

# Die Kristallstrukturen von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ und $\text{Li}[\text{AsF}_6]$ : Zur Kristallchemie von Verbindungen $\text{A}[\text{E}^{\text{V}}\text{F}_6]$

The Crystal Structures of  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  and  $\text{Li}[\text{AsF}_6]$ :  
On the Crystal Chemistry of Compounds  $\text{A}[\text{E}^{\text{V}}\text{F}_6]$

Caroline Röhr\*, Rüdiger Kniep

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Anorganische Chemie II,  
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt

Z. Naturforsch. **49b**, 650–654 (1994); eingegangen am 29. November 1993

Hexafluoro-Element(V) Compounds, Crystal Structure

$\text{Li}[\text{PF}_6]$  (rhombohedral,  $R\bar{3}$ ;  $a = 493.2(2)$ ,  $c = 1265.8(4)$  pm;  $Z = 3$ ) and  $\text{Li}[\text{AsF}_6]$  (rhombohedral,  $R\bar{3}$ ;  $a = 501.6(1)$ ,  $c = 1302.8(4)$  pm;  $Z = 3$ ) are isotypes of the  $\text{Li}[\text{BiF}_6]$  structure. The  $\text{E}^{\text{V}}$ -elements P(As) as well as lithium are in a nearly perfect octahedral coordination by fluorine.

The crystal structures of the fluoro-compounds  $\text{A}[\text{E}^{\text{V}}\text{F}_6]$  ( $\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{E}^{\text{V}} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) can be divided in two groups: **i.** with A and  $\text{E}^{\text{V}}$  in a NaCl like arrangement and **ii.** with A and  $\text{E}^{\text{V}}$  in a CsCl like arrangement. The coordination numbers (CN) of the A-sites (CN between 6 and 12) depend on the ratio of radii  $r(\text{E}^{\text{V}5+})/r(\text{A}^+)$ .

## Einleitung

Neben den Alkalimetallchloroantimonaten(V)  $\text{A}[\text{SbCl}_6]$  ( $\text{A} = \text{Na}$  [1, 2],  $\text{K}$  [2]) sind Alkalimetallhalogenopnictate(V) der Zusammensetzung  $\text{A}^{\text{I}}[\text{E}^{\text{V}}\text{X}_6]$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{E}^{\text{V}} = \text{P, As, Sb, Bi}$ ) mit isolierten  $[\text{E}^{\text{V}}\text{X}_6]$ -Oktaedern nur für  $\text{X} = \text{F}$  bekannt [3–15]. Die Mehrzahl dieser Fluoro-Verbindungen ist allerdings nicht ausreichend strukturell charakterisiert. Lediglich die Kristallstrukturen von  $\text{Li}[\text{SbF}_6]$  [3],  $\text{Na}[\text{SbF}_6]$  [4],  $\text{K}[\text{AsF}_6]$  [5],  $\text{K}[\text{SbF}_6]$  [6],  $\text{Cs}[\text{PF}_6]$  [13] und  $\text{Cs}[\text{SbF}_6]$  [14] wurden durch vollständige Strukturbestimmungen an Einkristallen aufgeklärt. Die Strukturen eines großen Teils der übrigen Verbindungen wurden über Röntgenpulvermethoden und Isotypiebeziehungen ermittelt [7–12, 15]. Eine Strukturbestimmung von  $\text{Li}[\text{PF}_6]$  lag bisher noch nicht vor; von  $\text{Li}[\text{AsF}_6]$  war das Röntgenpulverdiagramm bekannt [16].

