

ÜBER DIE KRISTALLSTRUKTUR VON BeO

VON
W. H. ZACHARIASEN

Einleitung.

Vorliegende Arbeit wurde in Angriff genommen in der Absicht eine vom Verfasser vermutete reguläre Modifikation des BeO eventuell nachzuweisen. Diese Annahme ist nicht bestätigt worden. Andererseits bot sich eine Gelegenheit die Kristallstruktur des hexagonalen BeO eingehender zu erörtern, welche Struktur wegen der kleinen Atomnummer beider Komponenten von gewissem Interesse ist, um so mehr da eine Diskussion der möglichen Raumgruppen bisher nicht veröffentlicht ist.

Für die Einführung in diesen Zweig der wissenschaftlichen Forschung bin ich den Herren Professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT und Dr. F. ULRICH Dank schuldig. Die Untersuchungen sind im mineralogischen Institut der Universität Oslo ausgeführt. Für die Aufnahmen der Diagramme und des Registogramms bin ich Herrn cand. real. T. BARTH zu Dank verpflichtet.

Die Röntgenfilme wurden mit einer Hadding-Siegbahn-Metallröntgenröhre aufgenommen. Als Strahlenquelle diente eine Cu-Antikathode. Die zwei verwendeten Debye-Scherrer-Kameras habe ich mittels Steinsalz-Aufnahmen kalibriert. Der effektive Durchmesser wurde bei Kamera 1 zu 57,85 mm, bei Kamera 2 dagegen zu 57,45 mm bestimmt. Die Stäbchendicke betrug bei allen Aufnahmen 1,1 mm. Folgende Wellenlängen wurden der Berechnung zugrundegelegt:

$$\text{CuK}\alpha = 1,539 \text{ \AA}, \text{ CuK}\beta = 1,389 \text{ \AA}.$$

Die Stärke der Linien wurde schätzungsweise nach fünf Schwärzungsgraden bezeichnet.

Die untersuchten Präparate.

Präparat A. Prof. V. M. GOLDSCHMIDT ist so gütig gewesen mir diese Probe darzustellen.¹ Das durch Erhitzen von BeCO_3 erhaltene, scheinbar „amorphe“ BeO wurde in Acetylen-Sauerstoff-Gebläse geschmolzen.² Im Mikroskop zeigte sich dies Präparat völlig kristallisiert; die optischen Eigenschaften stimmten mit den Daten welche für kristallisiertes BeO angegeben werden.

Präparat B. Durch zweistündiges Erhitzen von BeCO_3 bei 410°C wurde das Präparat B erhalten. Die Probe enthielt keine Spur von CO_2 . Unter dem Mikroskop zeigte sich dies Präparat scheinbar amorph.

Die Kristallstruktur von BeO .

Es soll zunächst ein Diagramm des Präparats A beschrieben worden. Spannung 39 KV. Stromstärke 18 M.A., Belichtungsdauer 1 Stunde. Kamera 1 wurde benutzt. Der Film ist auf Tafel 1, Fig. 1 abgebildet. Tabelle 1 enthält die Resultate der Ausmessung und Berechnung. Bei Berechnung der Sinusquadraten wurden folgende Korrekturen verwendet: 1. Die Haddingkorrektur, mit welcher die abgelesenen Linienabstände reduziert werden. Sie beträgt 1,1 mm, die Stäbchendicke. 2. Die Divergenzkorrektur, deren Grösse nach der von V. M. GOLDSCHMIDT³ angegebenen Methode bestimmt ist.

Die Linien des Diagramms wurden ohne Schwierigkeiten unter Annahme eines Achsenverhältnisses von c. 1,6 und zwei Molekülen BeO im hexagonalen Elementarbereich, identifiziert. Nachdem die Millerschen Indices der reflektierenden Flächen

¹ Die Methode ist von V. M. GOLDSCHMIDT beschrieben worden: V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH und T. BARTH: Zur Kristallstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle. Skrifter utgit av det norske Videnskapsakademi i Oslo I M.N.Kl. 1925 No. 5 p. 7.

² Der Schmelzpunkt wird zu $2400^\circ \pm 100^\circ$ oder zu 2525°C angegeben. Landolt-Börnsteins Tab. 1923 fünfte Auflage p. 236.

³ V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN: Videnskapsselskaps skrifter I Mat Nat.Kl. 1923, No. 2 p. 7.

Tabelle 1.

