

V. Über Berylliumoxyd als Mineral und dessen Kristallstruktur.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

(Mit 3 Textfiguren.)

In einem früheren Aufsatz in dieser Zeitschrift¹⁾ hat Verf. über die Eigenschaften einer bei Långban vorkommenden neuen chemischen Verbindung von der Zusammensetzung $NaSb(AlO_3)_2$ berichtet, welche den mineralogischen Namen Swedenborgit erhalten hat. Dabei wurde mitgeteilt, daß zusammen mit jener Verbindung weiße, hexagonale Kristalle vorkommen, welche nicht identifiziert werden konnten. Bei der chemischen Untersuchung zeigte es sich, daß dieses Mineral in Säuren unlöslich war, sowie daß es nicht möglich war, es mit Alkalikarbonat aufzuschließen. Durch Schmelzung mit Kaliumbisulfat konnte das Mineral indessen in Lösung gebracht werden, wobei sich sein Hauptbestandteil als Beryllium erwies. Die quantitative Analyse, die Dr. phil. G. K. Almström nachher die Liebenswürdigkeit hatte zu machen, ergab folgendes Resultat:

Dichte	3,017
<i>BeO</i>	98,02
<i>CaO</i>	4,03
<i>BaO</i>	0,55
<i>MgO</i>	0,07
<i>MnO</i>	Spuren
<i>Sb₂O₅</i>	0,29
<i>Al₂O₃</i>	0,44
Glühverlust	0,85
	<hr/> 100,68

¹⁾ Siehe diese Zeitschr. **60**, 262.
Zeitschr. f. Kristallographie. LXII.

Das Mineral besteht also aus BcO mit einem geringen Gehalt von Ca , Ba und Mg . Die geringen Mengen von Sb_2O_5 und Al_2O_3 rühren mit aller Wahrscheinlichkeit von einer Verunreinigung durch Swedenborgit in der analysierten Probe her.

Kristallform.

Die Kristalle des Minerals sind hexagonal und zeigen die Kombination eines hexagonalen Prismas mit Basis. Es wurde nur ein Kristall mit

Fig. 4.



Kristall von Bromellit.

Terminalflächen beobachtet, und diese waren nur an der einen Basisfläche ausgebildet. Drei Flächen mit ziemlich guten Reflexen bildeten folgende Winkel mit der Basis:

$$\begin{aligned} \varrho &= 61^{\circ}52' \\ &= 62\ 04 \\ &= 62\ 04 \end{aligned}$$

Aus dem Durchschnitt, $62^{\circ}00'$, wurde berechnet:

$$\begin{aligned} e_{10} = c : a &= 1,6288 \\ p_0 &= 1,8808 \end{aligned}$$

Wenn die auftretende Pyramide als Grundpyramide bezeichnet wird, so sind die beobachteten Formen also $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}1\}$. Eine

Andeutung zu rhomboedrischer Ausbildung der Pyramide wurde nicht beobachtet. Dagegen zeigte dieser Kristall bei Bestäubung mit Schwefel und Mennig deutlich Pyroelektrizität. Das Mineral gehört demnach der dihexagonal-pyramidalen Klasse (C_{6v}) an, und ist isomorph mit Zinkit. Die oben berichteten Beobachtungen der Kristallographie des natürlichen Berylliumoxyds stimmen gut mit denen von Mallard¹⁾ an synthetischem BeO gemachten überein. Aus seinen Messungen berechnete er das Achsenverhältnis 1,6305. Eine Angabe betreffs der Hemimorphie des Minerals kommt dagegen bei Mallard nicht vor.

Kohäsion.

Die Härte des Minerals ist sehr groß, etwa 9. Eine deutliche Spaltbarkeit // $\{10\bar{1}0\}$ ist vorhanden. Dagegen konnte, im Gegensatz zu Zinkoxyd, keine basische Spaltbarkeit, wenigstens nicht mit Sicherheit, festgestellt werden.

Optische Eigenschaften.

Das Mineral ist optisch einachsigt mit positivem Zeichen. Die Brechungskoeffizienten wurden mit dem Refraktometer bestimmt:

$$\varepsilon = 1,733$$

$$\omega = 1,719$$

Es sind das genau dieselben Zahlen, wie sie Mallard (l. c.) angegeben hat.

Kristallstruktur.

