

Text fand, denn auch auf diesem Gebiet wollte er nur unbedingt Zuverlässiges geben.

Seine schönste Aufgabe, die ihm zwar neben mancher Enttäuschung doch die höchste Befriedigung brachte, sah aber G a d a m e r in seiner Lehrtätigkeit. Was er selbst stets befolgte, das lehrte er. Er verstand es, unter Vermeidung jeder Kleinlichkeit und Pindarier in seinen Schülern die Begeisterung zu wecken, ihre Fähigkeit zur Beobachtung zu entwickeln und sie zu Verständnis und Selbständigkeit zu erziehen. Mit welcher Freude sprach er davon, wenn er die Tüchtigkeit eines Schülers erkannt hatte! Mit welcher Hingebung bildete und formte er ihn, selbstlos ihn fördernd in allen Dingen! Dann hatte G a d a m e r das Gefühl Gutes zu tun, dabei aber selbst jung zu bleiben im Umgang mit der Jugend. „Im eigenen Schüler wollte er den eigenen Geist weiterwirken lassen, in der platonischen Sehnsucht nach Unsterblichkeit, die in jedem Herzen wohnt — wie er selbst einst sagte —, denn vergänglich ist das eigene Werk, das nicht von gleichsinnig Denkenden fortgeführt wird.“ Diese idealen Hoffnungen G a d a m e r s zu verwirklichen, wird das schönste Denkmal sein, das ihm diejenigen seiner Schüler errichten können, welche das Leben an dazu geeignete Plätze gestellt hat. Sechzig seiner Schüler haben bei ihm zum Dr. phil. promoviert, fünf sind habilitiert und einige von ihnen haben Lehrstühle der pharmazeutischen Chemie inne.

Groß war die Anerkennung, welche G a d a m e r in seinem Leben zuteil wurde; nur einige seien genannt: Die philosophische Fakultät der Universität Breslau wählte ihn 1913 zum Dekan, 1915 wurde er in den Reichsgesundheitsrat berufen, 1916 zum Geheimen Regierungsrat ernannt, 1922 übertrug ihm die Universität Marburg das Rektorat und 1927 promovierte ihn die medizinische Fakultät der Universität Breslau zum Dr. med. h. c. Vom Deutschen Apothekerverein, der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft und anderen in- und ausländischen Gesellschaften wurde er zum Ehrenmitglied ernannt. Jede dieser Ehrungen hat G a d a m e r Freude bereitet, und jede war ihm „ein Ansporn, daß man nicht nachlassen soll, wenn auch einmal das Gefühl der Müdigkeit auftritt“.

Die Ursachen für die Erfolge G a d a m e r s als Forscher und Lehrer waren tief begründet in seinen hervorragenden menschlichen Eigenschaften. Hohe Intelligenz, Gründlichkeit, Pflichttreue, Energie, Geradheit des Auftretens und Stärke des Empfindens, vereint mit tiefer Innerlichkeit und schönen Lebensformen, machten G a d a m e r zu der so sympathischen kraftvollen Persönlichkeit, welche durch ihre Leistungen die Anerkennung, durch ihre Wahrhaftigkeit und Güte das Vertrauen und die Herzen aller gewann.

Werner Schulemann.

[A. 72.]

Neuere Theorien über die Konstitution der Silicate.

I. Über die neueren Grundlagen der Konstitutionsuntersuchung an Silicaten.

Von Dr. E. HERLINGER, Berlin-Dahlem.
Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatsforschung.

(Eingeg. 5. März 1928.)

Inhalt: Einleitung. — Bedeutung von Modellstrukturen. — Röntgenographische Strukturuntersuchung. — Die Abänderungen, die an den Konstitutionsformeln der Silicatechemie infolge der röntgenographischen Ergebnisse nötig sind. — Die Bragg'schen Vorstellungen über den Aufbau der Silicate. — Die Rolle des Sauerstoffgitters im Kristall. — Kristallaufbau durch Gittereinbau. — Isomorphieverhältnisse bei Silicaten. — Die Bedeutung der Lückengitter. — Zusammenfassung.

Die natürlichen Silicate sind gegenüber chemischen Abbauprozessen in den meisten Fällen außerordentlich widerstandsfähig. Gelingt es, ein solches Mineral durch Anwendung der radikalsten Reagentien, die der Chemie zur Verfügung stehen, unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen zu zersetzen, so erhalten wir Trümmer, die uns keinerlei Aussagen mehr ermöglichen über die Konstitution des ursprünglichen Körpers. — Die Frage nach der Konstitution der natürlichen Silicate läßt sich also nicht mit dem üblichen Handwerkszeug der Chemiker lösen.

Bei dem außerordentlichen Interesse, das die Silicate infolge ihrer chemischen und vor allem wirtschaftlichen Bedeutung beanspruchen, ist es verständlich, daß das Versagen der chemischen Methodik durch die Hilfsmittel anderer Forschungszweige wettzumachen versucht wird. Im nachstehenden soll nun in großen Zügen eine Darstellung von den Wegen gegeben werden, die die Konstitutionsaufklärung der Silicate in den letzten Jahren eingeschlagen hat.

Um zu den neueren Anschauungen kritisch Stellung nehmen zu können, sei zunächst die Frage beantwortet, welchen Ansprüchen die Konstitutionsannahmen zu genügen haben.

Das *Zusammenvorkommen* der wichtigeren Mineralien (mineralogisch ausgedrückt: ihre *Paragenese*) ist weitgehend bekannt, und ebenso sind auch vielfach die *genetischen Beziehungen* der Mineralien (ihre Entstehung aus Magmen oder Sedimenten oder ihre Um-

wandlung ineinander durch Änderung von Druck und Temperatur sowie des Chemismus ihrer Umgebung) erforscht. Eine Kontrolle dieser rein mineralogischen und petrographischen Ergebnisse besteht in der *Synthetisierung* der einzelnen Mineralien und in dem Studium physikalisch-chemischer *Gleichgewichtsverhältnisse* (beides besonders bevorzugte Arbeitszweige des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silicatsforschung). Die Mineralsynthese und das Gleichgewichtsstudium vermögen bereits außerordentlich wichtige Hinweise auf konstitutive Eigenschaften der einzelnen Silicate zu liefern. Da die hierher gehörigen Probleme bereits mehrfach durch die berufene Feder Prof. W. Eitel und anderer ihre ausführliche Behandlung erfahren haben, sei von einem näheren Eingehen auf diese Fragen Abstand genommen¹⁾.

Die chemische Konstitutionsformel, die man einem Silicat zuerteilt, muß also in Übereinstimmung stehen mit denjenigen chemischen Eigenschaften, die sich aus der natürlichen Genese und Paragenese sowie aus der Mineralsynthese und den Gleichgewichtsverhältnissen ergeben. Man muß aus den Konstitutionsformeln ersehen können, in welcher Weise ein Silicat *abgebaut* werden kann und wie sein *Aufbau* zustande kommt. Weiterhin muß die Formel einen Anhalt geben können, mit welchen Mineralien ein Silicat im Gleichgewicht stehen kann. Aus dem mehr oder minder guten Übereinstimmen der aus der Konstitutionsformel ableitbaren che-

¹⁾ Siehe auch Boeke-Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Leipzig 1923.

mischen Eigenschaften mit diesen Kontrollen kann man dann Rückschlüsse ziehen auf das Zutreffen der Formulierung.

Weitere Möglichkeiten zur Kritik der Konstitutionsbestimmungen bieten *Untersuchungen an Modellsilicaten* sowie *röntgenographische Strukturuntersuchungen*. Ein schließlich erst in kommender Zeit wohl wichtig werden des Kriterium für die Richtigkeit einer Formel liegt in der Verbindung *gittertheoretischer Überlegungen* mit der Genese der Silicate. Die Gitterstruktur nach der Formel muß einen mit der Genese und Kristallstruktur in Übereinstimmung stehenden Aufbau der Mineralien gestatten.

Die Methodik des Vergleiches von Silicaten mit Modellstrukturen ist erst in Entwicklung begriffen. Ihre Einführung verdanken wir V. M. Goldschmidt²⁾. Der Gedankengang, der zu dieser Methode führt, ist kurz folgender:

Schon von H. van t'Hoff ist darauf hingewiesen worden, daß zwischen dem *reaktionskinetischen Verhalten* und der *Wertigkeit* der an den Umsetzungen beteiligten Ionen ein Zusammenhang besteht. Je größer die Wertigkeit der beteiligten Ionen wird, desto träger zeigt sich der Reaktionsablauf, und zu um so höheren Temperaturen muß geschritten werden, um Umsetzungen zu erreichen. Verknüpft man diese Erfahrung mit Überlegungen der modernen Atomforschung, die zeigen, daß neben der Wertigkeit der Atomionen noch der Ionenradius³⁾ in Betracht gezogen werden muß, so kommt man zu der Auffassung, daß man die Reaktionen und die Konstitution der Silicate an analog gebauten Verbindungen, den Modellsilicaten, studieren kann. Die *Modellsilicate* haben im Vergleich zu den Silicaten bedeutend erhöhte Umsetzungsfähigkeit. Ihre vergrößerte Angreifbarkeit verdanken sie einer systematischen Herabsetzung der Wertigkeit der Atomionen. Berücksichtigt man die Größe der Ionenradien, so kann man ersehen, daß die Kristallstruktur und eine Reihe von ihr abhängender Eigenschaften, wie die chemische Konstitution, beim Modell und dem Silicat vollkommen gleichartig sind, daß aber die chemische Angreifbarkeit, Schmelz- und Siedepunkt usw. bedeutend günstiger für die chemische Untersuchung liegen. Man kann infolgedessen die *Konstitutionsbestimmung am Modell* vornehmen und durch *Analogieschlüsse* den Aufbau der einzelnen Silicate ermitteln. Diese Methode der Modellsilicate läßt sich jedoch nicht bei allen Silicaten anwenden. Gerade bei den wichtigsten, den *Alumosilicaten*, kann man nur in sehr einschränkendem Umfang Modelle herstellen. Es liegt dies einfach daran, daß Aluminium dreiwertig und Silicium vierwertig ist. Führt man an Stelle des Siliciums im Modell Beryllium ein, so kann man wohl auch noch beim Sauerstoff einen proportionalen Ersatz im Fluor finden (Si vierwertig, Be zweiwertig, O zweiwertig, F einwertig!), aber das Ersatzatom für Aluminium müßte einhalbwertig sein, wenn das Modell in all seinen Eigenschaften eine getreue Abbildung des Silicates bilden soll. Ebenso könnte man an die Stelle des Aluminiums ein einwertiges Element einführen, aber dann brauchte man für Silicium vierdrittelwertige und für Sauerstoff zwei-

drittelwertige Grundstoffe. Mit anderen Worten, eine vollständig getreue Modellnachbildung kann man bei den *Alumosilicaten* nicht erzielen. Damit fragt es sich von vornherein, ob die Schlüsse, die sich aus dem Verhalten des Modells ergeben, noch in demselben Umfang für das Silicat gezogen werden dürfen. Die ganzen Gedankengänge dieser Art sind noch sehr jung, so daß diese Fragen erst eingehend studiert werden müssen. So wird man noch bei einfachen Silicatgleichgewichten vergleichen müssen, ob die entsprechenden Modelle dasselbe reaktionskinetische Verhalten zeigen. Doch in einem bestimmten Fall scheint schon heute die Anwendung der Modellmethodik fruchtbar zu sein, nämlich dann, wenn die Modelle mit den zugehörigen Silicaten im morphologischen wie optischen Verhalten vollkommen übereinstimmen und lediglich die eine Frage zu beantworten ist, ob ein bestimmtes Element, etwa das Eisen, in zweiwertiger oder dreiwertiger Form enthalten ist. In solchen *Wertigkeitsfragen* kann eine eindeutige Antwort erteilt werden. Da jedoch auch andere Überlegungen ebenfalls mit großer Sicherheit des öfteren dieses Problem zu entscheiden vermögen, ist die Anwendung der Modellmethode in solchen Fällen lediglich eine weitere, allerdings wertvolle, Konstitutionskontrolle.

Das Studium der Silicatmodelle vermag somit die Konstitutionsermittlung zu erleichtern. Aber die Voraussetzungen dieser Kontrollmethode sind derartig, daß für *Alumosilicate* nur in beschränktem Umfang getreue Modelle hergestellt werden können. Die Modellmethode kann also nicht allgemein angewandt werden, und wenn sie verwendet wird, muß stets noch kritisch geprüft werden, ob die Schlüsse, zu denen sie führt, auch bündig sind. Zur Prüfung einer auf anderem Wege gefundenen Konstitutionsformel eines Silicats vermag sie (nach weiterem Ausbau ihrer Gedankengänge im Gebiete ihres Anwendungsbereiches) eine wertvolle Hilfe zu sein.

Bereits heute stellt die *röntgenographische Strukturuntersuchung*⁴⁾ ein außerordentlich wertvolles Mittel zur Prüfung der Silicatkonstitution dar, wenn sie mit hinreichender Kritik und Reserve verwandt wird.

Die kritische Einstellung zur Bewertung von Röntgenanalysen hat von dem Gesichtspunkt auszugehen, daß im Verlaufe einer Strukturuntersuchung Schlüsse von verschiedenster Beweiskraft gezogen werden müssen.

Im Prinzip kann man die verschiedenen Stadien einer Röntgendiagrammauswertung nach der verschiedenen Sicherheit der dabei gewonnenen Schlüsse charakterisieren. Zunächst wird man stets auf eine eingehende *kristallographische Untersuchung des makroskopischen Kristalles* sehen müssen, aus der *Raumsystem* und nach Möglichkeit *Kristallklasse* eindeutig hervorgehen. Schon diese vorbereitende Arbeit pflegt in vielen Fällen nur begrenzt durchführbar zu sein, da oft eine sichere Zuordnung eines Kristalles zu einer bestimmten Kristallklasse durch Nachweis charakteristischer Flächen oder Ätzfiguren usw. nicht erzielt werden kann. In solchen Fällen ist es heutzutage sehr oft unmöglich, durch röntgenographische Methoden diesen Mangel zu kompensieren. Das bedeutet stets, daß die Interpretation der Strukturannahmen nicht mehr eindeutig ist. Je nach der zugrunde gelegten Kristallklasse ist das Röntgenbild und damit der räumliche Aufbau des Gitters vollkommen anders zu deuten. Wenn es indessen dem Kristallographen möglich ist, *Raumsystem* und *Kristallklasse*

²⁾ Siehe V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze*, VIII, Oslo 1927; *Schriften der Mathematischen Naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie*, 1926, Nr. 8, bei J. Dybwad, und zusammenfassenden Aufsatz: W. Eitel, *s. Keram. Rdsch.* 35, 219–220 [1927].

³⁾ Für genauere Untersuchungen muß man noch die Polarisierbarkeit und Polarisierungswirkung der Ionen in Betracht ziehen. Doch kann bei den vorliegenden Betrachtungen hierauf verzichtet werden.

⁴⁾ Siehe etwa H. Mark, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, Leipzig 1926.

eines bestimmten Kristalles zu bestimmen, so ist der Röntgenograph zunächst in der Lage, die *Größe des Elementarbereiches* zu bestimmen. Diese Untersuchung benötigt nur die Kenntnis der *Abstände der Interferenzen* und die *Kenntnis der Flächen*, die diese hervorbringen. Gesichert ist die Elementarbereichbestimmung durch die Übereinstimmung der Ergebnisse von nach *verschiedenen Methoden* gewonnenen Strukturaufnahmen. Der nächste Schritt der Strukturbestimmung ist schon wesentlich schwieriger sicher zu gehen. Im Elementarbereich sitzen in den meisten Fällen mehrere chemische Moleküle oder Atome. Es handelt sich nun darum, deren *prinzipielle sterische Anordnung* aufzufinden, ob etwa die Sauerstoffatome eines Silicates um die Siliciumatome in Oktaedern oder Tetraedern angeordnet sind. Die prinzipiell verschiedenen Möglichkeiten sind wesentlich zahlreicher. Es gibt 32 Kristallklassen, aber schon 230 einfache *Raumgruppen*, wie diese Anordnungssysteme benannt sind. Die Raumgruppenbestimmung stützt sich auf das *Vorhandensein* oder *Fehlen bestimmter Interferenzflecke*. Nun kann das Fehlen durch ungenügende Belichtungszeiten oder sonstige technische Mißgriffe vorgetäuscht sein. Im allgemeinen wird man aber bei einiger Sorgfalt noch die Raumgruppe bestimmen können. Jedoch ist hier bereits die Möglichkeit von Fehlern gegeben. Die röntgenographische Strukturbestimmung ist vollendet, wenn es gelingt, auch noch die *Abstände zwischen den einzelnen Atomzentren* zu ermitteln. Dies geschieht durch *Untersuchung der Intensitätsverhältnisse* (durch Messung der Schwärzung) an den auftretenden Linien. Dieser Teil der Strukturanalyse ist einerseits technisch oft sehr langwierig und andererseits in seinen Resultaten noch bedeutend anfechtbarer als die übrigen Schritte der Diagrammauswertung. In vielen Fällen ist eine hinreichend sichere Festlegung dieser Gitterparameter nicht zu erreichen. Zumeist ist die Schwierigkeit der Parameterbestimmung verursacht durch die *große Zahl verschiedenartiger Atome* in geometrisch verschiedener Position im Elementarbereich. Die rechnerische Durchführung scheitert dann an der großen Zahl durchzurechnender Möglichkeiten. Es ist jedoch gerade bei einer Anzahl interessanter Silicate durch die geistreiche Intuition eines Bragg oder anderer großer Forscher gelungen, unter Zugrundelegung plausibler einfacher Hypothesen selbst auch in solchen Fällen die Kristallstruktur aufzuklären.

Für die Konstitutionskritik ist es somit wichtig, daß die *Raumgruppenbestimmung* und die *Parameterermittlung* von verschieden großer Zuverlässigkeit sind. Was bedeutet nun eine *Raumgruppenbestimmung* für die *Konstitutionsermittlung*? Es läßt sich diese Frage an Hand eines einfachen Beispiels beantworten. Es sei angenommen, daß eine Verbindung ABC₃ in einer kubischen Kristallklasse kristallisiere. In der ermittelten Raumgruppe sei die Anordnung der einzelnen Atomsorten so, daß jedes A-Atom von einem Tetraeder von C-Atomen derart umgeben ist, daß der Abstand $AC = \frac{1}{2}AB = BC$ ist. In einer solchen Gitterstruktur kann man dann nicht mehr einen engeren Zusammenhang zwischen einem bestimmten A- und einem bestimmten C-Atom auffinden, denn das gleiche C-Atom kann in derselben Weise mit dem gleichen Rechte auch einem bestimmten B-Atom zugeordnet werden. Anders werden die Verhältnisse, wenn nun der kubische Elementarbereich deformiert wird. Es möge der Fall eintreten, daß sich der Elementarwürfel in einen tetragonalen Elementarkörper umwandelt. Dann kann die zugehörige Raumgruppe wohl

festlegen, daß je ein C-Atom zwischen einem A- und einem B-Atom liegt, aber die niedrigere Symmetrie vermag es zuzulassen, daß der Abstand zwischen A und C verschieden sein kann von dem zwischen C und B. Die Raumgruppenbestimmung besagt darüber nichts mehr, und in Beziehung auf eine Konstitutionsformel können jetzt drei Fälle diskutiert werden. Es kann sein, daß $AC = CB$; dann ist die Sachlage wie vorhin, besondere Radikale lassen sich im Gittergerüst nicht auffinden. Ist aber $AC \neq CB$, so kann entweder das Radikal AC₃ oder das Radikal BC₃ vorhanden sein. Eine *Entscheidung* vermag in diesem Fall bloß ein *Intensitätsvergleich* charakteristischer Schwärzungen, also eine Parameterbestimmung, zu liefern. Im allgemeinen Fall vermag also eine Strukturbestimmung, die nur bis zur Raumgruppenermittlung führt, eine geringe Anzahl möglicher Konstitutionsmöglichkeiten aus dem Vielerlei denkbarer Konstitutionen auszusondern. Demnach ist aber auch eine unvollständige Strukturanalyse bereits ein wichtiger Behelf für die Konstitutionsermittlung.

Andererseits ist eine bis zu den letzten Möglichkeiten durchgeführte Strukturbestimmung nur zu *ganz bestimmten Konstitutionsaussagen* verwendbar. Zunächst kann aus ihr auf den *engeren Zusammenhang* von verschiedenen Atomen, also auf *Radikalbildung*, geschlossen werden, so wie im vorausgegangenen Absatz auf Gruppen AC₃ oder BC₃. Man schließt in solchen Fällen aus der engeren räumlichen Zusammengehörigkeit auch auf eine physikalisch festere Bindung innerhalb der Gruppen. Solche Radikale lassen sich des öfteren nachweisen, es ist jedoch in sehr vielen Fällen nicht ohne weiteres möglich, das gesamte chemische Molekül im Gitterbau wieder vorzufinden. Ein extremes Beispiel für diesen Fall liegt in der Kochsalzstruktur vor. Ein bestimmtes Natriumatom kann nicht zu einem bestimmten Chloratom in engere Beziehung gebracht werden. *Molekülgitter*, d. h. solche Gitter, in denen sich ganze Moleküle auffinden lassen, sind im wesentlichen nur von *organischen Substanzen* oder *sehr komplizierten Körpern* bekannt. Im allgemeinen geht der *röntgenographische Strukturbeweis* nur bis zur *Auffindung von Radikalgruppen*. Aber er vermag eindeutig zwischen *Gleich- und Ungleichwertigkeit* chemischer Radikale in konstitutiver Hinsicht zu entscheiden. Charakteristische Beispiele sind etwa C(CH₂OH)₄ und C(NO₂)₄. Die erstere Verbindung, der Pentaerythrit, gibt Röntgendiagramme, aus deren Symmetrie, verbunden mit den makroskopischen Symmetrieeigenschaften, mit großer Sicherheit auf die konstitutive Gleichwertigkeit aller (CH₂OH)-Gruppen geschlossen werden muß, was auf nur chemischem Wege nicht ohne weiteres zu behaupten war. Bei der zweiten Verbindung, dem Tetranitromethan, hingegen ergab sich in bester Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung, daß drei (NO₂)-Gruppen konstitutiv gleichwertig sind, die vierte dagegen eine abweichende Bedeutung hat. Die Konstitutionsformel ist hier C(—NO₂)₃(—ONO) zu schreiben. — Schließlich vermag aus dem *übereinstimmenden Charakter von Röntgendiagrammen* (nur die absoluten Linienabstände differieren, nicht aber die Herkunft und Stärke der Interferenzen) auf den *gleichen strukturellen Aufbau* verschiedener Substanzen geschlossen werden. Man wird in solchen Fällen von *Isomorphie* der Körper sprechen können, wenn die chemische Zusammensetzung sich nur dadurch unterscheidet, daß Ionen oder Radikale gleichen Baues und ähnlicher Größe (Radienunterschied bis zu 15–20%) einander vertreten.

Im einzelnen vermag somit die röntgenographische Strukturanalyse zu entscheiden, ob bestimmte Radikale vorhanden sind, inwieweit konstitutive Gleichwertigkeit von Gruppen vorliegt und ob Gleichheit des strukturellen Aufbaues mit anderen Substanzen zu konstatieren ist. Ist letzteres festzustellen, so kann im gegebenen Falle auch auf Isomorphie geschlossen werden. In besonderen Fällen können Moleküle im Gitterbau nachgewiesen werden.

Innerhalb dieser Gebiete vermag die Röntgenstrukturanalyse als entscheidendes Hilfsmittel für die Konstitutionsforschung herangezogen werden.

In welcher Weise hat nun die Röntgenanalyse das Bild von der Konstitution der Silicate von vornherein modifiziert?

Durch die Gitterstruktur der Kristalle erhalten zunächst die *Konstitutionsformeln* einen ganz bestimmten, aber von der bisherigen Auffassung abweichenden Sinn. Die letzte Entwicklung der organischen Stereochemie führte zu den *Wernerschen Strukturformeln*, bei denen zwischen *Valenz-* und *Koordinationszahl* zu unterscheiden ist. Zu ganz ähnlichen, stereochemischen Formeln führt die Untersuchung der Kristallstruktur. Ein einfaches Beispiel für die neue Auffassung liegt im Gitter des Steinsalzes vor. Hier sind um ein Natriumatom sechs Chloratome gepackt. Man kann dies in der Koordinationsformel $[\text{NaCl}_6]$ zum Ausdruck bringen. In der Tat spielen die Chloratome hier dieselbe Rolle, wie sie bei den Wernerschen Koordinationsformeln angenommen wird. Die sechs Chloratome kommen mit dem einen Natriumatom infolge ihrer räumlichen Gestaltung in engen Zusammenhang. Das Natrium- wie das Chloratom haben einen endlichen Radius, der dazu führt, daß ein Natriumatom von sechs Chloratomen umgeben werden kann. Es liegen also ausgesprochen *koordinative Bindungen* vor. Sieht man nun weiter nach, was in der nächsten Umgebung des Natriumatomes noch Platz hat, so findet man acht weitere, dieses Mal Natriumatome, die nur einen wenig größeren Abstand vom Zentralatom haben. Da nun jedes dieser Natriumatome seinerseits wieder Zentralatom für eine analoge sterische Anordnung ist, so muß man den Schluß ziehen, daß ein Kristallbau von der Art des Steinsalzes in einem Kristall nur ein *einziges Molekül* enthält, das sich aus *unendlich vielen koordinativ miteinander verknüpften Baugruppen* aufbaut. Die räumliche Anordnung um ein bestimmtes Atom wird im allgemeinen am besten durch Formeln nach der Art der Koordinationsformeln Werners wiedergegeben. Aber man darf dann keine grundlegenden Unterschiede mehr machen zwischen den Bindungen in den verschiedenen Sphären, und außerdem muß immer berücksichtigt werden, daß durch die Formeln nur die räumlichen Packungsverhältnisse dargestellt werden. Letztere Feststellung bedeutet in praxi, daß eine jede der vorhandenen Atomsorten als Zentrum für die Koordinationsgruppierung genommen werden darf. Formuliert man in dieser Art und Weise, so besagt die einzelne Konstitutionsformel nur, daß um ein bestimmtes Atom herum eine ganz bestimmte Atomverteilung vorhanden ist, und bei zweckmäßiger Formulierung umfaßt dann die gesamte Konstitutionsformel alle diejenigen Atome um den Zentralkern, die, in ihrer Gesamtheit in den drei Hauptrichtungen des Gitters nach einem bestimmten Abstand wiederholt, das gesamte Kristallgitter aufbauen.

Eine Formel $[\text{AB}_6]\text{C}_4$ bedeutet in dieser Auffassung also, daß um ein Atom A sechs B-Atome in konstitutiv gleichwertiger Lage angeordnet sind. Weiterhin liegen in etwas anderer, aber nicht wesentlich verschiedener Entfernung vier C-Atome, wiederum in konstitutiv gleichwertiger Lage. Wiederholt man die gesamte Anordnung in den drei Richtungen des Raumes, so erhält man das Kristallgitter. Ein wesentlicher Unterschied in der räumlichen Anordnung der B und C besteht in physikalischer Beziehung nicht, nur die geometrische Gruppierung ist anders. In der Formel $[\text{A}(\text{BC}_2)_4]\text{D}_3$ würde nach dem Vorausgegangenen der Ausdruck (BC_2) eine Radikalbildung aus 2C und 1B veranschaulichen, in der Formel $[\text{A}(\text{B,C})_4]\text{D}_3$ würde (B,C) die übliche Bedeutung haben, daß B und C einander isomorph vertreten. — Die Wernerschen Koordinationsformeln müssen jetzt also etwas anders interpretiert werden.

Die röntgenographische Strukturuntersuchung führt noch zu weiteren Modifikationen in der Auffassung der Konstitutionsverhältnisse der Silicate. Eine dieser Modifikationen liegt bereits in einer der vorangegangenen Bemerkungen angedeutet vor. Es wurde dort festgestellt, daß im Prinzip eine jede Atomart die Rolle des Zentralkernes in den Koordinationsformeln zu spielen vermag. Die Berechtigung der Koordinationsformeln aber wurde daraus abgeleitet, daß sie die Packungsverhältnisse symbolisieren. Stellt man nun in den Vordergrund der Betrachtung die Packungsverhältnisse, so kann man zunächst mit V. M. Goldschmidt⁵⁾ die Abhängigkeit bestimmter Koordinationszahlen von dem Verhältnis der Atomradien bzw. den Radien der Wirkungsbereiche untersuchen. Man findet dann, daß für bestimmte Radienverhältnisse ganz bestimmte Koordinationszahlen charakteristisch sind. Wenn nun (wie dies erstmalig mit allen Konsequenzen von W. L. Bragg in Manchester durchgedacht worden ist⁶⁾) dem Sauerstoffatom in den meisten Silicaten ein so wesentlich größerer Radius als den übrigen Atomen zukommt, daß man sich vorstellen kann, diese sitzen in den Lücken zwischen den Sauerstoffatomen, so kann man mit Hilfe einer Annahme über die Verteilung der O-Atome und Benützung der V. M. Goldschmidtschen Radienbeziehungen auch kompliziertere Silicatstrukturen einfach aus den Packungsbeziehungen heraus ableiten. Bei diesen Silicaten wird also das Sauerstoffatom in den Mittelpunkt der Betrachtung gerückt, was nach der Vorbemerkung durchaus statthaft ist. Die Sauerstoffatome sollen sich nach Bragg in einer sogenannten dichtesten Kugelpackung anordnen. Mit dieser Voraussetzung gelang es Bragg in der Tat, eine größere Anzahl von Silicatstrukturen aus dem Röntgenbild abzuleiten. Selbstverständlich ist dieser in genialer Intuition gefundene Kunstgriff nicht immer anwendbar und auch nicht immer eine bestimmte Struktur nur aus den Packungsbedingungen heraus zu verstehen. Einmal ist Atomradius, wie von Wyckoff vermutet und von V. M. Goldschmidt festgestellt, keine unveränderliche Größe. Der Wirkungsbereich eines Atoms hängt infolge der elektrischen Natur des Atomfeldes stark von den umgebenden Feldern ab. Man müßte also an Stelle des Wirkungsbereiches mehr die allgemeine Ladungsverteilung berücksichtigen, vornehmlich die unterschied-

⁵⁾ Siehe Anm. 2.

⁶⁾ Siehe W. L. Bragg, *Proceed. Roy. Soc., London*, Serie A. 114, 450 bis 473 [1927].

liche Verteilung positiver und negativer Ladungen. Und dann muß vor allem in Betracht gezogen werden, daß durch Bildung von Radikalen die gesamten Packungsverhältnisse stark abgeändert werden. Sind nämlich noch *Radikale* vorhanden, so muß deren *Eigensymmetrie*, die von Kugelsymmetrie stets abweicht, berücksichtigt werden. In solchen Fällen wird aber dennoch das der Bragg'schen Idee zugrunde liegende Prinzip eines *Kristallaufbaues durch Einbau in ein besonders hervorgehobenes Gitter* verwandt werden dürfen, wenn es vorher nur entsprechend erweitert ist. Die Erweiterungen sind aber bereits angedeutet: es ist die Eigensymmetrie der Baugruppen und ihr wirklich wirksamer Wirkungsbereich zu berücksichtigen. Bei allen diesen Anordnungen fordert die Thermodynamik, daß sich die einzelnen Ladungen der Atome usw. möglichst stark gegenseitig kompensieren.

Den Aufbau der Kristalle kann man also in vielen Fällen dadurch deuten, daß man in das Gitter derjenigen Atomsorte, die den größten Wirkungsbereich hat oder sonstwie für den Gitterbau von besonderer Bedeutung ist, die restlichen Atome und Radikale einbaut. Dabei muß man deren Eigensymmetrie und Ladungsverteilung berücksichtigen.

Dies läßt einige merkwürdige *Isomorphieverhältnisse* bei den Silicaten verstehen. Es wirft dies ein Licht auf die altbekannte Tatsache, daß in Silicaten häufig eine Vertretung $AlCa$ durch $SiNa$ und umgekehrt vorliegt. Das Feld wird beide Male durch fünf positive Valenzen dargestellt, und die einander vertretenden Gruppen sind in gleicher Zahl vorhanden und besitzen praktisch wohl stets angenähert die gleiche Symmetrie. Man wird wohl Al , wie Ca und Si oder Na als Kugeln von nicht sehr verschiedenem Radius auffassen dürfen. Gilt letzteres für eine bestimmte Kristallstruktur, so kann Si durch Al und Na durch Ca in den betreffenden Lücken ersetzt werden, weil durch den gleichzeitigen Ersatz von Si und Na durch $AlCa$ die gesamten Ladungsverhältnisse in Brutto nicht verändert und die Lücken in gleicher Zahl unter Erhaltung der Symmetrie ausgefüllt sind. — Ebenso wird in ähnlicher Weise die sogenannte *Massenisomorphie* bei manchen Silicaten verständlich. Diese ist gebunden an hinreichende *Ähnlichkeit* der *Eigensymmetrie* und nahezu *übereinstimmende Ladungseigenschaften* bei den sich ersetzenden Gruppen. Daß ein solcher Ersatz größerer Bausteine möglich ist, ist aus dem lückenhaften Aufbau der realen Kristalle zu verstehen. Die Kristalle sind in Wirklichkeit wohl weniger als dreidimensionale Gitter zu deuten, in deren Gitterpunkten Materie sitzt, sondern vielmehr als *räumliche Packungen* von mit Eigensymmetrie ausgestatteten *Körpern*, die im Raum in *gesetzmäßiger Weise Lücken ganz bestimmter Symmetrie* freilassen, in die andere Körper eingelagert werden können. — In ihrer weiteren Entwicklung dürfte diese Auffassung von der Konstitution der Silicate wohl auch auf theoretischen Wegen einen Zusammenhang herstellen mit dem mineralogisch, morphologisch und genetisch beobachtbaren Abbau derselben sowie mit der physikalischen Chemie der Silicatgebilde.

Die aufgestellten *Silicattheorien* können somit auf dem *verschiedensten Wege geprüft* werden, aber stets reicht eine bestimmte Kontrollmethode nur für einen *teilweisen Richtigkeitsbeweis*. Die modernen Silicattheorien sind nun fast durchweg in der Weise entstanden, daß sie aus einem der genannten Wege der Prüfung hervorgegangen sind und die anderen Prüfmittel auf sie vorläufig noch ungenügend verwandt wurden.

Es liegt das in der Natur der überaus schwierig angreifbaren Materie.

Um es noch einmal zusammenzufassen: Im einzelnen liegen für bestimmte Konstitutionsaussagen bereits mehrfach sichere Kontrollen vor. Kann man *Modellsilicate* für die Konstitutionsermittlung einführen, so kann man die *Rolle einzelner Gitterbausteine* im Molekülgerüst mit großer Sicherheit festlegen. Man kann zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen (valenzchemisch!) sicher entscheiden. Ebenso sind einzelne *Radikale* erkennbar, wenn die physikalisch-chemischen Gleichgewichtsverhältnisse analog sind. Das Studium der *physikalisch-chemischen Gleichgewichtsverhältnisse* insbesondere vermag auf die *genetischen Zusammenhänge* in vielen Fällen Licht zu werfen. Schließlich kann die *röntgenographische Strukturanalyse* Aufschluß geben über das Vorhandensein bestimmter *Radikale*, deren konstitutive *Gleichwertigkeit* im Gittergerüst sowie über deren *Ersetzbarkeit* durch andere Baugruppen ohne Störung des Gitterbaues. Ferner vermag die *moderne Gittertheorie* durch die Untersuchung der *Packungsverhältnisse* und *Ladungsverteilungen* zu ermitteln, welche Baugruppen in ein bestimmtes Kristallgebilde ohne morphologische Abänderungen eingelagert werden können, und welche *gestaltliche Deformationen* an einem Kristallgerüst möglich sind.

Insoweit Fragen solcher Art bei der Diskussion von Silicatkonstitutionsformeln auftreten, läßt sich also in eindeutiger Weise eine Entscheidung treffen. Im wesentlichen sind diese sicheren Aussagen über konstitutive Eigenschaften nur auf den *Bau* der Gebilde beschränkt. Der Wert einer Konstitutionsformel für ein Silicat wird infolgedessen besonders groß sein, wenn durch die Theorie der Formulierung auch noch ein sicherer Einblick in das *Werden* des Baues, in die *Genese* und *Paragenese* der Mineralien, gewonnen werden kann. Bei der Beurteilung über den Wert einer Silicattheorie wird somit dieser Gesichtspunkt im Vordergrund stehen. Ob die theoretischen Zusammenhänge in der Genese der Silicate richtig sind, kann in weitem Umfang durch *mineralogische, petrographische* und *physikalisch-chemische Überlegungen* geprüft werden.

Aus den vorausgegangenen *allgemeinen Überlegungen* über die Untersuchung der konstitutiven Eigenschaften der Silicate lassen sich deutlich die drei großen verschiedenen Wege der Theorie erkennen, durch deren Verfolgung das Wesen der Silicatkonstitution geklärt werden kann:

1. Man kann sein Hauptaugenmerk auf die Möglichkeit von *Einlagerung größerer Gruppen* in ein Silicatgerüst und auf die gegenseitige *isomorphe Vertretung* von einzelnen Atomen richten. Geht man von diesen Gesichtspunkten aus, so muß man ein Großteil der Silicate auffassen als *zusammengesetzte Gebilde*, aufgebaut aus einigen *wenigen charakteristischen Gruppen* in *wechselnden Zahlenverhältnissen* und mit durch *Isomorphie schwankendem Chemismus*.

2. Man kann das Element *Silicium* bzw. *Sauerstoff* als *Zentralkern komplexer Radikale* auffassen. In diesem Fall stellt man in den Vordergrund des Interesses die Bedeutung des *Kieselsäuregerüsts* für die *Silicatkonstitution*.

3. Schließlich kann man bei den *Alumosilicaten* das *Aluminiumatom* als *Zentralkern größerer Komplexe* auffassen und aus dessen koordinativer Umgebung mit Si , O und anderen Atomen das Silicatgebilde aufbauen.

[A. 39.]