

Ternäre Komplexboride mit ThMoB₄-Typ

Von

P. Rogl und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Mai 1974)

Ternary Complex Borides with ThMoB₄-Type Structure

Ternary complex borides of formula $MM'B_4$ * have been prepared within the systems Th—{V, Mo, W, Re}—B. The crystal structure of these compounds has been determined by means of single crystal photographs of the compounds ThMoB₄ and ThWB₄. ThVB₄, ThMoB₄, ThWB₄, ThReB₄ were found to be isotypic. The relationship to the crystal chemistry of boron layer structures such as AlB₂, YCrB₄, and Y₂ReB₆ will be discussed.

Von *Pitman* et al.¹ wurden vor einiger Zeit isotype Verbindungen in den Systemen Th—{Mo, W, Re}—B bei einer Zusammensetzung ThMB₄ beobachtet. Diese Autoren haben aus Einkristallaufnahmen von ThWB₄ eine primitive monokline Elementarzelle mit $a = 12,25 \text{ \AA}$, $b = 3,75 \text{ \AA}$, $c = 6,14 \text{ \AA}$, $\beta = 104,1^\circ$ und den möglichen Raumgruppen: Pm, P 2, P 2/m hergeleitet. Eine Bestimmung der Kristallstruktur wurde dabei in Aussicht gestellt, ist aber offensichtlich nicht durchgeführt worden.

Im Rahmen von Arbeiten über ternäre Komplexboride von Übergangsmetallen erschien obige Verbindungsklasse von besonderem Interesse, weshalb die Kristallstruktur von ThWB₄ bestimmt werden sollte. Außerdem galt diese Untersuchung, die Verbreitung dieses Strukturtyps in den Nachbarsystemen Th—{V, Nb, Cr}—B und seine Verwandtschaft zu den bisher bekannten Strukturtypen der Zusammensetzung MB₂ bzw. (M, M')B₂ festzustellen.

* M, M': transition metals, Übergangsmetalle.

Probenherstellung

Pulvermischungen der Ausgangsstoffe* wurden im Gesamtgewicht von etwa 0,5 g in Edelstahlmatrizen kalt verpreßt und anschließend im Lichtbogen unter Zirkonium-gegetertem Argon geschmolzen. Zur besseren Homogenisierung wurden die erhaltenen Reguli nochmals umgeschmolzen. Darüber hinaus wurden auch kalt verpreßte Pillen im Vak. (10⁻⁶ Torr) auf einer Mo- bzw. W-Blechunterlage gesintert (1 Stde., 1750 °C).

Nach beiden Methoden ließen sich gut kristallisierte Boridproben herstellen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Bildung von geringen Anteilen ThO₂ fast nicht verhindert werden kann, insbesondere bei der Vakuumsinterung. In den untersuchten Kombinationen Th—{V, Nb, Cr, Mo, W, Re}—B konnten ternäre Komplexboride der ungefähren Zusammensetzung ThMB₄ (M = V, Mo, W, Re) gefaßt werden. Dagegen gelang es nicht, in den Systemen mit Nb einerseits und Cr andererseits analoge Komplexboride aufzufinden. Die Pulveraufnahmen von ThVB₄, ThMoB₄, ThWB₄ und ThReB₄ sind einander sehr ähnlich und deuten unmittelbar auf Isotypie hin; insbesondere ist auch die Verwandtschaft mit dem Pulverdiagramm des AlB₂-Typs augenfällig.

Das Pulverdiagramm von ThWB₄ entspricht zweifellos jenem, das von *Pitman* et al.¹ ausgewertet wurde. Die Bestimmung der Kristallstruktur obiger Phasen wurde mit Hilfe von Einkristallaufnahmen von ThMoB₄ und ThWB₄ durchgeführt.

Die Kristallstruktur von ThMoB₄

Aus einer Schmelzprobe mit dem Ansatz Th(20)Mo(10)B(70 At%) konnte ein längliches, blättchenförmiges Kristallfragment isoliert werden, dem die ungefähre Zusammensetzung ThMoB₄ zukommt. Drehkristall- und *Weissenberg*aufnahmen um seine lange Achse lassen sich mit einer basiszentrierten, orthorhombischen Elementarzelle ($a = 7,48_1 \text{ \AA}$, $b = 9,65_8 \text{ \AA}$, $c = 3,77_1 \text{ \AA}$) indizieren. Im Hinblick auf die Daten von *Pitman* et al.¹ für ThWB₄ sei erwähnt, daß man auch eine einfach-primitive, monokline Zelle mit $a = 6,10_8 \text{ \AA}$, $b = 3,77_1 \text{ \AA}$, $c = 6,10_8 \text{ \AA}$ und $\beta = 104,4^\circ$ zugrunde legen könnte. Das heißt, daß die a -Achse gegenüber jener von ThWB₄ (nach *Pitman* et al.) halbiert ist.