No.	Linien- abstand in mm	$\frac{\theta}{2}$ korri- giert K = 0,10	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 10^4$		Fläche	Intensität	
			gefunden	berechnet		beob.	berech.
1	36,0	17,18	873	886	β 10 $\bar{1}$ 0	1	2,2
2	38,5	18,42	998	999	β 0002	$\frac{1}{2}$ -1	1,1
3	40,2	19,26	1088	1088	α 10 $\bar{1}$ 0	5	6,8
4	42,9	20,505	1227	1228	α 0002	3	4,4
5	45,5	21,89	1390	1395	α 10 $\bar{1}$ 1	5	7,3
6	53,1	25,65	1874	1885	β 10 $\bar{1}$ 2	$\frac{1}{2}$ diffus	1,0
7	59,3	28,72	2309	2315	α 10 $\bar{1}$ 2	2 $\frac{1}{2}$	3,0
8	63,7	30,90	2638	2657	β 11 $\bar{2}$ 0	1	2,3
9	70,2	34,12	3147	3134	β 10 $\bar{1}$ 3	1	2,5
10	71,5	34,76	3251	3264	α 11 $\bar{2}$ 0	4	7,2
11	76,4	37,19	3654	3656	β 11 $\bar{2}$ 2	$\frac{1}{2}$	1,5
12	78,9	38,43	3863	3850	α 10 $\bar{1}$ 3	4	7,8
13	84,7	41,30	4355	4352	α 20 $\bar{2}$ 0	1	1,3
14	86,3	42,09	4494	4492	α 1122	3 $\frac{1}{2}$	5,9
15	88,2	43,03	4657	4659	α 20 $\bar{2}$ 1	1-1 $\frac{1}{2}$	1,3
16	91,2	44,52	4917	4910	α 0004	0- $\frac{1}{2}$	0,2
17	98,9	48,33	5580	5580	α 20 $\bar{2}$ 2	$\frac{1}{2}$ -1	1,3
18	101,5	49,62	5803	5790	β 20 $\bar{2}$ 3	$\frac{1}{2}$	1,3
19	103,8	50,76	5999	5998	α 10 $\bar{1}$ 4	0- $\frac{1}{2}$	0,3
20	109,2	53,43	6450	6449	β 21 $\bar{3}$ 1	0- $\frac{1}{2}$	0,9
21	117,9	57,74	7158	7114	α 20 $\bar{2}$ 3	3 $\frac{1}{2}$	6,9
22	124,3	60,91	7636	7615	α 21 $\bar{3}$ 0	2	3,0
23	128,7	63,09	7953	7922	α 21 $\bar{3}$ 1	2 $\frac{1}{2}$	4,7

festgestellt waren, liessen sich die genauen quadratischen Formen berechnen. Es ergab sich:

für die α -Linien: $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,10879 (h^2 + hk + k^2) + 0,03069 l^2$

und für die β -Linien: $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,08856 (h^2 + hk + k^2) + 0,02498 l^2$

Die Konstanten sind unabhängig von einander berechnet worden, und sie entsprechen:

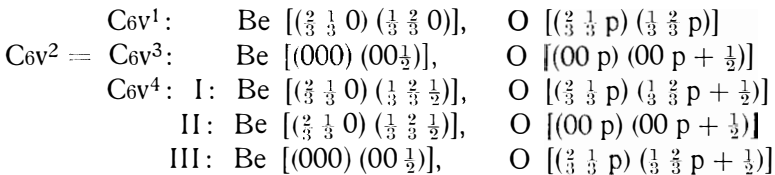
$$c/a = 1,6306, a = 2,694 \text{ \AA}, c = 4,393 \text{ \AA}.$$

Mallard¹ hat durch Winkelmessungen an BeO-Kristallen $c/a = 1,6305$ gefunden.

¹ Auszug. Zeitschrift f. Kristallographie 15, S. 650.

Mittels obiger Gitterdimensionen berechnet man die Dichte zu $d = 3,00$. Die Bestimmungen welche in der Litteratur angegeben werden, schwanken zwischen 2,96 und 3,09; die meisten Angaben liegen doch in der Nähe von 3,01.

