Zum System Wasser–Fluorwasserstoff: Phasenverhalten und Kristallstruktur von $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, einer deuterierten Verbindung ohne protoniertes Analogon [1]

Concerning the System Water–Hydrogen Fluoride: Phase Behaviour and Crystal Structure of $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, a Deuterated Compound Lacking the Protonated Analogue

Wolfgang Poll, Michaela Lohmeyer und Dietrich Mootz*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Z. Naturforsch. **44b**, 1359–1364 (1989); eingegangen am 4. Juli 1989

System D_2O–DF, Deuterium Fluoride, Melting Diagram, Crystal Structures, Hydrogen Bonding

The melting diagram of the quasibinary system D_2O–DF was determined by low-temperature DTA and X-ray powder diffraction. It was found to be largely similar to that of the corresponding non-deuterated system H_2O–HF with the striking exception of an additional phase with a composition of its own, $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, and stable between *ca.* −78 and −71 °C. Its structure, determined from single-crystal MoK$\bar{\alpha}$ diffractometer data at −150 °C, is rhombohedral (space group $R\bar{3}c$, $Z = 6$, $a = 769.9$, $c = 1242.1$ pm) and strongly related to that of $NH_3 \cdot 4\,HF$ or $NH_4[F(HF)_3]$ with also seven H (as to be compared to D) and five non-H (non-D) atoms per formula unit. But with the O atom involved in *four* hydrogen bonds, one O···O and three O···F, at distances of 273.9 and 259.5 pm, respectively, the compound appears to be a molecular adduct rather than an oxonium salt. The D atoms in the hydrogen bonds are distributed over two positions each. – The remaining intermediary phases of the deuterated system, *i.e.* $D_2O \cdot DF$, $D_2O \cdot 2\,DF$ and $D_2O \cdot 4\,DF$, are isotypic to their protonated counterparts of known crystal structure. For $D_2O \cdot DF$ and $D_2O \cdot 2\,DF$ these results from powder patterns were confirmed by two more single-crystal studies. The ionic structures – D_3OF and $D_3O[F(DF)]$, respectively – show no distinctive effect of the H/D substitution even on details of the interatomic geometries.

Das quasibinäre System H_2O–HF enthält tiefschmelzende intermediäre Phasen der Zusammensetzung 1:1, 1:2 und 1:4. Ihre Kristallstrukturen sind ionisch und durch starke Wasserstoffbrücken geprägt [2, 3]. Besonders der letztgenannte Aspekt veranlaßte eine entsprechende Bearbeitung auch des Systems D_2O–DF mit der Fragestellung, ob und ggf. wie weit die Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen durch die H/D-Substitution beeinflußt werden. Über die Durchführung und Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

Experimentelles und Berechnungen

Zur Präparation von Vorratsmischungen bestimmter Zusammensetzung für die Untersuchungen wurde D_2O (D-Gehalt 99,75%, Merck) in zuschraubbaren Teflon-Gefäßen eingefroren und DF, freigesetzt aus CaF_2 durch D_2SO_4 (konz.), in abgestuften Mengenverhältnissen dazugegeben. Die Zusammensetzung der Mischungen wurde acidimetrisch kontrolliert. Der erreichte D-Gehalt ergab sich durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu typisch 95–97%.

Das Schmelzdiagramm des Systems D_2O–DF wurde mit Tieftemperatur-DTA und temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung bestimmt. Für die DTA wurden Proben von *ca.* 0,7 ml in zuschraubbaren Teflon-Ampullen mit Thermoelement-Innenführung eingesetzt. Proben für die Röntgenpulveruntersuchungen mit einer Guinier-Simon-Kamera wurden in Schlauchstücken aus Teflon PFA eingeschlossen und diese in dünnwandigen Glaskapillaren mechanisch fixiert. Auf Einzelheiten der benutzten Meßanordnungen und Methoden ist an anderer Stelle eingegangen und Bezug genommen [4].

