

## 194. Isomerien und Substitutionen.

II. Mitteilung.

### Krystalline Konfigurationen

von Paul Niggli.

(7. VII. 47.)

Die erste<sup>1)</sup> Mitteilung enthielt nur diejenigen Ausführungen des am 3. März 1946 in Neuchâtel gehaltenen Vortrages, die sich auf molekulare Konfigurationen bezogen. In der Zwischenzeit sind die Berechnungsmethoden vereinfacht worden<sup>2)</sup>; ferner ist eine Arbeit von *W. G. Schlecht*<sup>3)</sup> erschienen, die teilweise ähnliche Probleme behandelt. Die volle, bei einem gegebenen Anordnungsschema durch Substitutionen erzeugbare Mannigfaltigkeit muss bei der Beurteilung der Mischkrystallbildung berücksichtigt werden, denn die blosse Gegenüberstellung von unregelmässigen und geordneten Mischkrystallen erfasst die in den Eigenschaften zum Ausdruck kommende Variabilität in völlig unzureichendem Maße.

Das Grundproblem ist folgendes: Teilchen A bilden einen durch Koordinationszahl (kz), Koordinationsschema (ksch) und Schemaanordnung (asch) eindeutig charakterisierten krystallinen Komplex (Balken, Schicht, Gitter). Die Teilchen A sollen jedoch in zueinander diadoche Teilchen A', A'', A''' . . . . . gegliedert sein. Welches sind, bei gegebenen mittleren Konzentrationen  $c_{A'}$ ,  $c_{A''}$ ,  $c_{A'''} . . . . .$ , die Verteilungsmöglichkeiten von A', A'', A''' . . . . ., und wie lassen sie sich charakterisieren? Wir denken uns zunächst die Krystallverbindung, wie das ihrem Wesen entspricht, eindimensional (Balken oder Kettenkomplex), zweidimensional (Schichtkomplex) oder dreidimensional (Gitterkomplex) ins Unendliche sich erstreckend, d. h. die Gesamtteilchenzahlen sind unendlich gross. Die Substitutionen durch A', A'', A''' . . . . werden unregelmässige genannt, sofern zwischen dem Vorkommen von A' an einer bestimmten Stelle und dem von A'' oder A''', A'''' an einer beliebigen, z. B. benachbarten Stelle, keine besonderen Korrelationen bemerkbar sind, d. h. die Wahrscheinlichkeit des Doppelereignisses dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Einzelereignisse entspricht. Auf Grund dieser Voraussetzung lässt sich die unregelmässige Verteilung bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen näher beschreiben.

<sup>1)</sup> Molekulare Konfigurationen, *Helv.* **29**, 991—1022 (1946).

<sup>2)</sup> Neuformulierung der Kristallographie, *Exper.* **2** (1946).

<sup>3)</sup> *William G. Schlecht*, Symmetrical arrangement of atoms in aluminosilicates and random arrangement of two kinds of objects in a regular array. *Contrib. to Geochemistry* 1942—1946. U. S. Geological Survey Bull. Nr. 950 (1946).

a) Ungeregelte Mischkristalle. Von Interesse sind in erster Linie zwei Aussagen.

1. Angabe der Wahrscheinlichkeiten, mit denen eine bestimmte Verteilung der diadochen Partikel im Einzelkoordinationschema um ein A' oder A''... auftritt (p-Werte).

2. Angabe der Wahrscheinlichkeiten dafür, dass ein Teilchen A' einem einparametrig zusammenhängenden (z. B. mit dem kürzesten Abstand als Parameter) Unterkomplex bestimmter Teilchenzahl A' angehört.

Wir exemplifizieren an einem Metallkristallgitter, d. h. an einer Kristallverbindung, die nur zueinander diadoche Teilchen enthält. Das einfache kubische Gitter eignet sich gut zur Begriffserläuterung (Fig. 1). Die  $kz$  ist 6, das  $ksch$  kubisch-hexaedrisch, das Anordnungsschema (parallele Wiederholung) so, dass kubisch-holoedrische Gesamtsymmetrie des Punktgitters resultiert. A bestehe lediglich aus zweierlei diadochen Teilchen A' und A'' (binärer Mischkristall).

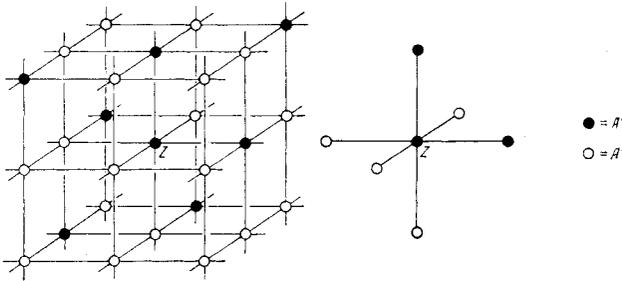


Fig. 1. Für Z gilt  $A'|A'_2A''_4$ .

Die  $kz$  für das Einzelschema um ein Teilchen spaltet sich dann auf in:  $kz'$ , bezogen auf A', und  $kz''$ , bezogen auf A''. Es ist  $kz' + kz'' = 6$ , und es sind rein zahlenmässig folgende Fälle möglich:

Zentralteilchen A' ist umgeben von:

	6 A'	5 A', 1 A''	4 A', 2 A''	3 A', 3 A''	2 A', 4 A''	1 A', 5 A''	6 A''
Symbol	$A' A'_6$	$A' A'_5A''_1$	$A' A'_4A''_2$	$A' A'_3A''_3$	$A' A'_2A''_4$	$A' A'_1A''_5$	$A' A''_6$

Zentralteilchen A'' ist umgeben von:

	6 A'	5 A', 1 A''	4 A', 2 A''	3 A', 3 A''	2 A', 4 A''	1 A', 5 A''	6 A''
Symbol	$A'' A''_6$	$A'' A'_5A''_1$	$A'' A'_4A''_2$	$A'' A'_3A''_3$	$A'' A'_2A''_4$	$A'' A'_1A''_5$	$A'' A''_6$

Das Mischungsverhältnis sei für den Gesamtkristall durch den Bruchteil der Atomsorten A' und A'', bezogen auf Gesamtsumme 1, angegeben. Es ist  $c_{A'} + c_{A''} = 1$  oder  $c_{A''} = 1 - c_{A'}$ . Es bedeutet z. B.  $c_{A'} = 1/8$ , dass 1/8 der Atome zu Sorte A' und 7/8 zu Sorte A'' gehören

(in Fig. 1 schwarz und weiss). Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei unregelmäßiger Verteilung ein bestimmter Gitterpunkt durch  $A'$  repräsentiert wird, ist dann offenbar  $= c_{A'}$ , diejenige, dass an dieser Stelle  $A''$  liegt, ist gleich  $c_{A''} = 1 - c_{A'}$ .

Bei gegebenem, auf den Gesamtkristall bezogenen  $c_{A'}$  möchten wir nun die Wahrscheinlichkeit kennen, die irgend einem der 14 oben unterschiedenen Typen von Koordinationsschemata zukommt. Da durch die Position eines ksch zwischen links und rechts, oben und unten, vorn und hinten unterschieden werden kann, besitzt jede Koordinationsstelle individuellen Charakter, d. h. (siehe I. Mitteilung), das ksch ist mit der Symmetrie  $C_1$  in Rechnung zu stellen. Nun gehören zu jedem Zahlenverhältnis  $A':A''$  positionsverschiedene Unterfälle, deren Zahl aus Tabelle 8 der Mitteilung I (Zeile  $C_1$ ) entnommen werden kann oder die direkt berechenbar ist:

	$ A'_6$	$ A'_5A''_1$	$ A'_4A''_2$	$ A'_3A''_3$	$ A'_2A''_4$	$ A'_1A''_5$	$ A''_6$
Zahl der Fälle	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 6! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 5!1! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 4!2! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 3!3! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 2!4! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 1!5! \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6! \\ 6! \end{array} \right.$
	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$

Setzen wir z. B. voraus, ein Gitterpunkt sei durch  $A'$  gegeben. Dann muss sein ksch 1. Sphäre einem der sieben Typen  $A'|A'_nA''_{6-n}$  angehören, wobei zu jedem Typus der Lagenverteilung nach die entsprechenden Unterfälle gleichrangig in Betracht zu ziehen sind. Das ergibt  $1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1 = 64$  Möglichkeiten. Die 15 Fälle  $A'|A'_2A''_4$  werden beispielhaft durch Fig. 2 veranschaulicht. Vertauschung der äusseren schwarzen und weissen Kugeln ergibt die 15 Fälle  $A'|A'_4A''_2$ .

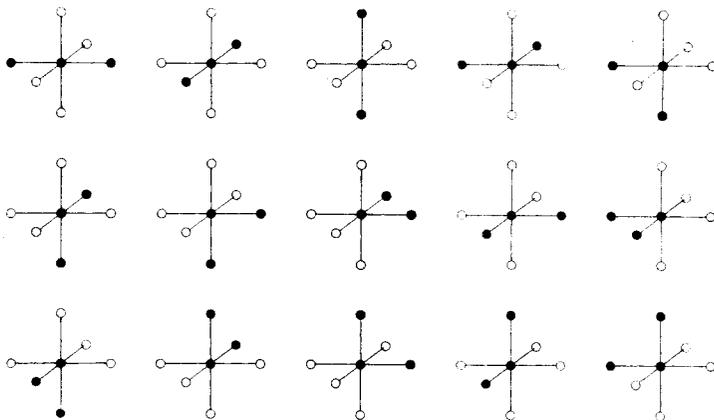


Fig. 2.

Damit bei gegebenem  $c_A$  für den Gesamtkrystall eines der Schemata  $A'_4 A''_2$  um ein gegebenes  $A'$  auftritt, muss für vier Koordinationsstellen die Wahrscheinlichkeit  $c_{A'}$ , für zwei Koordinationsstellen die Wahrscheinlichkeit  $c_{A''}$  eingesetzt werden, d.h. die resultierende Wahrscheinlichkeit ist  $p_{(4+2)} = c_{A'}^4 \cdot c_{A''}^2$ . Da fünfzehn gleichberechtigte Fälle in Frage kommen, ist die Wahrscheinlichkeit, zu einer gegebenen Zentralstelle  $A'$  ein Schema  $A'_4 A''_2$  zu finden, gegeben durch

$$P_{(4+2)} = 15 c_{A'}^4 \cdot c_{A''}^2 = 15 c_{A'}^4 \cdot (1 - c_{A'})^2.$$

Bei Benützung allgemeiner Symbole (Faktoren  $k$  entsprechend  $k_1, k_2 \dots$  vorstehender Tabelle) und Ersatz des  $c_A$  kurzweg durch  $c$  wird  $P_{(kz'+kz'')} = k \cdot c^{kz'} (1-c)^{kz''}$ .

Für ein vorbestimmtes  $c$  muss:

$$1 c^0(1-c)^6 + 6 c^5(1-c)^1 + 15 c^4(1-c)^2 + 20 c^3(1-c)^3 + 15 c^2(1-c)^4 + 6 c^1(1-c)^5 + 1 c^0(1-c)^6 = \Sigma p_c = 1$$

sein und die Einzelglieder dieser Summe geben die Wahrscheinlichkeiten an, um ein  $A'$  herum eine Verteilung der Koordinationsstellen  $A'$  und  $A''$  entsprechend den Exponenten von  $c$  bzw.  $(1-c)$  zu finden. Analoges gilt für die Verteilung von  $A'$  und  $A''$  um ein  $A''$ .

Tabelle 1 gibt für  $c_{A'} = 1/10, 1/8, 1/6, 1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4, 5/6, 7/8, 9/10$  die  $p$ -Werte um  $A'$ , S. 1566.

In Fig. 3 sind in Abhängigkeit von  $c$  die Wahrscheinlichkeiten dafür, dass zu einem  $A'$  als Zentralstelle einer der sieben verschiedenen  $ksch$ -Typen gehört, mit  $kz' + kz'' = 6$  graphisch dargestellt. Es geht z. B. daraus hervor, daß bei unregelmässigen Substitutionsmischkrystallen beim Konzentrationsverhältnis  $A':A'' = 1:2$  ( $c = 0,33$ ) die Wahrscheinlichkeit, dass sich um ein gegebenes  $A'$  in erster Sphäre 2  $A'$  und 4  $A''$  befinden, nur  $p = 0,329$  ist. Bei  $A':A'' = 1:1$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass um ein gegebenes  $A'$  gerade 3  $A'$  und 3  $A''$  auftreten, nicht grösser als  $p = 0,3125$ . Wollen wir in Unkenntnis des Umstandes, ob ein Gitterpunkt  $A'$  oder  $A''$  ist, die Wahrscheinlichkeit dafür festlegen, dass um diesen Punkt die Koordinationsverhältnisse  $kz':kz''$  entsprechend  $A'_n A''_{(6-n)}$  auftreten, so müssen wir für das Schema  $A'_n | A'_n A''_{(6-n)}$  die Zahlen der Tabelle 1 mit  $c_{A'}$ , für das Schema  $A''_n | A'_n A''_{(6-n)}$  mit  $(1 - c_{A'})$  multiplizieren.

