

## Neue Komplexboride\*

Von

**P. Rogl** und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1973)

### *New Complex Borides*

$V_{0.5}Ru_{0.5}B$  and  $Ni_{0.5}Ru_{0.5}B$  crystallize with FeB-type structure. The stability of these compounds with respect to the participating metals will be discussed within the structurally related monoborides.  $Fe_{2.2}Rh_{0.8}B$  and  $Fe_{2.2}Ir_{0.8}B$  crystallize with  $Fe_3C$ -type structure. The stabilizing influence of  $T = Mo, W, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd$  and  $Pt$  will be investigated.

Über einige Komplexboride mit Platinmetallen wurde vor kurzem berichtet<sup>1</sup>. In Fortführung dieser Arbeiten werden nachstehend weitere solche Verbindungen mit FeB-Typ einerseits und  $Fe_3C$ -Typ andererseits beschrieben.

Der Strukturwechsel an einheitlichen Verbindungsgruppen kann im allgemeinen durch Einbeziehung der entsprechenden ternären Verbindungen besser verstanden werden. Ein interessantes Beispiel liegt vor allem bei den metallischen Monoboriden vor, die hier bezüglich ihres Existenzbereiches eingehend betrachtet werden.

### Probenherstellung

Folgende Ausgangsstoffe wurden verwendet:

- V: stückig, Koch-Light Labs. Ltd., Colnbrook, England, 99,8% V
- Fe: Carbonyleisenpulver, Fluka, Buchs, Schweiz, „puriss.“
- Co: Pulver, Koch-Light Labs. Ltd., Colnbrook, England, 99,5% Co
- Ni: Pulver, Fluka, Buchs, Schweiz, „puriss.“
- Ru: Pulver, Degussa, Zweigniederlassung Hanau; „chem. rein“
- Rh: Pulver, Ögussa, Wien, 99,8% Rh
- Pd: Pulver, Ögussa, Wien, 99,8% Pd
- Os: Pulver, Heraeus, Hanau, 99,85% Os
- Ir: Pulver, Ögussa, Wien, 99,9% Ir

\* Herrn Professor Dr. G. Brauer zum 65. Geburtstag mit herzlichsten Wünschen gewidmet.

Pt: Blechstücke, „chem. rein“

B: Pulver, Norton und Co., Worcester, Mass., 96% B; kristallisiert, Fa. H. C. Starck, Berlin, 99,8% B.

Das Vanadinmetall (in stückiger Form) wurde zuerst mit verd. HCl oberflächlich gereinigt und nach Waschen mit Aceton zu feinen Spänen gefeilt.

0,1 bis 0,5 g Pulvergemisch wurde jeweils kalt verpreßt und anschließend in mit Tantal-Folie ausgekleideten Quarzampullen eingeschmolzen. Ein Teil der Proben wurde zwischen 1000 und 1200 °C gesintert (etwa 24 Std.). Ein anderer Teil der Ansätze wurde unter Zr-gegetertem Argon im Lichtbogen geschmolzen und nachträglich homogenisiert. Gelegentlich wurden Proben auch in einem Hochfrequenzofen (bei etwa  $10^{-5}$  Torr) auf einer Bornitridunterlage aufgeschmolzen und homogenisiert (1200 °C, etwa 1 Stde.); eine Reaktion mit der BN-Unterlage konnte nicht bemerkt werden. Unter diesen Herstellungsbedingungen ließen sich durchwegs röntgenographisch einheitliche Proben erzielen.

