

鉍氟酸鈹的晶体結構

沈家樹 洪蕊玉 袁全 施開良 梁學海

(化學系)(中國科學院中南化學研究所)

1929年P. B. Sarker和N. Ray⁽¹⁾提出 BeF_4^- 與 SO_4^- 雖然由不同族元素構成的負離子團，但是具有相同的原子數目和外層的電子數目，及相似的離子半徑 $r_{\text{O}^-} = 1.40\text{\AA}$ 、 $r_{\text{F}^-} = 1.36\text{\AA}$ 、 $r_{\text{S}^{+6}} = 0.29\text{\AA}$ 、 $r_{\text{Tl}^{+2}} = 0.31\text{\AA}$ ⁽²⁾，構成幾何構型相同的離子團，所以鉍氟酸鹽與對應的硫酸鹽具有相似的結構及化學性質。1931年N. N. Ray⁽³⁾合成了 Tl_2BeF_4 ，並測定克分子體積與 Tl_2SO_4 的很相近。1944年P. L. Muklar-jce⁽⁴⁾指出 BeF_4^- 的Rb、Tl、K、 NH_4 鹽與對應硫酸鹽是同晶的。

本文的工作是合成 Tl_2BeF_4 、化學分析。然後從晶体外形、光性及測角數據決定了晶系、軸率及點群。從X射綫粉末圖等確定了 Tl_2BeF_4 、 K_2SO_4 和 Tl_2SO_4 是同晶結構。用X射綫迴擺法及維森堡法定出晶胞參數及空間群。因為 Tl_2SO_4 的晶体結構物尚未測定故以 K_2SO_4 ⁽⁵⁾為參考計算了結構因子及電子雲密度投影圖，確定了 Tl_2BeF_4 晶胞中原子的坐標。

一 Tl_2BeF_4 的合成

我們用 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 為原料，用 NH_4OH 沉淀為 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，洗滌數次除去大部分 SO_4^- ，再用 HNO_3 溶解 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，除淨 SO_4^- ，把濾液加 NH_4OH 得到 $\text{Be}(\text{CH})_2$ 。把 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 加入計算量的40% HF 中，再加入計算量的 NH_4OH ，在水浴上蒸發即得 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 。重結晶二次後，經化學分析鉍、氟、氮均符合化學式 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 。

Tl_2BeF_4 的合成按N. Ray⁽³⁾的方法，把 Tl_2CO_3 與等當量 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 在水溶液中混合，在水浴上蒸干。然後重結晶數次，即得 Tl_2BeF_4 晶体。按重鉻酸鉍沉淀法⁽⁶⁾分析Tl。Tl理論含量82.79%、實驗含量82.54%。