Betreffs der Kristallstruktur des Berylliumoxyds liegen Mitteilungen von Gerlach²⁾ und McKeehan³⁾ vor. Diese beiden Verff. gründen ihre Bestimmungen nur auf Messungen von Pulverphotogrammen. Gerlach schreibt dem Berylliumoxyd eine Struktur vom Chlornatriumtyp zu, während McKeehans Ergebnis eine Struktur vom Zinkoxydtyp ist. Eine erschöpfende, auf den experimentellen Daten basierte Strukturdiskussion findet sich jedoch bei keinem dieser Verff. Wegen der Unvollständigkeit der früheren Bestimmungen hat Verf. gemeint, daß es nicht ohne Interesse sein dürfte, eine neue Strukturbestimmung vorzunehmen, besonders da das natürliche Berylliumoxyd Material bot für die Darstellung von Drehphotogrammen und damit zu einer eindeutigen Bestimmung der Dimensionen des Elementarvolumens.

1) Ann. d. Mines **12**, 427 u. 460 (1887). Auszug dieser Zeitschr. **15**, 650 (1889).

2) Zeitschr. f. Physik **9**, 484.

3) Proceedings of the Nat. Acad. of Sciences **8**, 270 (1922).

Die experimentellen Daten, von denen Verf. ausging, sind Drehphotogrammen um $[10\bar{1}0 : 01\bar{1}0]$ und $[0001 : 10\bar{1}0]$ sowie Pulverphotogrammen entnommen. Sämtliche Photogramme sind der Fe -Strahlung exponiert worden.

Da BeO zur dihexagonal-pyramidalen Klasse gehört, kommt als Translationsgruppe nur Γ_h in Frage. Ihre Kanten werden mit c (Prismenkante) und a (Basiskante) bezeichnet.

1. Bestimmung des Identitätsabstandes in den Richtungen c und a .

Auf dem Drehphotogramm um a bestimmt der Abstand zwischen der Äquatorialschicht und der ersten Reflexschicht die Länge der a -Kante.

Fig. 2.

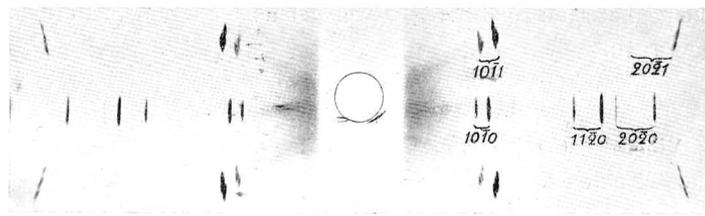
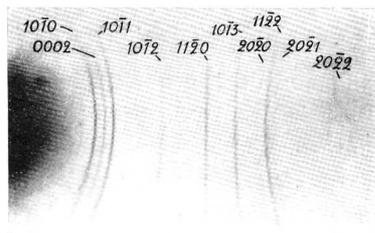
Drehphotogramm von BeO . Drehachse $// c$.

Fig. 3.

Pulverphotogramm von BeO .

Weil diese Kante in BeO ausnahmsweise kurz ist, waren die a -Reflexe in der Kamera, welche Verf. benutzte, von der Filmkante abgeschnitten. Die Messungen wurden deshalb mit den β -Reflexen gemacht, wobei 28,5 mm erhalten wurde. Da der Radius der Kamera 28,6 mm ist, berechnet man in bekannter Weise: ($Fe_\beta = 1,750 \text{ \AA}$)
 $a = 2,69 \text{ \AA}$.

Die entsprechende Messung am Drehphotogramm um die c -Achse (wobei die α -Reflexe benutzt wurden) ergab 14,25 mm, woraus in gleicher Weise ($Fe_\alpha = 1,934 \text{ \AA}$) folgt:

$$c = 4,34 \text{ \AA}.$$

Da sich Korrekturen für die Breite des Kristalls bei Benutzung derartiger Drehphotogramme nicht angeben lassen, können diese Zahlen nur zur Berechnung einer approximativ richtigen, quadratischen Form verwendet werden, mit deren Zuhilfenahme die Reflexe auf dem Photogramm

zu indizieren sind. Die Reflexe der Drehphotogramme wurden hierbei folgendermaßen beziffert:

Drehphotogramm um *a*.

