

Tabelle 4. β -Chloräthyl-äthyl-sulfid.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°.

a = 15,76 mg Substanz in 1 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser. Chinhydronelektrode.

Zeit	p _H	x	a - x	$\ln \frac{a}{a-x}$	k
0,5	4,50	0,41	15,35	0,02637	0,053
0,75	4,00	1,21	14,55	0,07991	0,107
1	3,60	3,12	12,64	0,22065	0,221
1,5	3,50	3,91	11,85	0,28520	0,190
2	3,40	4,93	10,83	0,37523	0,188
2,5	3,30	6,22	9,54	0,50208	0,201
3	3,20	7,81	7,95	0,68443	0,228
Mittel: k = 0,206					

Doppelbestimmungen mit nicht destilliertem Präparat:

k = 0,317 und 0,370; ohne Alkohol: k = 0,143

Mittel k_{20°} ~ 0,2

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

92. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

I. Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen¹⁾

von Werner Nowacki.

(24. VI. 42.)

In einem Vortrag über die Beziehungen zwischen Mathematik und Physik führt P. A. M. Dirac²⁾ über eine Methode, neue Resultate zu finden, folgendes aus:

"The method is to begin by choosing that branch of mathematics which one thinks will form the basis of the new theory. One should be influenced very much in this choice by considerations of mathematical beauty. It would probably be a good thing also to give a preference to those branches of mathematics that have an interesting group of transformations underlying them, since transformations play an important rôle in modern physical theory, both relativity and quantum theory seeming to show that transformations are of more fundamental importance than equations."

¹⁾ Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden kurz a) an der 16. Hauptversammlung der Schweiz. Mineral. Petrogr. Ges. in Basel am 7. September 1941, b) im Krystallstrukturellen Kolloquium der Univ. Bern am 23. Februar 1942, c) an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Physik. Ges. in Freiburg am 9. Mai 1942 und d) im Physik. Seminar der E.T.H. Zürich am 29. Juni 1942 mitgeteilt.

²⁾ Proc. Roy. Soc. Edinburgh **59**, 122—129 (1938—39).

Für die physikalische Chemie der Krystalle sind diese Transformationsgruppen die Raumgruppen (RG.), deren mathematische Schönheit ebenso wie ihre Bedeutung für den Bau der festen, krystallisierten Substanzen ausser Zweifel stehen.

Die Symmetrieverhältnisse der Krystalle als Kontinua betrachtet, werden durch die 32 Krystallklassen (KK.) (krystallographische Punktgruppen) gegeben. Als Symmetrieelemente treten nur Dreh- und Drehinversionsachsen auf, die alle durch ein und denselben Punkt gehen. Berücksichtigt man den inneren Feinbau, so kommen ausserdem Schraubungsachsen und Gleitspielebenen in Betracht. Die Symmetrieelemente sind im Diskontinuum in unendlichen Parallelscharen angeordnet; ihre Gesamtheit wird *Raumgruppe* (krystallographische Transformationsgruppe des Diskontinuums) genannt. Die Symmetrieelemente einer RG. führen die Krystallstruktur und alle ihre Eigenschaften in sich über: es sind Decktransformationen. Die mathematische Ableitung (*Fedoroff, Schoenflies, Niggli*) zeigt, dass es nur 219 wesentlich verschiedene RG. gibt¹⁾.

Genau so wie die KK. für den Krystall als Kontinuum, ist die RG. für die Krystallstruktur charakteristisch. Aus der Erfahrung weiss man, dass in gewissen KK. viele natürliche, krystallisierte Verbindungen (Mineralien), in anderen wieder nur wenige vorkommen. Unsere Fragestellung lautet nun in Analogie dazu: Wie verteilen sich die Krystallstrukturen sämtlicher krystallisierten (natürlichen und künstlichen, anorganischen und organischen) Verbindungen über die 219 mathematisch denkbaren Fälle von Symmetrieelementkombinationen (RG.) und welche Beziehungen bestehen zwischen der ermittelten Statistik und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der betrachteten Substanzen?

