

Die Kristallstruktur des Kaliumhexafluoroniobats und des Kaliumhexafluorotantalats

VON H. BODE* UND H. V. DÖHREN*

Chemisches Staatsinstitut, Hamburg, Deutschland

(Eingegangen am 1. August 1957)

The potassium salts of the hexafluoroniobic and hexafluorotantallic acid are tetragonal, space group D_{2d}^6-P4c2 , a new structure observed in the class of the compounds of the general formula $M^I X^V F_6$. The dimensions of the unit-cell are:

$$\begin{aligned} \text{KNbF}_6: & \quad a=5.18 \text{ \AA}, \quad c=10.05 \text{ \AA}; \\ \text{KTaF}_6: & \quad a=5.20 \text{ \AA}, \quad c=10.05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

The structure may be considered as a superstructure of the α -CsCl type. The NbF_6 - and TaF_6 -groupings are isolated deformed octahedra.

Die Verbindungen der Hexafluoroniobate und Hexafluorotantalate mit einwertigen Kationen gehören zu den Salzen mit der allgemeinen Formel $M^I X^V F_6$. Strukturmässig aufgeklärt sind Verbindungen dieser Art nur mit Phosphor bzw. Antimon als Zentralatom.

Hoard & Vincent (1940) haben im Anschluss an die Aufklärung der Struktur des BaSiF_6 aus rein geometrischen Betrachtungen für das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhexafluorotantalat die gleiche rhomboedrische Raumgruppe D_{3d}^5 wie beim BaSiF_6 vorausgesetzt. Dies trifft aber nur für das Cäsium- und Rubidiumsalz zu; das Kaliumsalz kristallisiert, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, tetragonal in einer bei den Verbindungen der allgemeinen Formel $M^I X^V F_6$ bisher noch nicht beobachteten Raumgruppe D_{2d}^6 ; von Cox (1956) wird auch eine kubische Form beschrieben.

Die Darstellung des KNbF_6 bzw. KTaF_6 erfolgt in einer stark HF-haltigen wässrigen Lösung (Mindestkonzentration: 46–47% HF). Zur Reindarstellung ist es erforderlich, mit einem Molverhältnis $\text{KF}:\text{NbF}_5$ (TaF_5) von 1:3,7 zu arbeiten. Zur Kristallisation wird die Lösung auf dem Wasserbade eingengt und in einer Kältemischung auf etwa 0° C. gekühlt.

Die farblosen, harten Kristalle bestehen aus quadratischen bis rechteckigen Tafeln, die in polarisiertem Licht starke Doppelbrechung zeigen.

Bei der Analyse der Substanzen werden das Kalium als Sulfat, das Niob bzw. Tantal als Pentoxyd und das Fluor massanalytisch bestimmt (Ehrlich & Pietzka, 1951).

Analyse:		K (%)	Nb, Ta (%)	F (%)
KNbF_6	Ber.	15,89	37,77	46,34
	Gef.	15,73	37,86	46,23
KTaF_6	Ber.	11,71	54,16	34,13
	Gef.	11,66	54,23	33,97

Die Herstellung von Einkristallen bereitet wegen der grossen Empfindlichkeit der Substanzen gegen

Feuchtigkeit und wegen ihrer starken Neigung zu Verwachsungen Schwierigkeiten. Eine fast gesättigte Lösung der Salze in 46–47%iger Flusssäure wird in einem Polyäthylengefäss durch Überleiten eines trockenen Stickstoffstromes langsam konzentriert. Durch Impfen mit Kristallkeimen lassen sich Einkristalle der geeigneten Grösse herstellen. Da die Kristalle sich an feuchter Luft schnell zersetzen, werden sie nach dem Herausnehmen und Befreien von der Mutterlauge durch leichtes Abpressen zwischen Filterpapier in eine Lösung von Polystyrol in Benzol (etwa 10%) getaucht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sind die Kristalle mit einer röntgenamorphen Schutzschicht versehen, die es gestattet, die notwendigen Röntgenaufnahmen durchzuführen.

Die Laueaufnahme senkrecht zur Blättchenebene gibt eine D_{4h} -Symmetrie. Die Auswertung der Schiebold-Sauter Diagramme führt zu folgender tetragonalen Zelle:

$$\begin{aligned} a &= 5,18 \pm 0,02, \quad c = 10,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \text{für } \text{KNbF}_6, \\ a &= 5,20 \pm 0,02, \quad c = 10,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \text{für } \text{KTaF}_6. \end{aligned}$$

Die Nebenachsen sind zweizählig; sowohl horizontale als auch vertikale Symmetrieebenen fehlen. Es kommen die Symmetrieklassen D_{2d} und D_4 in Frage. Als Auslöschungsbedingungen sind beobachtet: (hkl) keine Auslöschungen, $(0kl)$ nur mit $l = 2n$ und (hhl) keine Auslöschungen.

