

Über *SE**-Metall—Kobaltboride

Von

P. Rogl

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Oktober 1973)

Rare Earth—Cobalt Borides

YbCo_3B_2 , PrCo_2B_2 and HoCo_2B_2 have been prepared from the components. YbCo_3B_2 belongs to the ordered CaCu_5 -type structure, PrCo_2B_2 and HoCo_2B_2 crystallize with the ordered BaAl_4 -(ThCr_2Si_2)-type structure. The crystal chemistry of the isotopic series of $\text{RECo}_3\text{B}_2^*$ as well as of RECo_2B_2 compounds will be discussed.

In letzter Zeit sind mehrere Arbeiten über ternäre Verbindungen in den Dreistoffen *SE*-Metall—Kobalt—Bor erschienen. So wurden von *Kuz'ma* et al.¹ Verbindungen der Formel SECo_3B_2 mit geordnetem CaCu_5 -Typ beschrieben. Einige dieser Boride sind kürzlich von *Niihara* et al.² bestätigt worden. Kürzlich wurden von *Kuz'ma* et al.¹⁸ Verbindungen mit den Formeln SECo_4B , $\text{SECo}_{3,67}\text{B}_{1,33}$ ($\text{SE}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$) und $\text{SECo}_{3,5}\text{B}_{1,5}$ ($\text{SE}_2\text{Co}_7\text{B}_3$) aufgefunden, die sich ebenfalls vom CaCu_5 -Typ (SECo_5 -Verbindungen) herleiten. Weiters fanden *Kuz'ma* et al.³ ternäre SECo_4B_4 -Boride ($\text{SE} = \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ und Y) mit eigenem Typ (CeCo_4B_4 -Struktur). Schließlich wurden jüngst von *Niihara* et al.⁴ Boride der Formel SECo_2B_2 aufgefunden, die im geordneten BaAl_4 -Typ (ThCr_2Si_2 -Struktur) kristallisieren, sowie Boride $\text{Ce}(\text{Y})\text{Co}_{12}\text{B}_6$, deren Kristallstruktur noch nicht bekannt ist.

Eine Untersuchung der Boride mit den geordneten Strukturtypen CaCu_5 und BaAl_4 erscheint im Hinblick auf den kristallchemischen Zusammenhang mit dem Auftreten dieser Verbindungen von Interesse.

Probenherstellung

Für die Probenherstellung wurden Ausgangsstoffe hoher Reinheit verwendet**. Das *SE*-Metall wurde in Form von Feilspänen eingesetzt.

* *SE* = Seltene Erde, *RE* = Rare Earth.

** Bor (krist.), 99% B; Kobaltpulver, 99,5% Co; Praseodym, Ingots 3 N; Samarium, Ingots 2 N 7; Gadolinium, Ingots 3 N; Terbium, Ingots

Mischungen der Elemente im Gesamtgewicht von etwa 0,4—0,5 g wurden in Edelstahlmatrizen kalt verpreßt und im Lichtbogen unter Zr-gegetertem Argon geschmolzen. Einem geringen Verdampfungsverlust des *SE*-Metalls wurde Rechnung getragen, indem ein Überschuß (etwa 10 At% *SE*-Metall) zugesetzt wurde. Zwecks Homogenisierung sind die so hergestellten Proben erneut im Lichtbogen aufgeschmolzen, anschließend in Molybdänfolie verpackt und in Quarzröhrchen (eingeschmolzen) bei 900 °C etwa 70 Stdn. getempert worden.

Tabelle 1. *Auswertung einer Pulveraufnahme von YbCo₃B₂; Cr-K_α-Strahlung; ohne Absorptionskorrektur*

