

B. Wiederholung von Versuch A mit den doppelten Substanzmengen und mit dem Unterschied, daß der hochsiedende Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterworfen wurde. Die Hauptfraktion der hochsiedenden Anteile ging unter 0.3—0.5 mm zwischen 220° und 230° über. Erhalten 7.5 g eines hellgelben, klaren, wasserlöslichen Sirups.

Die Konstanten dieser Hauptfraktion sind folgende:

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0. Nach der Hydrolyse (2.5-proz. Salzsäure, 3 Stdn.) 0.2088 g: 11.40 ccm n_{10} -KMnO₄: 0.0373 g Glykose = 17.9% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

Kontrollversuch mit β -Methyl-heptamethylcellobiosid: 20.2% (Glykose = 100).

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{21} = +1.30^\circ \times 4.0818 / 0.1420 \times 0.8164 = +45.8^\circ, \text{ in Alkohol.}$$

Methoxybestimmungen: 2.317 mg Sbst.: 9.655 mg AgJ. — 2.166 mg Sbst.: 9.120 mg AgJ.

Heptamethyl-methylcellobiosid, C₂₀H₃₈O₁₁ (454.3).

Ber. CH₃O 54.63. Gef. CH₃O 55.05, 55.62.

Verhalten gegen Eisessig + Bromwasserstoff: 1 g Sbst. wurde vollkommen unter Bedingungen, die bei Versuch A angegeben sind, verarbeitet. Reduktionsvermögen der Substanz 13.4% von dem der Glykose.

Kontrollversuch mit β -Methyl-heptamethylcellobiosid:

Verhalten gegen Eisessig + Bromwasserstoff: 3 g Sbst. wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei Versuch A verarbeitet. Erhalten 2.2 g eines hellgelben Sirups.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.89^\circ \times 4.0850 / 0.1542 \times 0.017 = +28.9^\circ, \text{ in Alkohol.}$$

Reduktionsvermögen: 10.5% von dem der Glykose.

Bei obigen Versuchen erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Hrn. Dr.-Ing. Zoltán Bruckner, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung und der Széchényi-Gesellschaft ausgeführt.

275. Paul Niggli: Zur Stereochemie der Krystallverbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Die Stereochemie ist geschaffen worden, als experimentelle Tatsachen zwingen, räumliche Vorstellungen über den Bau der chemischen Verbindungen zu Hilfe zu nehmen. Wie P. Walden 1900 in einem Aufsatz „Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung, Rückblicke und Ausblicke“ erwähnte, hat hierbei die Wechselwirkung von Krystallographie mit Stereochemie eine große Rolle gespielt: „es sei nur daran erinnert, daß gerade krystallographische Untersuchungen Pasteur zur Entdeckung der Asymmetrie bei organischen Stoffen leiteten; krystallographische Erwägungen dienten van't Hoff und Le Bel als Unterlage bei der Schaffung der Stereochemie, und krystallographische Messungen haben bis zur Gegenwart herab ein oft befragtes Hilfsmittel zur Charakterisierung optisch-racemischer

und *pseudo-racemischer* Individuen abgegeben“. A. Werners Lehre von der Konstitution der anorganischen Verbindungen höherer Ordnung ruht in ihren räumlichen Vorstellungen gleichfalls völlig auf krystallographischer Grundlage.

Heute sind uns die Wechselbeziehungen der beiden Wissenschaften zur Selbstverständlichkeit geworden; wurde doch die Krystallchemie selbst als Stereochemie einer besonderen Klasse chemischer Verbindungen erkannt, so daß Krystallographie und Stereochemie im Grunde genommen als Teile einer Wissenschaft über die gleiche Frage der gegenseitigen Lage der Atome im Raum Auskunft zu geben versuchen.

Zur Festigung dieser Beziehungen hat die Möglichkeit einer experimentellen Untersuchung der Atom-Anordnung im Falle der Krystalle mittels der Röntgen-Interferenzen wesentlich beigetragen. Sie hat die Grundlage der zahlreichen, neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Stereochemie fester Körper von P. Pfeiffer, A. Reis, H. G. Grimm, K. Weißenberg, F. Hund, L. Pauling und insbesondere von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern gegeben.

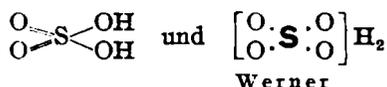
Die Entwicklung der Stereochemie läßt erkennen, wie ein geometrisch außerordentlich kompliziertes Problem, dessen Behandlung H. Kolbe noch 1877 als reine Spekulation und Phantasie-Spielerei ohne jeden Wert zu bezeichnen wagte, auf Grund einfacher Vorstellungen einer Lösung entgegengeführt werden kann.

Die beiden größten Fortschritte sind mit den Namen Le Bel-van't Hoff und Werner verknüpft.

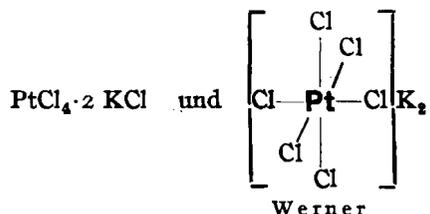
Es mußten die Verbindungen eines typisch 4-wertigen Elementes zuerst die Vorstellungen erwecken, daß eine Übersicht über die Isomeren die relative Stellung, welche die Atome im Molekül einnehmen, nicht vernachlässigen darf. Bei der Vierzahl ergibt sich ja zum erstenmal eine räumliche (d. h. dreidimensionale) Anordnung als höchstsymmetrische. Es war jedoch nicht allein der Übergang von der planaren Schreibweise zu räumlichen Strukturformeln, der den Erfolg der van't Hoff-Le Belschen Theorie bedingte. Räumliche Anordnungen von 4, der Stellung nach gleichwertigen Atomen um ein Atom gibt es eine ganze Reihe. Intuitiv wurde von diesen möglichen Fällen derjenige herausgegriffen, der die größte Symmetrie aufweist. Nur durch diesen Umstand war es möglich, die Isomerie-Erscheinungen in der beobachteten Mannigfaltigkeit abzubilden. An der Wiege der Stereochemie steht somit die damals als Selbstverständlichkeit angesehene Annahme der Herrschaft des Symmetrie-Prinzips. Trotz der Einwände, die besonders in letzter Zeit gegen diese Darstellung erhoben wurden, hat sich für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen diese Voraussetzung als Ganzes durchaus bewährt. Allerdings sehen wir heute die regelmäßig tetraedrische Anordnung nur als Idealfall an, von dem auszugehen ist. Sie wird sich einstellen müssen, wenn für eine niedrigsymmetrische Anordnung kein Grund vorliegt, oder mit anderen Worten: jede Deformation muß ihre besondere Ursache haben, die in der Natur der zu einem einheitlichen Gebilde zusammentretenden Teilchen liegt.