Wenn von „sämtlichen“ Verbindungen gesprochen wird, sind damit diejenigen gemeint, deren RG. bis heute auf röntgenographischem Wege bestimmt worden sind, wobei sich die Statistik auf alle uns bis zum 30. Mai 1942 zugängliche Literatur stützt. In diesem Sinne ist die Untersuchung zeitlich bedingt; immerhin hat sich innerhalb des vergangenen Jahres, in dessen Verlauf etwa 200 neue RG.-Bestimmungen publiziert worden sind, nichts Wesentliches an der Statistik geändert. Die Aufgabe wurde mittels der „Strukturberichte“ (1931 ff.) und der „Titelsammlungen“ (1936 ff.) der Z. Kryst. (Akadem. Verlagsges. Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig) sowie der neuesten Originalliteratur gelöst. Für die natürlichen Mineralien ergab sich ein Vergleich und eine gegenseitige Ergänzung mit dem

¹⁾ Vgl. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Krystallstrukturen, Gebr. Borntraeger, Berlin, 1935; P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Krystallchemie, 3. Aufl., 1. Teil, Gebr. Borntraeger, Berlin 1941.

Buche von *H. Strunz*, Mineralogische Tabellen, Akadem. Verlags-ges. Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig, 1941, welches inzwischen erschienen war. Es wurden nur solche Substanzen, deren RG. mit „Sicherheit“ bestimmt worden waren, berücksichtigt, wobei natürlich mancherlei Fehlerquellen vorhanden sein können, von deren Aufzählung wir absehen wollen.

Da auch heute noch die strukturellen Grundbegriffe in der chemischen Literatur nicht Allgemeingut geworden sind, sei folgendes zur Erläuterung erwähnt:

1. In jeder RG. ist eine Translationsgruppe (TG.) enthalten, d. h. die gesamte Krystallstruktur kann man sich durch ein System von 3-fach unendlichen Translationen aus einem primitiven Parallel-epiped erzeugt denken. Mit andern Worten: jede Krystallstruktur ist rein geometrisch betrachtet die Summe, das Resultat der Ineinanderstellung einer gewissen Anzahl von reinen Translationsgittern. Die Deduktion ergibt 14 verschiedene (*Bravais*) solche Gitter. Sie sind entweder primitiv (P), c-flächenzentriert (evtl. auch a-, b-) (C), hexagonal (C, H), allseitig-flächenzentriert (F), rhomboedrisch (R) oder innenzentriert (I).

2. Jedes Teilchen (Punkt, Punktlage) im Krystallgitter weist eine bestimmte Eigensymmetrie (Punktsymmetrie) auf. Diese Punktsymmetrie ist einer der 32 KK. gleich (Symbole C_1 bis O_h). Unser Ziel war ursprünglich, die Statistik auch auf die Eigensymmetrie sämtlicher Atome (Teilchen) in sämtlichen Krystallstrukturen auszudehnen, dergestalt, dass man z. B. gewusst hätte, der Sauerstoff besitzt in den Silicaten am häufigsten die und die Symmetrie, in den organischen Verbindungen die und die, usw.; dann hätte man diese Symmetrie mit der quantenmechanischen Symmetrie der Atomstrukturen vergleichen und in Beziehung zum Bindungszustand und dergleichen setzen können. Da diese Aufgabe momentan zu weit und in andere Gebiete geführt hätte, wurde sie vorderhand zurückgestellt.

3. Man unterscheidet symmorph, hemi- und asymmorph RG. (*Fedoroff*). Symmorph ist eine RG. dann, wenn es in ihr Punktlagen (Teilchen) mit einer Eigensymmetrie, welche der der RG. isomorphen (genauer homöomorphen) KK. gleich ist, gibt (z. B. O_h^1 , $O_h =$ isomorphe KK.); in O_h^1 existieren Punkte der Eigensymmetrie O_h). Hemisymmorph sind diejenigen RG. 2. Art, welche Punktlagen mit einer Symmetrie, die der höchstsymmetrischen (eigentlichen) Untergruppe 1. Art der isomorphen KK. gleich ist, aufweisen (z. B. O_h^2 , $O_h =$ isomorphe KK.), O = höchstsymmetrische Untergruppe 1. Art von O_h ; in O_h^2 existieren Punkte der Eigensymmetrie O). Asymmorph sind alle anderen RG. (z. B. O_h^3 , $O_h =$ isomorphe KK., keine Punkte mit der Eigensymmetrie O_h oder O vorhanden). Anschaulich ausgedrückt ist bei den symmorphen RG. die Gesamt-

