

**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:** 14.02.2026

**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. NIGGLI 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 aus-

führlich 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  $G_S$  bzw.  $G_K$  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 Bindekkräfte 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* → *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 beigelegte 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  $\text{SiO}_2$  und  $\text{BeO}$ , indessen  $\text{O}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{O}_2\text{Ti}$  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''*, ..., *B*, *B'*, *B''*, ... und *I*, *I'*, *I''*, ... 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 Raumfüllung, 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)  $\alpha$ -Amalgam — (Os, Ir)<sup>1)</sup>

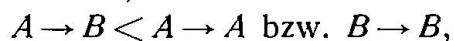
<sup>1)</sup> Hierher gehören im Bereich der Legierungen die Substitutionsmischkristalle, welche sich von den Reinmetallen ableiten, und die intermediären Kristallarten mit Element-Strukturen (siehe hierüber im einzelnen (5)).

## HETEROGENE KRISTALLVERBINDUNGEN

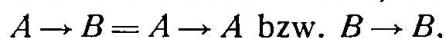
In der Struktur einer heterogenen Kristallverbindung gibt es wenigstens zweierlei Bestandteile. Sie unterscheiden sich voneinander zum mindesten hinsichtlich des Bindungszustandes, zumeist auch in bezug auf ihre Raumerfüllung, dazu häufig ebenfalls hinsichtlich des Koordinationsschemas und gar der Koordinationszahlen. 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 Elementstrukturen, 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mn.

Im Rahmen der heterogenen Kristallverbindungen sind drei Hauptklassen zu unterscheiden:

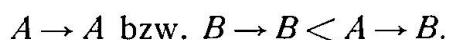
Klasse 1: kürzester Bindungsabstand zwischen *verschiedenartigen* Atomen, somit



Klasse 2: im kürzesten Bindungsabstand liegen um ein Atom *gleiche* und *verschiedene* Atome, hier gilt also



Klasse 3: kürzester Bindungsabstand zwischen *gleichartigen* Atomen, somit



(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

$\alpha)$  mit Grundbausteinen ( $AB_2$ ):

$\overset{\text{II}}{\text{Cu}_2\text{O}}$  Cuprit

$\beta)$  mit Grundbausteinen ( $AB_3$ ): ...

$\gamma)$  mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ): im einzelnen als Verbindungen

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

$AA'B_2$ : ( $\text{CuFeS}_2$ ) Chalkopyrit —

$A_3A'B_4$ : ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) Enargit, ( $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ ) Sulfvanit, ( $\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$ ) Germanit —  $A_2A'A''B_4$ : ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) Zinnkies

$A_3B_4$  bzw.  $A_2A'B_4$ : Phenakit - Typus<sup>2)</sup>: ( $\text{Ge}_3\text{N}_4$ ), ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) Phenakit, ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) Willemit, ( $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ), ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), ( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ), ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), usw.

<sup>2)</sup> Im Zusammenhang mit der hier vertretenen Formulierung der Silikate mag auffallen, dass wir der andernorts bevorzugten Unterscheidung von Silikaten mit „freien“ ( $\text{SiO}_4$ )-Gruppen, mit Ringen aus ( $\text{SiO}_4$ )-Gruppen, mit Ketten und Bändern, mit Schichten und Gittern aus ( $\text{SiO}_4$ )-Gruppen nicht folgen. Wird nämlich so vorgegangen, so wird die Rolle der übrigen Atome  $A$  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  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , 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  $A_4A_2'B_7B_2'$ :  $(Be_4Si_2O_7(OH)_2)$  Bertrandit —  
 $(Zn_4Si_2O_7(OH)_2) \cdot H_2O$  Hemimorphit

$AB_2$ :  $(SiO_2)$  als Quarz, Tridymit, Cristobalit;  $(GeO_2)$ ,  $(BeF_2)$

$AA'B_4$ :  $(AlPO_4)$ ,  $(AlAsO_4)$ ,  $(BPO_4)$ ,  $(BAsO_4)$

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

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

$NiAs$ -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

$B_3AA'$ : Ilmenit-Typus:  $(O_3FeTi)$  Ilmenit,  $(O_3MnTi)$  Pyrophanit,  $(O_3MgTi)$  Geikelith,  $(O_3NbLi)$