## Kristallstrukturbestimmungen

$\text{Li}[\text{PF}_6]$ : Ein zur Strukturuntersuchung geeigneter Einkristall der stark hygroskopischen Verbindung (Merck, 99,5%) wurde unter mit Natrium getrocknetem Paraffinöl in eine Lindemann-Ka-

pillare eingeschlossen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta$ - $2\theta$ -scan). Die vermessenen Intensitäten wurden korrigiert (Lorentz, Polarisation), Absorptionseffekte blieben unberücksichtigt. Raumgruppenauswahl und Gitterkonstanten wiesen auf Isotypie zur  $\text{Li}[\text{BiF}_6]$ -Struktur [7]. Mit den entsprechenden Parametern als Startwerten war die Kristallstruktur in wenigen Zyklen auf  $R = 0,0305$  zu verfeinern (Programm SHELXL-93 [17]). Tab. I enthält weitere Angaben zur Strukturverfeinerung, kristallographische Daten sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel.

$\text{Li}[\text{AsF}_6]$ : Die hygroskopische Verbindung (Merck 99,5%) wurde unter Schutzgas gemörsert und in eine Lindemann-Kapillare (Durchmesser 0,3 mm) eingefüllt. Die Reflexlagen und -intensitäten wurden auf einem Röntgenpulverdiffraktometer (Stoe-Powder-Diffraction System No. 6.11.1.,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Ge-Monochromator) vermessen und deuteten auf Isotypie zu  $\text{Li}[\text{PF}_6]$ . Die Kristallstruktur konnte mit den Lageparametern des Hexafluorophosphats als Startwerten nach der Rietveld-Methode [18] auf  $R(I, hkl) = 0,054$  verfeinert werden. Wegen der Verunreinigung des käuflichen Produkts mit einer nicht näher untersuchten Fremdphase wurden einige Winkelbereiche der Röntgenpulvermessung von der Verfeinerung ausgeschlossen. Nähere Angaben zur Verfeinerung, kristallographische Daten, Atomparame-

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. C. Röhr.

Tab. I. *Li[PF<sub>6</sub>]*: Strukturverfeinerung, kristallographische Daten, Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Verschiebungsparameter [pm<sup>2</sup>] sowie ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]. ( $U_{eq}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ , der anisotrope Verschiebungsparameter als  $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ ).

Kristallsystem	rhomboedrisch						
Raumgruppe	R $\bar{3}$ , Nr. 148						
Gitterkonstanten [pm]	$a = 493,2(2)$ $c = 1265,8(4)$						
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	266,7(2)						
Z	3						
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,811						
$\theta$ -Bereich [°]	4,8 bis 30,0						
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 6, 0 \leq k \leq 6, -17 \leq l \leq 17$						
Zahl der Reflexe	555						
Zahl der unabh. Reflexe	170 [ $R(\text{int}) = 0,0540$ ]						
Zahl der Daten/Parameter	170 / 14						
GooF	1,196						
R-Wert (alle Daten)	$R1 = 0,0305, wR2 = 0,0600$						
Restelektronen [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	$+0,223 / -0,316$						
Atomparameter, anisotrope und äquivalente Verschiebungsparameter:	Li	3b	$x = 0$ $y = 0$ $z = 1/2$	$U_{11} = U_{22} = 25(2)$ $U_{33} = 21(3)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 12(1)$ $U_{\text{eq}} = 23(1)$			
	P	3a	$x = 0$ $y = 0$ $z = 0$	$U_{11} = U_{22} = 13(1)$ $U_{33} = 12(1)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 6(1)$ $U_{\text{eq}} = 12(1)$			
	F	18f	$x = 0,0571(2)$ $y = 0,2893(2)$ $z = 0,0730(1)$	$U_{11} = 26(1)$ $U_{22} = 18(1)$ $U_{33} = 23(1)$ $U_{23} = -7(1)$ $U_{13} = -2(1)$ $U_{12} = 11(1)$ $U_{\text{eq}} = 22(1)$			
Li–F	204,7(1)	6×	P–F	160,3(1)	6×	F–Li	204,7(1)
F–Li–F	180,0	3×	F–P–F	180,0	3×	P–F–Li	152,2(1)
	90,2(1)	6×		90,0(1)	6×		
	89,8(1)	6×		90,0(1)	6×		

ter sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tab. II aufgeführt.