symmetrie gleich der Teilchensymmetrie, während bei den hemisymmorphen und asymmorphen RG. die erstere nur zum einen Teil durch die Teilchen, zum anderen Teil durch die Anordnungssymmetrie bedingt ist.

Das Resultat der Untersuchungen wurde in Kartothekform — nach den 219 RG. geordnet — zusammengestellt; auf jeder Karte sind alle diejenigen Substanzen, welche in der betreffenden RG. krystallisieren, vereinigt. In den folgenden Tabellen 1—4 sind die numerischen Daten wiedergegeben. Aus drucktechnischen Gründen sind die unteren bzw. oberen Indizes der RG.-Symbole nebeneinander gesetzt worden; neben jeder RG. steht das Symbol ihrer TG. Ein (*) deutet eine symmorphe, ein (') eine hemisymmorphe RG. an; alle anderen sind asymmorph. Hierauf folgt die Anzahl verschiedener Verbindungen der gegebenen RG.

Tab. 1, Kolonne Σ bezieht sich auf die Gesamtheit aller krystallisierten Verbindungen. Von 3063 verschiedenen Substanzen (wegen des Adjektives „verschiedenen“ siehe unten bei den einzelnen Substanzgruppen!) wurde die RG., d. h. die Art und Anordnung der Symmetrieelemente ihrer Krystallstrukturen, bestimmt. Die 219 RG. sind völlig ungleichmäßig „realisiert“: 53 RG. sind (bis jetzt; alle Aussagen beziehen sich auf den 30. Mai 1942) ohne Realisierung, 32 mit nur 1, 20 mit nur 2 usf. — Die Verteilung über die 7 Krystalsysteme (KS.) ist folgende: triklin (t.) 1,9, monoklin (m.) 20,1, orthorhombisch (o.) 18,6, tetragonal (te.) 11,9, rhomboedrisch (r.) 10,6, hexagonal (h.) 8,1 und kubisch (k.) 28,8 %. Die 32 Krystallklassen (KK.) sind wie folgt realisiert: O_h 20,0, C_{2h} 14,7, D_{2h} 11,2, D_{4h} 7,4, D_{3d} 6,2, D_2 5,2, D_{6h} 4,9, C_2 4,7, T_d 4,5 %, alle anderen je < 4,5 %. — Translationsgruppen (TG.): P 47,1, F + R 24,4, C + H 19,8, I 8,7 %. — Raumgruppen (RG.): asymmorph (as.) 54,0, symmorphe (s.) 37,3, hemisymmorphe (hs.) 8,7 %. Die beiden häufigsten RG. sind O_h^5 mit 9,9 % und C_{2h}^5 mit 8,9 %; hierauf: D_{2h}^{16} 5,4, D_{6h}^4 4,3, O_h^1 4,0, O_h^7 3,9, D_2^4 3,8, C_2^2 3,7 %; zusammen 43,9 % aller krystallisierten Verbindungen über nur 8 RG. verteilt! Alle übrigen RG. haben „Realisierungszahlen“ < 3,7 %. — In der Natur herrscht demnach eine ganz ausgesprochene Selektion in der Wahl der RG. vor. Es zeigt sich aber, dass es keine ganz allgemein gültigen Prinzipien, welche den krystallinen Bau von sämtlichen Substanzen beherrschen und welche die Selektion verstehen lassen würden, gibt. Es ist deshalb erforderlich, die Gesamtheit nach bestimmten Gesichtspunkten zu ordnen. Dies geschieht am besten nach der Natur der Kräfte zwischen den aufbauenden „Teilchen“, welche Atome, Ionen, Rakkale, Moleküle oder Übermoleküle sein können.