Es soll also zwei Moleküle BeO in einem hexagonalen Elementarparallelepiped plaziert werden. P. GROTH¹ gibt an dass BeO der dihexagonal-pyramidalen Symmetrieklasse gehöre. In dieser Abteilung gibt es nach den Tabellen NIGGLI'S² und WYCKOFF'S³ folgende Möglichkeiten wenn die zwei Be, respektive O Atome strukturell gleichwertig angenommen werden:



Die zur Berechnung der Intensitäten verwendete Formel ist:

$$I \sim \frac{A^2 + B^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot s \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

Das Streuungsvermögen der Be- resp. O-Atome wird im Falle Ionengitter proportional 2 und 10, im Falle Atomgitter dagegen proportional 4 und 8 gesetzt.

Diskussion der Raumgruppen.

C_{6v}^1

Die geschätzten Intensitäten sagen aus: $I_{11\bar{2}0} : I_{10\bar{1}3} = 4:4$.

Die Reflexionen aus der Prismenzone werden vom Parameter nicht beeinflusst. Nach obiger Formel berechnet man $I_{11\bar{2}0} = 7,2$, während die Fläche $10\bar{1}3$ am stärksten reflektieren wenn $p=0$ ist; es gilt sowohl für Ionengitter als für Atomgitter. Dieser maximale Wert von $I_{10\bar{1}3}$ berechnet man zu 3,0. Die berechneten Intensitäten stehen demnach mit den beobachteten

¹ Chemische Krystallographie I Teil. S. 69.

² Geometrische Krystallographie des Diskontinuums, 1919.

³ The Analytical Expression of the Theory of Space-Groups, 1922.

in gar keiner Übereinstimmung, aus welchem Grunde diese Struktur aufgegeben werden muss.

$C_{6v}^2 \approx C_{6v}^3$

Auch diese Möglichkeit kann mit den beobachteten Daten nicht kombiniert werden; den Punktlagen dieser Anordnung gemäss sollten nämlich alle Flächen verschwinden, bei welchen l ungerade ist; diese Erscheinung ist aber nicht eingetreten.

C_{6v}^4

Erstens sind alle 3 Strukturtypen dieser Raumgruppe imstande, die Lücken der Indiceskombinationen zu erklären. AMINOFF¹ hat nämlich gezeigt dass die Flächen welche der Gleichung $4h + 2k + 3l = 6z + 3$ (z ist eine ganze positive Zahl oder Null) genügen, keine Reflexionen geben.

Da die Reflexionen aus der Prismenzone vom Parameter unabhängig sind, können diese Flächen zu einer Entscheidung vorliegender Strukturtypen verwendet werden.

Tabelle II.

Fläche	Strukturfaktor			Intensität						Beobachtet
	$C_{6v}^4 I$	$C_{6v}^4 II$	$C_{6v}^4 III$	Ionisierte Atome			Neutrale Atome			
				I	II	III	I	II	III	
10 $\bar{1}0$	--Be--O	--Be+2O	2Be--O	6,8	15,3	1,7	6,8	6,8	0	5
11 $\bar{2}0$	2Be+2O	2Be+2O	2Be+2O	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	4
20 $\bar{2}0$	--Be--O	--Be+2O	2Be--O	1,3	3,0	0,3	1,3	1,3	0	1
21 $\bar{3}0$	--Be--O	--Be+2O	2Be--O	2,9	6,6	0,7	2,9	2,9	0	2

Be und O in obiger Tabelle ersetzen die respektiven Elektronenzahlen. Mittels dieser Tabelle kann der Fall $C_{6v}^4 III$ ausgeschlossen werden. $C_{6v}^4 II$, Ionengitter, gibt auch nicht gute Übereinstimmung; diese Anordnung wird jedoch unten näher diskutiert.

¹ Geol. För. Förh. 44 (1922) S. 453.

C_{6v}⁴ II

Bei Flächen, wo l ungerade ist, stammen die Reflexionen nur aus den Be-Atomen, und der Parameter wirkt demnach nicht auf die Schwärzung ein.

Im Falle *Ionengitter* betrachtet man die Flächen $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$, welche dem Diagramme nach etwa dieselbe Schwärzung besitzen. Es ergibt sich:

Tabelle III.

Fläche	Strukturfaktor	Intensität	
		berech.	beob.
$10\bar{1}0$	$-\text{Be} + 2\text{O}$	15,2	5
$10\bar{1}1$	$\text{Be}(-i\sqrt{3})$	0,8	5

Um die Unbrauchbarkeit dieser Struktur auch im Falle Atomgitter nachzuweisen habe ich die Flächen $11\bar{2}0$ und $10\bar{1}3$ ausgewählt.

Tabelle IV.