(<i>hkl</i>)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	<i>I</i> gesch.	<i>I</i> ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	70,9	70,4	s ⁺	42
(0001)	—	143,9	—	0
(11 $\bar{2}$ 0)	214,5	211,2	st	16
(10 $\bar{1}$ 1)		214,3		
(20 $\bar{2}$ 0)	281,8	281,6	st	79
(11 $\bar{2}$ 1)	355,2	355,1	m	56
(20 $\bar{2}$ 1)	—	425,5	—	0
(21 $\bar{3}$ 0)	493,2	492,8	ss	7
(0002)	576,0	575,4	ss ⁺	12
(30 $\bar{3}$ 0)	—	633,6	—	4
(21 $\bar{3}$ 1)	636,4	636,7	m	54
(10 $\bar{1}$ 2)	645,3	645,8	sss	6
(30 $\bar{3}$ 1)	777,2	777,4	m ⁻	37
(11 $\bar{2}$ 2)	785,9	786,6	ss	10
(2 $\bar{2}$ 40)	844,8	844,8	m	47
(20 $\bar{2}$ 2)	856,2	857,0	st	87
(3140)	915,8	915,2	ss ⁺	12
(2 $\bar{2}$ 41)	—	988,6	—	1

Die erhaltenen Legierungen zeigen durchwegs metallischen Glanz und erwiesen sich an Luft als beständig.

Es sei bemerkt, daß die Probenherstellung von Erbium-, Thulium- und Ytterbium-haltigen Ansätzen auch in anderer Weise versucht wurde. Kalt verpreßte Pillen wurden dabei in Molybdänfolie verpackt, in Quarz eingeschmolzen, auf 800 °C aufgeheizt und bei 800 °C etwa 50 Stdn. belassen. Anschließend erfolgte nach Pulvern eine analoge Prozedur mit Homogenisierung bei 800 °C (etwa 70 Stdn.). Nach dieser Methode ließ sich das Yb-haltige Co-Borid allerdings nicht herstellen.

2 N 7; Dysprosium, Ingots 2 N 7; Holmium, Ingots 3 N; Erbium, Ingots 2 N 7; Thulium, Ingots 3 N; Ytterbium, Ingots 3 N; Scandiumspäne 99,95% Se; Yttriumspäne, 99,9% Y, alle von Koch Light Labs. Ltd., Colnbrook, England. Cer: stückig, Fluka AG. Buchs, Schweiz, 99,5% Ce; 0,25% O.

Boride der Formel $SECo_3B_2$ mit geordneter $CaCu_5$ -Struktur

Mit Ausnahme von La, Pr, Nd, (Pm), Eu und Yb sind sämtliche Vertreter dieses Typs mit *SE*-Metallen bekannt. Nachstehende Untersuchung konzentrierte sich auf die *SE*-Metalle La, Pr, Nd und Yb, da Europium (und auch Pm) nicht zur Verfügung stand.

Während sich $YbCo_3B_2$ im Lichtbogen ohne Schwierigkeiten herstellen läßt, ergaben sich in Übereinstimmung mit den Befunden obiger

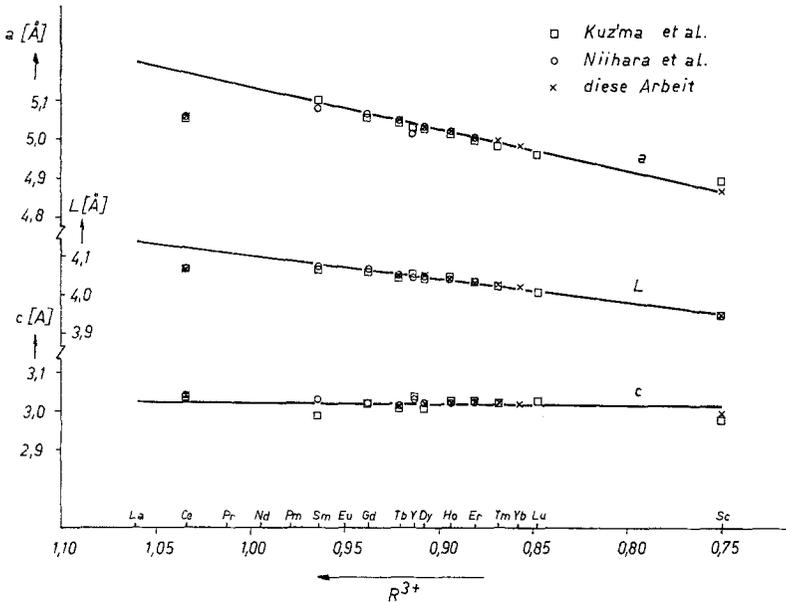


Abb. 1. Gitterparameter sowie $L = \sqrt[3]{V}$ der Boride $SECo_3B_2$ als Funktion des SE^{3+} -Radius

Autoren^{1, 2} keine Anhaltspunkte für die Bildung entsprechender Co-Boride mit Lanthan, Praseodym und Neodym.

