

# Konstitutionsformeln für den festen Zustand.

Von  
F. Machatschki.

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Seit etwa 15 Jahren benutze ich im kristallechemischen Unterricht Formeln für die Grundstoffe und Verbindungen, aus denen neben dem Formeltypus<sup>1</sup> auch der Strukturtypus<sup>1</sup> bis zu einem gewissen Grade zu entnehmen ist. Das letztere erscheint mir gegenüber den laufenden Bezeichnungen im Strukturbericht, die über die Struktur selbst nichts aussagen und dies offenbar auch nicht bezwecken, ein Vorteil.

Ähnliche Formeln habe ich gelegentlich auch in Veröffentlichungen mit dem besonderen Zweck angepaßten Abänderungen gebraucht.

Ich möchte hier einige Beispiele dafür bringen:

## A. Grundstoffe.

Allgemein als E bezeichnet. Im besonderen Falle wird an Stelle des E das Symbol des Grundstoffes eingesetzt.

a) *Dreidimensionale Koordinationsgitter*. Als Index wird in eckiger Klammer rechts oben die Koordinationszahl angeführt; anschließend wird mit kleinen Buchstaben das Kristallsystem gekennzeichnet. So bedeutet  $E^{[12]k}$  kubisch-dichteste Kugelpackung, z. B.  $Cu^{[12]k}$  für Kupfer,  $E^{[6+6]h}$  hexagonal-dichteste Kugelpackung mit 6 näheren und 6 weiter entfernten nächsten Atommachbarn, z. B.  $Zn^{[6+6]h}$  für Zink;  $E^{[12]h}$  hexagonal-dichteste Kugelpackung mit annähernd gleichen Abständen der 12 Atommachbarn (c/a ungefähr 1,633), z. B.  $Be^{[12]h}$  für Beryllium. In gleicher Weise bedeutet  $E^{[4]k}$  kubisches Grundstoffgitter mit 4-Koordination, z. B.  $C^{[4]k}$  für Diamant.

b) *Kettengitter*:  $\infty E^{[2+4]h}$  ist das Zeichen für ein hexagonales Kettengitter mit 2 nächsten Nachbarn innerhalb jeder Kette und 4 weiteren

<sup>1</sup> Beides im Sinne meiner Ausführungen über die Systematik der Mineralien und Verbindungen in Z. Kristallogr. **73**, 171 ff. (1930).

Nachbarn in den Nachbarketten, z. B.  $\infty \text{Se}^{[2+4] h}$  und  $\infty \text{Te}^{[2+4] h}$  für Selen, bzw. Tellur.

c) *Schichtgitter*:  $\infty \text{E}^{[3] h}$ , Zeichen für ein hexagonales Grundstoffschichtgitter mit 3-Koordination innerhalb der einzelnen Schicht. Beispiel:  $\infty \text{C}^{[3] h}$  für Graphit; analog unter Berücksichtigung der andersartigen Koordinationsverhältnisse (Doppelschichten, die einander stark genähert sind):  $\infty \text{As}^{[3+3] rh}$  für Arsen, abgeleitet aus der allgemeinen Strukturformel  $\infty \text{E}^{[3+3] rh}$ ; ebenso  $\infty \text{P}^{[3+3] rh}$  für das rhombische Schichtgitter des schwarzen (metallischen) Phosphors. Im Index rechts oben ist dabei ähnlich wie bei den Kettengittern von Selen und Tellur angedeutet, daß sich im Gegensatz zum Graphit beim Phosphor (und noch mehr mit zunehmender Ordnungszahl bei Arsen, Antimon und Wismut) außer den drei nächsten Nachbarn innerhalb der aus 2 Atomlagen bestehenden Schichten im Sinne einer Annäherung an dreidimensionale Koordinationsverhältnisse 3 Atome der folgenden Schicht jedem Atom so stark nähern, daß sie noch zu dessen Koordinationssphäre gerechnet werden können.<sup>2</sup>

Die unter a) angeführten dreidimensionalen Koordinationsgitter müßten ebenso wie bei B folgerichtig durch Vorsetzen des Zeichens  $\infty$  gekennzeichnet werden. Mit Rücksicht auf das Vorherrschen der dreidimensionalen Koordinationsgitter kann aber im allgemeinen darauf verzichtet und die nähere Kennzeichnung durch die Zeichen  $\infty$  und  $\infty$  auf die Ketten- und Schichtgitter beschränkt werden.