Für die DTA-Untersuchungen wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend langsam aufgeheizt. Dabei trat im allgemeinen im Bereich von etwa −130 °C ein exothermer Effekt auf, der als Rekristallisation der zunächst glasartig erstarrten Proben gedeutet wurde. Nach Ablauf dieses Effektes wurde daher erneut auf *ca.* −180 °C abgekühlt und erst danach mit den eigentlichen DTA-Messungen begonnen, bei denen nur noch endotherme Effekte registriert wurden.

An drei der aufgefundenen tiefschmelzenden Phasen des Systems mit den Zusammensetzungen 1:1,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Mootz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1100–1359/$ 01.00/0

2:3 und 1:2 wurden vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Proben hierfür wurden in derselben Weise präpariert wie für die Pulveruntersuchungen und auf einem mit einer Tieftemperaturanlage ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer (Syntex $P2_1$) montiert. Zur Einkristallzucht diente für die 1:1-Phase ein Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung [5] und für die 2:3- und 1:2-Phase ein Abkühlungsverfahren.

Die erhaltenen Kristalle wurden vor den Röntgenbeugungsmessungen weiter abgekühlt, die kristallographischen Daten nach gängigen Verfahren bestimmt und die Reflexintensitäten mit monochromatisierter MoK$\bar{\alpha}$-Strahlung (λ = 71,073 pm) sowie variabler ω-Abtastung gemessen. Von einer Absorptionskorrektur wurde abgesehen.

Das Phasenproblem wurde im Fall der 1:1- und 1:2-Phase aufgrund erkannter Isotypie durch Übernahme der Koordinaten der O- und F-Atome der entsprechend zusammengesetzten protonierten Phasen [2, 3] und für die 2:3-Phase mittels Direktmethode gelöst. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur mit den signifikant beobachteten Reflexen ($|F_o| \geq 3{,}92\ \sigma_F$), gewichtet nach $w = 1/[\sigma^2_F + (g \cdot |F_o|)^2]$. Die D-Atome, auch fehlgeordnete, wurden mit Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und ebenfalls verfeinert. Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen sind auch in Tab. I zusammengestellt. Die Berechnungen wurden auf einem Rechner Eclipse S/140 (Data General) mit dem Programmsystem SHELXTL [6] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54022, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das erhaltene Schmelzdiagramm des quasibinären Systems D_2O–DF ist in Abb. 1 dargestellt. Bezüglich des Auftretens je einer 1:1-, 1:2- und 1:4-Verbindung mit Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten in gleicher Reihenfolge von −41, −76 (Zers.) und −99 °C zeigt es große Ähnlichkeit zum entsprechenden nicht deuterierten System H_2O–HF [2]. Anders als in diesem besteht Verbindungsbildung aber auch noch bei einem weiteren Molverhältnis der Komponenten von 2:3. Die Verbindung $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, zu der es also kein Analogon im nichtdeuterierten System gibt, schmilzt inkongruent bei −71 °C unter Bildung von $D_2O \cdot DF$ und Flüssigphase und hat bei *ca.* −78 °C eine Begrenzung ihrer Stabilität auch zu tieferen Temperaturen.

Diese Aussagen zum Auftreten und Phasenverhalten einer weiteren Verbindung $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ und die in Zusammenhang damit vorgenommene Plazierung der betreffenden Linienzüge im Schmelzdiagramm im Bereich von 50 bis *ca.* 70 mol-% erscheinen durch die (ebenfalls eingezeichneten) DTA-Meßpunkte nur zum Teil gestützt. So war denn auch eine anfängliche Interpretation ohne die Annahme einer weite-

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen.

