

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, В. Г. АВЕТИКОВ,
Е. И. ДУДАВСКИЙ и А. А. ЗВЯГИЛЬСКИЙ

К ВОПРОСУ О СОЕДИНЕНИИ $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

В системе $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ до последнего времени было известно и исследовано одно двойное соединение — хризоберилл (ромбическая система, группа V_6^{16}). В январе 1949 г. Фостер и Ройэл⁽¹⁾ опубликовали сообщение об установленном ими новом соединении $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. По данным Фостера и Ройэла, оно характеризуется рентгеновскими интерференциями, приведенными ниже в табл. 1. Авторы настоящего сообщения имеют возможность привести более полные данные об этом соединении из работ, проведенных ими в 1947—1948 гг.*.

На рис. 1 приведены рентгенограммы хризоберилла (а), корунда (б) и смеси $\text{BeO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3$, обожженной при 1700° (в). Снимки были выполнены в лучах хромового антикатада в камере Дебая диаметром 57,3 мм, в вакууме. Сравнение рис. 1, б с рис. 1, а и в наглядно показывает, что обожженная смесь $\text{BeO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ дает совершенно особую систему линий, не совпадающую ни с линиями корунда, ни с линиями хризоберилла. Линий хризоберилла на снимке рис. 1, б не наблюдается вовсе. Первая по интенсивности линия корунда ($d = 1,59 \text{ \AA}$) на рис. 1, б едва различима, что говорит о присутствии в препарате лишь следов непрореагировавшего корунда (возможно, вследствие неизбежных малых погрешностей при составлении смеси). Из других сильных линий корунда на рентгенограмме рис. 1, б также едва различимы только линии $d = 1,40 \text{ \AA}$ и $d = 1,23 \text{ \AA}$. Все остальные линии рис. 1, б должны быть приписаны новому соединению.

Для получения интерференций, относящихся к межплоскостным расстояниям меньшим $1,15 \text{ \AA}$, а также для исключения линий, принадлежащих излучению K_β , были произведены дополнительно снимки в излучении K_α кобальтового антикатада, монохроматизированном отражением от монокристалла NaCl (рис. 2).

В табл. 1 приведены все обнаруженные линии (указаны соответствующие межплоскостные расстояния). В таблицу не включены β -линии, наблюдавшиеся при съемке в немонохроматизированном излучении хрома, и несколько очень слабых линий, принадлежащих корунду ($d = 1,59; 1,40; 1,23; 1,035; 1,000; 0,905$ и $0,904 \text{ \AA}$). Расчеты производились с введением поправок на усадку пленки по Страуманису и поправок, учитывающих толщину образца (диаметр образца $0,6 \text{ мм}$).

В табл. 1 приведены также интерференции, наблюдавшиеся Фостером и Ройэлом. Интенсивности линий в табл. 1 даны нами по визуальной оценке в пятибальной системе: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая. В табл. 2 приведены данные фотометрических определений интенсивности почернения пяти

* В экспериментальной части приняла участие С. Д. Иосельзон.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности
интерференционных линий соединения $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

№м- ли- ний	По данным произвед. измерений		По данным Фостера и Ройэла		№м- ли- ний	По данным произвед. измерений		По данным Фостера и Ройэла	
	d в Å	I	d в Å	I		d в Å	I	d в Å	I
1	4,19	сл.	4,20	0,2	25	1,228	сл.	—	—
2	3,27	»	3,25	0,2	26	1,222	»	—	—
3	3,03	о. сл.	—	—	27	1,215	о. сл.	—	—
4	2,64	ср.	2,67	0,3	28	1,190	» »	—	—
5	—	—	2,53	0,2	29	1,178	сл.	—	—
6	2,49	ср.	2,43	0,1	30	1,172	»	—	—
7	2,38	сл.	2,35	0,3	31	1,155	сл/ср.	—	—
8	2,33	»	—	—	32	1,115	сл.	—	—
9	2,28	»	—	—	33	1,100	»	—	—
10	2,09	с.	2,10	0,8	34	1,095	о. сл.	—	—
11	2,03	о. сл.	—	—	35	1,082	сл.	—	—
12	1,91	» »	—	—	36	1,060	»	—	—
13	1,86	с.	1,86	0,6	37	1,050	сл/ср.	—	—
14	1,73	о. сл.	—	—	38	1,029	о. сл.	—	—
15	1,66	едва раз- личима	—	—	39	1,010	сл/ср.	—	—
16	1,62	ср.	1,63	0,3	40	0,990	с.	—	—
17	1,535	»	1,545	0,1	41	0,980	о. сл.	—	—
18	1,490	сл/ср.	—	—	42	0,970	сл.	—	—
19	1,426	о. с.	1,428	0,6	43	0,958	сл/ср.	—	—
20	1,376	» »	1,378	0,6	44	0,930	сл.	—	—
21	1,305	ср.	—	—	45	0,918	сл/ср.	—	—
22	1,275	ср/сл.	—	—	46	0,914	сл.	—	—
23	1,265	сл.	—	—	47	0,910	»	—	—
24	1,260	ср.	—	—	48	0,908	»	—	—
					49	0,900	ср.	—	—

наиболее интенсивных линий, являющихся «характерными линиями» данного вещества.

Из приведенных снимков и таблиц видно следующее:

1. Из пяти характерных (наиболее интенсивных) линий нового соединения ($\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) Фостер и Ройэл обнаружили лишь четыре. Пятая характерная линия ($d = 0,990 \text{ Å}$) ими не была обнаружена* (вследствие особенностей их аппаратуры они могли обнаружить лишь интерференции с $\vartheta \leq 40^\circ$; съемка производилась ими в лучах медного антиматода). Знание всех характерных линий может быть важно практически при рентгенографическом определении нового соединения в смесях с другими кристаллообразованиями.