d) *Molekülgitter* werden durch Anfügen der Atomzahl des Moleküls als Index rechts unten am Atomsymbol gekennzeichnet. So sind  $[\text{E}_2]^{[12] k}$  und  $[\text{E}_2]^{[12] h}$  die Zeichen für kubisch- und hexagonal-dichteste Packungen von zweiatomigen Molekülen, z. B. sind  $[\text{N}_2]^{[12] k}$  und  $[\text{N}_2]^{[12] h}$  die Bauformeln für die beiden Strukturtypen des festen Stickstoffs. Entsprechend lautet die Strukturformel für den rhombischen Schwefel  $[\text{S}_8]^{[4] rh}$ , also rhombisches Gitter, bestehend aus achtatomigen Molekülen mit 4-Koordination der Molekülschwerpunkte.

## B. Verbindungen.

Die kristallchemisch verschiedenen Bestandteile werden mit A, B usw. bezeichnet. Bei Ionengittern werden für die Anionen vielfach die Zeichen X usw. benutzt. Man vermeidet dies aber besser, weil zahlreiche Übergänge zwischen Ionengittern und Atomgittern bei gleichbleibendem Auf-

<sup>2</sup> Solche Übergänge zwischen Schicht- und Kettengitter einerseits und dreidimensionalen Koordinationsgittern andererseits sind häufig; so könnte auch für Zink und Cadmium die Bauformel als Schichtgitterformel dargestellt werden ( $\infty \text{Zn}^{[6+6] h}$ , bzw.  $\infty \text{Cd}^{[6+6] h}$ ), da sich hier der Baucharakter von einer dreidimensionalen hexagonal-dichtesten Kugelpackung stark nach Richtung der Schichtbildung hin verschiebt.

bau bestehen und weil auch (Antisomorphie!) Vertauschungen der Ionenarten vorkommen:

a) *Dreidimensionale Koordinationsgitter.*

(Häufigster Typus.)

1. *Einfache Verbindungen mit nur zwei kristallchemisch verschiedenen Bestandteilen:*

$A^{[6]} B^{[6]} k$ ; kubische Steinsalzstruktur mit 6-Koordination, z. B.  $Na^{[6]} Cl^{[6]} k$ ,  $Ba^{[6]} O^{[6]} k$ ,  $Ti^{[6]} C^{[6]} k$ ; mit komplexen Ionen (s. unten)  $K^{[6]} [CN]^{[6]} k$ ,  $[NH_4]^{[6]} J^{[6]} k$  usw.

$A^{[4]} B^{[4]} k$ ; kubische Zinkblendestructur mit 4-Koordination, z. B.  $Zn^{[4]} S^{[4]} k$ .

$A^{[4]} B^{[4]} h$ ; hexagonale Wurtzitstruktur mit 4-Koordination, z. B.  $Cd^{[4]} S^{[4]} h$ .

$A_2^{[2]} B^{[4]} k$ ; kubische Cupritstruktur, z. B.  $Cu_2^{[2]} O^{[4]} k$ .

$A^{[6]} B_2^{[3]} t$ ; tetragonale Rutilstruktur, z. B.  $Mg^{[6]} F_2^{[3]} t$ .

$A^{[8]} B_2^{[4]} k$ ; kubische Flußspatstruktur, z. B.  $Ce^{[8]} O_2^{[4]} k$  oder (antisomorph!)  $Na_2^{[4]} S^{[8]} k$ .

2. *Verbindungen mit mehr als zwei kristallchemisch verschiedenen Bestandteilen:*

$A_2^{[6]} B^{[4]} C_4^{[3A + 1B]} k$ ; kubische Spinellstruktur im Idealfall, z. B.  $Al_2^{[6]} Mg^{[4]} O_4^{[3Al + 1Mg]} k$ .

$A_2^{[6]} B^{[4]} C_4^{[3A + 1B]} rh$ ; rhombische Olivinstruktur, z. B.

$Mg_2^{[6]} Si^{[4]} O_4^{[3Mg + 1Si]} rh$  oder

$Li_2^{[6]} Be^{[4]} F_4^{[3Li + 1Be]} rh$  oder

$Al_2^{[6]} Be^{[4]} O_4^{[3Al + 1Be]} rh$ .