Die beobachteten Auslöschungen führen für die orthorhombische Zelle (hkl nur vorhanden für $h + k = 2n$) auf die möglichen Raumgruppen: Cmmm, Cmm2 und C222. Für die monokline Zelle kämen die Raumgruppen P2, Pm und P2/m in Frage. Wegen der Kleinheit der Objekte wurde anstatt einer Dichtebestimmung die Raum-

* Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe: Th: Pulver, Koch Light Lbs. Ltd.; Colnbrook, England, 99,9% Th; V: stückig, Koch Light Lbs. Ltd., 99,8% V; Mo: Pulver, Metallwerk Plansee, Reutte (Österr.) 99,94% Mo; W: Pulver, Metallwerk Plansee, 99,97% W; Cr: Elektrolytchrom in Pulverform, Schmelztechnik München, 99,5% Cr; Re: Ögussa Wien, „puriss.“, B: kristallisiert: Koch Light Lbs. Ltd., 99% B.

erfüllung herangezogen. Mit etwa 75% ergeben sich für die orthorhombische Zelle 4 Formeleinheiten ThMoB_4 je Zelle.

Da die Intensitäten der Reflexe in der 0., 1. und 2. Schichtlinie weitgehend einander entsprechen, wird eine Anordnung der Metallatome in Schichten mit Abstand c nahegelegt.

Die Maxima einer Pattersonsynthese $P(u, v)$ lassen sich in der höchstsymmetrischen Raumgruppe Cmmm zwanglos mit 4 Th in 4 i) $0y0$, $y = 0,302$ und 4 Mo in 4 g) $x00$, $x = 0,171$ deuten. Eine Fouriersynthese bestätigt diese Punktlagen und damit die geordnete Verteilung der Metallatome (Th bzw. Mo). Dabei ergab sich kein Hinweis auf eine Abweichung des z -Parameters von $z = 0$. Für die 16 Boratome kommen in der Raumgruppe Cmmm aus räumlichen

Tabelle 1. *Atomparameter, Fehler und Temperaturkoeffizient (isotrop) für ThMoB_4 ; Raumgruppe Cmmm*

4 Th in 4i)	$0y0$	$y = 0,3021 \pm 0,0004$	$B = 0,4 \text{ \AA}^2$
4 Mo in 4g)	$x00$	$x = 0,1708 \pm 0,0010$	$B = 0,9 \text{ \AA}^2$
8 B in 8q)	$xy\frac{1}{2}$	$x = 0,234$	$B = 2,1 \text{ \AA}^2$
		$y = 0,155$	
4 B in 4h)	$x0\frac{1}{2}$	$x = 0,379$	$B = 2,3 \text{ \AA}^2$
4 B in 4j)	$0y\frac{1}{2}$	$y = 0,093$	$B = 2,2 \text{ \AA}^2$

Gründen nur die Lagen 8 q), 4 h) und 4 j) in Frage. Infolge des geringen Streuvermögens der Boratome im Vergleich zu den schweren Metallatomen ist die Lage der Boratome in der Differenzsynthese: $F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber. Metall}}$ nicht auflösbar. Die genaue Berechnung der Borlagen wurde daher aus einer Abstandsbetrachtung vorgenommen, wobei das Boratom jeweils im Zentrum des charakteristischen Strukturelementes, eines trigonalen Metallprismas $[M_6B]$, liegt. Für die weitere Berechnung wurde die höchstsymmetrische Raumgruppe Cmmm beibehalten, da ein gewelltes Bornetz hier weniger wahrscheinlich ist. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde im Least-Squares-Programm mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt und ergibt schließlich einen R -Wert von 12%.

Tab. 1 zeigt eine Zusammenstellung der Atomparameter, Fehler sowie Temperaturkoeffizienten für ThMoB_4 .

Die Verfeinerung des Datensatzes wurde auch in der Raumgruppe $P2$ durchgeführt; sie ergab praktisch dieselben Atomparameter (R -Wert: 12%) und bestätigt somit die orthorhombische Symmetrie.

Tab. 2 gibt berechnete und beobachtete Strukturamplituden wieder, Tab. 3 die interatomaren Abstände. Dabei stellen die Th—Th—Abstände sowie auch die Th—Mo-, Th—B- und Mo—B—Abstände prak-

Tabelle 2. Auswertung der Weissenbergaufnahmen von ThMoB_4 und ThWB_4 ; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	ThMoB_4		ThWB_4	
	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(020)	124	108	58	16
(040)	198	192	288	302
(060)	239	213	304	306
(080)	169	103	28	26
(0100)	270	254	302	328
(0120)	68	58		
(110)	66	31	80	26
(130)	280	306	295	364
(150)	221	228	225	185
(170)	248	217	284	259
(190)	15	4	63	25
(1110)	66	49	29	22
(220)	280	307	295	372
(240)	12	11	73	42
(260)	46	28	47	24
(280)	243	224	289	277
(2100)	179	155	154	125
(310)	223	212	312	318
(330)	135	124	56	23
(350)	308	351	376	445
(370)	103	82	19	5
(390)	155	97	204	172
(3110)	139	125	172	186
(420)	246	262	309	299
(440)	0	9	47	23
(460)	65	50	10	21
(480)	208	200	248	232
(4100)	152	145	134	128
(510)	0	7	79	50
(530)	233	246	284	309
(550)	162	166	148	120
(570)	197	195	253	245
(590)	8	2	54	40
(620)	86	91	31	15
(640)	136	127	225	207
(660)	150	134	222	202
(680)	98	92	34	40
(710)	37	43	33	25
(730)	164	189	224	211
(750)	145	168	162	157
(770)	127	142	152	163
(820)	168	183	212	237
(840)	0	5	52	39
(910)	94	104	149	162
(930)	62	79		
(200)	248	235	213	168