* 本文曾於1963年全國物質結構學術報告會(長春)宣讀

二 晶体外形、光性及晶面角测量

铍氟酸铊是无色透明长柱状晶体，延长方向为 b 轴，存在着棱形柱及板面。从晶体的光性干涉图找到属负光性的二轴晶。晶体外形如图 1。

测得晶面角如表 1，投影图如图 2。

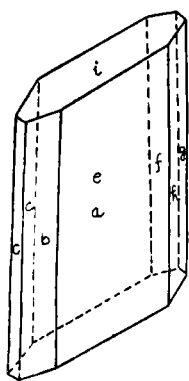


图 1 Tl_2BeF_4 的晶体外形

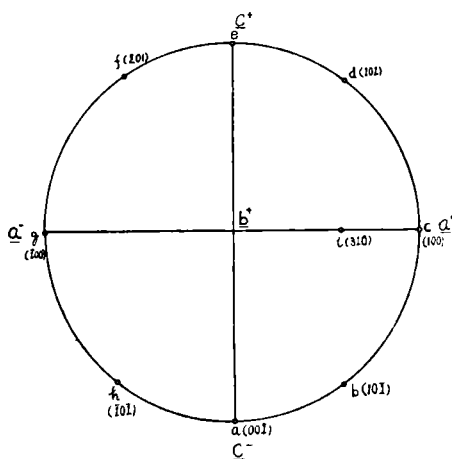


图 2 Tl_2BeF_4 晶体的极射投影图

表 1 Tl_2BeF_4 的晶面角

晶面	晶面指标	晶面角
a : b	(001) : (101)	35°50'
b : c	(101) : (100)	53°50'
c : d	(100) : (101)	53°15'
d : e	(101) : (001)	36°15'
e : f	(001) : (201)	36°5'
f : g	(201) : (100)	56°25'
g : h	(100) : (101)	53°10'
i : c	(310) : (100)	31°0'

从而确定正交晶系的轴率为 $a:b:c = 1.810:1:1.330$ 从晶体的测角结果说明与 Tl_2SO_4 的晶面分布及晶面角很相近。 Tl_2SO_4 的轴率为 $a:b:c = 1:800:1.319^{(7)}$ 亦与 Tl_2BeF_4 的非常相近。

三 X射线衍射谱的摄取

为了证明同晶结构，我们摄取了 Tl_2BeF_4 、 Tl_2SO_4 及 K_2SO_4 的粉末图。结果线条分布是相似的。

首先考虑到 K_2SO_4 的原子排布， K_2SO_4 的空间群属 $D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ ，

晶胞中有 4 个 K_2SO_4 。每个 K_2SO_4 的 K、S 和 2 个 O 都坐在垂直于 b 轴 $\frac{1}{4}$ 及 $\frac{3}{4}$ 高度的

对称面上。Y坐标只能是 $\frac{1}{4}$ 及 $\frac{3}{4}$ 。另外二个O在对称面的二边。因为S与O是正四面体配位，S—O间距为 1.50\AA 。故这二个O的Y坐标也应该是肯定的。所以原子位置参数主要在于平行A及C轴的对称面上的改变。如果取垂直b轴的投影图，则最为有利。此外晶体的延长方向是b轴，摄谱时定向也比较方便。

所以我们首先摄了沿b轴的迴摆图。相机直径60mm，迴摆 15° 、所用X射线为 $\text{Fe}_{K\alpha}$ 。再沿b轴应用积分式維森堡法摄取了hol的衍射图。相机直径57.3mm，迴摆 200° ，所用X射线为 $\text{Co}_{K\alpha}$ 。此外用粉末法摄了多张粉末图。相机直径为90mm及57.3mm，所用X射线为 $\text{Fe}_{K\alpha}$ 及 $\text{Co}_{K\alpha}$ 。

四 衍射图的指标化及强度测定

从b轴迴摆图及hol維森堡图找到正交晶胞的参数：

$$a = 10.67 \pm 0.02\text{\AA}$$

$$b = 5.88 \pm 0.02\text{\AA}$$

$$c = 7.90 \pm 0.02\text{\AA}$$

从密度 $\rho = 6.650\text{克/厘米}^3$ 及以上晶胞参数算得晶胞中包含4个 Tl_2BeF_4 。与 K_2SO_4 的情况相同。

指标化后从消光现象证实了 Tl_2BeF_4 与 K_2SO_4 同属空间群 $D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{a}$ 。

从X射线结构分析得到轴率 $a:b:c = 1.815:1:1.341$ 与晶体外形测角所得轴率 $a:b:c = 1.810:1:1.330$ 是一致的。

再应用已知晶胞参数对粉末法衍射图进行了指标化⁽⁸⁾。因为衍射角较大时线条的指标重迭太多，误差较大。故以后应用于强度计算时只限于衍射角较小的线条。

此外，我们也对部分迴摆图进行了指标化。

所得衍射图用光度计测定了相对强度。因为 Tl_2BeF_4 的吸收系数很大 $\mu = 1900$ 。故对观察强度进行了吸收因子及温度因子的校正⁽⁹⁾。计算吸收因子时应用 $\mu R = 50$ ，

计算温度因子时应用 $e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ 从比较法求得 $B = 0.3$ ⁽¹⁰⁾。