$A_2^{[12]} B^{[6]} C_6^{[4A + 1B]} k$ ; Kaliumplatinchloridstruktur, z. B.

$K_2^{[12]} Pt^{[6]} Cl_6^{[4K + 1Pt]} k$  oder vereinfacht

$K_2^{[12]} Pt^{[6]} Cl_6^{[4 + 1]} k$  und analog  $K_2^{[12]} Si^{[6]} F_6^{[4 + 1]} k$ .

Innerhalb desselben Formeltypus:

$A^{[12]} B^{[6]} C_3^{[4A + 2B]} k$ ; kubischer Perowskittyp, z. B.  $Na^{[12]} Nb^{[6]} O_3^{[4 + 2]} k$  oder  $K^{[12]} Mg^{[6]} F_3^{[4 + 2]} k$ .

$A^{[9]} B^{[3]} C_3^{[3A + 1B]} rh$ ; rhombischer Aragonittyp, z. B.  $Ba^{[9]} C^{[3]} O_3^{[3 + 1]} rh$  oder  $La^{[9]} B^{[3]} O_3^{[3 + 1]} rh$ .

$A^{[6]} B^{[3]} C_3^{[2A + 1B]} rhd$ ; rhomboedrischer Kalkspattyp, z. B.

$Mg^{[6]} C^{[3]} O_3^{[2 + 1]} rhd$  oder  $Na^{[6]} N^{[3]} O_3^{[2 + 1]} rhd$ .

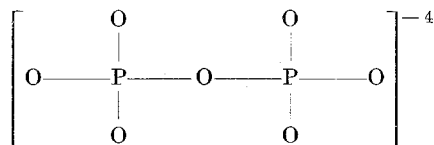
$A^{[6]} B^{[6]} C_3^{[2A + 2B]} rhd$ ; rhomboedrischer Ilmenittypus, z. B.

$Mn^{[6]} Ti^{[6]} O_3^{[2 + 2]} rhd$ .

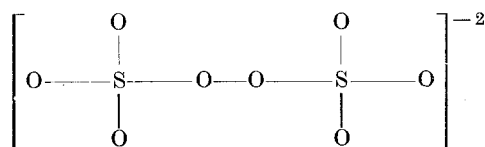
Der Kalkspattyp stellt einen Fall dar, bei dem sich innerhalb eines Ionengitters infolge der zwischen den kleinen, hochgeladenen Kationen und den Anionen auftretenden homöopolaren Bindungskräfte im Gitter

kömlpe Anionen geltend machen, wobei diese Anionenkomplexe enger geschlossene Einheiten des Gitters darstellen und auch nach Lösung des Kristallverbandes (wie die Moleküle bei Auflösung von Molekülgittern!) noch erhalten bleiben; in solchen Fällen ist eine andere, darauf hinweisende Schreibweise zu empfehlen, in welcher die Geschlossenheit des Komplexes, z. B. des  $[\text{CO}_3]^{-2}$ -Komplexes betont wird. Man kann die Formel dieses Typus mit Vorteil wie folgt schreiben:  $\text{A}^{[6]} [\text{BC}_3]^{[6]} \text{rhd}$ , z. B.  $\text{Mg}^{[6]} [\text{CO}_3]^{[6]}$  rhd und damit betonen, daß die  $\text{CO}_3$ -Ionen geschlossene, stabile Einheiten des Gitters bilden und daß jedes der großen Kationen von 6 solchen Komplexen umgeben ist, während innerhalb des Komplexes dem Zentral-kation 3 einfache Anionen zugeordnet sind; eine ausführlichere Schreibweise wie z. B.  $\text{Mg}^{[6]} [\text{CO}_3]^{[6]} \text{Mg}$  rhd erübrigt sich.

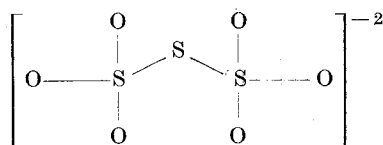
Im Falle des  $[\text{CO}_3]^{-2}$ - oder  $[\text{NO}_3]^{-1}$ -Komplexes oder auch im Falle der tetraedrisch gebauten  $[\text{ClO}_4]^{-1}$ - oder  $[\text{SO}_4]^{-2}$ - oder  $[\text{PO}_4]^{-3}$ -Komplexe handelt es sich um einkernige Komplexe. Es gibt aber auch Komplexe mit mehreren Kernen. Dazu zählen z. B. der Pyrophosphatkomplex  $[\text{P}_2^{[4]} \text{O}_7]^{-4}$ :



