

STRUKTURBERICHT

BAND II

1928—1932

BEARBEITET VON

C. HERMANN, O. LOHRMANN

UND H. PHILIPP

Vorwort

insbesondere für den anorganischen Teil.

Der zweite Band des Strukturberichts (SBII)¹⁾, der hiermit erscheint, enthält die Arbeiten über Bestimmung von Kristallstrukturen aus den Jahren 1928 bis 1932. Dabei ist der Anfangstermin nur mit derselben Genauigkeit definiert wie der Schluß des ersten Bandes (SBI) es war: Arbeiten aus den Jahren 1928–1930, die schon im SBI referiert waren, sind hier im allgemeinen nicht wiederholt worden, andererseits sind Arbeiten aus früheren Jahren, die erst später zur Kenntnis der Referenten gekommen sind, hier nachreferiert worden. Unter den Typenbeschreibungen des SBII befindet sich eine Anzahl, für welche die Referate schon in SBI enthalten sind, während eine eingehende Beschreibung dort nicht mehr möglich war. Für den Abschluß des Berichtes war maßgebend, daß die Arbeiten schon vor Ende 1932 erschienen waren. Dieser Termin konnte um so leichter festgesetzt werden, als der gleichzeitig erscheinende SBIII die fortsetzenden und verbessernden Arbeiten bis 1935 enthalten wird. Nur wo durch starres Festhalten am Abschlußdatum offensichtlich später als völlig falsch erwiesene Ergebnisse fixiert worden wären, ist durch Hinweise, teils in Fußnoten, teils in kurzen, vorgehenden Referaten, das spätere Ergebnis mitgeteilt worden. In den Typenbeschreibungen sind dagegen öfters in Abstands- und Substanztabellen auch neuere Arbeiten mitberücksichtigt worden, um ergänzende Bemerkungen in den Tabellen von SBIII allein wegen geringfügiger Änderung von Kantenlängen oder Parametern vermeiden zu können.

Bei der Auswahl der referierten Arbeiten ist Vollständigkeit erstrebt worden für alle die Publikationen, in denen Röntgen- (und gelegentlich Elektronen-) Aufnahmen zur Gewinnung von irgendwelchen strukturellen Daten verwendet sind, wie z. B. von Gitterkonstanten, Achsenverhältnissen, einzelnen Netzebenenabständen, Parametern. Nicht vollständig berücksichtigt (außer im Legierungsteil) sind dagegen die Arbeiten, in denen Röntgenaufnahmen nur zur Identifizierung von Mineralien oder zur Analyse eines Gemenges von verschiedenen Kristallarten Verwendung finden ohne neue Bestimmung von Strukturdaten; unberücksichtigt bleiben solche Arbeiten, die Strukturvoraussagen auf Grund von makro-

¹⁾ Abkürzungen: SB = Strukturbericht; LB = Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Auflage, Berlin, Jul. Springer, 1923; Egl = Erster Ergänzungsband dazu, 1927.

skopischen Eigenschaften der Kristalle und von allgemeinen Bauprinzipien ohne gleichzeitige röntgenographische Prüfung enthalten. Ferner sind Arbeiten nicht besprochen, deren Ergebnisse nur zur Kenntnis von Atomfaktoren, von Kristallgüte (Realkristall), von Kristallorientierungen (Textur) und von Rekristallisation ausgewertet wurden. Unberücksichtigt blieben ferner im organischen Teil Arbeiten über flüssige Kristalle. Beschränkte Aufnahme fanden Arbeiten über Korn-(Teilchen-)größe; auch bei den Substanzen physiologischer Herkunft (Knochen, Zähne, Konkremente, Haar) sowie bei Gläsern, keramischen Stoffen, Tonen, Zementen u. a. mag manches, was vielleicht noch hätte aufgenommen werden können, fortgelassen worden sein. Im organischen Teil sind die Hochpolymeren, insbesondere Zellulose, in Anbetracht dessen, daß die Hauptarbeit zur Aufklärung ihrer Struktur erst nach der Berichtszeit geleistet worden ist, und daß mehrere zusammenfassende Darstellungen über die Berichtsperiode vorliegen, nur kurz erwähnt worden; im Strukturbericht III, der bereits im Satz ist, wird über diese Stoffe ausführlich und modern berichtet werden können.

In nicht ausschließlich röntgenographischen Arbeiten sind alle weiteren Untersuchungen nur mitgeteilt, soweit sie zum Verständnis des röntgenographischen Teils unbedingt notwendig sind. Das Ziel dieser Arbeiten ist in solchen Fällen, wo durch das Referat ein falsches Bild darüber entstehen könnte, im allgemeinen kurz erwähnt.

Die Abgrenzung der drei Hauptteile des Berichts (anorganisch, Legierungen, organisch) führt nur in wenigen Fällen zu Zweifeln. Verbindungen, an denen ausschließlich Metalle beteiligt sind, werden im Legierungsteil referiert; enthalten sie auch Halbmetalle (auch *As*, *Sb*, *Bi*) oder Metalloide, so stehen sie im Legierungsteil, falls die Aufklärung des Zustandsdiagramms die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war, dagegen im anorganischen Teil, falls nur eine Einzelsubstanz untersucht wurde. — In den organischen Teil werden alle Verbindungen mit organischen Gruppen verwiesen.