Fläche	Strukturfaktor	Intensität	
		berech.	beob.
$11\bar{2}0$	$2\text{Be} + 2\text{O}$	7,2	4
$10\bar{1}3$	$-\text{Be}\sqrt{3}i$	1,0	4

C_{6v}⁴ I

Es stehen demnach nur die zwei Möglichkeiten von C_{6v}⁴ I zurück. Eine Diskussion, durch welche die Annahme ionisierter Atome aufgegeben werden muss, kann sehr leicht durchgeführt werden.

Tabelle V.

Parameter	Intensität					
	berechnet			beobachtet		
	11 $\bar{2}$ 0	10 $\bar{1}$ 3	11 $\bar{2}$ 2	11 $\bar{2}$ 0	10 $\bar{1}$ 3	11 $\bar{2}$ 2
0	7,2	9,0	10,4	-	-	-
$\frac{1}{6}$	7,2	4,0	6,1	-	-	-
$\frac{1}{4}$	7,2	6,5	4,6	4	4	3 $\frac{1}{2}$
$\frac{1}{3}$	7,2	9,0	6,1	-	-	-
$\frac{3}{8}$	7,2	8,2	7,5	-	-	-
$\frac{1}{2}$	7,2	4,0	10,4	-	-	-

Mittels der Tabelle V lässt sich ein Parameterwert finden, der mit den beobachteten Schwärzungen von den Reflexionen aus den Flächen 11 $\bar{2}$ 0, 10 $\bar{1}$ 3 und 11 $\bar{2}$ 2 übereinstimmt. Dieser Wert beträgt etwa $\frac{1}{4}$. Betrachtet man die berechnete Intensität der Fläche 10 $\bar{1}$ 1, ergibt sich folgendes:

Wenn p die Werte 0—0,5 durchläuft (Die Werte p und 1—p geben identisches Resultat), nimmt die Schwärzung von 30,3—13,5 ab. Für p = $\frac{1}{4}$ berechnet man $I_{10\bar{1}1} = 21,9$. $I_{10\bar{1}0}$ is früher (Siehe Tabelle II) zu 6,8 bestimmt worden. Mittels der beobachteten Schwärzungen ergibt sich: $I_{10\bar{1}0} : I_{10\bar{1}1} = 5 : 5$.

Nicht einmal der günstigste Wert von p, p = 0,5, stimmt mit diesem Intensitätsverhältnis überein.

Für p = $\frac{1}{4}$ berechnet man $I_{10\bar{1}0} : I_{10\bar{1}1} = 5 : 16$.

Diesen Daten nach ist man gezwungen folgende Schlussfolgerung zu ziehen:

Die beobachteten Schwärzungen lassen sich auf gar keine Weise mit der Annahme eines Ionengitters kombinieren.

Als einzig mögliche Struktur bleibt infolge dessen nur $C6v^4 I$ mit der Voraussetzung *neutraler Atome* zurück. Es erübrigt noch einen Wert von p festzustellen, mit welchem die Richtigkeit dieser Anordnung nachgewiesen werden kann. Zu dem Zwecke habe ich die Flächen 11 $\bar{2}$ 0, 10 $\bar{1}$ 3 und 11 $\bar{2}$ 2 ausgewählt. Durch Fig 1, wo die Intensitäten der Reflexionen auss obigen Indiceskombinationen als Funktion von p graphisch dar-

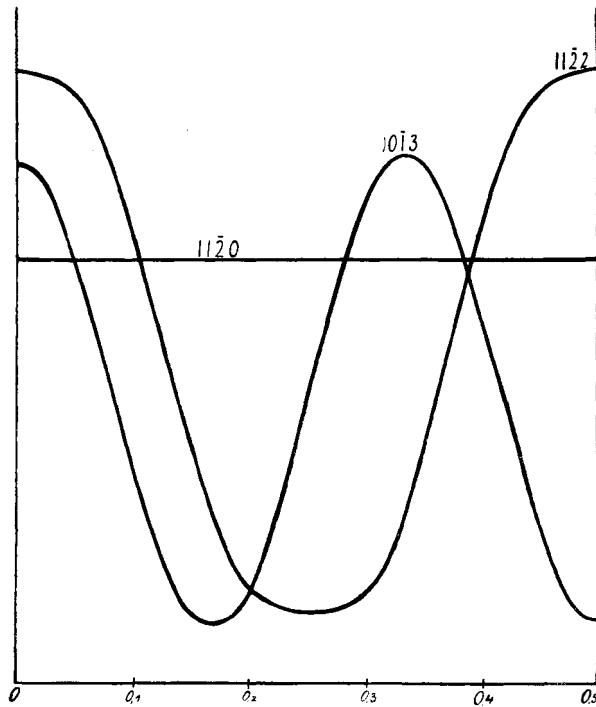


Fig. 1. Graphische Bestimmung des Parameters.

gestellt sind, wird p zu $\frac{3}{8}$ bestimmt. Mit diesem Werte berechnet man nämlich:

Tabelle VI.