維森堡图我们计算了结构因子并与观察值比较，结果如表2。迴摆图及粉末图计算了衍射强度和观察强度作比较，结果如表3及表4。

五 结构分析

鉴于铍氟酸铊与硫酸钾属相同的构型，估计它们的原子位置是相似的。故初步

試探时我們参考了 硫 酸 鉍 的 原 子 位 置⁽⁴⁾，考 慮 到 鉍 与 鉍 离 子 半 径 的 不 同 $r_{\text{Ti}^+} = 1.44\text{\AA}$ ， $r_{\text{K}^+} = 1.33\text{\AA}$ 。此 外 从 $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ 結 构⁽²⁾ 中 得 到 $\text{Be}-\text{F}$ ，間 距 为 1.61\AA 。故 对 Ti_2BeF_4 晶 胞 中 原 子 位 置 作 了 一 定 的 估 計，进 而 計 算 結 构 因 子。

再 进 行 傅 里 叶 綜 合，計 算 平 行 b 軸 的 电 子 云 密 度 投 影 图，得 到 与 假 定 結 构 近 似 的 原 子 坐 标。再 用 所 得 原 子 坐 标 計 算 結 构 因 子。結 果 改 变 3 个 符 号。如 表 2。

表 2 結 构 因 子 $h0l$ 的 观 察 值 (上 方) 和 計 算 值 (下 方)

$h \backslash l$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0		—	36	—	59	—	79	—	14
		0	26	0	35	0	115	0	17
1	—	—	—	100	—	—	17	—	21
	0	8	-26	-100	17	10	7	6	-23
2	22	35	32	—	52	47	19	17	26
	-17	-43	-67	-3	-68	46	-9	-33	-41
3	—	38	55	47	37	33	—	30	13
	0	63	-70	61	59	44	-5	48	-42
4	45	46	34	—	19	14	13	28	
	-23	-67	23	8	19	46	-13	-41	
5	—	76	19	—	18	54	—	35	
	0	-79	-38	-14	33	-68	-4	-67	
6	33	—	48	—	27	—	13	11	
	-27	2	49	-2	50	-3	-19	-1	
7	—	21	24	51	25	16	—		
	0	16	25	74	-21	19	8		
8	46	32	34	—	29	25	23		
	-88	36	-30	-3	-33	-35	-70		
9	—	—	30	—	16	—	—		
	0	6	40	-25	-32	7	1		
10	49	16	24	—	16				
	68	29	34	0	-15				

再 次 进 行 沿 b 軸 的 电 子 云 密 度 投 影 图 的 計 算，結 果 如 图 3。在 图 4 中 示 出 了 相 应 的 原 子。

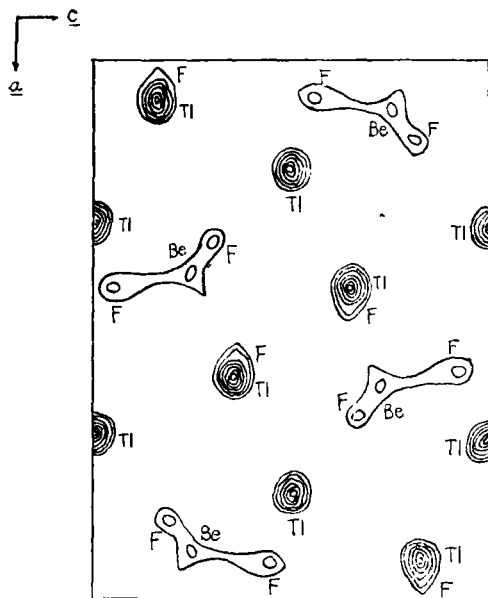


图3 Tl_2BeF_4 沿b軸的电子云密度投影图

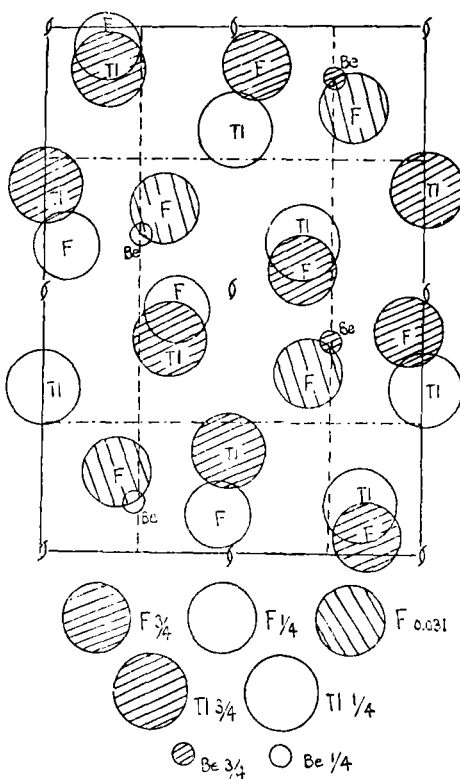


图4 Tl_2BeF_4 原子分布沿b軸投影示意图

从投影图得到原子坐标，如表5。Be-F的键长为1.61 Å与氟硼酸铍中Be-F键长相同。铍氟间有电子云交盖，说明Be-F以共价键结合。而铊的电子云比较集中，说明存在铊离子。在硫酸钾中K、S、O在对称面上排成一直线而氟硼酸铍中在对称面上Tl、Be、F之间成165°角。

我们对迴摆图中部分衍射点的强度与计算强度作比较，结果是符合的。如表3。

表3 迴摆图的观察强度与计算强度

h k l	113	114	215	315	515	615	715	815	122	222	323	724
I _{观察}	20	25	25	35	15	25	5	30	25	25	3	55
I _{计算}	18	33	14	17	20	30	3	24	24	22	1	49

为了进一步确定原子的Y坐标，我们对粉末图中衍射角较小的线条进行强度计算。计算强度均经过劳楞次(Lorentz)极化因子、等同面数、吸收因子及温度因子

的校正。与观察强度作比较，结果基本符合。因为粉末线条重叠较多，而且积分强度测量不易，准确性较差。结果如表 4。

表 4 粉末图的计算强度与观察强度的比较

hkl	111	002	210	102	211	301	202	112	
$I_{\text{计算}}$	97	2	4	3	13	23	28	32	
$\Sigma I_{\text{计算}}$	103			16		23	60		
$I_{\text{观察}}$	71			30		46	74		
hkl	020	212	311	121	103	400	302	401	410
$I_{\text{计算}}$	51	48	1	7	44	1	22	18	61
$\Sigma I_{\text{计算}}$	100			52			101		
$I_{\text{观察}}$	100			46			84		
hkl	221	022	113	411	112	402	213	321	222
$I_{\text{计算}}$	28	9	6	5	12	3	15	35	39
$\Sigma I_{\text{计算}}$	28	32				92			
$I_{\text{观察}}$	31	40				81			

从以上计算确定了鉍氟酸鉍晶体结构的原子坐标。如表 5。

表 5 原子坐标

原子	等效点数	Wyckoff 记号	点对称性	x	y	z
Tl _I	4	c	m	0.418	0.250	0.663
Tl _{II}	4	c	m	0.695	0.250	0.000
Be	4	c	m	0.400	0.250	0.250
F _I	4	c	m	0.420	0.250	0.048
F _{II}	4	c	m	0.535	0.250	0.343
F _{III}	8	d	l	0.343	0.031	0.305

晶胞中的原子排布示意于图5。

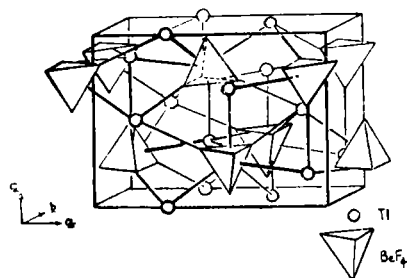


图5 Tl_2BeF_4 的晶体结构

$a = 10.67\text{\AA}$, $b = 5.88\text{\AA}$, $c = 7.90\text{\AA}$ 。从电子云密度沿 b 轴投影图得到 Tl_2BeF_4 的原子坐标。Be-F 间距 1.61\AA ，其间以共价键结合。

六 結 論

从晶体外形、光性、晶面角测量、X射线衍射、维森堡、粉末等方法确定了 Tl_2BeF_4 与 K_2SO_4 是同晶，同属空间群

$$D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$$

晶胞中4个 Tl_2BeF_4 。

摘 要

由铍氟酸铍加碳酸铊得到 Tl_2BeF_4 。晶体外形及光学现象说明属正交晶系。

从维森堡、衍射及粉末法X射线衍射谱确定空间群为 $D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ 。

$a = 10.67\text{\AA}$, $b = 5.88\text{\AA}$, $c = 7.90\text{\AA}$ 。晶胞中包含4个 Tl_2BeF_4 。

由于铍氟酸铍与硫酸铊同晶，从硫酸铊的原子位置再以离子半径等关系推测了铍氟酸铍的原子位置。进而计算结构因子及沿 b 轴电子云密度投影。根据所得原子位置，再修正了结构因子符号及电子云密度沿 b 轴投影。所得原子位置证实了以上的估计。再对衍射图及粉末图强度作计算值与观察值的比较，亦是符合的。进一步证明推断的结构模型是正确的。

Be-F 键长为 1.61\AA 与铍氟酸铍中 Be-F 键长相同。Be-F 间以共价键结合。

参 考 文 献

- (1) P. B. Sarker & N. Ray, J. Indian chem. Soc. 6, 987 (1929)
- (2) Ормонт, "Структуры Неорганических Веществ" С. 164
- (3) Nirmalendu Nath Ray, E. Anorg. Allgem. Chem. 201, 289 (1931).
- (4) P. L. Mukherjee: Indian J. Phys. 18, 148 (1944) C. A. 39 3988⁹ (1945)
- (5) Wyckoff, "Crystal Structures" vol. II. Interscience (1951)
- (6) Н. Н. Башилова, Докл. А. Н. СССР. 118, 289 (1958)
- (7) Groth, "Chemische kristallographie", II 338-9 (1906)
- (8) Henry, Lipson & Wooster, "The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs" p. p. 178 (1953)

- [9] M.J.Buerger, "Crystal Structure Analysis", John Wiley & Sons, Inc, New York. London (1960)
- [10] H.Lipson & W.Cochran, "The Determination of Crystal Structures", p.p. 61.(1953) G.Bell and Sons.

The Crystal Structure of Thallous Fluoberyllate

Shen Chia-shu, Hung Lui-yu, Yuan Chuan

Shih Kai-liang, Liang Hsueh-hai

Abstract

Thallous fluoberyllate was synthesised by the reaction of ammonium fluo-beryllate with thallous carbonate. From the crystal form and optical properties proved which belongs to orthorhombic system.

From Weissenberg, oscillation and powder photographs proved which belongs to the space group $D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$, with unit cell $a = 10.67\text{\AA}$, $b = 5.88\text{\AA}$, $c = 7.90\text{\AA}$, containing $4 \text{ Tl}_2\text{BeF}_4$.

Since Tl_2BeF_4 is isomorphous with K_2SO_4 and Tl_2SO_4 . By using the K_2SO_4 structure model considered certain difference in atomic radius, to estimate the atomic coordinates of Tl_2BeF_4 and calculated the structure factors and projected the electron densities along b axis. After making certain revision got more accurate atomic coordinates.

	X	Y	Z
Tl ₁	0.418	0.250	0.663
Tl ₂	0.695	0.250	0.000
Be	0.400	0.250	0.250
F ₁	0.420	0.250	0.048
F ₂	0.535	0.250	0.343
F ₃	0.343	0.031	0.305

The Be-F bonds are appropriate covalent bonds with bond-length 1.61\AA . By calculating the intensities of oscillation and powder photographs further proved the certainty of the model.