

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES KRYSTALLISIERTEN BORNITRIDES

VON

V. M. GOLDSCHMIDT

Die Verbindung BN, das Bornitrid, ist in kristallochemischer Beziehung ein besonders interessanter und wichtiger Stoff.

Ich habe zeigen können¹, daß in solchen Stoff-Reihen, wie SnSn—InSb—CdTe—AgJ ein ganz besonders naher Grad von kristallochemischer Verwandtschaft vorkommen kann, gekennzeichnet nicht nur durch Identität oder sehr nahe Verwandtschaft des Strukturtypus, sondern auch durch außerordentlich nahe Übereinstimmung der Strukturdimensionen. Eben das oben genannte Beispiel mag den Grad der Verwandtschaft erläutern. Die vier erwähnten Stoffe besitzen sämtlich Strukturen des Diamant-Zinkblende-Typus mit den Gitterdimensionen:

SnSn	a = 6,46 Å	nach BIJL und KOLKMEIJER
InSb	a = 6,452 Å	„ GOLDSCHMIDT
CdTe	a = 6,463 Å	„ ZACHARIASEN
AgJ	a = 6,491 Å	„ BARTH und LUNDE

H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD haben darauf hingewiesen², daß Kristallstrukturen des Zinkblendetypus und des Wurtzittypus bisher nur bei solchen Verbindungen beobachtet sind, deren einer Bestandteil ebensoviele Stellen *vor* einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb steht, wie der andere *hinter* einem Elemente derselben Arten steht³, also beispielsweise BeO, ZnS, HgSe.

¹ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, Die Gesetze der Kristallochemie, Skrifter utgitt av det norske Videnskapsakademi i Oslo, Mat.-Naturv. Kl. 1926, No. 2.

² H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzahlen, Zeitschr. f. Phys., 36, 1926, S. 36.

³ Ähnliche Betrachtungen hat M. L. HUGGINS veröffentlicht, Evidence from Crystal Structure in Regard to Atomic Structures, Phys. Rev., 27, 1926 S. 286.

GRIMM und SOMMERFELD zieht auch das Bornitrid, BN, in den Kreis ihrer Betrachtungen, und sie bezeichnen das Bornitrid als einen „festen diamantartigen Stoff“ (l. c. S. 52). J. BÖESEKEN¹ setzt ebenfalls voraus, daß kristallisiertes Bornitrid sich als ein harter, diamantartig gebauter Körper erweisen würde, und knüpft hieran Mutmaßungen über das Wesen der chemischen Valenzkräfte.

Da ich seit mehreren Jahren an der Krystallochemie der einfacheren chemischen Verbindungen arbeite, und da gerade die Verbindungen der Formel AX und der Formel AX₂ ein besonders geeignetes Material zum Studium krystallochemischer Gesetzmäßigkeiten bieten, habe ich mich seit längerer Zeit bemüht, krystallochemische Daten über das Bornitrid zu erbringen.

Insbesondere erschien es wichtig, die krystallochemischen Beziehungen des Bornitrids zum Kohlenstoff zu studieren. Da zwischen Diamant und Berylliumoxyd dieselbe Art krystallochemischer Verwandtschaft besteht, wie etwa zwischen grauem Zinn und dem hexagonalen Silberjodid, so konnte man es für wahrscheinlich halten, daß auch zwischen Kohlenstoff und Bornitrid verwandtschaftliche Beziehungen ähnlicher Art vorliegen könnten. Eine Untersuchung dieser Frage erschien von Bedeutung nicht nur in Bezug auf rein krystallochemische Probleme, sondern war auch wichtig wegen der eigentümlichen physikalischen Eigenschaften (Phosphoreszenzvermögen) von *kohlenstoffhaltigem* Bornitrid².

Die Angabe von GRIMM und SOMMERFELD, daß Bornitrid ein „diamantartiger fester Körper“ sei, erschien mir von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Schon die Angabe von WÖHLER, daß Bornitrid der Haut beim Verreiben eine gewisse Glätte erteile³ läßt viel eher auf Verwandtschaft mit *Graphit* als auf Verwandtschaft mit Diamant schließen; ich kann übrigens WÖHLERS Angabe durchaus bestätigen.