Tabelle 2 (Fortsetzung)

(hkl)	ThMoB ₄		ThWB ₄	
	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $
(400)	242	237	235	205
(600)	254	307	329	389
(800)	124	148	95	109
(201)	244	239	248	179
(401)	202	207	218	174
(601)	224	299	363	383
(801)	104	133	80	90
(111)	54	37	39	16
(131)	293	315	364	363
(151)	218	199	178	157
(171)	257	215	305	261
(191)	0	4	50	27
(1111)	64	48	23	23
(221)	270	309	374	372
(241)	16	6	79	50
(261)	80	52	0	4
(281)	250	224	288	267
(2101)	157	139	118	109
(311)	214	213	328	318
(331)	106	104	28	10
(351)	293	330	399	423
(371)	111	82	16	10
(391)	165	107	205	175
(3111)	145	126	188	187
(421)	229	234	285	272
(441)	53	37	16	9
(461)	64	50	28	23
(481)	220	191	224	220
(4101)	151	147	123	135
(511)	16	31	37	25
(531)	228	246	314	301
(551)	168	164	115	118
(571)	176	179	238	232
(591)	0	0	56	37
(621)	82	93	16	22
(641)	131	126	226	198
(661)	148	141	217	211
(681)	94	93	32	39
(711)	23	38	21	22
(731)	160	178	200	202
(751)	147	155	114	145
(771)	140	146	170	169
(821)	168	183	217	236
(841)	0	7	53	34
(911)	104	105	149	161
(931)	69	89		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

(hkl)	ThMoB ₄		ThWB ₄	
	F _{beob.}	F _{ber.}	F _{beob.}	F _{ber.}
(021)	122	115	27	6
(041)	236	198	310	303
(061)	252	179	292	272
(081)	143	110	57	36
(0101)	251	246	309	320
(202)	248	198	177	146
(402)	189	203	192	177
(602)	223	269	295	343
(802)	128	136	96	102
(112)	44	31	33	13
(132)	269	251	276	299
(152)	227	196	178	161
(172)	231	190	255	228
(192)	0	6	38	21
(1112)	42	46		
(222)	257	250	329	305
(242)	16	13	46	32
(262)	31	29	50	15
(282)	212	200	263	247
(2102)	138	142	118	117
(312)	191	171	279	261
(332)	136	110	35	27
(352)	280	301	369	383
(372)	100	77	37	11
(392)	132	86	172	152
(422)	218	222	282	255
(442)	15	12	34	15
(462)	48	46	10	20
(482)	197	180	220	209
(512)	0	11	58	38
(532)	193	215	278	271
(552)	151	151	115	112
(572)	177	174	226	220
(592)	0	0		
(622)	73	85	10	20
(642)	125	111	196	182
(662)	119	120		
(682)	66	87		
(712)	33	39	31	24
(732)	146	170	189	191
(752)	141	154	132	145
(022)	108	99	32	2
(042)	175	155	269	247
(062)	214	177	264	258
(082)	115	97	43	31
(0102)	210	228	295	296

tisch die Radiensumme der beteiligten Atome dar; dagegen sind die Mo—Mo-Abstände mit 2,58 Å merklich kleiner als $2 R_{\text{Mo}} = 2,78 \text{ \AA}$. Die Auswertung einer Pulveraufnahme von ThMoB_4 (Tab. 4) läßt sich wieder lückenlos mit orthorhombischer Symmetrie durchführen. Die Berechnung der Intensitäten steht im Einklang mit der Beobachtung.

Das Komplexborid ThWB_4

Wie vorher konnte auch aus einem Regulus mit Ansatz $\text{Th}(20)\text{W}(15)\text{B}(65)$ ein nadelförmiges Kristallfragment erhalten werden. Damit wurden Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen um die

Tabelle 3. *Interatomare Abstände in ThMoB_4 (bis 3,5 Å)*

	Th 4i)	Mo 4g)	B 4h)	B 4j)	B 8q)
Th 4i)	3,77 3,82 3,87	3,12 3,18	2,83	2,76	2,77 2,87
Mo 4g)	3,12 3,18	2,58	2,46	2,45	2,45
B 4h)	2,83	2,46	1,82	—	1,84
B 4j)	2,76	2,45	—	1,82	1,84
B 8q)	2,77 2,87	2,45	1,84	1,84	1,84