Die Wernersche Neuschöpfung der anorganischen Chemie ist ihrem Kern nach nichts anderes als der glückliche Versuch, die Formeln an

organischer Verbindungen symmetrischer zu gestalten. Die beiden Schreibweisen für Schwefelsäure:



oder für Kaliumplatinchlorid:



zeigen dies deutlich.

Die Zentralstelle (Z.-St.) entspricht dem Symmetriepunkt, um den sich eine erste Ordnung der Lagerung der übrigen Teilchen vollzieht (Koordinationsstellen, K.-St., erste Sphäre). Die Isomerie-Erscheinungen führten zur Annahme, daß bei der Koordinationszahl (K.-Z.) 6 die Koordinationsstellen primär in der höchstsymmetrischen, räumlichen Anordnung die Z.-St. umgeben. Sie befinden sich dann in den Ecken eines um das Zentralatom beschriebenen Oktaeders (früher Oktaeder, jetzt Hexaeder-Schema genannt¹⁾). Als weitere sichere Koordinationszahlen sind die Zahlen 2, 3, 4, 8, evtl. 1 und 12 erkannt worden. In allen Fällen hat sich die Vorstellung bewährt, daß ohne besondere Umstände stets zweckmäßigerweise von höchstsymmetrischen Anordnungs-Schemen auszugehen ist. Wir können das zur Anwendung gelangende Prinzip wie folgt charakterisieren: Gleichartige Teilchen der Koordinationsstellen umgeben die Zentralstelle möglichst gleichartig und möglichst symmetrisch. Nun kann man die raumgitter-artige Struktur der Krystalle kurz dahin präzisieren, daß im Grenzfalle in ihr stets unendlich viele Teilchen auftreten, die von anderen Teilchen in gleicher Weise umgeben sind. Außerdem sagt das Limitgesetz der Krystallographie aus, daß hochsymmetrische Anordnungen bevorzugt sind. Diese beiden Fassungen zweier Probleme lassen sofort die Analogie erkennen. Sie lassen vermuten, daß zwischen organischer Chemie, Chemie der Komplexverbindungen und Krystall-Chemie enge geometrische Beziehungen bestehen.

Die Koordinationsverbindungen Werners bilden in sich abgeschlossene Moleküle, wobei das Koordinationsschema nur für die erste Sphäre Gültigkeit hat. Es sind im wesentlichen einkernige Verbindungen mit einer ausgesprochen wirksamen Zentralstelle. Durch Aneinanderlagerung mehrerer Komplexe können mehrkernige Verbindungen entstehen, in denen jedoch

¹⁾ Während bei der tetraedrischen Anordnung sowohl ein Tetraeder entsteht, wenn die Koordinationsstellen als Ecken eines Polyeders oder die Verbindungslinien von der Z.-St. zu den K.-St. als Flächennormalen aufgefaßt werden, ergibt sich hier im ersteren Fall ein Oktaeder, im zweitgenannten Fall ein Hexaeder. Vom krystallographischen Standpunkte aus ist der zweite Weg der Darstellung der zweckmäßigere. Wir werden somit in Zukunft vom Hexaeder-Schema sprechen.

stets noch Zentralstellen und Koordinationsstellen verschiedenen Charakter aufweisen.

Nun kann man ganz allgemein die Krystalle als unendlich-kernige Koordinationsverbindungen auffassen, wobei gleichzeitig die Koordinationsstellen zu Zentralstellen und die Zentralstellen zu Koordinationsstellen werden.

Daß rein formal diese Vorstellung unter allen Umständen durchführbar ist, zeigt die Raum-Einteilung in Elementar-Parallelepipede. Die Zentren der Elementar-Parallelepipede bilden ein Raumbgitter, das nichts anderes als ein derartiges, unendlichfach wiederholtes Koordinationsschema darstellt. In Wirklichkeit werden wir allerdings häufig einen feineren Bau bereits als typisch koordinativ erkennen können. Die Krystalle sind somit nichts anderes als eine besondere Klasse von chemischen Verbindungen, wobei der Molekül-Begriff infolge des Aufbaues in den Begriff Krystall (als unendlich ausgedehnt gedachter Körper) übergeht. So gut man $[\text{FeCl}_6]\text{Fe}$ aus FeCl_3 hervorgegangen denken kann, darf man Krystalle mit chemischen Molekularverbindungen in engste Beziehung setzen. Aber weitaus zweckmäßiger ist es, den Krystallisations-Vorgang als Vorgang der Bildung eines neuen Verbindungs-Typen zu kennzeichnen, zu dem die in Lösung befindlichen Teilchen nur Vorstufen²⁾ sind.

Wie gestaltet sich nun die Stereochemie dieser Krystallverbindungen, wie wir die verschiedenen Krystallarten kurzweg nennen wollen? Ist es möglich in ähnlicher Weise, wie in der organischen Chemie und der Chemie der molekularen Komplexverbindungen ein einfaches geometrisches Schema aufzustellen, das über die Isomerien, das heißt die Polymorphie (oder über einen Teil davon), Auskunft gibt?

Die Grundvoraussetzung der raumbgitter-artigen Struktur der Krystalle gestattet uns, auf rein mathematischem Wege die gesamte, geometrisch mögliche Mannigfaltigkeit der Krystallstrukturen abzuleiten und zu überblicken. Das Ergebnis ist nicht sehr ermutigend. Die Variationsfähigkeit ist eine unendlich vielfache; die mathematische Ableitung ergibt nicht mehr als ein Rahmenwerk, innerhalb dessen rein geometrisch einschränkende Festsetzungen kaum vorgenommen werden können. Nun müssen wir uns jedoch erinnern, daß die Erfolge der molekularen Stereochemie nur deshalb möglich waren, weil aus der dort herrschenden, zwar viel beschränkteren Mannigfaltigkeit je ein Typus auf Grund der angenommenen Herrschaft des Symmetrie-Prinzips herausgegriffen wurde.

