

äthylalkohol in Eisessig zur Wasser-Abspaltung. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol schmilzt das Äthylen bei $204-205.5^{\circ}$.

0.1039 g Sbst.: 0.3582 g CO_2 , 0.0552 g H_2O .
 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 94.1, H 5.9.

1.1.4.4-Tetra-biphenyl-1.4-dikalium-butan.

Die Suspension des Di-biphenyl-äthylens in absol. Äther wird von einer Na-K-Legierung nur langsam angegriffen und erst nach Monaten zu der Kaliumverbindung umgewandelt, wie die zur Kontrolle angestellten Zersetzungen mit Alkohol lehren, und die flott verlaufende Umsetzung in einer Lösung von absol. Dioxan führt zu uneinheitlichen Metall-Addukten. Am besten bewährte sich hier Benzol als Solvens, in dem sich 1 g Di-biphenyl-äthylen mit 2 g der Na-K-Legierung in 8 Tagen restlos umgesetzt hat; zunächst färbt sich die Lösung blau und nimmt allmählich eine schwarz-grüne Farbe an. Nach dem Amalgamieren des überschüssigen Metalls wurden nachstehende Versuche angestellt.

1.1.4.4-Tetra-biphenyl-butan.

Zugabe von Alkohol bis zur Entfärbung des Röhreninhaltes, Durchschütteln der Lösung mit Wasser und Verjagen des Benzols führen zu einer gelblichen Krystallmasse (Schmp. $227-229^{\circ}$), die aus Toluol in weißen Nadeln vom Schmp. $234-235^{\circ}$ schmilzt.

4.255 mg Sbst.: 14.635 mg CO_2 , 2.450 mg H_2O .
 $\text{C}_{52}\text{H}_{42}$. Ber. C 93.7, H 6.4. Gef. C 93.8, H 6.4. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.0070 g Sbst. in 0.0590 g Campher: $\Delta = 7.8^{\circ}$. Ber. M 666. Gef. M 609.

Die Substanz löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, während das Di-biphenyl-äthylen intensive Rotfärbung zeigt.

Darstellungsversuch des 1.1.4.4-Tetra-biphenyl-cyclobutans.

Die benzolische Suspension des Kalium-Additionsproduktes entfärbt sich nach Zusatz der berechneten Menge des in absol. Äther gelösten Tetramethyl-äthylendibromides (bzw. elementaren Jods) augenblicklich, ohne andere Farbtönungen anzunehmen. Nach dem Durchschütteln der Lösung mit Wasser und dem Verdunsten des Benzols bei Zimmer-Temperatur verbleibt das *asymm.* Di-biphenyl-äthylen, wie der Schmelzpunkt und die Mischprobe lehrt.

Marburg, Chemisches Institut.

246. B. Gossner: Über strukturelle Beziehungen bei Silicaten.

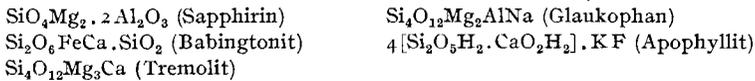
(Eingegangen am 21. Juni 1928.)

Mit Hilfe der Methode der Drehspektrogramme ist es jetzt möglich, für jede Kante eines Krystalles den Identitäts-Abstand zu bestimmen. Somit kann man auch für jeden Krystall die Dimensionen seines Elementarkörpers angeben und daraus das zugehörige Volumen V berechnen. Bei Stoffen mit der komplizierten Zusammensetzung eines Silicates ist allerdings gewissen Möglichkeiten einer Verschleierung der wahren Abstände Rechnung zu tragen. Aus der bekannten Beziehung:

$$z \times M = \frac{V \cdot \text{Dichte}}{1.64 \times 10^{-24}}$$

wird man dann den Wert $z \times M$ bestimmen können. z selbst, die Zahl der Moleküle im Elementarkörper, und M , das Molekulargewicht des Silicates, sind noch unbekannt. Aber z ist auch bei Silicaten, wie die Erfahrung in zahlreichen untersuchten Beispielen ergeben hat, eine kleine Zahl, und über mögliche Werte von M werden die Analysen einige Auskunft geben. Durch ein geeignetes kombinatorisches Verfahren wird es in manchen Fällen möglich sein, die wirklichen Werte von z und M zu bestimmen.

