

Die Struktur der Metalle im Vergleich mit anderen Kristallstrukturen

Autor(en): **Niggli, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **11 (1931)**

Heft 2

PDF erstellt am: **20.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-12547>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Struktur der Metalle im Vergleich mit andern Kristallstrukturen

Von *P. Niggli* in Zürich

Bereits 1915 hat P. PFEIFFER¹⁾ erkannt, dass für die Kristallstrukturen metallischer Elemente und einfacher binärer Verbindungen der Vergleich mit den Koordinationsverbindungen A. WERNERS wesentliche Bauprinzipien enthüllt. 1916²⁾ gelang es mir, durch die Einführung des Begriffes Baugruppe diese Anschauung zu erweitern und auf Verbindungen mit komplexen Radikalen auszudehnen. Zum ersten Male wurden 1919 und 1920 in kristallographischen und mineralogischen Lehrbüchern³⁾ diese Beziehungen erörtert. In den Strukturreferaten der *Z. f. Kristallographie*⁴⁾ wurden von 1921 an neue Strukturen daraufhin untersucht und gedeutet, da die Strukturarbeiten selbst meistens diese Verhältnisse nicht zur Darstellung brachten. Nachdem P. P. EWALD in seinem Werke „Kristalle und Röntgenstrahlen“ 1923 die Koordinationstheorie zur gebührenden Geltung gebracht hatte, wurden in der zweiten Auflage des Lehrbuches für Mineralogie (Bd. I, 1924) die wichtigen, damals bekannten Strukturen als solche Koordinationstypen beschrieben und geordnet. Im allgemeinen fand diese Betrachtungsweise zunächst wenig Beachtung; insbesondere wurde sie selten bei der Beschreibung neuer Strukturen verwendet.

Erst in neuerer Zeit hat V. M. GOLDSCHMIDT in der VIII. Arbeit über die „Geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente“ (1927) die Koordinationszahl als Klassifikationsprinzip der Strukturarten verwendet und ist durch die Arbeiten L. PAULINGS das Prinzip methodisch zu Strukturbestimmungen benützt worden.

Die Strukturberichte von P. P. EWALD und C. HERMANN haben wesentlich dazu beigetragen, dass heute die Betrachtungsweise überall eingeführt ist.

¹⁾ *Z. f. anorg. Chemie* **92**, 376, 1915; siehe auch ebenda **97**, 161, 1916.

²⁾ *Z. f. anorg. Chemie* **94**, 207, 1916.

³⁾ Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig, 1919, besonders S. 451 ff. Lehrbuch der Mineralogie, Berlin, 1920, besonders S. 403 ff., S. 409 ff. u. s. w.

⁴⁾ *Z. B. für die TiO₂-Verbindungen* *Z. f. Krist.* **56**, 119 ff. 1921.

Von dem von mir seit mehr als zehn Jahren vertretenen Standpunkte aus, daß man die Kristalle als besondere Klasse der Koordinationsverbindungen betrachten könne, folgt unmittelbar, dass es Kristallisationsprinzipien gibt, die sogenannte heteropolare, homöopolare und metallische Kristalle gleichmässig beherrschen. Dazu gehören die Fragen der Isomorphie und Polymorphie. So konnte in den Arbeiten zur Stereochemie der Kristalle¹⁾ dargetan werden, wie die verschiedenen Strukturtypen der metallischen Elemente stereochemisch in engster Beziehung zu den verschiedenen Strukturtypen der Verbindungen AB oder BAB stehen. In diesen Arbeiten, die ganz andere Ziele verfolgen als die geochemischen Arbeiten GOLDSCHMIDTS (sie vergleichen die mögliche geometrische Mannigfaltigkeit mit der natürlich gegebenen und suchen die beim Aufbau wirksamen Symmetriepinzipien herauszuarbeiten), war es zweckmässig, statt von Atom- oder Ionenradien von kürzesten Abständen erster und zweiter Sphäre auszugehen. Dabei wurde absichtlich und ausdrücklich davon abgesehen, die sicher vorhandene und in Abhängigkeit von der Umgebungszahl schon 1921 postulierte Variation dieser Abstandsverhältnisse, die bis heute nur für ausserordentlich wenige Einzelbeispiele genau bekannt ist, mit der Variation der Verbindungsart in spezielle Beziehung zu setzen. Dass dafür die Zeit noch nicht gekommen ist, zeigen die nicht immer glücklichen Versuche, Wertigkeitsverhältnisse allein für Unterschiede der Abstände verantwortlich zu machen. Es genügte für meine genannten Arbeiten die Angabe der Mittelwerte und der bis heute bekannten Variationsbreite, wie ja auch W. L. BRAGG in der Arbeit über die Silikatstrukturen²⁾ mit guten Gründen von einer Differenzierung der Atom- und Ionenradien absah und nur Abstände angab.