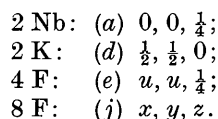
Diese Daten sind charakteristisch für die Raumgruppe D_{2d}^6 . Da KNbF_6 und KTaF_6 isomorphe Substanzen sind, wird die Ableitung der Struktur nur für das KNbF_6 durchgeführt; die Fluorlagen sind bei dieser Verbindung leichter zu erkennen.

Unter Benutzung der Biltzschen Rauminkremente (Biltz, 1934) bzw. nach den Daten, die von Zachariasen (1948) angegeben werden, ergibt sich, dass die Zelle zwei Formeleinheiten enthält. Hieraus ergibt sich eine röntgenographische Dichte von

$$\rho_{\text{röntg.}} = 4,17 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

* Gegenwärtige Adresse: Zentral-Laboratorium der Accumulatoren-Fabrik A. G., Frankfurt/Main, Deutschland.

In der Zelle sind also zwei Kalium-, zwei Niob- und zwölf Fluoratome unterzubringen, wobei die zwölf Fluoratome sich in einer tetragonalen Zelle auf eine vier- und achtzählige Lage verteilen. Für eine modellmässige Betrachtung wird zugrunde gelegt, dass NbF_6^- (TaF_6^-) Baugruppen vorhanden sind mit einem Nb-F-Abstand von ungefähr 2 Å. In der Raumgruppe D_{2d}^6 gibt es vier zwei-zählige Punktlagen, die sich paarweise zu zwei Gruppen zusammenfassen lassen und die sich durch ihre Eigensymmetrie unterscheiden. Für die vier Fluoratome stehen fünf vier-zählige Lagen zur Verfügung. Davon scheiden die Lagen (g), (h) und (i) aus, weil sie zu unmöglichen Nb-F-Abständen führen würden, gleichgültig in welche spezielle Lage man das Zentralatom Nb bringt. Die verbleibenden Lagen (e) und (f) für die Fluoratome führen dazu, dass das Nb in der Punktlage (a) liegt. Aus sterischen Gründen kann das Kalium nur in der Punktlage (b) oder (d) liegen. Die acht Fluoratome können nur in der allgemeinen acht-zähligen Lage (j) x, y, z untergebracht werden. Damit ergibt sich folgende Verteilung der Punktlagen in der Zelle:



Die Festlegung der Nioblagen gestattet es, die Koeffizienten für eine Fouriersynthese zu berechnen. Da die Raumgruppe D_{2d}^6 kein Symmetriezentrum enthält, sind die Strukturamplituden komplex. Doch gibt es zwei Projektionen, die ein Symmetriezentrum haben: (a) die Projektion auf die Basis unter Benutzung der $(hk0)$ -Reflexe, und (b) die Projektion auf die Ebene senkrecht zur Basisdiagonalen unter Beschränkung auf die Reflexe (hhl) mit $l = 2n$.

Die Fourier-Projektion auf die Basis (Fig. 1) zeigt ausser den schweren Atomen ein tangential verbreitertes Maximum.

Dieses Maximum kann so gedeutet werden, dass zwei Fluoratome Parameter von etwa $x = 0,25$ und

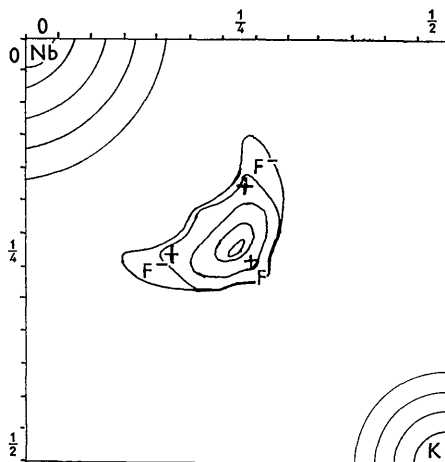


Fig. 1. Fourier-Projektion auf die Basis der Zelle.

Tabelle 1. Vergleich der S_c - und S_o -Werte für die Basisreflexe $(hk0)$ des KNbF_6

$(hk0)$	$ S_o $	$ S_o, \text{norm.}^* $	S_c	$ S_c - S_o, \text{norm.} $
(100)	8,9	22,7	20,3	2,4
(110)	16,9	43,0	45,3	2,3
(200)	7,7	19,6	19,0	0,6
(210)	4,9	12,5	12,3	0,2
(220)	16,6	42,3	46,2	3,9
(300)	5,8	14,8	20,7	5,9
(310)†	—	—	36,4	—
(320)	8,8	22,4	15,0	7,5
(400)	11,5	29,3	34,7	5,4
(410)	9,3	23,7	16,8	6,9

* Normierungsvorschrift: $\Sigma|S_o| = \Sigma|S_c|$.

