Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =

Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 28 (1948)

Heft: 1: Festschrift P. Niggli zu seinem 60. Geburtstag den 26. Juni 1948

Artikel: Die Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage

Autor: Brandenberger, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-23038

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage

Von E. Brandenberger, Zürich

Jede neuartige Einsicht in das Wesen der Kristalle wirft von neuem die Frage auf, wie sich die Gesamtheit der Kristallarten in ein zweckmässiges System ordnen lässt. Dabei wird diese Frage stets mit zwei andern in nächster Beziehung stehen: der allgemeineren, die Klassifikation der chemischen Verbindungen schlechthin betreffenden, und der speziellern, sich allein auf die Systematik der natürlichen Kristallarten, der Mineralien beschränkenden. Es ist heute vorab das reichhaltige Tatsachenmaterial über die Struktur der Kristalle, Ergebnis der zahlreichen Bestimmungen von Kristallstrukturen mittels der Röntgen- und Elektroneninterferenzen, welches mit besonderer Entschiedenheit nahelegt, erneut nach der bestmöglichen Einteilung und Ordnung der Kristallarten zu fragen. Und in der Tat: wer dieser Aufgabe nachgeht, wird sehr bald gewahr, dass es leicht und vollständig gelingt, die Kristallarten an Hand ihrer Struktur unter einheitlichen Gesichtspunkten in ein geschlossenes System zu ordnen, ja dass er dabei auf eine Klassifikation geführt wird, welche in der nämlichen Weise die chemischen Verbindungen im allgemeinen wie die Mineralien im speziellen zu erfassen erlaubt. Zu welchem Ergebnis hierbei im Hinblick auf die natürlichen Kristallarten gelangt wird, soll im folgenden in grossen Zügen auseinandergesetzt werden, nachdem die allgemeinere Frage nach der Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage bereits an anderer Stelle behandelt wurde (1). In beiden Fällen wird dabei jenen Begriffsbildungen gefolgt, wie sie im Anschluss an die Symmetrielehre P. Nigoli in seinen "Grundlagen der Stereochemie" und seinen früheren, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten (2) geschaffen hat. Wie bei der einzelnen Kristallstruktur vorzugehen ist, um die entsprechende Kristallart in das hier entwickelte System einzufügen, ist von mir bereits 1945 ausführlich erläutert worden (3). Eine Klassifikation der Werkstoffe unter den nämlichen Gesichtspunkten, also gleichfalls von deren Struktur und Konstitution ausgehend, wurde erstmals in (4) skizziert und seither für die Gesamtheit der Werkstoffe ausgearbeitet (5).

Auch im Rahmen einer Einteilung der Kristallarten auf stereochemischer Grundlage kann in einer Reihe von Punkten verschieden verfahren werden. Es gilt dies besonders von der Rangfolge, in welcher die der Systematik zugrunde gelegten, leitenden Gesichtspunkte gruppiert werden, und äussert sich etwa in der Frage, ob Strukturen mit gitterhaften Atomverbänden als eine Einheit behandelt werden sollen (ohne Rücksicht darauf, ob es sich um eigentlich gitterhafte Verbände oder aber um solche mit Schichten oder Ketten als Bauelementen des dreidimensionalen Verbandes handelt), oder ob diese verschiedenen Typen mit gitterhaften Atomverbänden in getrennte Gruppen aufgeteilt werden. In (5) wurde beispielsweise die getrennte Betrachtung bevorzugt, während im nachstehenden auf die Aufteilung im vorstehenden Sinne verzichtet wird, indes gitterhafte Verbände mit Schichten bzw. Ketten als Bauelementen als Gs bzw. Gk besonders gekennzeichnet werden sollen. Sodann kann gefragt werden, ob die sämtlichen Kristallarten in eine einzige Klassifikation nach stereochemischen Gesichtspunkten aufzunehmen sind, oder ob zunächst eine Unterteilung nach den verschiedenen Bindungszuständen und erst im Rahmen der sich hieraus ergebenden Klassen von Kristallarten mit gleichartiger oder doch ähnlicher Natur der Bindekräfte eine Gliederung nach stereochemischen Kriterien erfolgen soll. Dabei wird diese Frage allerdings im Falle der Systematik der Mineralien eine wesentlich geringere Bedeutung erlangen als bei der Einteilung der chemischen Verbindungen überhaupt (siehe hierzu (1), (5)), indem bei den Mineralien im ganzen eine wesentlich geringere Mannigfaltigkeit der Bindungszustände besteht als jene, wie sie bei den chemischen Verbindungen schlechthin angetroffen wird. Ein kristallchemisches System der Mineralien kann daher sehr wohl zunächst unter rein stereochemischen Gesichtspunkten aufgestellt werden, um die Frage nach den Bindekräften erst sekundär im Rahmen des der Konstitution nach Gleichen oder doch nahe Verwandten aufzuwerfen. Endlich werden sich wie bei jedem andern Klassifikationsversuch auch bei einer kristallchemischen Systematik Fälle ergeben, welche ihrem Wesen nach eine Übergangsstellung einnehmen und daher in verschiedener Weise in das vorgesehene System eingeordnet werden können (auf einzelne von ihnen wird im folgenden besonders hingewiesen werden).