V. M. GOLDSCHMIDT hat in Verbindungen AB und BAB den Wechsel der Strukturtypen auf sterische Hinderung zurückzuführen gesucht, indem er von der denkbar einfachsten, an sich geometrischen Annahme, der Annahme einer Berührung ungleich grosser Kugeln ausging. In analoger Weise wie die Ionenradien werden jedoch von ihm die Atomradien der Metallkristalle berechnet. In diesen Kristallen, die wie oben erwähnt ganz entsprechende Strukturtypen bilden wie Verbindungen AB, fällt aber naturgemäss die sterische

¹⁾ Z. Krist. 74, 375; 75, 228; 75 502; 76, 236; 77, 140, und 79, 379 (1930—1931).

²⁾ W. L. BRAGG, Z. Krist. 74, 237, 1930. Siehe besonders die Bemerkung auf S. 277.

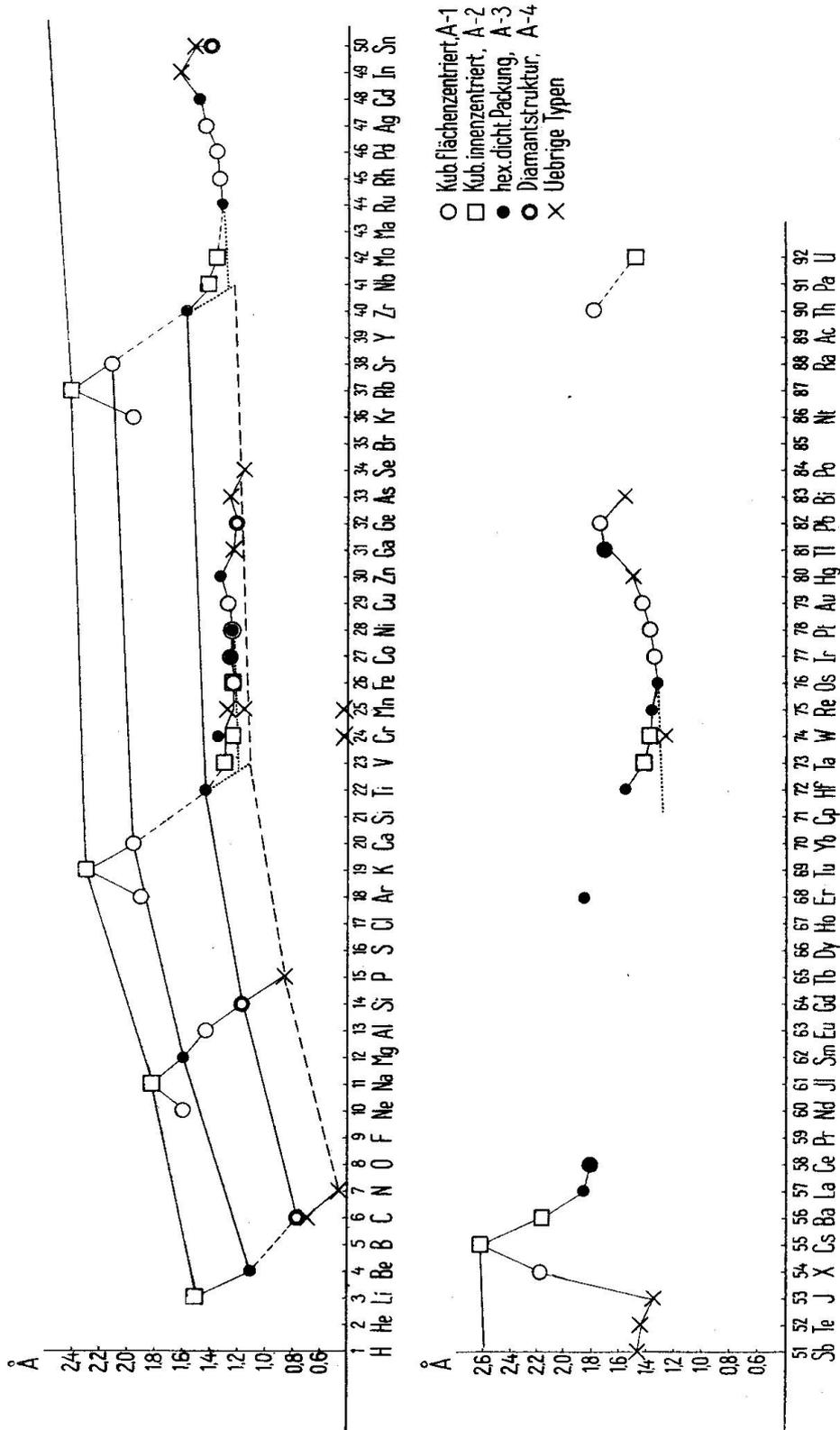
Hinderung weg. Man muss daher entweder die eine der zwei Aufteilungsarten der Abstände in Teilradien aufgeben, oder ein anderes Prinzip suchen, das sowohl für Kristallverbindungen A und AB u. s. w. in Funktion treten kann. Damit ist natürlich nichts gegen vernünftige Versuche einer Zuordnung von Wirkungsbereiche und „Radien“ zu den einzelnen Bausteinen eines Kristalles gesagt. Es muss lediglich festgestellt werden, dass Polymorphie und Isomorphie übergeordnete Erscheinungen sind und Erklärungsversuche nicht an eine spezielle Theorie dieser Radienverhältnisse gebunden werden dürfen. Man darf auch nicht die neueren Erkenntnisse der Kristallchemie so darstellen, als ob sie an die hypothetische Ausrechnung solcher Atom- oder Ionenradien gebunden wären. Vorher schon kannte man die Raumbeanspruchung mit ihrer charakteristischen Abfolge, die Begriffe der Rekurrenz oder Kontraktion u. s. w. Im Lehrbuch der Mineralogie I (2. Auflage, 1924) wurden bereits nach den Atomabständen bzw. der Raumbeanspruchung zur rohen Übersicht drei Gruppen von Elementen unterschieden mit dem Vermerk, dass Mischbarkeit und Ersatz ohne Strukturänderung hauptsächlich innerhalb der gleichen Gruppe auftreten (Seite 594/95). Hier stehen schon Si, Be, B, P in einer Gruppe, Ti, Mg u. s. w. in einer anderen, Ca und seltene Erden in einer dritten. Seite 602 des gleichen Werkes wurde in Zusammenfassung alter Erkenntnisse betont, wie dieser Ersatz über die Bedingung gleicher Wertigkeit hinausgehe, wobei allerdings zur Erzielung des neutralen Zustandes Koppelung (oder Kompensation) eintreten müsse. Unter anderem wurde auf die durch TSCHERMAK bekannten Fälle aufmerksam gemacht, dass Al die Si- und die Mg-Gruppe ersetzen (Übergangsstellung) und Na an Stelle von Ca treten könne, wenn zugleich z. B. Al durch Si oder Mg durch Al ersetzt werde u. s. w.

