

Table 1. X-ray powder diffraction data for 9-aminoacridine hemihydrate

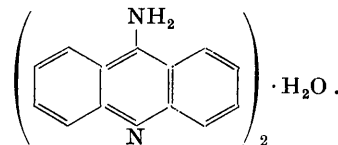
$d_o$ (Å)	$I/I_1$	$hkl$	$d_c$ (Å)
8.65	0.10	131, 311	8.65, 8.65
6.56	0.50	022, 202	6.56, 6.55
6.10	0.50	151, 511, 440	6.11, 6.11, 6.10
5.48	0.05	351, 531	5.46, 5.46
		260, 620	5.46, 5.46
5.22	0.30	242, 422	5.22, 5.22
4.63	0.80	171, 711	4.62, 4.62
4.46	0.10	062, 602	4.47, 4.47
4.33	1.00	133, 313	4.34, 4.34
		262, 622	4.32, 4.32
		731, 371	4.32, 4.32
		080, 800	4.32, 4.32
4.07	0.30	660	4.07
3.86	0.30	480, 840	3.86, 3.86
3.53	0.50	004	3.54
3.39	0.05	173, 713	3.40, 3.40
3.27	0.30	044, 404	3.28, 3.27
		373, 733	3.27, 3.27
3.10	0.30	682, 862	3.11, 3.10
3.06	0.30	2,10,2, 10,2,2	3.06, 3.05
2.97	0.30	—	—
2.86	0.05	—	—
2.73	0.20	—	—
2.60	0.20	—	—
2.43	0.05	—	—
2.31	0.05	—	—
2.22	0.05	—	—
2.15	0.05	—	—
2.09	0.05	—	—
2.05	0.05	—	—
1.987	0.10	—	—
1.905	0.05	—	—
1.843	0.05	—	—
1.770	0.05	—	—

group  $7u$ , in this space group.  $Fddd$  is one of the rarer space groups, now having a total of 10 representatives.

By examining the near equivalence of the  $a$  and  $b$  dimensions, one might be led to believe that the crystal is tetragonal. This is not so because an 001 section of the crystal is birefringent and shows a small but definite

biaxial interference figure. On examining the data for the other crystals in this space group, it appears that they all have two axes nearly equal or one about one-half of another.

There is some confusion about the numbering of the acridine ring system but the compound discussed here is represented by the structure formula:



The water content of the crystals was checked by the Karl Fisher method and found to be 5.03%, compared to 4.43% theoretical.

Crystallization by slow evaporation of a water-acetone solution results in rods elongated parallel to the  $c$  axis and showing the macropinacoid {100}, brachypinacoid {010}, prism {110}, brachydome {011}, and the orthodome {101}. The polar interfacial angle (110):(110) is  $90^\circ 04'$  (calculated from X-ray data),  $90^\circ 03'$  (by optical measurement). The crystals show fair 001 cleavage. The sample used for this study lost water at about  $135^\circ \text{C}$ . and melted  $238\text{--}240^\circ \text{C}$ . The crystal system is orthorhombic with space group  $D_{2h}^{24}-Fddd$  and 32 molecules of  $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  per cell. The observed density is  $1.277 \text{ g.cm.}^{-3}$  (flotation), while the density calculated from the X-ray data is  $1.280 \text{ g.cm.}^{-3}$ . The cell dimensions are

$$a = 34.52, \quad b = 34.56, \quad c = 14.17 \text{ \AA}.$$

The optical properties are:

$\alpha > 1.70$ ,  $\beta > 1.70$ ,  $\gamma > 1.70$ ; negative;  $2V$  about  $5^\circ$ . The optic plane is parallel to 010,  $\alpha = c$ .

The powder data (Table 1) were obtained using a camera 114.6 mm. in diameter with chromium radiation and a vanadium filter. A wavelength value of  $2.2896 \text{ \AA}$  was used in the calculations.

#### Reference

DONNAY, J. D. H. & NOWACKI, W. (1954). *Crystal Data*. New York: The Geological Society of America.