oder der analog gebaute Disilikatkomplex  $[\text{Si}_2^{[4]} \text{O}_7]^{-6}$ , in beiden Fällen handelt es sich um Komplexe, die aus zwei miteinander gekoppelten tetraedrischen, einkernigen Komplexen bestehen. Entsprechende Verbindungen sind  $\text{Mg}_2^{[6]} [\text{P}_2^{[4]} \text{O}_7] \text{m}$  und  $\text{Se}_2^{[6]} [\text{Si}_2^{[4]} \text{O}_7] \text{m}$ . Ferner wäre hier zu nennen der Persulfatkomplex  $[\text{S}_2 \text{O}_8]^{-2}$ , der aus zwei homöopolar miteinander verbundenen tetraedrischen  $[\text{SO}_4]$ -Gruppen besteht:



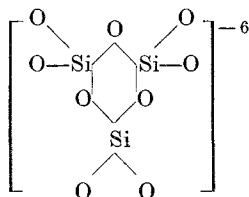
Beispiele:  $\text{K}_2^{[10 \text{ OI}]} [\text{S}_2^{[4]} \text{O}_8] \text{tr}$  und  $\text{Cs}_2^{[12 \text{ O}]} [\text{S}_2^{[4]} \text{O}_8] \text{m}$  oder auch der Trithionatkomplex  $[\text{S}_3 \text{O}_6]^{-2}$ :



Beispiel:  $\text{K}_2^{[9 \text{ OI}]} [(\text{S}_3) \text{O}_6] \text{rh}$ .

Höherkernige, aber immer noch endliche Komplexe sind meist ringförmig gebaut, z. B. der Komplex  $[\text{Si}_3^{[4]} \text{O}_9]^{-6}$  im Benitoit

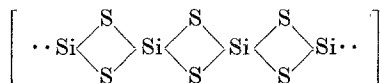
$\text{Ba}^{[6+6]} \text{Ti}^{[6]} [\text{Si}_3^{[4]} \text{O}_9] \text{h}$  oder im Wollastonit  $\text{Ca}_3^{[8]} [\text{Si}_3^{[4]} \text{O}_9] \text{tr}$ :



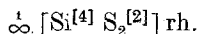
oder der aus 6 Tetraedern bestehende Ringkomplex  $[\text{Si}_6^{[4]} \text{O}_{18}]^{-12}$  im Beryll  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2^{[6]} \text{Be}_3^{[4]} [\text{Si}_6^{[4]} \text{O}_{18}] \text{h}$ .

Die weiter unten behandelten Komplexe höherer Ordnung haben unendlichen Ketten-, Schicht- oder Gerüstcharakter.

Auch das Auftreten von zweiatomigen Komplexen wird in der Bauformel zum Ausdruck gebracht. Nebendem auf S. 335 erwähnten  $[\text{CN}]^{-1}$  Komplex (bei Steinsalzstruktur) wären hier als Beispiele die  $[\text{S}_2]$ -Komplexe und ähnliche zu nennen. Die Formel  $\text{A}^{[6 \text{ B}]} [\text{B}_2]^{[6 \text{ A}]} \text{k}$  kennzeichnet den weitverbreiteten Pyrittyp, z. B.  $\text{Fe}^{[6 \text{ S}]} [\text{S}_2]^{[6 \text{ Fe}]} \text{k}$  oder in einfacherer Schreibung  $\text{Fe}^{[6]} [\text{S}_2]^{[6]} \text{k}$ . Durch diese Schreibung wird ausgedrückt, daß die beiden Schwefelatome der Formel homöopolar zu  $[\text{S}_2]$ -Gruppen verbunden sind. Ähnlich ist es bei  $\text{Co}^{[6]} [\text{AsS}]^{[6]} \text{k}$ . Der Koordinationsindex bezieht sich in diesen Fällen ebenso wie bei  $\text{K}^{[6]} [\text{CN}]^{[6]} \text{k}$  stets auf den zweiatomigen Partner in  $[\ ]$ , der eine geschlossene Einheit im Aufbau der Verbindung darstellt. Wenn auch der Pyrittyp unter den Sulfiden und ähnlichen Verbindungen weit verbreitet ist, so gibt es hier doch auch häufig andere Bautypen. Zahlreiche Disulfide haben z. B. molekularzweidimensionale Schichtgitter (s. unten) mit selbständigen  $\text{S}^{-2}$ -Ionen. Beispiele dafür sind  $\infty [\text{Mo}^{[6]} \text{S}_2^{[3]}] \text{h}$  und  $\infty [\text{Ti}^{[6]} \text{S}_2^{[3]}] \text{h}$ . In wieder anderen Fällen ( $\text{SiS}_2$ ) liegen unendliche Kettengitter mit tetraedrisch gebauten  $[\text{SiS}_4]^{-4}$ -Einheiten nach dem Schema