Nadelachse durchgeführt. Eine erste Umzeichnung sämtlicher Reflexe der *Weissenberg*-Aufnahme führt auf ein primitives, monoklines Gitter mit den Abmessungen $a = 12,24 \text{ \AA}$, $b = 3,74 \text{ \AA}$, $c = 6,12 \text{ \AA}$ und $\beta = 104,5^\circ$. Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben für ThWB_4 nach *Pitman* et al.¹ vollkommen überein (mögliche Raumgruppen: P 2, Pm, P 2/m). Eine Pattersonsynthese $P(u, v)$ von ThWB_4 ergab jedoch dieselbe Anordnung der Metallatome wie jene für die ThMoB_4 -Struktur. Bei der nachfolgenden Verfeinerung in der Raumgruppe P 2 gelang es aber nicht, einen Wert von $R = 35\%$ zu unterschreiten. Bei dieser Verfeinerung erwiesen sich übrigens die Positionen der Metallatome als starr und die Parameter entsprechen weitgehend jenen von ThMoB_4 . Nun machten sich in der Intensitätsberechnung zwei Systeme von Reflexen bemerkbar, die in Konkurrenz stehen, nämlich „Unterzellenreflexe“ entsprechend ThMoB_4 und „Überstrukturreflexe“. Die beiden Reflexsysteme lassen sich gemeinsam nicht weiter verfeinern und legen daher eine Verzwilligung des untersuchten Kristalls nahe. Tatsächlich läßt die genaue Analyse der *Weissen-*

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von ThMoB_4 ; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.	
(110)	—	16,9	—	3	
(020)	25,6	25,5	sss	11	
(001)	41,9	{ 41,8	sst	{ 100	
(200)		{ 42,5			{ 31
(111)	—	58,8	—	2	
(021)	68,1	{ 67,3	sst	{ 10	
(130)		{ 68,0			{ 66
(220)		{ 68,0			{ 64
(201)	83,7	84,3	s	31	
(040)	102,0	{ 101,9	s	{ 8	
(310)		{ 101,9			{ 19
(131)	110,0	{ 109,8	sst	{ 77	
(221)		{ 109,8			{ 76
(041)	143,7	{ 143,7	s ⁺	{ 11	
(311)		{ 143,7			{ 27
(240)	—	144,4	—	0	
(330)	152,5	152,9	sss	4	
(002)	168,0	167,2	ss ⁺	21	
(150)	170,6	{ 169,9	ss ⁺	{ 13	
(400)		{ 169,9			{ 7
(112)	—	184,2	—	0	
(241)	—	186,2	—	0	
(022)	—	192,6	—	2	
(331)	194,8	{ 194,7	ss ⁺	{ 5	
(420)		{ 195,4			{ 14
(202)		{ 209,6			{ 7
(151)	212,5	{ 211,7	s	{ 14	
(401)		{ 211,7			{ 8
(060)	230,0	229,4	sss	4	
(132)	235,9	{ 235,1	m ⁻	{ 21	
(222)		{ 235,1			{ 20
(421)		{ 237,2			{ 18
(350)	254,7	254,8	ss ⁺	18	
(042)	269,7	{ 269,1	ss	{ 3	
(312)		{ 269,1			{ 8
(061)	271,2	{ 271,2	sss	{ 4	
(260)		{ 271,8			{ 0
(440)		{ 271,8			{ 0
(510)		{ 271,8			{ 0
(351)	297,4	296,6	s	27	
(242)	—	311,6	—	0	
(261)	—	313,6	—	1	
(441)	—	313,6	—	0	
(511)	—	313,6	—	0	
(332)	—	320,1	—	3	
(170)	322,4	{ 322,8	ss	{ 5	
(530)		{ 322,8			{ 7