Die im nachstehenden verwendeten, chemischen Formeln gehen auf früher gemachte, zunächst speziell die Silikate betreffende Vorschläge zurück (6). Werden mit B die "Anionen" (eigentliche Anionen oder doch Atome mit elektronegativer Tendenz) bezeichnet, mit A die koordinativ aktiven "Kationen" (also eigentliche Kationen oder Atome mit elektropositiver Tendenz, welche die B um sich in verhältnismässig kleinem Bindungsabstand $A \rightarrow B$ in hochsymmetrischer Anordnung gruppieren), mit I endlich die koordinativ inaktiven "Kationen", so werden zunächst die Atome A und B in eine Klammer gefasst und die Atome I ausserhalb die Klammer gesetzt. Die Gruppierung der A und B wird im Formelbild entsprechend der von A gegenüber B betätigten Koordinationszahl (K. Z.) vorgenommen: Atome A mit der K.Z. 4 und kleiner 4 (nämlich 2 und 3) kommen vor die Atome B, Atome A mit der K. Z. 6, dann auch 5 und 8 hingegen hinter die B-Atome zu stehen. Vor den B aufgeführte A besitzen ohne besondern Vermerk durchwegs die K.Z. 4; A mit den K. Z. 3 und 2 erhalten die zusätzliche Bezeichnung III bzw. II. Entsprechend weisen hinter B stehende Atome A die K.Z. 6 auf, die selteneren Fälle mit den K.Z. 8 und 5 sind durch beigefügte Symbole VIII bzw. V hervorgehoben. Dabei wird diese Schreibweise auch angewandt, wenn Atome A mit der K.Z. 4 oder kleiner 4 fehlen, so dass dann die Formel mit den Atomen B anfängt (es wird also nach wie vor SiO₂ und BeO, indessen O₃Al₂, O₂Ti geschrieben, woraus sofort zu entnehmen ist, dass Si und Be die K.Z. 4, Al und Ti hingegen die K. Z. 6 gegenüber O besitzen). Sind verschiedenerlei Atome A, B oder I vorhanden, so werden diese in den generellen Typen-Formeln mit $A, A', A'', \ldots, B, B', B'', \ldots$ und I, I', I'', \ldots unterschieden. Bei den wenigen Fällen, wo ausser den inaktiven Kationen I noch sekundär eingelagerte Anionen vorhanden sind, werden A, B und I in eine geschweifte Klammer gefasst und ausserhalb derselben die inaktiven "Anionen" J aufgeführt.

Es entspricht der unserer Zusammenstellung zugrunde liegenden Absicht, dass keine die chemische Variationsbreite komplexer Kristallarten vollständig wiedergebende Formeln erwähnt, sondern in solchen Fällen nur ein oder einige typische Vertreter der betreffenden Kristallart genannt werden (gilt z. B. im Falle der Augite, Hornblenden, Glimmer und Feldspäte).

Die im folgenden gegebene Zusammenstellung umfasst naturgemäss eine in mehrfacher Beziehung willkürlich getroffene Auswahl von Mineralien; es ging hierbei nicht darum, möglichst alle, heute bereits eindeutig ihrer Struktur nach klassifizierbaren Kri-

stallarten aufzuzählen, sondern es sollte in erster Linie die Grundanlage eines Systems der natürlichen Kristallarten nach kristallchemischen Prinzipien entworfen und zugleich die Breite der hierbei zu beachtenden Mannigfaltigkeit der konstitutionellen Verhältnisse aufgezeigt werden. — Ihrer entschiedenen Vorherrschaft entsprechend, mögen dabei an erster Stelle jene Mineralien betrachtet
werden, welche den Kristallverbindungen zuzurechnen sind, um ihnen
als Anhang jene Minderheit von Mineralien anzufügen, welche Molekülverbindungen darstellen.

HOMOGENE KRISTALLVERBINDUNGEN

Alle an der Struktur beteiligten Atome sind als ebenbürtige Bestandteile der kristallinen Atomverbände zu betrachten (d. h. sie verhalten sich ebenbürtig hinsichtlich Bindungszustand und Raumerfüllung, hinsichtlich Koordinationsschema und damit auch hinsichtlich ihrer Koordinationszahlen).

A. Homogene Kristallverbindungen aus einerlei Atomen

- 1. die Atome zu gitterhaften Verbänden vereinigt: Au, Ag, Cu, Pt, Pb — Fe — Diamant
- 2. die Atome zu schicht(netz)förmigen Verbänden gruppiert: Graphit — As, Sb, Bi
- 3. die Atome zu kettenartigen Verbänden vereinigt: Fadenschwefel Se, Te

B. Homogene Kristallverbindungen aus mehrerlei Atomen

1. die Atome zu gitterhaften Verbänden vereinigt:

(Au, Ag), (Au, Pd) — (Ag, Hg) α-Amalgam — (Os, Ir) 1)

¹⁾ Hierher gehören im Bereich der Legierungen die Substitutionsmischkristalle, welche sich von den Reinmetallen ableiten, und die intermediären Kristallarten mit Element-Strukturen (siehe hierüber im einzelnen (5)).

HETEROGENE KRISTALLVERBINDUNGEN

In der Struktur einer heterogenen Kristallverbindung gibt es wenigstens zweierlei Bestandteile. Sie unterscheiden sich voneinander zum mindesten hinsichtlich des Bindungszustandes, zumeist auch in bezug auf ihre Raumerfüllung, dazu häufig ebenfalls hinsichtlich des Koordinationsschemas und gar der Koordinationszahlen. Im allgemeinen handelt es sich bei den zweierlei oder mehrerlei Bestandteilen um verschiedene Atomarten, wobei häufig in der Rolle eines bestimmten Bestandteils mehrerlei Atomsorten (Atome A, A', A'', ... usw.) auftreten. Daneben gibt es allerdings auch Element-Strukturen, in denen die einerlei Atome als Gitterbestandteile verschiedenes Verhalten, z. B. deutlich verschiedenes Koordinationsschema bei nur angenähert gleicher Koordinationszahl, zeigen wie die Mn-Atome im Falle des α - und β -Mn.

Im Rahmen der heterogenen Kristallverbindungen sind drei Hauptklassen zu unterscheiden:

Klasse 1: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen, somit $A \rightarrow B < A \rightarrow A$ bzw. $B \rightarrow B$,

Klasse 2: im kürzesten Bindungsabstand liegen um ein Atom gleiche und verschiedene Atome, hier gilt also $A \rightarrow B = A \rightarrow A$ bzw. $B \rightarrow B$,

Klasse 3: kürzester Bindungsabstand zwischen gleichartigen Atomen, somit

$$A \rightarrow A$$
 bzw. $B \rightarrow B < A \rightarrow B$.