$B_2A$ : Rutil-Typus ( $G_K$ ):  $(O_2Ti)$  Rutil,  $(O_2Sn)$  Zinnstein,  $(O_2Mn)$  Polianit,  $(O_2Pb)$  Plattnerit,  $(O_2V)$ ,  $(O_2W)$ ,  $(O_2Ge)$ ,  $(F_2Mg)$

Brookit-Typus ( $G_S$ ):  $(O_2Ti)$  Brookit, verwandt damit  $(O_2Te)$  Tellurit

Anatas-Typus (idealisiert): „ $(O_2Ti)$ “ Anatas

$B_4AA'$ : Rutil-Typus ( $G_K$ ):  $(O_4TaCr)$ ,  $(O_4NbFe)$ ,  $(O_4SbAl)$ ,  $(O_4VRh)$ , usw.

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

$BB'A$ :  $(O(OH)Al)$  ( $G_K$ ) 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 einparametrischen 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.

ε) mit Grundbausteinen ( $AB_8$ ): im einzelnen als Verbindungen

$BA$ :  $\text{CsCl}$ -Typus:  $(\text{Cl}(\text{NH}_4))$  Salmiak

$B_2A$ : Fluorit-Typus:  $(\text{F}_2\text{Ca})$  Fluorit,  $(\text{O}_2\text{Ce})$ ;  
deformiert:  $(\text{O}_2\text{U})$  Uranpecherz,  $(\text{O}_2\text{Zr})$ , usw.

b) aus *mehrrelei* 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* gitterhafter  $A, B$ -Verband

α) mit Grundbausteinen ( $AB_2$ ) und ( $A'B_3$ ):

$(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)$  Proustit,  $(\text{Ag}_3\text{SbS}_3)$  Pyrargyrit (speziell im letztern Fall Übergang gegen Klasse II, A).

β) mit Grundbausteinen ( $AB_3$ ) und ( $A'B_4$ ):

$(\text{BBe}_2\text{O}_3(\text{OH}))$  Hambergit

$(\text{As}_4\text{Cu}_6\text{Cu}_6\text{S}_{13})$  Binnit, Fahlerze

γ) mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ) und ( $A'B_6$ ): im einzelnen als Verbindungen

$AB_4A'$ : Wolframit-Typus:  $(\text{WO}_4\text{Mg})$ ,  $(\text{WO}_4\text{Mn})$  Hübnerit,  $(\text{WO}_4(\text{Mn,Fe}))$  Wolframit,  $(\text{WO}_4\text{Fe})$  Ferberit —  $(\text{VO}_4\text{Cr})$ ,  $(\text{CrO}_4\text{Ni})$ ,  $(\text{CrO}_4\text{Co})$ ,  $(\text{CrO}_4\text{Cu})$ , usw.

$AB_4A'_2$ , teils auch  $AB_4A_2$ ,  $A'B_4A'A$ ,  $AB_4A'A''$ ,  $AB_4A'_3$ :

Spinell-Typus:  $(\text{FeO}_4\text{Fe}_2)$  Magnetit,  $(\text{MgO}_4\text{Al}_2)$  Spinell,  $(\text{FeO}_4\text{Cr}_2)$  Chromit,  $((\text{Zn,Mn})\text{O}_4\text{Fe}_2)$  Franklinit,  $(\text{CoS}_4\text{Co}_2)$  Linneit,  $(\text{NiS}_4\text{Ni}_2)$  Polydymit; deformiert:  $(\text{MnO}_4\text{Mn}_2)$  Hausmannit, usw.