	$D_2O \cdot DF$	$2\,D_2O \cdot 3\,DF$	$D_2O \cdot 2\,DF$
Schmelzpunkt [°C]	−41	−71 (Zers.)	−76 (Zers.)
Meßtemperatur [°C]	−150	−150	−150
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal	monoklin
Raumgruppe; Z	Pnma; 4	$R\bar{3}c$; 6	$P2_1/c$; 4
a [pm]	621(1)	769,9(4)	347,1(7)
b [pm]	417,2(7)		600,9(2)
c [pm]	619,5(8)	1242,1(3)	1137(2)
β [°]			96,8(2)
$V \cdot 10^{-6}$ [pm^3]	160,5(4)	637,6(5)	235,5(7)
ber. Dichte [mg·mm^{-3}]	1,70	1,61	1,75
μ(MoKα) [mm^{-1}]	0,205	0,161	0,226
2θ-Bereich [°]	3–60	3–60	3–75
unabh. beob. Reflexe	246	345	1162
var. Parameter	20	19	45*
Gewichtung g	0,030	0,011	0,011
R	0,052	0,026	0,031
R_w	0,062	0,037	0,039
Goodness of fit	1,790	2,203	2,183
$\Delta\varrho \cdot 10^6$ [e·pm^{-3}], min.	−0,34	−0,25	−0,33
max.	+0,46	+0,33	+0,25

* Einschließlich eines Parameters x in $F_{c,korr.} = F_c/(1+0{,}002xF_c^2/\sin 2\theta)^{1/4}$ zur isotropen Extinktionskorrektur. Es resultierte x = 0,023(4).

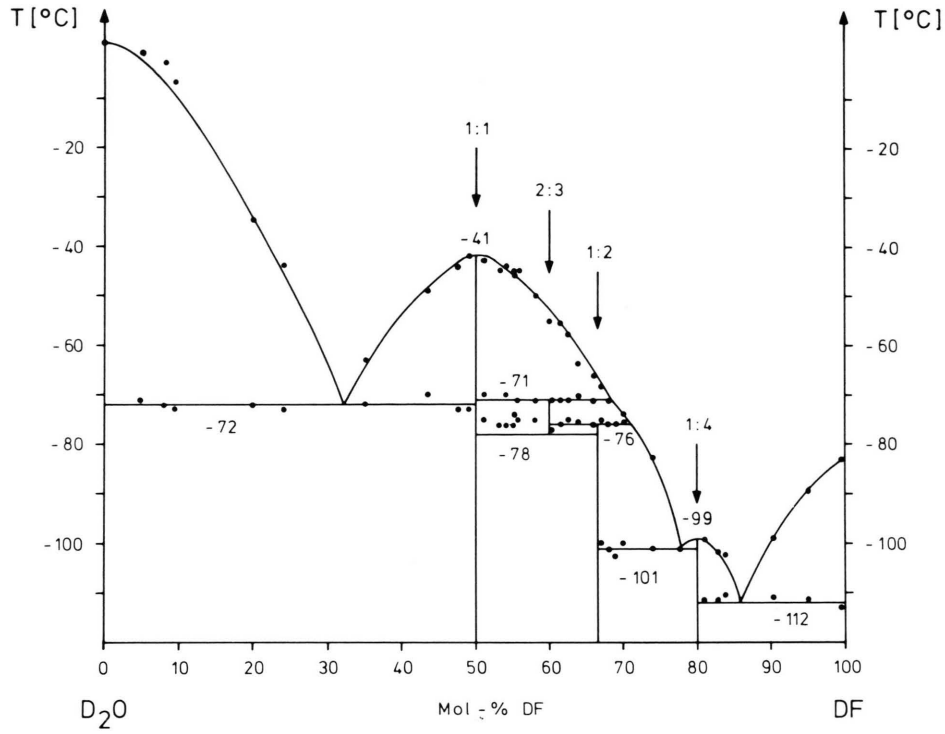

Abb. 1. Das Schmelzdiagramm des Systems D_2O–DF mit in Aufheizung erhaltenen DTA-Meßpunkten. Zum Bereich 50–66,7 mol-% DF siehe Text.