(Klasse 1 ist der "Normalfall" der anorganischen Verbindungen, Klasse 2 umfasst die Mehrzahl der organischen Stoffe und eine Reihe von Legierungen, während in die Klasse 3 neben gewissen Legierungen einzelne Karbide, Silizide, Sulfide usw. gehören.)

KLASSE 1 DER HETEROGENEN KRISTALLVERBINDUNGEN: KÜRZESTER BINDUNGSABSTAND ZWISCHEN VERSCHIEDENARTIGEN ATOMEN

Im Rahmen der natürlichen Kristallarten sind dabei als Atome B vor allem O, seltener (OH), F, Cl, Br, J, S, Se, Te, As, Sb vertreten.

A. Der A,B-Verband ist von kristallinem (gitterhaftem, schichtförmigem oder kettenartigem) Charakter: Kristallverbindungen II. Art

I. Kristallverbindungen II. Art von erster Ordnung

Der kristalline A, B-Verband ist chemisch in sich abgesättigt: alle Atome A in der Rolle aktiver Koordinationszentren gegenüber B (alle A sind aktive "Kationen").

- 1. Der in sich abgesättigte A, B-Verband von gitterhaftem Charakter
- a) aus einerlei Grundbausteinen (AB_n) bzw. (AB_n) , $(A'B_n)$, $(A''B_n)$, ... (alle A bzw. A, A', A'', ... haben somit gegenüber B die gleiche Koordinationszahl), monomikter gitterhafter A, B-Verband
 - α) mit Grundbausteinen (AB_2) :
 (Cu₂O) Cuprit
 - β) mit Grundbausteinen $(AB_3):...$
 - y) mit Grundbausteinen (AB_1) : im einzelnen als Verbindungen

AB: ZnS-Typen: (CuCl) Nantokit, (BeO), (ZnO) Zinkit, (ZnS)
Zinkblende, Wurtzit, (CdS) Greenockit —
(PtS) Cooperit

 $AA'B_2$: (CuFeS₂) Chalkopyrit —

 $A_3A'B_4$: (Cu₃AsS₄) Enargit, (Cu₃VS₄) Sulvanit, (Cu₃(Fe,Ge)S₄) Germanit — $A_2A'A''B_4$: (Cu₂FeSnS₄) Zinnkies

 A_3B_4 bzw. $A_2A'B_4$: Phenakit-Typus²): (Ge₃N₄), (Be₂SiO₄) Phenakit, (Zn₂SiO₄) Willemit, (Zn₂GeO₄), (Li₂MoO₄), (Li₂WO₄), (Li₂SO₄), usw.

²) Im Zusammenhang mit der hier vertretenen Formulierung der Silikate mag auffallen, dass wir der andernorts bevorzugten Unterscheidung von Silikaten mit "freien" (SiO₄)-Gruppen, mit Ringen aus (SiO₄)-Gruppen, mit Ketten und Bändern, mit Schichten und Gittern aus (SiO₄)-Gruppen nicht folgen. Wird nämlich so vorgegangen, so wird die Rolle der übrigen Åtome A als gleichfalls aktive Koordinationszentren für O übersehen und beispielsweise im Phenakit den Be eine andere Stellung beigemessen als den Si, während unsere Formulierungen gerade die Ebenbürtigkeit der beiderlei aktiven Atome Be und Si hervorheben. Nur dann lässt sich der Zusammenhang mit Ge₃N₄, das nur Ge als einerlei Koordinationszentren für N enthält, leicht herstellen. Entsprechendes gilt für die Olivin-Struktur, wenn hier deren nahe Beziehungen zur Spinell-Struktur zum Ausdruck gebracht werden sollen, wobei im Falle der letztern wiederum die Möglichkeit einer Belegung der Koordinationszentren mit einerlei Atomen (z. B. mit Fe im Magnetit) besteht. — Bei den Augiten

 A_2B_3 als $A_4A_2'B_7B_2'$: (Be₄Si₂O₇(OH)₂) Bertrandit — (Zn₄Si₂O₇(OH)₂) · H₂O Hemimorphit

 AB_2 : (SiO₂) als Quarz, Tridymit, Cristobalit; (GeO₂), (BeF₂)

 $AA'B_4$: (AlPO₄), (AlAsO₄), (BPO₄), (BAsO₄)

 δ) mit Grundbausteinen (AB_6): im einzelnen als Verbindungen

BA: NaCl-Typus: (FNa), (ClNa) Steinsalz, (ClK) Sylvin, (ClAg) Chlorsilber, (OMg) Periklas, (ONi) Bunsenit, (OMn) Manganosit, (SPb) Bleiglanz, (SMn) Alabandin; deformiert: (OCu) Tenorit, (SHg) Zinnober

Ni As-Typus: (AsNi) Rotnickelkies, (SbNi) Breithauptit, (SFe) Pyrrhotin

 B_2AA' : (O_2FeNa) B_3A_2A' : (O_3Li_2Ti)

 B_3A_2 : Korund-Typus: (O_3Al_2) Korund, (O_3Fe_2) Hämatit

B₃AA': Ilmenit-Typus: (O₃FeTi) Ilmenit, (O₃MnTi) Pyrophanit, (O₃MgTi) Geikielith, (O₃NbLi)

B₂A: Rutil-Typus (G_K): (O₂Ti) Rutil, (O₂Sn) Zinnstein, (O₂Mn) Polianit, (O₂Pb) Plattnerit, (O₂V), (O₂W), (O₂Ge), (F₂Mg) Brookit-Typus (G_S): (O₂Ti) Brookit, verwandt damit (O₂Te) Tellurit

Anatas - Typus (idealisiert): "(O2Ti)" Anatas

 B_4AA' : Rutil-Typus (G_K): (O_4 TaCr), (O_4 NbFe), (O_4 SbAl), (O_4 VRh), usw.