Diesen Gedanken gilt es, sinngemäß auf die Stereochemie der Krystallverbindungen zu übertragen. Doch bevor gezeigt werden soll, daß es auf diese Weise in der Tat gelingt, eine erste Übersicht zu erlangen, müssen wir uns mit den „Bausteinen“ der Krystallverbindungen näher befassen. Solche Bausteine müssen innerhalb einer Krystallstruktur eine Individualität, das heißt einen engeren Verband, bilden. Er kann physikalisch oder geometrisch oder gleichzeitig in beiden Beziehungen als solcher hervortreten; zur Veranschaulichung ist im folgenden stets das rein geometrische Bild gewählt. Liegen die zu einem eigenen Bauverband gehörigen, beispielsweise durch kürzesten Abstand verbundenen Teilchen innerhalb einer Kugel mit endlichem Radius, so bilden sie eine Bauinsel. Liegen die im engeren

²⁾ Oder, in anderer Auffassung, Abbauprodukte.

Sinn zusammengehörigen Teilchen innerhalb eines Zylinders mit endlichem Radius und unendlich langer Achse, so sind Bauketten vorhanden. Sind alle enger verbundenen Teilchen zwischen zwei parallelen unendlichen Ebenen von endlichem Abstand gelegen, so bilden diese Teilchen ein Baunetz³⁾. Wir können somit in den Krystallverbindungen inselartige, kettenförmige oder netzartige Verbände höherer Ordnung finden; es ist jedoch auch möglich, daß die kürzesten Verbindungslinien, die zu andern Bauelementen oder von Bauinseln zu Bauinseln führen, räumlich gleichmäßig verteilt sind, so daß alle Elemente unter sich einen baugitterhaften Zusammenhang (Baugitter) bilden.

Auch ins Unendliche reichende Baueinheiten (Ketten, Netze) können sich in einem weiteren Schritt zu komplexen Verbänden zusammenfassen lassen, wobei naturgemäß das umfassendste Anordnungsschema von Ketten durch Verbindungslinien in einer Ebene, das von Netzen durch Verbindungen nach einer Richtung darstellbar ist.

Krystallverbindungen, bei denen es notwendig oder zweckmäßig ist, mehrere Atome zu höheren Baueinheiten zu vereinigen, wollen wir innerkomplexare nennen. Die wichtigsten Fälle sind diejenigen, wobei alle derart in Frage kommenden Baueinheiten Inseln oder Ketten oder Netze sind (pantanesisch, pantaaxial, pantanematisch); doch kann es auch vorkommen, daß eine Mischung der verschiedenen Bauelemente auftritt. Von einfachen Krystallverbindungen sprechen wir, wenn eine Zusammenfassung mehrerer Atome zu einer Individualeinheit innerhalb des Krystalles unmöglich oder zum mindesten wenig sinnvoll ist. Baugitter sind dann die einzig zu erwähnenden Bauverbände. Da im Grenzfall jedes Einzelatom als Bauinsel angesprochen werden kann, sind auch solche Baugitter einfacher Krystallverbindungen pantanesisch.

Wir wollen nun versuchen, die wichtigsten Erscheinungen der Krystallographie abzuleiten, indem wir von den nur Inseln aufweisenden einfachen und innerkomplexaren Krystallverbindungen ausgehen. Aus der Symmetrie-Lehre ergibt sich folgendes: Die einfachen Raumbaugitter lassen sich in zwei Deformations-Reihen ordnen, von denen die eine maximal kubische, die andere maximal hexagonale Symmetrie aufweist. Herrscht das Symmetrie-Prinzip, so haben wir somit von kubischen und hexagonalen Bautypen auszugehen. Niedrigsymmetrische Bauweisen sollten sich als Deformations-Strukturen von den höhersymmetrischen ableiten lassen unter Angabe einer möglichen Ursache der Symmetrie-Erniedrigung. Wiederum unter Voraussetzung der Wirksamkeit des Symmetrie-Prinzipes kommen von den kubischen und hexagonalen Baugittern diejenigen in erster Linie in Frage, bei denen Zentral- und Koordinationsstellen selbst in bezug auf das Koordinationsschema kubische oder hexagonale Symmetrie aufweisen (systemsymorphe Baugitter). Die Zahl dieser Baugitter ist eine höchst beschränkte. Zwei Gruppen von Krystallverbindungen seien daraufhin untersucht⁴⁾.

1. Es kommen nur einerlei Bauelemente vor: Krystallverbindungs-typ A, z. B. Krystallstruktur chemischer Elemente oder typisch homöo-

³⁾ Definition nach F. Laves, Ztschr. Kristallogr. 73, 292 [1930].

⁴⁾ Es können hier nur die Resultate der geometrischen Untersuchung mitgeteilt werden. Ausführliche Tabellen enthalten die Arbeiten in der Ztschr. f. Kristallogr.

polarer Verbindungen mit molekulartigen Bauinseln. Es gibt vier kubische Bauschemen dieser Art. Deren geometrische Verhältnisse besitzen keinen Freiheitsgrad, die Koordinationszahl und die Richtungen Z.-St. \rightarrow K.-St. (im folgenden Koordinations-Richtungen genannt) sind eindeutig bestimmt. Es gibt zwei selbständige hexagonale Bautypen. Der eine ist in bezug auf Koordinations-Zahl und Koordinations-Richtungen eindeutig bestimmt, der andere ist variabel; es lassen sich jedoch von einem Grundtyp die verschiedenen Varianten ableiten, von denen für den Idealfall nur diejenigen mit der höchsten Koordinationszahl interessieren werden. Außerdem ist es natürlich möglich, von den kubischen Bautypen rhomboedrisch deformierte Reihen aufzustellen, die aber in unserem Sinne keine Selbständigkeit besitzen. Wir haben somit von einer sechsfachen Mannigfaltigkeit auszugehen. Die einzelnen Typen charakterisieren wir wie folgt: Da die Schwerpunkte aller Bauelemente sowohl Zentral- wie Koordinations-Stellen sind, gehen wir von einem beliebigen dieser Schwerpunkte aus und bestimmen die Abstände und Zahl der Teilchen, die in erster und zweiter Sphäre⁵⁾ darum gelegen sind. Die Koordinations-Richtungen charakterisieren wir, indem wir sie als Flächennormale betrachten und die Namen der zugehörigen krystallographischen Formen angeben.