Derartige für beliebige  $kz$  und  $ksch$  leicht zu verallgemeinernde Berechnungen charakterisieren in bezug auf die Einzelkoordinationsverhältnisse die unregelmässige Mischkrystallbildung und zeigen die Unterschiede gegenüber den später zu erwähnenden geregelten Mischkrystalltypen.

**Tabelle 1.**  
p-Werte für kubisch einfaches Gitter binärer Mischkristalle.

$c_{A'} =$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
p um A' für					
A <sub>6</sub> '	$1 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
A <sub>5</sub> 'A <sub>1</sub> ''	$5,4 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-3}$	0,016
A <sub>4</sub> 'A <sub>2</sub> ''	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	0,008	0,033	0,082
A <sub>3</sub> 'A <sub>3</sub> ''	0,015	0,026	0,054	0,132	0,219
A <sub>2</sub> 'A <sub>4</sub> ''	0,098	0,137	0,201	0,297	<b>0,329</b>
A <sub>1</sub> 'A <sub>5</sub> ''	0,354	0,385	<b>0,402</b>	<b>0,356</b>	0,263
A <sub>6</sub> ''	<b>0,531</b>	<b>0,449</b>	0,335	0,178	0,088
$\Sigma p$	1	1	1	1	1

$c_{A'} =$	1	2	3	5	7	9
	2	3	4	6	8	10
p um A' für						
A <sub>6</sub> '	0,0156	0,088	0,178	0,335	<b>0,449</b>	<b>0,531</b>
A <sub>5</sub> 'A <sub>1</sub> ''	0,0938	0,263	<b>0,356</b>	<b>0,402</b>	0,385	0,354
A <sub>4</sub> 'A <sub>2</sub> ''	0,2344	<b>0,329</b>	0,297	0,201	0,137	0,098
A <sub>3</sub> 'A <sub>3</sub> ''	<b>0,3125</b>	0,219	0,132	0,054	0,026	0,015
A <sub>2</sub> 'A <sub>4</sub> ''	0,2344	0,082	0,033	0,008	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
A <sub>1</sub> 'A <sub>5</sub> ''	0,0938	0,016	$4,4 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-5}$
A <sub>6</sub> ''	0,0156	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
$\Sigma p$	1	1	1	1	1	1

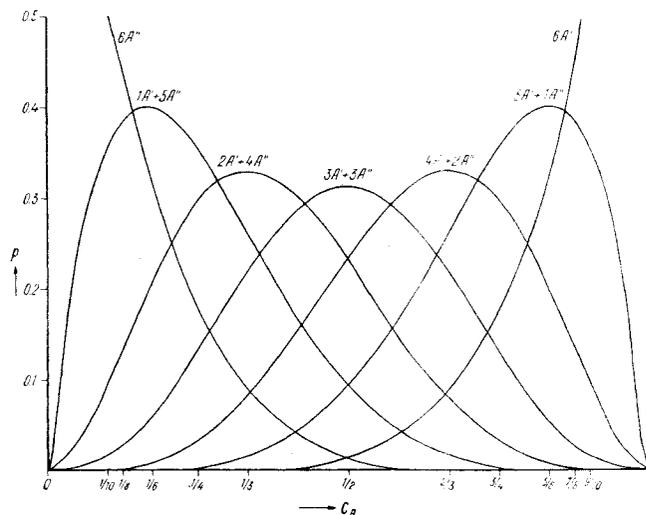


Fig. 3.

Allein gerade im Hinblick auf diesen Vergleich ist noch eine andere Darstellung von Interesse. Wir fassen die Teilchenpunkte als Punkte von Graphen auf (Begriff eingeführt 1878 durch *Sylvester*; siehe z. B. *Dénes König*, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig 1936), wobei im folgenden zunächst als Verbindungslinien nur die kürzesten, den sogenannten Bindungsrichtungen des ksch entsprechenden Geraden in Frage kommen. Im behandelten Würfelgitter sind es die Würfelkanten der Kantenlänge des Elementarwürfels. Sind nun zweierlei oder vielerlei diadoche Teilchen im gleichen Gesamtgitterkomplex (z. B. Würfelgitter) vorhanden, so sollen nur diejenigen Teilchen  $A'$  unter sich einen homogenen zusammenhängenden Streckenkomplex oder Teilgraphen bilden, welche durch kürzeste Bindungsabstände als Kanten verbunden sind. Die Frage ist dann: mit welcher Wahrscheinlichkeit treten bei unregelmäßiger Substitution zusammenhängende Teilgraphen einer bestimmten Teilchenzahl auf, oder welches ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein gegebenes Teilchen einem solchen Strukturkomplex angehört.

Zur Veranschaulichung ist in Fig. 4 eine Netzebene des Würfelgitters dargestellt mit homogenen Teilgraphen  $A'$  verschiedener Teilchenzahl (1, 2, 2, 3, 4, 5). Jeder Teilgraph  $A'$  ist von anderen durch Punkte  $A''$  in erster Sphäre isoliert.

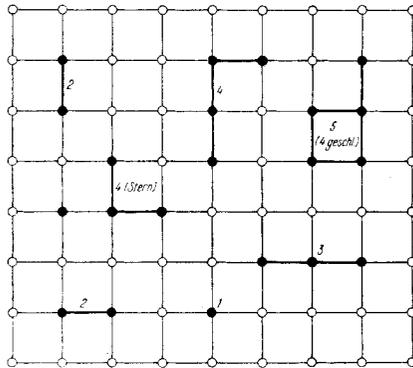


Fig. 4.

Es gibt offene und geschlossene Kantenfolgen innerhalb der in Betracht zu ziehenden homogenen Teilgraphen oder Komplexe, Endpunkte (bei offenen Kantenfolgen) und innere Knotenpunkte. Nicht geschlossene Kantenzüge werden auch als Bäume bezeichnet. Sie besitzen mindestens zwei Endpunkte, können aber auch mehr enthalten, wenn von einem Zentralpunkt mehrere Kanten ausgehen (z. B. von einer Zentralstelle des ksch). Ist ein innerer Knotenpunkt Endpunkt sämtlicher Kanten, so spricht man im speziellen von einem Stern, und es kann in unserem Fall die Zahl der von einem Zentrum

ausgehenden Kanten definitionsgemäss höchstens gleich der  $kz$  erster Sphäre sein. Für Bäume (inklusive Sterne) ist die Anzahl der Knotenpunkte (Teilchen) um 1 grösser als die Kantenzahl. Sinngemäss können auch die homogenen Teilgraphen eines Mischgitters ursprünglich als Bäume betrachtet werden, da von einem Teilchen als Zentralstelle des  $ksch$  ausgegangen werden kann (Wurzelpunkt); geschlossene Kantenzüge entstehen dann, wenn sich ein Punkt des Kantenzuges einem anderen bis auf den Grundabstand nähert, so dass er in sein Koordinationsschema fällt. So ist es möglich, den geschlossenen Kantenzug der Fig. 5 (kubisch einfaches Gitter) ursprünglich als Baum zu betrachten, z. B. mit den Kanten  $1 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 5$ ,  $1 \rightarrow 7$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 4$ ,  $5 \rightarrow 6$ ,  $7 \rightarrow 8$  (Zahl der Kanten =  $8 - 1 = 7$ ). Es haben sich dann die fünf gleichberechtigten Kanten  $2 \rightarrow 8$ ,  $8 \rightarrow 4$ ,  $6 \rightarrow 7$ ,  $6 \rightarrow 4$ ,  $3 \rightarrow 5$  selbsttätig eingestellt; sie führten zur Verwitterung. Allein die gleiche Figur ist von 1 ausgehend auch auf anderem Wege konstruierbar, was beim Abzählen der Möglichkeiten, alle grundsätzlich voneinander verschiedenen Teilgraphen bestimmter Teilchenzahlen zu bekommen, zu berücksichtigen ist. Es erschwert dieser Umstand die Diskussion, so dass zur Vermeidung von Fehlern nach logischen Ableitungsprinzipien Umschau gehalten werden muss.

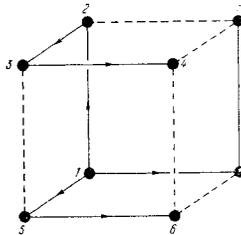


Fig. 5.

Generell gilt in unserem Fall naturgemäss folgendes:

1. Die Maximalzahl der von einem Punkt ausstrahlenden Kanten ist =  $kz$ .

2. Ist  $g$  die Teilchenzahl des zusammenhängenden Teilgraphen, so ist  $g - 1$  die Minimalzahl einfacher Bindungsrichtungen (Kanten), welche die  $g$  Punkte miteinander verbinden.

3. Zu jedem Punkt des Teilgraphen (sofern dieser nicht Einpunktnr ist) gehört mindestens ein Punkt des ihm zugeordneten  $ksch$ .

4. Alle  $g$ -Punkte des zusammenhängenden Teilgraphen sind zugleich Punkte eines zusammenhängenden Systemes von Koordinationspolyedern, die je nach der Struktur nur Ecken oder auch Kanten bzw. Flächen gemeinsam haben können. Die Maximalzahl verschiedener, einander berührender Koordinationspolyeder, die für einen

Teilgraphen von  $g$ -Punkten notwendigerweise zu berücksichtigen ist, kann als  $g/2$  bzw.  $(g - 1)/2$  in Rechnung gestellt werden.

5. Besteht ein Teilgraph aus  $A'$ , so ist die Summe der im Teilgraphen abgesättigten Koordinationszahlen ( $\Sigma kz'$ ) gleich der doppelten Anzahl der Kanten, also minimal  $= 2g - 2$ . Es kann  $\Sigma kz'$  wesentlich grösser sein, wenn Ringschluss auftritt; die Maximalzahl hängt vom  $ksch$  und seiner Anordnung ab. Ein einfacher Ringschluss erhöht  $\Sigma kz'$  auf  $2g$ ; im kubischen Gitter kann bei 8 Teilchen der räumliche Ringschluss bereits zu  $\Sigma kz' = 3g$  (siehe Fig. 5) führen.

6. Ist für  $g$  Teilchen die  $\Sigma kz'$  im Komplex  $A'$  gegeben, so ist die Maximalzahl der nach aussen strahlenden Bindungsrichtungen, die mit  $A''$  abgesättigt sein müssen, damit der Komplex isoliert bleibt, gegeben durch  $kz \cdot g - \Sigma kz' = i$ . Die in Betracht zu ziehende Zahl kann jedoch kleiner sein, wenn verschiedene der  $g$ -Teilchen gemeinsame Koordinationsstellen  $A''$  haben.

Für das kubische Gitter sei dies an zwei Beispielen (Fig. 6 und Fig. 7) dargestellt.

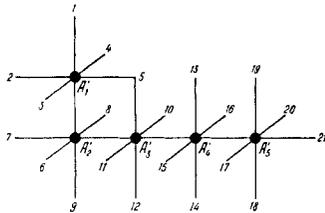


Fig. 6.

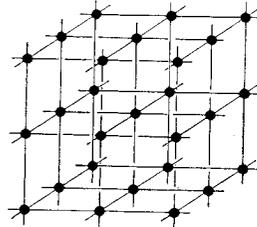


Fig. 7.

Für Fig. 6 gilt:

$g = 5$ ;  $\Sigma kz' = 2 \times 5 - 2 = 8$ ;  $kz g - \Sigma kz' = 5 \times 6 - 8 = 22$ , zum  $g$ -Komplex gehörige  $i$ -Zahl  $= 22 - 1 = 21$ , da 5 sowohl zu  $A'_1$  als auch  $A'_3$  gehört.