Olivin-Typus:  $(\text{SiO}_4\text{Mg}_2)$  Forsterit,  $(\text{SiO}_4\text{Fe}_2)$  Fayalit,  $(\text{BeO}_4\text{Al}_2)$  Chrysoberyll,  $(\text{SiO}_4(\text{Mg,Fe})_2)$  Olivin,  $(\text{BeO}_4\text{AlGa})$ ,  $(\text{BeO}_4\text{AlCr})$ ,  $(\text{PO}_4\text{MnLi})$  Lithiophilit,  $(\text{PO}_4\text{FeLi})$  Triphylin,  $(\text{PO}_4\text{Li}_3)$ , usw. dazu an diesen Typus anschliessend die Humit-Gruppe, z. B.  $(\text{SiO}_4(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_2)$  Norbergit

$AB_6A'_2$  bzw.  $AB_4B'_2A'_2$ , z. B.  $(\text{SiO}_4\text{F}_2\text{Al}_2)$  Topas

mit individuellem Verhältnis  $B$ : ( $A + A' + A'' + \dots$ ):

8:9 bei  $(\text{Co}_8\text{S}_8\text{Co})$ ,  $((\text{Fe,Ni})_8\text{S}_8(\text{Fe,Ni}))$  Pentlandit

18:11 bei  $(\text{Si}_6\text{Be}_3\text{O}_{18}\text{Al}_2)$  Beryll —  $(\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}\text{Mg}_2)$  Cordierit

5:3 bei  $(\text{SiAlO}_5\text{Al})$  ( $\text{G}_\text{K}$ ) Sillimanit —

$(\text{SiO}_5\overset{\text{V}}{\underset{\text{V}}{\text{Al}}} \text{Al})$  Andalusit,  $\text{PO}_4(\text{OH})\overset{\text{V}}{\underset{\text{V}}{\text{Cu}}} \text{Cu}$  Libethenit,

$(\text{AsO}_4(\text{OH})\overset{\text{V}}{\underset{\text{V}}{\text{Cu}}} \text{Cu})$  Olivenit,  $(\text{AsO}_4(\text{OH})\overset{\text{V}}{\underset{\text{V}}{\text{Zn}}} \text{Zn})$  Adamin —

$(\text{SiO}_5\text{Al}_2)$  Disthen, daran anschliessend  
 $(\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Al}_4\text{Fe})$  ( $\text{G}_S$ ) Staurolith —  
 $(\text{SiBeO}_4(\text{OH})\text{Al})$  Euklas —

7: 4 bei  $(\text{Si}_2\text{O}_7\text{Sc}_2)$  Thortveitit,  $(\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2)$  —  
 $((\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_3\text{Fe})$  ( $\text{G}_S$ ) 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

$\alpha$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_3$ ): ...

$\beta$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ): ...

$\gamma$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_6$ ): im einzelnen als Verbindungen

$B_3A_2$  als  $B_2B'A_2$ : ( $\text{Te}_2\text{S}$   $\text{Bi}_2$ ) Tetradymit

$B_2A$ :  $\text{CdJ}_2$  - Typus:  $((\text{OH})_2\text{Mg})$  Brucit,  $(\text{Br}_2\text{Mg})$ ,  $(\text{J}_2\text{Cd})$ ,  $(\text{S}_2\text{Sn})$ ,  $(\text{S}_2\text{Ti})$ , usw.

$\text{MoS}_2$  - Typus:  $(\text{S}_2\text{Mo})$  Molybdänit,  $(\text{S}_2\text{W})$ ,  $(\text{Se}_2\text{Mo})$ ,  $(\text{Te}_2\text{Mo})$ , usw.