 B_6A_2A' : Rutil-Typus (G_K): z.B. (O_6Sb_2Mg), (O_6Ta_2Mg) — ($O_6Nb_2(Fe,Mn)$) (G_K) Niobit

BB'A: (O(OH)AI) (G_K) Diaspor, (O(OH)Fe) (G_K) Goethit —

(O(OH)Mn) (G_K) Manganit

und Hornblenden, vermehrt noch bei den "Ringsilikaten" Beryll und Cordierit, legt unsere Formulierung besonderes Gewicht auf den einparametrigen O-Zusammenhang; es sind denn auch die Augite und Hornblenden nicht nach dem Prinzip eigentlicher Ketten-Strukturen gebaut (wie etwa $(BO_2)_2Ca$), sondern es erscheinen bei ihnen lediglich Ketten als wesentliche Teilelemente der dreidimensionalen Verbände, wie dies auch etwa bei der Rutil-Struktur der Fall ist. Im Gegensatz hierzu haben die sog. "Schichtsilikate" als eigentliche Schicht-Strukturen zu gelten mit Ausnahme des Chloritoids, bei dem wiederum die Schichten bloss wesentliche Bauelemente des dreidimensionalen Gesamtverbandes darstellen, wenn wir der Strukturbestimmung von F. Machatschki und F. Mussonug (Naturw. 30 (1942) 106) folgen. Ausführlicheres zu dieser Frage siehe bei (5), sodann bereits bei P. Niggli und E. Brandenberger, Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 210.

```
Die Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage
      \varepsilon) mit Grundbausteinen (AB_8): im einzelnen als Verbindungen
BA: CsCl-Typus: (Cl(NH<sub>4</sub>)) Salmiak
B_2A: Fluorit-Typus: (F<sub>2</sub>Ca) Fluorit, (O<sub>2</sub>Ce);
            deformiert: (O_2U) Uranpecherz, (O_2Zr), usw.
      b) aus mehrerlei Grundbausteinen (AB_m) und (A'B_n) bzw.
(AB_{\mathfrak{m}}), (A'B_{\mathfrak{m}}), \ldots und (A''B_{\mathfrak{n}}), (A'''B_{\mathfrak{n}}), \ldots (die Atome A und A'
bzw. A, A', \ldots und A'', A''', \ldots haben somit gegenüber B verschiedene
Koordinationszahlen), polymikter gitterhafter A,B-Verband
      \alpha) mit Grundbausteinen (AB_2) und (A'B_3):
           II III (Ag<sub>3</sub> As S<sub>3</sub>) Proustit, (Ag<sub>3</sub> Sb S<sub>3</sub>) Pyrargyrit (speziell im letztern Fall
           Übergang gegen Klasse II, A).
      \beta) mit Grundbausteinen (AB_3) und (A'B_4):
```

- $\overline{(B)}$ Be₂O₃(OH)) Hambergit
 - (As₄ Cu₆ Cu₆ S₁₃) Binnit, Fahlerze
- y) mit Grundbausteinen (AB_4) und $(A'B_6)$: im einzelnen als Verbindungen
- AB₄A': Wolframit-Typus: (WO₄Mg), (WO₄Mn) Hübnerit, (WO₄(Mn,Fe)) Wolframit, (WO4Fe) Ferberit (VO₄Cr), (CrO₄Ni), (CrO₄Co), (CrO₄Cu), usw.
- AB_4A_2' , teils auch AB_4A_2 , $A'B_4A'A$, $AB_4A'A''$, AB_4A_3' :
 - Spinell-Typus: (FeO₄Fe₂) Magnetit, (MgO₄Al₂) Spinell, (FeO₄Cr₂) Chromit, ((Zn,Mn)O₄Fe₉) Franklinit, (CoS₄Co₉) Linneit, (NiS₄Ni₉) Polydymit; deformiert: (MnO₄Mn₂) Hausmannit, usw.
 - Olivin-Typus: (SiO4Mg2) Forsterit, (SiO4Fe2) Fayalit, (BeO4Al2) Chrysoberyll, (SiO₄(Mg,Fe)₂) Olivin, (BeO₄AlGa), (BeO₄AlCr), (PO₄MnLi) Lithiophilit, (PO₄FeLi) Triphylin, (PO₄Li₃), usw. dazu an diesen Typus anschliessend die Humit-Gruppe, z. B. (SiO₄(OH)₂(Mg,Fe)₃) Norbergit

 AB_6A_2 ' bzw. AB_4B_2 ' A_2 ', z. B. (SiO₄F₂Al₂) Topas

mit individuellem Verhältnis B: (A + A' + A'' + ...):

- 8:9 bei (Co₈S₈Co), ((Fe,Ni)₈S₈(Fe,Ni)) Pentlandit
- 18:11 bei $(Si_6Be_3O_{18}Al_2)$ Beryll $(Si_5Al_4O_{18}Mg_2)$ Cordierit
- 5:3 bei (SiAlO₅Al) (G_K) Sillimanit -

(Si O₅ Al Al) Andalusit, PO₄ (OH) Cu Cu) Libethenit, (As O4 (OH) Cu Cu) Olivenit, (As O4 (OH) Zn Zn) Adamin -

```
(SiO<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>) Disthen, daran anschliessend
(Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Fe) (G<sub>S</sub>) Staurolith —
(SiBeO<sub>4</sub>(OH)Al) Euklas —
```

- 7:4 bei $(Si_2O_7Sc_2)$ Thortveitit, $(P_2O_7Mg_2)$ $((Si,Al)_4O_{10}(OH)_4(Fe,Al,Mg)_3Fe)$ (G_S) Chloritoid
- 2. Der in sich abgesättigte A, B-Verband von schichtförmigem Charakter
- a) aus einerlei Grundbausteinen (AB_n) bzw. (AB_n) , $(A'B_n)$,... (alle A haben somit gegenüber B die nämliche Koordinationszahl), monomikter schichtförmiger A, B-Verband
 - α) mit Grundbausteinen $(AB_3):...$
 - β) mit Grundbausteinen $(AB_A):...$
- γ) mit Grundbausteinen (AB_6) : im einzelnen als Verbindungen B_3A_2 als $B_2B'A_2$: (Te₂S Bi₂) Tetradymit
- B_2A : Cd J_2 -Typus: ((OH)₂Mg) Brucit, (Br₂Mg), (J_2 Cd), (S_2 Sn), (S_2 Ti), usw.

