

Die Kristallstruktur der Hexafluorophosphorsäure

VON HANS BODE UND GÜNTHER TEUFER

Chemisches Staatsinstitut, Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 6. April 1955)

The acid $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is cubic (space group $O_h^2\text{-Im}\bar{3}m$; $a = 7.678 \text{ \AA}$; $Z = 2$). The water molecules form cubo-octahedral cages of 24 oxygen atoms, in the centres of which the phosphorus atoms of the PF_6 groups are situated. This cage-like or clathrate structure is different from that in the gas hydrates.

Die Hexafluorophosphorsäure, $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wurde von Lange (1928) aufgefunden und wird jetzt aus wasserfreier Phosphorsäure und Flusssäure hergestellt. Als brauchbare Methode gibt Lange folgendes an*: In einer Platinf lasche werden 50 g. wasserfreie Flusssäure auf -10°C . gekühlt und unter Rühren allmählich 40 g. wasserfreie Phosphorsäure hinzugefügt. Die verschlossene Flasche wird einen Tag auf 15°C . gehalten. Es bildet sich ein Kristallbrei, der von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und schnell zwischen sorgfältig vorgetrocknetem Filtrierpapier abgepresst wird. Das Hexahydrat wird in einer Ausbeute von etwa 60 g. erhalten. Eine Analyse der Säure ergibt einen HPF_6 -Gehalt von 57,2–57,6%, berechnet für $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 57,5%; die Säure wurde in Form ihres unlöslichen Nitronsalzes gravimetrisch bestimmt. Diese Angaben von Lange konnten durch eigene Analysen bestätigt werden.

Wir haben nach folgendem Verfahren gearbeitet. In einer Flasche aus Polyäthylen werden 7 Mole wasserfreie Flusssäure von 10°C . zu einer Lösung von 1 Mol Phosphorsäure und 2 Molen Wasser von 10°C . hinzugefügt. Das Gemisch erwärmt sich gelinde; nach Abkühlen auf 10°C . setzt die Kristallisation der Säure nach wenigen Minuten ein.

Die Säure bildet harte, grobe Kristalle, die sehr hygroskopisch sind; der Schmelzpunkt liegt bei $31,5^\circ \text{C}$. Die Kristalle sind optisch isotrop. In wässriger Lösung und in der Schmelze tritt schnell Hydrolyse ein. Trotz der Zerfliesslichkeit lassen sich Drehkristallaufnahmen erhalten, doch ist nach wenigen Stunden der Kristall vollständig zerflossen.

Zur Anfertigung von Pulveraufnahmen mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers werden die feuchten Kristalle zwischen Filtrierpapier abgepresst und mit einem harten Gegenstand weitgehend zerkleinert. Das Pulver wird in dicker Schicht lose auf eine Kupferplatte aufgetragen und an der Luft bei 18°C . Zimmertemperatur zur Aufnahme verwendet. Um Störungen durch zu grosse und orientierte Kriställchen zu verringern, werden die Intensitäten von Aufnahmen verschiedener

Präparate, die unter den gleichen Aufnahmebedingungen erhalten wurden, gemittelt. Um Störungen durch Hydrolyse zu vermeiden, werden beim Durchlaufen des gesamten Winkelbereiches die Präparate mehrfach neu aufgetragen.

Die Röntgenaufnahmen lassen sich kubisch mit einer Gitterkonstanten $7,678 \text{ \AA}$ indizieren. Es sind nur Reflexe mit $h+k+l = 2n$ vorhanden; diese Auslöschung ist charakteristisch für die innen-zentrierten Raumgruppen O_h^2 und T_d^3 . Mit einer Dichte von $1,8 \text{ g.cm.}^{-3}$ ergeben sich 2 Moleküle in der Zelle. Das Molvolumen beträgt $137,3 \text{ cm.}^3$ und entspricht genau dem Wert, den man aus dem Biltz'schen Volumenzinkrementen berechnet.