In dem Abschnitt „Typenbeschreibungen“ sind alle Gittertypen behandelt worden, die in den Referaten des SBII als vollständig bestimmt angegeben sind, ferner diejenigen, die in den Nachtragsreferaten des SBI vorkamen und dort keine Typenbeschreibung mehr erhalten haben. Gelegentlich ist auch ein unvollkommen bestimmter Typ beschrieben worden, wenn etwa in der Arbeit mehrere Alternativen offen gelassen sind, die aber so viel Gemeinsames haben, daß man trotz dieser Unsicherheit über die Koordinationen, Valenzen, Gitterbausteine u. a. wesentliche Aussagen machen kann, oder auch, wenn man die fehlenden Daten aus allgemeinen Überlegungen mit einem genügenden Grad von Wahrscheinlichkeit ergänzen kann. Selbstverständlich sind derartige eigenmächtige Vermutungen der Referenten überall als solche gekennzeichnet. In die Typenbeschreibungen nicht aufgenommen sind Strukturen, die den Referenten zu unwahrscheinlich erschienen sind; sie finden sich nur in den Referaten.

Beim Fortschreiten der Strukturforschung hat sich die alte Klasseneinteilung der Typen aus dem SBI nicht restlos aufrechterhalten lassen. Unverändert ist nur die Definition der Klassen *A* (Elemente), *B* (Verbindungen AB), *C* (Verbindungen AB_2) und *D* (Verbindungen A_mB_n) geblieben. Dagegen ist die Einteilung der Radikalgitter nach der Atomzahl pro Radikal unzulänglich geworden durch die Untersuchung zahlreicher Gitter mit komplizierten Formeln. Gewisse Willkürlichkeiten gab es ja schon im SBI, so, wenn der Spinell, entsprechend einer Formel Al_2BeO_4 , unter den *H*-Typen (Radikale BX_4) erscheint, obwohl dem Chemiker ein sechswertiges Radikal BeO_4 sehr unwahrscheinlich ist und er den Typ eher, entsprechend einer Formel $Be(AlO_3)_2$ unter den *F*-Typen (2- und 3-atomige Radikale) suchen würde. Hier läßt sich zur Verteidigung der Einordnung unter *H* sagen, daß im Gitter tatsächlich BX_4 -Radikale vorhanden sind, dagegen keine BX_2 -Radikale. Damit war also schon im SBI das Prinzip der Einteilung nach stöchiometrischen Verhältniszahlen zugunsten der in der Struktur tatsächlich vorhandenen Radikale durchbrochen.

Die Neueinteilung der Typen ist nun durchweg auf Grund von Strukturmerkmalen geschehen unter Verzicht auf die unmittelbare Beziehung zur chemischen Bruttoformel, deren Anwendung auf kompliziertere Substanzen zu Scheinradikalen von der Form BX_5 , BX_7 , B_2X_6 , B_3X_8 u. a. m. geführt hätte.

Die Klassen *F*, *G* und *H* enthalten in der jetzigen Bezeichnung nur noch Gitter, in denen sich deutliche Radikale BX und BX_2 (*F*), BX_3 (*G*) und BX_4 (*H*) erkennen lassen. Die Gitter mit BX_6 -Radikalen, die früher als *H*-Typen mit Nummern über 60 bezeichnet waren, sind jetzt zu einer neuen Klasse *I* zusammengefaßt. Ferner ist für Verbindungen mit komplizierteren Radikalen eine weitere Klasse *K* geschaffen worden, die bis jetzt einige Pyrosulfite und Dithionate enthält.

Die Beschränkung der Klassen *F* bis *K* auf Verbindungen mit wahren Radikalen im Gitter machte die Wiedereinführung der in früheren Struktursammlungen von Ewald und Hermann¹⁾ gebrauchten Klasse *E* notwendig für Gitter mit mehr als zwei Atomarten ohne Radikalbildung. Diese Klasse ist sehr umfangreich geworden, sowohl durch zahlreiche Neubestimmte Strukturen, die hier einzuordnen waren, als auch durch eine Reihe von alten Typenbeschreibungen aus dem SBI, die nach den neuen Einteilungsprinzipien bei den *G*- und *H*-Typen keinen Platz mehr finden konnten.

Bei einer kompromißlosen Durchführung des neuen Einteilungsprinzips wäre eine Klasse von Strukturen unangenehm auseinandergerissen worden: die Silicate. Die eigentlichen Orthosilicate mit isolierten SiO_4 -Gruppen hätten zu den *H*-Typen gehört, wie bisher; Substanzen mit endlichen Radikalen von der Form Si_2O_7 , oder mit Ringen Si_4O_{10} , Si_6O_{18} usw. wären bei den *K*-Typen eingeordnet worden (nicht mehr *G* wie bisher), und die Gitter mit *Si-O*-Ketten, -Netzen oder -Raumgittern wären als *E*-Typen beschrieben worden. Um diese Zerreißung einer zusammengehörigen Klasse von Verbindungen zu vermeiden, ist für die Silicate eine neue Klasse *S* geschaffen worden.

Die Umbenennungen von Typen, die diese neue Einteilung mit sich gebracht hat, sind von zweierlei Art: Entweder war die alte Bezeichnung un-

¹⁾ Handb. d. Physik XXIV, 1. Aufl. S. 346; LB., EgI, S. 406.

zulänglich, da sie ein tatsächlich nicht vorhandenes Radikal andeutete oder zwischen Radikalen verschiedenen Baus nicht genügend unterschied. Das ist überall dort der Fall, wo der neue Name einen *E*- oder *I*-Typ angibt. In diesen Fällen ist die neue Bezeichnung der alten unbedingt überlegen und sollte allein benützt werden.