### Neue Boride mit FeB-Typ: (V,Ru)B und (Ni,Ru)B

Der Strukturwechsel bei den Übergangsmetall-Monoboriden wurde bereits mehrfach beschrieben<sup>2</sup>. Insbesondere läßt sich der Übergang vom FeB-Typ zum CrB-Typ geometrisch durch einen einfachen Shift verstehen<sup>3</sup>. Eine andere Deutung (Wechsel von Parkett- zu Ziegellagen-Muster) wird von *Kripyakevich et al.*<sup>4</sup> versucht. Ebenso vermittelt die  $\delta$ -MoB-Wechselstruktur zwischen dem CrB-Typ einerseits und dem  $\delta$ -MoB-Typ andererseits<sup>5, 6</sup>. Diese Entwicklungsreihe setzt sich außerdem bei den Edelmetall-haltigen Boriden fort, indem beispielsweise der stufenweise Übergang:  $\text{RuB}_{1,1} \rightarrow \text{Mo}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$  (FeB-Typ)  $\rightarrow \text{Mo}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{B}$  (CrB-Typ)  $\rightarrow \text{MoB}$  ( $\delta$ -MoB-Typ) beobachtet wird<sup>1</sup>. Ein einfacherer Übergang dieser Art war bereits früher z. B. bei:  $\text{TiB}$  (FeB-Typ)  $\rightarrow \text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{B}$  (CrB-Typ)  $\rightarrow \text{MoB}$  ( $\delta$ -MoB-Typ) aufgefunden worden<sup>7</sup>. Danach sieht es so aus, als ob nicht allein die Größenverhältnisse der beteiligten Atome entscheidend wären, sondern wiederum ein elektronischer Einfluß, wobei Erhöhung der Außenelektronenzahl, z. B. durch das Edelmetall, den FeB-Typ begünstigt.

Zu den kürzlich beschriebenen Vertretern dieser Klasse, z. B.  $\text{Cr}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ <sup>1</sup>, kommen zwei weitere hinzu, nämlich  $\text{V}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$  und  $\text{Ni}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ ; beide Verbindungen sind bei den gewählten Herstellungsbedingungen innerhalb eines merklichen Homogenitätsbereiches stabil (etwa  $\text{V}_{0,4-0,6}\text{Ru}_{0,6-0,4}\text{B}$ ,  $\text{Ni}_{0,75-0,4}\text{Ru}_{0,25-0,6}\text{B}$ ). Da VB und NiB wieder zum CrB-Typ gehören, liegt demnach ein weiterer Fall von Strukturwechsel bei Monoboriden vor.

Als Beweis sind in Tab. 1 Vermessung und Intensitätsberechnung von  $\text{V}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$  angeführt. Mit der Annahme statistischer Verteilung der Metallatome sowie der für  $\text{W}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$  ermittelten Atomparameter<sup>1</sup> ergibt sich ausgezeichnete Übereinstimmung bezüglich des Pulver-

diagrammes. Das entsprechende Röntgenogramm von  $\text{Ni}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$  unterscheidet sich praktisch nicht von jenem für  $\text{V}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$ . Der Gang des Volumens der Elementarzelle der Monoboride  $\{\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ni}\}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}\text{B}$

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $(\text{V}_{0,5}\text{Ru}_{0,5})\text{B}$ ; Cr-K $\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$I$ gesch.	$I$ ber.
(101)	108,8	108,7	s <sup>-</sup>	19
(200)	156,2	155,4	s <sup>+</sup>	29
(011)	216,8	216,1	m	56
(201)	226,2	225,3	s <sup>+</sup>	37
(111)	255,3	254,9	st	84
(002)	—	279,5	—	0
(210)	302,5	301,5	m	56
(102)	319,0	318,4	st <sup>-</sup>	63
(211)	372,0	371,4	s <sup>+</sup>	27
(301)	420,0	419,5	s <sup>+</sup>	29
(202)	—	434,9	—	0
(112)	465,1	464,5	s <sup>+</sup>	24
(311)	—	565,6	—	2
(212)	—	581,1	—	0
(020)	585,4	584,7	s	21
(400)	—	621,5	—	1
(302)	—	629,1	—	1
(103)	—	667,8	—	3
{(401)}	692,0	{691,4	s	{18
{(121)}		{693,4		{4
(220)	739,4	740,1	ss <sup>-</sup>	10
(410)	767,3	767,6	s <sup>+</sup>	32
{(013)}	775,3	{775,1	st	{17
{(312)}		{775,3		{66
(203)	785,7	784,3	ss	12
{(221)}	810,2—813,6	{810,0	st	{25
{(113)}		{814,0		{32
(411)	837,9	837,5	sss	5
(022)	—	864,2	—	0
(402)	—	901,0	—	0
(122)	902,9	903,1	sst	100
(213)	930,5	930,5	m <sup>-</sup>	39

geht aus Abb. 1 hervor und spiegelt in erster Linie die Größenverhältnisse der Metallatome wider. Allerdings zeigt sich für das mit Ru etwa gleich große Vanadinatom eine relativ stark negative Abweichung von der Additivität. Dies erklärt sich wohl aus der statistischen Besetzung im Verein mit dem Platzbedarf.