$BB'A$ :  $(\text{O}(\text{OH})\text{Al})$  Boehmit,  $(\text{O}(\text{OH})\text{Fe})$  Lepidokrokit

$B_3A$ :  $((\text{OH})_3\text{Al})$  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

$\alpha$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_2$ ) und ( $A'B_3$ ):

$(\text{H}_3\overset{\text{II}}{\text{B}}\overset{\text{III}}{\text{O}}_3)$  Sassolin

$\beta$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_3$ ) und ( $A'B_4$ ):

$(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_2)$  Wolfsbergit,  $(\text{Bi}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_2)$  Emplektit

$\gamma$ ) mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ) und ( $A'B_6$ ):

Zwei fach-Schichten bei  $(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2)$  Kaolinit, Dickit, Anauxit, usw.  
 $(\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Mg}_3)$  Antigorit

Drei fach-Schichten bei  $(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Al}_2)$  Pyrophyllit,  
 $(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Al}_2) \cdot n \text{H}_2\text{O}$  Montmorillonit  
 $(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_3)$  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

$\alpha)$  mit Grundbausteinen ( $AB_3$ ):

mit einfachen Ketten:  $(SeO_2)$   
 $\overset{III}{Se} O_2$

mehrfachen Ketten:  $(Sb_2O_3)$  Valentinit —  
 $\overset{III}{Sb_2} O_3$

$(Sb_2S_3)$  Antimonit,  $(Bi_2S_3)$  Wismutglanz  
 $\overset{III}{Sb_2} S_3$        $\overset{III}{Bi_2} S_3$

$\beta)$  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 zusätzlicher inaktiver „Kationen“  $I$  in die Struktur. Diese enthält jetzt zweierlei „Kationen“: aktive „Kationen“  $A, A', A'', \dots$  und inaktive „Kationen“  $I, I', \dots$

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

$\alpha)$  mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ), ( $A'B_4$ ), ...:

$B: (A + A' + \dots) = 2:1$ ,

Verbände  $((A, A')B_2)$  in  $((A, A')B_2)I$ ,  $(AB_2)I$ ,  $((A, A')B_2)_2I$ , usw.:

$(AB_2)_nI$ :  $(AlO_2)Na$ ,  $(FeO_2)Rb$ ,  $(FeO_2)_2Pb$  —  $(AlO_2)_2Ba$

$(AA'B_4)_nI$ :  $(SiAlO_4)Na$  Carnegieit — Nephelin,  $(SiAlO_4)K$  Kaliophilit —  $(SiAlO_4)_2Ca$  Anorthit —  $(SiAlO_4)_2Ba$  Celsian —  $(SiBO_4)_2Ca$  Danburit —  $(LiSO_4)K$  —  $(SiAlO_4)_5NaCa_2 \cdot 6 H_2O$  ( $G_K$ ) 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

$(A_3A'_2B_{10})_nI$ :  $(Si_3Al_2O_{10})Na_2 \cdot ca. 2 H_2O$  ( $G_K$ ) 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

$\beta)$  mit Grundbausteinen ( $AB_6$ ):

$B:A = 3:1$ , Verbände ( $B_3A$ ) in ( $B_3A$ ) $I$ :

Perowskit-Typus:  $(O_3Ti)Ca$  Perowskit,  $(O_3Nb)K$ ,  $(F_3Mg)K$ ,  $(O_3Al)La$ , usw.  
davon sich ableitend  $(Cl_3K)(Mg(H_2O)_6)$  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 *mehrlei* 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.  $A, A', \dots$  und  $A'', A''', \dots$  haben somit gegenüber  $B$  verschiedene Koordinationszahlen), der  $A, B$ -Verband also von *polymikter* Bauweise

$\alpha)$  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:  $(SiO_5Ti)Ca$  Titanit,  $(AsO_4FMg)Ca$   
Tilasit,  $(AsO_4FAI)Na$  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,  
 $(Si_2O_8(OH)_4Al_2)Ca_3$  Hydrogranate bis  
 $((OH)_{12}Al_2)Ca_3$

9: 4  $(Si_3O_9Ti)Ba$  Benitoit,  $(Ge_3O_9Ti)Ba$

2: 1 Augit-Typus:  $(G_K)$   $(Si_2O_6Mg)Mg$  Enstatit-Klinoenstatit,  $(Si_2O_6Mg)Ca$  Diopsid, usw. —  
 $(SiO_4Mg)Ca$  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  $(Be_4O_7Sb)Na$  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

$\alpha)$  mit Grundbausteinen ( $AB_4$ ), ( $A'B_4$ ):

Melilit-Typus ( $A_2A'B_7I_2$ ):  $(Si_2MgO_7)Ca_2$  Akermanit,  $(Al_2SiO_7)Ca_2$  Gehlenit,  $(Si_2ZnO_7)Ca_2$  Hardystonit, usw.