2. Соотношения интенсивностей характерных линий Фостер и Ройэл дали неверные. Сами авторы в статье отмечают возможность таких искажений, связанную с особенностями их аппаратуры (счетчик Гагера). Неправильность данных Фостера и Ройэла наглядно видна по снимкам рис. 1, б и рис. 2 (ясно видно, что линии $d = 1,376 \text{ Å}$ и $d = 1,426 \text{ Å}$ не слабее, а сильнее линий $d = 2,09 \text{ Å}$ и сильнее также линии $d = 1,860 \text{ Å}$). Правильные соотношения интенсивностей даются цифрами фотометрических измерений (табл. 2).

3. Фостер и Ройэл не отметили ряд слабых интерференций, относящихся к плоскостям с $d > 1,37 \text{ Å}$, а также не наблюдали всех интерференций плотностей с $d < 1,37 \text{ Å}$. Наблюдавшаяся Фостером и

* Эта линия не может быть приписана корунду, следы которого содержатся в пробе. Корунд имеет сильную линию $d = 0,995 \text{ Å}$. В отдельных опытах проверено, что она не совпадает с указанной линией нового соединения (диаметр соответствующего дебаевского круга отличается на $\sim 1 \text{ мм}$).

Таблица 2

Интенсивность почернения
характерных линий
 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

№ линии по табл. 1	d в Å	Относительная интенсивность	
		по микрофотометрич. измерениям снимка, выполненного в лучах кобальтового антикатада	по данным Фостера и Ройэла
10	2,09	0,75	0,8
13	1,86	0,58	0,6
14	1,426	0,96	0,6
20	1,376	1,00	0,6
40	0,990	0,62	—

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и интенсивности
линий хризоберилла
(в снимках в лучах хромового антикатада)

№№ линий	Индексы граней (hkl)	d в Å по структурному расчету *	d в Å по произвед. снимкам	Относительная интенсивность, определенная фотометрически	d в Å	
					по данным Фостера и Ройэла	
1	?	—	—	—	3,99	0,3
2	111	3,24	3,28	0,2	3,22	0,5
3	?	—	3,02	0,1	—	—
4	121	2,78	2,83	0,15	—	—
5	130	2,56	2,56	0,25	2,54	0,5
6	131	2,31	2,30	0,2	2,31	0,3
7	112	2,25	2,25	0,3	2,25	0,5
8	122	2,08	2,07	0,5	2,08	1,0
9	220	2,00	1,985	<0,1	—	—
10	132	1,87	1,86	0,1	—	—
11	042	1,785	1,81	0,1	—	—
12	151	1,65	1,64	0,1	—	—
13	222	1,62	1,61	1,00	1,61	0,9
14	241	1,52	1,54	0,15	—	—
15	133	1,49	1,50	0,15	—	—
16	043	1,45	1,46	0,3	1,463	0,2
17	311	1,40	1,405	0,15	—	—
18	004	1,37	1,370	0,55	1,370	0,4
19	223	1,35	1,350	0,75	1,361	0,2
20	114	1,29	1,295	0,35	—	—
21	260	1,28	1,285	0,55	1,286	0,2
22	340	1,25	1,250	0,55	1,253	0,2
23	341	1,22	1,215	<0,1	—	—
24	243	1,205	1,205	0,45	—	—
25	332	1,20	1,195	<0,1	—	—
26	063	1,19	1,185	0,1	—	—
27	044	1,18	1,180	0,2	—	—
28	080	1,175	1,170	0,15	—	—

* Расчет произведен, исходя из следующих данных (3): ромбическая система; пространственная группа V_h^{16} ; параметры элементарной ячейки: $a = 4,42$ Å, $b = 9,39$ Å, $c = 5,47$ Å.

Ройэлом слабая линия $d = 2,53 \text{ \AA}$ нами не была обнаружена. Не исключена принадлежность этой линии корунду, имеющему сильную линию в том же положении.

Таким образом, в практике рентгенографического определения нового соединения необходимо пользоваться приведенными данными — более полными и исправленными в отношении интенсивности характерных линий. Установлено отсутствие каких-либо других соединений в системе $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, кроме хризоберилла и $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (во всяком случае, стабильных при 1700°).

В связи с опубликованием статьи Фостера и Ройэла (полученной автором после окончания этой работы) отпала необходимость в подробной характеристике указанных соединений. Приводим лишь более подробные сведения о рентгенограмме хризоберилла (табл. 3), поскольку они отсутствуют в справочниках (см. напр. ⁽²⁾) и поскольку данные Фостера и Ройэла по хризобериллу также неполны и неверны в отношении определений относительной интенсивности характерных линий. В частности, как наиболее интенсивная линия хризоберилла Фостером и Ройэлом указана линия $d = 2,08 \text{ \AA}$.

Из снимка рис. 1, *a* видно, что эта интерференция значительно слабее других, отмеченных на том же снимке характерных линий. Из табл. 3 видно, что имеются также и другие расхождения полученных фотометрических данных с данными Фостера и Ройэла.

Поступило
13 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. Foster and H. F. Royal, Journ. Am. Ceram. Soc., 32, № 1, 26 (1949). ² Рентгенологический определитель минералов, Зап. Лен. горн. ин-та, 11, в. 2; 13, в. 1 (составители: Болдырев, Михеев, Ковалева, Дубинина). ³ W. L. Bragg and G. V. Brown, Z. Kristallogr., 63, 122 (1926).