Wir erhalten so:

a) Kubische systemssymorphe baugitter-artige Krystallverbindungen A:

α) Koordinationszahl der ersten Sphäre 4 (tetraedrisch), der zweiten Sphäre 12 (rhombendodekaedrisch)

Abstandsverhältnis Zentralstelle \rightarrow erste Sphäre: Zentralstelle \rightarrow zweite Sphäre
 $= 1 : 1.633 = 1 : \sqrt{8/3}$

Diamant-Typus

β) Koordinationszahl der ersten Sphäre 6 (hexaedrisch), der zweiten Sphäre 12 (rhombendodekaedrisch)

Abstandsverhältnis Zentralstelle \rightarrow erste Sphäre: Zentralstelle \rightarrow zweite Sphäre⁶⁾
 $= 1 : 1.414 = 1 : \sqrt{2}$

Hexaeder-Typus

γ) Koordinationszahl der ersten Sphäre 8 (oktaedrisch), der zweiten Sphäre 6 (hexaedrisch)

Abstandsverhältnis 1. : 2. Sphäre $= 1 : 1.153 = 1 : \sqrt{4/3}$.

Wolfram-Typus

Koordinationszahl der ersten Sphäre 12 (rhombendodekaedrisch), der zweiten Sphäre 6 (hexaedrisch)

Abstandsverhältnis 1. : 2. Sphäre $= 1 : 1.414 = 1 : \sqrt{2}$

Kupfer-Typus

b) Hexagonale systemssymorphe baugitter-artige Krystallverbindungen A:

Koordinationszahl der ersten Sphäre 8 (hexagonales Prisma + Basis-Pinakoid), der zweiten Sphäre 12 (hexagonal bipyramidal)

Abstandsverhältnis 1. : 2. Sphäre $= 1 : 1.414 = 1 : \sqrt{2}$

Hexagonal isometrischer Typus

⁵⁾ Es ist das das Nachbarschafts-Bild. Die Betrachtung weiterer Sphären ist nicht notwendig.

⁶⁾ Im folgenden nur noch als Abstandsverhältnis 1. : 2. Sphäre bezeichnet.

mit 5 oder 4 als erster und 6 oder 12 als zweiter Koordinationszahl. Wir betrachten als Idealfall die Variante mit 4 als erster und 12 als zweiter Koordinationszahl (Wurtzit).

α) Koordinationszahl der ersten Sphäre 6 (trigonal bipyramidal), der zweiten Sphäre 8 (hexagonales Prisma + Basis-Pinakoid)

$$\text{Abstandsverhältnis } 1 : 2. \text{ Sphäre} = 1 : 1.310 = 1 : \sqrt{12/7}$$

hexagonal isometrischer Typus

β) Koordinationszahl der ersten Sphäre 4 (trigonale Pyramide + Pedion), der zweiten Sphäre 12 (trigonale Bipyramide + hexagonales Prisma)

$$\text{Abstandsverhältnis } 1 : 2. \text{ Sphäre} = 1 : 1.633 = 1 : \sqrt{8/3}$$

Wurtzit-Typus

Damit ist unter den gemachten Voraussetzungen die geometrische Mannigfaltigkeit erschöpft.

Ordnen wir die Typen nach dem Abstandsverhältnis 1 : 2. Sphäre, so erhalten wir folgende Tabelle unter Angabe des Verhältnisses der Koordinationszahlen 1 : 2. Sphäre.

	Abstands-Verhältnisse 1 : 2. Sphäre				
	1 : 1	1 : 1.154	1 : 1.310	1 : 1.414	1 : 1.633
Krystallverbindungen A	—	8; 6 αγ	—	6; 12/8; 12/12; 6/12; 6 αβ βα αδ bβ	4; 12 αα
Krystallverbindungen AB	4; 4 αδ	8; 6 αγ	6; 8 βα	6; 12 αβ	4; 12/4; 12 αα bβ

Bei gleichem Abstands-Verhältnis Zentralstelle → erste Sphäre zu Zentralstelle → zweite Sphäre sprechen wir von im weiteren Sinne kommensurablen Bautypen; sind zugleich die Koordinationszahlen identisch, so liegen im engeren Sinne kommensurable Baupläne vor. Folgendes sei die Arbeits-Hypothese:

1. Krystallverbindungen A und AB, ohne Netze und Ketten als Baueinheiten, leiten sich von den höchstsymmetrischen Baugittern ab, deren gesamte geometrische Mannigfaltigkeit soeben beschrieben wurde.

2. Bei variablen Typen gilt derjenige mit der größten Koordinationszahl erster Sphäre oder der Summe erster und zweiter Sphäre als der ideale.

3. Von den im weiteren Sinne kommensurablen Bautypen sind diejenigen mit der größten Koordinationszahl erster Sphäre die bevorzugten.

Diese Voraussetzungen sind als Ganzes nicht weitergehend als die meist unausgesprochenen Voraussetzungen der Stereochemie der molekularen Kohlenstoffverbindungen und der Komplexsalze.

Auf Grund dieser Voraussetzungen wäre zu erwarten:

1. Besitzen die Bauelemente selbst keine Eigenschaften, welche Symmetrie erniedrigend wirken, so werden Krystallverbindungen A in einem der vier Typen Wolfram-Typus (αγ), Kupfer-Typus (αδ), Magnesium-Typus (bβ), Diamant-Typus (αα) krystallisieren.

2. Besitzen die Bauelemente selbst keine Eigenschaften, die Symmetrie erniedrigend wirken, so werden Krystallverbindungen AB in einem der 6 Typen Doppel-Diamant-Typus (αδ), Caesiumchlorid-Typus (αγ), Steinsalz-Typus (αβ), hexagonal isometrischer Typus (βα), Zinkblende-Typus (αα), Wurtzit-Typus (bβ) krystallisieren müssen.

Die vier bzw. sechs genannten Typen A bzw. AB ließen sich als Struktur-Modifikationen der jeweiligen gleichen Verbindungsgruppe bezeichnen. Zunächst wäre an und für sich denkbar, daß jede Krystallverbindung einer Gruppe in allen Modifikationen krystallisieren könnte. Nun zeigt jedoch die Erfahrung, daß die wirkliche Polymorphie im wesentlichen auf Struktur-Modifikationen beschränkt ist, die im Schema geordnet nach den Abstands-Verhältnissen für erste und zweite Sphäre nahe aufeinander folgen. Daraus geht unzweideutig hervor, daß bei gegebenen Bauelementen Verbindungs-Typen mit bestimmten Abstands-Verhältnissen erster und zweiter Sphäre bevorzugt sind, oder mit anderen Worten, daß durch den Charakter der Anziehungs- und Abstoßungskräfte der spezielle Bauplan bedingt wird.

Von selbst drängt sich folgender Versuch einer Zuordnung auf: Bei relativ großen Abständen in erster Sphäre werden diejenigen der zweiten Sphäre nur wenig größer sein dürfen, bei kleinen Abständen in erster Sphäre werden diejenigen in zweiter Sphäre wesentlich größer werden. Dadurch ist ein Ausgleich gewährleistet, der aus Raumbeanspruchungsgründen notwendig erscheint.