Oder die alte Benennung wurde abgeändert, um verwandte Substanzen zusammenzubringen. Das ist im SBII nur bei den Silicaten der Fall. Hier hat die alte Benennung des Typs (soweit er zu den *H*-Typen gehörte) weiterhin ihren Sinn, insofern als sie die chemische Formel besser charakterisiert als die *S*-Bezeichnung; und man wird, zum mindesten für etwaige nicht-silicatische Vertreter des Typs, den alten Namen beibehalten. War der Typ früher als *G*-Typ beschrieben, so wäre eventuell neben der Benennung als *S*-Typ eine solche als *E*- oder *K*-Typ nützlich. Doch ist von einer solchen neuen Doppelbenennung im SBII Abstand genommen worden, da unter den hier beschriebenen Typen nur einige *H*-Typen Silicate und andere Gitter nebeneinander enthalten (Zirkon: Xenotim; Olivin: Chrysoberyll; Granat: Kryolithionit).

Um bei den notwendig gewordenen Umbenennungen keine Mißverständnisse zu verursachen, sind grundsätzlich alte Typennamen nicht wiederverwendet worden. Sie können also ohne Doppeldeutigkeit weiterbenutzt werden, auch wo die neue Benennung zweckmäßiger ist. In der Liste aller beschriebenen Typen entstehen dadurch natürlich einige Lücken bei solchen Typennamen, die im SBI oder in den früheren Ergänzungsbänden des LB für jetzige *E*-, *I*- oder *S*-Typen gebraucht waren.

Die Schreibweise der Typennamen mußte gegen den SBI etwas abgeändert werden. Früher waren von den *D*-Typen an zweistellige Zahlen zu den Buchstaben *D*, *F*, *G* usw. hinzugefügt worden, in welchen die Zehnerziffer die chemische Zusammensetzung genauer spezialisierte, während die Einerziffer zwischen verschiedenen Typen gleichartiger chemischer Formeln unterschied. Nachdem nun eine größere Zahl von solchen Gruppen mehr als 10 Vertreter bekommen hat, war es nötig, die frühere Einerziffer als Index tief zu setzen, so daß man für sie ohne Schwierigkeit zwei- und mehrstellige Zahlen einführen kann. Nur in den *A*-, *B*- und *C*-Typen, wo eine feinere Unterscheidung nach chemischen Formeln nicht möglich ist, fallen diese Typenbenennungen mit Indizes fort.

Im übrigen ist die Unterteilung der Gruppen *D*, *F*, *G* und *H*, soweit die alten Typen in ihnen geblieben sind, nicht geändert worden. Die einzige Ausnahme bildet der Senarmonit, Sb_2O_3 , der nicht mehr $D6_1$, sondern, im Anschluß an die übrigen Sesquioxide, $D6_4$ heißt. Die Unterteilung der neu geschaffenen Rubriken ist nach folgenden Gesichtspunkten geschehen:

E: Anordnung nach den Verhältniszahlen der verschiedenen Elemente. $E0_n$: Verbindungen ABC ; $E1_n$: ABC_2 ; $E2_n$: ABC_x ($x \geq 3$); $E3_n$: AB_2C_x ($x = 2-4$); $E4_n$: AB_3C_x ; $E5_n$: AB_4C_x ($x \geq 6$); $E6_n$ bis $E9_n$ weitere kompliziertere Zusammensetzungen.

I: Radikale BX_n . Diese waren bisher als *H*-Typen mit Zehnerziffern über 6 benannt worden. Man erhält die Benennung als *I*-Typ, wenn man von der alten Typennummer 50 abzieht.

K: Komplizierte Radikale. Bisher sind nur die Zehner 1 für Radikale B_1X_n und 2 für B_2X_n gebraucht worden, während 0 für B_3X_n oder B_4X_n und die höheren Zehner für kompliziertere Zusammensetzungen reserviert bleiben.

S: Silicate. Die Einteilung geschieht nach dem heute allgemein üblichen Prinzip nach den Baugruppen, die allein aus den *Si*- und *O*-Atomen gebildet werden. Es bedeutet: $S0_n$: Verbindungen mit freien SiO_4 -Radikalen neben anderen Anionen; $S1_n$: Verbindungen mit freien SiO_4 -Radikalen; $S2_n$: Verbindungen mit endlichen, nicht

ringförmig geschlossenen Radikalen Si_4O_7 , u. dgl.; $S3_n$: Verbindungen mit Ringen $(SiO_4)_n$ oder anderen endlichen Gruppen von Tetraedern höheren Zusammenhangs; $S4_n$: Verbindungen mit eindimensional unendlichen $Si-O$ -Ketten; $S5_n$: Verbindungen mit zweidimensional unendlichen $Si-O$ -Netzen; $S6_n$: Verbindungen mit dreidimensional unendlichen $Si-O$ -Raumgittern.

Diese Einteilung wäre eindeutig, wenn nicht in diesen Radikalen, Ketten, Netzen oder Gittern häufig Si durch Al , B oder andere Metalle ersetzt werden könnte. In solchen Fällen muß man sich entschließen, gewisse andere Bestandteile des Gitters den Si -Atomen gleich zu rechnen. Von der Abgrenzung dessen, was als Si -Vertreter anzusehen ist, wird oft die Zuordnung zu der einen oder anderen Gruppe von Silicat-typen abhängen. Sicherlich wäre es eine zu enge Bedingung, wenn man nur solche Atome als Si -Vertreter ansehen würde, die mit Si in strukturell gleichwertigen Punktlagen statistisch verteilt vorkommen, denn oft wird es möglich sein, durch Übergang auf eine Untergruppe der ursprünglich bestimmten Raumgruppe eine Punktlage in zwei ungleichwertige aufzuspalten und so jeder Atomart ihre besondere Punktlage zuzuschreiben, wobei man gleichwohl für die obige Einteilung sie als untereinander gleich wird ansehen wollen. In manchen Typen (z. B. $S6_3$, Sodalith) scheint es vorzukommen, daß bei den verschiedenen Vertretern des Typs verschiedene Atomarten einmal einander gleich, ein andermal ungleich anzusehen sind. Das von uns gewählte Entscheidungsprinzip weicht in vielen Fällen von der sonst üblichen Praxis ab, hat aber den Vorteil, daß jedes Gitter eindeutig einer Unterabteilung zugeordnet werden kann: Als Si -Vertreter gilt hier jedes Atom mit der Koordinationszahl 4 in Tetraederanordnung, sofern die Kanten und Seitenflächen dieses Tetraeders keinem, die Ecken höchstens einem anderen Tetraeder gleichzeitig angehören.

