

Die Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage

Von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung
am Mineralogischen Institut der ETH und an der EMPA, Zürich

(Schluß)

III

Die für die Beurteilung der Konstitution und damit auch für die Systematik der Kristallverbindungen maßgebenden Kennzeichen lassen sich am einfachsten anhand zweidimensionaler Modelle erläutern. Wenn auch an dieser Stelle dieses Mittel gewählt wird, so soll gleichzeitig jedoch mit allem Nachdruck betont werden, daß in der Mehrzahl der Fälle die den Kristallverbindungen eigenen Bauverbände der Atome tatsächlich weit bevorzugt gitterhaften, also dreidimensionalen Charakter besitzen, das hier in zwei Dimensionen Erörterte zumeist also ins Räumliche zu übertragen ist. Für eine Darstellung der Grundbegriffe ist indessen bereits eine im Zweidimensionalen vorgenommene Betrachtung völlig ausreichend. Sie soll mit der Betrachtung einer Reihe von Bautypen aus der Hauptklasse A, bei welchen durchwegs die Entfernung zwischen verschiedenartigen Atomen — im folgenden stets als Atome *A* und *B* bezeichnet — kürzester Bindungsabstand ist, begonnen werden.

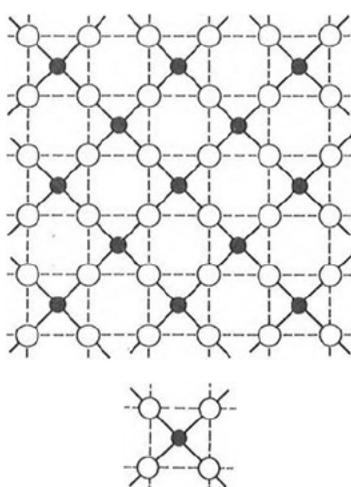


Abb. 4. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A mit monomiktem, netzartigem Atomverband AB_2 ; untenstehend ein Grundbaustein (AB_4) für sich dargestellt

Abb. 4 zeigt das Bauschema einer Kristallverbindung AB_2 , aufgebaut aus Grundbausteinen (AB_4) mit allen *B* in der Rolle zweifacher Brückenatome (es gehört wie in Abb. 2 wiederum jedes *B* zwei (AB_4)-Gruppen an), jetzt aber die Grundbausteine zu einem nach zwei Dimensionen beliebige Ausdehnung erreichenden Verband gefügt. Gelten hier (und auch bei den folgenden Beispielen) die *A* als Kationen (eigentliche Kationen oder doch Atome mit Tendenz zu elektropositivem Verhalten) und die *B* als Anionen (eigentliche Anionen oder Atome mit Tendenz zu elektronegativem Verhalten), so erscheinen im Schema der Abb. 4 die sämtlichen Kationen *A* hochsymmetrisch von *B* umgeben, mit andern Worten: alle an der Struktur beteiligten Kationen *A* sind aktive Koordinationszentren gegenüber *B*. Dem entspricht es, daß ein einziger Bauverband, nämlich der von den Atomen *A* und *B* gebildete, bzw. der aus der Verknüpfung der einerlei Grundbausteine (AB_4) sich ergebende, die sämtlichen Atome erfaßt. Auch im Schema der Abb. 5 werden

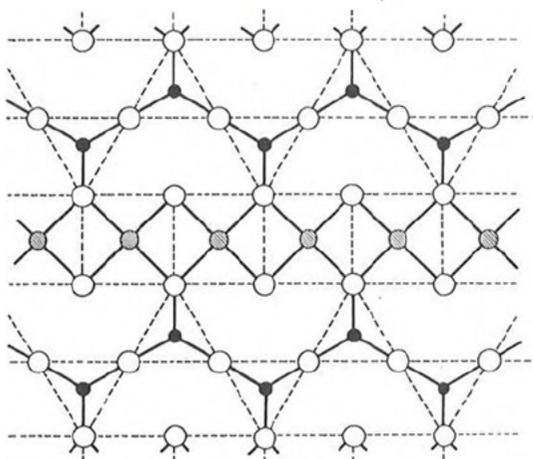


Abb. 5. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse A mit polymiktem, netzartigem Atomverband, wobei dieser Ketten als Bauelemente aufweist im Gegensatz zum eigentlich netzförmigen Verband der Abb. 4 (Atome *A* volle, Atome *A'* schraffierte, Atome *B* leere Kreise)

die Atome A und A' beide hochsymmetrisch von B -Atomen umgeben: um jedes A liegen nach Art eines gleichseitigen Dreiecks drei B , um jedes A' wiederum in Form eines Quadrates vier B als unmittelbare Nachbarn. Gleichfalls in dieser Verbindung sind alle Kationen, die Atome A und die Atome A' koordinativ aktiv gegenüber B , wobei sie indessen gegenüber B verschiedene Koordinationszahlen — A die K.-Z. 3, A' hingegen die K.-Z. 4 — betätigen. Wenn dementsprechend der Bindungsabstand $A' \rightarrow B$ auch etwas größer ausfällt als die kürzeste Entfernung $A \rightarrow B$, so darf dennoch auch hier nach wie vor von einem einzigen, die sämtlichen Atome der Verbindung erfassenden Bauverband gesprochen werden. Im Gegensatz zum monomikten Verband der Abb. 4 handelt es sich hierbei um einen polymikten, aus der Verknüpfung von zweierlei Grundbausteinen, nämlich Grundbausteinen (AB_3) und ($A'B_4$), sich ableitenden. Kristallverbindungen von einer derartigen Konstitution, ihrerseits allgemein gekennzeichnet durch einen einzigen, die sämtlichen Atome der Struktur enthaltenden Bauverband, haben als Kristallverbindungen 1. Ordnung zu gelten. Ihre Einteilung ergibt sich zunächst aus der Art des A, B - bzw. A, A', \dots, B -Verbandes, also aus der Tatsache, daß in den einen Fällen kettenförmige, in andern schichtartige, in dritten Fällen dagegen gitterhafte Verbände vorliegen. Bei den schichtförmigen sind eigentlich schichtförmige gegenüber solchen mit Ketten als Bauelementen zu unterscheiden. (Abb. 4 stellt einen eigentlich schichtförmigen Verband dar, Abb. 5 hingegen einen solchen mit Ketten als Bauelementen, nämlich Ketten aus (AB_3)-Gruppen und Ketten aus Grundbausteinen ($A'B_4$)). Die gitterhaften Verbände sind entsprechend aufzuteilen in die eigentlich gitterhaften und in jene, bei denen der dreidimensionale Verband als Bauelemente Ketten oder Schichten enthält. Im Rahmen des einzelnen dieser verschiedenen Typen von A, B -Verbänden erfolgt die Gliederung nach der besondern Art der Grundbausteine: also darnach, ob einerlei Grundbausteine mit einheitlicher Besetzung der Koordinationszentren vorliegen, z. B. lediglich dreieckförmige Grundbausteine (AB_3), einzig tetraedrische Grundbausteine (AB_4) oder nur oktaedrische (AB_6), oder aber ob die einerlei Grundbausteine verschieden belegte Zentren aufweisen, also z. B. nebeneinander Grundbausteine (AB_4) und ($A'B_4$) oder (AB_6), ($A'B_6$) und ($A''B_6$) auftreten, oder endlich gar verschiedene Grundbausteine mit einheitlich oder verschieden besetzten Zentren, z. B. (AB_4) und ($A'B_6$), vorhanden sind. Tab. 5 gibt einen Hinweis auf die Einteilung der Kristallverbindungen 1. Ordnung nach diesen Prinzipien, wobei eine Reihe von Sauerstoff-Verbindungen als Beispiele für die verschiedenen Bautypen angeführt sind.

Tab. 5

Überblick über die Klassifikation der Kristallverbindungen erster Ordnung

Klasse A: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen,	
$A \rightarrow B < B \rightarrow B \cong A \rightarrow A$	
Der an sich unbegrenzte A, B -Verband:	
I. von eindimensionalem Charakter:	
II. von zweidimensionalem Charakter:	
III. von dreidimensionalem Charakter:	
1. eigentlich dreidimensionaler A, B -Verband	
a) von monomikter Bauweise:	
α) die Zentren der einerlei Grundbausteine einheitlich belegt:	
Grundbausteine (AB_3):	Cu_2O
(AB_4):	BeO, SiO_2
(AB_6):	MgO, Al_2O_3, TiO_2
(AB_8):	CeO_2
β) die Zentren der einerlei Grundbausteine verschieden belegt:	
Grundbausteine (AB_4), ($A'B_4$):	$AlPO_4,$
Be_2SiO_4	
(AB_6), ($A'B_6$):	$Li_2TiO_3,$
$FeTiO_3, SbAlO_4$	
b) von polymikter Bauweise:	
α) die Zentren gleichartiger Grundbausteine einheitlich belegt:	
Grundbausteine (AB_3) + ($A'B_4$):	gewisse Borsilikatgläser
(AB_4) + ($A'B_6$):	$SiO_4Mg_2,$
MgO_4Al_2, VO_4Cr	
β) die Zentren gleichartiger Grundbausteine verschieden belegt:	
Grundbausteine (AB_4), ($A'B_4$) + ($A''B_6$):	$Si_6Be_2O_{18}Al_2$
(AB_4) + ($A'B_6$), ($A''B_6$):	BeO_4AlCr, PO_4LiMn
(AB_4) + (AB_6), ($A'B_6$):	ZnO_4ZnSn
usw.	
2. mit zweidimensionalen Verbänden	als Bauelementen:
3. mit eindimensionalen Verbänden	als Bauelementen:
Klasse B:	
:	
:	
:	

Zu den Kristallverbindungen 1. Ordnung gehören: zunächst die einfachen Oxyde und Halogenide — abgesehen von den selteneren Fällen flüchtiger, aus Molekülen bestehenden Sauerstoff- und Halogenverbindungen —, außerdem manche Sulfide, Selenide, Telluride, Arsenide, Antimonide und endlich eine Reihe Nitride, Carbide, Silicide usw. Daneben gibt es vor allem in größerer Anzahl «Doppel- und Mehrfach-Oxyde», auch einzelne analog struierte «Doppelfluoride», welche ebenfalls unter die Kristallverbindungen 1. Ordnung zu zählen sind, allgemein Sauerstoff-Verbindungen, bei welchen Li; Be, Mg, Zn; B, Al, Sc, Ga; Si, Ti, Ge; P, V, As, Nb, Sb, Ta; S, Cr, Se, Mo, Te, W; Fe, Co, Ni paarweise oder gar

zu dritt und viert die Rolle der «Kationen» übernehmen. Alles in allem eine Gruppe von Verbindungen, welche bekanntermaßen einer rein stofflichen Klassifikation stets erhebliche Schwierigkeiten bereitet und im Grunde bisher weit mehr der Konvention als sachlicher Begründung folgend in das herkömmliche System der chemischen Verbindungen eingeordnet wird. Denn in der Tat: im Hinblick auf die konstitutionellen Verhältnisse muß es als eine müßige Frage gelten, ob der Spinell MgO_4Al_2 ein Aluminat oder ein Magnesiat darstelle, BeO_4Al_2 eher als Beryllat oder Aluminat zu betrachten sei. Ihrem Wesen nach sind sie beides oder keines von beidem, und ihre hergebrachte Kennzeichnung als «Doppeloxyde» trifft ihr Besonderes weit mehr als eine willkürliche Zuteilung zu den Aluminaten oder Beryllaten.

Im Gegensatz zu den Kristallverbindungen 1. Ordnung sind bei jenen von 2. Ordnung nicht mehr die sämtlichen an einer Struktur beteiligten Atome in einem einzigen Bauverband enthalten, sondern es ergibt sich der Bauplan der Verbindung 2. Ordnung erst aus der Kombination von zwei Atomverbänden. Einen ersten Typus einer Kristallverbindung 2. Ordnung veranschaulicht das Schema der Abb. 6: kürzester Bindungsabstand ist auch hier wiederum die Entfernung $A \rightarrow B$ und es stehen (wie bereits in Abb. 3) die A und B in einem eindimensional unbegrenzten, hier nun allerdings regelmäßig kettenförmig gearteten Zusammenhang. Die aus Grundbausteinen (AB_3) bestehende Kette AB_2 soll indessen jetzt das Valenzgleichgewicht nicht mehr in sich selber erfüllen (man denke sich in der SeO_2 -Kette die Se^{4+} durch B^{3+} ersetzt, woraus sich aus der in sich

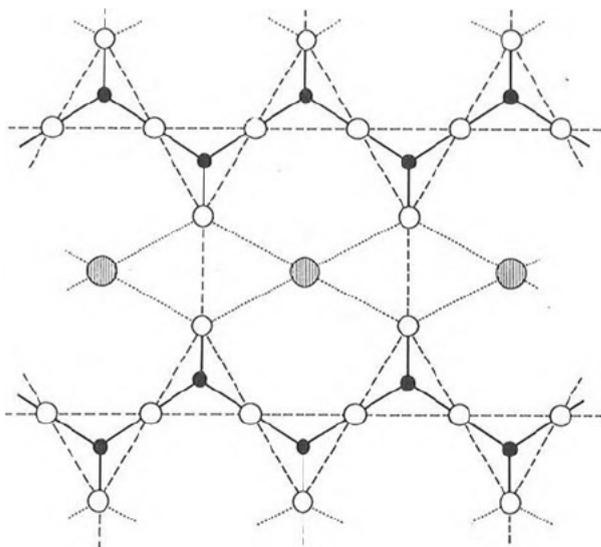


Abb. 6. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse A und zwar vom ersten Typus: A, B -Verband an sich unbegrenzt, nämlich von kettenförmigem Charakter (Atome A volle, Atome B leere, Atome C größere schraffierte Kreise)

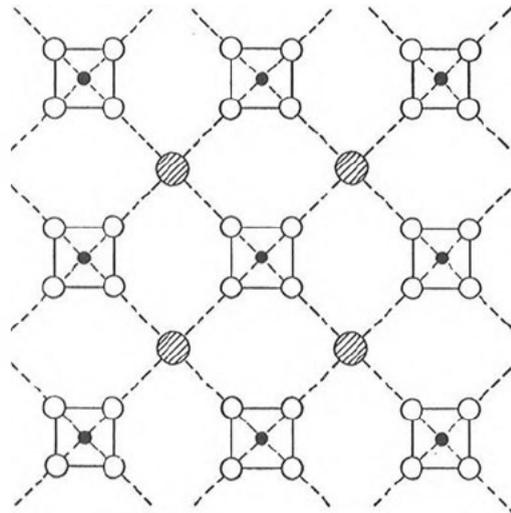


Abb. 7. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse A und zwar vom zweiten Typus: A, B -Verband molekular, nämlich Radikale (AB_4)

neutralen SeO_2 -Kette die in sich unabgesättigte BO_2 -Kette mit einer überschüssigen O-Valenz pro (BO_3)-Gruppe ergibt). Ihre Absättigung erfahren die AB_2 -Ketten erst durch die zwischen die Ketten eingebauten Atome C , die BO_2 -Ketten etwa durch zwischen den Ketten liegende Ca-Atome, so daß sich gesamthaft die Verbindung $(BO_2)_2Ca$ ergibt. Im Gegensatz zu den A' -Atomen der Abb. 5 sind in Abb. 6 die C -Atome nicht mehr hochsymmetrisch von Atomen B umgeben (um jedes C liegen $4 + 4B$ in unregelmäßiger Anordnung); es spielen die Atome C nicht mehr die Rolle aktiver Koordinationszentren gegenüber B , was sich auch darin äußert, daß die Entfernung $B \rightarrow C$ wesentlich größer ist als der kürzeste Bindungsabstand $B \rightarrow A$. In diesem Sinne müssen in Abb. 6 zwei «Kationen» unterschieden werden: aktive Kationen A und die inaktiven, sekundär zwischen die AB_2 -Ketten eingebauten Kationen C . Die Atomkonfiguration der ganzen Struktur wird nicht mehr von einem einzigen Atomverband getragen, sondern beruht jetzt auf zwei Bauverbänden: auf den mit dem kürzesten Bindungsabstand erzeugbaren AB_2 -Ketten und dem auf dem größeren Bindungsabstand $B \rightarrow C$ beruhenden Bauzusammenhang. Dieser aber führt von einer AB_2 -Kette über die zu ihren beiden Seiten gelegenen C zu den nächsten AB_2 -Ketten, von diesen zu weiteren C -Atomen und schließlich zu dem nach zwei Dimensionen sich beliebig weit erstreckenden Schema der Abb. 6. Kennzeichnendes Merkmal einer Kristallverbindung 2. Ordnung von diesem Typus ist die Tatsache, daß mit dem kürzesten Bindungsabstand $A \rightarrow B$ ein an sich unbegrenzter Atomverband erhalten wird im Gegensatz zu den beim Schema der Abb. 7 herrschenden Verhältnissen: Hier bilden die Atome A und B , zwischen welchen wiederum

der kürzeste Bindungsabstand auftritt, nicht mehr einen an sich unbegrenzten, sondern einen eindeutig abgrenzbaren und damit molekularen Verband, nämlich Gruppen (AB_4). Dabei sollen diese chemisch in sich nicht abgesättigt sein, also den Charakter von Radikale n besitzen. Ihre Neutralisierung erfahren die Radikale (AB_4) erst durch die Verbindung mit den Atomen C , wobei der zwischen den (AB_4)-Gruppen und den C bestehende Bauverband kristallinen Charakter besitzt, in unserem Schema wiederum nach zwei Dimensionen beliebige Größe annehmen kann. Auch beim Bauplan der Abb. 7 ist die Struktur als Ganzes das Ergebnis von zwei Bauzusammenhängen: den Radikalen (AB_4) und dem diese letztern mit den C verknüpfenden Verband, ersterer wiederum gekennzeichnet durch den kürzesten Bindungsabstand $A \rightarrow B$, letzterer durch den deutlich größeren Bindungsabstand $B \rightarrow C$ ⁸. Ganz entsprechend wie beim Schema der Abb. 6 müssen auch hier gleichfalls zweierlei Kationen, die aktiven Kationen A in den Radikalzentren und die inaktiven Kationen C , sekundär zwischen die (AB_4)-Gruppen eingebaut, unterschieden werden.

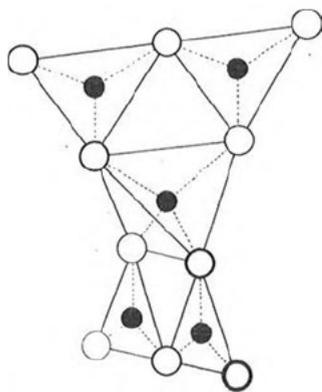


Abb. 8. Mehrkerniges, polymiktes Radikal (B_5O_{10})
(Boratome volle, Sauerstoffatome leere Kreise)

Während die Kristallverbindungen 2. Ordnung vom ersten Typus (gegeben durch das Schema der Abb. 6) nach den gleichen Gesichtspunkten unterteilt werden können, wie sie für die Systematik der Kristallverbindungen 1. Ordnung maßgebend waren (siehe Tab. 5), gründet sich die Klassifikation der Kristallverbindungen 2. Ordnung vom zweiten Typus, also nach Art der Abb. 7, zweckmäßig auf die Struktur der ihnen eigenen A, B -Radikale. Hierbei sind zu unterscheiden: einkernige Radikale wie (NO_3), (CO_3), (ClO_3), (SO_4), (PO_4), (MnO_4), (AlF_6), (SiF_6) usw., mehrkernige Radikale von

⁸ Statt des Verbandes B, C empfiehlt es sich oft, den Verband A, C zur Charakterisierung heranzuziehen, insbesondere deshalb, weil die A als Radikalschwerpunkte und die C oft relativ einfache Anordnung, häufig ähnlicher Art wie die Atome A und B binärer Verbindungen, zeigen.

Tab. 6

Überblick über die Klassifikation der Kristallverbindungen zweiter Ordnung

Klasse A: kürzester Bindungsabstand zwischen verschiedenartigen Atomen,
 $A \rightarrow B < B \rightarrow C \approx A \rightarrow A$

Erster Typus: der A, B -Verband an sich unbegrenzt (kristallin oder pseudokristallin):

1. A, B -Verband von eindimensionalem Charakter:
 2. A, B -Verband von zweidimensionalem Charakter:
 3. A, B -Verband von dreidimensionalem Charakter:
- (Unterteilung nach den Kennzeichen des A, B -Verbandes wie in Tab. 5)

Zweiter Typus: der A, B -Verband molekular: kristalline Radikalverbindungen

nach der Bauweise der A, B -Radikale:

- a) Radikale von 1. Ordnung:
 - α) einkernig:
(CO_3), (MnO_4)
 - β) mehrkernig:
monomikt:
(P_2O_7), (Si_3O_9)
polymikt: (B_5O_{10})
- b) Radikale von 2. Ordnung:
($Co(NO_2)_6$)

nach dem an sich unbegrenzten A, C -Verband:

- a) A, C -Verband: eindimensional:
 - b) A, C -Verband: zweidimensional: ...
 - c) A, C -Verband: dreidimensional: ...
- (Unterteilung nach den nämlichen Kennzeichen, wie sie für die A, B -Verbände in Tab. 5 angegeben wurden)

Klasse B:

monomikter Bauweise, also durch Verknüpfung mehrerer gleichartiger Grundbausteine sich ergebend, wie (P_2O_7) aus zwei (PO_4)-Gruppen, (Si_3O_9) aus drei (SiO_4)-Gruppen, (P_4O_{12}) aus vier (PO_4)-Gruppen, usw. und endlich mehrkernige Radikale von polymikter Bauweise, ihrerseits verschiedenartige Grundbausteine zu einem molekularen Verband verknüpft zeigend, wie etwa das Radikal (B_5O_{10}), das nach Abb. 8 aus einer (BO_4)-Gruppe und vier (BO_3)-Gruppen besteht. Einen Hinweis auf die Systematik der Kristallverbindungen von 2. Ordnung vermittelt Tab. 6.

Die Rolle der inaktiven Kationen C in den Kristallverbindungen 2. Ordnung wird vor allem von Kationen mit verhältnismäßig großer Raumbeanspruchung übernommen: so von den einwertigen Kationen Na, K, Rb, Cs, von den zweiwertigen Ca, Sr, Ba, Pb, mitunter auch Cd, den seltenen Erden, Y und Tl als dreiwertigen, Zr und Th als vierwertigen Kationen. Eine Konstitution vom zweiten Typus besitzen als sogenannte kristalline Radikalverbindungen vor allem die Carbonate, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Chlorate, Bromate usw. dieser inaktiven Kationen, während bei ihren Boraten, Aluminaten, Silikaten, Titanaten, Niobaten, Tantalaten usw. auch Verbindungen mit

einer Struktur nach dem ersten Typus auftreten, ja solche oft sogar vorherrschen können. Es ergibt sich hieraus, daß Stoffgruppen wie Borate, Aluminate, Phosphate, Silikate, Titanate u. dgl. ihrer Konstitution nach keineswegs einheitlich sind, sondern teilweise den Kristallverbindungen 1. Ordnung, teilweise den Kristallverbindungen 2. Ordnung angehören, im letztern Fall nach dem ersten oder nach dem zweiten Typus gebaut sein können, wie dies etwa das folgende Beispiel veranschaulicht: Be_2SiO_4 und Mg_2SiO_4 Kristallverbindungen 1. Ordnung, erstere von monomikter, letztere von polymikter Bauweise, demgegenüber Ba_2SiO_4 eine kristalline Radikalverbindung (ihrerseits isotyp mit K_2SO_4) und Ca_2SiO_4 mit seinen bemerkenswerten Polymorphieerscheinungen deutlich den Übergang zwischen den beiden Extremen Be_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 vermittelnd. Von den einfachen kristallinen Radikalverbindungen leiten sich komplexer gebaute Strukturen in der Weise ab, daß an Stelle einfacher C-Atome gleichfalls radikalartige Gebilde treten, so z. B. $(\text{NH}_4)^+$, oder aber Komplexe wie $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6)$, $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)$ usw., so daß dann zweierlei Radikale, etwa (SO_4) und $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)$, die Bausteine des kristallinen Verbandes bilden. In andern Fällen kommt es zur Bildung von Radikalen höherer Ordnung, etwa zu solchen 2. Ordnung wie beim $(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ usw., wie dies in der Zusammenstellung der Tab. 6 kurz angedeutet ist.

Das Prinzip, welches von der Kristallverbindung 1. Ordnung zu jener von 2. Ordnung führte, läßt sich natürlich ohne weiteres fortsetzen und damit eine Verbindung höherer Ordnung ableiten. Indessen lehrt die Erfahrung, daß Kristallverbindungen bereits von 3. Ordnung außerordentlich selten sind, so daß wir uns darauf beschränken können, auf unsere andernorts gegebene Darstellung dieser Bautypen (siehe Fußnote 3. Seite 130) zu verweisen.

IV

Ganz entsprechend wie im vorangehenden die Systematik der Kristallverbindungen mit der Entfernung $A \rightarrow B$ als kürzestem Bindungsabstand entwickelt wurde, läßt sich dies für die andern Klassen von Kristallverbindungen, z. B. mit übereinstimmenden Bindungsabständen $A \rightarrow B = B \rightarrow B$ oder gar $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$ vornehmen⁹. Die dann herrschenden konstitutionellen Verhältnisse sind — wiederum im zweidimensionalen Schema — in den

⁹ In diesen Zusammenhang gehört auch die Betrachtung der Element-Strukturen. Allgemein sind homogene und heterogene Verbindungen zu unterscheiden: bei den erstern sind alle an einem Atomverband beteiligten Atome ebenbürtige Bestandteile (ebenbürtig nach Bindungszustand, Raumerfüllung, Koordinationsschema und Koordinationszahl), bei den letztern hingegen sind mindestens zweierlei Bestandteile, wenigstens hinsichtlich

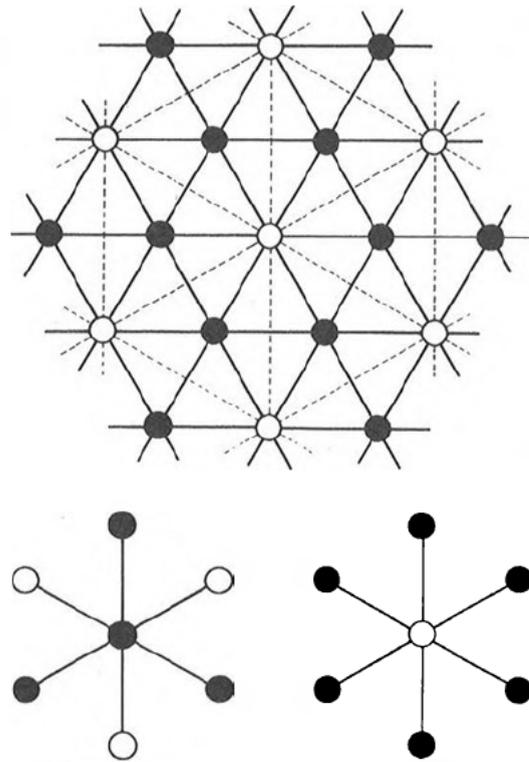


Abb. 9. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse B mit netzartigem A,B-B,B-Verband (Atome A leere, Atome B volle Kreise). Unten für sich dargestellt die Nachbarschaft um ein A- und ein B-Atom

Abb. 9 und 10 dargestellt, wobei im Falle der Abb. 9 $A \rightarrow B = B \rightarrow B$, $A \rightarrow A$ hingegen wesentlich größer gewählt wurde, während bei Abb. 10 alle drei Bindungsabstände $A \rightarrow B$, $B \rightarrow B$ und $A \rightarrow A$ gleiche Größe aufweisen. Dementsprechend ist in Abb. 9 jedes B nicht mehr nur von A als nächsten Nachbaratomen umgeben, sondern besitzt jetzt 3 A und 3 B zu nächsten Nachbarn. In Abb. 10 hingegen ist jedes A von 2 B und 2 A und jedes B von 2 A und 2 B umgeben (als zweidimensionales Analogon zur NaTl-Struktur, wo um jedes Na vier Na und vier Tl und um jedes Tl vier Tl und vier Na in gleicher Entfernung liegen). Wird schließlich die Entfernung zwischen gleichartigen Atomen gar zum kürzesten Bindungsabstand, so ergeben sich Baupläne, wie sie den Abb. 11 und 12 entsprechen: in beiden Fällen ist $B \rightarrow B$ kürzester Bindungsabstand der Struktur, wobei sich mit diesem Abstand $B \rightarrow B$ in Abb. 11 Ketten aus B-Atomen, in Abb. 12 hingegen radikalartige Gruppen B_2 ergeben. Die Struktur als Ganzes erweist sich beim

Raumerfüllung oder Bindungszustand voneinander verschieden, vorhanden. Dabei sind nicht alle Element-Strukturen notwendigerweise homogene Verbindungen (so besteht beispielsweise die Struktur des α - und β -Mangans aus strukturell und chemisch ungleichwertigen Mn-Atomen). Auf der andern Seite gibt es aber auch mehratomige Stoffe, welche als homogene Verbindungen zu gelten haben, so z. B. Mischkristalle (Au,Ag), (Mo,W) usw.

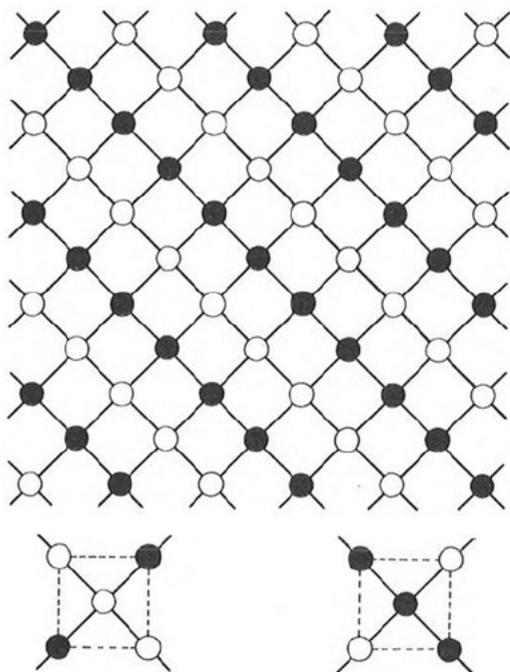


Abb. 10. Schema einer Kristallverbindung 1. Ordnung aus der Klasse C mit netzförmigem $A, B-A, A-B, B, B$ -Verband. Darunter wiederum die Nachbarschaft eines herausgegriffenen A - und B -Atoms

Schema der Abb. 11 als Zusammenbau der B -Ketten mit Atomen A zwischen den Ketten, wobei — wie dies unter solchen Umständen häufig angetroffen wird — die Abstände $A \rightarrow B$ und $A \rightarrow A$ ungefähr gleich groß sind (es erhalten dementsprechend die A relativ große Koordinationszahlen, in unserm Schema die K.-Z. $4 + 2 = 6$, beim $MgCu_2$ die Mg die K.-Z. 16, indem um jedes Mg in fast gleichem Abstand 4 Mg und 12 Cu liegen). Das Schema der Abb. 12 — ein zweidimensionales Abbild der CaC_2 -Struktur mit ihren C_2 -Gruppen — zeigt die Atome A mit den B_2 -

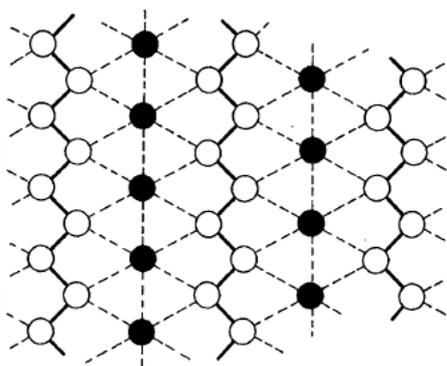


Abb. 11. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse D: erster Bauverband die Ketten aus B -Atomen (leere Kreise), zweiter Bauverband: der A, B -Zusammenhang, welcher zur nach zwei Dimensionen sich beliebig ausdehnenden Konfiguration der A - und B -Atome führt

Radikalen in einem nach zwei Dimensionen unbegrenzten Verband stehend, woraus sich unverkennbare Analogien zur kristallinen Radikalverbindung (Abb. 7) ergeben (jetzt an Stelle der dort vorhandenen Radikale (AB_1) die B_2 -Gruppen, an Stelle der C -Atome die Atome A). Der in Abb. 9 wiedergegebene Bautyp darf als Repräsentant der chemischen Verbindungen der Hauptklasse B nach Seite 150 angesehen werden und zeigt damit konstitutionelle Verhältnisse, wie sie allgemein für die organischen Verbindungen — handle es sich hierbei um Molekül- oder um Kristallverbindungen — kennzeichnend sind (bei den organischen Kristallverbindungen wird allerdings der eindimensional unbegrenzte Atomverband weit bevorzugt, während Abb. 9 einen netzartigen Verband darstellt). Zugleich spielen Strukturen dieser Art auch bei einer größeren Zahl von intermediären Kristallarten mit mehr oder weniger ausgesprochenem Legierungskarakter eine Rolle, wobei daneben allerdings auch Kristallverbindungen nach Art der Abb. 10, 11 und 12, also den Hauptklassen C und D angehörende, bei den Legierungen eine wesentliche Bedeutung erlangen. Wie alle diese Verbindungen aus den Klassen B, C und D im einzelnen zu klassifizieren sind, soll hier nicht näher ausgeführt werden, indem hierfür wiederum dieselben Grundsätze gelten, wie sie im vorangehenden bei der Untersuchung der Baupläne von Verbindungen aus der Klasse A erwähnt wurden. Dabei ist jetzt allerdings das entscheidende Gewicht auf den $A, B-B, B$ - oder den $A, B-B, B-A, A$ -Verband oder aber auf den B, B - und den A, B -Verband zu legen. In Tab. 7 mag eine Übersicht über die Konstitution von Verbindungen vom Formel-Typus AB_2 zeigen, wie die stereochemischen Klassifikationsprinzipien tatsächlich auf alle möglichen Typen von chemischen Verbindungen allgemein angewendet werden können.

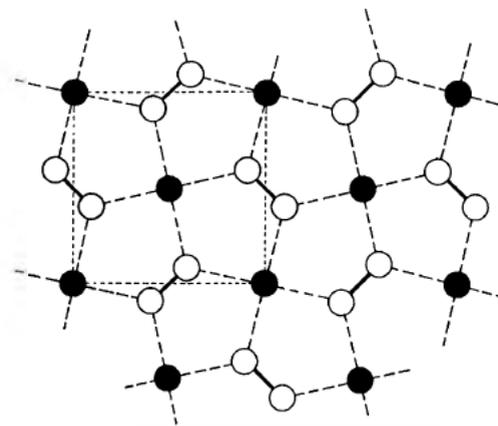


Abb. 12. Schema einer Kristallverbindung 2. Ordnung aus der Klasse D: erster Bauverband die molekularen B_2 -Gruppen (B -Atome leere Kreise), zweiter Bauverband der zwischen diesen und den Atomen A (volle Kreise) bestehende, zweidimensional kristalline Atomverband

Tab. 7

Wichtige Struktur-Typen, welche dem Formel-Typus AB_2 angehören

- I. Klasse A: mit Abstand $A \rightarrow B$ als kürzestem Bindungsabstand:
1. A,B-Verband *molekular*: CO_2 ,
 2. A,B-Verband *kristallin* oder *pseudokristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
 $SeO_2, SiS_2, PdCl_2$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter:
 CdJ_2, MoS_2, HgJ_2
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
 SiO_2, TiO_2, CaF_2
- II. Klasse B: mit Abstand $A \rightarrow B$ vergleichbar Abstand $B \rightarrow B$:
1. A,B-B,B-Verband *molekular*: $CH_2=CH_2$
 2. A,B-B,B-Verband *kristallin* oder *pseudokristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
 $\dots CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \dots$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter: \dots
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
 FeS_2 (Markasit)
- III. Klasse C: mit Abstand $A \rightarrow B = B \rightarrow B = A \rightarrow A$
- IV. Klasse D: mit Abstand $B \rightarrow B$ (bzw. $A \rightarrow A$) als kürzestem Bindungsabstand:
1. B,B-Verband *molekular*: CaC_2, ThC_2, FeS_2 (Pyrit), $FeSi_2$
 2. B,B- bzw. A,A-Verband *kristallin*:
 - a) von *eindimensionalem* Charakter:
A,A-Verband in $CuAl_2$
 - b) von *zweidimensionalem* Charakter:
B,B-Verband in AlB_2
 - c) von *dreidimensionalem* Charakter:
B,B-Verband in $MgCu_2, MgZn_2, MgNi_2$

Zusammenfassend beruht unser Versuch einer Einteilung der chemischen Verbindungen nach ihrer Konstitution somit auf der Anwendung der folgenden stereochemischen Kriterien:

a) der Unterscheidung von Hauptklassen chemischer Verbindungen, gegeben durch die unter den Bindungsabständen zwischen verschiedenartigen und gleichartigen Atomen bestehenden Beziehungen,

b) der Unterteilung jeder Hauptklasse in Kristallverbindungen und Molekülverbindungen, je nachdem ob die maßgebenden Atomverbände eine an sich beliebige Zahl von Atomen umfassen oder aber lediglich eine bestimmte, eindeutig definierte Zahl von Atomen enthalten, und

c) der Aufteilung der Kristallverbindungen und der Molekülverbindungen einer jeden Hauptklasse in Verbindungen von erster, zweiter, dritter Ordnung nach der Anzahl von Atomverbänden, auf welche sich eine gegebene Atomkonfiguration zurückführen läßt: sind alle Atome in einem einzigen Bauverband enthalten, so liegen Verbindungen 1. Ordnung vor, erweist sich die Atom-anordnung einer Molekül- oder Kristallverbindung

als Kombination von zwei Bauverbänden, so handelt es sich um eine Verbindung 2. Ordnung, usw.

Wie bereits einleitend hervorgehoben wurde, wird damit die Frage nach der Art der einer chemischen Verbindung zugrunde liegenden Bindungskräfte nicht berührt. Es mag daher in diesem Zusammenhang die Frage naheliegen, ob nicht eine Systematik der chemischen Verbindungen nach Bindungstypen besondere Vorteile bieten würde und der hier entwickelten, vorerst rein stereochemisch orientierten Klassifikation vorzuziehen wäre. Hierzu gilt unseres Erachtens folgendes: Bereits unter den einfach gebauten chemischen Verbindungen sind Übergangsglieder zwischen den idealen Bindungs-Typen weit häufiger als die reinen Typen, so daß im Grunde nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Verbindungen unter die Standard-Typen, wie rein polare, rein metallische, rein kovalente Bindung, fällt, demgegenüber gemischte Bindungsarten, etwa im Sinne eines Übergangs von polarer zu kovalenter Bindung, wesentlich verbreiteter sind. Bei den komplizierter gebauten Verbindungen kommt es häufig zu einer eigentlichen Überlagerung verschiedener Bindungs-Typen, indem jetzt z. B. die Bindung der A an die B halb polar, halb kovalent, die Bindung der C an die B hingegen weitgehend polar geartet ist. Die Erfassung dieser dominierenden Übergangszustände bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten, wenn sie sich auf gesicherte experimentelle Unterlagen stützen will. Sie ist ohne Zweifel in den meisten Fällen heute noch nicht mit der Sicherheit möglich, wie dies für die Ermittlung der reinen Lagebeziehungen unter den Atomen der Fall ist, worin ja die besondere Stärke einer stereochemischen Klassifikation der chemischen Verbindungen liegt. Aber selbst auch dann, wenn mehr nach dem allgemeinen physikalischen und chemischen Verhalten der Stoffe eine Einteilung in flüchtige, salzartige, diamantartige und metallische vorgenommen wird¹⁰, zeigt sich sehr bald, wie auch im Rahmen einer solchen, zunächst ganz rohen Einteilung der chemischen Verbindungen die Einordnung der Stoffe nie mit der Eindeutigkeit möglich ist wie im Falle einer Klassifikation nach stereochemischen Gesichtspunkten. — Selbstverständlich gibt es auch im Rahmen unseres Klassifikationsversuches Fälle, welche als Übergänge von einem ersten Bautypus in einen zweiten, aus der einen Hauptklasse in eine andere zu bewerten sind.

¹⁰ Siehe hierzu die außerordentlich interessante Gliederung der anorganischen Verbindungen in G. SCHWARZBACH, Kurzes Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, 3. Auflage, Leipzig 1947. Es ist dabei deutlich zu erkennen, wie die Aufteilung in salzartige und diamantartige Stoffe Schwierigkeiten bereitet, eine willkürliche Einordnung nicht zu umgehen ist oder aber notwendigerweise eine Verbindung an beiden Orten aufgeführt werden muß.

Indessen zeigt die Anwendung der stereochemischen Systematik, daß solche Grenzfälle zwischen verschiedenen Konstitutionstypen verhältnismäßig selten sind. Sodann gestattet die stereochemische Interpretation heute bereits, das Wesen allfälliger Übergangsglieder weit eindeutiger zu kennzeichnen als eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse.

Im übrigen ist die Anwendung unseres Klassifikationsversuches durchaus nicht daran gebunden, daß die Gesamtheit der chemischen Verbindungen ohne jede Rücksicht auf die Art der Bindekräfte in einem einzigen System vereinigt werden soll. Ganz im Gegenteil: Es besteht sehr wohl die Möglichkeit, nach den zuvor entwickelten Grundsätzen lediglich bestimmte Gruppen chemischer Verbindungen — etwa solche von einigermaßen übereinstimmender Bindungsart — für sich

in ein System einzuordnen, also z. B. die Sauerstoffverbindungen in ihrer Gesamtheit unter stereochemischen Gesichtspunkten zu klassifizieren, die Legierungen in entsprechender Weise in ein System zu ordnen, usw. Mag in manchem das zweckmäßige Vorgehen eine Sache des Geschmacks und auch der Tradition sein, so ist sicherlich eines unbestreitbar: eine nur das stoffliche Moment berücksichtigende Klassifikation der chemischen Verbindungen schöpft unzweifelhaft längst nicht mehr alle Merkmale aus, welche heute einer Systematik der Verbindungen zur Verfügung stehen. Eine vermehrte Beachtung der konstitutionellen Kennzeichen ist nicht nur eindeutig möglich geworden, sondern drängt sich um so eher auf, seit es mehr und mehr gelingt, die Eigenschaften der Stoffe mit ihrer Konstitution in Beziehung zu setzen.