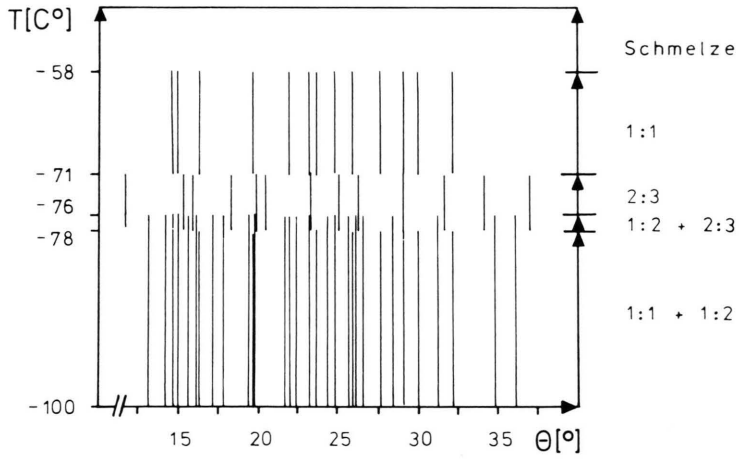

Abb. 2. Ausschnitt aus einer Guinier-Simon-Heizaufnahme ($CuK\alpha_1$-Strahlung) in schematischer Darstellung.

ren Verbindung ausgekommen, indem die sich augenscheinlich bei nur zwei Temperaturen häufenden thermischen Effekte als eine Phasenumwandlung fest/fest der 1:2-Verbindung bei −76 und deren inkongruentes Schmelzen bei −71 °C angesehen wurden [7]. Auch die so weit angestellte Untersuchung mit temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung sprach nicht gegen diesen früheren Befund. Erst bei der Strukturbestimmung der vermeintlichen Hochphase der 1:2-Verbindung wurde deren tatsächliche Zusammensetzung als $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ erkannt.

Hierdurch ausgelöste neue und verfeinerte Experimente mit temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung im fraglichen Konzentrationsbereich, bei

denen statt eines kontinuierlichen Aufheizprogramms nach jeweils einer Temperaturerhöhung von 2 °C eine mehrstündige Temperphase eingeschoben wurde, führten dann zur Festlegung der unteren Bildungstemperatur der neuen Phase auf *ca.* −78 °C und der Neuinterpretation der thermischen Effekte bei −76 und −71 °C im Sinne der bereits gemachten Darlegungen. In Abb. 2 ist eine dieser neu erhaltenen Pulveraufnahmen von einer Probe mit 63 mol-% DF schematisch dargestellt.

Offensichtlich ist also die Bildung von $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, solange sie nur als Reaktion im festen Zustand von $D_2O \cdot DF$ mit $D_2O \cdot 2\,DF$ erfolgen kann, gegenüber den üblichen Aufheizraten, auch der DTA, stark verzögert und setzt beschleunigt erst dann ein, wenn als Folge der peritektischen Zersetzung von $D_2O \cdot 2\,DF$ bei −76 °C auch Flüssigphase zugegen ist.

Die Verbindungen $D_2O \cdot DF$, $D_2O \cdot 2\,DF$ und $D_2O \cdot 4\,DF$ sind zu ihren protonierten Analoga jeweils isotyp. Das wurde bereits durch die Röntgenpulveraufnahmen angezeigt und für die beiden erstgenannten Phasen durch die durchgeführten vollständigen Kristallstrukturbestimmungen bestätigt. Die mit letzteren erhaltenen kristallographischen Daten und Atomparameter, auch für die neue Struktur von $2\,D_2O \cdot 3\,DF$, sind in den Tab. I und II zusammengestellt. Für die 1:1- und 1:2-Verbindung ergeben sich hieraus die ionischen Strukturformeln D_3OF und $D_3O[F(DF)]$ und auch im Detail der interatomaren Abstände und Winkel eine so große Ähnlichkeit zu den entsprechenden protonierten Phasen [2, 3], daß von einer weiteren Beschreibung der betreffenden Strukturen an dieser Stelle ganz abgesehen werden soll.

Tab. II. Atomparameter mit Standardabweichungen in Klammern. Für die F- und O-Atome gilt: $U = (1/3)(U_{11}a^{*2}a^2 + U_{23}b^*c^*bc \cdot \cos\alpha + \ldots)$.