Nach diesem Prinzip mußte z. B. im Danburit, $CaB_2Si_2O_8$, das B als Si -Vertreter gerechnet werden, wodurch der Typ aus der Klasse mit endlichen Radikalen Si_2O_7 (wo Wyckoff ihn einordnet) in die Klasse mit $Si-O$ -Raumgittern übergeht (entsprechend Schiebolds Einordnung). Ebenso kann der Hardystonit, $Ca_2ZnSi_4O_{17}$, nicht als Vertreter der Typen mit Radikalen Si_4O_7 , gelten, da hier Zn als Si -Vertreter wirkt und den Zusammenschluß zu zweidimensionalen Netzen verursacht. Besonders eigenartig wird die Zuordnung von Na_2CaSiO_4 zu den Silicaten mit Raumgittergerüsten berühren, da hier sogar das große Ca -Ion die Rolle des Si -Vertreters übernimmt (übrigens macht hier schon der Entdecker der Struktur, W. H. Zachariasen, auf die Beziehungen zu dem dreidimensionalen Cristobalitgitter aufmerksam). — In einem Fall ist allerdings dieses Einteilungsprinzip durchbrochen: der Sillimanit, Al_2SiO_5 , ist als Gitter mit isolierten SiO_4 -Radikalen und überschüssigen O -Atomen eingeordnet worden, obwohl in ihm die Hälfte der Al -Atome als Si -Vertreter zu rechnen wäre und das Gitter unter die Silicate mit Kettenbildung gehörte. Hier schien uns die Nachbarschaft mit den andern Modifikationen der Verbindung Al_2SiO_5 , dem Cyanit und Andalusit, wichtig genug zu sein, um die Abweichung von dem Prinzip zu rechtfertigen.

Die Abgrenzung des einzelnen Typs ist für die neuen Typen in anderer Weise durchgeführt worden als s. Z. im SBI. Damals wurden zwei Strukturen dem gleichen Typ zugewiesen, wenn beide derselben Raumgruppe angehörten, die Atomzahlen in der Zelle gleich und dieselben Punktlagen besetzt waren. Dagegen wurde auf das Achsenverhältnis und die speziellen Parameter keine Rücksicht

genommen. So sind damals verschiedene Doppelbeschreibungen von Typen notwendig geworden, wenn mehrere Substanzen von ganz verschiedenem Bauzusammenhang unter einem Typennamen zusammengefaßt wurden (vgl. B10. $PbO:PH_4$; C2, $FeS_2:CO_2$; F1, $NaHF_2:CsJCl_2$; C11, $CaC_2:MoSi_2$). Diese Abgrenzung des Typs bringt dem damaligen Stande der Methodik der Strukturfor- schung gemäß eine Überbewertung der aus den geometrischen Daten der Struk- turaufnahmen gewonnenen Ergebnisse zu Ausdruck, die heute nicht mehr gerecht- fertigt ist. Die jetzt einwandfrei durchgeführten Intensitätsdiskussionen sowie die Erkenntnis einer Reihe allgemeiner Bauprinzipien lassen als wünschenswert er- scheinen, auf die Einzelheiten der Struktur, insbesondere auf die Koordinations- verhältnisse, mehr Rücksicht zu nehmen. Für die neue Typenabgrenzung ist daher zu der Übereinstimmung von Zelle und Raumgruppe als weitere For- derung die Übereinstimmung des koordinativen Zusammenhangs hin- zugenommen worden. So ist z. B. die Modifikation III von NH_4NO_3 , die im alten Sinn zum GO_2 -Typ (Aragonit) gerechnet worden wäre, als ein neuer Typ GO_{10} beschrieben worden wegen des ganz anderen Achsenverhältnisses und der anderen Lage der NO_3 -Radikale zu den umgebenden NH_4 -Ionen. Andererseits sind gelegentlich verschiedene, nah miteinander verwandte Gitter in einer Typen- beschreibung zusammengefaßt worden, auch wenn sie nach der früheren Definition als verschiedene Typen hätten angesehen werden müssen, so z. B. die beiden Apatit- formen in $H5_7$, die beiden Sodalithvorschläge in $S6_2$ oder die sämtlichen Chon- droiditminerale in $S0_7$.

Im ganzen muß betont werden, daß sowohl die Abgrenzung der einzelnen Typen, als auch die Zusammenfassung der Typen zu Gruppen und Klassen noch keineswegs auf einheitlichen rationellen Grundsätzen aufgebaut ist — liegt doch in der Entdeckung solcher Grundsätze das größte noch ungelöste Problem der syste- matischen Kristallchemie. Unserer Einteilung haftet derselbe provisorische Charak- ter an wie im SBI; sie ist aus dem praktischen Bedürfnis einer Gliederung des heute bekannten Materials an Strukturen entstanden und zu verstehen.