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Li[PF<sub>6</sub>] und Li[AsF<sub>6</sub>] kristallisieren in der Li[BiF<sub>6</sub>]-Struktur [7]; auch Li[SbF<sub>6</sub>] [3] gehört zu dieser isotypen Reihe. Charakteristische Merkmale der Strukturen sind die nahezu ideal oktaedrischen [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Gruppen (P–F: 160,3(1) pm; F–P–F: 180,0 und 90,0(1)°. As–F: 174(4) pm; F–As–F: 180,0, 92(4) und 88(4)°) sowie die ebenfalls oktaedrisch koordinierten Li-Kationen (Li–F:

204,7(1) pm für die Phosphor-, bzw. 204(5) pm für die Arsenverbindung). Die Fluoridionen sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet (Abb. 1); entlang [001] sind die Oktaedrlücken alternierend zu je einem Drittel mit Phosphor und Lithium besetzt. Die Kristallstruktur ist als Ordnungsvariante ((Li<sub>0,5</sub>E<sup>V</sup><sub>0,5</sub>)F<sub>3</sub>) des VF<sub>3</sub>-Strukturtyps aufzufassen [19].

Die Kristallstrukturen der Fluoroverbindungen A[E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>] (A = Li, Na, K, Rb, Cs; E<sup>V</sup> = P, As, Sb, Bi) sind kristallchemisch in zwei Gruppen einzuteilen, die auf eine NaCl-analoge (*Gruppe i.*) bzw. eine CsCl-analoge (*Gruppe ii.*) Anordnung der A-

Tab. II. *Li[AsF<sub>6</sub>]*: Strukturverfeinerung, kristallographische Daten, Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]. (Isotrope Verschiebungsparameter für alle Atome 100 pm<sup>2</sup>;  $U_{\text{iso}}$  ist definiert als  $\exp(-8\pi U \sin^2\theta/\lambda^2)$ ).

Kristallsystem	rhomboedrisch				
Raumgruppe	R $\bar{3}$ , Nr. 148				
Gitterkonstanten [pm]	$a = 501,6(1)$ $c = 1302,8(4)$				
Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	283,9(1)				
Z	3				
$\mu_{\text{CuK}\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,208				
$\theta$ -Bereich, Schrittweite [°]*	4,51–28,5, 0,02				
Profil-Funktion	Pearson VII, Exponent 2				
Zahl der gemessenen Daten	1599				
Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Meßpunkte	812				
Zahl der unabhängigen Reflexe	15				
$I_{\text{max}}$	11872				
Zahl der verfeinerten Profilparameter	16				
Zahl der verfeinerten Strukturparameter	4				
R(p)/R(wp)/R(I, $hkl$ )	0,102/0,132/0,054				
Atomparameter:					
	Li	3 b	$x$	$y$	$z$
	As	3 a	0	0	1/2
	F	18 f	0,044(4)	0,309(3)	0,074(1)
Li–F	204(5)	6 ×	As–F	174(4)	6 ×
				F–Li	207(5)
F–Li–F	180	3 ×	F–As–F	180	3 ×
	91(3)	6 ×		92(4)	6 ×
	89(4)	6 ×		88(4)	6 ×
				As–F–Li	146(4)

\* Nicht in die Verfeinerung einbezogene  $2\theta$ -Bereiche: 15,99–19,41, 22,95–24,06, 24,84–25,71, 28,29–33,66, 37,74–38,46, 40,50–40,92, 41,79–49,89, 50,82–54,18, 57,00–82,95.

Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58202, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und E<sup>V</sup>-Atome zurückzuführen sind. Hierzu betrachtet man die jeweils primitiven Elementarzellen, die z. B. E<sup>V</sup> auf den Ecken und A in der Raummitte enthalten (s. auch Abb. 1). Die bei dieser Klassifizierung berücksichtigten Verbindungen sind mit den entsprechenden kristallographischen Angaben in Tab. III zusammengestellt, Abb. 2 zeigt das resultierende Strukturfeld-Diagramm.