 $M \circ S_2 - T y p u s: (S_2Mo)$ Molybdänit, (S_2W) , (Se_2Mo) , (Te_2Mo) , usw.

BB'A: (O(OH)Al) Boehmit, (O(OH)Fe) Lepidokrokit

 B_3A : ((OH)₃Al) Hydrargillit

- b) aus mehrerlei Grundbausteinen (AB_m) und $(A'B_n)$ bzw. (AB_m) , $(A'B_m)$, ... und $(A''B_n)$, $(A'''B_n)$, ... (die Atome A und A' bzw. A, A', ... und A'', A''', ... haben somit gegenüber B verschiedene Koordinationszahlen), polymikter schichtförmiger A, B-Verband
 - α) mit Grundbausteinen (AB_2) und $(A'B_3)$:

 (H₃ B O₃) Sassolin
 - β) mit Grundbausteinen (AB_3) und $(A'B_4)$:

 III
 (Sb Cu S₂) Wolfsbergit, (Bi Cu S₂) Emplektit
 - γ) mit Grundbausteinen (AB_1) und $(A'B_6)$:
 - Zweifach-Schichten bei (Si₂O₅(OH)₄Al₂) Kaolinit, Dickit, Anauxit, usw. (Si₂O₅(OH)₄Mg₃) Antigorit
 - Drei fach-Schichten bei $(Si_4O_{10}(OH)_2Al_2)$ Pyrophyllit, $(Si_4O_{10}(OH)_2Al_2) \cdot n$ H_2O Montmorillonit $(Si_4O_{10}(OH)_2Mg_3)$ Talk

- 3. Der in sich abgesättigte A, B-Verband von kettenförmigem Charakter
- a) aus einerlei Grundbausteinen (AB_n) (alle A haben somit gegenüber B die gleiche Koordinationszahl), monomikter kettenförmiger A,B-Verband
 - α) mit Grundbausteinen (AB_3) :

```
mit einfachen Ketten: (SeO<sub>2</sub>)

mehrfachen Ketten: (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Valentinit —

III

(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Antimonit, (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Wismutglanz
```

 β) mit Grundbausteinen (AB_4) : (SiS_2) (K. sch. tetraedrisch) — $(PdCl_2)$ (K. sch. planar)

II. Kristallverbindungen II. Art von zweiter Ordnung

Der kristalline A, B-Verband ist chemisch nicht in sich abgesättigt; er erfährt seine Neutralisierung erst durch den Einbau zuzusätzlicher inaktiver "Kationen" I in die Struktur. Diese enthält jetzt zweierlei "Kationen": aktive "Kationen" A. A', A", ... und inaktive "Kationen" I, I', ...

- 1. Der unabgesättigte A, B-Verband von gitterhaftem Charakter
- a) aus einerlei Grundbausteinen (AB_n) bzw. (AB_n) , $(A'B_n)$, ..., also von monomikter Bauweise
- α) mit Grundbausteinen (AB_4) , $(A'B_4)$, . . . :

```
B: (A \xrightarrow{+} A' \xrightarrow{+} \dots) = 2:1,
Verbände ((A,A')B_2) in ((A,A')B_2)I, (AB_2)I, ((A,A')B_2)I, usw.:
```

- $(AB_2)_n I$: $(AIO_2)Na$, $(FeO_2)Rb$, $(FeO_2)_2Pb$ $(AIO_2)_2Ba$
- (AA'B₄)_nI: (SiAlO₄)Na Carnegieit Nephelin, (SiAlO₄)K Kaliophilit (SiAlO₄)₂Ca Anorthit (SiAlO₄)₂Ba Celsian (SiBO₄)₂Ca Danburit (LiSO₄)K (SiAlO₄)₅NaCa₂·6 H₂O (G_K) Thomsonit
- $(A_2A'B_6)_nI$: $(Si_2AlO_6)K$ Leucit $(Si_2AlO_6)Na \cdot H_2O$ Analcim $(Si_2AlO_6)_2(Ca,Na) \cdot ca. 6 H_2O$ Chabasit
- $(A_3A_2'B_{10})_n I: (Si_3Al_2O_{10})Na_2 \cdot ca. 2 H_2O (G_K)$ Natrolith $(Si_3Al_2O_{10})Ca \cdot ca. 3 H_2O (G_K)$ Skolezit
- $(A_3A'B_8)_nI$: $(Si_3AlO_8)K$ Orthoklas Mikroklin, $(Si_3AlO_8)Na$ Albit $(Si_3AlO_8)_2Ca \cdot ca. 5 H_2O (G_S)$ Heulandit $(Si_3AlO_8)_2Ca \cdot ca. 6 H_2O (G_S)$ Desmin

- β) mit Grundbausteinen (AB_6) :
- B:A = 3:1, Verbände (B_3A) in $(B_3A)I$:
- Perowskit-Typus: (O₃Ti)Ca Perowskit, (O₃Nb)K, (F₃Mg)K, (O₃Al)La, usw. davon sich ableitend (Cl₃K)(Mg(H₂O)₆) Carnallit
 - 7: 2, Verbände $(B_6B'A_2)$ in:

```
(O_6FNb_2)CaNa Pyrochlore, (O_6(OH)Sb_2)CaNa — (O_6(OH)Sb_2)Sb, (O_6FTa_2)Bi
```