Ein solches Verfahren habe ich mit Erfolg auf eine größere Zahl von Silicaten angewandt. Wir können jetzt die zugehörige Zusammensetzung mit großer Bestimmtheit in der Gestalt von chemischen Formeln angeben. Es konnte so, um die wichtigsten Beispiele zu nennen, die Existenz folgender Verbindungen erkannt werden:



Zu dieser Art der Darstellung der chemischen Zusammensetzung ist Folgendes zu bemerken: Das Formelbild für die molekulare Zusammensetzung eines Stoffes zerlegt sich in zwei Bestandteile, die Angabe über die Art und Zahl der Atome derjenigen Einheit, welche man als Molekül bezeichnet, und dann die Aussagen darüber, wie diese Atome miteinander verbunden sind (Konstitution im engeren Sinne). Dieser zweite Bestandteil des chemischen Formelbildes eines Silicates begegnet besonderen Schwierigkeiten, und es läßt sich bis jetzt nur sagen, daß wahrscheinlich weder die üblichen valenzchemischen Vorstellungen über die Bindung von Atomen, noch die der weiteren Koordinations-Theorie eine befriedigende Deutung geben. Wir verzichten darum darauf, solche Vorstellungen in größerem Umfang zu gebrauchen als es ein gewisses Bestreben nach Einfachheit der Darstellung erfordert. In diesem Sinne schreiben wir zwar oben als eine Art Molekül den Komplex SiO_4Mg_2 oder Al_2O_3 . Über die Vereinigung beider im Sapphirin wollen wir uns aber besonderer Vorstellungen enthalten, und so sind die beiden Komponenten einfach nebeneinander gestellt, wie man es bisher bei den sog. Doppelverbindungen machte. Unser Formelbild enthält also eigentlich nur den einen Bestandteil, nämlich die Angabe über Art und Zahl der Atome in der als Molekül zu bezeichnenden Einheit. Wir verzichten auf eine Konstitutionsformel für diese Einheit und stellen für sie in unserem Fall nur eine Art von „Bauplan“ auf. Diesen Bauplan und das zugehörige Molekulargewicht M vermögen wir aus dem Produkt $z \times M$, welches sich auf röntgenographischem Wege ergibt, zu ermitteln. In unseren Formelbildern haben wir auch der Kürze halber die isomorphen Vertretungen nicht dargestellt, insbesondere nicht die wichtigeren innermolekularen, mehratomigen Vertretungen, wie etwa $\text{Mg}_2 = \text{AlNa}$ beim Glaukophan. In diesem Sinne und in dieser Abgrenzung sind die hier gebrauchten „Formeln“ zu verstehen.

Wir wollen hier überhaupt nicht näher auf diesen chemischen Bestandteil unserer Untersuchungen eingehen. Im „Neuen Jahrbuch für Mineralogie“ oder im „Zentralblatt für Mineralogie“ werden ausführlicher in mehreren Abhandlungen die experimentellen Grundlagen und die zugehörige Begründung mitgeteilt.

An dieser Stelle wollen wir nur über allgemeine strukturelle Beziehungen bei Silicaten berichten, welche sich jetzt bei einer Ver-

gleichung unserer zahlreichen röntgenographischen Messungen ergeben. Wir wollen auch nicht auf die außerordentliche Häufigkeit der Ähnlichkeit einzelner Gitter-Konstanten bei Silicat-Krystallen eingehen, sondern nur Beispiele mit weitestgehender Ähnlichkeit des Elementarkörpers betrachten.

Die Gesetzmäßigkeiten, welche wir aus unseren Untersuchungen ableiten und an drei Gruppen von Beispielen begründen, sind die folgenden: Ein „Bauplan“ mit einer bestimmten Anzahl von Sauerstoffatomen und einer bestimmten Summe anderer Atome kann sich trotz beträchtlicher Artverschiedenheit der letzteren bei Silicaten mehrfach wiederholen. Bei einer solchen Gleichartigkeit des Bauplanes besteht nun eine bemerkenswerte Ähnlichkeit des Volumens und der Kantenlängen des Elementar-Parallelepipedes. Es werden damit Silicate miteinander in struktureller Hinsicht vergleichbar, für welche man auf Grund der goniometrisch bestimmten Konstanten niemals eine Beziehung vermutet hätte. Es gilt damit für den Elementarkörper von Silicaten eine ähnliche Erfahrung wie für den Bauplan. Ein Elementarkörper mit einer bestimmten Anzahl von Sauerstoffatomen und einer bestimmten Summe anderer Atome kehrt bei verschiedenen Silicaten mehrfach unter Wahrung der Ähnlichkeit in Volumen und Gitter-Konstanten wieder.

Zur Begründung unserer Aussage haben wir drei Gruppen von Silicaten zur Verfügung. Sie mögen im Folgenden mit den zugehörigen Konstanten (die Kantenlängen a , b , c in 10^{-8} cm, das Volumen des Elementarkörpers in 10^{-24} cm³) angeführt sein.