Durch die vielen Neuberechnungen von Silikatanalysen hat MACHATSCHKI (seit 1928) die Beziehungen schärfer gefasst, aber abgesehen von manchen Verbesserungen, wie sie jeder Fortschritt bringt, sind seine X-, Y-, z-Gruppen der Summenformeln im wesentlichen mit den drei von mir aufgestellten Gruppen identisch. Die drei obengenannten Gruppen wurden jedoch aus Volumverhältnissen¹⁾ und Abstandsverhältnissen abgeleitet unter Berücksichtigung der heute als unhaltbar erwiesenen Radienaufteilung von BRAGG. Man darf daher wirklich nicht die Fortschritte der Silikatchemie so darstellen, als ob sie mit einer bestimmten, neueren, an sich unzweifelhaft gut begründeten Radientheorie stehen und fallen würden. Der

¹⁾ Z. Krist. 56, 12, 167. 1921.

Fig. 1. Kurve der Atomabstände.

Es sind die halben Abstände nächst benachbarter Atome in den Elementstrukturen als Funktion der Ordnungszahl abgetragen.



Streit, ob die Summenformel auch in einfachen Fällen die Darstellung nach Teilmolekülen ersetzen müsse, hat mit der Sache an sich nichts zu tun, sondern ist eine pädagogische Frage, die ich z. B. auch heute noch ganz anders beantworte, als das MACHATSCHKI in seinen Arbeiten getan hat.