Atom	*x*	*y*	*z*	U
$D_2O \cdot DF$:				
F	0,3510(2)	3/4	0,3779(2)	0,0241(4)
O	0,4113(2)	1/4	0,1755(2)	0,0198(4)
D(1)	0,396(2)	0,454(5)	0,262(3)	0,041(6)
D(2)	0,307(5)	1/4	0,053(7)	0,050(10)
$2\,D_2O \cdot 3\,DF$:				
F	0,31507(6)	1/3	1/12	0,0390(2)
O	0	0	0,13974(5)	0,0219(2)
D(1)*	0,086(2)	0,096(2)	0,122(1)	0,017(3)
D(2)*	0	0	0,212(3)	0,029(6)
D(3)*	0,205(4)	0,219(4)	0,101(2)	0,056(6)
$D_2O \cdot 2\,DF$:				
F(1)	−0,02885(10)	0,25157(5)	0,44611(3)	0,0242(1)
F(2)	0,19560(8)	0,49435(5)	0,30473(2)	0,0199(1)
O	0,46235(9)	0,33776(5)	0,13028(3)	0,0182(1)
D(1)	0,047(4)	0,339(3)	0,392(1)	0,048(3)
D(3)	0,317(3)	0,309(2)	0,073(1)	0,040(3)
D(4)	0,579(3)	0,208(2)	0,154(1)	0,036(3)
D(5)	0,350(3)	0,397(2)	0,189(1)	0,036(3)

* Infolge Fehlordnung im Mittel nur halbbesetzte Lage.

Die Struktur der neuen Phase $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ ist in den Abb. 3 bis 5 dargestellt. Es gibt nur je ein unabhängiges O- und F-Atom, die auf den drei- bzw. zweizähligen Drehachsen der Raumgruppe liegen. Die Struktur unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von allen anderen im deuterierten wie im protonierten System bekannten Strukturen. Während letztere durch Wasserstoffbrücken nur zwischen einem O- und einem F-Atom (1:1-Verbindung) sowie ggf. zusätzlich zwischen zwei F-Atomen (1:2 und 1:4) geprägt werden, liegt bei $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ neben einer Brücke der erstgenannten Art auch eine solche zwischen zwei O-Atomen vor. Ferner ist die Verknüpfung am O-Atom vierfach (zu drei F-Atomen

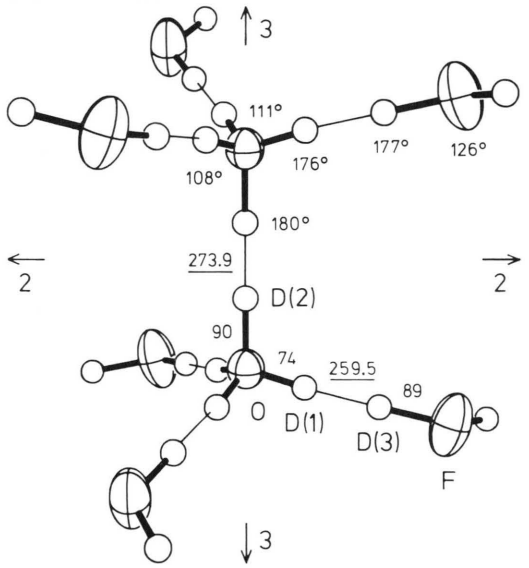

Abb. 3. Kristallstruktur von $2\,D_2O \cdot 3\,DF$: Wasserstoffbrücken-Umgebung der O-Atome mit zweifacher Fehlordnung der Deuteronen (siehe Text) sowie interatomaren Abständen (in pm, unterstrichen für O···O und O···F) und Winkeln. Die Standardabweichungen betragen 0,1 pm ohne sowie bis zu 4 pm und 4° mit Beteiligung von D-Atomen. Die Ellipsoide für die O- und F-Atome entsprechen 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Radien für die D-Atome sind frei gewählt.

