oder Nichtmetall X) ist das quadratische Antiprisma (*K. Z.* = 8) charakteristisch. Mit der *K. Z.* = 8 wäre grundsätzlich auch eine Besetzung der Würfel durch ein Nichtmetallatom entsprechend einer Zusammensetzung $(M, M')_{23}X_7$ möglich, dies ist aber wegen der ungewöhnlichen Umgebung (Würfel) nicht sehr wahrscheinlich⁷. Noch weniger dürfte eine Besetzung des quadratischen Antiprismas durch B_2 -Paare zutreffen⁸. Andererseits werden gelegentlich höhere Werte als 20,7 At% B gefunden, und möglicherweise gehören die τ -Cr, Ir- und -Co, Ir-Boride ebenfalls zu solchen τ -Boriden.

Wenn man die Cluster M_{13} oder $M_{12}M'$ bzw. M_8 als jeweils einen Baustein auffaßt, so ergibt sich eine Perowskit-Überstruktur, z. B. $[M_{13}][M_8]M_2'B_6$ ⁹. Sowohl die Cluster-Bildung wie auch die hohe *K. Z.* (16) von M' spricht dafür, daß die M' -Atome einen größeren Bereich (Radius) besitzen als die M -Atome. Tatsächlich sind es durchwegs große Metallatome, die als Stabilisatoren bei den $M_{20-21}M_{3-2}'B_6$ -Boriden auftreten. Bei der zweiten Gruppe kann man wegen der erheblichen Menge M' nicht mehr von einem Stabilisator sprechen. In Übereinstimmung damit steht auch der weitgehende statistische Austausch von M und M' , so daß hier die Formulierung $(M, M')_{23}B_6$ gemäß dem Cr_{23}C_6 -Typ zweckmäßig ist. Man sieht auch, daß die jeweiligen Vertreter $M-M'$ in diesem Falle meist gleichen oder benachbarten Gruppennummern entstammen. Anders ausgedrückt kann man sagen, daß in den entsprechenden Boriden das Verhältnis $R_{\text{Bor}}/R_{\text{Metall}}$ durch Zumischen von Mn, Re oder Ir etwas verkleinert, adjustiert wird. Der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Struktur erfolgt mit abnehmender

Differenz der Elektronegativität der Partner M und M' , d. h., daß der elektronische Einfluß gegenüber dem Radienverhältnis dominiert.

Ein bemerkenswert großer Homogenitätsbereich wurde von *Telegus*¹⁰ et al. auch für das $(\text{Re}, \text{Mn})_{23}\text{B}_6$ nachgewiesen ($\text{Re}_{4,5}\text{Mn}_{18,5}\text{B}_6$ bis $\text{Re}_{14,6}\text{Mn}_{8,4}\text{B}_6$ bei 800 °C). Die Ordnung wurde jedoch nicht näher untersucht.

Andrerseits werden das analoge τ -Mn- oder τ -Fe-Borid durch Bor/Kohlenstoff-Austausch ebenfalls stabilisiert^{11, 12, 13}. Die Daten für Fe-haltige τ -Phasen können nunmehr herangezogen werden, um den Parameter für eine fiktive „ Fe_{23}B_6 “-Phase zu ermitteln. In Abb. 1 ist neben dem τ -Ir—Fe—B der Verlauf des Gitterparameters für die Phasen $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ sowie für $(\text{Re}, \text{Fe})_{23}\text{B}_6$ eingetragen. Der lineare Verlauf, der auch die weitgehend statistische Verteilung stützt, erlaubt in allen Fällen, auf einen Parameter von etwa 10,74 Å zu extrapolieren. Eine befriedigende Lösung sowohl der Verteilung als auch des Besetzungsgrades einschließlich des genauen Metall-Bor-Verhältnisses ist bei dem Cr- und Co-haltigen τ -Borid erst von Einkristallen zu erwarten.

Literatur

- ¹ P. Rogl und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **104**, 943 (1973).
- ² A. Westgren, *Jernkont. Ann.* **117**, 501 (1933).
- ³ T. Lundström, *Arkiv Kemi* **31**, 230 (1969).
- ⁴ E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **97**, 718 (1966).
- ⁵ H. H. Davis, unveröffentlicht; Zitat bei H. H. Stadelmaier⁷.
- ⁶ E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **96**, 1144 (1965).
- ⁷ H. H. Stadelmaier in *B. C. Giessen: Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, New York-London: Plenum Press. 1969.
- ⁸ H. H. Stadelmaier, *Z. Metallk.* **54**, 640 (1963).
- ⁹ H. Nowotny, H. Boller und O. Beckmann, *J. Solid State Chem.* **2**, 462 (1970).
- ¹⁰ V. S. Telegus und Yu. B. Kuz'ma, *Dopov. Akad. Nauk RSR. Ser. A*, **10**, 945 (1969).
- ¹¹ M. Lucco Borlera und G. Pradelli: *Memor. Sc. fisiche, ecc. S VIII, Vol. X, Ser. II. 3*, 69 (1971).
- ¹² G. Papesch, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **104**, 933 (1973).
- ¹³ M. Lucco Borlera und G. Pradelli: *La Metallurgia Ital.* **59** (11), 907 (1967).
- ¹⁴ E. Ganglberger, *Diss. Univ. Wien* 1966.