¹ J. BÖESEKEN, De valentie van het borium, Versl. K. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 31, 1923, S. 591, besonders S. 602 u. f.

² Nach den Untersuchungen von TIEDE und TOMASCHEK, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 147, 1925, S. 111.

³ Liebigs Annalen, 74, 1850, S. 72.

Ebenso deutet das spezifische Gewicht des Bornitrides (nach den Daten von FRIEDERICH und SITTIG¹ 2,34) weit eher auf Verwandtschaft zum Graphit als auf Verwandtschaft zu dem viel dichteren Diamant; bei der Ähnlichkeit der Molekulargewichte ($BN = 24,83 \quad 2 \times C = 24,0$) sollte ja, unter Voraussetzung ähnlicher Gitterdimensionen, das Bornitrid ein wenig dichter sein, als die entsprechende Modifikation des Kohlenstoffs (Graphit 2,22, Diamant 3,51).

Es erschien mir sehr wichtig, die Möglichkeit einer nahen krystallochemischen Verwandtschaft zwischen Bornitrid und Graphit zu prüfen. Bekanntlich haben O. HASSEL und H. MARK², welche die bisher eingehendste Untersuchung über Graphit ausgeführt haben, gefunden, daß zwei geometrisch ungleichwertige Punktlagen der Kohlenstoff-Atome angenommen werden müssen. Falls Bornitrid krystallochemische Beziehungen zum Graphit aufweist, so wäre die Möglichkeit vorhanden, daß die eine Art von Kohlenstoff-Atomen durch Bor ersetzt wird, die andere hingegen durch Stickstoff, und es wäre hiermit ein wichtiger Beitrag zur Deutung der Graphit-Struktur geliefert. Unsere Erfahrung über das Wesen der Bindungskräfte in Krystallgittern würde durch eine solche Feststellung ebenfalls wesentlich erweitert werden, und es ergibt sich als neue Fragestellung, warum der Graphit, im Gegensatz zum Bornitrid, so starke Anklänge an metallartige Eigenschaften zeigt (Undurchsichtigkeit, elektrisches Leitvermögen), eine Fragestellung deren Beantwortung nach den von E. FRIEDERICH erörterten Gesichtspunkten³ möglich erschiene.

Zur Beantwortung dieser Fragen habe ich mich bemüht, ein möglichst geeignetes Material von Bornitrid für krystallo-

¹ E. FRIEDERICH und L. SITTIG, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 143, 1925, S. 312.

² O. HASSEL und H. MARK, Über die Krystallstruktur des Graphits, *Zeitschr. f. Physik*, 25, 1924, S. 317.

³ E. FRIEDERICH, Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes, *Zeitschr. f. Physik*, 31, 1925, S. 813.

Man könnte annehmen, daß nur drei Valenzelektronen des Kohlenstoff-Atoms im Graphit durch die „Bindung“ der Nachbar-Atome beansprucht seien, während das vierte Valenzelektron für elektrische Leitung verfügbar sei.

graphische und röntgenographische¹ Untersuchungen zu beschaffen.

Das Bornitrid des Handels (von der Firma C. A. F. KAHLBAUM) erwies sich bei Untersuchung unter dem Mikroskope selbst bei 1600-facher Vergrößerung als scheinbar amorph. Die Untersuchung nach dem DEBYE-SCHERRER Verfahren zeigte jedoch zweifellose, wenngleich etwas breite und verwaschene Krystall-Interferenzen. Diese Interferenzen standen nicht im Widerspruch zu einer Graphit-ähnlichen Struktur, dies stand auch in Übereinstimmung mit der glatten, fettigen, Beschaffenheit des Pulvers. Die Breite und Unschärfe der Interferenzen ließ es unzweckmäßig erscheinen, an *diesem* Material direkt die strukturellen Beziehungen zu Graphit zu erforschen.