Es wurden folgende Substanzkategorien eingeführt:

I. Elemente und Legierungen mit metallischen bis kovalenten (nicht aber van der Waals'schen) Bindungskräften, entsprechend der

Übersicht im Strukturbericht (SB.), Bd. II, S. 601 (Metalle (M.)
1. Art untereinander, M. des ansteigenden Astes mit M. 1. Art,
M. 1. Art mit M. des absteigenden Astes, M. des ansteigenden Astes
untereinander, M. des ansteigenden mit solchen des absteigenden
Astes, M. des absteigenden Astes untereinander, Legierungen mit
Halbmetallen und Metalloiden.)

II. Sulfide, Sulfosalze, Selenide und Telluride.

III. Oxyde und Hydroxyde (inkl. eines Teiles der Oxyhalogenide
und der Spinellgruppe).

IV. Halogenide (inkl. eines Teiles der Oxyhalogenide, Verbindungen
wie $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$).

V. Bromate, Carbonate, Chlorate, Jodate, Nitrate, Sulfate,
Selenate und Tellurate (Bindung zu Sauerstoff wesentlich (ca. $\geq 62\%$)
kovalent).

VI. Aluminate, Arsenate, Borate, Wismutate, Chromate, Fer-
rite, Germanate, Manganate, Molybdate, Niobate, Osmiamate, Phos-
phate, Platinate, Rhenate, Antimonate, Stannate, Silicate, Tantalate,
Titanate, Vanadate, Wolframate und Zirkonate (Bindung zu Sauerstoff
wesentlich heteropolar, ca. $\geq 38\%$).

VII. Anorganische Molekельverbindungen.

VIII. Organische Molekельverbindungen (inklusive Carbonyle,
Cyanide, anorganische Verbindungen mit organisch substituierten
Radikalen).

Feinere Unterteilungen einzuführen ist bei dieser generellen
Übersicht unzweckmäßig.

In Tab. 1, Kol. I finden sich die Angaben für Kategorie I
(Elemente und Legierungen). Bei den Mischkristallen wurden
nur die geordneten Phasen als selbständige Verbindungen gezählt,
z. B. AuCu_3 , nicht aber Gebilde wie (Au , Cu) mit statistischer, iso-
morpher Vertretbarkeit. — Die Verteilung ist folgende: KS.: k. 51,2,
h. 21,0, te. 12,1, o. 7,7, r. 6,6, m. 1,4, t. 0 %. — KK.: O_h 39,7, D_{4h} 9,9,
 D_{2h} 7,1, T_d 6,3, D_{3d} 5,2, D_{6h} 1,9 %, alle übrigen je $< 1,9\%$. — TG.:
 $\text{F} + \text{R}$ 30,8, P 28,3, $\text{C} + \text{H}$ 25,5, I 15,4 %. — RG.: s. 54,1, as. 41,8,
hs. 4,1 %. Speziell: D_{6h}^4 17,2, O_h^5 14,4, O_h^1 13,7 %, zusammen 45,3 % auf
nur 3 RG.!; O_h^7 6,5, D_{4h}^{17} 4,1, O_h^9 4,0, D_{3d}^5 3,6, T_d^2 3,3 %; alle anderen
je $< 3,3\%$. — Die dichtesten Kugelpackungen [kubisch (F), hexago-
nal], welche von den Metallen bevorzugt werden, bedingen die grossen
Prozentzahlen von O_h^5 und D_{6h}^4 . Bei Legierungen, hingegen nicht bei
den Elementen, ist auch die kub. einfache TG. (z. B. CsCl -Typ)
häufig; dies bewirkt, dass O_h^1 in den 3. Rang kommt. In O_h^7 kommt das
Diamantgitter vor, D_{4h}^{17} ist tetr. iz. (\equiv allseitig-flz.), O_h^9 ist kub. iz.,
 D_{3d}^5 weist ein rhombisch einfaches Gitter auf und D_{2h}^{16} ist durch die
Möglichkeit, deformierte hexagonal dichteste Packungen zu erzeugen
(*P. Niggli*¹⁾), ausgezeichnet.