Für Fig. 7 gilt:

$g = 27$ ;  $\Sigma kz' = 1 \times 6 + 6 \times 5 + 12 \times 4 + 8 \times 3 = 108$ . Die Minimalzahl für  $\Sigma kz'$  wäre  $54 - 2 = 52$ , sie ist hier infolge der vielfachen Ringschlüsse nicht  $2g - 2$ , sondern  $4g$ . Nach aussen strahlen  $i = 6 \times 1 + 12 \times 2 + 8 \times 3 = 54$  unabgesättigte Koordinationsrichtungen, die zur Isolierung des Komplexes von  $A''$  abgesättigt sein müssen. Es ist hier  $i = 27 \times 6 - 108 = 54$ , weil keines der nächsten  $A''$  zu mehreren  $A'$  gehört.

7. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen einem bestimmten Komplex von  $g$ -Teilchen  $A'$  (mit  $i$ -Teilchen der Isolierschicht  $A''$ ) angehört, ist in binären Mischkristallen mit der Konzentration  $c_{A'}$ , offenbar durch folgendes Produkt gegeben:

$$g \cdot c_{A'}^g \cdot (1 - c_{A'})^i.$$

Siehe darüber auch *W. G. Schlecht* (loc. cit.). Sie wäre z. B. bei  $c_{A'} = 1/3$ , für Fig. 6 gegeben durch  $5 \times (1/3)^5 \times (2/3)^{21}$  und für Fig. 7 durch  $27 \times (1/3)^{27} \times (2/3)^{54}$ .

8. Wird nur nach der Wahrscheinlichkeit  $W_g$  dafür gefragt, dass ein Teilchen  $A'$  einem derart zusammenhängenden Komplex von  $g$ -Teilchen  $A$  angehört, so sind zunächst die verschiedenen Anord-

nungsmöglichkeiten von zusammenhängenden Graphen von  $g$ -Teilchen abzuleiten. Sie zerfallen im allgemeinen in  $\gamma_1$  Anordnungen mit  $i_1$  Isolierstellen,  $\gamma_2$  Anordnungen mit  $i_2 \dots$ ,  $\gamma_n$  Anordnungen mit  $i_n$  Isolierstellen, so daß  $W_g$  allgemein zu einer Summationsformel vom Charakter

$$W_g = g \{ \gamma_1 c_A^g (1 - c_A)^{i_1} + \gamma_2 c_A^g (1 - c_A)^{i_2} + \dots + \gamma_n c_A^g (1 - c_A)^{i_n} \}$$

wird. Dabei ist allerdings zu fragen, welche Anordnungen für eine bestimmte Problemstellung zu berücksichtigen sind und ob bei der Ableitung der Möglichkeiten nicht verschiedene Ausgangssituationen zum gleichen Endresultat führen. Diese Diskussionen sind nur unter Kenntnis der Symmetrieverhältnisse durchführbar.

9. Wird bereits vorausgesetzt, dass ein Gitterpunkt der Sorte  $A'$  angehört, so ist bereits über eine Wahrscheinlichkeit  $c_{A'}$  verfügt, und die Wahrscheinlichkeit  $w_g$  dass dieser Gitterpunkt  $A'$  nun einem zusammenhängenden Komplex von  $g$  Punkten  $A'$  angehört, wird dann zu

$$w_g = g \{ \gamma_1 c_{A'}^{g-1} (1 - c_{A'})^{i_1} + \gamma_2 c_{A'}^{g-1} (1 - c_{A'}^{i_2}) + \dots \}$$

10. Handelt es sich um Gitterkomplexe, in denen nicht alle Punkte parallel gleich von anderen umgeben sind, so treten weitere Einschränkungen auf, sofern man voraussetzt, dass der in Betracht zu ziehende Gitterpunkt eine bestimmte Stellung besitzt. So können beispielsweise in bestimmten Fällen Baumotive in zwei spiegelbildlich zueinander stehenden Stellungen I und II (Fig. 8) auftreten. Wird nun vorausgesetzt, dass der Ausgangspunkt dem Wurzelpunkt eines Motives I (Fig. 8) angehört, so fallen Motive mit Stellung II für ihn ausser Betracht usw.

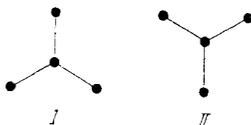


Fig. 8.

Die Wahrscheinlichkeiten  $w_g$  in  $A'$  Abhängigkeit von  $c_{A'}$  sind für die Beurteilung einer unregelmäßigen Substitution mindestens so aufschlussreich wie die  $p$ -Werte. Wie sie im Einzelfall auf systematischem Wege gewonnen werden können, sei zunächst wiederum am Beispiel des einfachen kubischen Gitters dargetan.

$w_1$  für  $A'$  eines Mischkristalles  $A', A''$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein  $A'$ -Teilchen in erster Sphäre von 6  $A''$  umgeben ist, die es isolieren. Einsetzen in die obigen Formeln ergibt, wenn  $c_{A'}$  kurzweg mit  $c$  bezeichnet wird, zu:

$$w_1 \text{ für } A' = 1 \cdot c^0 (1 - c)^6 = (1 - c)^6,$$

was selbstverständlich identisch ist mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  für das  $k_{sch} A'|6A''$ .

Für  $w_2$ , bezogen auf ein  $A'$ , kommen die sechs Möglichkeiten der Fig. 9 in Frage, die sich nach Satz 4, S. 1568 auf ein einziges ksch beziehen und deren Zahl zu

$$\frac{6!}{115!} = 6.$$

unmittelbar berechnet wird. Alle sechs Fälle sind, bezogen auf die Symmetrie  $O_h$ , gleichwertig und ergeben daher die gleiche Anzahl  $i$ , nämlich  $12 - 2 = 10$ . Mit der Zahl  $g = 2$  ist nicht zu multiplizieren, da 1 und 3, 2 und 4, 5 und 6 sich nur dadurch unterscheiden, ob von  $A'_1$  oder  $A'_2$  ausgegangen wird. Oder anders ausgedrückt:  $\gamma_1$  wäre nicht 6, sondern 3. Somit ist  $w_2 = 6 c(1 - c)^{10}$ .

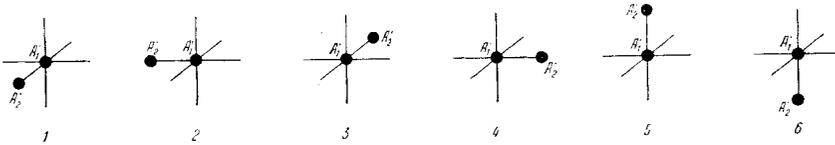


Fig. 9.

Für  $w_3$  braucht man gleichfalls nur ein ksch oder Koordinationspolyeder zu berücksichtigen. Ein  $A'$ -Punkt kann zum Zentralpunkt dieses ksch genommen werden; dann sind zwei Koordinationsstellen ebenfalls  $A'$ . Zahl der Fälle gleich

$$\frac{6!}{2!4!} = 15.$$

Entsprechend den früheren Ausführungen ist  $\Sigma kz' = 2 + 1 + 1 = 4 = 2 \times 3 - 2$ . Aus Tabelle 8 der I. Mitteilung folgt, dass die 15  $C_1$ -Fälle in bezug auf die höchstmögliche Symmetrie ( $O_h$ ) in nur zwei ungleichwertige zerfallen, entsprechend den Figuren 10a und b als Typen. Dem Typus a gehören drei, dem Typus b zwölf Fälle an. Es genügt daher, die  $i$ -Zahlen für die zwei Typen zu bestimmen; sie lauten für a:  $i = 3 \times 6 - 4 = 14$ , und für b:  $i = 3 \times 6 - 4 - 1 = 13$ . Ein Punkt  $A'$  kann irgendeiner der drei Punkte einer der 15 verschiedenen Komplexe sein, somit ist

$$w_3 = 3 \times 3 \times c^2 (1 - c)^{14} + 3 \times 12 \times c^2 (1 - c)^{13}.$$

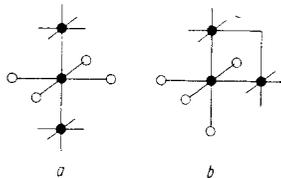


Fig. 10.

Für  $w_4$  (Viererkomplexe) ist bereits zu berücksichtigen, dass die  $A'$ -Punkte zu einem oder zu zwei Koordinationschemata gehören

können, und dass bei vier Punkten erstmals Ringschlüsse auftreten. Kann ein A'-Punkt zur Zentralstelle eines ksch gewählt werden, dem auch die drei anderen A'-Punkte angehören, so tritt um dieses A' eine Verteilung  $3 A' 3 A''$  auf. Das ergibt (siehe Tabelle 8, I. Mitteilung unter  $C_1$ )  $6!/3!3! = 20$  verschiedene Fälle, die (siehe Tabelle 8, I. Mitteilung unter  $O_h$ ) in zwei Typen zerfallen, entsprechend Fig. 11 a und b. Gehören 3 A' einem Koordinationsschema an und ist ein A' Zentralstelle eines benachbarten, so sind die fünf Typen c bis g der Figur 11 zu unterscheiden und in bezug auf verschiedene Stellungs-möglichkeiten abzuzählen (66 Fälle).

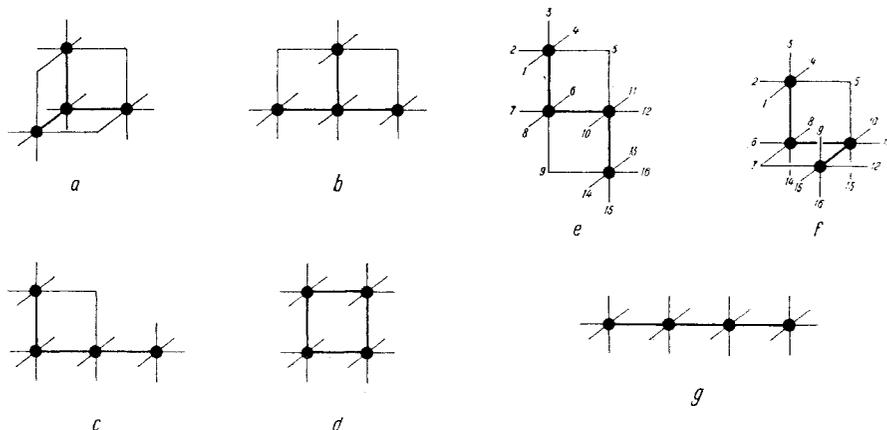


Fig. 11.

Es gibt der Orientierung nach

	a	b	c	d	e	f	g
Zahl der Fälle =	8	12	24	3	12	24	3
i =	15	16	17	16	16	16	18

Da *W. G. Schlecht*, der diesen Fall auch anführt, andere Zahlenwerte mitteilt, mag es erwünscht sein, die Ableitung noch allgemeiner zu fassen. Müssen zwei Koordinationszentren benützt werden, so sind diese am besten so zu wählen, dass sie als Mittelteilchen der Konfiguration durch eine kürzeste Bindung in einer der drei Koordinationsrichtungen miteinander verbunden sind, z. B. nach Fig. 12.

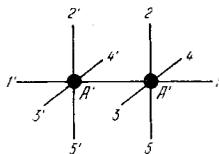


Fig. 12.

Es gibt zwanzig Fälle, bei denen die zwei weiteren A'-Teilchen nur gestrichenen oder nur einfachen Zahlen entsprechen, die sich somit auf ein einziges ksch zurückführen lassen. Wird eine einfache mit einer gestrichenen Zahl kombiniert, so sind an sich  $5 \times 5 = 25$  Fälle denkbar. Allein die Quadrate  $A' A' 2 2'$  und  $A' A' 5 5'$  sowie  $A' A' 4 4'$  und  $A A 3 3'$  sind paarweise als gleich zu betrachten. Beide leiten sich noch je zweimal ab,

wenn  $A' A'$  senkrecht steht oder von vorn nach hinten verläuft. Dazu kommt dann je zweimal das Quadrat in einer Vertikalebene vorn-hinten. Somit sind 22 Fälle mit 3 zu multiplizieren, entsprechend den drei Richtungen der Strecke  $A' A'$  gemäss Fig. 13; das ergibt wie bei der vorübergehenden Ableitung total  $66 \div 20 = 86$  Fälle zu je 4 Punkten, d. h. total 344 Möglichkeiten. Unter Berücksichtigung der  $i$ -Zahlen wird somit

$$w_4 = 4 \times 8 \ c^3(1-c)^{15} + 4(12+3+12+24)c^3(1-c)^{16} + 4 \times 24 \ c^3(1-c)^{17} + 4 \times 3 \ c^3(1-c)^{18} \\ = 32 \ c^3(1-c)^{15} + 204 \ c^3(1-c)^{16} + 96 \ c^3(1-c)^{17} + 12 \ c^3(1-c)^{18}.$$

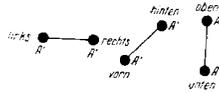


Fig. 13.