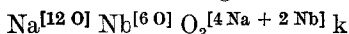
vor. Die Bauformel des Siliziumdisulfids ist daher zu schreiben:<sup>3</sup>



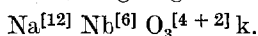
Bei Ionengittern, an deren Aufbau zwei oder mehrere kristallchemisch verschiedene Kationenarten beteiligt sind, ist meist eine so eingehende

<sup>3</sup> A. Zintl, Z. phys. Chem. A. 174, 301, 1935 und W. Büsser, H. Fischer und E. Gruner, Naturwiss. 23, 740, 1935.

Schreibweise wie die bisher verwendete nicht nötig. Die Bauformel von  $\text{NaNbO}_3$  braucht man nicht vollständig nach dem Schema



zu schreiben; denn einerseits ist es selbstverständlich, daß in Ionengittern die Koordinationssphären der Kationen von den Anionen gebildet werden, andererseits bezieht sich im Koordinationsindex der Anionen die erste Zahl immer auf die erstgenannten Kationen, die zweite Zahl auf die an zweiter Stelle genannten usw.; es genügt daher zu schreiben:

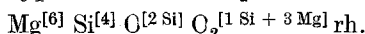


Auch kann in solchen Fällen in der Regel auf die Angabe der Koordinationszahlen bei den Anionen verzichtet werden.

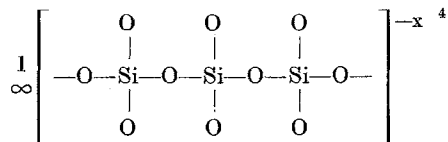
Soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die oktaedrischen  $[\text{NbO}_6]^{-7}$ -Gruppen durch Vermittlung der einzelnen O-Ionen zu dreidimensional unendlichen Gerüsten  $\infty [\text{NbO}_6]^{-1}$  (siehe unter d!) verbunden sind, in welche die absättigenden Na-Ionen eingebaut sind, so schreibt man die Formel  $\infty \text{Na}^{[12]} [\text{Nb}^{[6]} \text{O}_3] \text{ k}$ .

b) Verbindungen mit Kettenmolekülen oder komplexen Kettenionen.

Noch innerhalb des oben behandelten Formeltypus  $\text{ABC}_3$  fällt der rhombische Enstatittyp  $\text{A}^{[6]} \text{B}^{[4]} \text{C}^{[2 \text{ B}]} \text{C}_2^{[1 \text{ B} + 3 \text{ A}]} \text{ rh}$ , z. B.



Die gewöhnliche Summenformel lautet also  $\text{MgSiO}_3$ . Da in sämtlichen Silikaten die  $\text{Si}^{+4}$ -Ionen tetraedrisch von  $\text{O}^{-2}$ -Ionen umgeben sind und da im vorliegenden Fall das formelmäßige Verhältnis  $\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$  dadurch erreicht wird, daß sich die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffionen zu unendlichen Anionen von Kettencharakter nach dem Schema:



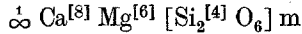
vereinigen, ist hier als einfache und doch aufschlußreiche Schreibweise die folgende zu empfehlen:



In solchen Fällen bezieht sich also das Zeichen  $\infty$  nicht auf den Kettencharakter der gesamten Verbindung, sondern nur auf den Kettencharakter des komplexen Anions  $\infty [\text{Si}^{[4]} \text{O}_3]^{-2}$ .