- b) aus *mehrerlei* Grundbausteinen (AB_m) und $(A'B_n)$ bzw. (AB_m) , $(A'B_m)$,... und $(A''B_n)$, $(A'''B_n)$,... (die Atome A und A' bzw. A, A',... und A'', A''',... haben somit gegenüber B verschiedene Koordinationszahlen), der A, B-Verband also von *polymikter* Bauweise
 - α) mit Grundbausteinen (AB_4) und ($A'B_6$):
- $B: (A + A') = 38:15 (Si_9O_{34}(OH)_4(Mg,Al)_6)(Ca,Na)_{10} Vesuvian$
 - 5:2 Titanit-Typus: (SiO₅Ti)Ca Titanit, (AsO₄FMg)Ca Tilasit, (AsO₄FAl)Na Durangit
 - 12:5 Granat-Typus: $(Si_3O_{12}Al_2)Ca_3$ Grossular, usw. $(As_3O_{12}(Mg,Mn)_2)Ca_2Na$ Berzeliit, $(Li_3F_{12}Al_2)Na_3$ Kryolithionit, $(Si_2O_3(OH)_4Al_2)Ca_3$ Hydrogranate bis $((OH)_{12}Al_2)Ca_3$
 - 9: 4 (Si₃O₉Ti)Ba Benitoit, (Ge₃O₉Ti)Ba
 - 2:1 Augit-Typus: (G_K) (Si₂O₆Mg)Mg Enstatit-Klinoenstatit, (Si₂O₆Mg)Ca Diopsid, usw. — (SiO₄Mg)Ca Monticellit
 - 24:13 Amphibol-Typus: (G_K) $(Si_8O_{22}(OH)_2Mg_5)Mg_2$, $(Si_8O_{22}(OH)_2Mg_5)Ca_2$ Grammatit, usw.
 - 7:5 (Be₄O₇Sb)Na Swedenborgit
- 2. Der unabgesättigte A, B-Verband von schichtförmigem Charakter
- a) aus einerlei Grundbausteinen (AB_n) bzw. (AB_n) , $(A'B_n)$, ..., also von monomikter Bauweise
 - α) mit Grundbausteinen (AB_4) , $(A'B_4)$:
 - Melilith-Typus $(A_2A'B_7)I_2$: $(Si_2MgO_7)Ca_2$ Akermanit, $(Al_2SiO_7)Ca_2$ Gehlenit, $(Si_2ZnO_7)Ca_2$ Hardystonit, usw.
 - β) mit Grundbausteinen (AB_6) : $(O_3A)_2I$: $(O_3Sb)_2Ca$, $(O_3As)_2Ca$, usw.

b) aus mehrerlei Grundbausteinen, z. B. (AB_n) , $(A'B_n)$ und (AB_m) , also von polymikter Bauweise

mit Grundbausteinen (AB_4) , $(A'B_4)$ und $(A''B_6)$ bzw. $(A'B_6)$:

Glimmer-Typus: $(Si_3AlO_{10}(OH)_2Al_2)K$ Muskowit, $(Si_3AlO_{10}(OH)_2Mg_3)K$ Biotit —

Sprödglimmer wie etwa ((Si,Al)₄O₁₀(OH)₂(Mg,Fe,Al)₃)Ca -

Kalkuranglimmer, z. B. $(P_2O_{12}U_2)Ca \cdot n H_2O$ Autunit —

sodann aus mehrerlei Schichtpaketen bestehend

 $(Si_4O_{11}(OH)_6(H_2O)Mg_5)Mg \cdot n H_2O (S_K) Chrysotil -$

Chlorit-Typus, z. B. $(Si_2Al_2O_{10}(OH)_2AlMg_2)^-$ --- $((OH)_6Mg_2Al)^+$

- 3. Der unabgesättigte A, B-Verband von kettenförmigem Charakter
 - a) aus einerlei Grundbausteinen, also von monomikter Bauweise z.B. mit Grundbausteinen (AB₃) im (BO₂)₂Ca, vermutlich auch in (B₄O₇) Na₂. 10H₂O Borax (Doppelketten?) b) ...

III. Kristallverbindungen II. Art von dritter Ordnung

Der Einbau zusätzlicher "Kationen" / führt nicht zur Neutralisierung des kristallinen A, B-Verbandes, sondern es besitzt der Struktur-Anteil $(A_m B A'_n) I_p$ einen Überschuss an "positiven" Valenzen. Diese erfahren ihre Absättigung auf dem Wege der sekundären Einlagerung von zusätzlichen "Anionen" J. Die Struktur besteht jetzt aus zweierlei "Kationen" (nämlich A und I) und aus zweierlei "Anionen" (nämlich B und I).

1. Der A, B-Verband von gitterhaftem Charakter und monomikter Bauweise, nämlich aus einerlei Grundbausteinen (AB_4) , $(A'B_4)$ bestehend.

```
B: (A + A' + \ldots) = 2:1, im einzelnen mit
```

```
(AA'B<sub>4</sub>): {(SiBeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Fe,Mn)<sub>4</sub>}S Helvin

{(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Na<sub>4</sub>}Cl Sodalith, {(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Na<sub>8</sub>}(SO<sub>4</sub>) Nosean,

{(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Na,Ca)<sub>8</sub>}((SO<sub>4</sub>), Cl, (OH), (CO<sub>3</sub>),...) Hauyn, mit S<sub>n</sub>,

Se<sub>n</sub>,... Ultramarine

{(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>Ca}((SO<sub>4</sub>), (CO<sub>3</sub>)) Cancrinit

{(SiAlO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Ca<sub>4</sub>} (CO<sub>3</sub>) Karbonat-Mejonit (Skapolith-Gruppe)

(A<sub>3</sub>A'B<sub>8</sub>): {(Si<sub>3</sub>AlO<sub>8</sub>)<sub>3</sub>Na<sub>4</sub>}Cl Chlor-Marialith (Skapolith-Gruppe)
```

Schweiz, Min. Petr. Mitt., Bd. XXVIII, Heft 1, 1948

B. Der A,B-Verband ist von molekularem Charakter, er ist in sich chemisch nicht abgesättigt, stellt vielmehr ein Radikal dar: Kristallverbindungen I. Art (kristalline Radikalverbindungen).