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.
(152)}	338,0	{ 337,1	ss ⁻	{ 8
(402)}		{ 337,1		{ 4
(422)}	364,7	{ 362,5	s	{ 10
(171)}		{ 364,6		{ 9
(531)}		{ 364,6		{ 11
(003)	376,3	376,1	sss	4
(600)	383,0	382,3	sss	4
(113)	—	393,1	—	0
(062)	—	396,5	—	3
(460)	—	399,3	—	0
(023)	—	401,6	—	1
(080)}	—	{ 407,8	—	{ 0
(370)}		{ 407,8		{ 1
(620)}		{ 407,8		{ 1
(203)		{ 418,6		{ 3
(352)}	422,8	{ 422,0	ss ⁺ _d	{ 15
(601)}		{ 424,1		{ 8
(550)}		{ 424,7		{ 2
(262)	—	439,0	—	0
(442)	—	439,0	—	0
(512)	—	439,0	—	0
(461)	—	441,0	—	0
(133)}	444,5	{ 444,1	ss	{ 8
(223)}		{ 444,1		{ 8
(081)}	450,0	{ 449,5	sss	{ 1
(371)}		{ 449,5		{ 1
(621)}		{ 449,5		{ 1
(280)}	466,3	{ 450,2	sss	{ 4
(551)		{ 466,5		{ 4
(043)}	478,5	{ 478,1	sss	{ 1
(313)}		{ 478,1		{ 3
(640)	—	484,2	—	1
(172)}	489,7	{ 489,9	ss ⁺	{ 5
(532)}		{ 490,0		{ 7
(281)}		{ 492,0		{ 7
(243)	—	520,5	—	0
(641)	—	526,0	—	2
(190)	—	526,7	—	0
(710)	—	526,7	—	0
(333)	—	529,0	—	1
(153)}	546,6	{ 546,0	ss ⁻ _d	{ 4
(403)}		{ 546,0		{ 2
(602)}		{ 549,4		{ 5
(462)	—	566,4	—	0
(191)	—	568,5	—	0
(711)	—	568,5	—	0
(423)	572,0	571,5	sss	5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I, gesch.	I, ber.
(082)	~ 575,2	{ 574,9	sss	{ 1
(372)		{ 574,9		{ 1
(622)		{ 574,9		{ 1
(480)	577,7	{ 577,6	ss ⁻	{ 3
(570)		{ 577,6		{ 3
(730)		{ 577,6		{ 3
(552)	592,6	591,9	sss	3
(063)	—	605,5	—	1
(390)	611,4	{ 611,6	sss	{ 1
(660)		{ 611,6		{ 1
(282)		{ 617,4		{ 6
(481)	618,9	{ 619,4	s	{ 5
(571)		{ 619,4		{ 5
(731)		{ 619,4		{ 5
(353)	631,6	631,0	ss	9
(0100)	—	637,1	—	2
(263)	—	647,9	—	0
(443)	—	647,9	—	0
(513)	—	647,9	—	0
(642)	—	651,4	—	2
(391)	652,8	{ 653,4	sss	{ 2
(661)		{ 653,4		{ 3
(004)	669,3	668,6	sss	3
(0101)	679,7	{ 678,9	ss ⁻	{ 5
(2100)		{ 679,6		{ 2
(750)		{ 679,6		{ 2
(800)		{ 679,6		{ 1
(114)	—	685,6	—	0
(192)	—	693,8	—	0
(712)	—	693,8	—	0
(024)	—	694,1	—	0
(173)	699,5	{ 698,9	ss ⁻	{ 5
(533)		{ 698,9		{ 6
(820)	~ 706,0	705,1	sss	3
(204)	~ 712,0	711,1	sss	2
(2101)	720,8	{ 721,4	ss ⁻	{ 3
(751)		{ 721,4		{ 4
(801)		{ 721,4		{ 1
(134)	735,7	{ 736,6	ss ⁻	{ 5
(224)		{ 736,6		{ 5
(482)	744,8	{ 744,8	ss	{ 6
(572)		{ 744,8		{ 5
(732)		{ 744,8		{ 5
(821)	746,4	746,9	ss ⁻	6
(603)	759,0	758,4	ss ⁻	5
(044)	771,0	{ 770,6	sss	{ 1
(314)		{ 770,6		{ 2

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.
(463)	—	775,4	—	0
(392)	778,5	{ 778,8	sss	{ 2
(662)		{ 778,8		{ 3
(1110)	—	781,5	—	0
(590)	—	781,5	—	0
(840)	—	781,5	—	0
(083)	784,5	{ 783,9	sss	{ 1
(373)		{ 783,9		{ 1
(623)		{ 783,9		{ 1
(680)	—	790,0	—	1
(553)	800,5	800,9	sss	4
(0102)	805,2	804,3	sss	5
(4100)	—	807,0	—	2
(244)	—	813,1	—	0
(334)	—	821,6	—	2
(1111)	—	823,3	—	0
(591)	—	823,3	—	0
(841)	—	823,3	—	0
(283)	827,0	826,3	sss ⁺	7
(681)	832,4	{ 831,8	sss	{ 2
(770)		{ 832,5		{ 2
(154)	839,0	{ 838,5	ss ⁻	{ 5
(404)		{ 838,5		{ 3
(2102)	847,1	{ 846,7	ss	{ 5
(752)		{ 846,7		{ 6
(802)		{ 846,8		{ 2
(4101)	849,5	848,8	sss	5
(643)	—	860,3	—	2
(424)	845,0	864,0	sss	6
(3110)	—	866,5	—	2
(910)	—	866,5	—	1
(822)	873,3	{ 872,2	ss ⁻	{ 7
(771)		{ 874,3		{ 6
(064)	—	898,0	—	2
(193)	—	902,8	—	0
(713)	—	902,8	—	0
(3111)	908,6	{ 908,3	ss ⁻	{ 5
(911)		{ 908,3		{ 4
(860)		{ 909,0		{ 0
(0120)	—	{ 917,4	—	{ 0
(930)	—	{ 917,4	—	{ 1
(354)	923,2	923,5	ss ⁺	16

bergaufnahmen eine etwas verschiedene Reflexform in den beiden Systemen erkennen. In vereinzeltten Fällen ergeben sich zudem stark verschiedene Intensitäten zugeordneter Reflexe derselben Zone in

verschiedenen Quadranten der Aufnahme. Dieser Umstand läßt sich durch den Einfluß der Absorption nicht ohne weiteres verstehen. Eine Untersuchung der in zwei Systeme aufgespaltenen reziproken Gitterpunkte zeigt, daß der weitaus größte Teil der „Überstrukturreflexe“ durch einfache Drehung des Grundgitters (Unterzellenreflexe entsprechend ThMoB_4) um $180 - \beta^* = 104,5^\circ$ entstanden sein kann. Die Überstrukturreflexe entsprechen dann in ihrer Intensitätsabfolge