$\beta)$  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:  $(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2\text{Al}_2)\text{K}$  Muskowit,  
 $(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_3)\text{K}$  Biotit —

Sprödglimmer wie etwa  $((\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3)\text{Ca}$  —

Kalkuranglimmer, z. B.  $(\text{P}_2\text{O}_{12}\text{U}_2)\text{Ca} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Autunit —

$(\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})\text{Mg}_5)\text{Mg} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (S<sub>K</sub>) Chrysotil —

sodann aus mehrerlei Schichtpaketen bestehend

Chlorit-Typus, z. B.  $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{AlMg}_2)^- + ((\text{OH})_6\text{Mg}_2\text{Al})^+$

3. Der unabgesättigte *A, B*-Verband von *kettenförmigem* Charakter

a) aus *einerlei* Grundbausteinen, also von *monomikter* Bauweise

z. B. mit Grundbausteinen  $(AB_3)$  im  $(\text{B}_3\text{O}_2)_2\text{Ca}$ ,

vermutlich auch in  $(\text{B}_4\text{O}_7)_2\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  Borax (Doppelketten?)

b) ...

### III. Kristallverbindungen II. Art von dritter Ordnung

Der Einbau zusätzlicher „Kationen“ *I* führt nicht zur Neutralisierung des kristallinen *A, B*-Verbandes, sondern es besitzt der Struktur-Anteil  $(A_mBA'_n)I_p$  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 *J*).

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

$B : (A + A' + \dots) = 2:1$ , im einzelnen mit

$(AA'B_4)$ :  $\{(\text{SiBeO}_4)_3(\text{Fe},\text{Mn})_4\}\text{S}$  Helvin

$\{(\text{SiAlO}_4)_3\text{Na}_4\}\text{Cl}$  Sodalith,  $\{(\text{SiAlO}_4)_6\text{Na}_8\}(\text{SO}_4)$  Nosean,

$\{(\text{SiAlO}_4)_6(\text{Na},\text{Ca})_8\}((\text{SO}_4), \text{Cl}, (\text{OH}), (\text{CO}_3), \dots)$  Hauyn, mit  $\text{S}_n$ ,  $\text{Se}_n$ , ... Ultramarine

$\{(\text{SiAlO}_4)_3\text{Na}_3\text{Ca}\}((\text{SO}_4), (\text{CO}_3))$  Cancrinit

$\{(\text{SiAlO}_4)_6\text{Ca}_4\}(\text{CO}_3)$  Karbonat-Mejonit (Skapolith-Gruppe)

$(A_3A'B_8)$ :  $\{(\text{Si}_3\text{AlO}_8)_3\text{Na}_4\}\text{Cl}$  Chlor-Marialith (Skapolith-Gruppe)

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 <sup>3)</sup>

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  $I, I', \dots$  bestehende Bauzusammenhang von kristallinem Charakter:*

1. Der Bauzusammenhang zwischen den  $A, B$ -Radikalen und den Atomen  $I, I', \dots$  von *gitterhaftem* Charakter:

- a) die  $A, B$ -Radikale sind *einkernige Radikale*
- a) einkernige Radikale  $(AB_3)$  wie  $(NO_3)^-, (CO_3)^{2-}, (BO_3)^{3-}$  als Verbindungen

$(AB_3)I$ : Calcit - Typus:  $(CO_3)Ca$  Calcit,  $(CO_3)Mg$  Magnesit,  $(CO_3)Fe$  Siderit,  $(CO_3)Mn$  Rhodochrosit,  $(CO_3)Zn$  Zinkspat,  $(NO_3)Na$  Natriumsalpeter,  $(BO_3)In$