Die Typenbeschreibungen sind gegen den SBI merklich geändert worden. Fortgefallen sind die Tabellen der Netzebenenabstände und der „normierte Maß- stab“. Die Abstandsberechnungen sind durchweg für einen Vertreter des Typs mit seinen Achsenlängen und Parametern in Angströmeinheiten durchgeführt worden. Auch die Raumgruppentabellen sind fortgefallen. Bei komplizierten Gittern, um die es sich hier meistens handelt, ist die Symmetrie der höchsten Raumgruppe meist nicht mehr abbaufähig, ohne daß bisher gleichwertige Teilchen ungleichwertig werden. In vielen Fällen hätte daher auch eine Raum- gruppentabelle im Sinne des SBI nur die eine hier genannte Raumgruppe enthalten. Bei einfacheren Typen kann man sich im übrigen leicht eine Liste der möglichen Raumgruppen zusammenstellen, etwa an Hand des Kapitels „Gitterkomplexe“

in den „Internationalen Tabellen“¹⁾. Die wesentlichen Angaben der früheren Raumgruppentabellen über die Symmetrie der Atomlagen sind jetzt in die Nachbarschaftstabelle aufgenommen worden; die Angaben über „Hauptinseln“, die im SBI entsprechend der damaligen rein geometrischen Einstellung formal nach Weissenberg zusammengestellt waren, sind ersetzt durch einen Textteil „Bauprinzipien“, in dem neben der rein geometrischen Zusammenfaßbarkeit auch die sonstigen Prinzipien des Kristallbaus nach Weissenberg, Bragg, Pauling, Niggli, Goldschmidt u. a. im Hinblick auf den beschriebenen Typ besprochen werden.

Die Abgrenzung der „Nachbarschaft“ ist in den neuen Typenbeschreibungen systematischer durchgeführt worden als im SBI. Grundsätzlich sind alle Nachbarn aufgeführt worden, die miteinander in unmittelbarer oder annähernder Berührung stehen, d. h. für die positiven Ionen nur die negativen Nachbarn erster Sphäre, für die negativen auch noch die nächstbenachbarten negativen Nachbarn. Bis auf einige Ausnahmen bei einfachen Typen ist kein Abstand doppelt angegeben worden, d. h. wenn bei der Atomart A bereits angegeben ist, sie habe eine Anzahl Nachbarn B im Abstand d , so sind bei B die A -Nachbarn im Abstand d nicht mehr besonders angegeben worden. Trotzdem läßt sich ihre Zahl leicht finden, wenn man bedenkt, daß die Anzahl der d -Verbindungen die gleiche sein muß, ob man sie zu Gruppen um die A - oder die B -Atome zusammenfaßt. Wenn daher A je n Nachbarn B im Abstand d hat und in der Zelle α Atome A und β Atome B vorhanden sind, so ist die Zahl der A -Nachbarn von B im Abstand d : $n\alpha/\beta$.

Die Anordnung der Referate machte wegen der zahlreichen Arbeiten über schlecht definierte Substanzen Schwierigkeiten. Die grobe Einteilung in Klassen A , B , C usw. ist die gleiche wie in den Typenbeschreibungen. Innerhalb dieser Klassen geht die weitere Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten. Die Elemente sind nach Vertikalkolonnen des periodischen Systems angeordnet. Bei den Gruppen B bis K ist die Unterteilung nach den Anionen geschehen, in einigen Fällen nach einer übergeordneten Teilung nach stöchiometrischen Verhältnissen (D) oder anderen chemischen Kennzeichen (E).

Innerhalb der so definierten Rubriken sind dann zunächst die zusammenfassenden Arbeiten, die gleichzeitig eine größere Zahl von Substanzen behandeln, referiert, darauf Arbeiten über einzelne gut definierte Verbindungen, schließlich die über Hydrate, Mischkristalle und solche Verbindungen, die neben Anionen der betrachteten Form noch andere enthalten. Für diese sowie solche Stoffe, deren Stellung im Bericht aus der chemischen Formel nicht ohne weiteres erkannt werden kann, wird durch Anbringung von Überschriften mit Hinweisen auf den Ort des Referats die Auffindung schon vor dem Erscheinen der Register erleichtert.

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1936. Gebr. Bornträger.

In der Form der Referate schließt sich der SBII möglichst an die Vorschläge des Referatenausschusses¹⁾ an. Allerdings hat sich die dort vorgeschlagene Tabellenform wegen allzu großer Unterschiede in der Raumbeanspruchung drucktechnisch nicht durchführen lassen. Doch sind bei allen einigermaßen vollständigen Bestimmungen die Rubriken jenes Vorschlags unter deutlich hervorgehobenen Überschriften („Substanz“, „Makroskopische Eigenschaften“, „Röntgenmethoden“ usw.) getrennt behandelt worden. Anmerkungen der Referenten werden im Text durch Kursivdruck gekennzeichnet.

Die Symmetrie- und Punktlagenbezeichnung ist im ganzen SBII im Anschluß an die Internationalen Tabellen durchgeführt worden; dabei ist weitgehend von der Möglichkeit Gebrauch gemacht worden, die Aufstellung gleich im Raumgruppen- oder Punktgruppensymbol mit anzugeben. Die Achsenwahl schließt sich in den Referaten meist an diejenige des Autors an, in den Typenbeschreibungen ist sie häufig anders gewählt, um besondere Eigenschaften des Gitters, wie Pseudosymmetrien, Schicht- oder Kettenbildung und dergleichen deutlicher hervorzuheben. In allen Fällen, wo die benutzte Raumgruppeneinstellung von der Normalaufstellung der Internationalen Tabellen abweicht, ist diese in Klammern hinzugefügt worden. In Übereinstimmung mit den Tabellen sind als Parameter nur noch die Buchstaben *xyz* gebraucht worden. Parameter verschiedener Atomarten werden durch Indizes unterschieden. Doch sind in Referaten, die sich auf Typenbeschreibungen aus dem SBI beziehen, die dortigen Parameterbezeichnungen *urwpqrst* usw. weiter verwendet.