¹⁾ Z. Kryst. 64, 357—372 (1926).

Tabelle 1.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	n. M.	Σ''
C1,1 P*	—	—	—	—	—	1	—	1	13	14	1	—
Ci,1 P*	—	—	—	2	5	14	—	21	22	43	8	13
Cs,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 P'	—	—	—	—	1	—	—	1	2	3	—	1
3 C*	—	—	—	—	2	2	—	4	1	5	2	2
4 C'	—	—	—	—	1	5	—	6	9	15	4	2
C2,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	—
2 P	—	—	—	—	3	2	—	5	109	114	2	3
3 C*	1	—	—	1	1	2	—	5	22	27	1	4
C2h,1 P*	—	1	—	—	2	—	—	3	6	9	2	1
2 P	2	2	1	1	3	6	—	15	15	30	6	9
3 C*	2	1	1	2	4	21	—	31	8	39	24	7
4 P'	—	1	—	—	—	8	—	9	14	23	4	5
5 P	1	11	6	10	22	22	1	73	200	273	43	30
6 C'	1	1	2	—	6	31	2	43	31	74	26	17
C2v,1 P*	1	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1
2 P	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—
3 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 P'	—	1	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1
5 P	—	—	—	—	2	—	—	2	7	9	—	2
6 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	—
7 P	—	1	1	—	2	1	—	5	4	9	1	4
8 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 P	—	1	—	—	—	1	2	4	9	13	1	3
10 P'	—	—	—	—	1	—	—	1	—	1	—	1
11 C*	—	—	—	2	—	—	—	2	—	2	—	2
12 C	—	1	—	1	—	1	—	3	1	4	2	1
13 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14 A*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15 A'	—	1	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—
16 A'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17 A'	—	—	—	—	—	1	—	1	10	11	—	1
18 F*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19 F'	—	1	1	—	—	4	—	6	—	6	1	5
20 I*	—	—	—	—	2	1	—	3	1	4	1	2
21 I'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
22 I'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D2,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—
2 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—
3 P	—	1	—	—	—	—	—	1	25	26	—	1
4 P	—	1	1	1	10	5	2	20	96	116	7	13
5 C	1	—	2	1	—	—	—	4	6	10	1	3
6 C*	—	—	—	—	1	—	—	1	1	2	1	—
7 F*	1	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	n.M.	Σ''
D2,8 I*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D2h,1 P*	—	1	—	—	2	3	2	8	2	10	3	5
2 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—
3 P'	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	—	1
4 P'	—	—	—	—	1	—	1	—	2	1	3	—
5 P	1	1	—	—	—	1	—	3	3	6	2	1
6 P	1	—	—	—	1	2	—	4	—	4	1	3
7 P	—	—	—	2	—	1	—	3	1	4	1	2
8 P	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—
9 P	—	—	—	—	1	—	1	—	2	4	—	2
10 P	—	—	1	—	1	1	—	3	—	3	3	—
11 P	1	—	1	—	1	1	3	7	11	18	1	6
12 P	7	4	—	4	—	4	—	19	2	21	8	11
13 P	—	2	1	—	3	1	—	7	4	11	6	1
14 P	—	—	—	—	—	3	—	3	8	11	1	2
15 P	1	—	2	—	2	5	—	10	19	29	6	4
16 P	16	12	5	32	30	37	2	134	31	165	49	85
17 C	2	—	2	3	3	4	—	14	2	16	8	6
18 C	2	1	—	—	—	—	2	5	—	5	1	4
19 C*	—	—	—	—	—	1	—	1	1	2	1	—
20 C'	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	—
21 C'	1	3	—	—	—	1	2	—	7	1	8	4
22 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23 F*	1	—	—	—	1	—	—	2	4	—	4	—
24 F'	2	—	—	—	—	3	—	1	6	—	6	2
25 F*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—
26 F'	1	1	1	—	—	—	—	—	3	—	3	—
27 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28 I	—	—	—	—	2	—	1	—	3	—	3	—
S4,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 I*	4	—	—	—	—	—	2	—	6	6	12	1
C4,1 P*	—	—	—	—	1	—	—	—	1	—	1	1
2=4 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—
3 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 I*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—
6 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C4h,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 P	—	1	—	—	—	—	—	—	1	1	2	1
3 P'	—	—	—	—	1	—	—	1	2	—	2	2
4 P	—	—	—	—	—	—	2	1	3	1	4	—
5 I*	—	—	—	—	—	1	4	—	5	6	11	3
6 I	—	—	—	—	—	5	21	—	26	4	30	4
D2d,1 P*	—	—	—	—	3	—	—	—	3	—	—	3

