

Das Kristallgitter von Ammoniumhexafluorosilikat (NH₄)₂SiF₆.

Von

B. Goßner und O. Kraus in München.

Die der kubischen Modifikation von Ammoniumhexafluorosilikat zukommende Atomanordnung ist auf Grund einer Untersuchung von R. M. Bozorth¹⁾ bekannt. Die Fluoratome bestimmen die Ecken eines Oktaeders, in dessen Mittelpunkt ein Siliciumatom sich befindet; der Abstand $Si-F$ beträgt 1,72 Å. Diese SiF_6 -Körper wiederholen sich nach der Translationsgruppe T'_r (flächenzentrierter Würfel). Die Schwerpunkte von acht NH_4 -Radikalen nehmen in dem Elementarwürfel mit der Kante $a = 8,38$ Å die Orte $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$ usw. ein.

Mit Rücksicht auf die folgende Untersuchung der trigonalen Modifikation des Salzes möge die Atomverteilung in den Netzebenen (111), deren Elementarparallelogramm in einem Rhombus mit einem Winkel von 60° gegeben ist, gekennzeichnet sein. Der Identitätsabstand in einer solchen Ebene ist $a/2 \mid 2 = 5,92$ Å. Zu beiden Seiten einer nur mit Si -Atomen besetzten Ebene liegt im Abstand von 1,21 Å je eine die Schwerpunkte von NH_4 -Radikalen enthaltende Ebene, ferner im Abstand von 0,99 Å je eine Ebene, welche nur Schwerpunkte von Fluoratomen enthält. Innerhalb des Identitätsabstandes in der Richtung [111] wiederholen sich drei Schichten, die ihrerseits jeweils aus den in der beschriebenen Weise besetzten fünf Ebenen sich zusammensetzen. Die Dicke der einzelnen Schicht ist $4,84$ Å = $\frac{1}{3} a \mid 3$. Die strukturelle Einheit innerhalb der Schicht besteht aus $1 Si + (3 + 3) F + (1 + 1) NH_4$.

Die zweite Modifikation des Ammoniumhexafluorosilikates wurde bis jetzt²⁾ als hexagonal kristallisierend beschrieben. Die neuen Kristalle wiesen jedoch in ihrer äußeren Form auf die Zugehörigkeit zum trigonalen System hin und zeigten bei teils prismatischem, teils tafeligem Habitus das Prisma {1010} und die beiden Rhomboeder {1011} und {2021}. Die Zugehörigkeit zu diesem System ergibt jetzt endgültig das Laue-

1) J. Am. chem. Soc. **44**, 1066. 1922.

2) Z. Krist. **38**, 147. 1903.

Diagramm für (0001). Es besitzt die Symmetrie der Klasse D_{3d} . Die Kristalle zeigten keinen piezoelektrischen Effekt. Somit ist die Zuordnung zur trigonal-skalenoedrischen Klasse eindeutig.

(0001) reflektiert in allen Ordnungen. Der Elementarkörper ist somit in der Gestalt des hexagonalen Prismas gegeben. Die Gitterkonstanten sind

$$\begin{aligned} a &= 5,76 \text{ \AA} \\ c &= 4,77 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Der durch sie bestimmte prismatische Körper enthält ein Molekül (ber. $z = 0,996$ für die Dichte $s = 2,152$). Die Konstanten sind aus Reflexionen von $(10\bar{1}0)$, bez. (0001) abgeleitet.

Als Raumgruppe bestimmt sich D_{3d}^3 . Die Basis reflektiert in allen Ordnungen, was nur mit D_{3d}^1 und D_{3d}^3 vereinbar ist. Das Laue-Diagramm ist mit seinen Symmetrieebenen senkrecht zu $\{10\bar{1}0\}$ orientiert und für die so bestimmte Richtung ergab sich der Parameter $10,02 \text{ \AA}$ ($= a\sqrt{3}$). Die Kristalle können dann nicht mehr der Raumgruppe D_{3d}^1 angehören.

Zunächst erkennt man die Tatsache, daß der gefundene Elementarkörper in seinen Dimensionen und in seinem Inhalt mit der oben gekennzeichneten Schicht parallel (111) der kubischen Modifikation identisch ist. Auch die allgemeine Gruppierung der Atome wird ähnlich. Das Si-Atom kommt notwendig nach [000] oder $[00\frac{1}{2}]$. Ein Unterschied ergibt sich nicht, ob wir das eine oder das andere der beiden Symmetriezentren wählen. Si liege somit in [000]. Die oktaedrische Gruppierung der Fluoratome um Silicium erfordert deren Lage auf den Spiegelebenen und somit die Koordinaten

$$[u, \bar{u}, v_1], [2\bar{u}, \bar{u}, v_1], [u, 2u, v_1], [u, u, \bar{v}_1], [2u, u, \bar{v}_1], [\bar{u}, 2\bar{u}, v_1].$$

Die beiden NH_4 -Radikale liegen notwendig auf trigonalen Drehungsachsen und zwar in $[\frac{2}{3}\frac{1}{3}v_2]$ und $[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\bar{v}_2]$.