Mit andern Worten: Krystallverbindungen mit Teilchen, die sich in erster Sphäre relativ stark nähern können, die somit kleine kürzeste Abstände aufweisen, bevorzugen einen Bauplan, der in zweiter Sphäre zu relativ großen Abständen führt. Umgekehrt werden sich bei Krystallverbindungen, deren Teilchen nur eine relativ geringe Annäherung in erster Sphäre gestatten, Bautypen ausbilden, die für die zweite Sphäre wenig größere Abstände besitzen, so daß als Ganzes die Massenverteilung keine zu lockere wird.

Nun ist es aber möglich, auf Grund von Gesetzmäßigkeiten, die im periodischen System der Elemente ihren sichtbaren Ausdruck finden, die Abstände erster Sphäre (Anziehungs-Abstände) als Funktion der Bauelemente darzustellen. Es müssen sich somit die für eine baugitter-artige Krystallverbindung A oder AB in Frage kommenden Struktur-Typen voraussagen lassen.

Durch diese Überlegung ist eine Theorie der Stereochemie der baugitter-artigen Krystallverbindungen A und AB geschaffen worden, die an der Erfahrung nachgeprüft werden kann. In einer in der Zeitschrift für Kristallographie⁷⁾ unter gleichem Titel in Erscheinung begriffenen Artikelserie konnte gezeigt werden, daß das Beobachtungsmaterial die Anschauungen völlig bestätigt. Die unter Berücksichtigung der Symmetrie-Verhältnisse rein geometrisch abgeleiteten Struktur-Modifikationen A: Diamant-, Kupfer-, Magnesium-, Wolfram-Typus und die entsprechenden Struktur-Modifikationen AB: Zinkblende-, Wurtzit-, Steinsalz-, Caesiumchlorid-Typus sind in der Tat die deutlich bevorzugten Ausgangsstrukturen⁸⁾. Die Verteilung der Modifikationen auf die einzelnen Verbindungen ist eine Funktion der Anziehungsabstände (Abstände 1. Sphäre), so daß es möglich wird, die Art der Krystallstruktur vorauszusagen. Die Stereochemie dieser

⁷⁾ P. Niggli, Stereochemie der Krystallverbindungen, Ztschr. Kristallogr. **74**, 375 [1930].

⁸⁾ Der hexagonal isometrische Struktur-Typus ist für sich noch nicht nachgewiesen worden. Indessen stellt die Rotnickelkies-Struktur eine deformierte „verzwillingte“ Struktur dieser Art dar.

Krystallverbindungen hat in analoger Weise ein theoretisches Fundament erhalten wie die der molekularen Kohlenstoffverbindungen und der Wernerschen Komplexsalze.

Wenn im Tetraeder-Schema der molekularen Kohlenstoffverbindungen oder im Wernerschen Koordinations-Schema die Koordinations-Stellen verschiedene Substituenten erhalten, wird eine strenge Beibehaltung der kubischen Symmetrie unwahrscheinlich.

Wir haben jedoch bis heute nicht ein unmittelbares Hilfsmittel, den Charakter solcher geringfügiger Deformationen im freien Molekül festzustellen; nur die Bestimmung des Dipolmomentes eines Moleküls und die Untersuchung der molekularen Röntgen-Interferenzen an Flüssigkeiten und Dämpfen erlauben in manchen Fällen eine allgemeine Aussage über den Grad der Symmetrie zu machen^{8a)}. Erst der Umstand, daß durch die unendlichfache Wiederholung des Baumotivs in den Krystallen eine Bestimmung der Gesamtsymmetrie und oft auch der Einzelanordnung der Atome möglich wird, gestattet die Deformationen zu verfolgen.

In den genannten Krystallverbindungen treten Deformationen aus zwei Hauptgründen auf: erstens kann das Bauelement, sei es atomar oder komplex infolge seines Aufbaues eine niedrige Symmetrie (Kraftfeld-Wirkung) besitzen oder durch die Nachbarn erhalten, zweitens kann die dem Idealfall zukommende Vertauschbarkeit aller Bauelemente und das spezielle, eindeutig bestimmte Abstands-Verhältnis 1. zu 2. Sphäre ungünstig werden. Außerdem ist natürlich möglich, daß innerkomplexare Bauketten-Baunetz-Bildungen den Aufbau verändern. In vielen Fällen läßt sich bei Kenntnis der Zusammensetzung schon heute voraussagen, ob und in welchem Sinne derartige Deformationen zu erwarten sind. Unzweifelhaft werden vermehrte Erfahrungen und vertiefte Kenntnisse über den Atom- und Radikalbau dies früher oder später durchwegs ermöglichen.

Einige Beispiele mögen zeigen, wie übersichtlich sich heute schon die Krystall-Chemie gestaltet.

1. Krystallverbindungen A, Chemische Elemente.

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen, wobei von den noch wenig bekannten Strukturen der Edelgase und der Elemente mit der Ordnungszahl > 84 abgesehen wird. Entsprechend den Abständen beginnen die Perioden mit Strukturen des Wolfram-Typus (große Abstände zur ersten Sphäre, weniger große zur zweiten Sphäre). Dann folgen die kommensurablen Magnesium- und Kupfer-Typen mit dem Abstands-Verhältnis 1.:2. Sphäre = 1: $\sqrt{2}$. In den großen Perioden beginnt nun bekanntlich ein innerer Atombau, eine sogenannte Komplettierung zu 18er-Schalen. Zu Beginn dieser Umgruppierung wirkt das Einzelatom niedriger symmetrisch; es entstehen fast durchwegs deformierte, meist noch nicht näher bekannte Baupläne (Sc, Y, viele seltene Erden). Schon bei den ersten vierwertigen Elementen dieser Periode tritt eine Erholung ein, sie krystallisieren im Magnesium-Typus. Da jedoch die Abstände Zentralstelle \rightarrow erste Sphäre nur wenig abnehmen, trotz zunehmender innerer Kondensation, stellt sich

^{8a)} Vielversprechend sind nach dieser Richtung die neuesten Versuche von R. Wierl und H. Mark über die Beugung von Elektronen an organischen Molekeln im Damp fzustande.

in den zwei weiteren Vertikalkolumnen wieder der Wolfram-Typus ein, der für relativ große Abstände zur ersten Sphäre charakteristisch ist. Dann folgen wieder Strukturen mit der ersten Koordinationszahl 12 (Magnesium- und Kupfer-Typus) bis über die Komplettierung hinaus, die in den Triaden-Elementen zu Ende geht.