Da  $w_4$  im vorgegebenen Gitter für viele  $c$  schon sehr klein ist, wollen wir die Untersuchung hier abbrechen. Die Fig. 14 zeigt, wie sich generell die  $w$ -Werte in Abhängigkeit von  $c$  zu Kurven verbinden lassen. Zum Vergleich mit den  $p$ -Werten ist folgendes zu beachten.

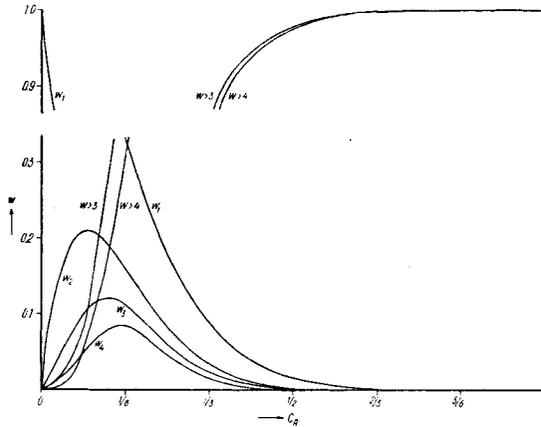


Fig. 14.

Für  $c_{A'} = c = 1/2$  ist beispielsweise die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $A'$  in erster Sphäre 3  $A'$  um sich gruppiert hat, nach Tabelle 1 durch den Wert 0,3125 gegeben, die Wahrscheinlichkeit  $w_4$  jedoch, d. h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $A'$  irgend einem zusammenhängenden Graph von vier und nur vier Teilchen angehört, ist 0,0006.

Das bedeutet naturgemäss, bezogen auf ein  $A'$ , dass das ksch mit 3  $A'$  und 3  $A''$  noch in vielen anderen zusammenhängenden Graphen mit mehr als nur vier Teilchen  $A'$  auftritt, während andererseits in  $w_4$  auch Konfigurationen und Teilchen mit anderer Verteilung von  $kz'$  und  $kz''$  vorkommen.

Im Hinblick auf die grosse Bedeutung, die dem innen-zentrierten Würfel, der sogenannten Wolframstruktur, in der Metallkunde zukommt, mag es von Interesse sein, diesen Fall analog zu behandeln.

**Tabelle 2.**  
wg-Werte für kubisch einfaches Gitter, bezogen auf A'.

	Der A'Graph ist ein					
	Ein- punktner g = 1	Zwei- punktner g = 2	Drei- punktner g = 3	Vier- punktner g = 4	> Drei- punktner g > 3	> Vier- punktner g > 4
$c_{A'} = \begin{matrix} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \Big _6$	0,3349	0,1615	0,1129	0,0828	0,3907	0,3079
$= \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{matrix} \Big _3$	0,0878	0,0347	0,0240	0,0181	0,8535	0,8354
$= \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{matrix} \Big _2$	0,0156	0,0029	0,0012	0,00061	0,9803	0,9797
$= \begin{matrix} 2 \\ -2 \\ 2 \\ -2 \\ 2 \\ -2 \\ 2 \\ -2 \\ 2 \end{matrix} \Big _3$	0,0014	0,00007	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-6}$	0,9979	0,9979
$= \begin{matrix} 5 \\ -5 \\ 5 \\ -5 \\ 5 \\ -5 \\ 5 \\ -5 \\ 5 \end{matrix} \Big _6$	0,00002	$8,3 \times 10^{-8}$	$1,99 \times 10^{-9}$	$8,46 \times 10^{-11}$	0,9999..	0,9999..
$= 1$	0	0	0	0	1	1

Wir können von den Koordinationspolyedern als solchen, also der Tabelle 14 (I. Mitteilung) ausgehen oder auch die Gleichung und Tabelle für den innen-zentrierten Würfel als solchen ableiten. Die Symmetriegleichung für die 9 Punkte der Fig. 15 lautet beispielsweise für kubisch-enantiomorphe Symmetrie:

$$\frac{1}{24} (f_1^9 + 6 f_4^2 f_1^1 + 9 f_2^4 f_1^1 + 8 f_3^2 f_1^3)$$

und hierfür würden sich die Isomerenzahlen gemäss Tabelle 3 berechnen.

**Tabelle 3.**  
Koordinations-Würfel mit Zentrum (9 Punkte)  
kubisch-enantiomorph

$$\frac{1}{24} (f_1^9 + 6 f_4^2 f_1^1 + 9 f_2^4 f_1^1 + 8 f_3^2 f_1^3)$$

Isomerenzahlen.

$x^9$	1	$x^4y^3z^2$	59	$x^3y^3zuv$	424
$x^6y$	2	$x^3y^3z^3$	72	$x^3y^2z^2uv$	630
$x^7y^2$	4	$x^6yzu$	23	$x^2y^2z^2u^2v$	1890
$x^6y^3$	6	$x^5y^2zu$	63	$x^4yzuvw$	630
$x^5y^4$	10	$x^4y^3zu$	109	$x^3y^2zuvw$	1260
$x^7yz$	5	$x^4y^2zu$	162	$x^2y^2z^2uvw$	1890
$x^6y^2z$	13	$x^3y^3z^2u$	212	$x^3yzuvwh$	2520
$x^5y^3z$	23	$x^3y^2z^2u^2$	324	$x^2y^2zuvwh$	3780
$x^5y^2z^2$	36	$x^5yzuv$	126	$x^2yzuvwhk$	7560
$x^4y^4z$	33	$x^4y^2zuv$	315	$xyzuvwhkl$	15120
Lage fixiert		Beispiele:			
$x^5y^4 = 126$		$x^3y^3z^3 = 1680$		$xyzuvwhkl = 362880$	

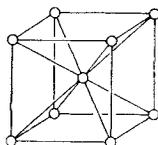


Fig. 15.

Für die nur zwei Teilchensorten umfassenden Isomeren gestaltet sich bei der Symmetrie  $C_1$  (also Lage fixiert, keinerlei spezielle Deckoperationen) die Zahl der Isomeren zu:

$x^9$ 1	$x^8y$ 9	$x^7y^2$ 36	$x^6y^3$ 84	$x^5y^4$ 126	$x^4y^5$ 126	$x^3y^6$ 84	$x^2y^7$ 36	$xy^8$ 9	$y^9$ 1
$x x^8 = 1$	$x x^7y = 8$ $y x^8 = 1$ 9	$x x^6y^2 = 28$ $y x^7y = 8$ 36	$x x^5y^3 = 56$ $y x^6y^2 = 28$ 84	$x x^4y^4 = 70$ $y x^5y^3 = 56$ 126	symmetrisch zu links stehend				

Die kubisch enantiomorph verschiedenen Fälle für  $x^5y^4$  sind beispielhaft durch Fig. 16 veranschaulicht. Entsprechend Tabelle 14 der I. Mitteilung für den Achtpunktner finden sich darunter sieben Fälle mit einem  $A'$  als Zentralpunkt und 4  $A'$  und 4  $A''$  in den Ecken,

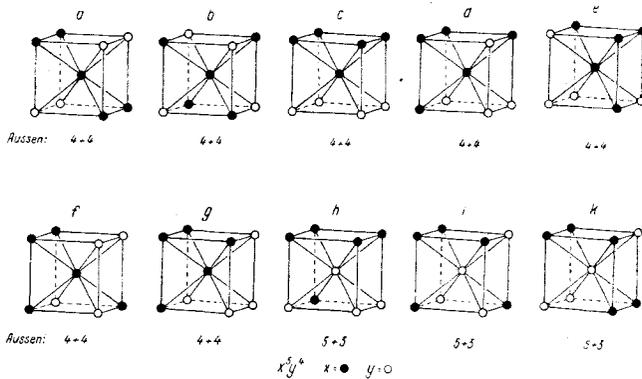


Fig. 16.

sowie drei Fälle mit  $A''$  als Zentralpunkt und 5  $A'$  und 3  $A''$  (bzw.  $x^5y^3$ ) in den Ecken. Das zeigt zugleich, dass Tabelle 14 der I. Mitteilung bereits alle notwendigen Daten zu liefern vermag, was auch die zweite Zahlenreihe der kleinen Tabelle für  $x^n y^{8-n}$  beweist. Ist ein  $A'$  als Zentralstelle eines Koordinationsschemas mit acht Koordinationsstellen gegeben, so ist die Wahrscheinlichkeit,  $p_{(kz'+kz'')}$  dafür, dass bei gegebener Konzentration ( $c_{A'} = c$ ) die acht Koordinationsstellen in  $kz'A'$  und  $kz''A''$  zerfallen, gegeben durch  $p_{(kz'+kz'')} = \gamma c^{kz'} (1 - c)^{kz''}$  mit  $\gamma$  als der zur Verteilung gehörigen Isomerenzahl.  $\Sigma_p$  (für gegebenes  $c$ ) ist gleich

$$1 c^8 + 8 c^7(1-c) + 28 c^6(1-c)^2 + 56 c^5(1-c)^3 + 70 c^4(1-c)^4 + 56 c^3(1-c)^5 + 28 c^2(1-c)^6 + 8 c(1-c)^7 + 1(c-1)^8 = 1.$$

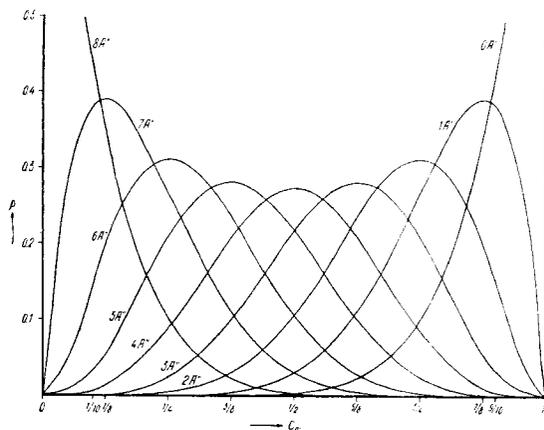


Fig. 17.

Man erhält für einige c-Werte folgende Tabelle 4 der p-Werte, entsprechend der Fig. 17.

Tabelle 4.

p-Werte für Wolframgitter binärer Mischkristalle.

$c_{A'} =$ p um $A'$ für	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	
$A'_8$	$1 \times 10^{-8}$	$5,96 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-5}$	0,0004	
$A'_7 A''_1$	$7,2 \times 10^{-7}$	$3,34 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^{-4}$	0,0052	
$A'_6 A''_2$	$2,27 \times 10^{-5}$	$8,18 \times 10^{-5}$	0,0038	0,0304	
$A'_5 A''_3$	0,0004	0,0011	0,0231	0,1014	
$A'_4 A''_4$	0,0046	0,0100	0,0865	0,2112	
$A'_3 A''_5$	0,0331	0,0561	0,2076	<b>0,2816</b>	
$A'_2 A''_6$	0,1488	0,1964	<b>0,3115</b>	0,2347	
$A'_1 A''_7$	0,3826	<b>0,3927</b>	0,2670	0,1118	
$A''_8$	<b>0,4305</b>	0,3436	0,1001	0,0233	
$c_{A'} =$ p um $A'$ für	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{9}{10}$
$A'_8$	0,0039	0,0233	0,1001	0,3436	<b>0,4305</b>
$A'_7 A''_1$	0,0313	0,1118	0,2670	<b>0,3927</b>	0,3826
$A'_6 A''_2$	0,1094	0,2347	<b>0,3115</b>	0,1964	0,1488
$A'_5 A''_3$	0,2188	<b>0,2816</b>	0,2076	0,0561	0,0331
$A'_4 A''_4$	<b>0,2734</b>	0,2112	0,0865	0,0100	0,0046
$A'_3 A''_5$	0,2188	0,1014	0,0231	0,0011	0,0004
$A'_2 A''_6$	0,1094	0,0304	0,0038	$8,18 \times 10^{-5}$	$2,27 \times 10^{-5}$
$A'_1 A''_7$	0,0313	0,0052	$3,66 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-7}$
$A''_8$	0,0039	0,0004	$1,53 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$

Die Ableitung von  $w_g$ -Werten gestaltet sich wie folgt:

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein gegebenes  $A'$  einem Einerkomplex angehört, ist  $w_1 = (1 - c)^8$ . Sind zwei  $A'$  durch eine der acht Bindungsrichtungen verbunden, so gibt dies acht verschiedene Fälle, von denen je zwei sich nur davon unterscheiden, von welchem der beiden  $A'$  man ausgeht (zentrosymmetrisches  $ksch$ ). Die acht Fälle sind kubisch gleichwertig, besitzen somit als  $i$ -Zahl durchwegs 14. Somit ist  $w_2 = 8 c(1 - c)^{14}$ . Nimmt man das mittlere Teilchen eines zusammenhängenden Dreierkomplexes zur Zentralstelle, so sieht man sofort ein, dass es  $8!/6!2! = 28$  Anordnungsmöglichkeiten gibt, die nach Tabelle 14, I. Mitteilung, bei Höchstsymmetrie in drei Typen a, b, c (Fig. 18) zusammengefasst werden müssen. Für jeden Typus muss  $i$  einzeln bestimmt werden. Somit

$$w_3 = 3 \times 12 c^2 (1 - c)^{17} + 3 \times 12 c^2 (1 - c)^{19} + 3 \times 4 c^2 (1 - c)^{20}.$$

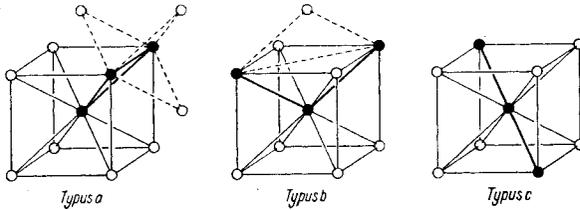


Fig. 18.