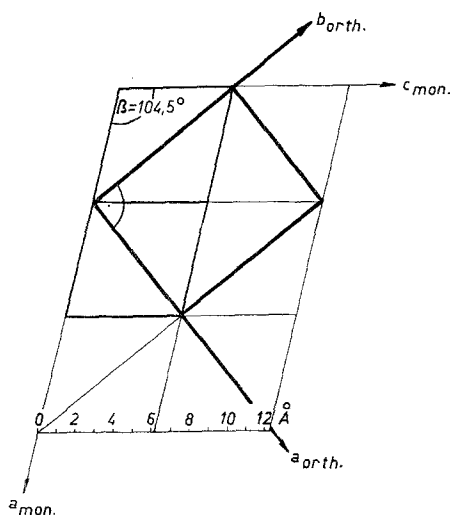


Abb. 1. Geometrische Beziehung zwischen monokliner und orthorhombischer Elementarzelle von ThWB_4

den Unterzellenreflexen und führen gemäß ihrer Lage quasi zu einer Verdopplung der Zelle in der monoklinen Aufstellung. Diese Beobachtung (Verzwilligung mit $[001]$ -Achse) wird schließlich durch die Pulveraufnahmen von ThWB_4 gestützt, auf denen keine Überstrukturlinien aufscheinen. Mit den Unterzellenreflexen allein entspricht das Gitter von ThWB_4 wieder jenem von ThMoB_4 und die Verfeinerung der ThWB_4 -Struktur läßt sich analog zu ThMoB_4 bis zu einem R -Wert von 12% (Tab. 2) durchführen. Auch für ThWB_4 ergibt sich sowohl in der Verfeinerung als auch aus den Pulveraufnahmen kein Hinweis für ein Abweichen von der orthorhombischen Symmetrie C_{mmm} . Demnach ist ThWB_4 mit ThMoB_4 isotyp.

Man muß daher annehmen, daß im Falle der Untersuchung von *Pitman et al.*¹ ein ähnliches, kristallisiertes Objekt vorlag wie hier. Auch

ist es möglich, daß zwei strukturell eng verwandte Modifikationen bestehen, z. B. Hoch- und Tieftemperaturform. Es sei noch bemerkt, daß die röntgenographischen Daten nach *Pitman* et al.¹ ohne Schwierigkeit mit der Annahme der orthorhombischen Zelle wiedergegeben werden können.

Abb. 1 zeigt die Beziehung zwischen orthorhombischer und monokliner Aufstellung der Elementarzelle von ThWB_4 . Die Atomparameter, Fehler und Temperaturkoeffizienten entsprechen mit $y_{\text{Th}} = 0,3020$ sowie $x_{\text{W}} = 0,1717$ jenen im ThMoB_4 , demnach auch die Borparameter und die interatomaren Abstände — auch hier sind die W—W-Kontakte mit $2,59 \text{ \AA}$ relativ kurz (siehe Tab. 1 und 3). Schließlich ist in Tab. 5 die Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von ThWB_4 enthalten.

Das Röntgenogramm von ThReB_4 läßt sich ebenfalls mit einer orthorhombischen Zelle lückenlos indizieren. Auf eine Wiedergabe der Daten wird wegen vollkommener Analogie zu ThWB_4 verzichtet.

Ebenso ist die Isotypie der Phase ThVB_4 mit ThMoB_4 gesichert, obgleich keine röntgenographisch einphasige Probe hergestellt wurde. Bei Ansätzen von $\text{Th}(17\text{—}20)\text{V}(15\text{—}16)\text{B}(64\text{—}68)$ tritt als Hauptmenge stets ThVB_4 in Erscheinung, doch wird die Phase in wechselnder Menge von ThB_4 und ThO_2 begleitet.

Tab. 6 gibt eine Zusammenstellung der Gitterparameter der Komplexboride mit ThMoB_4 -Typ. Die röntgenographische Auswertung läßt in keinem Fall einen nennenswerten homogenen Bereich erkennen; die Zusammensetzung dürfte nur wenig von der vorgeschlagenen abweichen. Es sei noch bemerkt, daß die Mo-haltige Verbindung, wie in manch anderen Fällen beobachtet, etwas größer ist als die analoge W-haltige Verbindung.