Das Röntgenogramm von $YbCo_3B_2$ läßt sich mit einer hexagonalen Zelle ($c/a = 0,60_6$) vollständig indizieren. Dies sowie eine Intensitätsrechnung der Pulveraufnahme beweisen Isotypie mit dem geordneten $CaCu_5$ -Typ (Tab. 1).

Ferner wurden analoge Verbindungen mit Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Tm sowie mit Sc hergestellt. In allen Fällen wurde ein Borid der Formel $SECo_3B_2$ erhalten, das vielfach mit der weiter unten beschriebenen $SECo_2B_2$ -Verbindung im Gleichgewicht beobachtet wird. Die Gitterparameter sämtlicher Boride mit geordnetem $CaCu_5$ -Typ sind, soweit

Tabelle 2. *Gitterparameter der Boride $SECo_3B_2$*

$SECo_3B_2$	YCo_3B_2	$CeCo_3B_2$	$SmCo_3B_2$	$GdCo_3B_2$	$TbCo_3B_2$	$DyCo_3B_2$	$HoCo_3B_2$	$ErCo_3B_2$	$TmCo_3B_2$	$YbCo_3B_2$	$LuCo_3B_2$	
$a = 4,88_9$	5,033	5,057	5,101	5,059	5,048	5,028	5,026	5,003	4,991	—	4,959	<i>Kuz'ma</i>
$c = 2,977$	3,038	3,036	2,991	3,019	3,005	3,015	3,029	3,024	3,019	—	3,035	et al.
—	5,020	5,058	5,079	5,066	5,050	5,031	5,018	5,006	—	—	—	<i>Niihara</i>
—	3,027	3,040	3,031	3,022	3,009	3,021	3,028	3,024	—	—	—	et al.
4,864	—	5,061	—	—	5,048	5,033	5,017	5,005	4,999	4,985	—	diese
2,997	—	3,038	—	—	3,010	3,015	3,024	3,029	3,019	3,020	—	Arbeit

Tabelle 3. *Gitterparameter der Boride $SECo_2B_2$*

YCo_2B_2	$LaCo_2B_2$	$PrCo_2B_2$	$NdCo_2B_2$	$SmCo_2B_2$	$GdCo_2B_2$	$TbCo_2B_2$	$DyCo_2B_2$	$HoCo_2B_2$	
$a = 3,56_1$	3,616	—	3,586	3,563	3,573	3,557	3,546	—	<i>Niihara</i> et al.
$c = 9,35_8$	10,215	—	9,747	9,630	9,540	9,419	9,354	—	
3,561	3,617	3,599	—	3,580	3,574	3,561	3,558	3,551	diese Arbeit
9,353	10,225	9,932	—	9,671	9,555	9,416	9,327	9,245	

vorhanden, in Tab. 2 aufgenommen und den Literaturwerten gegenübergestellt. Ob merkliche Homogenitätsbereiche vorliegen, ist nicht untersucht.

Trägt man die Gitterparameter aller *SE*Co₃B₂-Verbindungen einschließlich ScCo₃B₂ und YCo₃B₂ als Funktion des *SE*³⁺-Radius⁶ auf; so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit (Abb. 1), wobei lediglich CeCo₃B₂ eine Ausnahme bildet. In Abb. 1 mit eingetragen ist auch

der Parameter $L = \sqrt[3]{V}$, der für die Darstellung dieser Abhängigkeit entsprechend einem Vorschlag von Parthé, noch zweckmäßiger ist⁷⁻⁹.