Der *Gruppe i.* sind danach alle Lithium- und Natriumverbindungen sowie alle Phosphate zuzuordnen. Die Positionen der A- und E<sup>V</sup>-Atome entsprechen denen der Na- und Cl-Ionen in der Kochsalzstruktur. Einschließlich der Verzerrungs- und Ordnungsvarianten in dieser Gruppe liegen die Winkel der primitiven Elementarzellen nahe 60°. Die Lithiumverbindungen und Na[BiF<sub>6</sub>] kristallisieren im Li[SbF<sub>6</sub>]-Strukturtyp; hier sind auch die

A-Positionen oktaedrisch von Fluor umgeben. Fluor selbst bildet Motive dicht gepackter Schichten, die in der Sequenz ...ABC... aufeinanderfolgen und in Stapelrichtung aufgeweitet sind ( $\alpha_p < 60^\circ$ ). Die ideale kubische Variante liegt in der Kristallstruktur von Na[SbF<sub>6</sub>] vor. In den Fluorophosphaten des Natriums, Kaliums und Caesiums sind die Koordinationszahlen der A-Kationen größer als 6; für A = Na und Cs sind die [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Oktaeder bei Raumtemperatur statistisch fehlgeordnet, während K[PF<sub>6</sub>] als geordnete Variante beschrieben wird.

Zur *Gruppe ii.* gehören die Verbindungen mit A = K, Rb, Cs und E<sup>V</sup> = As, Sb, Bi. Die A- und E<sup>V</sup>-Atome sind wie die Cs- und Cl-Ionen in der CsCl-Struktur angeordnet. Die Winkel der primitiven Elementarzellen entsprechen oder liegen

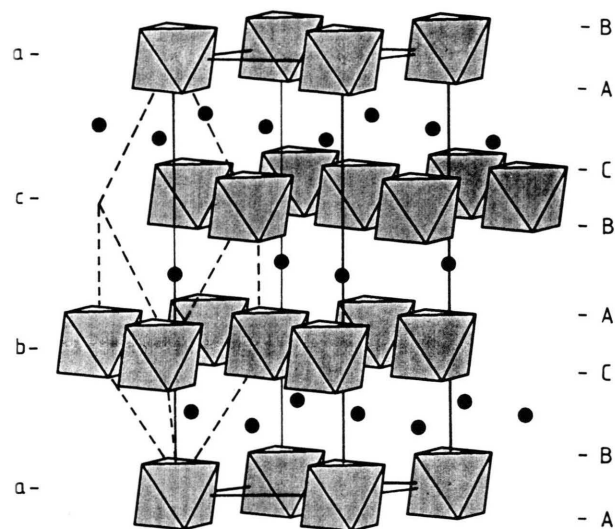


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Li[PF<sub>6</sub>] und Li[AsF<sub>6</sub>]. Oktaeder: [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Gruppen; schwarze Punkte: Li<sup>+</sup>-Kationen; punktiert: primitive Zelle; große Buchstaben: F-Stapelfolge; kleine Buchstaben: [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Stapelfolge.