Tabelle I.

Li	Be	B									C	N	O	F	1. kleine Periode	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	2. kleine Periode
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	1. große Periode
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	2. große Periode
Cs	Ba	Self. Erden	Hf	Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		3. große Periode
Wolfram-Typus	Mg-Cu-Typus	Niedr. Sym-metr.	Mg-Typus	Wolfram-Typus		Mg- oder Cu-Typus stets vorhanden				Niedr. Sym-metr.	Mg-Cu-Typus	Diamant-Typus	Niedrige Symmetrie mit komplexen Inseln, Ketten od. Netzen.			
1. Serie			2. Serie										3. Serie			
<p>○ als 12-er Typus nur Mg-Typus bekannt. ○ als 12-er Typus sowohl im Mg- als Cu-Typus bekannt.</p> <p>□ neben Cu-Typus noch Wolfram-Typus bekannt.</p>																

Allein die bei noch relativ kleinen Anziehungs-Abständen ständig wachsende Elektronen-Zahl hat schließlich Instabilität des hochsymmetrischen 12er-Typus zur Folge; Ga, In, Hg weisen niedrige Symmetrie auf, die jedoch als relativ geringe Deformation hochsymmetrischer Anordnungen darstellbar ist. Daraufhin kann sich wie in Ge und Sn und den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden derjenige hochsymmetrische, baugitterartige Strukturtypus einstellen, für den das Verhältnis der Abstände zu zweiter Sphäre möglichst groß ist ($1 : \sqrt{8/3}$, Diamant-Typus). Die Elemente der drei übrigen Vertikalkolumnen sind schon rein chemisch durch Komplexbildung ausgezeichnet. Es ist daher meist nicht mehr das Einzelatom Baustein, sondern ein netz-artiger, ketten-artiger oder mehrfach atomarer insel-artiger Komplex. Die resultierende Symmetrie ist daher auch von der Symmetrie dieser innerkomplexaren Bildungen abhängig.

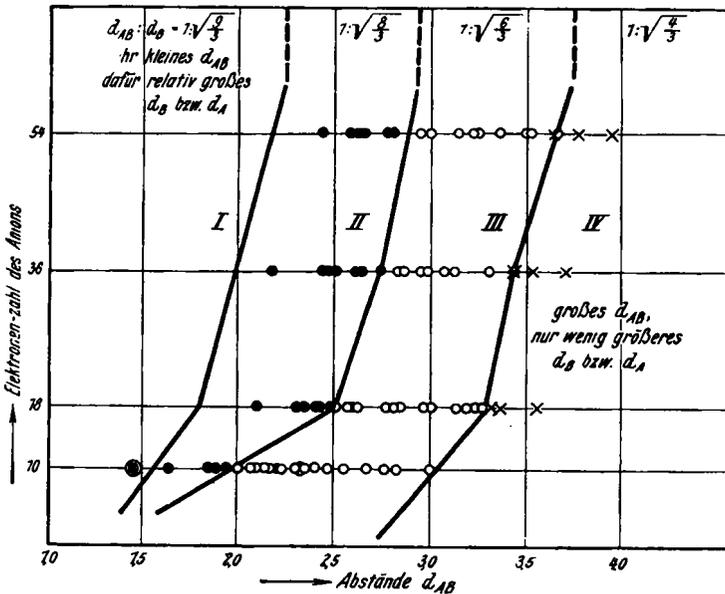
Viele Einzelheiten lassen die Gesetzmäßigkeiten noch deutlicher hervortreten. So findet sich der Magnesium-Typus, der nur im Grenzfall (beim Achsen-Verhältnis $c : a = 1.633\dots$) zum Kupfer-Typus genau kommensurabel ist, durchwegs in der Nähe des Überganges vom Kupfer-Typus zu anderen Bautypen. Er läßt an sich eine Deformation zu. Der für relativ große Anziehungsabstände (Abstände 1. Sphäre) kennzeichnende Wolfram-Typus greift in der dritten großen Periode zu zweiwertigen Elementen über; gleichzeitig verschwindet der nur bei relativ kleinen derartigen Abständen

mögliche Diamant-Typus. Das hängt damit zusammen, daß in einer Vertikalkolonne von oben nach unten an sich die Anziehungsabstände größer werden. Wie schon F. Laves gezeigt hat, werden in den drei letzten Vertikalkolonnen die Baupläne gitterhafter von oben nach unten; denn bei elektronen-reicheren Atomen kommt die individuelle Eigenschaft weniger zur Geltung usw.

Ausgesprochene Polymorphie (Allotropie, d. h. ein Element selbst tritt in verschiedenen Modifikationen auf) finden wir besonders bei diesen, ihre individuellen Eigenschaften wenigstens teilweise zu Geltung bringenden Elementen. Ferner ist sie an den Übergangsstellen von einem zum anderen Idealtypus zu finden (beispielsweise Mn, Fe, Co, Tl, C, Si, Sn). So dürfen wir die Krystall-Chemie der Elemente in den wesentlichen Zügen als geklärt ansehen.

2. Krystallverbindungen AB zweiwertiger Metalle.

Ist das Metallatom ein zum Edelgas-Typus mit 8 Elektronen in der Außenschale neigendes Element und das Anion ebenfalls ein Edelgas-Typus, so stellen sich nur die hochsymmetrischen Idealfälle (Zinkblende—Wurtzit-Typus, Steinsalz-Typus) ein. Die Verteilung auf die Bauarten ist einzig von den wirksamen Anziehungs-Abständen abhängig, wie in den Arbeiten in der Ztschr. f. Kristallogr. gezeigt wurde. Kationen der ersten und zweiten



Figur 1.