Aragonit - Typus:  $(CO_3)Ca$  Aragonit,  $(CO_3)Sr$  Strontianit,  $(CO_3)Ba$  Witherit,  $(CO_3)Pb$  Cerussit,  $(NO_3)K$  Kalisalpeter,  $(BO_3)La$

$(AB_3)_2II'$ : Dolomit - Typus:  $(CO_3)_2MgCa$  Dolomit,  $(BO_3)_2SnCa$  Norden-skiöldin

- $\beta)$  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

$(AB_4)I$ : Anhydrit - Typus:  $(SO_4)Ca$  Anhydrit,  $(BF_4)Na$  Ferruccit

Baryt - Typus:  $(SO_4)Ba$  Baryt,  $(SO_4)Sr$  Cölestin,  $(SO_4)Pb$  Anglesit,  $(BF_4)K$ ,  $(MnO_4)K$ , usw.

Scheelit - Typus:  $(WO_4)Ca$  Scheelit,  $(MoO_4)Pb$  Wulfenit,  $(JO_4)Na$ , usw.

<sup>3)</sup> Kristallverbindungen I. Art von erster Ordnung, also Verbindungen gekennzeichnet durch einen *einzig* 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 Bauweise und ausserdem chemisch in sich abgesättigt).

Zirkon-Typus:  $(\text{SiO}_4)\text{Zr}$  Zirkon,  $(\text{PO}_4)\text{Y}$  Xenotim,  $(\text{AsO}_4)\text{Y}$ ,  $(\text{VO}_4)\text{Y}$ ,  $(\text{CrO}_4)\text{Ca}$  —  $(\text{PO}_4)\text{Ce}$  Monazit

$(AB_4)I_2$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Typus,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Typus, hier z. B.  $(\text{SiO}_4)\text{Ba}_2$

$(AB_4)_3I_4$ :  $(\text{SiO}_4)_3\text{Bi}_4$  Eulytin

daran anschliessend entsprechende Hydrate, wie etwa

$(\text{SO}_4)(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)$  (nur Kationenwasser),

$(\text{SO}_4)(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  Epsomit (mit Kationenwasser und Anionen-Kationen-Wasser)

$(\text{SO}_4)_2(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{K} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  Alaune (ebenfalls mit beiderlei Art von Kristallwasser)

γ) einkernige Radikale ( $AB_6$ ) wie  $(\text{SiF}_6)^{2-}$ ,  $(\text{AlF}_6)^{3-}$ , z. B. als

$(B_6A)I_2$ :  $(\text{F}_6\text{Si})\text{Na}_2$  Malladrit,  $(\text{F}_6\text{Si})\text{K}_2$  Hieratit

$(B_6A)I_3$ :  $(\text{F}_6\text{Al})\text{Na}_3$  Kryolith (Übergang gegen  $(\text{F}_6\text{AlNa}_3)$ , also  $(B_3A_2)$ ).

b) die  $A, B$ -Radikale sind *mehrkernige, monomikte Radikale* (es besteht ein  $n$ -kerniges Radikal aus  $n$  Grundbausteinen ( $AB_m$ ))

z) mehrkernige Radikale aus Grundbausteinen ( $AB_3$ )

z. B. die dreikernigen Radikale  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{\text{III}}$  in  $(\text{BO}_2)\text{Na}$ ,  $(\text{BO}_2)\text{K}$

β) mehrkernige Radikale aus Grundbausteinen ( $AB_4$ )

z. B. die dreikernigen Radikale  $(\text{Si}_3\text{O}_9)$  in  $(\text{SiO}_3)\text{Ca}$  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  $(\text{B}_4\text{BO}_{10})^{\text{III}} = \text{,,}(\text{B}_5\text{O}_{10})\text{,,}$

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

beispielsweise in  $(\text{SO}_4)\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  Gips.

