

Die Kristallstruktur von Berylliumfluorid

Autor(en): **Brandenberger, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **12 (1932)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-13328>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Kristallstruktur von Berylliumfluorid

von *E. Brandenberger* in Zürich

Berylliumfluorid kristallisiert nach den vorhandenen Literaturangaben in glasartigen, durchsichtigen Massen. Es besitzt jedoch ein besonderes kristallchemisches Interesse, da nach den allgemeinen Gesetzen der Kristallstereochemie dieses Fluorid eine Kristallstruktur AB_2 vom Typus der SiO_2 -Strukturen, die bis jetzt bei Halogeniden noch nicht gefunden wurden, aufweisen dürfte¹⁾. Seine Herstellung in einer für kristallstrukturelle Untersuchungen geeigneten Form ist indessen bis heute nicht gelungen²⁾, indem stets glasige Massen erhalten wurden.

Ich verdanke Herrn Professor W. D. TREADWELL ein Präparat BeF_2 (erhalten durch Zersetzen von $(NH_4)_2BeF_4$ unter Innehaltung vollständiger Trockenheit), das sich als kristallin erwies und die Anfertigung von Pulveraufnahmen ermöglichte³⁾. Allerdings war auch hier die Breite der Interferenzlinien noch über dem normalen Mass, ohne jedoch die Auswertung wesentlich zu stören. Die hygroskopische Substanz liess mikroskopisch (offenbar wegen der geringen Grösse der Kristalle) keine kristallographische oder einwandfreie optische Diagnose zu.

Die mit Fe-K-Strahlung erhaltenen Interferenzen sind in Tabelle I zusammengestellt. Aus den entsprechenden $\sin^2 \vartheta$ -Werten ergibt sich ein nahezu kubisches Gitter mit einer mittlern Kante der fast würfelförmigen Elementarzelle $a_w = 6,67 \text{ \AA. E.}$ Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten $\sin^2 \vartheta$ kann durch die Wahl einer tetragonalen Zelle mit $a = 6,60 \text{ \AA. E.}$ und $c = 6,74 \text{ \AA. E.}$ ($c/a = 1,02$) verbessert werden. Der Mangel an Linienschärfe macht

1) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze*, VIII, 51.

2) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze*, VII, 95 und VIII, 51.

3) Herrn Professor TREADWELL sei für seine grosse Liebeshwürdigkeit, in seinem Laboratorium BeF_2 herstellen zu lassen, auch an dieser Stelle herzlich gedankt. Die Analyse des Präparates (TH. ZÜRRER) ergab die folgenden Werte: Be: 17,95 %; F: 74,4 %; Rückstand: 6,9 %. $Be:F = 0,241$ statt 0,238.

diese Präzisierung jedoch unsicher, abgesehen davon, dass BeF_2 noch niedriger symmetrisch sein kann. Die Eichung der Aufnahmen erfolgte mit Steinsalz, nachdem festgestellt worden war, daß eine Reaktion mit BeF_2 nicht eintritt. Mit $a_w = 6,67 \text{ \AA. E.}$ und der von LEBEAU ⁴⁾ angegebenen Dichte $\rho = 2,1$ wird die Zahl der Moleküle BeF_2 $z = 8,02$.

Tabelle I



Fe- K_α -Strahlung. $\lambda_\alpha = 1,9345 \text{ \AA. E.}$ Kameradurchmesser = 57,2 mm
Korrigiert mit NaCl.