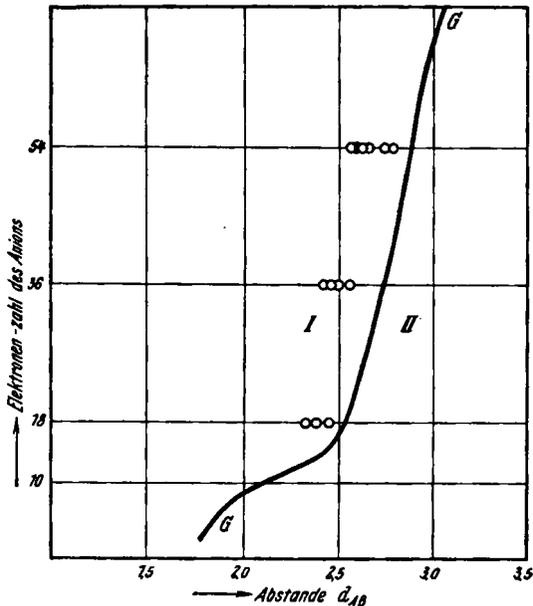
Kürzeste Abstände 1. Sphäre für einfache Krystallverbindungen vom Typus AB ein- bis vierwertiger Elemente. Unter Berücksichtigung der Elektronen-Zahl des „Anions“ ergibt sich, daß die Zugehörigkeit zu einem der vier Struktur-Typen durch den Abstand d_{AB} bestimmt wird

- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| I = Bornitrid-Typus. | II = Zinkblende-Wurtzit-Typus. |
| III = Steinsalz-Typus. | VI = Caesiumchlorid-Typus. |

Nebenreihe sind etwas leichter deformierbar, besonders wenn sie elektronenarm sind; deshalb zeigen PbO und HgO niedriger symmetrische Strukturen, während die Strukturen der Sulfide, Selenide und Telluride von Be, Pb, Zn, Cd, Hg wieder den Idealtypen entsprechen. Bei mittelgroßen Abständen AB stellt sich, wie zu erwarten, Steinsalz-Struktur, bei kleineren Abständen Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur ein.

Um dies allgemein zu veranschaulichen, sind in der Figur 1 die kürzesten Abstände d_{AB} in Ångström-Einheiten und in Abhängigkeit von der Elektronenzahl des Anions für alle bekannten zweiatomaren Verbindungen AB eingetragen, vorausgesetzt, daß sie einem der Haupttypen Zinkblende, Wurtzit, Steinsalz oder Caesiumchlorid angehören. Die Krystallisation der verschiedenen Struktur-Typen ist durch verschiedene Signaturen gegeben (ausgefüllte Kreise, offene Kreise, Kreuze).

Man erkennt, daß sich nach d_{AB} und Elektronenzahl des Anions die Strukturen scharf auseinanderhalten, so daß man für die Existenz der einen oder andern Struktur gut umgrenzte Felder zeichnen kann. Links schließt sich das Feld für die Bornitrid-Struktur an. Gitterhafte Bautypen sind bei diesem extremen Verhältnis der Abstands-Verhältnisse 1. zu 2. Sphäre nicht mehr möglich; die Bornitrid-Struktur ist eine Netz-Struktur.



Figur 2.

Kürzeste Abstände der Rotnickelkies-Struktur. Sie kann an Stelle der Zinkblende-Wurtzit-Struktur in der Nähe der kritischen Kurve Zinkblende-Steinsalz-Struktur auftreten, wenn das Metallatom einer Komplettierungsreihe angehört.

○ = Rotnickelkies-Strukturen. G—G = Grenze für Zinkblende-Wurtzit- und Steinsalz-Typen bei Fehlen einer Deformation.

Gehören die Metallatome den Komplettierungs-Reihen an, wie zweiwertiges Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, so vermag (mit wenigen Ausnahmen) in den Sulfiden, Seleniden und Telluriden das individuelle, etwas niedriger symmetrische Verhalten dieser Metalle sich durchzusetzen. Die Metallatome bilden Ketten, während S, Se, Te ähnliche Nachbarschafts-Bilder wie im Steinsalz-Typus aufweisen. Es entsteht eine typisch abgeleitete Struktur, die Rotnickelkies-Struktur; sie weist auch enge Beziehungen zur hexagonal isometrischen Struktur auf. Daß sie sich an der Grenze zwischen Zinkblende- und Steinsalz-Struktur einstellt, zeigt die Figur 2. Sind die Anionen B komplex, z. B. CO_3 , TiO_3 , SiO_4 , SO_4 , SeO_4 , CrO_4 , WO_4 , MoO_4 , usw., so macht sich zweierlei bemerkbar:

1. Die Abstände $A \rightarrow B$ werden relativ groß, da das Anion erheblichen Platz beansprucht. Zinkblende-Wurtzit-Strukturen müssen daher völlig fehlen, neben Steinsalz-Struktur treten Caesiumchlorid- und Doppel-Diamant-Strukturen auf.

2. Der spezielle polyatomare Bau der Anionen zwingt in den meisten Fällen zu Deformationen, die eine bessere Platzverteilung der Atome zur Folge haben. Er kann auch zu einer gitterstrukturellen Radikalauflösung Veranlassung geben. Außerdem kommt eine allfällige, im Radikal mögliche Symmetrie oft zur Geltung.

Wie es unter Berücksichtigung dieser zwei Gesichtspunkte gelingt, die Strukturen hierher gehöriger Krystallarten z. B. der Calcit- und Aragonit-Reihe, der Scheelit-Gruppe, der Zirkon-Gruppe, des Anhydrites und der Baryt-Gruppe, der Perowskit-Gruppe, der Ilmenit-Reihe mit den hochsymmetrischen Idealfällen in Beziehung zu setzen, muß in den ausführlichen, bereits zitierten Arbeiten nachgelesen werden. Als Ganzes läßt sich, ausgehend von den stereochemischen Idealbildern, auch die Stereochemie dieser Krystallverbindungen völlig systematisch darstellen.

In der Tabelle 2 sind die bekannten Verbindungen AB zweiwertiger Elemente nach ihren Struktur-Beziehungen zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß schon ein großes Beobachtungsmaterial vorliegt. Wie sich in einem Einzelfall die Abhängigkeit vom Strukturtypus und Abstand d_{AB} darstellen läßt, sei am Beispiel von Calciumverbindungen illustriert:

Struktur von Verbindungen AB mit $A = \text{Ca}$.

B =	O	S	Se	CO_3	NCN	SO_4	Te	TiO_3	SnO_3	ZrO_3	MoO_4	WO_4
d_{AB} in ÅE.	2.40	2.84	2.96	2.8— 3.2	3.17~3.1— 3.2		3.17	3.29	3.39	3.46	um 3.8	um 3.8
				Anti- rot- nickel- kies- Struk- tur	Stein- sals- Struk- tur			CsCl-Struktur als Perowskit- Struktur			tetragonaler Doppel- diamant Typus	
				deformierte Steinsalz-Struktur								
Normale Folge				Steinsalz-Struktur				CsCl-Struktur			Doppel- diamant- Struktur r	
$\frac{d_A}{d_{AB}}$				$\sqrt{2}$				$\sqrt{\frac{4}{3}}$				

Man erkennt auch, wie komplexer Bau von B oft Deformationen zur Folge hat.