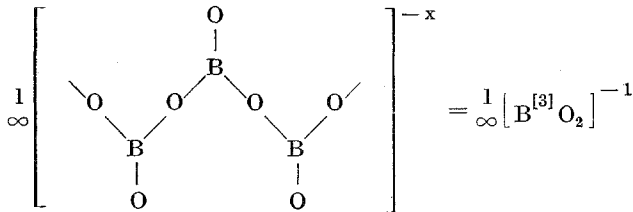
<sup>4</sup> Erstmalig postuliert vom Verfasser (Zbl. Mineral. 1928, 97) und erstmalig nachgewiesen von B. Warren und W. L. Bragg, Z. Kristallogr. 69, 168 (1929).

Ähnliche Verhältnisse liegen vor z. B. beim Diopsid



und beim gleichgebauten (isomorphen) Jadeit  $\infty \text{Na}^{[8]} \text{Al}^{[6]} [\text{Si}_2^{[4]} \text{O}_6] \text{m}$ ; dagegen sind bei dem dem  $\text{MgSiO}_3$  entsprechenden Ca-Metasilikat die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu Dreieringen zusammengefügt (Ringkomplex  $[\text{Si}_3^{[4]} \text{O}_9]^{6-}$ ; s. oben); die Bauformel ist hier somit  $\text{Ca}_3^{[8]} [\text{Si}_3^{[4]} \text{O}_9] \text{tr}$ .

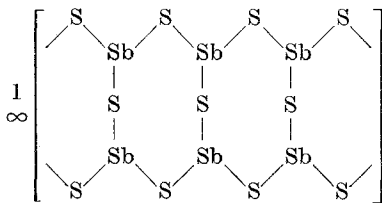
Ein anderer Kettenkomplex<sup>5</sup> ist der Metaboratkomplex in  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ; das Kettenion baut sich hier nach folgendem Schema auf:



Die Verbindung ist demnach  $\infty \text{Ca}^{[8]} [\text{B}_2^{[3]} \text{O}_4] \text{rh}$  zu formulieren.

Alle diese Kettenkomplexe gehören zu den unendlichen Komplexionen höherer Ordnung.

Während sich in diesen Fällen der Kettengittercharakter auf den Bau des Trägers der Struktur, das komplexe Anion, bezieht und die im Kristallgitter parallel gelagerten Ketten durch die größeren Kationen heteropolar zu dreidimensionalen Koordinationsgittern verknüpft sind, bezieht sich im Falle von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  die Kettenformulierung auf sämtliche Bestandteile der Verbindung. Die Bauformel ist demnach  $\infty [\text{Sb}_2^{[3]} \text{S}_3^{[2]}] \text{rh}$ , also unendliches Kettenmolekül, in welchem jedem Sb-Ion 3 S-Ionen zugeordnet sind und diese  $[\text{SbS}_3]^{-3}$ -Gruppen über gemeinsame S-Ionen zu unendlichen Doppelketten vereinigt sind:<sup>6</sup>



c) Verbindungen mit unendlichen Schichtmolekülen oder komplexen unendlichen Schicht-(Netz-)Ionen.

Zahlreiche Halogenide und Hydroxyde zweiwertiger Metalle, ebenso Disulfide, Diselenide usw., ordnen sich dem Bauformeltypus  $\infty [A^{[6]} B_2^{[3]}] \text{h}$  unter, z. B.  $\infty [\text{Cd}^{[6]} \text{J}_2^{[3]}] \text{h}$  oder  $\infty [\text{Mg}^{[6]} [\text{OH}]_2^{[3]}] \text{h}$ . Es handelt sich

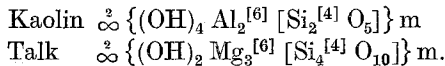
<sup>5</sup> Erstmals nachgewiesen von *W. H. Zachariasen* und *G. E. Ziegler*, Proc. Nat. Ac. Sc. USA **17**, 617, 1931 und *Z. Kristallogr.* **83**, 354 (1932).

<sup>6</sup> *W. Hofmann*, *Z. Kristallogr.* **86**, 225 (1933).

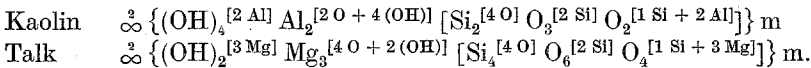
hier um unendliche Schichtmoleküle, innerhalb welcher die Kationen hochsymmetrisch (oktaedrisch) von je 6 Anionen (gewöhnlich große, stark polarisierbare Anionen, z. B.  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{J}^{-1}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Se}^{-2}$ ; aber auch das zweiatomige Dipol-Anion  $[\text{OH}]^{-1}$ ) umgeben sind, während den leicht deformierbaren Anionen nur je 3 Kationen einseitig zugeordnet sind. Die Schichtmoleküle werden wie die typischen Kettenmoleküle in paralleler Orientierung im Kristall nur durch die *Van der Waalschen* Kräfte aneinander gebunden.