Der Strukturwechsel vom CrB-Typ zum FeB-Typ geht verhältnis-

mäßig leicht bei NiB vor sich (bereits bei  $\text{Ni}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}\text{B}$ ), während für CrB und noch mehr für VB ein größerer Austausch Cr/Ru bzw. V/Ru erforderlich ist ( $\text{Cr}_{0,67}\text{Ru}_{0,33}\text{B}$  und  $\text{V}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}\text{B}$ ). (Ni,Ru)B kann demnach mit CoB (FeB-Typ) verglichen werden. Man erkennt daraus zwar einen Einfluß der Valenz(Außen-)elektronen, doch lassen sich die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht in ein einfaches System einordnen. Für die binären Monoboridtypen wird aber eine derartige Relation von Pearson<sup>8</sup> vorgeschlagen.

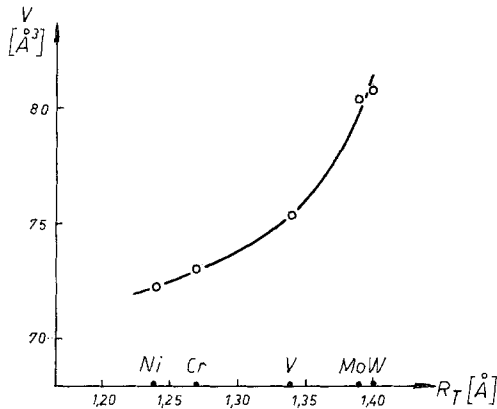


Abb. 1. Verlauf des Volumens der Elementarzelle der Monoboride  $\text{Ru}_{0,5}\text{T}_{0,5}\text{B}$  ( $T = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ni}$ ) in Abhängigkeit vom Goldschmidttradius  $R_T$

In anderer Weise kann auch angenommen werden, daß die Edelmetallboride, die nur teilweise kettenartige B—B-Elemente enthalten sollten, durch Metallsubstitution in den FeB-, CrB- oder  $\delta$ -MoB-Typ übergeführt werden. Was die zuletzt genannte Struktur betrifft, so sei bemerkt, daß z. B.  $\text{V}_{0,4}\text{Re}_{0,6}\text{B}$  im  $\delta$ -MoB-Typ kristallisiert<sup>9</sup>.

$\text{RuB}_{1,1}$  und  $\text{OsB}_{1,2}$  werden als  $\text{AlB}_2$ -Defektstrukturen beschrieben<sup>10</sup>, das heißt, daß keine vollständige Auflösung des zweidimensionalen Bor-Netzes stattgefunden hat. Es bleiben — sofern ein Metalldefekt

Tabelle 2. Gitterparameter und Volumen der neuen Komplexboride im FeB-Typ

Zusammensetzung	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\text{Ru}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{B}$	5,82 <sub>3</sub>	2,99 <sub>8</sub>	4,33 <sub>3</sub>	75,6
$\text{Ru}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{B}$	5,81 <sub>2</sub>	2,99 <sub>6</sub>	4,33 <sub>3</sub>	75,4
$\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{B}$	5,64 <sub>0</sub>	3,12 <sub>2</sub>	4,13 <sub>9</sub>	72,9
$\text{Ru}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$	5,61 <sub>3</sub>	3,11 <sub>7</sub>	4,12 <sub>8</sub>	72,2
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{B}$	5,57 <sub>6</sub>	3,06 <sub>5</sub>	4,07 <sub>0</sub>	69,6

ausgeschlossen wird — B—B-Kettenaggregate bestehen. Diese sind von gleicher Art wie Teile der Monoboridketten.

Die Gitterparameter der neuen Monoboride mit FeB-Typ sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

### Komplexboride der Formel $(\text{Fe}, T)_3\text{B}$ ( $T = \text{Mo}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ )

Die hier zu beachtenden, konkurrierenden Strukturtypen  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Ti}_3\text{P}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$  wurden bereits von *Rundqvist*<sup>11</sup> diskutiert. Die beiden erstgenannten lassen sich nach *Lundström*<sup>12</sup> durch ein verschiedenes Radienverhältnis charakterisieren ( $r_X/r_T \geq 0,81$ ).