CeCo₃B₂ kommt etwas unter die Gerade *L* prop. $r_{SE^{3+}}$ zu liegen. Die relativ geringe Abweichung bedeutet, daß das Ceratom in CeCo₃B₂ nur zu einem geringen Anteil in einem höher ionisierten Zustand vorliegt, als dem Radius und damit dem Zustand Ce³⁺ entspricht. Volumen sowie *c/a*-Verhältnis sind bemerkenswerterweise gut vergleichbar mit jenen von SmCo₃B₂. Da für La, Pr und Nd offenbar keine Verbindung im geordneten CaCu₅-Typ besteht, sind CeCo₃B₂ bzw. SmCo₃B₂ unter diesen ternären *SE*-Boriden die Vertreter mit dem größten Volumen. Demnach scheint die Ursache für das Fehlen der La-, Pr- bzw. Nd-Verbindungen im Radienverhältnis der beteiligten Atome zu liegen. Das ebenfalls relativ große Cer vermag nur durch Kontraktion (höher geladener Zustand) diesen Typ zu stabilisieren. Ein analoger Zustand ist aber für Lanthan nicht möglich und bei Praseodym bzw. Neodym wenig wahrscheinlich. Nach der Seite kleiner *SE*-Atome wie z. B. Lu oder Sc gibt es dagegen keine Einschränkung für das Auftreten der geordneten CaCu₅-Struktur und dies gilt auch für die Boride Zr(Hf)Co₃B₂¹⁰.

Das Radienverhältnis $r_{SE}/r_{Co,B}$ scheint für das Auftreten aller CaCu₅-Abkömmlinge in der Verbindungsreihe *SE*Co₅ → *SE*Co₄B → *SE*Co_{3,67}B_{1,33} → *SE*Co_{3,5}B_{1,5} → *SE*Co₃B₂ bestimmend zu sein. Das Radienverhältnis $r_{SE}/r_{Co,B}$ nimmt dabei von *SE*Co₅ → *SE*Co₃B₂ zu. Ist nun das Radienverhältnis für die kleinen *SE*-Atome in der *SE*Co₅-Verbindung ungünstig, so werden durch Co/B-Substitution wieder CaCu₅-Abkömmlinge beobachtet.

Umgekehrt läßt sich in *SE*Co₅ für die größeren *SE*-Atome (z. B. La, Pr, Nd) Co noch weitgehend durch B ersetzen, wie dies die Verbindungsreihen LaCo₅ → LaCo₄B und Pr(Nd)Co₅ → Pr(Nd)Co_{3,67}B_{1,33} → Pr(Nd)Co_{3,5}B_{1,5} beweisen.

Das neue Borid YbCo₃B₂ liegt genau auf der *L* prop. $r_{SE^{3+}}$ -Geraden, schließt sich hier also dem Verhalten der übrigen Seltenen Erden an.

Auffallend ist die weitgehend konstante *c*-Achse aller *SE*Co₃B₂-Verbindungen, welche die hohe Stabilität der trigonal-prismatischen [Co₆B]-Aggregate zum Ausdruck bringt.

Boride mit ThCr_2Si_2 -Struktur

Die bereits bekannten SE -Co-Boride⁴ mit Y, La, Sm, Gd, Tb und Dy konnten hier bestätigt werden. Die Gitterparameter (Tab. 3) stehen im Einklang mit den von *Niihara*⁴ angegebenen Werten.

Probenansätze mit Pr und Ho lassen im Röntgenogramm unschwer das Muster des ThCr_2Si_2 -Typs erkennen. Die Pulverdiagramme sind

Tabelle 4. *Auswertung einer Pulveraufnahme von PrCo_2B_2 ; Cr- K_α -Strahlung; ohne Absorptionskorrektur*

(<i>hkl</i>)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	<i>I</i> gesch.	<i>I</i> ber.
(002)	—	53,2	—	1
(101)	115,2	114,6	st	76
(110)	—	202,6	—	1
(004)	213,3	212,8	s ⁺	29
(103)	221,7	221,0	m ⁻	41
(112)	255,6	255,8	sst	100
(200)	405,9	405,2	s	27
(114)	—	415,4	—	0
(105)	434,4	433,8	ss ⁺	15
(202)	—	458,4	—	0
(006)	—	478,8	—	0
(211)	520,0	519,8	s ⁻	19
(204)	618,1	618,0	s ⁺	30
(213)	626,2	626,2	s	23
(116)	682,1	681,4	m ⁻	34
(107)	753,7	753,0	ss	10
(220)	810,7	810,4	s	23
(215)	838,6	839,0	s ⁺	31
(008)	851,4	851,3	ss	13
(222)	—	863,6	—	1
(206)	—	884,0	—	1
(301)	925,5	925,0	ss	18