## II. Kristallverbindungen I. Art von dritter Ordnung

Der Bauzusammenhang aus den  $A, B$ -Radikalen und den „Kationen“  $I, I', \dots$  ist *chemisch in sich nicht abgesättigt*, sondern es besitzt der Struktur-Anteil aus den Atomen  $A, B$  und  $I, I', \dots$  einen Überschuss an „positiven“ Valenzen, welche durch zusätzlich eingebrachte „Anionen“  $J$  neutralisiert werden.

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

**Apatit-Typus:**  $\{(PO_4)_3Ca_5\}Cl$  Chlor-Apatit,  $\{(PO_4)_3Pb_5\}Cl$  Pyromorphit,  $\{(AsO_4)_3Pb_5\}Cl$  Mimetesit,  $\{(VO_4)_3Pb_5\}Cl$  Vanadinit,  $\{(SiO_4)_3Ca_2Ce_3\}(OH)$  Britholith, möglicherweise bei (OH) und F als „Anionen“  $J$  Übergänge im Sinne von  $\{(P_3O_{12}(OH)\}Ca_5$  Hydroxylapatit. Solche konstitutionelle Verhältnisse bei vielen „basischen Salzen“, z. B.  $\{(CO_3)_2(OH)_2Cu_3\}$  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  $< A \rightarrow A$**

Hierher gehören:

- (S<sub>2</sub>Fe) Markasit mit  $Fe \rightarrow S = S \rightarrow S$
- (As<sub>2</sub>Fe) Löllingit mit  $Fe \rightarrow As \sim As \rightarrow As$ , (As<sub>2</sub>Co) Safflorit, (As<sub>2</sub>Ni) Rammelsbergit
- (SAsFe) Arsenopyrit mit  $Fe \rightarrow S(As) = S \rightarrow As$ , (SAs(Co,Fe)) Glaukodot, (S(As,Sb)Ni) Wolfbachit, usw.
- (As<sub>3</sub>Co) Skutterudit mit  $Co \rightarrow As \sim As \rightarrow As$
- <sup>III</sup> (Sb SbFe S<sub>4</sub>) (GK) Berthierit mit  $Fe \rightarrow S = Sb \rightarrow S \sim S \rightarrow S$ .  
im Sinne eines Überganges auch
- <sup>II</sup> <sup>III</sup> (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>8</sub>) 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 MgCu<sub>2</sub>-, MgNi<sub>2</sub>-, MgZn<sub>2</sub>-Typus (sog. LAVES-Phasen), vom CaB<sub>6</sub>-Typus, usw.

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

Legierungen von der Art des  $\text{AlB}_2$ .

C. Atome mit dem kürzesten Bindungsabstand in kettenförmigem Verband:

Legierungen vom  $\text{CuAl}_2$ -Typus,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Typus, usw.

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

Beispielsweise Gruppen  $\text{C}_2$  im  $\text{CaC}_2$ -Typus,  $\text{Si}_2$  im  $\text{FeSi}_2$ -Typus, Gruppen  $\text{S}_2$ ,  $\text{As}_2$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{SbS}$  im

Pyrit-Typus:  $((\text{S}_2)\text{Fe})$  Pyrit,  $((\text{S}_2)\text{Mn})$  Hauerit,  $((\text{AsS})\text{Co})$  Cobaltin,  $((\text{SbS})\text{Ni})$  Ullmannit, usw. —

<sup>III</sup>  
( $\text{Cu Cu}_2\text{S}_3$ ) 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 ( $\text{S}_8$ ) zu nennen, eine *heterogene* Molekülverbindung mit *einkernigen* Molekülen ( $\text{AuTe}_2$ ) liegt im Krennerit vor, eine ebenfalls heterogene Molekülverbindung, indessen mit *vierkernigen* Molekülen ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ) bzw. ( $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ), ihrerseits aus vier Grundbausteinen ( $\text{AsO}_3$ ) bzw. ( $\text{SbO}_3$ ) bestehend (also mehrkernige Moleküle monomikter Bauweise darstellend), im ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) Arsenolith und ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 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 Feinstrukturuersuchung am Mineralogischen Institut der E. T. H. und an der E. M. P. A.

Eingegangen: 31. Januar 1948.