Für Komplexe von vier Teilchen gilt folgendes. Von einem nicht randständigen Teilchen müssen mindestens zwei Verbindungsstrecken ausgehen, maximal können es drei sein. Wählt man ein derartiges  $A'$  zur Zentralstelle eines  $ksch$ , so wird zur Ableitung der Mannigfaltigkeit nur ein  $ksch$  benötigt, wenn  $kz' = 3$  ist. Ist  $kz'$  nur = 2, so muss mindestens noch ein damit direkt verbundenes zweites  $A'$  auch  $kz' = 2$  haben und alle vier  $A'$  müssen bei Betrachtung der Koordinationspolyeder um beide innern  $A'$  erhalten werden. Für  $A' | A'_3 A''_5$ , d. h.  $x | x^3 y^5$ , lautet  $\Sigma kz'$  stets  $3 + 1 + 1 + 1 = 6$ . Es gibt nach Tabelle 14, I. Mitteilung,  $8!/3!5! = 56$  verschiedene Fälle, die bei höchstmöglicher Symmetrie zu drei gleichwertigen Typen (Fig. 19) zusammengefasst werden können. Für diese lassen sich wieder die  $i$ -Zahlen bestimmen.

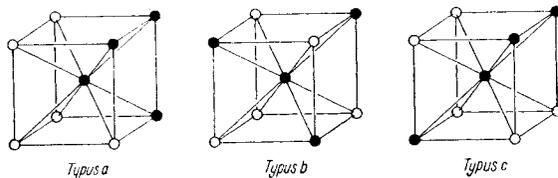


Fig. 19.

Müssen zwei ineinandergestellte Koordinationswürfel, d. h. zwei Koordinationsschemata, deren Zentralstellen durch eine halbe Würfel-diagonale verbunden sind, in Betracht gezogen werden, so gehen wir

von einer der vier Diagonalrichtungen aus, die  $A'A'$  als  $88'$  miteinander verbinden (Fig. 20a der Symmetrie  $D_{3d}$ ). Es können, da das einfache ksch bereits behandelt ist, neben  $8$  und  $8'$  für  $A'$  nur noch Kombinationen eines der sieben Punkte  $1', 2', 3', 4', 5', 6', 7'$  mit einem der sieben Punkte  $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  auftreten. Das gibt an und für sich  $7 \times 7 = 49$  Fälle. Davon können aber einzelne ununterscheidbar oder in analoger Weise mit einem  $88'$  einer anderen Würfel-diagonalrichtung ableitbar sein. Sicherlich gilt dies nicht für die offenen Formen, die ein Mittelstück mit  $A'A'$  der  $kz' 2$  und zwei endständige  $A'$  der  $kz' 1$  (also  $\Sigma kz' = 2 + 2 + 1 + 1 = 6$ ) aufweisen, denn es wird die Gesamtkonfiguration nach der Richtung dieses ausgezeichneten Mittelstückes unterscheidbar sein. Nun sieht man sofort, dass es für eine gegebene Diagonalrichtung verschiedene Typen offener Komplexe gibt, abgeleitet aus der Fig. 20b, in denen die Koordinationswürfel wieder normale Stellung haben. Die Typen sind schematisch dargestellt durch a, b, c, d, e, f, g der Fig. 21.

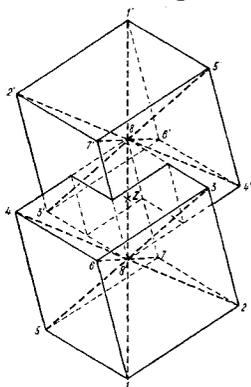


Fig. 20 a.

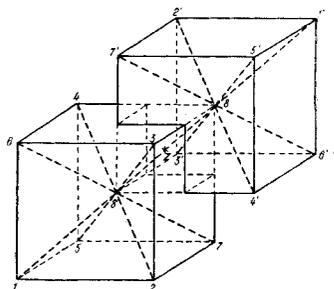


Fig. 20 b.

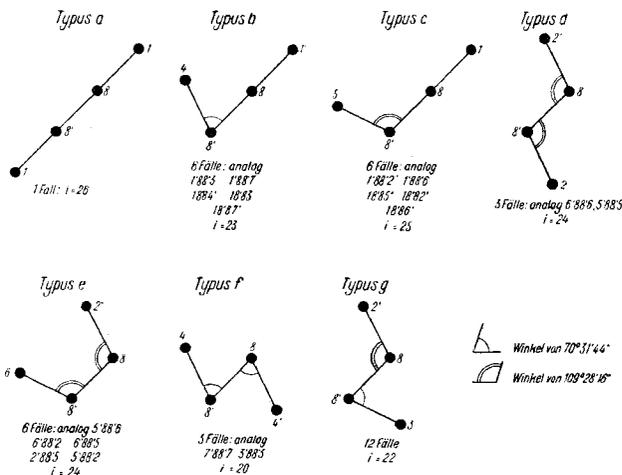


Fig. 21.

Zum Typus  $g$  gehören z. B. 12 Fälle, denn analog wie  $3' 8' 8' 2'$  verhalten sich  $5' 8' 8' 4'$ ,  $6' 8' 8' 4'$ ,  $6' 8' 8' 3'$ ,  $2' 8' 8' 7'$ ,  $5' 8' 8' 7'$ ,  $3' 8' 8' 2'$ ,  $4' 8' 8' 5'$ ,  $4' 8' 8' 6'$ ,  $3' 8' 8' 6'$ ,  $7' 8' 8' 2'$ ,  $7' 8' 8' 5'$ . Total 12 Fälle.  $i = 22$ . Die übrigen Fälle sind bereits den Figuren beige-schrieben. Das ergibt im ganzen:  $1 + 6 + 6 + 3 + 6 + 3 + 12 = 37$  offene Fälle, d. h. gewöhnliche Bäume.

Folgende mit dem Mittelstück  $8' 8'$  verbundene Kombinationen (ursprüngliche Endpunkte):

$$7 \begin{array}{l} \swarrow 4 \\ \leftarrow 6 \\ \searrow 3 \end{array}, \quad 4' \begin{array}{l} \swarrow 3 \\ \leftarrow 7 \\ \searrow 2 \end{array}, \quad 3' \begin{array}{l} \swarrow 4 \\ \leftarrow 5 \\ \searrow 7 \end{array}, \quad 7 \begin{array}{l} \swarrow 3' \\ \leftarrow 6' \\ \searrow 4' \end{array}, \quad 4 \begin{array}{l} \swarrow 2' \\ \leftarrow 3' \\ \searrow 7' \end{array}, \quad 3 \begin{array}{l} \swarrow 7' \\ \leftarrow 5' \\ \searrow 4' \end{array}$$

müssen geschlossene Formen ergeben, da die betreffenden Punkte durch halbe Körperdiagonalen des Grundwürfels, also den für den Streckenzug massgebenden Parameter, miteinander verbunden sind. Die mit Doppelstrich gekennzeichneten Kombinationen treten bei der Aufzählung zweimal auf, so dass im ganzen 12 Fälle (die mit den 37 offenen die Gesamtzahl 49 ergeben) zu diskutieren sind.

Die geschlossenen Komplexformen lassen sich zu zwei Typen (Fig. 22) zusammenfassen.

Typus a planar (analog:  $3' 8' 8' 5'$ ,  $7' 8' 8' 6'$ ; ferner:  $4' 8' 8' 2'$ ,  $5' 8' 8' 3'$ ,  $6' 8' 8' 7'$ . Total 6 Fälle,  $\Sigma kz' = 8$ ;  $i = 22$ ),  
 und Typus b aplanar (analog:  $7' 8' 8' 3'$ ,  $4' 8' 8' 3'$ ,  $4' 8' 8' 7'$ ,  $3' 8' 8' 7'$ ,  $3' 8' 8' 4'$ . Total 6 Fälle,  $\Sigma kz' = 8$ ;  $i = 20$ ).

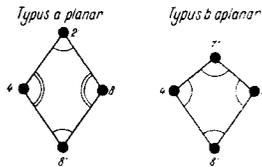


Fig. 22.

Während für das kubisch innen-zentrierte Gitter bei den offenen Formen die Anzahl der Fälle der verschiedenen Typen mit 4 zu multiplizieren ist, da jede der vier Körperdiagonalrichtungen zum Mittelstück werden kann, sind bei den geschlossenen Formen in den verschiedenen Figuren je zwei Körperdiagonalrichtungen gleichwertig und keine Endpunkte der  $kz'$  1 vorhanden. So können auf die Würfel, als Koordinationspolyeder bezogen, nur vier unterscheidbare Fälle des Typus Fig. 22a auftreten und sechs des Typus 22b.

Es sind somit für  $w_4$  in Betracht zu ziehen:  $56 + 4 \times 37 + 6 + 6 = 216$  Fälle zu je 4 Punkten, so dass die  $\Sigma k = 864$  wird. Unter Berücksichtigung der  $i$ -Zahlen ergibt sich:

$$w_4 = 168 c^3(1-c)^{20} + 312 c^3(1-c)^{22} + 128 c^3(1-c)^{23} + 144 c^3(1-c)^{24} + 96 c^3(1-c)^{25} + 16 c^3(1-c)^{26}.$$

Die  $w_g$ -Werte mit  $g = 1$  bis 4 und  $> 4$  sind in Tabelle 5 und Fig. 23 dargestellt.

Tabelle 5.

w<sub>g</sub>-Werte für Wolframstruktur binärer Mischkristalle

	Der A'-Graph ist ein					
	Ein- punktner g = 1	Zwei- punktner g = 2	Drei- punktner g = 3	Vier- punktner g = 4	Ein- bis Vier- punktner g = 1 bis 4	> als Vier- punktner g > 4
c <sub>A'</sub> = 1/10	0,4305	0,1830	0,1233	0,0819	0,8187	0,1813
= 1/8	0,3436	0,1542	0,1156	0,0856	0,6990	0,3000
= 1/4	0,1001	0,0356	0,0288	0,0232	0,1877	0,8123
= 3/8	0,0233	0,0042	0,0025	0,0015	0,0315	0,9685
= 1/2	0,0039	0,0002	8,87 × 10 <sup>-5</sup>	3,27 × 10 <sup>-5</sup>	0,0042	0,9958
= 5/8	0,0004	5,44 × 10 <sup>-6</sup>	9,34 × 10 <sup>-7</sup>	1,64 × 10 <sup>-7</sup>	0,0004	0,9996
= 3/4	1,53 × 10 <sup>-5</sup>	2,24 × 10 <sup>-8</sup>	1,26 × 10 <sup>-9</sup>	7,3 × 10 <sup>-11</sup>	0,0001	0,9999
= 9/10	1 × 10 <sup>-8</sup>	7,20 × 10 <sup>-14</sup>	2,95 × 10 <sup>-16</sup>	1,25 × 10 <sup>-18</sup>	sehr klein	nahezu 1

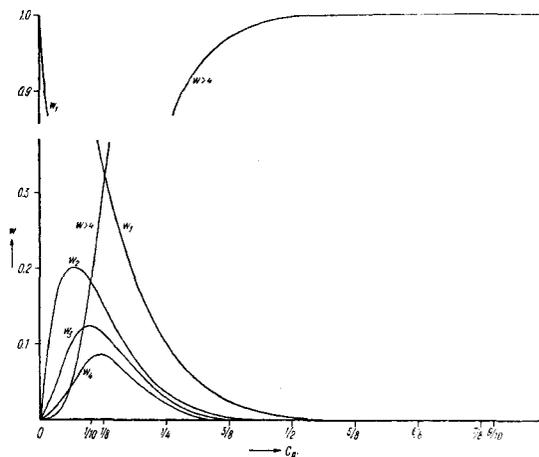


Fig. 23.