Während das mit Molybdän stabilisierte Eisenborid  $\text{Fe}_{2,6}\text{Mo}_{0,4}\text{B}$  zum  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ gehört<sup>13</sup>, treten mehrere Boride dieser Zusammensetzung, z. B.  $\text{Pd}_3\text{B}$ , im Zementittyp auf<sup>14</sup>. Auch ist bekannt, daß in  $\text{Fe}_3\text{C}$  Kohlenstoff durch Bor ersetzt werden kann<sup>15, 16, 17</sup>. Es wurde daher untersucht, wodurch dieser Strukturwechsel hervorgerufen wird. Dazu wurde die Reihe  $(\text{Fe}, T)_3\text{B}$  mit  $T = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$  und  $\text{Pt}$  erneut betrachtet. Für  $\text{Fe}_{2,6}\text{Re}_{0,4}\text{B}$ <sup>18</sup> und  $\text{Fe}_{2,6}\text{Ru}_{0,4}\text{B}$ <sup>19</sup> ist der  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ schon früher festgestellt worden, so daß sich das Augenmerk auf die experimentelle Untersuchung der Systeme  $\text{Fe}-(\text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt})-\text{B}$  konzentrierte.

Dabei zeigte sich, daß offensichtlich keine Stabilisierung einer  $(\text{Fe}, T)_3\text{B}$ -Phase in Os- und Pt-haltigen Kombinationen möglich ist. Dagegen wurden die Phasen  $\text{Fe}_{2,2}\text{Rh}_{0,8}\text{B}$  und  $\text{Fe}_{2,2}\text{Ir}_{0,8}\text{B}$  aufgefunden.

Ein Hinweis auf die leichte Stabilisierung einer  $(\text{Fe}, T)_3\text{B}$ -Phase im Zementittyp ergibt sich mittelbar aus der weitgehenden Ersetzbarkeit von Kohlenstoff durch Bor in  $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ , die bei 1000 °C bis  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,8}\text{C}_{0,2}$  reicht<sup>15, 16, 17</sup> und möglicherweise noch etwas höher liegt ( $\text{Fe}_3\text{B}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ ). Als Mittelwerte für ein fiktives „ $\text{Fe}_3\text{B}$ “ ergeben sich nach Extrapolation:  $a = 5,44$ ;  $b = 6,64$  und  $c = 4,44$  Å. Daraus entsteht eine einheitliche isotype Reihe: „ $\text{Fe}_3\text{B}$ “  $\rightarrow$   $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{Ni}_3\text{B}$  ( $\text{Pd}_3\text{B}$ ), was zur Annahme führt, daß die Modifizierung des elektronischen Zustandes am Metallatom durch Erhöhung der Außenelektronen für die Bildung eines Borzementits günstig ist. Mit diesem Problem hat sich bereits *Fruchart*<sup>20</sup> befaßt, der nur die Elektronenzahl der Metallatome ( $\text{Fe}_I$ ) in der Punktlage 4 c) neben den Elektronen der Kohlenstoff- bzw. Boratome für maßgebend ansieht. Der Grund für diese Annahme liegt nach obigem Autor in den kurzen Abständen  $\text{Fe}_I-\text{C}$  im Zementit, wie sie von *Lipson* und *Petch*<sup>21</sup> bestimmt wurden.

Zum Beweis für die Zementitstruktur von  $\text{Fe}_{2,2}\text{Ir}_{0,8}\text{B}$  und  $\text{Fe}_{2,2}\text{Rh}_{0,8}\text{B}$  ist in Tab. 3 die Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Fe}_{2,2}\text{Ir}_{0,8}\text{B}$  wiedergegeben. Sehr gute Übereinstimmung zwischen