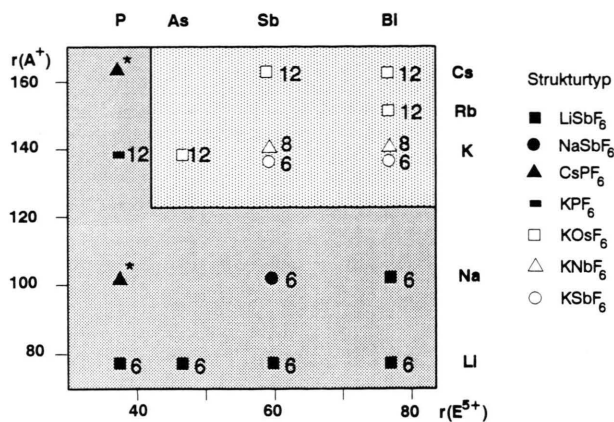


Abb. 2. Strukturfelddiagramm der Fluoride A<sup>I</sup>[E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>] (A<sup>I</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs; E<sup>V</sup> = P, As, Sb, Bi). Zahlen an den Symbolen kennzeichnen die Koordinationszahlen der A-Ionen; \*: Fehlordnung der E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>-Oktaeder. Dunkles Feld: NaCl-Anordnung von A und E<sup>V</sup>; helles Feld: CsCl-Anordnung von A und E<sup>V</sup>. Ionenradien nach [20].

Tab. III. Übersicht über die Kristallstrukturen von Verbindungen A[E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>] (A = Li, Na, K, Rb, Cs; E<sup>V</sup> = P, As, Sb, Bi). Zur Bedeutung der Angabe unter primitive Elementarzelle siehe Text.

A <sup>I</sup>	E <sup>V</sup>	Struktur- typ	Raum- gruppe	a	c	Primitive Elementarzelle			V <sub>p</sub>	Lit.
						a <sub>p</sub>	c <sub>p</sub>	α <sub>p</sub>		
Li	P	Li[SbF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	4,93	12,658	5,09		56,0	88,9	
Li	As	Li[SbF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	5,03	13,059	5,23		57,5	95,4	
Li	Sb	Li[SbF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	5,18	13,6	5,53		56,6	110,1	[3] <sup>1</sup>
Li	Bi	Li[SbF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	5,18	13,99	5,54		55,8	108,4	[7] <sup>1</sup>
Na	P	Cs[PF <sub>6</sub> ] <sup>2</sup>	Fm 3 m	7,61		5,38		60	110,1	[8] <sup>1</sup>
Na	Sb	Na[SbF <sub>6</sub> ]	Fm 3 m	8,18		5,79		60	137,0	[4]
Na	Bi	Li[SbF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	5,47	15,16	5,96		54,6	130,9	[7] <sup>1</sup>
K	P	α K[PF <sub>6</sub> ]	Pa 3	7,71		5,45		60	114,5	[11] <sup>1</sup>
		β hex?								[11]
K	As	K[OsF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	7,39	7,32	4,92		97,5	115,4	[5]
K	Sb	K[NbF <sub>6</sub> ] <sup>3</sup>	P4 $\bar{2}$ m	5,16	10,07	5,16	5,04	90	134,1	[6]
		K[SbF <sub>6</sub> ]	Ia 3	10,15		5,09		90	131,9	[15] <sup>1</sup>
K	Bi	α K[SbF <sub>6</sub> ]	Ia 3	10,34		5,17		90	138,2	[10] <sup>1</sup>
		β K[NbF <sub>6</sub> ]	P4c2	5,25	10,07	5,25	5,04	90	138,7	[10] <sup>1</sup>
Rb	Bi	K[OsF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	7,71	7,89	5,17		96,4	135,4	[7] <sup>1</sup>
Cs	P	Cs[PF <sub>6</sub> ] <sup>2</sup>	Fm 3 m	8,23		5,82		60	139,3	[13] <sup>1</sup>
Cs	Sb	K[OsF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	7,90	8,26	5,33		95,7	149,0	[14]
Cs	Bi	K[OsF <sub>6</sub> ]	R $\bar{3}$	7,93	8,27	5,35		95,8	150,2	[7] <sup>1</sup>

1 = Pulverdaten; 2 = mit Fehlordnung der F-Atome; 3 = verzerrt.

nahe bei 90°. K[AsF<sub>6</sub>], Cs[SbF<sub>6</sub>], Rb[BiF<sub>6</sub>] und Cs[BiF<sub>6</sub>] kristallisieren rhomboedrisch im K[OsF<sub>6</sub>]-Strukturtyp, in dem Kalium und Fluor nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet sind (Koordinationszahl der A-Positionen = 12). K[SbF<sub>6</sub>] und K[BiF<sub>6</sub>] kristallisieren jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur in einer tetragonalen (K[NbF<sub>6</sub>]-Typ, Koordinationszahl der A-Position = 8) und einer kubischen (K[SbF<sub>6</sub>]-Typ, Koordinationszahl der A-Position = 6) Variante.