Die erste Gruppe umfaßt drei Silicate, welche zunächst in stofflicher Hinsicht recht verschiedenartig aussehen:

	Babingtonit $\text{Si}_2\text{O}_6\text{CaFe. SiO}_2$ ($z = 4$)	Anorthit ¹⁾ $\text{Si}_2\text{O}_3\text{Ca. Al}_2\text{O}_3$ ($z = 4$)	Epididymit $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Be.SiO}_3\text{NaH}$ ($z = 2 \times 4$)
$a =$	7.54	8.18	7.33
$b =$	12.43	12.89	12.73
$c =$	6.73	7.09	$2 \times 6.80 = 13.60$
$\alpha =$	$93^\circ 48'$	$93^\circ 13'$	90°
$\beta =$	$86^\circ 9'$	$115^\circ 55'$	90°
$\gamma =$	$112^\circ 22'$	$91^\circ 12'$	90°
$V =$	581.4	671.1	$2 \times 634.5 = 1269.0$

Die Tabelle enthält drei Silicate, welche bisher auch in krystallographischer Hinsicht als verschiedenartig angesehen wurden. In der Verschiedenheit der Kantenwinkel α , β , γ besteht zwar tatsächlich ein beachtlicher Unterschied. Aber die entsprechend zugeordneten Kantenlängen a , b und c und auch das Volumen sind hochgradig ähnlich. Der vergleichbare Raum des Elementarkörpers enthält 32 O-Atome, 8 Si-Atome und sonst noch die Summe von 12 weiteren Atomen, nämlich (4Ca + 4Fe + 4Si), bzw. (4Ca + 8Al), bzw. (4Be + 4Si + 4Na). Beim Epididymit sind 4 H-Atome nicht mitgezählt; sie sind auch wohl mit Rücksicht auf ihre Kleinheit auf die Raumerfüllung nicht von größerem Einfluß.

¹⁾ Gitter-Konstanten nach Schiebold; ferner weiter unten jene von Beryll nach W. L. Bragg, jene von Diopsid nach R. W. Wyckoff.

Für die zweite Gruppe wollen wir ganz kurz die zu vergleichenden Größen verzeichnen:

	Beryll $3\text{Si}_2\text{O}_3\text{Be} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (z = 4)$	Cordierit $\text{Si}_5\text{O}_{12}\text{Mg}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (z = 4)$
a =	16.0	17.1
b =	9.21	9.78
c =	9.17	9.33
V =	1351	1560

Zum Elementarkörper der beiden stofflich recht verschiedenartigen Silicate gehören 72 O-Atome, 20 Si-Atome, 8 Al-Atome und eine Summe von 16 weiteren Atomen, nämlich (4 Si + 12 Be), bzw. (8 Al + 8 Mg).

Die dritte Gruppe setzt sich zusammen aus:

	Diopsid $\text{Si}_2\text{O}_6\text{MgCa} (z = 4)$	Tremolit $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Mg}_3\text{Ca} (z = 4)$
a =	9.71	9.91
b =	8.89	$2 \times 9.25 = 18.5$
c =	5.24	5.36
$\beta =$	$105^{\circ} 50'$	$105^{\circ} 36'$
V =	435.2	$2 \times 473.3 = 946.5$

Im vergleichbaren kleinsten Raum sind 24 O-Atome, 8 Si-Atome, ferner bei Diopsid die Summe (4 Mg + 4 Ca), beim Tremolit (6 Mg + 2 Ca) enthalten.

Dieser letztere Fall ist noch deswegen bemerkenswert, weil in krystallographischer Hinsicht zwischen dem pseudo-tetragonalen Diopsid und dem pseudo-hexagonalen Tremolit sich Beziehungen nicht kundtun. Trotzdem müssen wir auch hier aus der großen Ähnlichkeit in den Gitter-Konstanten folgern, daß die Anordnung der Atome, die sich in Zahl und Art durchaus entsprechen, eine analoge ist.

Der Atomanordnung selbst kommt jeweils eine beträchtliche Zahl von Parametern zu. Es wird kaum möglich sein, diese aus einer genaueren Untersuchung der Spektrogramme abzuleiten. Nachdem wir jetzt die Beziehungen verschiedener Silicate zueinander erkannt haben, besteht vielleicht Aussicht, auf Grund einer Vergleichung den Einblick in Einzelheiten der Atomanordnung zu erweitern. Beim Silicatpaar Diopsid-Tremolit vermögen wir jetzt schon aus der Zugehörigkeit zum basis-zentrierten Raumgitter für die Basisfläche (001) eine Veranschaulichung zu geben. Die Hauptmasse der Atome, 24 O und 8 Si, bezogen auf das sehr ähnliche Einheitsvolumen, wird wohl gleichartig verteilt sein. In der rechtwinkligen Basis mit den Seiten $a = 9.71$ und $b = 8.9$ können wir je ein Mg-Atom in die Ecken und ein zweites in die Flächenmitte setzen, ebenso ein Ca-Atom in die Mitte der Kante a und ein zweites in die Mitte von b; dann haben wir eine Unterteilung der Basis-Diagonalen, und dieses Bild von der Atomanordnung veranschaulicht eine Möglichkeit der Verteilung von Ca- und Mg-Atomen beim Diopsid. Nehmen wir dann für Tremolit eine rechtwinklige Basis an mit den Seiten $a = 9.91$ und $2 \times 9.25 = 18.5$ und setzen nun ein