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $(\text{Fe}_{0,7}\text{Ir}_{0,3})_3\text{B}$ ; Cr-K $\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$I$ gesch.	$I$ ber.
(011)	—	89,5	—	1
(101)	—	106,4	—	0
(020)	—	110,6	—	2
(111)	—	134,0	—	3
(200)	—	178,0	—	1
(210)	206,5	205,6	ss	11
(121)	217,9	217,0	s	25
(201)	240,5	239,9	ss	12
(002)	248,0	247,6	sss	3
(211)	268,4	267,5	s	24
(220)	289,6	288,6	s <sup>+</sup>	31
(102)	292,3	292,0	s <sup>+</sup>	30
(031)	311,6	310,7	m <sup>-</sup>	40
(112)	320,7	319,7	s <sup>+</sup>	27
(221)	350,7	350,5	s <sup>-</sup>	20
(131)	356,2	355,2	ss <sup>+</sup>	16
(022)	—	358,1	—	1
(122)	403,6	402,6	ss <sup>+</sup>	13
(202)	—	425,4	—	1
(230)	427,7	426,8	ss <sup>-</sup>	7
(040)	443,2	442,3	sss	3
(212)	—	453,2	—	1
(301)	462,5	462,4	ss	14
(231)	490,4	488,7	sss	0
(311)		490,0		2
(222)	—	536,2	—	1
(132)	—	540,9	—	1
(141)	548,0	548,7	sss	3
(321)	—	573,0	—	0
(013)	—	584,7	—	0
(103)	—	601,6	—	0
(240)	621,1	620,3	sss	3
(113)	630,0	629,2	sss	2
(302)	—	648,1	—	0
(232)	—	674,4	—	1
(312)	—	675,7	—	0
(241)	—	682,2	—	0
(042)	—	689,9	—	0
(331)	712,8	711,2	ss <sup>+</sup>	0
(400)		712,0		0
(123)		712,2		16
(142)	—	734,4	—	0
(203)		735,1		0
(410)	—	739,6	—	0
(051)	754,0	753,1	sss	3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$(hkl)$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	$I$ gesch.	$I$ ber.
$(322)$	759,3	758,7	sss	5
$(213)$		762,7		
$(401)$	773,5	773,9	$s^-$	18
$(151)$	798,4—801,2	797,6	$ss^-$	6
$(411)$		801,5		
$(033)$	806,6	805,9	sss	4
$(420)$	821,7	822,6	sss	5
$(223)$	846,1	845,7	sss	3
$(133)$	849,8	850,4	$s^+$	30
$(242)$	868,7	867,9	$ss^+$	0
$(250)$		869,2		
$(421)$	883,8	884,5	sss	5
$(332)$	895,9	896,9	st	77
$(341)$	905,0	904,7	sss	5
$(251)$	930,8	931,1	$m^-$	42
$(303)$	957,1	957,6	$st^-$	66
$(402)$	—	959,6	—	0
$(430)$	960,7	960,8	$m^+$	58
$(152)$	983,3	983,3	st	100
$(233)$	—	983,9	—	1

beobachteten und berechneten Intensitäten wird mit den Parametern für  $Ni_3B^{22}$  erreicht; für die Metallpositionen wird eine statistische Verteilung von Fe- und Ir-Atomen zugrunde gelegt. Überstrukturlinien (das heißt, Hinweise auf eine eventuelle Ordnung) waren an den Pulveraufnahmen der untersuchten Proben nicht festzustellen.

Neben den ternären Boriden, z. B.  $Fe_{2,6}\{Mo,Re,Ru\}_{0,4}B$ , die schon oben erwähnt wurden, gehört auch  $Fe_3(P_{0,71}B_{0,29})^{23}$  zum  $Ti_3P$ -Typ. Ein kleineres Verhältnis  $r_B/r_T$  spricht für die Bevorzugung der  $Fe_3C$ -Struktur, die sich mit dem trigonal-prismatischen Bauelement  $[T_6X]$  bereits stärker an die Einlagerungsverbindungen anschließt. Sinngemäß würde sich dabei vor den Einlagerungsstrukturen mit oktaedrischen Bauelementen z. B. der  $Re_3B$ - oder der  $Mo_2IrB_2$ -Typ<sup>1</sup> mit sowohl oktaedrischen als auch trigonal-prismatischen Bauelementen einschieben.

Die neu beobachteten ternären Boride  $Fe_{2,2}Rh_{0,8}B$  und  $Fe_{2,2}Ir_{0,8}B$  können in das Schema:  $Fe_3P \rightarrow Ti_3P \rightarrow Fe_3C$ -Typ eingeordnet werden. In beiden Fällen besteht ein etwas kleineres Verhältnis  $r_B/r_T$  gegenüber den Boriden mit  $Ti_3P$ -Struktur, und ferner ist die Außenelektronenzahl erhöht. Eine Gegenüberstellung dieses Sachverhaltes geht aus Tab. 4 hervor.