Diskussion

Abb. 2 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von ThMoB_4 entlang der $[001]$ -Achse auf die ab -Fläche und vergleichsweise analoge Projektionen der Strukturen von YCrB_4 ² einerseits und Y_2ReB_6 ³ andererseits. Die enge Verwandtschaft dieser drei Typen ist auffallend. Sie stellen Schichtgitter mit ebenen Bornetzen dar, bestehend aus 5er-, 6er- bzw. 7er-Ringen. Während in ThMoB_4 jeweils zwei zu einem Paar zusammengefaßte 5er-Ringe parallel zur a -Achse liegen, sind in YCrB_4 diese Paare abwechselnd um 90° gedreht. Auf die enge Beziehung des YCrB_4 -Typs zum Strukturtyp von $\text{Sc}\square\text{B}_2\text{C}_2^*$,⁴ wurde bereits von *Kuz'ma*² aufmerksam gemacht, ebenso auf die Beziehung zur Struktur von Y_2ReB_6 ³.

* \square = Lückenposition oberhalb und unterhalb der 5er-Ringe.

Tabelle 5. Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von ThWB_4 ,
 $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ Pitman et al. ¹
(110)	—	16,9	—	1	16,9
(020)	—	25,3	—	0	—
(200)	42,8	{ 42,3	st	{ 10	42,2
(001)		{ 42,5		{ 100	
(111)	—	59,3	—	0	—
(130)	67,9	{ 67,6	sst	{ 57	67,6
(220)		{ 67,6		{ 58	
(021)	—	67,7	—	0	—
(201)	85,2	84,8	ss	11	84,3
(040)	101,8	{ 101,3	m^-	{ 12	101,0
(310)		{ 101,6		{ 27	
(131)	110,5	{ 110,0	sst	{ 65	109,8
(221)		{ 110,1		{ 67	
(240)	144,2	{ 143,6	m	{ 0	143,4
(041)		{ 143,7		{ 16	
(311)		{ 144,0		{ 36	
(330)	—	152,2	—	0	—
(150)	169,8	{ 168,8	s	{ 5	167,9
(400)		{ 169,3		{ 3	
(002)		{ 169,8		{ 19	
(241)	—	186,1	—	1	—
(112)	—	186,7	—	0	—
(331)	—	194,6	—	0	—
(420)	194,3	194,7	ss	11	193,0
(022)	—	195,1	—	0	—
(151)	211,1	211,3	sss	5	209,9
(401)	212,3	{ 211,8	sss	{ 3	211,2
(202)		{ 212,1		{ 2	
(060)	228,6	227,9	sss	5	228,5
(421)	237,5	{ 237,1	m	{ 15	235,8
(132)		{ 237,4		{ 18	
(222)		{ 237,4		{ 18	
(350)	253,9	253,5	s^-	18	252,9
(260)	270,8	{ 270,2	sss ⁺	{ 0	269,8
(061)		{ 270,3		{ 6	
(440)		{ 270,6		{ 0	
(510)	271,5	{ 270,9	ss	{ 0	271,0
(042)		{ 271,1		{ 5	
(312)		{ 271,3		{ 11	
(351)	296,0	295,9	s	27	293,5
(261)	—	312,7	—	0	—
(441)	—	313,1	—	0	—
(511)	—	313,4	—	0	—
(242)	—	313,4	—	0	keine
(170)	320,6	320,8	sss	4	weiteren
(530)	322,0	321,6	sss ⁺	6	Werte

Tabelle 5 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	I, gesch.	I, ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ Pitman et al. ¹	
(332)	—	322,0	—	0	keine	
(152)	339,0	{ 338,6	sss	{ 3	weiteren	
(402)		{ 339,1				{ 2
(171)	363,1	363,2	ss ⁻	8		
(531)	364,1	{ 364,0	ss ⁺	{ 10		
(422)		{ 364,4				{ 8
(600)	381,5	{ 381,0	sss _d	{ 4		
(003)		{ 382,0				{ 4
(460)	—	397,2	—	0		
(062)	397,8	397,6	sss	4		
(113)	—	398,9	—	0		
(080)	—	405,1	—	0		
(370)	—	405,4	—	0		
(620)	—	406,3	—	0		
(023)	—	407,3	—	0		
(550)	423,0	{ 422,9	ss ⁺	{ 1		
(352)		{ 423,3				{ 15
(601)		{ 423,5				{ 7
(203)	—	424,3	—	1		

Tabelle 6. Gitterparameter und Volumen der Komplexboride mit ThMoB₄-Typ

Phase	a, Å	b, Å	c, Å	c/a	V, Å ³
ThVB ₄	7,45 ₃	9,62 ₃	3,68 ₂	0,49 ₄	264,1
ThMoB ₄	7,48 ₁	9,65 ₈	3,77 ₁	0,50 ₄	272,5
ThWB ₄	7,48 ₇	9,68 ₁	3,73 ₉	0,50 ₀	271,0
ThReB ₄	7,43 ₆	9,60 ₆	3,71 ₅	0,50 ₀	265,4