Man erkennt, dass bereits bei  $c_{A'}$  um 0,16 (zwischen 1/8 und 1/4) die Wahrscheinlichkeit, ein A' gehöre einem Komplex mit mehr als vier Teilchen an, gleich gross wird wie die, dass es einem Komplex mit nur einem bis vier Teilchen A' zuzuordnen ist. Für alle grösseren  $c_{A'}$  sind die Wahrscheinlichkeiten, zu Komplexen mit  $g > 4$  zu gehören, grösser. Bei  $c_{A'} = 3/4$  ist die Wahrscheinlichkeit, ein A' sei mit weniger als 5 A' direkt verbunden, nur noch 1/10000.

Die sorgfältige Ableitung der verschiedenen einparametrischen Komplexe, unter Zusammenfassung der symmetrieverwandten Fälle zu Typen, gestattet zugleich, ein Problem der Chemie der hochpolymeren Stoffe in Angriff zu nehmen, nämlich dasjenige der sogenannten Konstellationsisomerie, soweit hierbei an fixierte Koordinationsrichtungen

gedacht werden darf. Denken wir uns beispielsweise, dass aneinanderschliessende Koordinationsrichtungen dreierlei Winkel miteinander bilden können, beziehungsweise dass Anordnungen der Teilchen in diesen Lagebeziehungen die einzig bevorzugten sind. Es seien, wie im ksch des innen-zentrierten Würfels, die Winkel  $180^\circ$ ,  $109^\circ 28' 16''$ ,  $70^\circ 31' 44''$ . Von einem Teilchen sollen nicht mehr als zwei Bindungen (den Koordinationsrichtungen entsprechend) ausgehen. Die  $kz$  ist dann 2 und natürlich bei endständigen Teilchen = 1. Die Lösung der Frage, wie viele Konstitutionsisomere es bei bestimmter Teilchenzahl gibt, ist implicite in unserer Ableitung der einparametrischen Graphen enthalten, wobei jedoch, infolge der Molekelbeweglichkeit, nur die voneinander verschiedenen Typen zu berücksichtigen sind, da sich nur diese nicht durch Bewegungen des ganzen Graphen ineinander überführen lassen. Ausserdem müssen, wenn  $kz \leq 2$  ist, alle Fälle mit  $kz' > 2$  ausgeschaltet werden.

So gibt es beim Zutreffen unserer oben genannten Voraussetzung:

für 2 Teilchen naturgemäss nur einen Fall (geradlinige Verbindung von zwei Teilchen),

für 3 Teilchen die den drei Typen a, b, c der Fig. 18 entsprechenden Fälle,

für 4 Teilchen als offene Ketten die sieben Typen a, b, c, d, e, f, g der Fig. 21 und die

zwei zu Ringen geschlossenen Typen a und b der Fig. 22 (total 9 Fälle) usw.

Ein noch einfacheres Beispiel lässt die Problemstellung etwas besser erkennen. Wir betrachten in einer Ebene für verschiedene Teilchenzahl ( $n$ ) die Konstitutionsisomere von Ketten und Knäueln, wenn nur zwei zueinander symmetrische Winkel zwischen den Koordinationsrichtungen in Frage kommen. Die Anzahl der Bindungslinien ist  $(n-1)$ , die der (inneren) Knotenpunkte  $n-2$  (mit  $kz = 2$ ); die zwei Schlusspunkte zerfallen in einen Wurzelpunkt und einen Endpunkt, sofern beide verschieden abgesättigt sind. Die Zahl der Konstitutionsisomeren ergibt sich rein rechnerisch (zwei Möglichkeiten) zu  $2^{(n-2)}$ . Davon sind jedoch (von  $n > 2$  an) je zwei spiegelbildlich zueinander, so dass nur  $2^{n-2}/2 = 2^{(n-3)}$  wirklich verschiedenartige Fälle resultieren. Weitere Einschränkungen ergeben sich, sofern zwischen Wurzel- und Endpunkt nicht unterschieden werden kann. Dann resultieren bei  $n$  beziehungsweise  $(n-2) =$  gerade:

$$\frac{2^{n-3} + 2^{\frac{n-2}{2}}}{2} \quad \text{und bei } n \text{ beziehungsweise } n-2 \text{ ungerade: } \frac{2^{\frac{n-3}{2}} + 2^{\frac{n-3}{2}}}{2} \quad \text{Fälle.}$$

In Abhängigkeit von der Winkelgrösse können in der Ebene von einem bestimmten  $n$  bzw.  $(n-2)$  an Ringschlüsse auftreten, die, sobald Teilchen aufeinanderfallen, als Möglichkeiten zu eliminieren sind, und die auch für die weitere Ableitung nicht mehr in Frage kommen. Ist der  $\sphericalangle = 120^\circ$ , so treten von  $n = 6$  an Ringschlüsse auf. In der Tabelle 6, die bis  $n = 9$  Zahlenwerte angibt, sind die Zahlen der übrigbleibenden Konstitutionsisomeren (ohne Ringschluss) für die Winkel  $120^\circ$  in Klammern gesetzt. Die Fig. 24–26 zeigen für  $n = 8$  die 32 Fälle; dabei sind diejenigen, die, abgesehen von der Lage des Wurzelpunktes und Endpunktes zueinander gleich oder spiegelsymmetrisch sind (zu zweien mit der gleichen römischen Ziffer versehen) zusammengefasst, da sie bei Gleichheit dieser beiden Punkte zusammenfallen. Sind die Konfigurationen (wie II, III, V, VI, XI, XIV, XVII, XIX der Fig. 26) unter der Annahme: Wurzelpunkt = Endpunkt, selbst symmetrisch gebaut, so treten sie von Anfang nur einmal auf. Pro memoria sind auch die  $(1+1)+1$  Fälle mit Ringschluss (XII und XI) gezeichnet. Ohne letztere ergeben sich, wie ersichtlich, 18 Fälle, sofern Wurzel- und Endpunkt identisch sind. Die Art des Vorgehens bei der Ableitung ist aus diesem Beispiel am besten ersichtlich. Dem Chemiker wird, trotzdem hierbei planarer Molekelbau vorausgesetzt ist, die Mannigfaltigkeit bei der Knäuelbildung veranschaulicht, selbst wenn starre Winkelverhältnisse zwischen den Koordinationsrichtungen unbeliebte Voraussetzungen sind.

Tabelle 6.

Teilchen- zahl $n$	Bin- dungs- linie $n-1$	Knoten- punkte $n-2$	Isomerenzahlen			
			Gesamt- isomere $2^{(n-2)}$	Ohne Spiegel- bild- Isomere $\frac{2^{(n-2)}}{2}$	Wurzelpunkt=Endpunkt	
					$\frac{2^{n-3}}{2} + 2^{\frac{n-2}{2}}$	$\frac{2^{n-3}}{2} + 2^{\frac{n-3}{2}}$
				2	2	
				$n =$ gerade	$n =$ ungerade	
3	2	1	2	1	—	1
4	3	2	4	2	2	—
5	4	3	8	4	—	3
6	5	4	16	8	6	—
7	6	5	32 (30)	16 (15)	—	10 (9)
8	7	6	64 (58)	32 (29)	20 (18)	—
9	8	7	128 (112)	64 (56)	—	36 (31)

In Klammern für  $\sphericalangle 120^\circ$ , abzüglich Ringschlüsse.

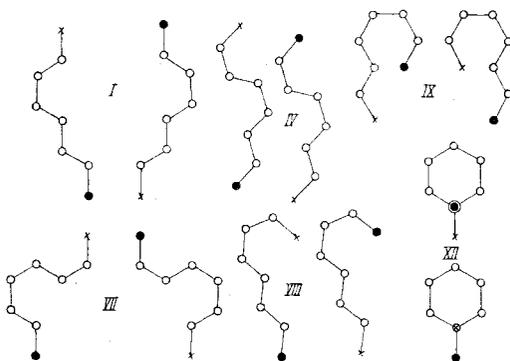


Fig. 24.

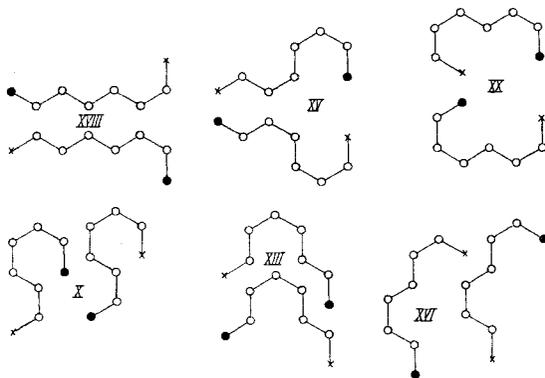


Fig. 25.

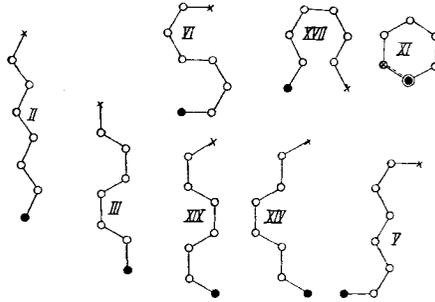


Fig. 26.

b) Geregelte Mischkristalle. Als irgendwie geregelte Substitutionsmischkristalle können alle Atomverteilungen bezeichnet werden, welche nicht eine Verteilung der diadochen Teilchen aufweisen, die den soeben unter a) erläuterten Wahrscheinlichkeitsgesetzen entspricht. Wir wollen vier verschiedene, allerdings voneinander nicht unabhängige Gesichtspunkte in den Vordergrund rücken.

1. Die Ableitung der p-Werte erfolgte unter der Voraussetzung, es sei jeder Fall der Verteilung von  $A'$  und  $A''$  bei gleichem Verhältnis  $kz' : kz''$  gleich wahrscheinlich wie jeder andere. Diese Fälle können jedoch ganz verschiedene Verteilungssymmetrie besitzen, und es ist anzunehmen, dass unter bestimmten Bedingungen die höhersymmetrischen vor den niedrigersymmetrischen bevorzugt sind. So ergibt sich beispielsweise sofort aus Fig. 16, dass von den sieben Typen der Verteilung von vier schwarzen Punkten (z. B.  $A'$ ) und vier weissen Punkten (z. B.  $A''$ ) um einen schwarzen Punkt nach dem Schema des Wolframtitters, die Typen a, b, c symmetriegemäss bevorzugt sind. In Fig. 16b sind die zwei Teilchensorten tetraedrisch verteilt, in Fig. 16c tetragyrisch und in Fig. 16a nach zwei gekreuzten Diagonalebene. In Rücksicht auf die Orientierung gibt Fig. 16b zwei Fälle, Fig. 16c sechs Fälle (entsprechend den sechs Würfelflächen) und Fig. 16a auch sechs Fälle entsprechend den sechs in  $O_h$  gleichwertigen Diagonalebene.