Zur Herleitung der Struktur wird angenommen, dass wie in den Salzen der Fluorophosphorsäure PF_6 -Baugruppen vorhanden sind; der Abstand P-F beträgt etwa $1,6 \text{ \AA}$. Die Wasserstoffatome, sowohl aus der Säure wie aus dem Wasser bleiben zunächst unberücksichtigt. Da kein Anhalt für eine Hemiedrie gegeben ist, wird im folgenden die Raumgruppe O_h^2 zugrunde gelegt. Für die beiden P-Atome steht die 2-zählige Lage (a) zur Verfügung, weiterhin sind zwei 12-zählige Lagen (d) $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$ und (e) $x, 0, 0$ vorhanden. Der Abstand zwischen Punkten der Lage (d) und dem Anfangspunkt beträgt $4,32 \text{ \AA}$ und kann also für die F-Lagen nicht in Frage kommen. Diese Punktlage wird mit den O-Atomen zu besetzen sein. Man kann die Annahme machen, dass sich die F-Atome auf der Lage (e) mit einem Parameter x etwa $0,2$ befinden. Die Überprüfung dieses Strukturvorschlages durch Intensitätsberechnung ergibt keine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten. Auch Veränderungen des Parameters x (die Werte der nachfolgenden Tabelle sind mit $x = 0,20$ berechnet) bringen keine Verbesserung. In der Tabelle 1 sind für einige Reflexe die Ergebnisse zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Indices, Spalte 2 die Strukturamplitude aus den Intensitäten berechnet, allerdings ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, Spalte 3 die berechneten Strukturamplituden unter der Annahme, dass F in der Punktlage (e) liegt.

Ein Schnitt durch die Basis des Patterson-Raumes zeigt in $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ Maxima, die den P-O-Vektoren

* Briefliche Mitteilung von W. Lange; auf Wunsch des Autors geben wir diese Darstellung und Analyse wieder.

zukommen und ein weiteres Maximum in $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, das den O-O-Vektoren entspricht. Die weiteren inneratomaren Abstände sind wenig charakteristisch und lassen sich nicht auswerten; doch dürfte die Lage der P- und O-Atome in (a) und (d) gesichert sein. Die H_2O -Moleküle, deren O-Atome in $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$ liegen, bilden demnach eine Hohlraumstruktur. Die Hohlräume werden von je 24 O-Atomen gebildet; sie umschliessen einen Raum mit einem Durchmesser von 6 Å und umgeben die Punkte 0, 0, 0 und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, in denen die Mittelpunkte der PF_6 -Baugruppen liegen. Diese Baugruppen besitzen ihrerseits einen äusseren Durchmesser von etwa 6 Å, könnten also in den Hohlräumen des Wassergerüsts frei rotieren, wie es bei den Hochtemperaturformen von Stoffen mit abgeschlossenen Baugruppen beobachtet wird.

Ein Strukturvorschlag mit der Annahme einer völlig freien, sphärischen Rotation der PF_6 -Baugruppe lässt sich mit den von Verweel & Bijvoet (1938) angegebenen Formeln berechnen; es ergibt sich keine Übereinstimmung (Spalte 4 der Tabelle 1).

Bei den bisher untersuchten Salzen der Hexafluorophosphor- bzw. Antimonsäure liegen die Fluorliganden der XF_6 -Baugruppe nicht auf den Achsen (entsprechend der Punktlage (e) $x, 0, 0$ der Raumgruppe O_h^2), sondern die Oktaeder sind um die Raumdiagonalen so gedreht, dass die Fluoratome in die allgemeine Lage kommen. Dabei können die vier Richtungen in geordneter Weise, wie beim KPF_6 und $KSbF_6$, oder statistisch ungeordnet, wie beim $NaPF_6$, als

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten mit den nach verschiedenen Annahmen berechneten Strukturamplituden

(hkl)	$ S_o $	S_c : Fluoratome in			
		Lage (e)	sphärischen Rotation	Lage (k)	Lage (l)
(110)	14,7	+18,0	+ 4,7	+18,4	+16,5
(200)	24,4	+41,2	+28,0	+23,5	+25,1
(211)	20,5	+14,2	+21,2	+20,5	+20,2
(220)	6,5	-14,2	- 1,2	- 6,0	- 7,2
(310)	13,6	+ 6,7	- 3,3	-18,2	-17,5
(222)	22,9	-55,0	-13,6	-18,9	-21,0
(321)	14,3	+ 3,6	+21,2	+17,1	+15,6
(400)	20,0	+64,5	+29,5	+13,6	+17,7

Drehachsen ausgenutzt werden. Zwischen den Parametern x, y, z , dem Drehwinkel (gemessen von der Lage auf den Achsen aus, die im folgenden als 0° Lage bezeichnet wird) und dem P-F-Abstand bestehen einfache geometrische Beziehungen.