Ich versuchte daher, ein mehr grobkristallines Material von Bornitrid darzustellen. Zunächst versuchte ich es durch Glühen des Bornitrids im Stickstoff-Strome bei 1000° C, es wurde hierdurch tatsächlich eine merkbare Vergrößerung der Krystall-Partikel erzielt, welche in Debye-Scherrer-Aufnahmen durch größere Schärfe der Interferenz-Streifen zum Ausdruck gelangte. Die Ähnlichkeit der Diagramme mit solchen von Graphit trat noch deutlicher hervor, es handelt sich um dieselbe Krystallart, welche im sogenannten „amorphen“ Bornitrid in geringerer Korngröße vorliegt. Es erschien indessen notwendig, die Dimensionen der einzelnen Krystalle noch weiter zu vergrößern, um einen eindeutigen Beweis der Analogie mit Graphit erbringen zu können.

Es wurde nun folgendes Verfahren in Anwendung gebracht. Aus dem Kahlbaum-schen Bornitrid wurden kleine Stäbe (Dicke 3 mm, Länge 10 mm) gepreßt; diese wurden erst im Stickstoff-Strome bei 1000°, sodann in einem Knallgasgebläse, respektive in einem Acetylen-Sauerstoff-Gebläse geglüht. Es wurde eine merkbare Sinterung erzielt, höchstwahrscheinlich unter wesentlicher Mitwirkung von Bortrioxyd, welches durch Oxydation von Bornitrid entstand². Diese Präparate ließen unter dem

¹ Röntgenographische Untersuchungen an Bornitrid wurden erstmalig von E. TIEDE und H. TOMASCHEK ausgeführt (siehe unten).

² E. TIEDE und H. TOMASCHEK konnten ebenfalls die Krystallisation des Bornitrids durch Erhitzen mit Bortrioxyd befördern (siehe die im Folgenden zitierte Abhandlung), auch fanden sie bereits, daß im „amorphen“ Bornitrid dieselbe kristalline Substanz enthalten ist.

Mikroskope bei Anwendung stärkster Vergrößerungen (1200—1600 fach) bereits deutliche Doppelbrechung erkennen; die Größe der einzelnen Krystall-Individuen war jedoch noch so gering, daß die geometrischen und optischen Symmetrie-Verhältnisse nicht ermittelt werden konnten. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten in der Verteilung und Intensität der Interferenz-Streifen sehr große Ähnlichkeit mit Aufnahmen von Graphit (feingepulverte Acheson-Elektroden).

Das Material erschien mir jedoch nicht einwandfrei, da ja die Möglichkeit vorlag, daß bei der Einwirkung der Gebläse-Flammen Sauerstoff-haltige Verbindungen in größerer Menge entstanden sein könnten. Ich habe daher schließlich folgendes Verfahren mit Erfolg zur Darstellung krystallisierten Bornitrids angewandt (die Darstellung wurde nach meinen Angaben und unter meiner Aufsicht von Herrn K. STENVIK durchgeführt).

Aus dem Kahlbaum-schen Bornitrid wurden runde Pastillen von 8 mm. Breite und 2—4 mm Dicke gepreßt und durch kurzes Erhitzen getrocknet; diese Pastillen wurden auf die horizontale Oberfläche einer wassergekühlten Kupfer-Antikathode eines Metall-Röntgenrohres gelegt (Ionen-Rohr mit Aluminium-Kathode) und wurden durch die Kathodenstrahlen zum Glühen erhitzt. Das Rohr wurde, nach Erzielung des notwendigen Vakuums, eine halbe Stunde mit einer Spannung von 45—46 Kilovolt und einer Belastung von 15 Milliampère betrieben, wobei die eingeschliffene Antikathode ab und zu um ihre Achse gedreht wurde, um eine gleichmäßige Erhitzung der Pastille zu erzielen.

Bei dieser Behandlung wurden Temperaturen erzielt, bei welchen Bornitrid bereits stark dissoziiert. Im Röntgenrohr und in der Glasröhre, welche zu den Pumpen führt, zeigte sich Beschlag von fein verteiltem braunem Bor, die Oberfläche der Pastille war stark korrodiert und war besetzt mit kleinen Kugeln von geschmolzenem, dunkelbraunem Bor. Der Schmelzpunkt des Bors war somit überschritten worden; er wird meistens zu ca. 2500° C. angegeben.