jeweils mit einer tetragonalen Zelle vollständig indizierbar (Tab. 3). Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Pulverintensitäten für PrCo_2B_2 geht aus Tab. 4 hervor. Die Intensitäten in den Pulveraufnahmen von HoCo_2B_2 und PrCo_2B_2 sind praktisch gleich, weshalb auf Wiedergabe für HoCo_2B_2 verzichtet wird.

Versuche mit Ce, Er und Tm die Reihe der $SE\text{Co}_2\text{B}_2$ -Boride zu erweitern, waren erfolglos. Auch Proben, die bei 800 °C gesintert waren, ergaben keinen Hinweis auf Bildung analoger $SE\text{Co}_2\text{B}_2$ -Boride. Es treten andere Phasen auf.

Trägt man wieder die Gitterparameter bzw. *L* der $SE\text{Co}_2\text{B}_2$ -Verbindungen und des YCo_2B_2 als Funktion des Radius von SE^{3+} auf, so

ergibt sich ebenfalls Proportionalität (Abb. 2). In der ThCr_2Si_2 -Struktur sind je zwei $[\text{SE}_4\text{Co}_2\text{B}]$ -Prismen über eine gemeinsame Fläche so verknüpft, daß Borpaare entstehen könnten. Dieses Bauelement

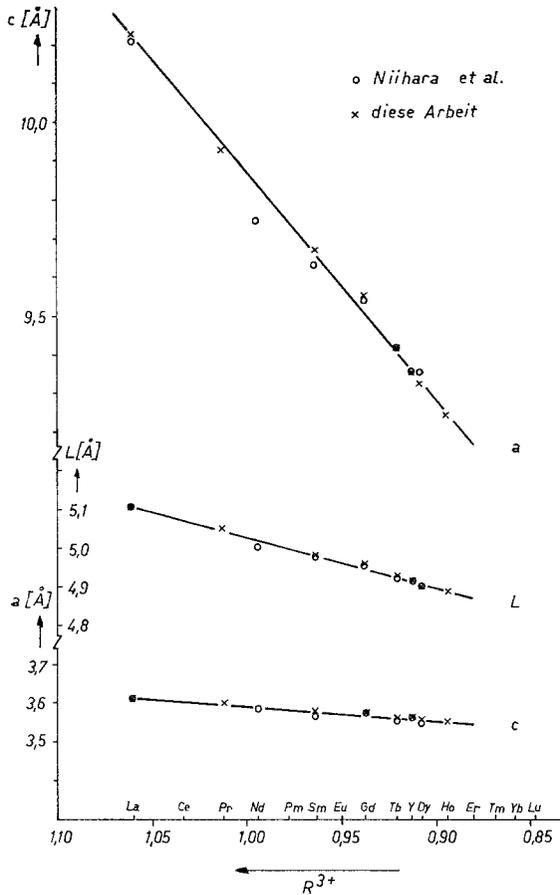


Abb. 2. Gitterparameter sowie $L = \sqrt[3]{V}$ der Boride SECo_2B_2 als Funktion des SE^{3+} -Radius

mit Borpaaren entspricht jenem, das im W_2CoB_2 -Typ¹¹ vorkommt. Insbesondere ist die Zelle der W_2CoB_2 -Struktur infolge der Innenzentrierung gleich aufgebaut wie die Zelle von z. B. YCo_2B_2 . Es ist lediglich die Achse der Bor-Hanteln um 90° verdreht; dadurch ist auch das Achsenverhältnis der beiden Strukturtypen verschieden. Allerdings würde die Ausbildung von Borpaaren ($\text{B}-\text{B} \approx 1,80 \text{ \AA}$) einen Para-

meter $z = 0,405$ gegenüber $z = 0,375$ verlangen und eine Verringerung des Abstandes B—SE und Vergrößerung des Abstandes B—Co nach sich ziehen. Es fehlt jedoch eine genaue Analyse des Borparameters. Nimmt man an, daß in der ThCr₂Si₂-Struktur die Co-Atome die teilweise vom SE-Atom abgegebenen Elektronen aufnehmen, so scheint eine solche B—B-Paarbildung plausibel. Schließlich ist auch der Bor-gehalt von 40 At% B nach den allgemeinen Bauprinzipien der Boride¹² mit dem Auftreten von Bor-Hanteln verträglich.