Wo das Erkennen des Zusammenhangs mehrerer Beschreibungen der gleichen Struktur infolge verschiedener Aufstellung Schwierigkeiten bereiten kann, ist unter dem Stichwort „Transformationen“ eine Anweisung zur Umformung gegeben worden. Hingegen mußte darauf verzichtet werden, gewisse Abweichungen, die sich zwischen den Bezeichnungen der Referate und denen der Typenbeschreibungen eingeschlichen hatten, zu beseitigen, die den Benutzer aber wohl kaum stören werden (z. B. verschiedene Indizierung der Gruppen gleichwertiger Atome usw.).

Auf eine Vervollständigung der Substanztabellen von Typen aus dem SBI ist im vorliegenden Band verzichtet worden. Im Augenblick des Erscheinens wären eine Reihe von Daten, die hier gegeben werden könnten, schon überholt. Vollständige Substanztabellen für alle bis dahin bestimmten Strukturen sollen für Strukturbericht IV für 1936 zusammengestellt werden.

Die ständigen Bezeichnungen und Abkürzungen sind im allgemeinen dieselben geblieben wie im SBI. Dazu kommen in den Intensitätsformeln die Bezeichnungen: *p* für die Flächenhäufigkeitszahl bei den Pulveraufnahmen, *S* für die Strukturamplitude, θ für den Glanzwinkel, *g* für den Extinktionskoeffizienten,

¹⁾ Z. Kristallogr. 79 (1931) 495–530.

μ ist der Absorptionskoeffizient. Für die Kantenlängen bei Gittern in hexagonaler bzw. rhomboedrischer Aufstellung sind manchmal Indizes (a_h und a_{rh}) verwendet worden. Bei der Aufzählung der Auslöschungen bedeutet die Angabe, eine Auslöschung sei n -mal beobachtet worden, daß in den beobachteten Reflexen mindestens n solche der angegebenen Art mit verschiedenen $\{hkl\}$ nicht aufzufinden waren, trotzdem man sie unter den Aufnahmebedingungen erwarten durfte.

Der vorliegende anorganische Teil des SBII wurde im Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Stuttgart bearbeitet; für die Möglichkeit hierzu und für die ihrer Arbeit erwiesene Förderung danken die Verfasser Herrn Prof. Ewald herzlich.

Die Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die großzügige Unterstützung durch die Union der Physik und ein verständnisvolles Eingehen auf die mannigfachen Wünsche und Bedürfnisse der Verfasser durch die Akademische Verlagsgesellschaft. Diesen beiden Stellen gebührt deshalb der wärmste Dank sowohl der Verfasser wie der Benutzer dieses Werkes.

Mannheim und Stuttgart, März 1936.

C. Herrmann

O. Lohrmann.

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort insbesondere zum anorganischen Teil	VII-XV
Anorganischer Teil	
Inhaltsübersicht	XIX-XX
Verzeichnis der anorganischen Typen in SBI und SBII	XXI-XXIV
Typenbeschreibungen	1-160
Referate	161-598
Legierungsteil	
Inhaltsübersicht	601-602
Vorbemerkungen	603
Referate	605-800
Organischer Teil	
Typenbeschreibungen	801-808
Referate	809-928
I. Anorganische Verbindungen mit organisch substituierten Radikalen	811-819
II. Aliphatische Verbindungen	819-883
III. Carbocyclische Verbindungen	883-921
IV. Heterocyclische Verbindungen	921-928
Druckfehlerverzeichnis	929
Register	
Vorbemerkungen	930
A. Autorenverzeichnis	931-945
B. Substanzverzeichnis	945-951
C. Anorganisches Formelverzeichnis	951-960
D. Organisches Formelverzeichnis	961-963

A11-Typ, Gallium, Ga.

(tritt an Stelle der Beschreibung SBI, S. 738).

Rhombische Achsen, $Z = 8$. Ga hat $a = b = 4,506$; $c = 7,642$; $c/a = 1,697$.

Raumgruppe: $D_{2h}^{18} - Abma$.

Punktlagen: 8 Ga in (f):

$$(0\ 0\ 0; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \pm (x\ 0\ z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \bar{z}).$$

$$x = 0,080; z = 0,153.$$

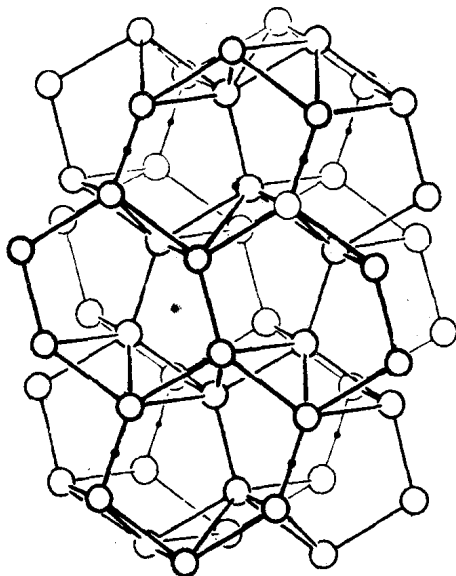
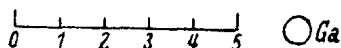


Fig. 1. Gallium.