Das Bornitrid selbst zeigte nach dieser Behandlung noch keine Spur von Schmelzung, die Pastille bestand aus einer weißen, nur locker zusammenhängenden Masse (eine ganz dünne Schicht an der oberen Fläche war durch Bor braun gefärbt).

Unter dem Mikroskope zeigte sich das weiße Bornitrid deutlich krystallin, es bestand aus kleinen, sehr stark doppelbrechenden Krystallschuppen. Bei Anwendung sehr starker Vergrößerungen (bis 1600—fach) konnten Tafeln mit sechseckigem Umriß erkannt werden, eine deutliche Spaltbarkeit verläuft parallel der Tafelfläche. Die Breite der Tafeln erreicht bis 0,003 mm, beträgt aber meist nur 0,001—0,002 mm, die Dicke ist meistens etwa die Hälfte der Breite. Spaltbarkeit parallel der hexagonalen Basis ist sehr deutlich; die Krystalle sind wie Graphit verbiegbare. Die Härte beträgt 1—2 nach der Skala von MOHS.

Die Lichtbrechung des Bornitrids ist wesentlich höher als 1,74 (Jodmethylen). Die Doppelbrechung ist sehr stark, die kleinen Schuppen von 0,001—0,002 mm Breite zeigen in Längssicht Interferenzfarben bis zum Rot erster Ordnung; dies entspricht einem Werte von $\gamma - \alpha$ gleich ca. 0,3. Die Auslöschungsrichtung γ' verläuft parallel der Trace der Basis. Bei Durchsicht senkrecht zur Basis erscheinen die Krystalle isotrop. Deutliche Achsenbilder konnten nicht erhalten werden.

Die beobachteten geometrischen und optischen Daten stehen in Übereinstimmung mit dem Verhalten eines einachsigen negativen trigonalen oder hexagonalen Krystalles; die gute Spaltbarkeit parallel der Basis und die Biegsamkeit des Krystalles können zugunsten einer Verwandtschaft mit Graphit gedeutet werden.

Das spezifische Gewicht wurde an demselben Materiale auf meine Veranlassung von Herrn Konservator I. OFTEDAL bestimmt, und zwar mittels der Schwebemethode in einem Gemische von Acetylentetrabromid und Toluol. Er fand die Dichte $2,255 \pm 0,020$. Die Messung kann nicht als *sehr* genau angesehen werden, da die geringe Größe der Krystallschuppen die Bestimmung erschwerte. Jedenfalls aber ist dieser Wert sehr wohl vereinbar mit einer Graphit-artigen Struktur des Bornitrids.

Beim Erhitzen am Rande einer Bunsen-Flamme zeigte das krystallisierte Bornitrid die bekannte Lumineszenz.

Von dem, im Röntgenrohr krystallisierten, Bornitrid wurden zahlreiche Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen; die Aufnahmen wurden teils von Herrn E. BROCH, teils von Herrn K. STENVIK, ausgeführt, ebenso Vergleichsaufnahmen von Ache-

son-Graphit und von Borsäurehydrat, letztere um die Gegenwart einer eventuellen Verunreinigung durch Borsäurehydrat feststellen zu können.

Es zeigte sich, daß die Präparate, auch nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft, keine röntgenographisch nachweisbaren Mengen von Borsäurehydrat enthielten.

Die Aufnahmen zeigten große Ähnlichkeit mit Aufnahmen von Acheson-Graphit. Die Diagramme entsprechen derselben Krystallart der Bornitrids, welche in dem Kahlbaum-schen Präparat und in allen geglühten Proben enthalten war¹.

Da die Verwandtschaft zum Graphit in theoretischer Beziehung so bedeutungsvoll erscheint, bat ich Herrn Dozenten Dr. O. HASSEL, der ja die Graphit-Struktur so eingehend erforscht hatte, um eine Bearbeitung der Bornitrid-Aufnahmen aus meinem Institute. Zu einem Vergleiche der Intensitätsverhältnisse hat Herr T. BARTH auf unsern Wunsch noch photometrische Registramme der Bornitrid- und Graphit-Aufnahmen hergestellt.