*Acta Cryst.* (1956). **9**, 825

### Die Kristallstruktur des wasserhaltigen Natriumhexafluorophosphats, $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Von HANS BODE und GÜNTHER TEUFER, *Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, Deutschland*

(Eingegangen am 6. august 1956)

Das von Lange & Müller (1930) zuerst dargestellte  $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in farblosen Prismen von hexagonalem Habitus. Das Hydrat lässt sich ohne Zersetzung entwässern zum kubisch kristallisierenden  $\text{NaPF}_6$ ; über diese Struktur wurde bereits berichtet (Bode & Teufer, 1952). Nach eigenen Beobachtungen zeigen die Kristalle von  $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gerade Auslöschung und sind optisch zweiachsig negativ, gehören also einer rhombischen (pseudo-hexagonalen) Kristallklasse an. Aus Drehkristallaufnahmen erhält man folgende Abmessungen der Elementarzelle:

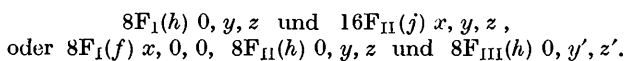
$$a = 7,962 \pm 0,005, \quad b = 10,594 \pm 0,010, \quad c = 6,116 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Die Aufstellung der Elementarzelle entspricht den *Internationalen Tabellen* (1952). Das röntgenographisch ermittelte Achsenverhältnis beträgt  $a:b:c = 0,7516:1:0,5773$ . Dem pseudo-hexagonalen Charakter entsprechend ist die  $b$ -Achse gleich  $c/3$ . Die pyknometrische Dichte ist  $2,39 \text{ g.cm.}^{-3}$ ; demzufolge enthält die Elementarzelle vier Molekeln  $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und die röntgenographische Dichte berechnet sich zu  $2,391 \text{ g.cm.}^{-3}$ .

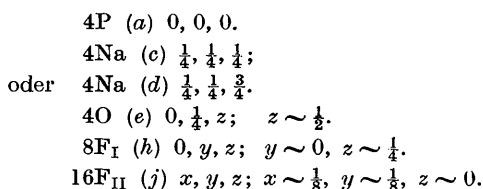
Aus Röntgenoniometeraufnahmen nach Sauter-Schie-

bold erhält man die folgenden gesetzmässigen Auslöschungen:  $hkl$  nur mit  $h+k+l = 2n$ , und  $hk0$  nur mit  $h = 2n$  vorhanden. Diese Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppe  $Imma-D_{2h}^{28}$  des orthorhombischen Systems bzw. eine der entsprechenden Untergruppen. Da jedoch kein Hinweis gefunden wird, der gegen eine Holoedrie spricht, wird die Raumgruppe  $Imma$  den folgenden Betrachtungen zu Grunde gelegt.

Um einen Anhalt für die Positionen der Atome in der Elementarzelle zu gewinnen, wird eine Patterson-Projektion auf die (100)-Ebene angefertigt. Dabei erhält man ein Diagramm mit Maxima in den Schnittpunkten aller  $y/8$ - und  $z/4$ -Koordinaten für geradzählige  $y$  und  $z$ . Dies deutet auf eine hochsymmetrische Struktur hin, in welcher annähernd alle den Patterson-Maxima in der Projektion entsprechenden Punktlagen mit Atomen besetzt sein können. Von dieser Annahme ausgehend werden die Phosphoratome der vierzähligen Punktlage (a) 0, 0, 0 zugeordnet, und die Fluoratome werden in der Weise verteilt, dass sie in der (100)-Projektion die  $y$ -Achse in  $\frac{1}{8}$ , die  $z$ -Achse in  $\frac{1}{4}$  schneiden. In der Hexafluorophosphorsäure und ihren Salzen, die bisher aufgeklärt wurden, liegt eine oktaedrische  $PF_6$ -Baugruppe vor. Die P-F-Abstände betragen im  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  1,73 Å (Bode & Teufer, 1956), in ihren Salzen 1,58 Å. Bei geeigneter Wahl der Punktlagen und Parameter lässt sich diese Konfiguration der  $PF_6$ -Baugruppe in der Raumgruppe  $Imma$  beschreiben:



Diese Punktlagen erlauben weiterhin, die  $PF_6$ -Baugruppe um eine zweizählige Achse ( $a$ -Achse) auszulenken. Für die Natrium- und Sauerstoffatome stehen die vierzähligen Punktlagen (b)–(e) zur Verfügung. Davon wird die Punktlage (e)  $0, \frac{1}{4}, z$  den Sauerstoffatomen zugeordnet, da sie der  $C_{2v}$ -Symmetrie des Sauerstoffatoms im  $H_2O$  entspricht. Eine Punktlage für die Natriumatome und gleichfalls für die Fluoratome von den beiden beschriebenen Kombinationen wird unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, dass sinnvolle interatomare Abstände resultieren. Dieser Forderung entsprechen folgende Punktlagen und Parameter (1. Näherung):