Mit $v_2 = \frac{1}{4}$ und $u = 0,136$, bez. $v_1 \sim \frac{1}{5}$ wird die Atomanordnung gleich mit derjenigen, welche bei der kubischen Modifikation innerhalb der oben gekennzeichneten Schicht parallel (111) vorliegt.

Die Reflexionen gerader Ordnung von (0001) haben wesentlich größere Intensität als die anderen. Es ist das in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß ein Teil der Netzebenen (0001), nämlich jene mit den Schwerpunkten der NH_4 -Radikale, fast genau im Abstand $c/2$ aufeinander folgen.

Der Kristall der trigonalen Modifikation ist sonach aus Schichten parallel (0001) aufgebaut; es folgen sich innerhalb dieser Schicht eine Ebene mit den Schwerpunkten von NH_4 -Radikalen, dann eine solche

mit Fluoratomen in dreifacher Anzahl, weiterhin die Ebene mit den Si -Atomen und schließlich wieder eine Ebene mit Fluoratomen und zuletzt noch eine solche mit NH_4 -Radikalen. Dem NH_4 -Radikal liegen mit dem Abstand $2,95 \text{ \AA}$ am nächsten neun Fluoratome der Schicht. Neun weitere Fluoratome der folgenden Schicht sind mit wesentlich größerem Abstand dem gleichen NH_4 -Radikale benachbart. Diese Anordnung der Atome paßt sich sehr gut der vollkommenen Spaltbarkeit nach (0001) an.

Der Fall der Dimorphie des Ammoniumhexafluorosilikates wird dadurch bemerkenswert, daß eine besonders enge verwandtschaftliche Beziehung zwischen den beiden Gitterarten besteht. Es kommt ihnen eine gleichartige Einheit zu, dargestellt in einer Schicht, die aus fünf von Si -, bez. F -Atomen, bez. von NH_4 -Radikalen gebildeten Netzebenen sich zusammensetzt.

Bei der trigonalen Modifikation ist in dieser Schicht mit der Höhe $c = 4,77 \text{ \AA}$ und dem Identitätsabstand $a = 5,76 \text{ \AA}$ innerhalb der Netzebenen (0001) zugleich die strukturelle Einheit dargestellt.

Bei der kubischen Modifikation nimmt die Höhe der Schicht um $1,45 \%$, der Identitätsabstand in der Ebene senkrecht dazu um etwa 3% zu. Diese Modifikation hat tatsächlich die geringere Dichte. Es folgen nun drei solche Schichten in unmittelbarer Berührung aufeinander und der Identitätsabstand in dieser Richtung wird $3 \times 4,84 = 14,5 \text{ \AA}$, entsprechend der Raumdiagonalen $a\sqrt{3}$ eines Elementarwürfels mit der Kante $a = 8,38 \text{ \AA}$. Die drei Schichten erscheinen gegeneinander parallel ihrer Hauptebene, d. i. senkrecht zur Richtung [0001] der hexagonalen Modifikation, verschoben. Die Verschiebung gegenüber der ersten Schicht beträgt für die zweite Schicht $\frac{2}{3}$, bez. $\frac{1}{3}$ der beiden das Elementarparallelogramm bestimmenden Identitätsabstände; der dritten Schicht kommt eine Verschiebung um $\frac{1}{3}$ bez. $\frac{2}{3}$ der gleichen Gitterkonstanten zu. Mit anderen Worten: Bezogen auf das Gitter der trigonalen Modifikation findet sich das Si -Atom der ersten Schicht auf der Geraden $[0001]_{00}$, das der zweiten auf $[0001]_{\frac{2}{3}}$ und das der dritten auf $[0001]_{\frac{1}{3}}$, während die einzelnen Gitterelemente sonst parallel gestellt sind. Auf diese Weise fügen sich die drei Schichten, deren Bau einem Kristallgitter der Raumgruppe D_{3d}^3 entspricht, zum kubischen Gitter, dem der flächenzentrierte Würfel zugrunde liegt, zusammen.

Eingegangen den 20. Januar 1934.