Die Untersuchungen von Herrn HASSEL ergaben eine Bestätigung der nahen Verwandtschaft von Bornitrid und Graphit; seine Ergebnisse werden in der folgenden Abhandlung von ihm selbst mitgeteilt.

Es ist natürlich auch nach unsern Untersuchungen keineswegs ausgeschlossen, daß es außer einer *Graphit*-artigen Krystallart des Bornitrides auch ein *Diamant-artiges Bornitrid* geben

¹ Es ist dieselbe Krystallart (wie aus dem Vergleich unserer Diagramme mit den publizierten Abbildungen hervorgeht), welche E. TIEDE und H. TOMASCHEK am lumineszierenden Bornitrid beobachtet haben, siehe: E. TIEDE und H. TOMASCHEK, Röntgenanalyse lumineszierenden, besonders flammenerregbaren, Borstickstoffs, Zeitschr. f. Elektrochemie, 29, 1923, S. 303. Dieselben fanden bereits, daß dieselbe Krystallart in hochdispenser Form im sogenannten amorphen Bornitrid vorkommt.

Es ist aber sehr merkwürdig, und vorläufig unerklärlich, daß die Interferenzlinie der Fläche (202) in den Aufnahmen von TIEDE und TOMASCHEK sehr viel schwächer ist, als auf all unseren Aufnahmen. Dies gilt auch für diejenigen Aufnahmen von TIEDE und TOMASCHEK, welche in GEIGER und SCHEELS Handbuch der Physik (Bd. 23, S. 585, 1926) reproduziert sind (man vergleiche hierüber auch die folgende Abhandlung von O. HASSEL). Abgesehen von diesem *einen* Unterschiede sind die Diagramme identisch mit den unsrigen.

könnte. Der Nachweis einer solchen Diamant-artigen Modifikation wäre von ganz besonderem Interesse für die Klarlegung der Stabilitätsbeziehungen zwischen Graphit und Diamant.

Ich hoffe diese Frage in weiteren Untersuchungen behandeln zu können.

Zusammenfassung.

Um die krystallochemischen Beziehungen des Bornitrids, BN, zum Kohlenstoff festzustellen, besonders um eine Verwandtschaft zum Graphit beweisen zu können, wurden krystallisierte Präparate von Bornitrid dargestellt.

Bornitrid konnte nur in *einer* Krystallart dargestellt werden, diese liegt im sogenannten „amorphen Bornitrid“ in hochdispenser Form vor, durch Glühen bei Temperaturen von 1000° C bis über 2500° C konnte dieselbe Krystallart in wesentlich größeren Individuen erhalten werden. Die am besten krystallisierten Präparate wurden durch Erhitzen des Bornitrids im Kathodenstrahl-Ofen erhalten.

Diese Krystallart ist identisch mit dem lumineszierenden Borstickstoff von TIEDE und TOMASCHEK.

Der Borstickstoff bildet biegsame sechsseitige Tafeln, Härte 1—2, mit guter Spaltbarkeit parallel der Basis; das optische Verhalten entspricht einem trigonalen oder hexagonalen einachsigen negativen Krystalle. Die Lichtbrechung ist höher als 1,74, die Doppelbrechung beträgt etwa 0,3. Die Dichte, nach einer Bestimmung von OFTEDAL beträgt $2,255 \pm 0,020$.

Diese Eigenschaften sprechen für nahe Verwandtschaft mit Graphit. Sämtliche Debye-Scherrer-Aufnahmen deuten ebenfalls auf nahe Beziehungen zu Graphit. Die Bearbeitung dieser Röntgenaufnahmen ist von Herrn Dr. O. HASSEL übernommen worden.

Die krystallochemischen Beziehungen zwischen Graphit und Bornitrid sind direkt vergleichbar den Beziehungen zwischen grauem Zinn und Indiumantimonid, sie sind ähnlich den Beziehungen zwischen Diamant und Berylliumoxyd; sie sind in theoretischer Beziehung sehr wichtig.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität,

11. December 1926.