Ein Schichtmolekülgitter liegt auch beim Bornitrid vor; die Bauformel entspricht dem Schema  $\infty [A^{[3]} B^{[3]}]_h$ , ist also  $\infty [B^{[3]} N^{[3]}]_h$ ; innerhalb des unendlichen Schichtmoleküls sind jedem B 3 N-Atome zugeordnet und umgekehrt.

Bei den beiden folgenden Silikaten liegen komplizierter gebaute unendliche Schichtmoleküle vor:

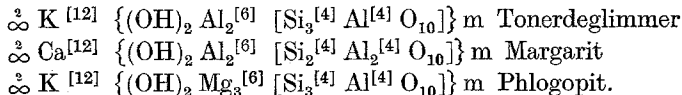


Die ausführliche Schreibung wäre in diesen Fällen:



In beiden Fällen sind die  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ -Gruppen zu größeren unendlichen Komplexen von Schichtcharakter ( $[ ]$ ) dadurch vereinigt, daß jedes  $\text{Si}^{+4}$ -Ion 3 der ihm tetraedrisch zugeordneten  $\text{O}^{-2}$ -Ionen mit verschiedenen benachbarten Si-Ionen gemeinsam hat, wodurch sich das Verhältnis Si : O von 1 : 4 auf 2 : 5 reduziert; durch Ein- oder Anbau zusätzlicher größerer Kationen und Anionen in oder an die Tetraederschicht bauen sich die unendlichen Schichtmoleküle  $\infty \{ [ ] \}$  auf. Im Kristall sind diese unendlichen Schichtmoleküle nach Art der abgegrenzten Moleküle in den Molekülgittern nur durch *Van der Waalssche* Kräfte aneinander gebunden.

In den folgenden Fällen haben ähnlich gebaute Schichten schwach elektronegative Überschlußladungen, die im Kristall durch den Einbau von großen Kationen zwischen die Schichten ausgeglichen werden:

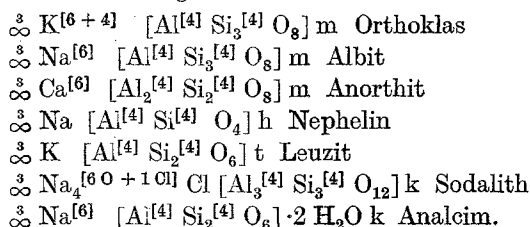


#### d) Die Bauformeln von Verbindungen mit räumlichen dreidimensionalen Komplexionen.

So wie die kleineren, hochaufgeladenen Kationen mit den Anionen oder dem größeren Teil derselben (Kationen und Anionen I. Art) endliche Komplexe oder unendliche Ketten- und Schichtkomplexe bilden können, können sie auch zu dreidimensional unendlichen Gerüstkomplexen von



wabigem Charakter zusammentreten, in deren reichlich vorhandenen Hohlräumen größere Kationen von niedriger Wertigkeit oder auch zusätzliche Anionen (Kationen und Anionen II. Art) oder auch kleinere Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  usw. eingebaut sind. Die Formulierung erfolgt in diesen Fällen wie folgt:



In allen diesen Fällen handelt es sich um Silikate mit dreidimensionalen Verbänden von  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ -Tetraedern, die über jedes O-Ion mit benachbarten Tetraedern verbunden sind und in denen die  $\text{Si}^{+4}$ -Ionen in verschiedenem Umfang durch  $\text{Al}^{+3}$ -Ionen ersetzt sind.<sup>7</sup> Formal würde nichts dagegen sprechen, wenn man auch die Verbindungen, die nach dem früher genannten Perowskittyp oder nach anderen Typen aufgebaut sind, analog formulieren würde; bei der Verbindung  $\text{CaTiO}_3$  sind z. B. die oktaedrischen  $[\text{TiO}_6]^{-8}$ -Gruppen ebenfalls über jedes O-Ion mit benachbarten gleichartigen Gruppen verbunden; eine Formelschreibung  $\infty \text{Ca}^{[12]} [\text{Ti}^{[6]} \text{O}_3]$  wäre in Erwägung zu ziehen, da aus der Verbindung der  $\text{TiO}_6$ -Gruppen ein dreidimensionales Gerüst von der Zusammensetzung  $\infty [\text{Ti}^{[6]} \text{O}_3]$  resultiert. Jedoch besteht gegenüber den Silikaten mit der kleineren Koordinationszahl 4 um die  $\text{Si}^{+4}$ -Ionen und der geringeren Größe der letzteren insofern ein bedeutender Unterschied, als bei den Silikaten sich der Bindungscharakter zwischen den  $\text{Si}^{+4}$ -Ionen und den  $\text{O}^{-2}$ -Ionen stark dem homöopolaren nähert, während dies bei den nach den Perowskittyp gebauten Titanaten, Niobaten usw. in viel geringerem Umfange der Fall ist; zwischen den größeren Ti-(Nb-)Ionen und den O-Ionen herrscht hier heteropolare Bindung.