Für die Bestimmung der Lage der Fluoratome bei der Säure ist eine Fouriersynthese zur Ermittlung der Elektronendichte durchgeführt worden. Zur Berechnung der Fourierkoeffizienten wird die sich nachträglich als richtig erwiesene Annahme gemacht, dass die Vorzeichen der Strukturamplituden sich aus der Lage der P- und O-Atome ergeben. Schwieriger ist die Berechnung der Strukturamplituden bei den Reflexen, die im Debyeogramm koinzidieren.

Die Gesamtintensität kann bei den niedrig indizierten Reflexen mit Hilfe der visuell geschätzten Schwärzungen einer Drehkristallaufnahme aufgeteilt werden, ein Verfahren, dass bei den Reflexen mit grossen Indices nicht mehr möglich ist. In einer ersten Näherung wird die Gesamtintensität im Verhältnis der Flächenhäufigkeiten aufgeteilt. Die so berechneten Strukturamplituden sind benutzt worden, um einen Schnitt durch die Basis der Zelle zu berechnen. Ausser den bekannten Maxima der P- und O-Atome tritt ein peripher verbreitertes Maximum um den Punkt $x = y = 0,14$ auf. Dieses Maximum kann so gedeutet werden, dass die PF_6 -Baugruppen um 60° gedreht sind, sodass die Fluoratome in der Punktlage (k) x, x, z (mit $z = -\frac{1}{2}x$) liegen. Allerdings ist diese Lage in der Raumgruppe 48-zählig und da nur 12 Fluor in der Zelle enthalten sind, ist eine statistische Verteilung anzunehmen. Mit diesen Parametern wird die Aufteilung der Intensitäten bei den koinzidierenden Reflexen nachberichtigt und damit neue Werte für die Strukturamplituden erhalten (2. Näherung). Mit diesen Werten erhält man als neue Parameter $x = y = 0,148$; $z = -0,074$.

Mit den hiermit berechneten Strukturamplituden S_c werden die beobachteten Werte normiert, sodass $\Sigma|S_o| = \Sigma|S_c|$ ist. Zur Überprüfung bildet man den R-Wert, $R = |\Sigma|S_o| - \Sigma|S_c|| \div \Sigma|S_o|$, und erhält den Wert 0,24.

Eine gewisse Verbesserung ergibt sich durch Berücksichtigung einer thermischen Schwingung $\exp[-B \sin^2 \theta / \lambda^2]$; der R-Wert sinkt aber nur wenig. Für einige Reflexe sind in der Spalte 5 der Tabelle 1 die so berechneten Werte angegeben.

Man kann das Elektronendichtediagramm aber auch so deuten, dass das erkennbare Maximum nicht den Schwerpunkt der F-Atome ergibt, sondern dass es durch Überlappung von benachbarten Lagen zustande kommt. Das würde bedeuten, dass die Fluoratome nicht über die 48-zählige Lage (k) sondern über die allgemeine 96-zählige Lage (l) statistisch verteilt sind.

Durch Überprüfen verschiedener Parameterkombinationen ergeben sich als beste Werte: $x = 0,174$, $y = 0,124$ und $z = -0,072$.

Hiermit werden die in den Figuren wiedergegebenen Elektronendichtediagramme berechnet. Fig.

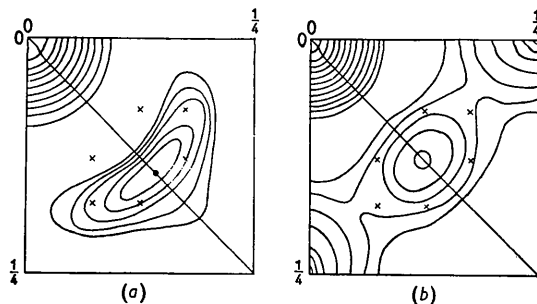


Fig. 1. (a) Schnitt durch die Basis der Zelle. (b) Projektion auf die Basis der Zelle.

Tabelle 2. Debye-Scherrer Diagramm von $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen mit Zählrohrgoniometer