2 s beob.	2 s korr.	ϑ	$4 \sin^2 \vartheta / \lambda^2 = n \cdot \frac{1}{a_w^2}$	(hkl)	Int.
28,5	29,2 ₅	14°37'	0,0681 = 3 · 0,0227	(111)	stst
32,5	33,3	16°39'	0,0877 = 4 · 0,0219	(200)	? diff.
37,3	38,1	19°03'	0,1140 = 5 · 0,0228	(210)	st
41,3	42,1	21°03'	0,1379 = 6 · 0,0230	(211)	st
47,6	48,4	24°12'	0,1796 = 8 · 0,0225	(220)	st
50,7	51,5	25°45'	0,2018 = 9 · 0,0224	(221), (300)	st
53,3	54,2	27°06'	0,2218 = 10 · 0,0222	(310)	st
57,4	58,2	29°06'	0,2528 = 11 · 0,0230	(311)	m-mst
59,6	60,4	30°12'	0,2705 = 12 · 0,0225	(222)	m-mst
62,9	63,7	31°51'	0,2976 = 13 · 0,0229	(320)	m-mst
65,1	65,9	32°57'	0,3161 = 14 · 0,0226	(321)	mst
72,4	73,2	36°36'	0,3800 = 17 · 0,0224	(322), (410)	ms-m
77,0	77,8	38°54'	0,4215 = 19 · 0,0222	(331)	m
81,7	82,5	41°15'	0,4647 = 21 · 0,0221	(421)	s
84,7	85,5	42°45'	0,4925 = 22 · 0,0224	(332)	ss
88,8	89,6	44°48'	0,5307 = 24 · 0,0221	(422)	ss
92,3	93,1	46°33'	0,5633 = 25 · 0,0225	(430), (500)	ms
95,8	96,6	48°24'	0,5977 = 27 · 0,0222	(333), (511)	ms
102,0	102,6	51°18'	0,6510 = 29 · 0,0225	(520), (432)	ms
104,1	104,7	52°21'	0,6700 = 30 · 0,0223	(521)	ms

$$\text{Mittel: } \frac{1}{a_w^2} = 0,0225 \quad \underline{a_w = 6,67 \text{ \AA. E.}}$$

Tabelle II enthält die Interferenzen von β -Cristobalit ⁵⁾ (Modifikation bei niedriger Temperatur), die sich ebenfalls pseudokubisch indizieren lassen und auf eine fast würfelförmige Elementarzelle mit der mittlern Kante $a_w = 7,02 \text{ \AA. E.}$ führen in guter Übereinstimmung mit N. SELJAKOW, L. STRUTINSKI und A. KRASNIKOW ⁶⁾, welche aus zwei Bestimmungen im Mittel $a_w = 6,97 \text{ \AA. E.}$ erhalten.

⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, I, 295.

⁵⁾ Ich verdanke die Cristobalitprobe Herrn Dr. R. WEIL (Strasbourg); es handelt sich um Cristobalit von San Cristobal.

⁶⁾ Z. Phys. 33, 53. 1925.

Tabelle II

 β -Cristobalit

Cu-K α -Strahlung. $\lambda_a = 1,5393 \text{ \AA. E.}$ Kameradurchmesser = 57,2 mm
Korrigiert mit NaCl.

2s beob.	2s korr.	ϑ	$4 \sin^2 \vartheta / \lambda^2 = n \cdot \frac{1}{a_w^2}$	(hkl)	Int.
22,1	22,1	11° 03'	0,0620 = 3 · 0,0207	(111)	ststst
28,4	28,4	14° 12'	0,1020 = 5 · 0,0204	(210)	stst
31,2	31,2	15° 36'	0,1220 = 6 · 0,0203	(211)	st
36,2	36,2	18° 06'	0,1630 = 8 · 0,0204	(220)	stst
38,4	38,4	19° 12'	0,1826 = 9 · 0,0203	(221), (300)	s
40,6	40,6	20° 18'	0,2032 = 10 · 0,0203	(310)	s
42,6	42,5	21° 15'	0,2218 = 11 · 0,0202	(311)	m
44,8	44,7	22° 21'	0,2441 = 12 · 0,0203	(222)	m
46,9	46,8	23° 24'	0,2663 = 13 · 0,0205	(320)	mst
48,3 _s	48,2 _s	24° 08'	0,2822 = 14 · 0,0201 _s	(321)	mst
54,0	53,8	26° 54'	0,3448 = 17 · 0,0203	(410), (322)	m
58,0	57,7	28° 51'	0,3930 = 19 · 0,0205	(331)	mst
59,8	59,5	29° 45'	0,4155 = 20 · 0,0208	(420)	m
62,2 _s	61,9 _s	30° 59'	0,4474 = 22 · 0,0203	(332)	m
65,2	64,9	32° 27'	0,4861 = 24 · 0,0202 _s	(422)	mst
69,1	68,2	34° 06'	0,5311 = 26 · 0,0204	(510), (431)	mst
70,3	69,9	34° 57'	0,5540 = 27 · 0,0202	(511), (333)	m
72,5	72,2	36° 06'	0,5860 = 29 · 0,0202	(520), (432)	m
73,9	73,6	36° 48'	0,6058 = 30 · 0,0202	(521)	m