Nachbarschaft; Bauprinzipien: Jedes Atom hat einen Nachbarn in $d = 2,45$ Å, ferner je 2 in $d' = 2,70$, $d'' = 2,73$, $d''' = 2,79$ Å. Atomsymmetrie ist $C_1 - m$. Durch den einzigartigen kürzesten Abstand d werden je zwei Ga-Atome zu einer Art Ga_2 -Molekül (Symmetrie $C_1 - \bar{1}$) zusammengefaßt. Doch erscheint eine andere

Zusammenfassung fast ebenso natürlich: Die 6 Verbindungen d' , d'' und d''' fassen nämlich deutliche Schichten nach (001) zusammen, mit der Netzgruppe $p - bma$. Diese Schichten sind miteinander nur durch die Verbindungen d (je 1 pro Atom) zusammengehalten. Insofern ist der koordinative Zusammenhang der Struktur sehr ähnlich dem des früher beschriebenen tetragonalen Typs, der wegen der tetragonalen Gestalt der Zelle früher vermutet wurde. Doch läßt sich trotz dieser Analogie nicht der eine Typ aus dem andern durch Deformation erzeugen. Dagegen besteht eine derartige Beziehung zu einem andern tetragonalen Typ, nämlich der Lage der *Si*-Atome im C20-Typ, $MoSi_2$. Aus dieser erhält man die *Ga*-Anordnung durch geringfügige Verschiebungen in der x -Richtung, wobei die Koordinationszahl von 5 auf 7 erhöht wird. Die Sechseringe des C20-Typs parallel (100) werden dabei leicht gewellt, diejenigen parallel (010) werden in ihrer Ebene leicht deformiert.

A12-Typ, α -Mangan, *Mn*.

Kubische Achsen, $Z = 58$. α -*Mn* hat $a = 8,89_1$.

Raumgruppe: $T_d^3 - I\bar{4}3m$.

Punktlagen: $(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) +$

2 *Mn*I in (a): (000).

8 *Mn*II in (c): $(xxx \ xxx; \circ)$

$$x_{II} = 0,317.$$

24 *Mn*III in (g): $(xxz; \bar{x}xz; xxz; xxz) \circ$

$$x_{III} = 0,356; z_{III} = 0,042.$$

24 *Mn*IV in (g): $x_{IV} = 0,089; z_{IV} = 0,278.$

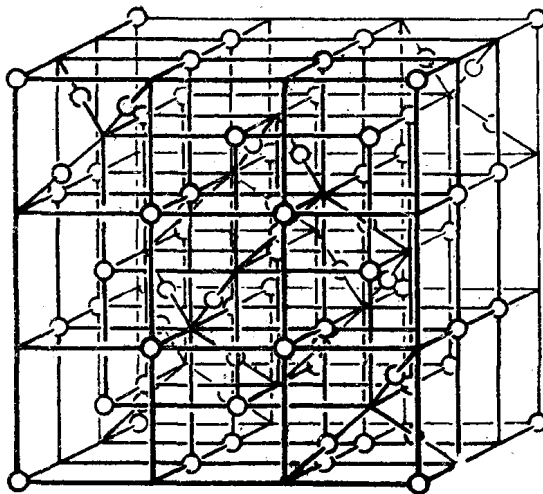


Fig. 2. α -Mangan, mit den Parametern des Idealfalls.

Nachbarschaft:

Atomart	Atom- symmetrie	Anzahl gleichwert. Nachb.	Art	Abstand
I	$T_d - 43m$	12	IV	2,71
		4	II	2,82
II	$C_{3v} - 3m$	3	III	2,49
		6	IV	2,69
		1	I	2,82
		3	IV	2,89
		3	III	2,96
III	$C_s - m$	1	IV	2,45
		1	II	2,49
		2	IV	2,51
		2	IV	2,66
		4	III	2,67
		2	III	2,67
		1	II	2,96
IV	$C_s - m$	1	IV	2,24
		2	IV	2,38
		1	III	2,45
		2	III	2,51
		2	III	2,66
		2	II	2,69
		1	I	2,82
		1	II	2,89

Bauprinzipien: Das Gitter ist dem innen-zentriert kubischen nahe verwandt. Vergrößert man die Würfelkante des A2-Typs auf das Dreifache, so erhält man eine Zelle mit $27 \cdot 2 = 54$ Atomen mit den Atomkoordinaten: $(0\ 0\ 0)$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; + I) $(0\ 0\ 0)$; II) $\pm (\frac{1}{6}\ \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}; \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}; \Omega)$; III) $\pm (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \Omega$; IV') $\pm (\frac{1}{2}\ 0\ 0) \Omega$. Die Anordnung des α -Mangans entsteht hieraus, indem man die Hälfte der Atome II in $+$ $(\frac{1}{6}\ \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}; \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}\ \frac{1}{6}; \Omega)$ und alle 12 Atome IV' wegnimmt und an Stelle dieser 20 Atome 24 neue Atome IV einführt in der Nähe der Mitten zwischen je zwei fortgelassenen Atomen, d. h. in den idealen Lagen $\pm (\frac{1}{4}\ \frac{1}{12}\ \frac{1}{12}; \frac{1}{4}\ \frac{1}{12}\ \frac{1}{12}) \Omega$. Zum Ausgleich der Abstände erfahren dann die Atome noch geringe Verschiebungen. — In Fig. 2 sind die idealen Lagen eingezeichnet: Zwei kubische Gitter, die sich gegenseitig zentrieren, deren Ecken z. T. mit den Atomen I, II und III besetzt sind. Auf den diagonalen Verbindungslinien der unbesetzten Ecken liegen die Atome IV. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Verschiebungen aus den idealen Lagen nicht berücksichtigt.

A13-Typ, β -Mangan, Mn.

Kubische Achsen, $Z = 20$. β -Mn hat $a = 6,29$.

Raumgruppe: $O^7 - P4_3$ (oder $O^6 - P4_3$).