α -Reflexe in der 0-Schicht	($I = 0$)	α -Reflexe in der 1-Schicht	($H = 1$)
40 $\bar{1}$ 0	st.	40 $\bar{1}$ 11)	st.
002	st.	40 $\bar{1}$ 2	schw. +
40 $\bar{1}$ 4	st.	44 $\bar{2}$ 0	st.
40 $\bar{1}$ 2	m.	40 $\bar{1}$ 3	st.
40 $\bar{1}$ 3	st.	44 $\bar{2}$ 2	st.
20 $\bar{2}$ 0	schw.		
20 $\bar{2}$ 4	schw.		
20 $\bar{2}$ 2	m.		

Drehphotogramm um *c*.

α -Reflexe in der 0-Schicht	($L = 0$)	α -Reflexe in der 1-Schicht	($L = 1$)
40 $\bar{1}$ 0	st.	40 $\bar{1}$ 4	st.
44 $\bar{2}$ 0	st.	20 $\bar{2}$ 4	m.
20 $\bar{2}$ 0	m.		

2. Definitive Berechnung der Konstanten der quadratischen Form.

Nachdem unter Zuhilfenahme eines *NaCl*-Filmes die Lage der Linien auf dem Pulverphotogramm von *BeO* hinsichtlich der Breite des Präparates und der Fehler in der Kamera korrigiert worden war, wurden die Konstanten in der für hexagonale Struktur geltenden quadratischen Form, beziehungsweise der Gleichung:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4 d_{10\bar{1}0}^2} (H^2 + I^2 + HI) + \frac{\lambda^2}{4 d_{0001}^2} L^2,$$

berechnet. Die gegen die ausgemessenen Sinusquadrate sprechenden Ausdrücke $xa + yb$ wurden mit Hilfe der kleinsten Quadratmethode ausgeglichen. Dabei wurde erhalten:

$$\frac{\lambda^2}{4 d_{10\bar{1}0}^2} = 0,4734; a = 2,68 \text{ \AA}$$

$$\frac{\lambda^2}{4 d_{0001}^2} = 0,04946; c = 4,36 \text{ \AA}; c : a = 1,627$$

Das aus dem Pulverphotogramm berechnete Achsenverhältnis stimmt also gut mit dem überein, das bei der Kristallmessung erhalten wurde

1) Von 40 $\bar{1}$ 0 ist nur β -Reflex sichtbar.

(4,6288, vgl. oben). Die Übereinstimmung mit den aus dem Drehphotogramm berechneten Werten a und c ist gleichfalls voll befriedigend. Mit Zuhilfenahme der so erhaltenen Konstanten sind die Sinusquadrate berechnet, welche in der Tabelle in der Kolonne »berechnet« aufgeführt sind:

Exponiert 16 Stunden bei 40—50 000 Volt und 10 Milliamp.
 β -Filtrum aus MnO_2 .

Linie $n:0$	Schwärzung	\sin^2 gem.	\sin^2 ber.	Indizes
1 ¹⁾	4	0,1724	0,1731	10 $\bar{1}$ 0
2	2	0,197	0,197	0002
3	4	0,223	0,222	10 $\bar{1}$ 1
4	2	0,371	0,370	10 $\bar{1}$ 2
5	3	0,519	0,519	11 $\bar{2}$ 0
6	3	0,615	0,615	10 $\bar{1}$ 3
7	1	0,691	0,692	20 $\bar{2}$ 0
8	3	0,716	0,716	11 $\bar{2}$ 2
9	1 +	0,744	0,742	20 $\bar{2}$ 1
10	1 +	0,888	0,889	20 $\bar{2}$ 2

Die Differenz zwischen beobachtet und berechnet erreicht bei keiner Linie 0,5%.

3. Anzahl der Moleküle im Elementarvolumen.

Aus der Identität

$$10^{-24} \cdot \frac{a^2 \sqrt{3} c}{2} \cdot s = M \cdot 4,65 \cdot 10^{-24},$$

wo s = Dichte ist, M = dem Molekulargewicht des Elementarvolumens, sowie a und c die Kanten des Elementarvolumens, erhält man:

$$M = 49,6.$$

Da ein Molekül BeO $9,4 + 16 = 25,4$ wiegt, enthält offenbar das Elementarvolumen zwei Moleküle BeO . Eine geringe Menge der Be -Atome ist, wie aus der Analyse hervorgeht, durch Ca , Ba und Mg -Atome ersetzt.

