

# DIE KRYSTALLSTRUKTUR DES BORNITRIDES, BN

VON  
O. HASSEL

Die große Ähnlichkeit der Pulverdiagramme von Graphit und Borstickstoff sowohl in Bezug auf die Lage der einzelnen Linien wie auf deren Intensitäten<sup>1</sup> ließ sofort vermuten, daß die beiden Substanzen analog gebaut sind. Es zeigte sich auch, daß ein hexagonaler Elementarkörper angegeben werden konnte, der alle beobachtete Linien des Diagrammes von BN zu deuten gestattete. Die Abmessungen desselben sind von denen des Graphits etwas verschieden, indem die Periode der hexagonalen Achsenrichtung etwas kleiner als diejenige des Graphits, diejenigen die dazu senkrecht sind dagegen etwas größer als die entsprechenden des Graphits herauskommen.

Den in der Tabelle 1 als berechnet angegebenen  $\frac{\theta}{2}$  Werten liegt die orthohexagonale quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0313_3 (h^2 + 3k^2) + 0,0132_3 l^2$$

zu Grunde. Es wurde Cu-Strahlung<sup>2</sup> verwendet ( $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ ), und es folgen alsdann für die Abmessungen des orthohexagonalen Elementarparallelepipeds die Werte:  $a = \sqrt{3} \cdot 2,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,51 \text{ \AA}$ , und  $c = 6,69 \text{ \AA}$ . Für Graphit wurde gefunden  $b = 2,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,80$ . Für das Verhältnis  $c/a$  folgt also für BN 1,54, für Graphit 1,67.

<sup>1</sup> Siehe die beigegeführten Photometrierkurven der beiden Diagramme.

<sup>2</sup> Diagramme mit Fe-Strahlung ergaben durchaus übereinstimmende Resultate.

Tabelle 1.

*Pulverdiagramm des BN mit Cu-Strahlung. Kamera-  
durchmesser = 57,85 mm.*

2e in mm.	$\frac{\theta}{2}$	$\frac{\theta}{2}$ korrig.	$\frac{\theta}{2}$ berechn.	Indiz.	Intensität.
24,1	11°57'			002 $\beta$	schw.-mst.
26,8	13 27	13°12'	13°19'	002	s. s. st.
37,6	18 37			200 $\beta$	schw.
41,8	20 42	20 27	20 47	200	st.
44,2	21 53	21 38	21 51	201	mst.
50,3	24 55	24 40	24 58	202	st.
55,5	27 29	27 14	27 23	004	st.-mst.
59,8	29 36	29 21	29 38	203	schw.
67,7	33 32			310 $\beta$	schw.
72,8	36 3			312 $\beta$	schw.
76,6	37 56	37 41	37 49	310	st.-s.st.
82,9	41 4	40 49	40 55	312	s. st.
86,0	42 35	42 20	42 29	205	s. schw.
88,7	43 55	43 40	43 38	006	schw.
91,7	45 25			314 $\beta$	schw.
97,6	48 20	48 5	48 7	402	s. schw.
101,6	50 18	50 3	50 3	314	st.-mst.

Es folgt aus der Tabelle 1, daß die Translationsgruppe nicht rhomboedrisch ist. Da die Dichte des Präparats gleich 2,25 gefunden wurde, folgt für die Zahl der BN-Molekeln im orthohexagonalen Elementarkörper der Wert 4, im gewöhnlich-hexagonalen Elementarkörper sind also zwei B-Atome und zwei N-Atome zu unterbringen. Die Zahl der möglichen Raumgruppen wird durch die Tatsache, daß die Basis (001) nur in gerader Ordnung reflektiert, eingeschränkt, weiter noch durch die Annahme, daß die beiden B und ebenso die beiden N untereinander kristallographisch gleichwertig sind. Die Diskussion der Intensitäten, die wir in einer späteren Publikation ausführlich bringen werden, führt zu dem Endergebnis, daß die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht wird, falls man das Streuvermögen des N-Atoms gleich 7, das des B-Atoms gleich 5 annimmt und die N-Atome in die zweizählige Lage:  $[(0,0,0)]$ ,  $[(0,0,\frac{1}{2})]$  gebracht werden, die B-Atome in die Lage:  $[(\frac{1}{3},\frac{2}{3},p)]$ ,  $[(\frac{2}{3},\frac{1}{3},p + \frac{1}{2})]$ . Es zeigt sich aber, daß der Parameter p nur wenig größer als Null sein kann, falls man nicht in Widerspruch mit den experimentell ermittelten

Intensitäten gelangen will. Die Intensitäten sind in der Weise berechnet, daß das ganze Streuungsvermögen der Atome in ihrem Schwerpunkte lokalisiert, und die Intensitäten selbst dem Quadrat der Strukturamplitude  $S$ , dem Faktor  $F = \frac{1 + \cos^2\theta}{\cos \frac{\theta}{2}}$

dem Häufigkeitsfaktor  $H$  proportional, dem Lorentzfaktor  $L$  umgekehrt proportional gesetzt wurden:

$$I = S^2 \frac{1 + \cos^2\theta}{L \cos \frac{\theta}{2}} \cdot H.$$

In der Tabelle 2 sind die berechneten Intensitäten für den Parameter 0 und für den Parameter 0,05 den für Graphit ( $p = 0$ , das Streuungsvermögen beider Kohlenstoffatome gleich 6 gesetzt) berechneten gegenübergestellt.