(Cu $K\alpha$ -Strahlung)			
(hkl)	($\sin^2 \theta \times 10^3$) _{ber.}	S_o	S_c
(110)	20,16	14,7	16,5
(200)	40,3	24,4	25,1
(211)	60,5	20,5	20,2
(220)	80,6	6,5	- 7,2
(310)	100,8	13,6	-17,5
(222)	120,9	22,9	-21,0
(321)	141,1	14,3	15,6
(400)	161,3	20,0	17,7
(411)	181,4	7,1	- 6,7
(331)		4,8	4,5
(420)	201,6	11,5	16,0
(332)	221,8	16,0	20,5
(422)	241,9	3,9	4,4
(510)	262,1	1,4	- 1,6
(431)		6,0	6,7
(521)	302,2	12,7	17,1
(440)	322,6	27,4	30,8
(530)	342,7	5,3	7,0
(433)		1,7	2,3
(600)	362,9	11,7	13,5
(442)		11,7	13,5
(611)	383,0	11,0	15,1
(532)		9,6	-12,8
(620)	403,2	5,7	6,1
(541)	423,4	4,7	2,3
(622)	443,5	4,5	- 7,2
(631)	463,7	8,7	13,2
(444)	483,8	15,0	19,3
(710)	504,0	—	1,5
(550)		—	- 0,4
(543)	524,2	—	- 0,4
(640)		8,6	8,6
(721)	9,8	9,2	
(633)	544,3	5,3	5,0
(552)		6,3	5,9
(642)	564,5	—	- 0,8
(730)	584,7	—	4,0
(732)	624,9	5,7	5,7
(651)		5,2	5,2
(800)	645,1	14,0	14,0

12F in 96(e): x, y, z mit $x = 0,174, y = 0,124, z = -0,072$;
 24H in 48(j): $0, v, w$ mit $v = 0,34_5, w = 0,40_3$.

Bei dieser Anordnung beträgt der R -Wert $R = 0,104$.
 Fig. 2 zeigt die Anordnung der Atome in der Zelle; die Baugruppen an den vorderen vier Ecken sind in verschiedenen Stellungen gezeichnet, um die ungeordnete Verteilung wiederzugeben.

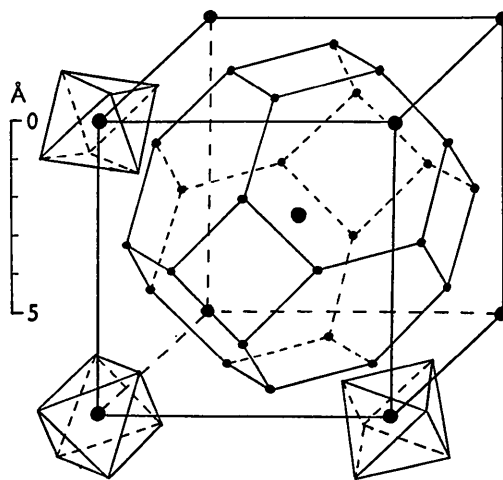


Fig. 2. Schematische Wiedergabe der Zelle. Grosse Kreise: P-Atome; kleine Kreise: O-Atome. Von den PF_6 -Baugruppen sind nur drei dargestellt in ungeordneter Verteilung.

1(a) gibt einen Schnitt durch die Basis und Fig. 1(b) eine Projektion auf die Basis wieder.

Die berechneten Strukturamplituden sind teilweise in Tabelle 1 (Spalte 6) und vollständig in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die Spalten dieser Tabelle enthalten die Indizierung, die berechneten $\sin^2 \theta$ -Werte, und die beobachteten und berechneten Strukturamplituden, diese unter Berücksichtigung einer thermischen Schwingung mit einem B -Wert von $1,0 \text{ \AA}^2$.

Bei den ersten Werten ist auch noch der Wasserstoff der Wassermoleküle berücksichtigt; seine Lage wird rein modellmässig angenommen: 24H in der 48-zähligen Lage (g) $0, v, w$, sodass er unsymmetrisch zwischen den O-Atomen liegt.

Die gesamte Struktur lässt sich formal beschreiben:

Raumgruppe: $O_h^3-Im\bar{3}m$;
 $a = 7,678 \pm 0,007 \text{ \AA}$;
 2P in (a): $0, 0, 0$;
 12O in (d): $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$;

Die Parameter entsprechen einer Drehung der PF_6 -Baugruppen um 49° ; der P-F-Abstand berechnet sich zu $1,73 \text{ \AA}$. Jedes O-Atom ist von 4 weiteren O-Atomen im Abstand von $2,72 \text{ \AA}$ umgeben, allerdings nicht in der tetraedrischen Anordnung. Diese Koordinationspolyeder sind über je zwei Kanten miteinander verbunden, dadurch tritt eine Deformation zu einem tetragonalen Bisphenoid ein, ähnlich wie beim SiS_2 . Diese Koordinationspolyeder liegen nicht wie beim SiS_2 in Form von isolierten Ketten, sondern sie durchdringen sich und bilden ein Raumnetz von H_2O -Molekülen, in deren Hohlräumen die PF_6 -Baugruppen liegen. Um jedes P-Atom gibt es 48 mögliche Punktlagen für die Fluoratome, in jedem Oktanten liegen sechs, die gemäss den gefundenen Parametern ein Sechseck bilden. Macht man die Annahme, dass sie ein reguläres Sechseck bilden, so lässt sich der Drehwinkel der PF_6 -Baugruppe berechnen; man erhält in bester Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 49° einem Winkel von $48^\circ 40'$.