4. Diskussion der Strukturen, welche mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Da sämtliche mit der Symmetrieklasse des Berylliumoxydes isomorphe Raumgruppen, $\mathbb{C}_{6v}^{1,2,3,4}$, zweizählige Lagen zulassen, ist keine Veranlassung

1) Eine sehr schwache Linie, entsprechend $10\bar{1}0_\beta$ ist sichtbar.

vorhanden, anzunehmen, daß die *Be*- oder die *O*-Atome untereinander nicht strukturell gleichwertig sind.

Bei der Diskussion der möglichen Strukturen bemerkt man in erster Linie, daß Indexkombinationen, wo

$$2H + I + 3L = 3 \text{ mal ungerade Zahlen,}$$

fehlen¹⁾. Wie Verf. früher²⁾ nachgewiesen hat, sind nur drei Strukturtypen von der Symmetrie C_{6v} mit der Abwesenheit dieser Reflexe vereinbar, nämlich

$$\begin{aligned} \text{Be: } & \left[\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right]; & \text{O: } & \left[\begin{matrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & p \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & (p - \frac{1}{2}) \end{matrix} \right] \dots \delta' \\ \text{O: } & \left[\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right]; & \text{Be: } & \left[\begin{matrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & p \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & (p - \frac{1}{2}) \end{matrix} \right] \dots \delta'' \\ \text{Be: } & \left[\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{matrix} \right]; & \text{O: } & \left[\begin{matrix} 0 & 0 & p \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & (p - \frac{1}{2}) \end{matrix} \right] \dots \gamma. \end{aligned}$$

Die Untersuchung des Strukturtyps δ' zeigt, daß dieser mit keinem Parameterwert in Übereinstimmung mit den beobachteten Schwärzungen gebracht werden kann. Für die untenstehenden Indexkombinationen ist der Strukturfaktor unabhängig vom Werte des Parameters:

$$\begin{aligned} 40\bar{1}0 \quad (= 20\bar{2}0): & \quad Be^2 + 4O^2 - 4BeO = 4456 \\ 40\bar{1}1 \quad (= 40\bar{1}3): & \quad 3Be^2 = 12 \\ 44\bar{2}0 & \quad : 4Be^2 + 4O^2 + 8BeO = 4600 \\ & \quad (Be^{++} = 2, O^{-} = 18). \end{aligned}$$

Offenbar ist der Strukturfaktor für $40\bar{1}1$ und $40\bar{1}3$ zu niedrig, um die beobachteten Schwärzungen erklären zu können. Berechnet man den approximativ richtigen Ausdruck für die Intensität, $\frac{nS^2}{r^2 A_{h\bar{k}l}^2}$, so erhält man nämlich:

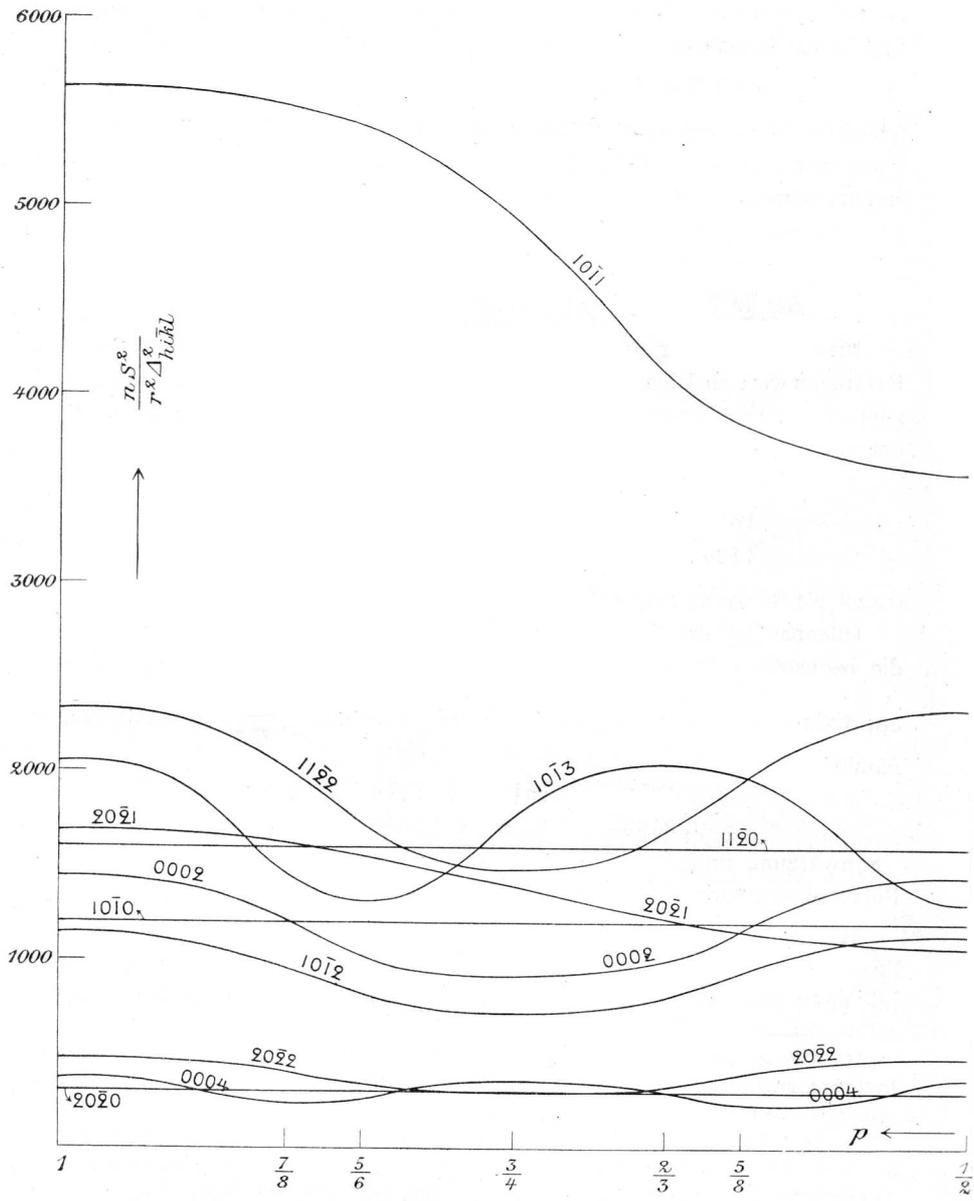
	40 $\bar{1}$ 0	40 $\bar{1}$ 1	44 $\bar{2}$ 0	40 $\bar{1}$ 3	20 $\bar{2}$ 0
	3468	56,2	4600	20,4	867
Schwärzung im Pulverphotogramm	} 4	} 4	} 3	} 3	} 4

Der Strukturtyp δ'' ist ebensowenig wie δ' imstande, die beobachteten Schwärzungen zu erklären. Aus diesem Strukturtyp berechnet man für $40\bar{1}0$ eine wesentlich niedrigere Intensität als für die danebenliegende

1) 0004 ist auf dem Drehfilm um c von einem Metallbände abgeschirmt, auf dem Drehphotogramm um a würde dagegen dieser Reflex sichtbar sein, wenn seine Intensität nicht = 0 wäre.

2) Geol. För. Förh., Stockholm **44**, 432 (1922); Diese Zeitschr. **58**, 206 (1923). Die Struktur $\left[\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & 0 \end{matrix} \right]; \left[\begin{matrix} 0 & 0 & p \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & p \end{matrix} \right]$ (vgl. Geol. För. Förh. l. c.) gibt für $p = \frac{1}{2}$ den Strukturfaktor null (oder beinahe null) für 0004, 44 $\bar{2}$ 4 usw. nur wenn das Beugungsvermögen der beiden Atomarten gleich (oder beinahe gleich) ist. Dann ist die Struktur aber röntgenographisch als zwei Teilstrukturen mit halber Identitätsperiode in der Richtung der c -Achse aufzufassen.

Fig. 4.

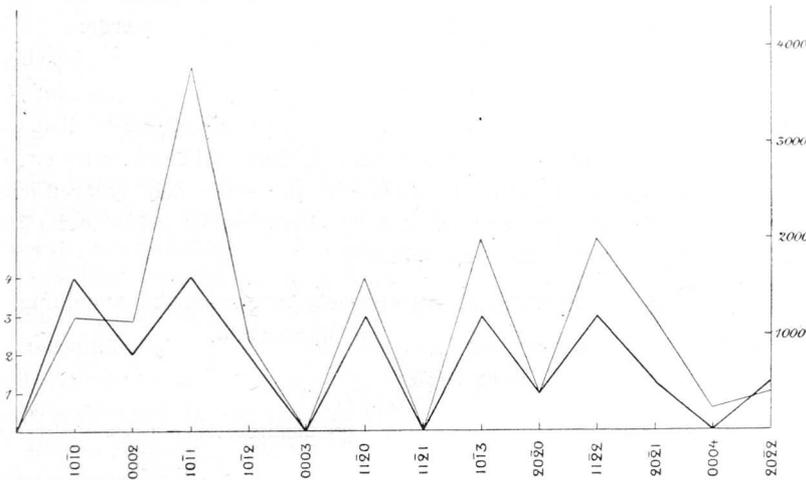


Intensität $\left(\frac{nS^2}{r^2 \Delta_{hkl}^2} \right)$ bei verschiedenen Parametern.