Da  $Pd_3B$  selbst mit der Zementitstruktur auftritt, ist eine Bildung

von  $(\text{Fe,Pd})_3\text{B}$  naheliegend\*, zumal in  $\text{Ni}_3\text{B}$  Nickel bis zu  $\text{Fe}_{1,8}\text{Ni}_{1,2}\text{B}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) ersetzt werden kann<sup>24, 25</sup>. Eine Untersuchung der Substitution  $\text{Co/Fe}$  im Zementittyp läßt erkennen, daß die Mischphasenbildung bei  $900^\circ\text{C}$  bis  $\text{Fe}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{B}$  reicht (Abb. 2). Im Falle der Mischphasen

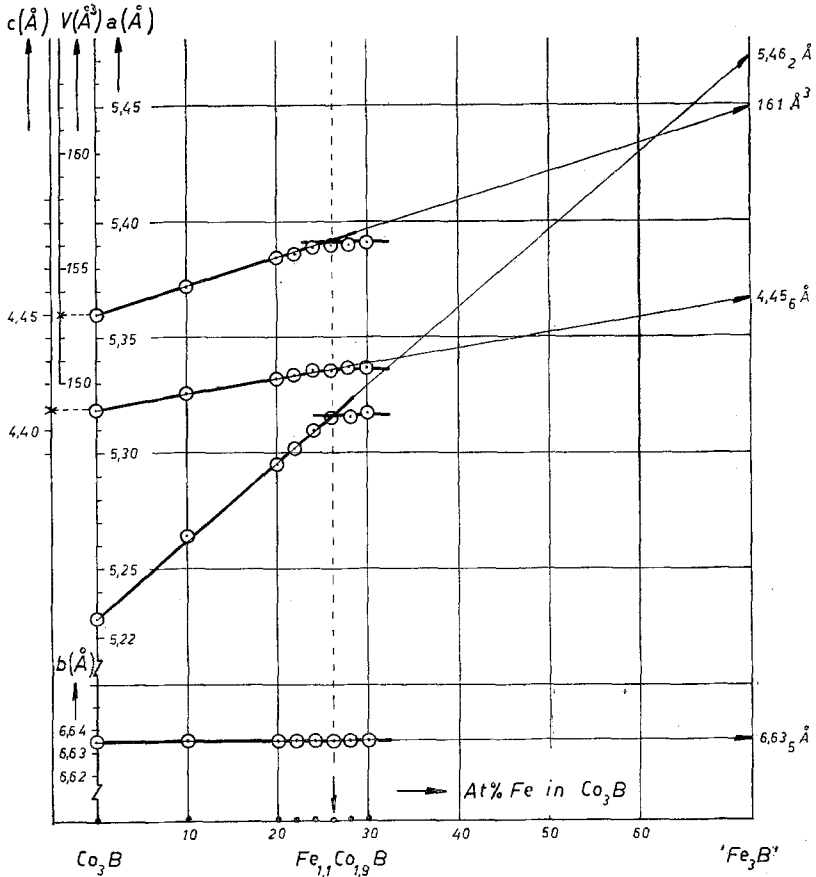


Abb. 2. Gitterparameter und Volumen als Funktion des  $\text{Co/Fe}$ -Austausches in  $\text{Co}_3\text{B}$  bei  $900^\circ\text{C}$

$(\text{Fe,Co})_3\text{B}$  und  $(\text{Fe,Ni})_3\text{B}$  dürfte daher der elektronische Einfluß überwiegen (Tab. 4). Extrapolation der Gitterparameter auf „ $\text{Fe}_3\text{B}$ “ ergibt ähnliche Werte, wie oben angegeben, in bezug auf das Volumen einen praktisch übereinstimmenden Wert.

\* Ansätze gemäß  $(\text{Fe,Pd})_3\text{B}$  konnten, obwohl Sinterkörper vorlagen, wegen der merkwürdig hohen Duktilität bisher noch nicht ausgewertet werden.



Tabelle 4. Komplexboride der Formel  $(\text{Fe}, T)_3\text{B}$   
 $T = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$ 