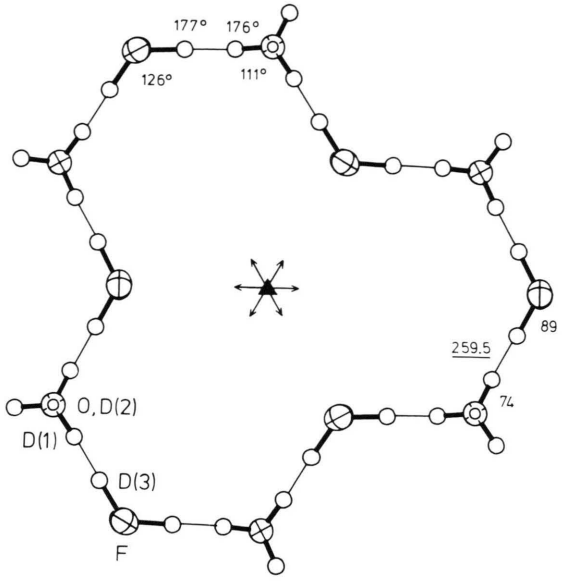

Abb. 4. Kristallstruktur von $2D_2O \cdot 3DF$: Ein Zwölfring mit 32-Symmetrie, gebildet nur durch die Wasserstoffbrücken O···F. Dargestellt ist wieder die Fehlordnung der Deuteronen. Auch weitere Angaben wie in Abb. 3.

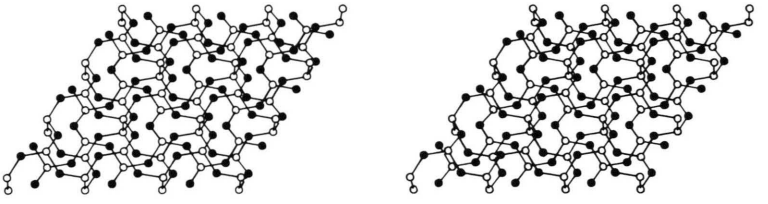

Abb. 5. Kristallstruktur von $2D_2O \cdot 3DF$: Stereoskopische Darstellung der dreidimensionalen Verknüpfung unter Selbsteinschluß an einem größeren Ausschnitt (O-Atome leere Kreise, F-Atome volle Kreise, D-Atome weggelassen).

und einem weiteren O-Atom; das F-Atom ist mit zwei O-Atomen verknüpft) und insgesamt dreidimensional, während sonst mit nur dreifach verknüpften O-Atomen (und zwei- und dreifach verknüpften F-Atomen) lediglich Schichtstrukturen (1:1 und 1:2) und eine Bandstruktur (1:4) gebildet werden. Schließlich sind nur in $2D_2O \cdot 3DF$ die Protonen bzw. hier Deuteronen fehlgeordnet und damit im räumlichen und zeitlichen Mittel der Struktur in beiden Arten von Wasserstoffbrücken auf je zwei Positionen verteilt.

Die Fehlordnung steht in Zusammenhang mit der trigonalen Symmetrie der Struktur und damit, daß die Abstände O···O und O···F mit 273,9 bzw. 259,5 pm zu groß sind, um das jeweilige D-Atom etwa in zentrierter Position enthalten zu können.

Die Größe dieser Abstände und vor allem die vierfache und nahezu ideal tetraedrische Verknüpfung des O-Atoms müssen nun als starker Hinweis darauf angesehen werden, daß letzteres zu einem *neutralen* Wassermolekül gehört und damit die neue Phase als *molekulares* Addukt vorliegt, die bisher struktur-

neutral verwendete Bruttoformel $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ also auch die zutreffende Strukturformel ist.

In Anbetracht der stark sauren Natur entsprechend zusammengesetzter flüssiger Phase und des ionischen Aufbaus aller anderen Verbindungen des deuterierten wie protonierten Systems ist dies ein nicht erwarteter Befund, der aber vielleicht gerade mit dem nur kleinen Stabilitätsbereich der Phase und ihrer Nichtexistenz im protonierten System zusammenhängt. Er wird weiter gestützt dadurch, daß die Besetzungsfaktoren für die Lagen der fehlgeordneten D-Atome gemäß $2\,D_{4/2}O \cdot 3\,D_{2/2}F$ sämtlich bei 1/2 liegen. Für D(2) ist das vorauszusetzen, da die betreffende Wasserstoffbrücke O···O symmetrisch ist (Punktsymmetrie 32), aber auch für D(1) und D(3) in der Brücke O···F resultierten bei einer gekoppelten Verfeinerung, ausgehend von jeweils 1/2 und zusammen mit allen übrigen Parametern, die nur insignifikant abweichenden Werte 0,53(3) bzw. 0,47(3)*.