In den Arbeiten zur Stereochemie der Kristalle zeigte sich, dass die Verteilung der Kristallarten auf die verschiedenen Strukturtypen in engste Beziehung zu den kürzesten Abständen der Bauelemente und dem Verhältnis der Abstände erster und zweiter Sphäre gebracht werden kann. Das sind Grössen, die sowohl in ein- wie mehratomigen Verbindungen sinngemäss gefunden werden können. Gegen diesen neuen Versuch hat V. M. GOLDSCHMIDT in mehreren Bemerkungen Stellung genommen¹⁾. Da es sich um leicht erkennbare Missverständnisse und den Kern der Angelegenheit nicht berührende, bedauerlicherweise die Verhältnisse oft entstellende Einwendungen handelt, genügt es, auf die Arbeiten hinzuweisen.

Nur auf einen Punkt muss näher eingegangen werden. Meine Schlussfolgerungen hinsichtlich den Metallstrukturen lauteten: Bei im übrigen gleichartigen Verhältnissen tritt der Wolframtypus bei grossen Abständen, der Kupfer-Magnesiumtypus bei mittleren und der Diamanttypus bei kleinen Abständen d_A auf. Im Übergangsbereich von der einen zur andern Struktur sind eventuell deformierte, niedriger symmetrische Baugitter zu erwarten. Ohne weiteres war ersichtlich, dass die Wolframstruktur der Alkalimetalle und des Ba mit dieser Regel übereinstimmt. Das Wiederauftreten der Wolframstruktur bei V, Cr bzw. Nb, Mo bzw. Ta, W wurde wie folgt begründet: bei den Elementen des Beginnes einer Komplettierungsreihe sind die Abstände anfänglich für das kondensierte, jedoch noch elektronenarme Atom als relativ gross zu bezeichnen. Da der Arbeit keine Figur beigegeben war, hat V. M. GOLDSCHMIDT Zweifel geäussert, ob dieses „relativ gross“ sich tatsächlich rein objektiv begründen lasse.

Fig. 1 gibt über die kürzesten Abstände d_A der kristallisierten Elemente Auskunft, wobei die Zusammenstellung von C. NEUBURGER²⁾ benützt wurde. Aus Raumgründen sind überall die halben Abstände d_A abgetragen. Man sieht nun folgendes sehr deutlich:

Die Anfangsglieder der ersten zwei Horizontalreihen weisen die genannten Strukturen in der verlangten Reihenfolge hinsichtlich d_A

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Kristallchemie und Röntgenforschung. Erg. d. Techn. Röntgenforschung II, 151. 1931, und Fortschritte d. Min. 15, 73. 1931.

²⁾ M. C. NEUBURGER, Z. Krist. 80, 103. 1931.

auf. (A—1 = Kupfertypus, A—2 = Wolframtypus, A—3 = Magnesiumtypus, A—4 = Diamanttypus.) Der Anfang der 3., 4. und 5. grossen Periode verläuft ähnlich. Würden keine Komplettierungsvorgänge in den Elementen einsetzen, so wäre die Abfolge der Abstände in ähnlicher Art zu erwarten, wie für die ersten zwei Perioden. Das entspricht ungefähr den von Ti und Zr aus gezogenen punktierten Linien. Metallisches V und Cr bzw. Nb und Mo besitzen jedoch deutlich grössere Abstände. Die übrigen Elemente der jeweiligen Komplettierungsreihe weisen ihrerseits Abstände auf, die kleiner sind und die ungefähr auf weiteren in der Verlängerung punktiert gezeichneten Kurven (mit leichtem generellem Anstieg nach rechts hin) liegen.

Es ist nun sehr deutlich zu sehen, dass die Metalle Ti, V, Nb, Mo und auch Ta, W Abstandsverhältnisse d_A aufweisen, die gegenüber beiden Regelmässigkeiten, d. h. beiden punktierten Kurven, zu gross sind.

Es tritt die Wolframstruktur wieder auf, wo die mit zunehmender Elektronenzahl fallende d_A -Kurve in die von einer Horizontalen nicht erheblich abweichende Kurve der anschliessenden Komplettierungsreihe gleitend übergeht, also relativ zu grosse Abstände auftreten.

An der Realität des „relativ zu gross“ lässt sich daher nicht zweifeln, und es ist tatsächlich die Verteilung der Kristallarten auf die verschiedenen Strukturtypen für Metalle und binäre Verbindungen, wie das die Arbeiten zur Stereochemie der Kristalle zeigten, nach einheitlichen Gesichtspunkten darstellbar.

Eingegangen: 29. Oktober 1931.