$$\text{Mittel: } \frac{1}{a_w^2} = 0,0203 \quad a_w = 7,02 \text{ \AA. E.}$$

Die Pulverdiagramme von BeF₂ und β -Cristobalit zeigen, wie aus dem Vergleich der Tabelle I mit Tabelle II hervorgeht, weitgehende Übereinstimmung. Das uns vorliegende Präparat von Berylliumfluorid kristallisiert im Strukturtyp des β -Cristobalit, also in einer SiO₂-Struktur, wie sich kristallstereochemisch hat voraussagen lassen. Einige Linien weisen charakteristische Intensitätsdifferenzen in den beiden Diagrammen auf, welche auf das verschiedene Streuvermögen der Kationen Be und Si in den beiden Verbindungen zurückgehen. Auf diesen Umstand geht auch der wesentlich stärkere Abfall der Intensitäten mit wachsendem ϑ im BeF₂-Diagramm gegenüber dem β -Cristobalit-Diagramm zurück, wo das Streuvermögen von Si auch bei großem ϑ noch relativ groß ist. Es ist zu hoffen, daß durch quantitativen Intensitätsvergleich eine Festlegung der Atomkoordinaten in den beiden Verbindungen möglich sein wird, trotzdem zu deren Bestimmung nur Pulverdiagramme zur Verfügung stehen, und die makroskopische Symmetrie in keinem der beiden Fälle bekannt ist. Gegebenenfalls lassen sich dann auch individuelle Züge in den beiden Deformationsstrukturen des idealen Cristobalittyps angeben.

Da die Deformation der Idealstruktur weniger in einer Änderung der Atomabstände als vielmehr in einer Verdrehung der SiO_4 - bzw. BeF_4 -Tetraeder zu bestehen scheint⁷⁾, kann aus der beobachteten kleinern Gitterkonstante a_w des BeF_2 gegenüber β -Cristobalit nicht ohne weiteres ein Schluß auf einen kleinern Abstand von Be-F gegenüber Si-O gezogen werden. Gleicher Volumeffekt beim Umwandlungspunkt und gleiche Atomlagen wie im α -Cristobalit vorausgesetzt, würde Be-F den Wert 1,53 Å. E. erhalten gegenüber dem mittlern Abstand $\text{Si}\text{O} = 1,63$ Å. E. im α -Cristobalit (BARTH).

Eingegangen: 14. April 1932.

⁷⁾ Siehe hierüber die Arbeiten von T. F. W. BARTH und E. POSNJAK über „Silicate structures of the cristobalite type“, Z. Krist. 81, 135 und 370. 1931/32. Ferner T. F. W. BARTH, Am. J. Sc. (5), 23, 350. 1932.

Nachtrag zu „Radioaktivität von Quellen im Aargranit“¹⁾

von H. Hirschi in Spiez

Der Radiumgehalt der Quellen ist sehr gering. Ein Liter Quellwasser enthält höchstens $5 \cdot 10^{-12}$ gr Radium.

Eingegangen: 14. Dezember 1931.

¹⁾ H. HIRSCHI, Radioaktivität von Quellen im Aargranit. Schweiz. Min. Petr. Mitt., XI, 264. 1931.