Punktlagen:

8 MnI in (c): $(x\ x\ x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, x; \odot; \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-x;$
 $\frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}+x; \ominus)$
 $x_I = 0,061.$

12 MnII in (d): $(\frac{2}{3}, x, \frac{3}{4}+x; \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}-x; \frac{5}{8}, \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}-x; \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4}+x) \ominus$
 $x_{II} = 0,206.$

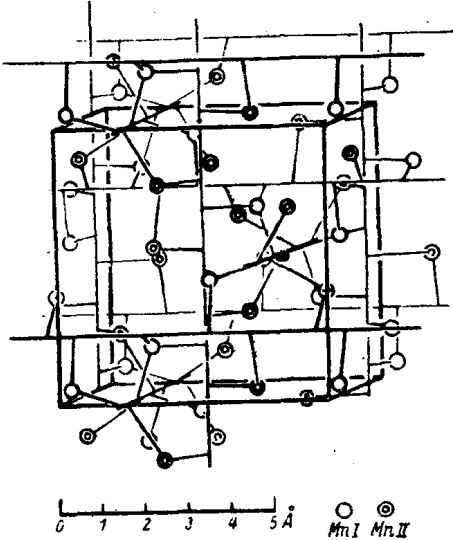


Fig. 3. β -Mangan. Dargestellt ist der Elementarwürfel mit den drei Scharen von windschiefen vierzähligen Schraubenachsen. Die Atome sind lokalisiert durch ihre kürzesten Abstände von diesen Achsen. Die MnI haben drei, MnII zwei nächste Schraubenachsen.

Nachbarschaft:

Atomart	Atom-symmetrie	Anzahl gleichwert. Nachb.	Art	Abstand	
				Name	Länge
I	$C_3 - 3$	3	I	d	2,36
		3	II	e	2,53
		3+3	II	h, h'	2,67
II	$C_2 - 2$	2	I	e	2,53
		2	II	f	2,60
		1	II	g	2,66
		2+2	I	h, h'	2,67

Bauprinzipien: Dieser Typ stellt eine Art dichtester Kugelpackung dar, mit der höchstmöglichen Zahl von 12 Nachbarn in annähernd gleichen Abständen. Doch sind die Koordinationsfiguren von ungewöhnlicher Art: Die der Atomart I ist ungefähr die gleiche wie in der kubischen Kugelpackung (A1-Typ), mit geringen Deformationen, die sich in den Verschiedenheiten der Atomabstände äußern. Dagegen entsteht die Koordinationsfigur der Atome II aus einer sonst in Kristallgittern nicht vorkommenden Anordnung: der des regelmäßigen Ikosaeders. Bei diesem ist auch der Mittelpunkt von 12 Eckpunkten in gleichem Abstand (g) umgeben, nur haben diese voneinander etwas größeren Abstand (δ) als

vom Mittelpunkt ($\delta = \rho\sqrt{\frac{4}{3}} = 1,154\rho$). Die Koordinationsfigur II entsteht nun dadurch, daß 10 von diesen ikosaedrisch angeordneten Nachbarn so zusammengeschoben sind, daß ihre Abstände voneinander und vom Mittelpunkt ungefähr gleich werden, und daß die beiden letzten Nachbarn (Verbindungen f) in dem großen noch freibleibenden Raumwinkel voneinander und von zwei angrenzenden Atomen gleichen Abstand haben.

Die Gesamtanordnung ist nur schwierig zu überblicken. Senkrecht zu den trigonalen Achsen erkennt man Andeutungen von 5 dichtgepackten Netzebenen, doch ist in zwei davon nur ein Atom, in den übrigen je drei Atome streng der kubischen oder hexagonalen Kugelpackung entsprechend geordnet. Außerdem gehören alle Atome, die nicht gerade auf der trigonalen Achse liegen, gleichzeitig zwei derartigen Packungen an.

A14-Typ, Jod, J.

Rhombische Achsen, $Z = 8$. Jod hat $a = 4,79_5$; $b = 7,25_5$; $c = 9,78_0$;
 $a:b:c = 0,6609:1:1,3481$.

Raumgruppe: $D_{3h}^{18} - Ccma$.

Punktlagen: $8J$ in (f) : $(0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0) \pm (x\ 0\ z; x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$
 $x = 0,150$; $z = 0,117$.

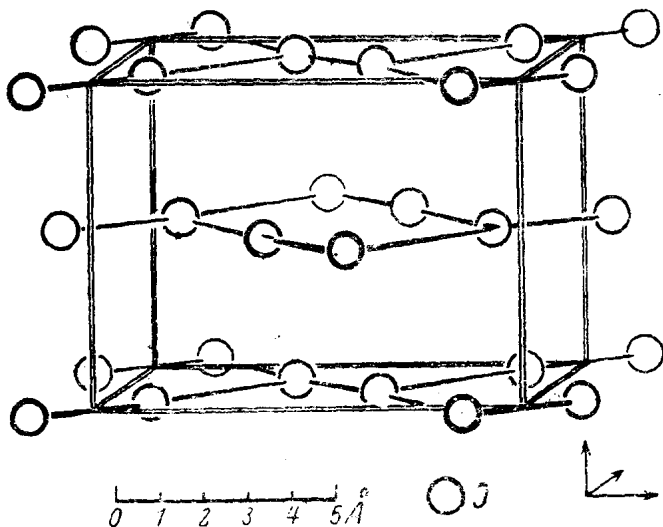


Fig. 4. Jod.

Nachbarschaft, Netzprinzipien: Jedes Atom hat einen Nachbarn in $d = 2,70$; 9 in $c = 3,54$, 1 in $e' = 4,06$; 4 in $f = 4,35$, 2 in $f' = 4,40$, 2 in $f'' = 4,46$. Durch den kurzen Abstand d werden je zwei J-Atome zu einem Molekül zusammengefaßt. Die beiden nächsten Abstände, e und e' (auch schon e allein) fassen ebene Netze nach (010) zusammen. Die Abstände zwischen Atomen verschiedener Netze, f, f', f'' , sind wiederum merklich größer.