Während in Abb. 3 beide Arten von Wasserstoffbrücken dargestellt sind und sich damit die dreidimensionale Verknüpfung bereits andeutet, zeigt Abb. 4 einen lediglich durch die Brücken zwischen einem O- und einem F-Atom gebildeten Zwölfring. Ringe dieser Art sind miteinander zu gewellten Schichten kondensiert, die sich senkrecht zur *c*-Achse erstrecken und entlang dieser in einer durch die Raumgruppe bedingten sechsfachen Abfolge gestapelt sind. Die weitere Verknüpfung erfolgt dann nur durch die Wasserstoffbrücken zwischen zwei O-Atomen, und zwar jedesmal von einer Schicht erst zu einer übernächsten, durch einen Zwölfring der nächsten Schicht hindurch. Auf diese Weise werden nach dem Prinzip eines Selbsteinschlusses genaugenommen *zwei* dreidimensionale Bauzusammenhänge gebildet, die sich also gegenseitig durchdringen, aber nicht miteinander verbunden sind. Einen räumlichen Eindruck hiervon gibt die stereoskopische Darstellung in Abb. 5.

Interessanterweise ist $2\,D_2O \cdot 3\,DF$ zu einer Phase im System NH_3–HF isostrukturell, nämlich zu $NH_3 \cdot 4\,HF$ mit ebenfalls fünf Hydridmolekülen sowie sieben Wasserstoff- und fünf Nichtwasserstoffatomen in der Formeleinheit. In der ionischen Struktur $NH_4[F(HF)_3]$ dieser Verbindung [8] ist bei analoger Verknüpfung lediglich die Symmetrie erniedrigt (Raumgruppe R3c statt $R\bar{3}c$) und sind die Protonen geordnet. Allerdings ergeben sich auch andere Abstände in den Wasserstoffbrücken. Im ganzen sind die Übereinstimmungen und Unterschiede ähnlich wie bei dem auch chemisch verwandten Paar Eis Ih/Ammoniumfluorid.

Der Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen hat diese Arbeit durch eine Forschungsbeihilfe gefördert. Dank für großzügige Unterstützung gilt auch dem Fonds der Chemischen Industrie.

* Dennoch kann mit den Röntgendaten eine ionische Struktur mit fehlgeordneten D_3O^+-Ionen wahrscheinlich nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei Vorliegen von im Mittel einem D_3O^+-Ion neben einem D_2O-Molekül – für ein $D_5O_2^+$-Ion ist der O···O-Abstand viel zu lang – sollten die Besetzungsfaktoren für D(1) und D(3) bei 2/3 und 1/3 liegen.

[1] Mitteilung 24 in der Reihe „Fluoride und Fluorosäuren" und Mitteilung 31 in der Reihe „Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen", vorhergehende Mitteilung zu beiden Reihen: D. Mootz, E.-J. Oellers und M. Wiebcke, Z. Anorg. Allg. Chem. **564,** 17 (1988).

[2] D. Mootz, U. Ohms und W. Poll, Z. Anorg. Allg. Chem. **479,** 75 (1981).

[3] D. Mootz und W. Poll, Z. Anorg. Allg. Chem. **484,** 158 (1982).

[4] D. Mootz und W. Poll, Z. Naturforsch. **39b,** 1300 (1984).

[5] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18,** 316 (1985).

[6] SHELXTL, Structure Determination System – Revision 4, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, USA.

[7] W. Poll, „Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff mit Wasser, Ammoniak und Nitrosylfluorid: Schmelzdiagramme und Kristallstrukturen", Dissertation, Universität Düsseldorf (1983).

[8] D. Mootz und W. Poll, Z. Naturforsch. **39b,** 290 (1984).