Linie 0002, während diese letztere Linie auf dem Film schwächer ist als $10\bar{1}0$. Der Strukturfaktor für $10\bar{1}0$ ist nämlich $O^2 + 4Be^2 - BeO = 196$, während er für 0002 zwischen dem Werte $4Be^2 + 4O^2 + 8BeO = 1600$ (für $p = 1$) und dem Werte $4Be^2 + 4O^2 - 8BeO = 1024$ (für $p = \frac{3}{4}$) variiert. Für $p = \frac{1}{2}$ hat S^2 denselben Wert wie für $p = 1$. Berechnet man also die Intensität wie oben, so erhält man:

	$\frac{nS^2}{r^2 \lambda^2}$	Schwärzung (im Pulverphotogramm)
$10\bar{1}0$	588	4
0002	914,3 bis 1429	2

Fig. 5.



Schwärzung und berechnete Intensität für Strukturtyp γ und $p = \frac{5}{6}$.

Der Strukturtyp γ schließlich kann die beobachteten Schwärzungen auf dem Pulver- und Drehphotogramm einwandfrei wiedergeben. Der Versuch, den Parameter p sicher zu bestimmen, scheidet jedoch daran, daß die Werte $\frac{nS^2}{r^2 \lambda^2}$ nur unbedeutend mit p variieren (vgl. Fig. 4), was mit dem geringen Beugungsvermögen des Be -Ions, verglichen mit dem des O -Ions, zusammenhängt. Da $20\bar{2}2$ stärker als 0002 ist, muß in dessen der Parameter größer als etwa $\frac{5}{6}$ oder kleiner als etwa $\frac{2}{3}$ sein (vgl. Fig. 4). Wenn man weiter die Schwärzung von $10\bar{1}1$ nicht allzu groß im Vergleich zu $10\bar{1}0$ annimmt (eine Gradierung von starken Schwärzungen ist ja nicht möglich) ist $p < \frac{2}{3}$ wahrscheinlicher als $p > \frac{5}{6}$.

In Fig. 5 sind die berechneten Werte $\frac{nS^2}{r^2A^2}$ sowie die Schwärzungen für innerhalb des Gebietes des Pulverphotogramms fallende Interferenzen dargestellt, unter der Voraussetzung, daß $p = \frac{5}{8}$. Dieser Wert hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, teils weil derselbe für die mit *BeO* isotypen Kristallarten *ZnO* und *AgJ* bestimmt wurde, teils auch deswegen, weil jedes Atom der einen Art bei diesem p -Wert tetraedrisch von vier Atomen der anderen Art umgeben ist. Wird $p = \frac{5}{8}$ angenommen, so wird der kleinste Abstand zwischen Be^{++} und O^{-} zu 1,64 Å berechnet.

Das Resultat der Strukturdiskussion ist also, daß *BeO*, wie McKeehan vermutet hat, ein hexagonales Gitter vom Zinkoxydtyp bildet, mit $c = 4,36$ Å und $a = 2,68$ Å (bei dem hier untersuchten nicht vollständig reinen Oxyd). Der Parameter ist wahrscheinlich kleiner als $\frac{2}{3}$ und größer als $\frac{1}{2}$, kann aber mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Als mineralogischer Name für das neue Mineral, das oben beschrieben worden ist, wird **Bromellit** vorgeschlagen, nach dem im 18. Jahrhundert wirkenden schwedischen Arzt und Mineralogen Magnus von Bromell. Neben J. J. Becher und Urban Hjärne war er ein Vorläufer von A. F. Cronstedt, und sein für seine Zeit vortreffliches Lehrbuch der Mineralogie erschien in zwei schwedischen (1730 und 1739) und in einer deutschen Auflage (1740)¹⁾.

Stockholm, Riksmuseets mineralogiska avdelning,
im März 1925.

Eingegangen den 15. März 1925.

1) Vgl. z. B. Beekman, *Geschiedenis der systematische Mineralogie*. 's-Gravenhage 1906, 49.