Phase	$e/a$	$r_B/r_T^*$	Struktur- typ	Gitter- parameter (in Å)	
$\text{Fe}_{2,6}\text{Mo}_{0,4}\text{B}^{13}$	6,55	0,69 <sub>0</sub>	$\text{Ti}_3\text{P}$	$a = 8,63_4$ $c = 4,28_1$	
$(\text{Fe}, \text{W})_3\text{B}$	—	—	—	—	bisher nicht beobachtet
$(\text{Fe}, \text{Tc})_3\text{B}$	—	—	—	—	nicht untersucht
$\text{Fe}_{2,6}\text{Re}_{0,4}\text{B}^{18}$	6,65	0,69 <sub>0</sub>	$\text{Ti}_3\text{P}$	$a = 8,68$ $c = 4,33$	
$\text{Fe}_{2,6}\text{Ru}_{0,4}\text{B}^{19}$	6,75	0,69 <sub>2</sub>	$\text{Ti}_3\text{P}$	$a = 8,67$ $c = 4,32$	
$(\text{Fe}, \text{Os})_3\text{B}$	—	—	—	—	bisher nicht beobachtet
$\text{Fe}_{2,2}\text{Rh}_{0,8}\text{B}$	6,95	0,68 <sub>7</sub>	$\text{Fe}_3\text{C}$	$a = 5,45_5$ $b = 6,88_9$ $c = 4,57_1$	
$\text{Fe}_{2,2}\text{Ir}_{0,8}\text{B}$	6,95	0,68 <sub>4</sub>	$\text{Fe}_3\text{C}$	$a = 5,43_0$ $b = 6,88_9$ $c = 4,60_4$	
$\text{Pd}_3\text{B}^{14}$	8,25	0,64 <sub>2</sub>	$\text{Fe}_3\text{C}$	$a = 5,46_3$ $b = 7,56_7$ $c = 4,85_2$	
$(\text{Fe}, \text{Pt})_3\text{B}$	—	—	—	—	bisher nicht beobachtet

\*  $r_T$  = Mittelwert der Metallradien.

Die Probenherstellung mit Hilfe des Lichtbogenofens wurde am Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe durchgeführt, wofür Herrn Prof. Dr. R. Kieffer bestens gedankt sei. Herrn Prof. Dr. H. Stetter, Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien, an dessen Rechenanlage IBM 7040 die Rechenarbeiten durchgeführt wurden, sei ebenfalls gedankt.

## Literatur

- <sup>1</sup> P. Rogl, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **103**, 965 (1972).
- <sup>2</sup> H. Nowotny, in: MTP, Internat. Rev. of Science, Solid State Chemistry, Vol. 10. London: Butterworth. 1972.
- <sup>3</sup> E. Parthé und D. Hohnke, Acta Cryst. **20**, 572 (1966).
- <sup>4</sup> P. I. Kripyakevich und N. L. Smirnova, Soviet Physics Crystallography **16**, 767 (1972).
- <sup>5</sup> H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1497 (1964).
- <sup>6</sup> G. Papesch, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **104**, 933 (1973).
- <sup>7</sup> A. Wittmann, H. Nowotny und H. Boller, Mh. Chem. **91**, 608 (1960).
- <sup>8</sup> W. B. Pearson, in: B. C. Giessen, Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases. New York-London: Plenum Press. 1969.

- <sup>9</sup> *Yu. B. Kuz'ma* und *V. P. Kovalyk*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.* **5**, 1687 (1969).
- <sup>10</sup> *T. Lundström*, *Arkiv Kemi* **31**, 230 (1969).
- <sup>11</sup> *S. Rundqvist*, *Arkiv Kemi* **20**, 67 (1963).
- <sup>12</sup> *T. Lundström*, *Arkiv Kemi* **31**, 246 (1969).
- <sup>13</sup> *H. Haschke*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **97**, 1459 (1966).
- <sup>14</sup> *B. Aronsson* und *S. Rundqvist*, *Acta Cryst.* **15**, 878 (1962).
- <sup>15</sup> *M. E. Nicholson*, *J. Inst. Metals* **9**, 1 (1957).
- <sup>16</sup> *R. Fruchart* und *A. Michel*, *Bull. Soc. Chim. France* **1959**, 422.
- <sup>17</sup> *M. L. Borlera* und *G. Pradelli*, *Met. Ital.* **59**, 907 (1967).
- <sup>18</sup> *E. Ganglberger*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **97**, 718 (1966).
- <sup>19</sup> *E. Ganglberger*, *Dissert. Univ. Wien*, 1966.
- <sup>20</sup> *R. Fruchart*, *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 2652.
- <sup>21</sup> *H. Lipsen* und *N. J. Petch*, *J. Iron St. Inst.* **142**, 95 (1940).
- <sup>22</sup> *S. Rundqvist*, *Acta Chem. Scand.* **12**, 658 (1958).
- <sup>23</sup> *S. Rundqvist*, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1 (1962).
- <sup>24</sup> *Yu. B. Kuz'ma*, *V. P. Koval*, *Inorganic Materials* **4**, 381 (1968).
- <sup>25</sup> *H. H. Stadelmaier* und *Ch. P. Pollock*, *Z. Metallkde.* **60**, 960 (1969).