Tabelle 2. *Intensität.*

Reflexion (orthoheaxag.)	ber. f. Graphit	ber. f. BN $p = 0$	ber. f. BN $p = 0,05$	gef. f. BN
200	18,3	41,1	41,1	st.
310	88,8	88,8	88,8	st.-s.st.
201	98,5	68,3	68,3	mst.
202	24,3	54,9	73	st.
203	49,1	34,7	34,7	schw.
312	137	137	124	s.st.
314	120	120	80	st.-mst.
002	267	267	241	s. s.st.
004	54,6	54,6	36,2	mst.-st.
006	21,8	21,8	8	schw.

Vergleicht man die Diagramme von Graphit und BN, so fällt es auf, daß die einzigen deutlichen Unterschiede in der Intensitätsverteilung darin bestehen, daß 201 beim Graphit kräftiger ist als bei BN, während umgekehrt 202 bei BN bedeutend kräftiger<sup>1</sup> ist als beim Graphit. Beide Tatsachen werden

<sup>1</sup> Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt werden, daß die Pulverdiagramme von BN, welche von E. Tiede u. H. Tomaschek publiziert sind, die Linie (202) merkwürdig schwach, oder fast gar nicht erkennbar zeigen. (Zsch. f. Elektrochem. Bd. 29, 1923, S. 303.)

aber durch die Intensitätsberechnung in der vorliegenden Form erklärt; durch eine eingehendere Berechnung mit Berücksichtigung der wahrscheinlichen mittleren Elektronenverteilung in den Atomen, die eben angefangen wird, werden sich vielleicht noch weitere Feinheiten der Intensitätsverteilung zum Ausdruck bringen lassen.

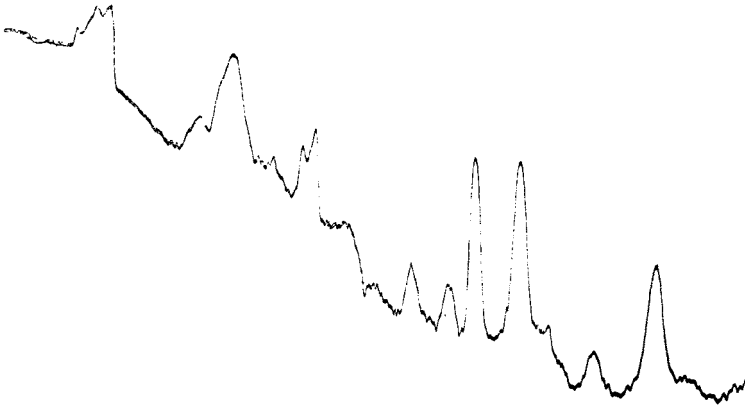


Fig. 1. Graphit.

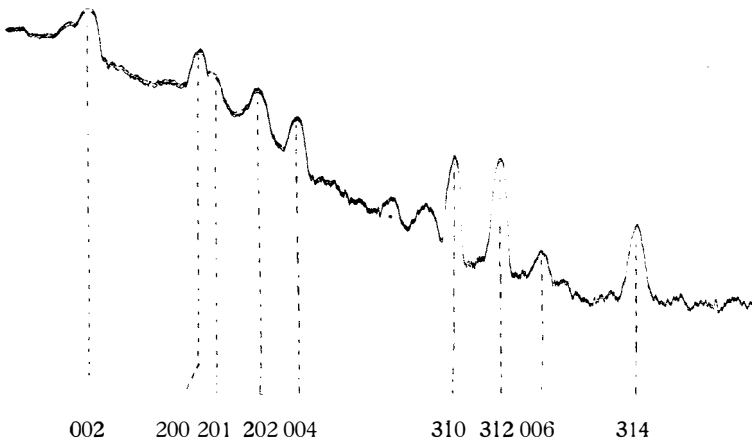


Fig. 2. Bornitrid.

Es folgt also aus der Untersuchung, daß das Gitter des BN aus demjenigen des Graphits<sup>1</sup> dadurch hervorgeht, daß das eine der beiden ungleichwertigen Kohlenstoffatome desselben durch ein Stickstoffatom, das andere durch ein Boratom ersetzt wird.

Die Verteilung der B- und N-Atome in den (001) - Ebenen erhält man indem man in den Kohlenstoffsechseringen des Graphits die C-Atome abwechselnd durch N und B ersetzt. Im Graphit ist jedes C-Atom der einen Sorte in gleichem Abstand von drei C-Atomen der anderen Sorte umgeben; im Gitter des BN ist entsprechend jedes N in gleicher Entfernung von drei B, jedes B ebenso von drei N umgeben. Diese Anordnung ist für die dreiwertigen B und N-Atome als sehr natürlich zu betrachten, dagegen für das sonst chemisch wie koordinativ vierwertige Kohlenstoffatom sehr bemerkenswert.

Die möglichen Raumgruppen des BN sind die folgenden:  $C_{3i}^1$ ,  $C_{3v}^4$ ,  $D_3^2$ ,  $D_{3d}^2$ ,  $D_{3d}^3$ ,  $D_{3h}^4$ ,  $C_6^6$ ,  $C_{6v}^4$ ,  $C_{6h}^2$ ,  $D_6^6$ ,  $D_{6h}^4$ , wovon allerdings einige den Parameter  $p$  auf Null festlegen.

Für die Dichte des Präparats folgt aus den oben gegebenen Abmessungen des Elementarkörpers  $d = 2,25$ .

<sup>1</sup> Siehe HASSEL u. MARK: Zsch. f. Physik 25, 317, (1924); J. D. BERNAL., Proc. Royal Soc. London, Serie A 106, 749. (1924); CH. MAUGUIN, Bull. Soc. Fr. de Mineralog. XLVIII, (1926), S. 32. Alle drei Untersuchungen wenden das Drehkristallverfahren an und führen zu demselben Ergebnis.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität  
11. Dezember 1926.