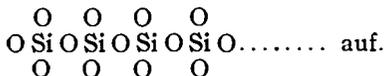
Tabelle 2.

	Zinkblende-Typus	Wurtzit-Typus	Rotnickelkies-Typus und Verwandte	Steinsalz-Typus	CsCl-Typus	Doppel-Diamant-Typus
Ideal-Typen oder nur leicht deformiert	BeS, BeSe, BeTe ZnS, ZnSe, ZnTe CdS, CdSe, CdTe HgS, HgSe, HgTe	MgTe BeO ZnO, ZnS CdS, CdSe	CrS, CrSe, CrTe MnTe FeS, FeSe, FeTe CoS, CoSe, CoTe NiS, NiSe, NiTe	MgO, MgS, MgSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, PbS, PbSe, PbTe CdO CrO MnO, MnS, MnSe FeO Fe[S ₂], Mn[S ₂], CoO Co[S ₂], Ni[S ₂], NiO Ru[S ₂], Os[S ₂], Pt[S ₂]	Ca[TiO ₃] Sr[TiO ₃] Cd[TiO ₃] Ca[ZrO ₃] Sr[ZrO ₃] Ca[SnO ₃]	
	Deformierte Typen		Anti-Rotnickelkies-Typus Ca[CO ₃] Sr[CO ₃] } rhombisch Ba[CO ₃] Pb[CO ₃]	PbO (tetragonal) HgO (rhombisch) CuO (triklin) Mg[CO ₃] rhomboedrisch Ca[CO ₃] (Deformierter NaCl-Typus mit Anklängen an Fe[CO ₃] die Abstands-Verhältnisse des Cd[CO ₃] CsCl-Typus)	Ca[NCN] rhombisch Cu[FeS ₂] tetragonal	Ca[WO ₄] Ca[MoO ₄] Sr[WO ₄] Sr[MoO ₄] Ba[WO ₄] Ba[MoO ₄] Pb[WO ₄] Pb[MoO ₄] alle tetragonal.
		Ilmenit-Typus Mg[TiO ₃], Fe[TiO ₃] Ni[TiO ₃], Co[TiO ₃] Mn[TiO ₃]		Ca[SO ₄] Ba[SO ₄], Ba[SeO ₄], Ba[CrO ₄], Sr[SO ₄], Sr[SeO ₄], Sr[CrO ₄], Pb[SO ₄]		

Nicht minder überzeugend würde sich eine Diskussion der baugitterartigen Krystallverbindungen BAB, ABC usw. gestalten. Wesentlich komplexer werden die Verhältnisse, sofern auch Netze oder Ketten als Baueinheiten in Frage kommen. Es seien an dieser Stelle nur zwei Beispiele erwähnt. Typische Netze als Baueinheiten weist Graphit auf. In der Graphit-Struktur,

die derjenigen von Bornitrid analog ist, wird innerhalb des Netzes das Abstands-Verhältnis Zentralstelle \rightarrow 1. Sphäre : Zentralstelle \rightarrow 2. Sphäre = $1 : \sqrt{3}$, d. h. es wird größer als in irgendeinem hochsymmetrischen, baugitter-artigen Verband. Deshalb stellt sich diese Struktur bei kleinsten Anziehungs-Abständen in Verbindungstypen A und AB (C und BN) ein.

Ausgesprochene, pseudotetragonal gegeneinander gruppierte Bauketten weist Diopsid auf. Die Ketten sind hier bedingt durch den sogenannten metasilicatischen Charakter; denn bei der stets vorhandenen inneren Koordinationszahl vier für Silicate tritt das Metasilicat nur als Kette oder Ring vom Bauplan



So wird es auch gelingen, eine theoretische Stereochemie dieser hochkomplexen Krystallverbindungen zu schaffen und damit die gesamte Stereochemie auf einheitlicher Basis abzuleiten.

Nicht unterlassen sei noch ein kurzer Hinweis, wie die phaenomenologische Krystallographie zum Konstitutions-Nachweis der Krystallverbindungen herbeigezogen werden kann. Die bei freiem Wachstum infolge Stoffmangels entstehenden, endlichen Krystallgestalten sind ein Abbild der Krystallstrukturen, leicht modulationsfähig durch den Charakter des Mediums, in dem sich der Krystallisations-Vorgang abspielt. Die Hauptzonen, denen die Krystallflächen angehören, entsprechen den wichtigsten Koordinations-Richtungen, wobei sehr häufig auch die innerkomplexaren Richtungen dieser Art, sowie die Kettenrichtung und Netzebenenlage deutlich zur Geltung kommen. Die physikalisch wichtigen Flächen: Spaltebenen, Transaktionsflächen usw. sind gleichfalls strukturbedingt, sie enthalten meistens mehrere wichtige Bindungsrichtungen. So ist eine morphologische Klassifikation der Krystallarten nach ihrer statistisch feststellbaren, besonderen Ausbildung und ihrem physikalisch-mechanischen Verhalten möglich, die zugleich eine stereochemische Klassifikation der Krystallverbindungen wird. Im Lehrbuch der Mineralogie¹⁾ ist ein erster dahinzielender Versuch unternommen worden.

Baugitter-Typen oder Krystalle von angenähertem baugitter-artigen Aufbau werden morphologisch-statistisch als isometrische Krystallarten gekennzeichnet sein. Dominieren im Aufbau Ketten, so entstehen sogenannte stengelige Krystalle, meist mit ausgesprochen prismatischer Spaltbarkeit parallel der Kettenrichtung. Bei Baunetzen als Grundeinheiten der Struktur bilden sich tafelige bis blättrige Krystalle aus, die fast stets parallel der Baunetzebene eine gute pinakoidale Spaltbarkeit besitzen. Die Herrschaft des Symmetrie-Prinzipes läßt von kubischer und hexagonaler Symmetrie ausgehende Deformationsreihen konstruieren, die eine Obereinteilung ermöglichen.

So wird auch derjenige, für den die Krystallographie im wesentlichen Physik und Chemie einer besonderen Klasse von Verbindungen, der Krystallverbindungen, ist, die klassische Krystallographie nicht vernachlässigen: dienen ihm doch in erster Linie die krystallmorphologischen Gesetzmäßigkeiten zum sicheren Konstitutions-Nachweis oder zur Konstitutions-Bestätigung.

Zürich, Mineralog. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, Bd. II: Spezielle Mineralogie, Berlin 1926.