† $|S_o|$ nicht bestimmbar, da der Reflex (310) nicht von (302) zu trennen ist.

$y = 0,13$ haben und ein drittes auf der Diagonalen mit $u = 0,30$ auftritt.

Eine weitere Verschärfung der Parameter mit Hilfe von Differenzsynthesen und mit Hilfe der Methode der zugesparten Maxima ergab keine genauere Bestimmung der Parameter. Deshalb wurden mit Hilfe der 'trial and error'-Methode die Parameter genauer bestimmt, wobei als Kriterium der R -Wert benutzt wurde.

Für die x, y und u Parameter ergeben sich aus den z -unabhängigen Basisreflexen $(hk0)$ die folgenden Werte:

$$x = 0,280 \pm 0,005, \quad y = 0,130 \pm 0,003, \quad u = 0,290 \pm 0,005.$$

Wie Tabelle 1 zeigt, ist die Übereinstimmung der S_c - und S_o -Werte befriedigend.

Es ergibt sich ein R -Wert von 0,152.

Aus der Fouriersynthese senkrecht zur Diagonalen erhält man als weiteren Fluorparameter $z = 0,110 \pm 0,003$. In Tabelle 2 werden die beobachteten und berechneten S -Werte für die (hhl) -Reflexe miteinander verglichen.

Tabelle 2. Vergleich der S_c - und S_o - bzw. $S_o, \text{norm.}$ -Werte für die (hhl) -Reflexe des KNbF_6

(hhl)	$ S_o $	$ S_o, \text{norm.} $	S_c	$ S_c - S_o, \text{norm.} $
(002)	9,80	31,3	-28,3	3,0
(112)	6,35	20,3	-19,0	1,3
(004)	10,70	34,2	+32,8	1,4
(114)	16,70	53,4	+45,2	8,2
(222)	9,05	28,9	-23,6	5,3
(006)	10,30	32,9	-35,6	2,7
(116)	7,45	23,8	-17,9	5,8
(224)	10,95	35,0	+40,9	5,9
(008)	11,80	37,7	+48,9	11,2
(226)	4,25	13,6	-18,9	5,3

Hieraus berechnet sich ein R -Wert von 0,161. Mit diesen Parametern werden die S_c -Werte der weiteren Reflexe berechnet und mit den normierten, beobachteten $S_o, \text{norm.}$ verglichen (Tabelle 3).

Hieraus ergibt sich ein R -Wert von 0,197. Die Zusammenfassung aller R -Werte unter Berücksichtigung ihrer Gewichte liefert einen R -Wert von 0,178.

Diese Struktur des KNbF_6 kann auf eine Überstruktur des α - CsCl -Typs zurückgeführt werden: Be-

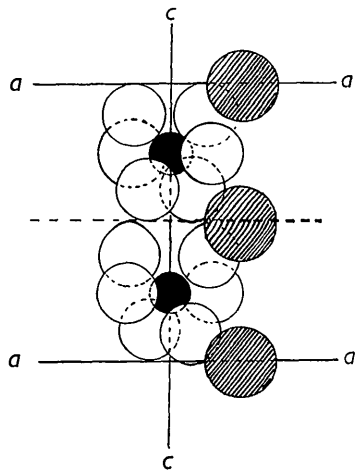
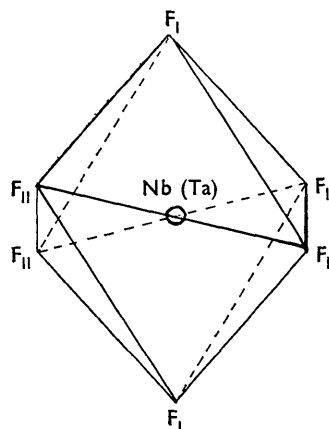
Tabelle 3*. Vergleich der S_c - und S_o - bzw. $S_o, \text{norm.}$ -Werte für die (hkl) -Reflexe des KNbF_6