Es könnte nun sein, dass unter den  $k$ sch  $A' | A'_4 A''_4$  die Fälle der Typen a, b, c bevorzugt sind oder dass einer dieser Typen (oder gar ein orientierter Unterfall davon) vorherrscht, und dies wäre unzweifelhaft selbst wenn das zugehörige  $p_{(4+4)}$  als Ganzes normale Grösse hätte, bereits als Regelung zu bezeichnen. Nun gilt naturgemäss folgende Korrelation: Ist an einer Stelle die Punktverteilung an den Ecken eines Koordinationspolyeders gegeben, so sind die Möglichkeiten der Verteilungen der Punktarten der benachbarten angrenzenden Polyeder bereits zu einem gewissen Teil vorbestimmt. In der Gesamtstruktur ist jeder innenzentrierte Würfel  $\alpha$  der Wolframtstruktur von 6 innenzentrierten Würfeln  $\beta$  umgeben, die mit

$\alpha$  Flächen gemeinsam haben; 12 Würfel  $\gamma$  haben mit dem Ausgangswürfel  $\alpha$  je nur eine gemeinsame Kante und 8 Würfel  $\delta$  nur eine gemeinsame Ecke. Das Verteilungsschema der Eckpunkte von  $\alpha$  bestimmt je 4 von den 8 Eckpunkten der Würfel  $\beta$ , je 2 von den 8 Eckpunkten der Würfel  $\gamma$  und je einen Eckpunkt der Würfel  $\delta$ . Ausserdem sind ja auch die Eckpunkte des Würfels  $\alpha$  (und jedes Würfels überhaupt) im Wolframgitter zugleich Zentralpunkte von Koordinationswürfeln, wobei für die Eckpunkte von  $\alpha$  als neuen Koordinationszentren das Zentrum von  $\alpha$  zu einer Würfecke wird. Ist nun beispielsweise der Ausgangswürfel  $\alpha$  vom Typus der Fig. 16c, so enthält einer der Würfel  $\beta$  mindestens 4  $A'$  als Ecken, einer mindestens 4  $A''$  und vier enthalten mindestens 2  $A'$  und 2  $A''$ , und es sind zugleich die gegenseitigen Lagen dieser vorbestimmten Punkte gegeben usw. Dadurch werden bis zu einem gewissen Grad auch die benachbarten ksch bestimmt, was Beziehungen zu den unter den nachfolgenden Gesichtspunkten ableitbaren Regelungen herstellt.

2. Geregelte Substitutionsmischkrystalle sind nämlich auch dann vorhanden, wenn ganz andere p-Werte für gewisse Verhältnisse  $kz':kz''$  auftreten, als sie die statistisch unregelmässige Verteilung verlangt. Besonders ausgezeichnet sind folgende bei einfach rationalen Konzentrationsverhältnissen möglichen Regelungen. Es treten nur einerlei oder in bestimmten Verhältnissen nur wenige voneinander verschiedene Koordinationsschemata auf, wobei allerdings bei gegebenem  $c_{A'}$  nachzuprüfen ist, ob die oben erwähnten Nachbarschaftseffekte die rechnerisch denkbaren Kombinationen ermöglichen.

So ist es z. B. im Wolframtypus beim Konzentrationsverhältnis  $c_{A'} = 0,5$  (50%  $A'$ , 50%  $A''$ ) möglich, dass bereits jedes  $A'$  von 4  $A'$  und 4  $A''$  und jedes  $A''$  von 4  $A''$  und 4  $A'$  umgeben ist, also Koordinationsschemata vom Typus der Fig. 16b auftreten. Es entsteht eine ganz bestimmte Regelung, die als Doppeldiamanttypus (NaCl-Typus) bezeichnet wird. Während bei unregelmässiger Mischkrystallbildung für alle Schemata  $A' | A'_4 A''_4$  (bei gegebenem  $A'$  als Ausgangspunkt) die Wahrscheinlichkeit  $p_{(4+4)}$  nur 0,27 ist, ist sie jetzt für ein Schema vom Typus Fig. 16b gleich 1 geworden. Man ersieht daraus, dass, um vom völlig unregelmässigen zu diesem geregelten Typus zu gelangen, intensiver Platztausch notwendig ist.

Es ist jedoch bei gleichem  $c_{A'} = 0,5$  dies keinesfalls die einzige Regelung nach lauter gleichartigen Schemata. Man erkennt z. B. leicht, dass auch Anordnungen nach Typus Fig. 16c konstruierbar sind, wobei 2 Netzebenen  $A'$  parallel der Würfelwand (001) immer mit 2 Netzebenen  $A''$  alternieren, so dass für ein  $A'$  teils die oberen, teils die unteren Würfecken als  $A'$  auftreten usw.

Ein bestimmtes Verhältnis  $c_{A'}$  kann aber im richtigen stöchiometrischen Verhältnis auch durch Kombination zweier oder mehrerer ksch mit verschiedenem  $kz':kz''$  erreicht werden. Der einfachste Fall

für das Wolframgitter ist der, dass sich gleichfalls  $c_{A'} = 0,5$  einstellt, wenn für alle  $A'$  gilt, dass sie von 8  $A''$ , und für alle  $A''$ , dass sie von 8  $A'$  umgeben sind (sogenannter CsJ-Typus). Eine gleiche Anzahl  $A' | A''_8$  und  $A'' | A'_8$  ergibt  $c_{A'} = c_{A''} = 0,5$ . Während  $p_8$  für ein  $A'$  im unregelmässigen Mischkristall 50%  $A'$ , 50%  $A''$  nur die Wahrscheinlichkeit 0,0039 hat, lautet im CsJ-Typus der Wert = 1. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass auch andere Kombinationen zweier oder weniger ksch in bestimmten Verhältnissen zu  $c_{A'} = 0,5$  führen können, und Gleiches gilt naturgemäss für andere Strukturtypen. Es gibt somit, lediglich nach dem ksch beurteilt, für bestimmte stöchiometrische Verhältnisse von  $A'$  zu  $A''$  ganz verschiedenartige, jedoch einfach beschreibbare Regelungen unter Bevorzugung eines oder weniger spezieller ksch.

Eine der Aufgaben der Krystallchemie ist es, bei gegebenen Teilchenarten und gegebenen stöchiometrischen Verhältnissen herauszufinden, bei welchen Temperatur-Druckverhältnissen die eine oder andere Regelung energetisch bevorzugt ist. Die Erfahrung zeigt übrigens, dass gewisse Verteilungen der diadochen Partikelchen bereits in der Nachbarschaft zugehöriger stöchiometrischer Verhältnisse bevorzugt sind. Beispielsweise herrscht die Verteilung nach dem CsJ-Typus oft schon unterhalb und oberhalb  $c_{A'} = 0,5$  stark vor, d. h. es treten vorzugsweise neben  $A' | A''_8$  noch  $A' | A''_7 A''_1$  usw. oder neben  $A'' | A'_8$  noch  $A'' | A'_7 A'_1$  usw. auf.

Regelungen nach bestimmtem  $A' : A''$ -Verhältnis in den einzelnen Koordinationsschemata führen zu Substitutionsmischkristallen über, die neuen Krystallverbindungen (z. B. heteropolarer Natur) oder bei heteropolaren Krystallen sogenannten Doppelsalzen ähnlich sind.

3. Betrachtet man nicht das einzelne Koordinationsschema, sondern Teilräume der Gesamtstruktur, so kann man Ungeregeltes und Geregeltes auch nach anderen Gesichtspunkten definieren und verschiedene Regelungsgrade auseinanderhalten. Im völlig unregelmässigen Zustand besitzt, streng genommen, erst der unendlich grosse Krystall das analytisch-chemisch vorgegebene Konzentrationsverhältnis. Ist dieses bereits in relativ kleinen Bereichen vorhanden, so bedeutet dies teilweise oder vollständige Regelung. Wir können ein  $n$ -faches des Raumes eines Elementarparallelepipedes abgrenzen und verlangen, dass bereits in diesem Raum das (dann naturgemäss stöchiometrische) Verhältnis  $A' : A''$  des Gesamtkristalles erreicht sei. Dies soll auch für alle dazu parallelen gleichgrossen Räume gelten, die mit dem ersteren zusammen den Gesamtkristall aufbauen. Es ist dann weiter zu entscheiden, ob in allen so gebildeten Elementarraum die Verteilung parallel gleich ist oder nur so, dass das gleiche  $c_{A'}$  resultiert.

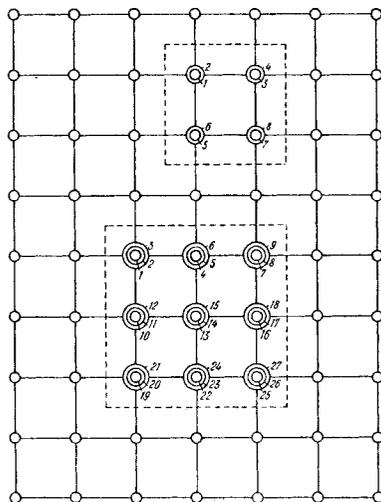


Fig. 27.

Fig. 27 sei die Projektion eines einfachen kubischen Gitters auf die Basisfläche. Es sollen bereits in Würfeln, die eine Basis besitzen, die der unteren gestrichelten Umrahmung entspricht, die mittleren Konzentrationsverhältnisse erreicht sein. Derartige Würfel enthalten 27 Teilchen, sind somit 27fache Elementarparallelepipede. Es gehören ihnen je drei vertikal übereinanderliegende Teilchen an, die in der Figur durch drei konzentrische Kreise gekennzeichnet sind. Jedes Teilchen innerhalb dieses 27fach primitiven Bereiches hat eine Nummer erhalten. Nehmen wir nun an,  $c_A$  sei 0,666.. Dann müssten in jedem dieser Grosswürfel 18 Teilchen  $A'$  und 9 Teilchen  $A''$  sein. Die Zahl der Möglichkeiten, in der eine solche Verteilung erfolgen kann, ist  $27!/18!9! = 4'686'825$ . Es wird eine dieser Möglichkeiten verwirklicht sein und es können sich in den übrigen gleichgrossen, parallelliegenden Würfeln andere oder die gleiche Anordnung realisieren. In der Grosszelle selbst werden die  $A'$  höchstens Graphen (Komplexe, verbunden durch Würfelkanten) von maximal 18 (einmalig) und  $A''$  von maximal 9 (einmalig) Teilchen bilden. Aber es sind Zusammenhänge mit den Nachbarzellen möglich. Von Teilchen, die unmittelbar hinter einer Fläche des Grosswürfels liegen, strahlt eine Bindungsrichtung in eine Nachbarzelle (Teilchen 5, 11, 13, 15, 17, 23). Liegen hier  $A''$ , so müssen die durch diese Bindungsrichtung bestimmten Aussenpunkte  $A'$  sein, soll sich der Komplex nicht über  $A''$  in Nachbarzellen fortsetzen. Den Teilchen  $A''$ , unmittelbar hinter einer Kante gelegen (Teilchen 2, 8, 20, 26, 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24), gehören zwei nach aussen strahlende Bindungsrichtungen an. Je nachdem, ob an deren Endpunkten  $A'$  oder  $A''$  liegt, ist der  $A''$ -Komplex isoliert oder er geht weiter. Von Teilchen, die hinter Ecken liegen,

wie 1, 3, 7, 9, 19, 21 und 27, 28, strahlen drei Bindungsrichtungen nach aussen, so dass je drei Aussenteilchen bestimmen, ob ein Graph sich fortsetzt. Teilchen 14 schliesslich ist völlig im Grosszellenbereich in erster Sphäre abgesättigt.

Verlangt man nun, dass kein in einer Grosszelle vorhandener A''-Komplex in Nachbarzellen hinüberreicht, so ergibt dies je nach der Lage von A'' in der betrachteten Grosszelle Bedingungen für die Lage gewisser A' in den Nachbarzellen. Sie lassen sich für jeden gegebenen Fall formulieren. Da bereits *W. G. Schlecht* für ein einfaches Ebenenmuster derartige Berechnungen durchgeführt hat, soll das Vorgehen nicht mehr näher erläutert werden.

Tritt ein gegebenes Konzentrationsverhältnis bereits in kleineren Zellen auf, so darf die Regelung als von höherem Grad bezeichnet werden. Die obere gestrichelt umrandete Zelle der Fig. 27 enthält 8 Teilchen; sie ist 8fach primitiv. Sollen bei einem  $c_{A'}$  von 0,25 bereits in derartigen Bereichen die mittleren Konzentrationen erreicht sein, so müssen von den 8 Teilchen 2 A' sein, 6 A''. Die Zahl der Verteilungsmöglichkeiten ist  $8!/6!2! = 28$  und von jedem Teilchen strahlen drei Bindungsrichtungen in Nachbarzellen. Sollen die A' Einpunktnur sein, so sind z. B. für einen möglichen Fall die mathematisch leicht formulierbaren Bedingungen der Fig. 28 notwendig.

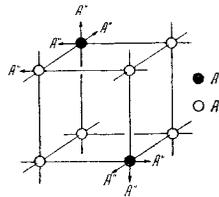


Fig. 28.