I. Kristallverbindungen I. Art von zweiter Ordnung 3)

Absättigung der zumeist einen Überschuss an "negativen" Valenzen aufweisenden A, B-Radikale durch "Kationen" I, I') (es befinden sich diese "Kationen" wiederum in der Rolle von gegenüber B koordinativ inaktiven Atomen im Gegensatz zu den Atomen A); dabei ist der zwischen den A, B-Radikalen und den Atomen I, I', ... bestehende Bauzusammenhang von kristallinem Charakter:

- 1. Der Bauzusammenhang zwischen den A, B-Radikalen und den Atomen I, I', ... von gitterhaftem Charakter:
 - a) die A, B-Radikale sind einkernige Radikale
 - α) einkernige Radikale (AB_3) wie (NO_3)⁻, (CO_3)²⁻, (BO_3)³⁻ als Verbindungen
- (AB₃)1: Calcit-Typus: (CO₃)Ca Calcit, (CO₃)Mg Magnesit, (CO₃)Fe Siderit, (CO₃)Mn Rhodochrosit, (CO₃)Zn Zinkspat, (NO₃)Na Natronsalpeter, (BO₃)In
 - Aragonit-Typus: (CO₃)Ca Aragonit, (CO₃)Sr Strontianit, (CO₃)Ba Witherit, (CO₃)Pb Cerussit, (NO₃)K Kalisalpeter, (BO₃)La
- (AB₃)₂II': Dolomit-Typus: (CO₃)₂MgCa Dolomit, (BO₃)₂SπCa Nordenskiöldin
 - β) einkernige Radikale (AB_4) wie (BF_4)⁻, (SO_4)²⁻, (CrO_4)²⁻, (WO_4)²⁻, (PO_4)³⁻, (AsO_4)³⁻, (VO_4)³⁻, (SiO_4)⁴⁻ als Verbindungen
- (AB₄)/: Anhydrit-Typus: (SO₄)Ca Anhydrit, (BF₄)Na Ferruccit Baryt-Typus: (SO₄)Ba Baryt, (SO₄)Sr Cölestin, (SO₄)Pb Anglesit, (BF₄)K, (MnO₄)K, usw.
 - Scheelit-Typus: (WO₄)Ca Scheelit, (MoO₄)Pb Wulfenit, (JO₄)Na, usw.

³⁾ Kristallverbindungen I. Art von erster Ordnung, also Verbindungen gekennzeichnet durch einen einzigen Bauzusammenhang, nämlich denjenigen zwischen den A- und B-Atomen, kann es definitionsgemäss nicht geben. Derartige Verhältnisse in der Konstitution führen auf Molekülverbindungen (A,B-Verband von molekularer Bauwer e und ausserdem chemisch in sich abgesättigt).

 $(AB_4)I_2$: Na₂SO₄-T y p u s, K₂SO₄-T y p u s, hier z. B. (SiO₄)Ba₂

 $(AB_4)_3I_4$: $(SiO_4)_3Bi_4$ Eulytin

daran anschliessend entsprechende Hydrate, wie etwa

(SO₄)(Ni(H₂O)₆) (nur Kationenwasser),

(SO₄)(Mg(H₂O)₆)·H₂O Epsomit (mit Kationenwasser und Anionen-Kationen-Wasser)

(SO₁)₂(Al(H₂O)₆)K·6 H₂O Alaune (ebenfalls mit beiderlei Art von Kristallwasser)

- γ) einkernige Radikale (AB₆) wie (SiF₆)²⁻, (AlF₆)³⁻, z. B. als
- (B₆A)/₂: (F₆Si)Na₂ Malladrit, (F₆Si)K₂ Hieratit

 $(B_6A)I_3$: $(F_6Al)Na_3$ Kryolith (Übergang gegen (F_6AlNa_3) , also (B_3A_2)).

- b) die A, B-Radikale sind mehrkernige, monomikte Radikale (es besteht ein n-kerniges Radikal aus n Grundbausteinen (AB_m))
 - a) mehrkernige Radikale aus Grundbausteinen (AB_3) z. B. die dreikernigen Radikale (B_3O_6) in $(BO_2)Na$, $(BO_2)K$
 - β) mehrkernige Radikale aus Grundbausteinen (AB_4)
 - z. B. die dreikernigen Radikale (Si₃O₉) in (SiO₃)Ca Wollastonit
- c) die A, B-Radikale sind mehrkernige, polymikte Radikale (ein derart gebautes Radikal besteht aus p Grundbausteinen (AB_m) und q Grundbausteinen (AB_n)),

z. B. das Radikal
$$(B_4 B O_{10}) = ,(B_5 O_{10})$$
"

2. Der Bauzusammenhang zwischen den A, B-Radikalen und den Atomen I, I', ... von schichtförmigem Charakter,

beispielsweise in (SO₄)Ca · 2 H₂O Gips.

II. Kristallverbindungen I. Art von dritter Ordnung

Der Bauzusammenhang aus den A, B-Radikalen und den "Kationen" I, I', ... ist chemisch in sich nicht abgesättigt, sondern es besitzt der Struktur-Anteil aus den Atomen A, B und I, I', ... einen Überschuss an "positiven" Valenzen, welche durch zusätzlich eingebaute "Anionen" I neutralisiert werden.

Im einfachsten Fall ergeben sich Verbindungen $((AB_n)I_m)J_p$, wie etwa

A p a t i t - T y p u s: {(PO₄)₃Ca₅}Cl Chlor-Apatit, {(PO₄)₃Pb₅}Cl Pyromorphit, {(AsO₄)₃Pb₅}Cl Mimetesit, {(VO₄)₃Pb₅}Cl Vanadinit, {(SiO₄)₃Ca₂Ce₃} (OH) Britholith, möglicherweise bei (OH) und F als "Anionen" J Übergänge im Sinne von {(P₃O₁₂(OH))Ca₅ Hydroxylapatit. Solche konstitutionelle Verhältnisse bei vielen "basischen Salzen", z. B. {(CO₃)₂(OH)₂Cu₃} Azurit.