Mg-Atom in die Ecken, ein zweites in die Flächenmitte und je zwei weitere in die Orte $\frac{1}{4}b$ und $\frac{3}{4}b$ bzw. $\frac{1}{2}a + \frac{1}{4}b$ und $\frac{1}{2}a + \frac{3}{4}b$ und ebenso je ein Ca-Atom in die Orte $\frac{a}{2}$ und $\frac{b}{2}$, so haben wir in der Basis ein Verhältnis Mg:Ca = 6:2 bei Unterteilung der Diagonalen, wie es dem Raumgitter des Tremolites zukommen würde.

Nach W. L. Bragg²⁾ ist die Strukturform bei Silicaten zum größten Teil durch die dichte Lagerung der Sauerstoffatome beherrscht. Zu einer ähnlichen Folgerung kommt man tatsächlich auch bei der obigen vergleichenden Untersuchung. Bei aller Mannigfaltigkeit der unterscheidenden Atome bleibt sich innerhalb einer der Vergleichung zugänglichen Gruppe die Zahl der O-Atome, welche zugleich die Summe der anderen Atome übertrifft, gleich. Der herrschende Einfluß der O-Atome zeigt sich vor allem noch in der Tatsache der Wiederholung einer bestimmten Strukturform bei mehreren Silicaten, die beim ersten Ansehen in der großen Mannigfaltigkeit der übrigen Atome eine beachtliche Verschiedenheit aufweisen sollten. Die Wirkung der O-Atome erscheint noch bedeutender, wenn wir beachten, daß die Wiederholung einer bestimmten Strukturform sich zum Teil mit recht beträchtlichen Änderungen in den Konstanten vollzieht. In der Gruppe Beryll-Cordierit ist zwar die Ähnlichkeit der Struktur, gesehen an den Kanten des Elementarkörpers, offenbar vorhanden; aber die Verschiedenheit der Dimensionen ist doch schon ansehnlich. Bei der Gruppe Babingtonit-Anorthit-Epididymit sind es vor allem die Winkel α , β und γ , welche recht bedeutende Unterschiede aufweisen und anscheinend höchstens noch teilweise vergleichbar sind. Es können sich also die unterscheidenden Atome in der Struktur sehr deutlich bemerkbar machen, und trotzdem bleiben weitgehende Ähnlichkeiten in der Atomanordnung, welche ihrerseits der Wirkung der O-Atome mit ihrem weit überragenden Volumenanteil im Elementarbereich zuzuschreiben sind, erhalten. Man kann zur kurzen Benennung der gefundenen Beziehungen kaum den Begriff der Isomorphie verwenden, weder in chemischer noch in kristallographischer Hinsicht. Aber es besteht offenbar auch bei den kompliziert gebauten Silicat-Krystallen eine Bevorzugung bestimmter Bautypen, wie man das in größerem Umfange bei einfacheren Stoffen schon länger statisch gefunden hat.

Es gibt sich in der Wiederholung der gleichen Strukturform offenbar eine bestimmte Gesetzmäßigkeit kund, darin bestehend, daß die Krystallbildung im Sinne der Erzeugung weniger, bevorzugter Anordnungen arbeitet. Daß die Wirkung einer solchen Regel gerade bei Silicaten besonders deutlich erscheint, steht wohl in Beziehung zum Volumen des Ions Si^{4+} , welches wohl als Form für das Element Si anzunehmen ist. Nach den Tabellen von V. M. Goldschmidt ist dieses Ion fast allen anderen positiven Ionen gegenüber durch ein sehr kleines Volumen ausgezeichnet; dabei ist in der Vierwertigkeit die tetraedrische Gruppierung weiterer Ionen besonders vorbereitet. Ein solches Ion ist nun das Sauerstoff-Ion, welches wiederum aus der Zahl der übrigen negativen Ionen durch ein kleines Volumen sich heraushebt. Die Wiederkehr gleichartiger Strukturformen bei Silicaten wird damit wohl ein besonders deutlicher Ausdruck für die Bedeutung der Raumerfüllung bei der Krystallbildung.

²⁾ Proc. Roy. Soc. London Ser. A, **114**, 450 [1927].