Betrachtungen, wie sie hier angetönt wurden, sind ausserdem sehr wichtig für die Beurteilung und Diskussion von Zonarstrukturen. In Kernpartien eines Krystalles sind in solchen Fällen andere Konzentrationsverhältnisse vorhanden als in Zellen der Hüllen.

4. Grundsätzlich können wir auch dann von Regelungen sprechen, wenn die Wahrscheinlichkeiten  $w_g$  für gewisse  $g$  (Teilchenzahlen der Komplexe) andere sind, als dies bei gegebenen  $c_{A'}$  einer rein statistisch unregelmässigen Verteilung entspricht. Besonders wichtig sind „Zusammenballungen“ zu grösseren Komplexen, da sie zugleich eine lokalisierte Entmischung einleiten können, ferner ins Unendliche reichende ein- oder zweidimensionale Zusammenhänge. Dabei ergeben sich wieder mannigfache, für die Krystalchemie interessante Fragestellungen.

Wenn z. B. bei einem bestimmten, nicht zu hohen  $c_{A'}$  alle oder die Mehrzahl der A' in voneinander isolierten endlichen Gross-

komplexen auftreten, entspricht dies einer vielleicht vorerst nur strukturell wahrnehmbaren Entmischung, und es stellt sich sofort die Frage, ob nun (bei gleicher oder nahezu gleicher Teilchenzahl  $g$  der  $A'$ -Zusammenballungen) gewisse Komplexformen anderen gegenüber bevorzugt sind. Bei makroskopisch bestimmbar Bereichen wird dies zur Frage nach der äusseren Form der Entmischungspartien. Setzen wir zur Erläuterung der Problemstellung wieder ein einfaches kubisches Gitter voraus. Unter der sehr grossen, jedoch bestimmbar Zahl der nach Form und Orientierung verschiedenartigen Komplexe  $A'$  in einem  $A'A''$ -Gitter mit 25 bis 27  $A'$ , treten beispielsweise zwei einfache, durch kubisch-holoedrische Symmetrie ausgezeichnete Gruppierungen hervor (Fig. 7 und Fig. 29), die eine mit hexaedrischer (Fig. 7), die andere mit oktaedrischer Begrenzung (Fig. 29). Soll es sich um abgeschlossene Komplexe der Teilchenzahlen 27 bzw. 25 handeln, so müssen die äusseren Teilchen in den kürzesten Abständen durch  $A''$  von eventuell weiteren  $A'$  isoliert sein.

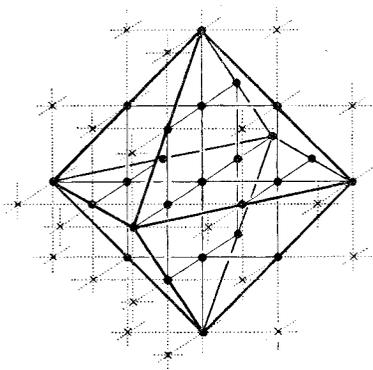


Fig. 29.

Der Hexaederkomplex von 27 Teilchen enthält nur 1 inneres, in erster Sphäre völlig abgesättigtes Teilchen und 26 Randteilchen. Davon besitzen:

- 6 (Flächenmitten) eine unabgesättigte Koordinationsrichtung,
- 12 (Kantenmitten) zwei unabgesättigte Koordinationsrichtungen, und
- 8 (Ecken) drei unabgesättigte Koordinationsrichtungen.

Da nicht zwei Endpunkte dieser kürzesten Bindungsrichtungen zusammenfallen, verlangt somit der 27-Punktner vom Hexaeder-typus  $6 + 24 + 24 = 54$  ihn isolierende  $A''$ . Diese bilden ihrerseits Netzebenen parallel den Würfel-Flächen.

Der Oktaederkomplex von 25 Teilchen enthält 7 in erster Sphäre völlig abgesättigte Teilchen und 18 Aussenteilchen. Von letzteren besitzen die 12 auf den Oktaederkanten befindlichen Teilchen vier

unabgesättigte Koordinationsrichtungen erster Sphäre, die 6 Eckatome des Oktaeders sogar fünf. Die Zahl der zur Isolierung notwendigen  $A''$  ist nun jedoch nicht  $12 \times 4 + 6 \times 5 = 78$ . Acht zur Isolierung notwendige  $A''$  gehören zur ersten Sphäre von je drei Kantenatomen, 24 isolierende  $A''$  sind sowohl der ersten Sphäre eines Kanten- als eines Eckatoms zugeordnet und nur 6  $A''$  sind lediglich an ein Eckatom direkt gebunden. Es genügen somit  $8 + 24 + 6 = 38 A''$  zur Isolierung. Andererseits entstehen auf diese Weise nicht Isolierschichten parallel den Oktaederflächen; die Form des  $A'$ -Komplexes + i-Atome  $A''$  ist unregelmässiger.

Die Unterschiede im Verhalten beider Komplexe werden für die Umregelung (oder das innere Wachstum der Entmischungspartien) naturgemäss verschiedene Bedingungen darbieten und es wird von der Art der Krystallverbindung, vom Ausgangszustand und Ablauf der Umregelungsprozesse abhängig sein, welche Komplexbildungen bevorzugt werden.

Eine andere Form der Regelung besteht im Auftreten von Punktreihen oder beliebigen ketten- bis bandartig ins Unendliche reichenden  $A'$ -Zusammenhängen, eventuell auch von Netzen, Schichten oder Gitterzusammenhängen. Sie bedingen bei gegebenem  $c_A$  natürlich zugleich die Verbandsverhältnisse der  $A''$ . Es können im einfach kubischen Gitter beispielsweise nach einer Würfelkantenrichtung im bestimmten Wechsel  $A'$ -Geraden und  $A''$ -Geraden wechseln oder parallel je einer Würfelfläche  $A'$ - und  $A''$ -Netzebenen. Selbstverständlich werden derartige Regelungen unter Umständen mit bereits beschriebenen anderen Regelungstypen zusammenfallen. So ist der geregelte Typus der CsJ-Struktur eines Wolframgitters beschreibbar als ein Alternieren von  $A'$  und  $A''$ -Netzebenen nach den Würfelflächen oder als Ineinanderstellung zweier einfacher Würfelgitter. Man sieht, dass in solchen Fällen auch Graphen mit Koordinationsrichtungen und Abständen höherer Sphären zu berücksichtigen sind, entsprechen doch in den letztgenannten Fällen die Identitätsabstände in Richtung der Würfelkanten den Bindungen zweiter Sphäre.

Ersieht man aus den angeführten Beispielen, wie verschiedenartig Mischkrystalle von Metallen gebaut sein können, d. h. wie gross die Zahl der Mischkrystall-Isomeren bei gleichem Mischungsverhältnis sind, so bedarf es kaum des Hinweises, dass alle diese Überlegungen auf Mischkrystalle heteropolarer Verbindungen übertragbar sind. So bilden beispielsweise beim normalen oder deformierten (z. B. rhomboedrisch oder hexagonal deformierten) Steinsalztypus die Kationen Koordinationspolyeder vom Typus des Oktaeders oder Pseudo-Oktaeders um die Anionen und umgekehrt. Treten zwei oder mehrere diadoche Kationen wie Mg, Fe  $\pm$  Ca auf, so verteilen sich

diese Ionen in unregelter oder verschiedenartig geregelter Weise um die Anionen, d. h. auf die Oktaederecken der Kationenverbände.

Zur Erläuterung mag die Untersuchung in eine Oktaederschicht senkrecht zu einer Trigyre genügen. Die Oktaeder oder Pseudo-Oktaeder liegen dann so, dass parallel der Ebene senkrecht zur Trigyre eine in Fig. 30 schraffierte Fläche liegt. Zerfallen die Kationen in  $A'$  (schwarze Kreise) und  $A''$  (leere Kreise), so ist z. B. beim Verhältnis 1:1 ein geregelter Typus durch die Fig. 30 gegeben. Die  $A'$  bilden die obere, die  $A''$  die untere Netzebene, in der Mitte (Oktaederzentren) würden die Anionen liegen. Verhalten sich die darüber und darunter liegenden Schichten analog, so entsteht z. B. bei rhomboedrischer Deformation die geregelte Dolomitstruktur,

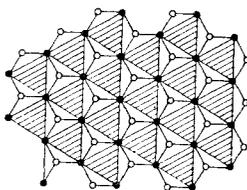


Fig. 30.

sofern  $A' = \text{Ca}$  und  $A'' = \text{Mg}$  ist. Es ist jedoch selbstverständlich diese Regelung bei gleichbleibendem Verhältnis  $\text{Mg}:\text{Ca}$  nicht die einzige, und es lassen sich wiederum mathematisch-geometrisch die verschiedenen Möglichkeiten unregelter und geregelter Ersatzes ableiten. Ist das Anion vom Typus  $\text{CO}_3$ , so treten (wie bei Carbonaten) zweierlei Stellungen gegenüber dem Koordinationspolyeder auf (Fig. 31) und es sind (abgesehen von der speziellen Stellung) je 3 (bzw. 4) Regelungstypen in Einzelkoordinationschemata von 3 Teilchen  $A'$  und 3 Teilchen  $A''$  möglich (Fig. 31: 1, 2, 3a, 3b). In

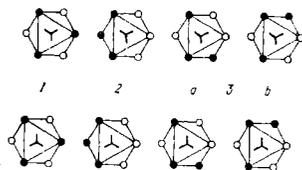


Fig. 31.

der bereits besprochenen Fig. 30 tritt nur das Motiv 1 auf. In Fig. 32 ist in zwei spiegelbildlichen Varianten nur Motiv 2 vorhanden; in Fig. 33 wechseln Motive 1, 2, 3 usw. In Fig. 32 bilden  $A'$  und  $A''$  Zickzackketten nach den Oktaederkanten. Verschiedenartige, durch Oktaederkanten verbundene Graphen enthält Fig. 33.

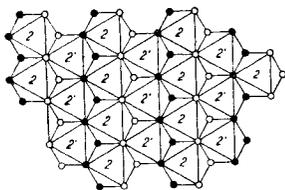


Fig. 32.

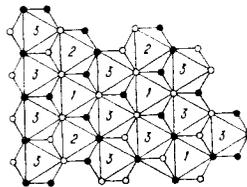


Fig. 33.

In diesen drei, willkürlich für das Verhältnis  $A':A'' = 1:1$  herausgegriffenen Regelungsbeispielen ist bereits in jedem Koordinationspolyeder das Verhältnis  $1:1$  verwirklicht. Selbstverständlich lassen sich nach den vorher erwähnten vier Gesichtspunkten andere Regelungen ableiten, und ist, wie im ersten Abschnitt dargestellt, auch der vollständig unregelmäßige Ersatz mathematisch beschreibbar. Man beginnt auf Grund mathematischer Behandlung der Möglichkeiten die Variabilität im Verhalten der Mischkristalle zu verstehen, und sieht vor sich ein weites Feld neuer Forschungen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und physikalischem und chemischem Verhalten, sowie strukturellem Einzelfall und Bildungs- oder Umbildungsgeschichte der Kristallverbindungen.

Mineralogisches und kristalchemisches Laboratorium  
der E.T.H. und Universität, Zürich.

## 195. Über adaptive Enzyme bei parasitischen Pilzen II

von Ernst Gäumann und Erika Böhni.

(11. VII. 47.)

In einer ersten Mitteilung (*Gäumann und Böhni*<sup>1</sup>), 1947) haben wir das enzymatische Verhalten eines biologisch wenig spezialisierten, polyphagen Parasiten, *Botrytis cinerea* Pers., verfolgt; es ergab sich, dass bei ihm die Pektinase-Produktion unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Nährlösung erfolgt, wogegen die Pektase weitgehend ein adaptives Enzym darstellt, das nur in Gegenwart von Pektin reichlich, ohne Pektin dagegen bloss in geringen Mengen gebildet wird.

In der vorliegenden Mitteilung wird in analoger Weise und nach denselben Methoden *Aspergillus niger* v. Tiegh. geprüft; dieser Pilz ist biologisch wegen seiner enormen Temperaturspanne (er vermag zwischen  $-2$  und  $+51^{\circ}$  zu gedeihen) bemerkenswert, ferner

<sup>1</sup> *Gäumann E. und Böhni E.* 1947, Über adaptive Enzyme bei parasitischen Pilzen (Helv. **30**, 24—38).