#### e) Verbindungen mit Molekülgittern.

Unter den anorganischen Stoffen beschränken sich die Molekülgitter auf einige wenige tiefschmelzende Verbindungen; sie beherrschen jedoch

<sup>7</sup> Diese Deutung des Aufbaues des Silikate vom Feldspattypus im weitesten Sinne (Alumosilikate mit kleinen Brechungsindizes und geringer Dichte) wurde vom Verfasser im Zbl. Mineral. 1928, 97 entwickelt. Wenn in einzelnen chemischen und physikalischen Werken und Zeitschriften (wie z. B. in *J. Eggerts* Lehrbuch der physikalischen Chemie) *E. Schiebold* als Begründer dieser Gedankengänge bezeichnet wird, so beruht dies auf einem Irrtum. Die entsprechenden Strukturen versuchte *E. Schiebold* erst später, basierend auf den Überlegungen des Verfassers, abzuleiten.

das weite Feld der organischen Stoffe. Die Bauformel dieser Stoffe entspricht somit der stereochemischen Molekülformel.

Im Kohlenmonoxyd sind die zweiatomigen Moleküle C—O im Kristallgitter so gruppiert, daß sie eine kubisch-dichteste Kugelpackung bilden; die Formel ist somit analog der des Stickstoffes [CO]<sup>[121]</sup>k; ähnlich ist es beim Kohlendioxyd O=C=O; die Lage der Schwerpunkte seiner dreiatomigen, geradlinigen Moleküle ist dieselbe wie die der Molekülschwerpunkte des Kohlenmonoxydes, die Bauformel somit: [O=C=O]<sup>[122]</sup>k.

Im festen Siliziumtetrafluorid liegen wie in Gasform tetraedrisch gebaute [SiF<sub>4</sub>]-Moleküle vor, deren Schwerpunkte die Positionen eines kubisch-körperzentrierten Gitters mit 8-Koordination einnehmen; die Formel ist deshalb [SiF<sub>4</sub>]<sup>[81]</sup>k.

Die oktaedrisch gebauten As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, bzw. Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Moleküle sind im Kristallgitter von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so angeordnet, daß ihre Molekülschwerpunkte dieselben Positionen einnehmen wie die Kohlenstoffatome im Diamantgitter; es liegt somit tetraedrische 4-Koordination der Molekülschwerpunkte vor und unter Berücksichtigung des Molekülbaues ist daher die Formel [As<sub>4</sub><sup>[31]</sup> O<sub>6</sub><sup>[21]</sup>]<sup>[41]</sup>k zu schreiben.

Da von wenigen Ausnahmen abgesehen sich die gegenseitige Lagerung der Moleküle in den Molekülittern der organischen Verbindungen formelmäßig nicht übersichtlich darstellen läßt und da zudem in diesen Fällen die Eigenschaften der Stoffe im Gegensatz zu den anorganischen Koordinationsverbindungen unvergleichlich mehr durch den Bau der Einzelmoleküle als durch den Kristallbau bestimmt sind, verzichtet man bei den organischen Verbindungen im allgemeinen auf Formulierungen über den Molekularbereich hinaus auch für den festen Zustand. Übersichtliche Formulierungen für den kristallinen Zustand wären nur in den wenigen Fällen möglich, wo, wie z. B. beim Urotropin oder beim Adamantan, die sehr regelmäßig gebauten Moleküle ebenso regelmäßig orientierte Schwerpunktlagen besitzen.