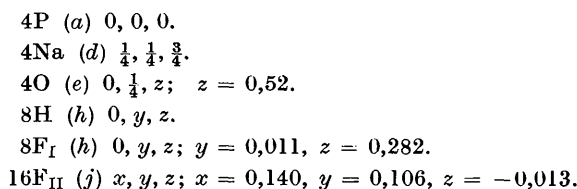


Ein Vergleich der berechneten und experimentellen Strukturparameter zeigt, dass der Strukturvorschlag prinzipiell richtig ist. Es erscheint daher zulässig, mit den experimentellen Strukturparametern, die mit den Vorzeichen der berechneten Werte versehen sind, eine Fourier-Projektion auf die (100)-Ebene anzufertigen, um die Parameter genauer zu bestimmen. Das resultierende Diagramm ergibt jedoch keine besseren Werte, da sich mit Ausnahme des  $y$ -Parameters der  $F_{II}$ -Atome alle anderen Fluor- und Sauerstoffparameter überlagern. Aus diesem Grunde muss ein anderer Weg gewählt werden, um die fraglichen Parameter zu bestimmen. Dazu dienen

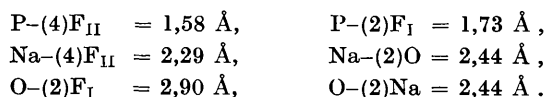
die  $hkl$ -Reflexe mit ungeradem  $h$  oder  $k$ , denn sie enthalten in ihrem Strukturfaktor gemäss der speziellen Auslöschungen keinen Phosphor- und Natriumanteil, und weiterhin berechnet sich auch mit den Parametern des Strukturvorschlags der 1. Näherung der Fluor- und Sauerstoffanteil gleich Null. Ein Teil dieser Reflexe ist jedoch mit geringer Intensität vorhanden, sodass eine Veränderung der bisherigen Parameter notwendig ist. Dafür bestehen folgende Möglichkeiten:

- Verkleinerung oder Vergrösserung des P-F-Abstandes in den Grenzen 1,58 und 1,73 Å.
- Auslenkung der  $PF_6$ -Baugruppe aus der beschriebenen Lage um die zweizählige Achse.
- Veränderung des Sauerstoffparameters  $z \sim 0,50$ .

Mit Hilfe des  $R$ -Wertes (*reliability index*) wird die günstigste Kombination aufgesucht, und die endgültigen Punktlagen und Parameter für  $NaPF_6 \cdot H_2O$  lauten in der Baugruppe  $Imma$ :



Aus einer Gegenüberstellung von insgesamt 102 Reflexen der nullten bis dritten Schichtlinie errechnet man einen  $R$ -Wert von 0,115, einer befriedigenden Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Strukturparameter entsprechend. Aus den Parametern ergeben sich folgende interatomare Abstände:



Im  $NaPF_6 \cdot H_2O$  ist das Phosphoratom von sechs Fluoratomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Vier Fluoratome, die in einer Ebene liegen, weisen einen P-F-Abstand von 1,58 Å auf, wie er auch im  $NaPF_6$  beobachtet wurde, und sie befinden sich von je einem Natriumatom 2,29 Å entfernt. Zwei weitere Fluoratome, welche die Spitzen des verzerrten Oktaeders bilden, zeigen einen grösseren P-F-Abstand von 1,73 Å, wie er im  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  gefunden wurde, und sie sind von je einer Wassermolekel 2,90 Å entfernt. Die Natriumatome sind annähernd oktaedrisch von vier Fluor- und zwei Sauerstoffatomen, die Sauerstoffatome sind annähernd tetraedrisch von zwei Fluor- und zwei Natriumatomen umgeben. Die Valenzwinkel des Sauerstoffatoms betragen:  $F-HOH-F = 121^\circ$  und  $Na-O-Na = 109^\circ$ .

#### Literatur

- BODE, H. & TEUFER, G. (1952). *Z. anorg. Chem.* **268**, 20.  
 BODE, H. & TEUFER, G. (1956). *Acta Cryst.* **8**, 611.  
*International Tables for X-Ray Crystallography* (1952).  
 Birmingham: Kynoch Press.  
 LANGE, W. & MÜLLER, E. (1930). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 1058.