Fläche	Intensität	
	Berech. für $p = \frac{3}{8}$	Beob.
$11\bar{2}0$	7,2	4
$10\bar{1}3$	7,8	4
$11\bar{2}2$	5,9	3 $\frac{1}{2}$

Die siebente und achte Spalte der Tabelle I enthält die beobachteten und die unter Annahme $p = \frac{3}{8}$ berechneten Schwärzungen. Die Übereinstimmung ist befriedigend, es kommen nämlich keine beträchtlichen Widersprüche vor.

Der Beweis dass in BeO nicht Ionen, sondern Atome vorliegen, dürfte von grossem theoretischen Interesse sein. Nicht einfache elektrostatische Anziehung, sondern Bindekräfte anderer Art, müssen bei dieser Struktur als Gitterkräfte auftreten. Die grosse Härte der BeO-Kristalle, sie übersteigt 8, hat wahrscheinlich in diesen Kräften ihren Ursprung.

Aufnahme an dem Präparate B.

Dieser Film ist auf Tafel 1, Fig. 2 abgebildet. Sämtliche Linien besitzen eine ausserordentliche Breite, und die Anzahl, welche auf dem Diagramm 1 beobachtet wurde, ist auf bemerkenswerte Weise reduziert worden. Es wird auch sehr leicht eingesehen, dass die Intensitätsverteilung, im Vergleich mit der des Films 1, eine ganz andere ist. Die Verschiebung der Schwärzungen tritt durch Tabelle VIII sehr deutlich hervor.

Tabelle VIII.

No.	Fläche	Linien- abstand in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ korr. K = 0,20°	$\text{Sin}^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität beob.	
				gefunden	berechnet	Film II	Film I
1	10 $\bar{1}$ 0	40,0	19,25	0,109	0,109	5	5
2	10 $\bar{1}$ 1	45,0	21,7	0,137	0,139	4 $\frac{1}{2}$	5
3	10 $\bar{1}$ 2	59,0	28,7	0,231	0,232	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$
4	11 $\bar{2}$ 0	71,0	34,9	0,327	0,326	3 $\frac{1}{2}$	4
5	10 $\bar{1}$ 3	78,5	38,7	0,386	0,385	1 $\frac{1}{2}$	4
6	11 $\bar{2}$ 2	86,0	42,2	0,451	0,449	2	3 $\frac{1}{2}$
7	20 $\bar{2}$ 3	117,5	57,9	0,718	0,711	1	3 $\frac{1}{2}$

In dieser Tabelle sind die Resultate der Ausmessung und Berechnung mitgeteilt; letztere sind aber wegen der Verwaschenheit der Reflexionen von geringer Genauigkeit.

Schon die mikroskopischen Untersuchungen deuteten darauf hin dass ein sehr feinkörniges Präparat vorlag. Es ist bereits bekannt dass Feinkörnigkeit des Präparats, wenn sie von der richtigen Grössenordnung ist, diffuse Linien veranlasst. Die Aufmerksamkeit ist aber bisher nicht auf die falsche Intensitätsverteilung einer Aufnahme an einem solchen Präparat ge-

richtet worden. Da sogenannte „amorphe“ Substanzen ziemlich oft zur röntgenographischen Untersuchung aufgenommen worden sind, schien es mir sehr erwünscht, dass diese Erscheinung erörtert würde. In der Absicht habe ich die Korngrösse mittels der bekannten Formel

$$D = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{B} \frac{r}{\cos \Theta}$$

wo Θ der Glanzwinkel ist, λ die Wellenlänge, r Kameraradius und B die sogenannte „Halbintensitätsbreite“ der Linien. Die Grösse von B lässt sich mittels eines Registramms bestimmen.

Wird die Reflexion aus $10\bar{1}0$ benutzt, findet man $B = 1,0$ mm, und es ergibt sich

$$D = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}{1,0} \frac{28,9}{0,944} = 44 \text{ \AA}$$

Ein Kriställchen von mittlerer Grösse enthält demnach 10—15 Elementarbereiche in jeder Richtung, während ein grosser Teil der Partikeln kleiner ist.