Die Kombination zweier Metallsorten mit stark unterschiedlichem Radienverhältnis erzwingt offenbar die teilweise oder vollständige Auflösung der hexagonalen Symmetrie (6er-Ringe von Boratomen im Grundtypus von AlB₂) in 5er-Ringe (kleines Metallatom) und 7er-Ringe (großes Metallatom). In einer Arbeit über ternäre Komplexboride⁵ wurde eine Einteilung der Boride nach der Bor—Bor-Aggregation versucht. Danach ist der ThMoB₄-Typ zusammen mit dem YCrB₄-, Y₂ReB₆- und AlB₂-Typ in die Gruppe der Schichtstrukturen mit ebenen Bornetzen einzuordnen. Dieser Gruppe sind mit dem ScB₂C₂⁴⁻-, YB₂C₂- und YB₂C⁶⁻-Typ eine Reihe von Carboboriden angeschlossen.

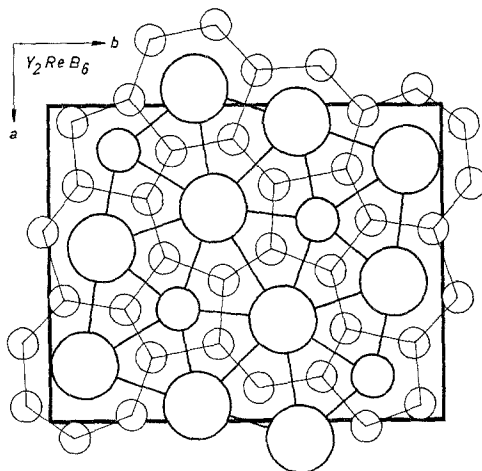
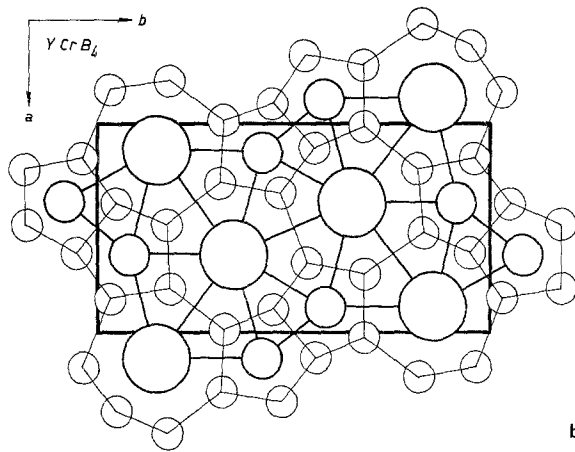
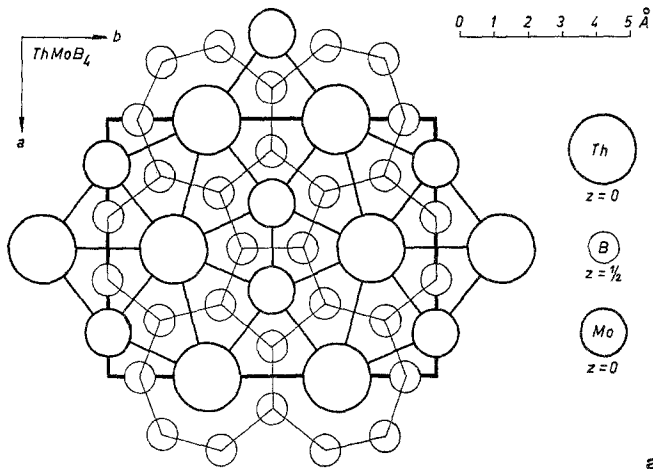


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von $ThMoB_4$ entlang der Achse $[001]$ auf die ab -Fläche. Im Vergleich dazu sind auch die Projektionen der verwandten Kristallstrukturen von $YCrB_4$ und Y_2ReB_6 dargestellt

In enger Beziehung dazu stehen die Strukturtypen von ReB_2 , RuB_2 , Mo_2B_5 und W_2B_5 sowie auch das kürzlich beschriebene CeCr_2B_6 ⁷ mit gewellten Bornetzen.

Sämtliche Strukturrechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 7040 am Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür Herrn Prof. Dr. *H. Stetter* bestens gedankt sei.

Literatur

- ¹ *D. T. Pitman* und *D. K. Das*, J. Electrochem. Soc. **107**, 763 (1960).
- ² *Yu. B. Kuz'ma*, Sov. Phys. Crystallogr. **15**, 312 (1970).
- ³ *Yu. B. Kuz'ma* und *S. I. Svarichevskaya*, Sov. Phys. Crystallogr. **17**, 569 (1972).
- ⁴ *G. S. Smith*, *Q. Johnson* und *P. C. Nordine*, Acta Cryst. **19**, 668 (1965).
- ⁵ *H. Nowotny* und *P. Rogl*, Ternary metal borides, im Druck.
- ⁶ *J. Bauer* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **102**, 1129 (1971).
- ⁷ *Yu. B. Kuz'ma* und *S. I. Svarichevskaya*, Sov. Phys. Crystallogr. **17**, 830 (1973).

Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich