

銅、鎳、鈷的鉍氟酸鹽水合物的晶體性質

洪蕊玉 沈家樹 施開良 袁全等*

(化學系)

一 緒 言

鉍氟酸根(BeF_4^-)與硫酸根(SO_4^{2-})的相似性早在1929年P. B. Sarker⁽¹⁾等提出,它們雖然由不同族元素組成的負離子團,而具有相同的原子數目及外層的電子數目。N. N. Ray⁽²⁾以亞硝酸鉍與等當量硫酸鹽作用的溶液再與鉍氟酸氨作用而制得銅、鎳、鈷的鉍氟酸鹽的水合物,它們與對應的硫酸鹽含同樣數目的結晶水,且具有相似的克分子體積。D. Dasgupta⁽³⁾用x射綫鑑定 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是同晶的。

雖然 BeF_4^- 與 SO_4^{2-} 是由離子半徑相同的離子, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32\text{\AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1.33\text{\AA}$, $r_{\text{S}^{+6}} = 0.34\text{\AA}$, $r_{\text{Be}^{+2}} = 0.34\text{\AA}$ 構成幾何構型相同的離子團,由於鉍所帶的正電荷較少,所以 $\text{Be}-\text{F}$ 鍵不如 $\text{S}-\text{O}$ 鍵堅固。O. И. Ворожьбева И. А. В. Новоселова⁽⁴⁾用冰點下降法證明在0.111M到0.071M的 Na_2BeF_4 水溶液離解為三個離子, BeF_4^- 不離解,0.36M的 Na_2BeF_4 水溶液離解相當於4個離子。K. E. Клейнер⁽⁵⁾測定 BeF_4^- 的連續離解常數 $k_1 = 1.02 \times 10^{-2}$, $k_2 = 2.75 \times 10^{-4}$, $k_3 = 1.11 \times 10^{-5}$, $k_4 = 1.3 \times 10^{-6}$, $k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = 4.16 \times 10^{-17}$ 。而 SO_4^{2-} 是不離解的。所以鉍氟酸鹽與硫酸鹽的相似性只是在固態時才較顯著。

我們的工作是合成銅、鎳、鈷的鉍氟酸鹽水合物,由化學分析鑑定成分,然後從光學性質、晶體外形及x射綫粉末圖與對應硫酸鹽水合物作比較。

二 銅、鎳、鈷的鉍氟酸鹽水合物的合成與分析

因為 BeF_4^- 在濃溶液中不易離解,我們用 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加濃氨水得 $\text{Be}(\text{OH})_2$,洗滌數次,先除去大部分硫酸根,用 HNO_3 溶解 $\text{Be}(\text{OH})_2$,並加 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液至

- * 參加本工作的有李暢開、陳仁嵩、黃廷英、梁良壽、鄧瑞焯、熊浩如。
- 本文曾於1963年9月全國物質結構學術報告會上(長春)宣讀。

无 SO_4^{2-} ，再用氨水重新沉淀 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，把 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 在水浴上加热至无氨味，溶于适量40% HF溶液中，即得鉍氟酸溶液。

$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备：

把碱式碳酸銅（含Cu53%）按計算量溶于鉍氟酸溶液，置于水浴上蒸发至开始有晶体析出，冷却即得藍色結晶。每次重結晶时滴加一、两滴HF溶液以防生成碱式盐。經重結晶二次用乙醇溶液洗滌即得純 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备：

加濃KOH溶液于硝酸鎳溶液即得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[6]，洗滌数次除去 K^+ 及 NO_3^- 把 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶于鉍氟酸溶液中，置于水浴上蒸发，保持40°C以上結晶，即得 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。再重結晶两次，用約60%乙醇溶液洗滌，在空气中干燥。

$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的制备

硝酸鈷溶液与KOH溶液在0°C时混合即得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀，洗滌数次后加入鉍氟酸溶液中，在水浴上蒸发，維持40°C以上結晶，即得 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。重結晶两次，用約60%乙醇溶液洗滌，在空气中干燥。

产品的分析：

Cu、Ni、Co均用EDTA滴定法^[7]測定。Be用重量法^[8a]測定。F用 PbFCl 沉淀，再用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 回滴过量 Cl^- 的方法^[8b]測定。

分析結果如表 1：

表 1

化 合 物	M = Cu ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ , Co ⁺⁺		Be		F	
	理論%	实验%	理論%	实验%	理論%	实验%
$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	26.63	26.40	3.78	3.87	31.85	31.60
$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23.31	23.30	3.58	3.83	30.18	30.00
$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23.39	23.10	3.58	3.56	30.16	29.75

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均用国产A.R.試剂，重結晶三次，鎳、鈷盐均在40°C以上結晶，銅盐在室温結晶。分析Cu、Ni、Co均符合化学式。

三 銅、鎳、鈷的鉍氟酸盐水合物的晶体性质与結構

在室温条件下我們研究晶体的光性和几何外形，进而用x射綫粉末法測定晶胞参数。以确定鉍氟酸盐水合物与相应硫酸盐水合物晶体的相似性。

1. 晶体光性

$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与相应硫酸盐水合物的顏色和晶体外形是相同的。我們应用偏光显微镜观察定向切片的干涉图，用油浸法测折射

率及排量法測密度。結果如表2：

表2 晶体光性

性 質 \ 化 合 物	CuBeF ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O	NiBeF ₄ ·6H ₂ O	NiSO ₄ ·6H ₂ O	CoBeF ₄ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·6H ₂ O
顏 色	藍	藍	深 綠	深 綠	玫瑰紅	玫瑰紅
光軸干涉圖	雙光軸	雙光軸	單光軸	單光軸	雙光軸	雙光軸
光性符號	負	負	正	正	負	負
折 射 率	Ng	1.426	1.543	1.417	1.511	1.383
	Nm	1.415	1.537	1.417	1.511	1.380
	Np	1.403	1.514	1.353	1.487	1.377
克分子折射度R	26.06	33.23	30.64	37.54	30.89	36.98
密度克/厘米 ³	2.244	2.284	1.969	2.07	1.889	2.019
克分子體積厘米 ³ /克分子	104.1	109.3	132.0	127.5	130.2	130.2

CuBeF₄·5H₂O折射率的測定用統計法，準確度較差。硫酸鹽的折射率參考了E.Kordes的數據⁽⁹⁾。

從這二類鹽性質的比較中看出晶体光性是相似的。折射率及密度有差異，因此折光度亦有差異。亦說明了Be-F鍵與S-O鍵還是不同的。

克分子折光度的計算應用了Lorentz-Lorenz的公式 $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$ ⁽¹⁰⁾ 其中n為平均折光率 $n = \sqrt[3]{NgNmNp}$ ⁽¹¹⁾，M為分子量，d為密度。

2. 晶体的几何外形

鉍氟酸銅、鎳、鈷水合物與相應硫酸鹽水合物的晶体外形非常相似。見圖1、2、3。

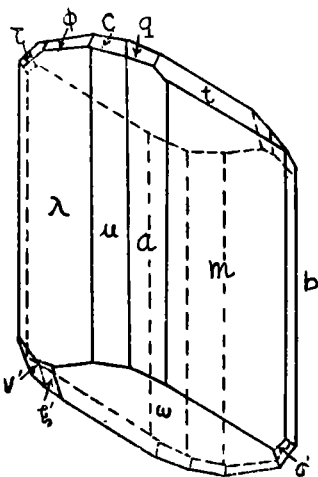


圖1a CuSO₄·5H₂O的晶体外形

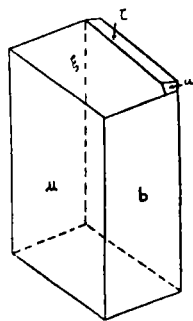


圖1b CuBeF₄·5H₂O的晶体外形

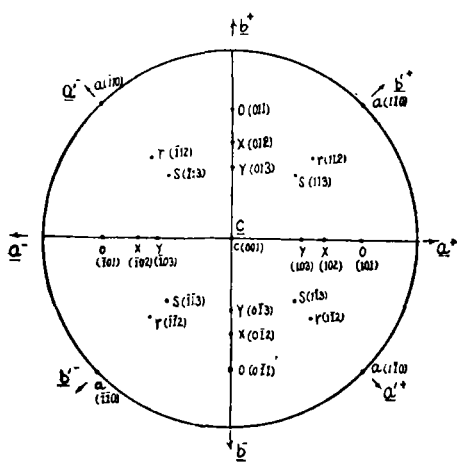


图 5 a $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体极射投影图

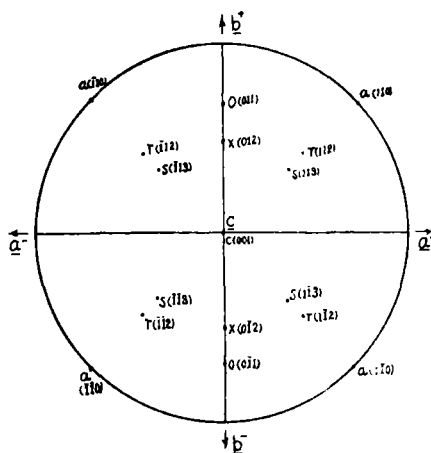


图 5 b $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体极射投影图

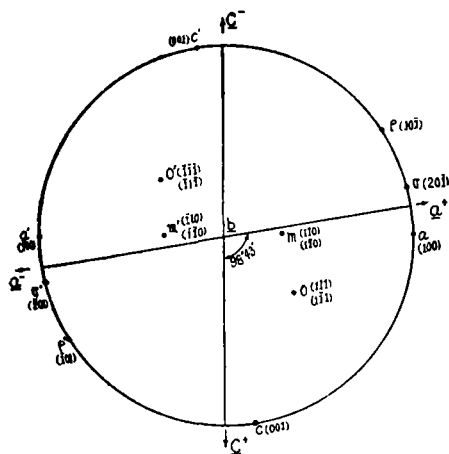


图 6 a $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体极射投影图

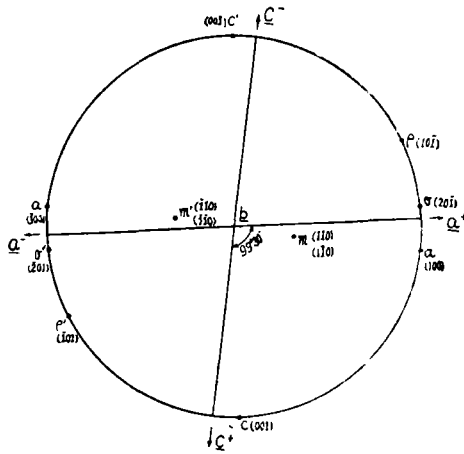


图 6 b $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体极射投影图

测定硫酸盐晶面角、晶面符号、轴率时参考了Groth的数据⁽¹⁴⁾。硫酸铜的晶面比铍氟酸铜的晶面数目多很多。我们只列出了能与铍氟酸铜相比较的晶面角。

表 3 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的晶面角

晶 面	晶 面 指 标	晶 面 角	
		$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
a : b	(100) : (010)	78°20'	79°6'
a : μ	(100) : (170)	29°10'	31°9'
b : ξ	(010) : (721)	59°28'	54°49'
b : ω	(010) : (711)	79°48'	76°32' $\frac{1}{2}$ '
μ : τ	(170) : (0 $\bar{2}$ 1)	64°30'	63°43'

表 4 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶面角

晶 面	晶 面 指 标	晶 面 角	
		$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
a : c	(100) : (001)	90°	90°
o : c	(111) : (001)	69°30'	69°42'
x : c	(112) : (001)	53°	53°31'
y : c	(113) : (001)		42°1'
s : c	(203) : (001)	52°30'	51°53'
r : c	(101) : (001)	62°30'	62°23'
o : o	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	82°57'	83°5'
x : x	(112) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)		69°18'
y : y	(113) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{3}$)	—	56°30'
r : r	(101) : (011)	75°30'	77°36'
s : s	(203) : (023)	66°	67°36'

$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体不够完整, 部分o及x面不甚明显。

表 5 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶面角

晶 面	晶 面 指 标	晶 面 角	
		$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
m : m'	(110) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$)	71°0'	71°52'
o : o	(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)		89°38'
y : y	(112) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)	73°30'	74°50'
a : c	(100) : (001)	80°30'	81°19'
c : σ'	(001) : ($\bar{2}$ 01)	75°40'	75°0'
c : ρ'	(001) : ($\bar{1}$ 01)	55°45'	55°50'
c : m	(001) : (110)	84°0'	84°54'

c : o	(001) : (111)		60°0'
c : y'	(001) : ($\bar{1}12$)	48°10'	48°30'
m : ρ	(110) : (101)	65°40'	64°36'
ρ : y	(10 $\bar{1}$) : (112)	42°0'	42°30'

从晶面角的測量及投影图的計算可以确定晶系、軸率等。在計算錄盐时所得的軸率与 Groth 的数据不同，依照 Groth， $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $a:c=0.5232:1$ ，我們从 x 射綫所測得的晶胞参数是： $a=6.80\text{\AA}$ ， $c=18.3\text{\AA}$ ，因此 $a:c=0.3762:1$ ^[15]。这主要由于单位而選擇的不同，如把原来測角所得的 a' 軸及 b' 軸改为旋轉 45° 而得的新 a 軸及新 b 軸，就可以得到与 x 射綫結果相应的軸率。我們认为这样的選擇比較好。如果按 Groth 所取的方向，則 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $a:c=0.5206:1$ 。二类盐晶胞参数的比較見表 6。

表 6 晶胞参数

化合物	$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
晶系	三斜	三斜	四方	四方	单斜	单斜
α	83°30'	82°16'	90°	90°	90°	90°
β	107°50'	107°26'	90°	90°	99°30'	98°43'
γ	101°40'	102°40'	90°	90°	90°	90°
a:b:c	0.5426: 1:0.5323	0.5721: 1:0.5554	0.3739: 0.3739:1	0.3762: 0.3762:1	1.414: 1:1.716	1.3959: 1:1.6903

3. x 射綫結構分析

我們对二类盐均进行了 x 射綫粉末法分析。所用輻射为 $\text{Co}_{K\alpha}$ 及 $\text{Fe}_{K\alpha}$ ，相机直径为 57.3mm 及 90mm。见图 7。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 A.S.T.M. 卡数据作了验证。 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 尚无 A.S.T.M. 卡，此外在 A.S.T.M. 卡上各粉末綫条均未进行指标化工作。我們对这些作了指标化。并且算得晶胞参数。測量密度后可算得晶胞中包含的分子数。

(i) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末图的指标化

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的結構已測定^[14]。 $a=6.12\text{\AA}$ ， $b=10.7\text{\AA}$ ， $c=5.97\text{\AA}$ ， $\alpha=82^\circ 16'$ ， $\beta=107^\circ 26'$ ， $\gamma=102^\circ 40'$ ，空間群属 $C_2^1-P\bar{1}$ 。衍射指标 hkl 为任意的，按照点陣面間距公式，把任意 hkl 代入，即得一条到点陣面間距 d_{hkl} 。从而与粉末图上实测的 d_{hkl} 相比較。考虑了一定的誤差范围，即可求得衍射指标。

$$d_{hkl} = \left[\frac{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - \left(\frac{h}{a} \text{Sin}\alpha \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \text{Sin}\beta \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \text{Sin}\gamma \right)^2 - \frac{2hl}{bc} \cos\alpha - \cos\beta \cos\gamma - \frac{2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}{ca} - \frac{2lh}{ca} (\cos\beta - \cos\gamma \cos\alpha) - \frac{2hk}{ab} (\cos\gamma - \cos\alpha \cos\beta) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末图指标化结果见表 7。

$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的轴率及 α 、 β 、 γ 已从测角数据中得到。从粉末图观察到与硫酸铜的线条分布极为相似。故设它也属空间群 $C_{2h}^1 - P2_1$ 。选择二个盐的粉末图中衍射角较小、强度较大的线条作对应比较，从而确定了 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末图中一些衍射线的指标。解几组联立方程作比较，从而得到 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞参数。 $a = 6.10\text{\AA}$ ， $b = 10.4\text{\AA}$ ， $c = 5.88\text{\AA}$ ， $\alpha = 83^\circ 10'$ ， $\beta = 107^\circ 50'$ ， $\gamma = 101^\circ 40'$ ， $a : b : c = 0.5864 : 1 : 0.5655$ 与测角所得轴率相近。进而对其余线条进行指标化。结果如表 8。测定密度再算得晶胞中包含 2 个 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的情况相同。

表 7 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末线的指标

$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl	$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl	$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl
5.45	40	$\bar{1}\bar{1}0$	2.74	27	$\bar{2}\bar{2}0$	1.83	10	$\left\{ \begin{array}{l} 023 \\ 231 \\ 310 \end{array} \right.$
4.67	100	110	2.62	13	$\left\{ \begin{array}{l} 210 \\ \bar{1}\bar{2}2 \\ 0\bar{1}2 \end{array} \right.$	1.78	3	$\left\{ \begin{array}{l} 240 \\ \bar{2}33 \\ 2\bar{1}2 \end{array} \right.$
3.95	58	$\bar{1}\bar{2}1$	2.41	33	$0\bar{2}2$	1.73	3	$\left\{ \begin{array}{l} 32\bar{1} \\ 212 \\ 0\bar{2}3 \end{array} \right.$
3.70	50	$0\bar{2}1$	2.17	7	$\left\{ \begin{array}{l} 0\bar{3}2 \\ \bar{1}\bar{2}2 \end{array} \right.$	1.62	13	$\left\{ \begin{array}{l} 22\bar{3} \\ 232 \end{array} \right.$
3.49	3	030	2.06	3	$\left\{ \begin{array}{l} 050 \\ 13\bar{2} \end{array} \right.$	1.57	3	123
3.26	33	$\bar{1}\bar{3}0$	2.04	10	221	1.52	3	014
3.05	20	$\bar{1}\bar{2}1$	1.98	3	$\bar{3}01$	1.48	3	$\bar{4}10$
2.85	27	002	1.89	10	$\left\{ \begin{array}{l} 003 \\ 013 \\ 11\bar{3} \\ \bar{3}12 \end{array} \right.$			

表 8 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末线的指标

$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl	$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl	$d\text{\AA}$	I/I ₀	hkl
5.39	40	$\bar{1}\bar{1}0$	2.37	90	$0\bar{2}2$	1.65	10	103
4.58	100	110	2.16	20	$\left\{ \begin{array}{l} 0\bar{3}2 \\ \bar{1}\bar{2}2 \end{array} \right.$	1.61	15	$\bar{2}2\bar{3}$
3.94	80	$\bar{1}\bar{2}0$	2.03	10	$\left\{ \begin{array}{l} 050 \\ 13\bar{2} \end{array} \right.$	1.57	5	123

3.68	30	021	2.02	10	221	1.50	10	0.14
3.33	10	030	1.97	20	301	1.47	10	410
3.20	10	130	1.96	5	310			
3.02	10	121	1.89	5	003 013 113 312			
2.83	5	002	1.86	20	223 302			
2.74	50	220	1.80	30	023			
2.63	10	210 122 012	1.77	5	240			

(ii) NiSO₄·6H₂O与NiBeF₄·6H₂O粉末图的指标化

NiSO₄·6H₂O的结构已测定^[13],空间群属D₄⁴-P₄12₁2, a = 6.80Å, c = 18.3Å, 由消光条件决定 hkl、hko、okl, hhl 是任意的, ool的 l = 4n, hoo 的 h = 2n。点阵面间距 $d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$ 。从而算得一系列 d_{hkl} 与粉末图上实测值比较。同时用Bunn图的方法作比较。结果如表8。

NiBeF₄·6H₂O的粉末线条分布与NiSO₄·6H₂O的极相似。我们选择了衍射角较小、强度大的作了比较。同时用Bunn图的方法因为轴率 a/c 已从测角中取得, 更便于进行指标化, 二者结果是符合的。结果如表10。

算得四方晶胞 a = 6.89Å, c = 18.54Å, a : c = 0.3710 : 1 与测角所得轴率相近。从测定的密度及晶胞数算得晶胞中包含 4 个 NiBeF₄·6H₂O。与 NiSO₄·6H₂O 的情况相同。

表9 NiSO₄·6H₂O粉末线的指标

d _{hkl}	I/I ₀	hkl	d _{hkl}	I/I ₀	hkl	d _{hkl}	I/I ₀	hkl
6.43	20	101	1.56	25	410	1.08	15	{ 614 356
4.63	90	111	1.59	20	331	1.06	10	623
4.23	100	112	1.51	10	{ 334 421	1.04	15	616
3.76	30	113	1.47	10	423	1.02	20	{ 631 625
3.40	40	200	1.39	5	425	1.01	5	{ 542 632
2.97	60	203	1.36	20	431	0.997	25	{ 543 633

2.73	50	204	1.32	10	{ 433 512	0.971	5	{ 545 635 711
2.55	60	116	1.31	20	433	0.948	10	{ 705 720 553
2.34	70	222	1.28	30	514	0.938	15	{ 554 641 722 706
2.11	70	311	1.26	5	520	0.924	20	{ 644 716 724 555
2.02	30	313	1.25	20	515			
1.89	20	320	1.21	10	440	0.917	5	556
1.75	30	316	1.16	5	351	0.912	15	{ 612 725
1.70	10	400	1.15	5	353	0.911	10	{ 646 645
1.66	30	402	1.14	25	445			

表10 NiBeF₄·6H₂O粉末綫的指标

d _Å	I/I ₀	hkl	d _Å	I/I ₀	hkl	d _Å	I/I ₀	hkl
5.53	80	102	1.60	5	332	1.02	1	546
4.69	20	111	1.53	5	334	1.00	1	634
4.32	100	112	1.51	1	{ 406 422	0.989	5	635
3.83	40	113	1.49	10	423	0.978	5	636
3.46	40	200	1.37	5	430	0.965	1	552
2.81	70	106	1.36	10	432	0.945	5	643
2.53	20	205	1.33	5	512	0.937	10	{ 706 644
2.41	20	220	1.29	10	505	0.926	5	{ 724 645
2.24	50	223	1.28	5	520	0.910	5	646
2.06	20	313	1.27	1	521			
1.96	15	314	1.26	1	515			
1.90	20	321	1.24	10	523			
1.85	15	315	1.21	5	440			
1.82	20	323	1.16	10	445			
1.78	20	316	1.12	1	603			
1.70	10	325	1.09	5	620			
1.65	1	403	1.08	1	622			
1.64	1	412	1.07	10	540			
1.62	1	326	1.06	1	542			
1.61	1	331	1.04	5	545			

(iii) $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末图的指标化

$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构尚未测定, 但已有测角数据^[12]及确定与 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 属同晶^{[12][14]}。

$$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad a:b:c=1.3959:1:1.6903 \quad \beta=98^\circ 43'$$

$$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad a:b:c=1.3847:1:1.6758 \quad \beta=98^\circ 12'$$

从 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线结构分析 $a=9.95\text{\AA}$, $b=7.05\text{\AA}$, $c=24.0\text{\AA}$, $\beta=98^\circ 12'$ 空间群属 C_{2h}^6-C2/c , 晶胞中包含 8 个 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。故正确的轴率应为 $a:b:c=1.3847:1:1.6758 \times 2$ 。

从而推测 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞中也包含 8 个 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 从密度及测角所得轴率及 β 角算得 $a=10.03\text{\AA}$, $b=7.19\text{\AA}$, $c=24.28\text{\AA}$ 。

由 $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 空间群的消光规则限制衍射指标 hkl 的 $h+k=2n$; hol 的 $h=2n$, $l=2n$, oko 的 $k=2n$ 。点阵面间距:

$$d_{hkl} = \sin\beta / \left\{ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \sin^2\beta + \left(\frac{l}{c}\right)^2 - \frac{2lh}{Ca} \cos\beta \right\}^{\frac{1}{2}}$$

估计 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也属同类型结构。以实验值 d_{hkl} , 解几组 d_{hkl} 的联立方程式作比较。再算得较精确的晶胞参数。 $a=10.01\text{\AA}$, $b=7.17\text{\AA}$, $c=24.23\text{\AA}$, $\beta=98^\circ 43'$, $Z=8$, $a:b:c=1.401:1:3.379$ 。再对每条衍射线比较计算 d_{hkl} 及实测 d_{hkl} , 从而确定了衍射指标。结果如表11。

$\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末图的指标化与 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末图指标化方法完全相同。最后算得 $a=10.23\text{\AA}$, $b=7.18\text{\AA}$, $c=24.72\text{\AA}$, $\beta=99^\circ 18'$, $Z=8$, $a:b:c=1.425:1:3.443$, 与测角所得轴率相近。指标化结果如表11。

表11 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末线的指标

$d_{\text{\AA}}$	I/I ₀	hkl	$d_{\text{\AA}}$	I/I ₀	hkl	$d_{\text{\AA}}$	I/I ₀	hkl
5.85	20	110	2.71	5	224	1.70	5	515
5.26	15	112	2.55	10	{ 314 224	1.58	5	244
4.86	20	202	2.48	50	{ 402 403	1.56	10	245
4.30	100	{ 202 114	2.26	20	132	1.40	10	{ 152 535
4.04	80	114	2.19	5	134	1.32	5	351
3.50	40	115	2.12	30	135	1.27	5	354
3.31	10	205	1.98	30	{ 425 422			

3.08	60	$3\bar{1}\bar{1}$	1.87	10	$5\bar{1}\bar{5}$		
2.89	70	$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{2}\bar{1} \\ 3\bar{1}\bar{1} \end{array} \right.$	1.81	15	$\left\{ \begin{array}{l} 5\bar{1}\bar{3} \\ 3\bar{3}\bar{4} \end{array} \right.$		
2.78	10	222	1.80	6	514		

表12 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末线的指标

$d_{\text{Å}}$	I/I ₀	hkl	$d_{\text{Å}}$	I/I ₀	hkl	$d_{\text{Å}}$	I/I ₀	hkl
5.85	40	110	2.28	50	132	1.41	10	152
4.82	30	$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{0}\bar{1} \\ 2\bar{0}\bar{2} \end{array} \right.$	2.17	20	$\left\{ \begin{array}{l} 4\bar{0}\bar{5} \\ 1\bar{3}\bar{4} \end{array} \right.$	1.38	10	153
4.34	100	$\left\{ \begin{array}{l} 1\bar{1}\bar{4} \\ 2\bar{0}\bar{2} \end{array} \right.$	2.04	20	421	1.34	5	$\left\{ \begin{array}{l} 3\bar{5}\bar{1} \\ 3\bar{5}\bar{0} \end{array} \right.$
4.04	60	$\left\{ \begin{array}{l} 1\bar{1}\bar{4} \\ 2\bar{0}\bar{3} \end{array} \right.$	1.98	25	$4\bar{2}\bar{5}$	1.27	5	354
3.50	30	020	1.85	30	$\left\{ \begin{array}{l} 3\bar{3}\bar{5} \\ 5\bar{1}\bar{3} \end{array} \right.$	1.23	5	355
2.88	70	$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{2}\bar{1} \\ 2\bar{2}\bar{2} \end{array} \right.$	1.79	20	$\left\{ \begin{array}{l} 0\bar{4}\bar{0} \\ 5\bar{1}\bar{4} \end{array} \right.$	1.18	15	$5\bar{5}\bar{1}$
2.76	10	$\left\{ \begin{array}{l} 3\bar{1}\bar{3} \\ 2\bar{2}\bar{2} \end{array} \right.$	1.75	20	$\left\{ \begin{array}{l} 3\bar{3}\bar{5} \\ 5\bar{1}\bar{5} \end{array} \right.$	1.16	10	$\left\{ \begin{array}{l} 5\bar{5}\bar{5} \\ 5\bar{5}\bar{4} \\ 5\bar{5}\bar{1} \end{array} \right.$
2.65	10	223	1.67	10	$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{4}\bar{2} \\ 2\bar{4}\bar{1} \end{array} \right.$	7.15	5	553
2.55	15	224	1.52	5	$\left\{ \begin{array}{l} 5\bar{3}\bar{5} \\ 5\bar{3}\bar{2} \end{array} \right.$	1.12	15	554
2.45	5	$\left\{ \begin{array}{l} 3\bar{1}\bar{4} \\ 4\bar{0}\bar{4} \end{array} \right.$	1.50	5	533	1.10	5	555

摘 要

鉍氟酸根 BeF_4^- 与硫酸根 SO_4^{2-} 的原子数目和外层电子数目相等, 相应离子半径相近, 故二者的盐类性质和结构相似。本工作主要以 $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与相应的硫酸盐水合物比较晶体性质。

从 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以氨水沉淀得 $\text{Be}(\text{OH})_2$, 加 HF 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 即得鉍氟酸盐。在一定温度下结晶得相应的水合物。

鉍氟酸盐水合物与相应硫酸盐水合物的颜色、光性符号、晶系相同; 晶体外形、晶面角、轴率、X射线粉末图及晶胞参数均极相似。证明属同晶结构。

本工作进行了粉末图的指标化, 从而得到晶胞参数及空间群。

化 合 物	CuBeF ₄ ·5H ₂ O	NiBeF ₄ ·6H ₂ O	CoBeF ₄ ·6H ₂ O
aÅ	6.10	6.89	10.23
bÅ	10.4	6.89	7.18
cÅ	5.88	18.54	24.72
α	83°10′	90°	90°
β	107°50′	90°	99°18′
γ	101°40′	90°	90°
X射线测得 a : b : c	0.5864 : 1 : 0.5655	0.3710 : 0.3710 : 1	1.425 : 1 : 3.443
Z	2	4	8
空间群	C _i ¹ -PT	D ₄ ⁴ -P ₄ 12 ₁ 2	C _{2h} ⁶ -P2/c

参 考 文 献

- { 1 } Pulin Bihari Saker & Nirmalendu Nath Ray, J.Indian Chem. Soc. 6 987—90 (1929) .
- { 2 } Nirmalendu Nath Ray, Z. anorg. allgem. Chem. 205 257—67(1932).
- { 3 } Dhrubaranjan Dasgupta, Asimbikash Ray, Grihapti Mitra, J.Indian Chem. Soc. 35 No.3. 185 (1958) .
- { 4 } О.И.Воробьева и А.В.Новоселова, Ж.Общей Хим. 38 567 (1948).
- { 5 } К.Е.Клейнер, Ж.Общей Хим. 21 18—27 (1951) .
- { 6 } G.Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie," (a)S.1157 (b)S. 1136 (1960) Stuttgart. Favdinand Enke.
- { 7 } Frank J.Welcher, "The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetracetic Acid," (1958) Van Nostrand
- { 8 } 冶金部有色金属研究院分析室編著, "有色金属冶金分析" (a) 115頁 (b)136頁。
- { 9 } Ernst Kordes, "Optischen Daten", (1960) Weinheim.
- { 10 } С.С.бацанов, "Структурная Рефрактометрия", Изд. Московского Университета (1959) .
- { 11 } Groth, "Chemische Krystallographie" II. 419,423,426.
- { 12 } Wychoff, "Crystal Structures" Vol II. Chap. X. Text page 40 Interscience (1951) .
- { 14 } Gmelins, "Handbuch der Anorganischen Chemie" 32 946 (1956) Verlag Chemie G.M.B.H.

The Crystal Structures of Cupric, Nickelous and Cobaltous Hydrated Fluoberyllates

Hung Lui-yu, Shen Chi-shu, Shih Kai-liang, Yuan Chuan

Abstract

Fluoberyllate (BeF_4^-) and sulfate (SO_4^{2-}) ions both are constructed by same number of atoms with similar atomic radii and isoelectric radicals

$\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are synthesized by dissolving $\text{Be}(\text{OH})_2$ in calculated quantity of 40% HF, then adding $\text{M}(\text{OH})_2$ or its basic carbonate salt ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) and crystallized out at definite temperature.

Fluoberyllate salts and the corresponding sulfate salts are similar in color, optical properties, crystal form, crystal parameters and they are isomorphous.

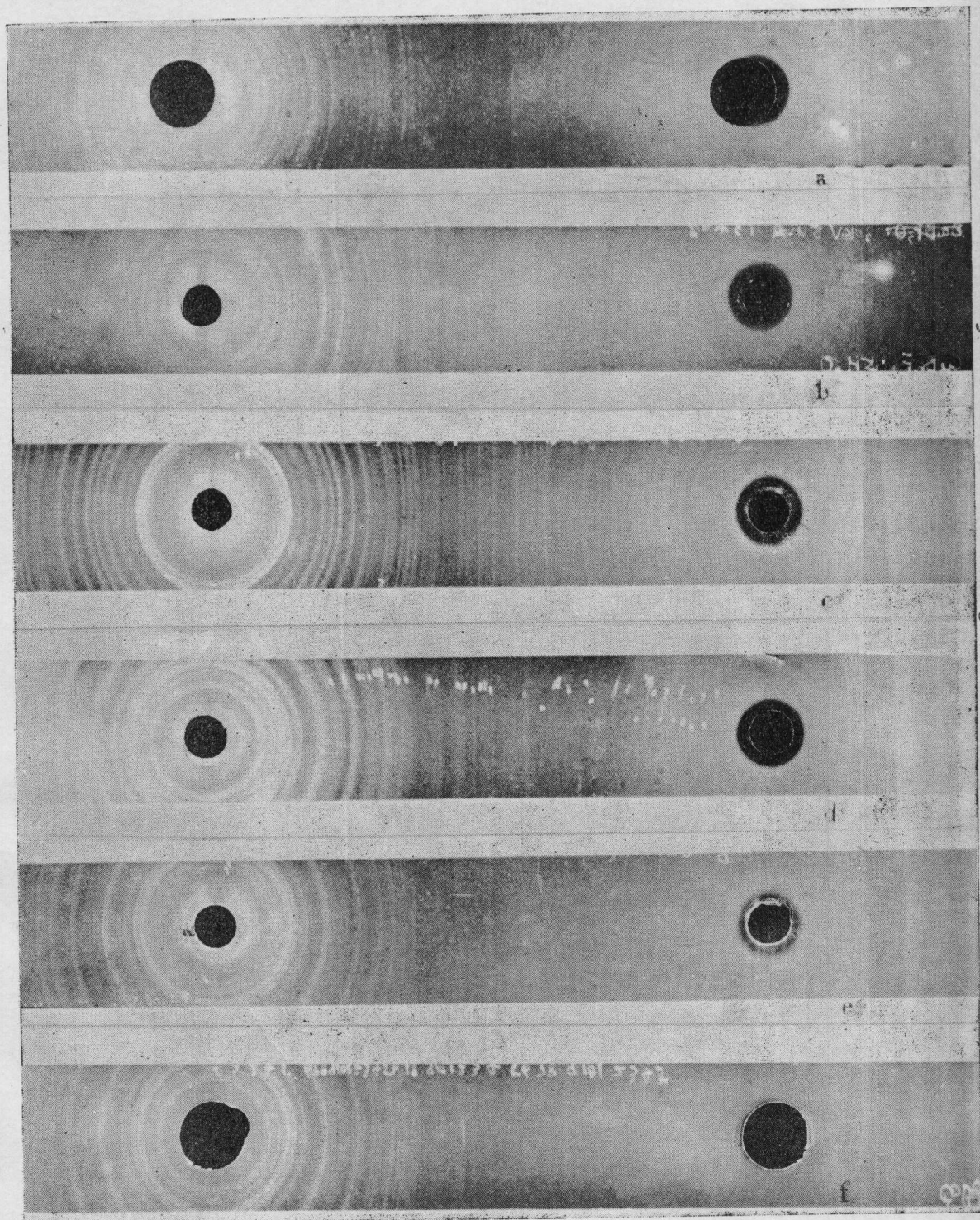


图7 粉末图 $\text{CoK}\alpha$ 相机直径57.3mm

- | | |
|--|---|
| a. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | b. $\text{CuBeF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| c. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | d. $\text{NiBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| e. $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | f. $\text{CoBeF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

	CuBeF ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O	NiBeF ₄ ·6H ₂ O	NiSO ₄ ·6H ₂ O	CoBeF ₄ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·6H ₂ O
a Å	6.10	6.12	6.89	6.80	10.23	10.01
b Å	10.4	10.7	6.89	6.80	7.18	7.17
c Å	5.88	5.97	10.3	18.3	24.72	24.23
α	83°10'	82°16'	90°	90°	90°	90°
β	107°50'	107°26'	90°	90°	99°11'	93°43'
γ	101°40'	102°40'	90°	90°	90°	90°
z	2	2	4	4	8	8
z-ray						
a:b:c	0.5864:1:0.5655	0.5720:1:0.5580	0.3710:0.3710:1	0.3710:0.3710:1	1.425:1:3.443	1.401:1:3.379
Space group	C ₁ '-P $\bar{1}$	C ₁ '-P1	D ₄ ^h -P ₄₁ 2 ₁ 2	D ₄ ^h -P ₄₁ 2 ₁ 2	C _{2h} ^h -C ₂ '/c	C _{2h} ^h -C ₂ '/2
Refraction indices	1.4260	1.543	1.4165	1.511	1.3825	1.557
	1.4150	1.537	1.4165	1.511	1.3804	1.549
	1.4030	1.514	1.3525	1.437	1.3770	1.531
Molar refraction	26.06	33.23	30.64	37.54	30.89	36.98
density g/cm ³	2.244	22.84	1.969	2.07	1.839	2.019
Color	blue	blue	deep green	deep green	rose red	rose red

The indexes of x-ray powder photographs have been determined.