Jeder dieser Punkte hat von einem O-Atom einen Abstand von $2,74 \text{ \AA}$, eine Grösse, die dem modellmässig zu erwartenden Abstand entspricht. Allerdings kann nur stets ein Punkt der sechs Fluorlagen besetzt sein. Jedes O-Atom besitzt somit noch 8 Koordinationsstellen für F-Atome im gleichen Abstand wie die O-Atome, doch ist durchschnittlich nur eine dieser Lagen besetzt.

Man könnte daran denken, dass bei tieferer Tem-

peratur die Anordnung der PF_6 -Baugruppen nicht mehr statistisch erfolgt und vielleicht zu einer Überstruktur mit einer verdoppelten Achse Anlass gibt, doch konnte bisher nichts Dahingehendes beobachtet werden.

Der P-F-Abstand in der Säure beträgt 1,73 Å und ist somit grösser als in den Baugruppen bei den Salzen: beim KPF_6 beträgt dieser Wert nur 1,58 Å. Dieser grössere Abstand zwischen P und F weist darauf hin, dass die Bindung zwischen diesen Atomen geschwächt ist; dadurch lässt sich die leichte Hydrolysierbarkeit dieser Bindung in der Säure verstehen. Dem entspricht, dass allgemein das PF_6 -Ion in saurer Lösung zur Zersetzung neigt, während es in alkalischer Lösung bemerkenswert stabil ist.

Diese 'Käfigstruktur' der Säure zeigt keine Analogie zu der Wasserhülle bei den Gashydraten (Stackelberg & Müller, 1951, 1952; Clausen, 1951), bei denen die

Wassergerüste aus Fünf- und Sechsringen gebildet werden, wodurch sich andere stöchiometrische Zusammensetzungen ergeben, etwa $X \cdot 5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Hamburger Forschungsrat danken wir für die Überlassung der Röntgenapparate, dem Bayerwerk, Leverkusen, für wasserfreie Flußsäure.

Literatur

- CLAUSEN, W. F. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 259, 1425.
 LANGE, W. (1928). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 799.
 STACKELBERG, M. & MÜLLER, H. R. (1951). *Naturwissenschaften*, **38**, 456.
 STACKELBERG, M. & MÜLLER, H. R. (1952). *Naturwissenschaften*, **39**, 20.
 VERWEEL, H. D. & BIJVOET, J. (1938). *Z. Kristallogr.* **100**, 200.

Acta Cryst. (1955). **8**, 614

Factors Determining the Choice of X-ray Reflexions for the Study of the Elastic Properties of Certain Non-cubic Crystals

BY S. C. PRASAD AND W. A. WOOSTER

Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England

(Received 27 January 1955 and in revised form 20 March 1955)

The procedure necessary for the determination of the elastic constants of crystals belonging to the orthorhombic system is considered. It is shown that six of the nine elastic constants can be obtained from measurements which depend on only the particular elastic constant under consideration; the remaining constants can be found from measurements which depend on several elastic constants. In the cubic, tetragonal and hexagonal systems the constant c_{12} may be simply determined from a measurement depending only on $(c_{11} - c_{12})$. The relative accuracy with which the constants can be determined is also discussed.

Introduction

There are certain non-cubic crystals which have symmetries sufficiently high to make the determination of the elastic properties by using diffuse X-ray reflexions only slightly more difficult than with cubic crystals. Whereas in cubic crystals the elastic properties are defined by the matrix

$$\begin{array}{ccccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 & \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 & \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 & \\ & & & c_{44} & 0 & 0 & \\ & & & & c_{44} & 0 & \\ & & & & & c_{44} & \end{array},$$

in the orthorhombic system we have

$$\begin{array}{ccccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 & \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 & \\ & & & c_{44} & 0 & 0 & \\ & & & & c_{55} & 0 & \\ & & & & & c_{66} & \end{array},$$

in the hexagonal system

$$\begin{array}{ccccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 & \\ & & & c_{44} & 0 & 0 & \\ & & & & c_{44} & 0 & \\ & & & & & c_{44} & \\ & & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \end{array}$$