In beiden Gruppen (i. und ii.) werden Koordinationszahlen für die A-Positionen zwischen 6 und 12 verwirklicht. Unabhängig von der Strukturfamilie sind die Koordinationszahlen offensichtlich vom Radienverhältnis  $r(E^{5+})/r(A^+)$  abhängig. Bei kleinen Alkali- und Element(V)-Ionen bilden die Fluoratome dichteste Packungen (A und E<sup>V</sup> besetzen die oktaedrischen Lücken) (*Gruppe i.* mit

KZ(A) = 6), während bei vergleichbaren Radien von A<sup>+</sup> und F<sup>-</sup> ( $r(Rb^+) = 148$  pm;  $r(F^-) = 133$  pm) dichteste Packungen von Fluoridanionen gemeinsam mit Alkali-Kationen gebildet werden (*Gruppe ii.* mit KZ(A) = 12). Von diesen Koordinationszahlen abweichende Werte werden für beide Gruppen durch Verkippen der [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Oktaeder realisiert. Bei den Fluorophosphaten von Natrium und Caesium liegt bereits bei Raumtemperatur eine Fehlordnung der [E<sup>V</sup>F<sub>6</sub>]-Oktaeder vor.

#### Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt für die Unterstützung mit Sachmitteln. Präparate der Titelverbindungen wurden von der Fa. E. Merck, Darmstadt, zur Verfügung gestellt.

- 
- [1] H. Henke, Z. Kristallogr. **198**, 1 (1992).
  - [2] H.-Chr. Gaebel, G. Meyer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 65 (1982).
  - [3] J. H. Burns, Acta Crystallogr. **15**, 1098 (1962).
  - [4] G. Teufer, Acta Crystallogr. **9**, 539 (1956).
  - [5] G. Gafner, G. J. Kruger, Acta Crystallogr. **B30**, 250 (1974).
  - [6] G. J. Kruger, C. W. F. T. Pistorius, A. M. Heyns, Acta Crystallogr. **B32**, 2916 (1976).
  - [7] C. Hebecker, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 236 (1970).
  - [8] H. Bode, G. Teufer, Z. Anorg. Allg. Chem. **268**, 21 (1952).
  - [9] N. Schrevelius, Z. Anorg. Allg. Chem. **238**, 241 (1938).
  - [10] C. Hebecker, Z. Anorg. Allg. Chem. **384**, 12 (1971).
  - [11] H. Bode, H. Clausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **265**, 229 (1951).
  - [12] G. J. Kruger, C. W. F. T. Pistorius, A. M. Heyns, Acta Crystallogr. **B24**, 1968 (1982).
  - [13] A. M. Heyns, R. B. English, J. Crystallogr. Spectr. Res. **14**, 531 (1984).
  - [14] M. M. V. de Steyn, A. M. Heyns, R. B. English, J. Crystallogr. Spectr. Res. **14**, 505 (1984).
  - [15] H. Bode, E. Voss, Z. Anorg. Allg. Chem. **264**, 144 (1951).
  - [16] O'Donnell, NASA-Lewis, Cleveland, Ohio, USA. Private Communication; JCPDS-ICDD.
  - [17] G. M. Sheldrick, SHELX-93, J. Appl. Crystallogr., in Vorbereitung.
  - [18] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969).
  - [19] D. Babel, Structure and Bonding **3**, 1 (1967).
  - [20] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).