Es ist ja unmittelbar einleuchtend dass je mehr kompliziert die Millerschen Indices einer Fläche sind, je grössere Anzahl von Elementarparallelepipedon muss das betreffende Kriställchen enthalten, um eine Reflexion aus dieser Fläche zu ermöglichen. Auf diese Weise braucht es viel mehr Parallelepipede im Einzelkristall um eine Reflexion aus $10\bar{1}3$ als aus $10\bar{1}0$ hervorzu bringen. Viele der Kriställchen, die für $10\bar{1}0$ reflektieren, enthalten nämlich zu wenige Elementarbereiche um auch für $10\bar{1}3$ zu reflektieren, was im Vergleich mit Aufnahmen an gröber kristallisiertem Materiale eine Herabsetzung der Intensität von der Reflexion aus $10\bar{1}3$ verursacht.

Tabelle VIII zeigt dass obige Schlussfolgerungen der Wirklichkeit entsprechen dürften. Die Intensitäten der Reflexionen aus $20\bar{2}3$ und aus $10\bar{1}3$ sind nämlich am bedeutendsten reduziert worden, die aus $11\bar{2}2$, $10\bar{1}2$, $11\bar{2}0$ und $10\bar{1}1$ weniger.

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen über die Kristallstruktur des BeO.

1. W. GERLACH: Zeitschrift f. Physik 9 S. 184.

Die Resultate dieser Untersuchung müssen als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Viele Verunreinigungslinien kommen vor. Die übrigen Reflexionen sind mittels einer regulären quadratischen Form gedeutet worden. GERLACH führt an, dass BeO Steinsalzstruktur besitze. Ich habe die Intensitäten unter dieser Annahme berechnet und sie sind in der Tabelle VII mit den von ihm beobachteten Schwärzungen zusammengestellt.

Tabelle VII.

Fläche	Intensität		Fläche	Intensität	
	berech.	beob.		berech.	beob.
111	5,4	ms	222	2,6	s
200	6,9	s	400	2,0	st
220	5,8	st	331	4,0	mst.
311	3,6	mst	420	11,3	ms

Wie Tabelle zeigt liegt gar keine Übereinstimmung vor.

2. L. W. McKEEHAN: Proceedings of the National Academy of Sciences of the U. S. A. 8 1922, S. 270.

Seine Erörterung beschäftigt sich nur mit einer Bestimmung der Gitterdimensionen, in welcher Hinsicht diese Arbeit mit meinen Resultaten gut übereinstimmen. McKEEHAN hat nämlich $a = 2,696 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,63$ gefunden. An dem zu seiner Untersuchung verwendeten Film konnten viele der schwachen Linien nicht mit Sicherheit entdeckt werden. Auch bei dieser Aufnahme waren mehrere Verunreinigungslinien vorhanden.

Zusammenfassung.

1. Eine reguläre Modifikation von BeO wurde nicht nachgewiesen. Hexagonales BeO wurde bei ca 2500° C und bei 410° C dargestellt.
2. Das hexagonale BeO hat folgende Kristallstruktur
 $a = 2,694 \text{ \AA}$ $c = 4,393 \text{ \AA}$. $\text{Be}[(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2})] \text{ O } [(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3})(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8})]$.
3. Die beobachteten Schwärzungen sind nur mit der Annahme eines Atomgitters vereinbar, nicht mit der eines Ionen-gitters.
4. Es wurde beobachtet und erklärt dass Aufnahmen an sehr feinkörnigen Präparaten eine falsche Intensitätsverteilung erzeugten.
5. Die mitlere Korngrösse des bei 410° C dargestellten BeO-Präparats wurde zu 44 Å bestimmt.

Mineralogisches Institut der Universität Oslo, im Mai 1925.

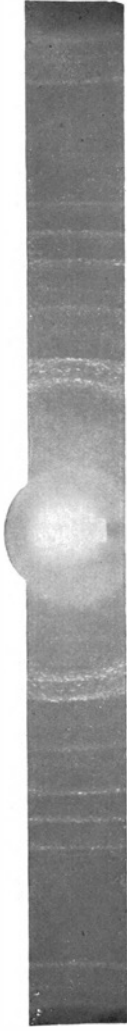


Fig. 1. BeO. Präparat A.



Fig. 2. BeO. Präparat B.