KLASSE II DER HETEROGENEN KRISTALLVERBINDUNGEN: KÜRZESTER BINDUNGSABSTAND ZWISCHEN GLEICHARTIGEN UND VERSCHIEDENARTIGEN ATOMEN VON ANGENÄHERT GLEICHER GRÖSSE

A. Bindungsabstand $A \rightarrow B = B \rightarrow B$, indessen $\langle A \rightarrow A \rangle$

Hierher gehören:

 (S_2Fe) Markasit mit $Fe \rightarrow S = S \rightarrow S$

(As₂Fe) Löllingit mit Fe → As ~ As → As, (As₂Co) Safflorit, (As₂Ni) Rammelsbergit

(SAsFe) Arsenopyrit mit $Fe \rightarrow S(As) = S \rightarrow As$, (SAs(Co,Fe)) Glaukodot, (S(As,Sb)Ni) Wolfbachit, usw.

(As₃Co) Skutterudit mit Co \rightarrow As \sim As \rightarrow As

(Sb SbFe S₄) (G_K) Berthierit mit Fe \rightarrow S = Sb \rightarrow S \sim S \rightarrow S. im Sinne eines Überganges auch

II III $(Ag_8 Sb S_8)$ Pyrargyrit mit $Ag \rightarrow S = Sb \rightarrow S$

B. Bindungsabstände $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$

Bisher nur bei intermediären Kristallarten in Legierungssystemen bekannt, so die Kristallarten vom NaTl-Typus.

KLASSE III DER HETEROGENEN KRISTALLVERBINDUNGEN: KÜRZESTER BINDUNGSABSTAND ZWISCHEN GLEICHARTIGEN ATOMEN

Die Unterteilung erfolgt nach der Art des Bauverbandes, welcher von den Atomen mit dem kürzesten Bindungsabstand gebildet wird.

A. Atome mit dem kürzesten Bindungsabstand in gitterhaftem Verband:

Legierungen vom MgCu₂-, MgNi₂-, MgZn₂-Typus (sog. Laves-Phasen), vom CaB₆-Typus, usw.

B. Atome mit dem kürzesten Bindungsabstand in netz(schicht) förmigem Verband:

Legierungen von der Art des AlB₂.

C. Atome mit dem kürzesten Bindungsabstand in kettenförmigem Verband:

Legierungen vom CuAl₂-Typus, Cr₃C₂-Typus, usw.

D. Atome mit dem kürzesten Bindungsabstand in molekularem Verband, also Gruppen B_n bildend:

Beispielsweise Gruppen C_2 im CaC_2 -Typus, Si_2 im $FeSi_2$ -Typus, Gruppen S_2 , As_2 , AsS, SbS im

Pyrit-Typus: ((S₂)Fe) Pyrit, ((S₂)Mn) Hauerit, ((AsS)Co) Cobaltin, ((SbS)Ni) Ullmannit, usw. —

(Cu Cu₂S₃) Covellin

(in allen diesen natürlichen Kristallarten indes bereits eine Übergangstendenz gegen die Klasse II bemerkbar, indem die Differenz zwischen den Bindungsabständen $B \rightarrow B$ und $A \rightarrow B$ relativ klein ausfällt).

MOLEKÜLVERBINDUNGEN

Molekülverbindungen sind unter den natürlichen Kristallarten ausserordentlich selten. Als homogene Molekülverbindung ist der Schwefel mit Gruppen (S_8) zu nennen, eine heterogene Molekülverbindung mit einkernigen Molekülen $(AuTe_2)$ liegt im Krennerit vor, eine ebenfalls heterogene Molekülverbindung, indessen mit vierkernigen Molekülen (As_4O_6) bzw. (Sb_4O_6) , ihrerseits aus vier Grundbausteinen (AsO_3) bzw. (SbO_3) bestehend (also mehrkernige Moleküle monomikter Bauweise darstellend), im (As_2O_3) Arsenolith und (Sb_2O_3) Senarmontit. Im letzteren Fall machen sich übrigens bereits Tendenzen zum Übergang in die Kristallverbindung bemerkbar.

Literatur-Hinweise

- 1. E. Brandenberger, Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage, Chimia 2 (1948).
- 2. P. Niggli, Grundlagen der Stereochemie, Basel 1945;
 - Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, Band I und III, 3. Auflage, Berlin 1942—44;
 - Z. Kristallogr. (A) 65 (1927) 391 und 68 (1928) 404 (topologische Strukturanalyse), sodann P. Niggli und Mitarbeiter, Z. Kristallogr. 74 (1930) 228, 502, 76 (1931) 235, 77 (1931) 140, 79 (1931) 379, 82 (1932) 210, 355, 83 (1932) 97, 86 (1933) 65, 121 (Stereochemie der Kristallverbindungen); ferner F. Laves, Z. Kristallogr. (A) 73 (1930) 202, 275.
- 3. E. Brandenberger, Röntgenographisch-analytische Chemie, Basel 1945 (speziell S. 254—263, Geometrisch-topologische Analyse der Ergebnisse von Kristallstrukturbestimmungen).
- 4. Die Werkstoffe im Lichte der Kristallchemie. Schweiz. Techn. Z. S. 42 (1945) 437.
- 5. Grundlagen der Werkstoffchemie, ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe. Zürich 1947.
- 6. Kristallstruktur und Zementchemie. Schweizer Archiv 2 (1936) 45 und E. M. P. A.-Bericht Nr. 114; vergleiche damit auch die unter 2. genannten Arbeiten von P. Niggli mit z. T. etwas anders lautenden Formulierungen (z. B. P. Niggli, Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 121).

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung am Mineralogischen Institut der E. T. H. und an der E. M. P. A.

Eingegangen: 31. Januar 1948.