Es bestehen aber auch Gründe für die Annahme isolierter Bor-Atome, vor allem wenn man die ungeordnete Struktur (BaAl₄-Typ) sowie die zahlreichen ternären Silicide und Germanide^{8, 13–15} vom ThCr₂Si₂-Typ betrachtet. Für diese sind jeweils die Parameter ermittelt, welche keinerlei Hinweis für eine Vergrößerung von z_B liefern. Damit tritt stärker das quadratische Antiprisma [SE₄Co₄B] als Bauelement in den Vordergrund, das vergleichsweise im Ta₂B (33,3 At% B) existiert.

Kristallchemisch interessant sind ferner die zu ThCr₂Si₂ antitypen Verbindungen Ln₂O₂Te (Ln = La — Dy). Erst kürzlich wurde von *Boller*¹⁶ mit Bi₂O₂Se ein weiterer Vertreter dieses Typs beschrieben. Auf die Ähnlichkeit zwischen BaAl₄ und K₂NiF₄ wurde bereits früher aufmerksam gemacht¹⁷. Gegenüber den metallischen Vertretern besteht bei den ionischen Verbindungen dieses Typs die Tendenz einer Verkleinerung des z -Parameters, mit anderen Worten, die Bildung isolierter Atome (Ionen) verstärkt sich.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich aufrichtig für sein förderndes Interesse und die stete Anteilnahme am Gelingen dieser Arbeit, für zahlreiche wertvolle Hinweise und Diskussionen sowie für die Durchsicht des Manuskriptes.

Die Probenherstellung mit Hilfe des Lichtbogenofens wurde am Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe durchgeführt, wofür Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* herzlich gedankt sei.

Literatur

- ¹ Yu. B. Kuz'ma, P. I. Krypyakevich und N. S. Bilomishko, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. Ser. A **10**, 939 (1969).
- ² K. Niihara und S. Yajima, Bull. Chem. Soc. Jap. **46**, 770 (1973).
- ³ Yu. B. Kuz'ma und N. S. Bilomishko, Kristallografiya **16**, 1030 (1971).
- ⁴ K. Niihara, T. Shishido und S. Yajima, Bull. Chem. Soc. Jap. **46**, 1137 (1973).
- ⁵ K. Niihara und S. Yajima, Chem. Lett. [Chem. Soc. Jap.] **1972**, 875.
- ⁶ D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5237 (1954).

- ⁷ E. Parthé, Colloqu. Internat. sur les Dérivés Semi-Métalliques, S. 195. Paris: CNRS. 1967.
- ⁸ W. Rieger und E. Parthé, Mh. Chem. **100**, 444 (1969).
- ⁹ G. Hanel und H. Nowotny, Mh. Chem. **101**, 443 (1970).
- ¹⁰ Yu. B. Voroschilov, P. I. Krypyakevich und Yu. B. Kuz'ma, Kristallografya **15**, 934 (1970).
- ¹¹ W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 378 (1966).
- ¹² P. Rogl, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **103**, 965 (1972).
- ¹³ Z. Ban und M. Sikirica, Z. Anorg. Allgem. Chem. **356**, 96 (1967).
- ¹⁴ O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii und P. I. Krypyakevich, Neorgan. Mater. **2**, 2151 (1966); Chem. Abstr. **66**, 99 296 y (1967).
- ¹⁵ I. Mayer und J. Cohen, J. Less Common Metals **29**, 221 (1972).
- ¹⁶ H. Boller, Mh. Chem. **104**, 916 (1973).
- ¹⁷ H. Nowotny, F. Holub und A. Wittmann, NPL, Symposium Nr. 9, 1959, 3 E., 1/10.
- ¹⁸ Yu. B. Kuz'ma und N. S. Bilonishko, Kristallografya **18**, 710 (1973).