(hkl)	$ S_o $	$ S_o, \text{norm.} $	$ S_c $	$ S_c - S_o, \text{norm.} $
(102)	13,5	39,1	45,5	6,4
(111)	0,9	2,6	0	2,6
(113)	9,0	26,1	28,3	2,1
(202)	4,5	13,0	14,1	1,1
(212)	15,4	44,6	46,5	1,9
(213)	0	0	6,3	6,3
(115)	0	0	1,4	1,4
(214)	7,5	21,7	22,4	0,7
(106)	13,2	38,2	37,3	0,9
(312)	5,1	14,8	13,0	1,5
(215)	0	0	10,5	10,5
(313)	0	0	7,1	7,1
(304)	9,0	26,1	22,4	3,7
(206)	4,1	11,9	7,1	4,8
(322)	11,4	33,0	29,0	4,0
(314)	11,9	34,5	29,0	5,5
(216)	11,6	33,6	32,6	1,0
(225)	0	0	0	0
(117)	5,4	15,7	11,4	4,3
(315)	4,1	11,9	10,0	1,9
(324)	4,3	12,5	5,5	7,0

* Die Reflexepaare: (104), (211); (221), (204); (311), (223); sowie (302) und (310) sind nicht in der Tabelle 3 berücksichtigt, da die Intensitäten für die Einzelreflexe aus den Goniometraufnahmen wegen ihrer unzureichenden Trennung nicht erhalten werden können.

trachtet man zunächst die halbe Elementarzelle mit a und $\frac{1}{2}c$ und charakterisiert die Baugruppen nur durch ihre Schwerpunkte, so sind die Kaliumatome und die Baugruppen in der gleichen Weise angeordnet wie die Ionen im α -CsCl-Gitter, allerdings wird in Richtung der Tetragyre eine geringe Stauchung beobachtet.

Das normale Polyeder für die Koordinationszahl sechs ist das Oktaeder, das für die folgende Betrachtung als tetragonale Bipyramide beschrieben werden soll. Die Spitzen dieser Bipyramide liegen auf einer Geraden, die parallel zur Diagonalen der Basisfläche verläuft. Da zwei solche Anordnungen möglich sind, die auch beide ausgenutzt werden, führt dieses zu einer Zelle mit zwei Molekeln und einer Verdoppelung der c -Achse. Die Anordnung der beiden Bau-

Fig. 2. Anordnung der NbF_6 - (TaF_6) -Baugruppe in Richtung der c -Achse.Fig. 3. Koordinationspolyeder der NbF_6 - (TaF_6) -Baugruppe.

gruppen in der Richtung der c -Achse gibt Fig. 2 wieder.

Nun tritt aber noch eine Deformation der Bipyramide dadurch auf, dass die vier weiteren Fluoratompositionen nicht in der Basisebene der Bipyramide liegen, sondern paarweise über bzw. unter diese Basisfläche verschoben sind. Es entsteht ein Koordinationspolyeder, das man als eine Kombination eines rechten und linken Bisphenoids mit der Eigensymmetrie (222) auffassen kann. In Fig. 3 ist dieses Koordinationspolyeder gezeichnet.

Die Abstände Nb-F betragen:

$$\text{Nb}-(2)\text{F}: 2,13 \text{ \AA}; \quad \text{Nb}-(4)\text{F}: 2,15 \text{ \AA}.$$

Der Abstand der $\text{F}_{\text{II}}-\text{F}_{\text{II}}$ Atome in der Basis berechnet sich zu $3,01 \text{ \AA}$ bzw. $3,22 \text{ \AA}$, für die Spitzebasis Atome $\text{F}_{\text{I}}-\text{F}_{\text{II}} = 2,61 \text{ \AA}$ (kleinster Abstand), und schliesslich für $\text{F}_{\text{I}}-\text{F}_{\text{II}} = 3,55 \text{ \AA}$ (grösster Abstand). Jeder dieser Abstände tritt viermal auf. Aus den Goldschmidt'schen Ionenradien (1926) berechnet man als F-F-Abstand $2,66 \text{ \AA}$ und als Nb-F-Abstand $2,02 \text{ \AA}$.

Jedes Kaliumatom ist von 12 Fluor umgeben, und zwar berechnen sich für den K-F-Abstand zwei Werte:

$$\text{K}-(8)\text{F} = 2,50 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \text{K}-(4)\text{F} = 2,94 \text{ \AA}.$$

Für die Tantalverbindung ergeben sich dieselben Parameter.

Die von Cox (1956) beobachtete kubische Struktur dürfte wohl eine Hochtemperaturmodifikation sein, was der allgemeinen Regel entspricht, dass bei höherer Temperatur höhersymmetrische Strukturen auftreten.

Literaturverzeichnis

- BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Voss.
 COX, B. (1956). *J. Chem. Soc.* p. 876.
 EHRLICH, P. & PIETZKA, G. (1951). *Z. anal. Chem.* **133**, 84.
 GOLDSCHMIDT, V. M. (1926). *Skr. norske Vidensk. Akad. Mat.-Naturv.* No. 8, Kl. 1.
 HOARD, J. L. & VINCENT, W. B. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3126.
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 265.