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	n.M.	Σ''
D2d,2 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 P	—	—	—	—	1	6	—	7	2	9	4	3
4 P	—	—	—	—	1	—	—	1	16	17	—	1
5 C*	—	1	—	—	—	—	—	1	—	1	1	—
6 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 C'	—	—	2	—	—	—	—	2	—	2	—	2
8 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 F*	3	—	—	—	—	—	—	3	2	5	—	3
10 F'	—	—	—	—	1	—	—	1	—	1	—	1
11 I*	—	1	—	—	—	5	—	6	—	6	1	5
12 I	—	—	—	—	—	3	—	3	1	4	—	3
C4v,1 P*	1	—	—	—	—	—	—	1	4	5	—	1
2 P'	—	—	—	—	1	—	—	1	—	1	—	1
3 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 I*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 I'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—
D4,1 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 P	—	—	—	1	1	—	—	2	—	2	1	1
3=7 P	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	1	—
4=8 P	3	—	1	—	1	—	—	5	5	10	2	3
5 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 P	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
9 I*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 I	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
D4h,1 P*	7	—	2	9	—	1	—	19	1	20	1	18
2 P'	—	—	1	—	—	—	—	1	—	1	—	1
3 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 P'	—	—	—	—	1	1	—	2	—	2	1	1
5 P	—	—	—	2	—	—	—	2	—	2	—	2
6 P	1	—	—	1	—	4	—	2	—	6	2	4
7 P	6	2	12	5	—	3	—	28	22	50	5	23
8 P	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	1	—
9 P	—	1	2	—	—	—	—	3	—	3	1	2
10 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12 P	1	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—
13 P	—	—	1	—	—	—	—	—	1	—	1	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	n.M.	Σ''
D4h,14P	—	—	13	13	—	10	—	36	—	36	6	30
15 P	4	—	—	1	—	—	—	5	—	5	—	5
16 P	—	—	—	—	—	—	1	1	—	1	—	1
17 I*	21	—	17	14	—	4	—	56	5	61	6	50
18 I'	9	1	—	7	—	—	—	17	1	18	—	17
19 I	1	—	4	—	—	7	—	12	2	14	5	7
20 I	—	—	—	—	—	3	—	3	—	3	3	—
C3,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2=3 C	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
4 R*	—	2	—	1	4	—	—	7	2	9	1	6
C3i,1 C*	—	—	—	—	—	1	—	—	1	1	—	1
2 R*	1	—	—	18	4	22	—	45	7	52	11	34
C3v,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 H*	—	—	—	—	2	—	—	2	—	2	—	2
3 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	—
4 H'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 R*	2	2	—	—	8	4	2	18	2	20	12	6
6 R'	—	2	—	—	—	—	—	2	2	4	2	—
D3,1 H*	—	—	—	—	—	13	—	13	—	13	1	12
2 C*	3	—	—	4	6	—	—	13	—	13	—	13
3=5 H	—	—	—	1	—	—	—	1	—	1	—	1
4=6 C	2	1	2	—	—	2	—	7	3	10	5	2
7 R*	—	1	—	2	—	—	—	3	1	4	—	3
D3d,1 H*	1	—	—	—	—	5	—	6	10	16	1	5
2 H'	—	—	—	1	—	—	—	1	1	2	—	1
3 C*	5	12	14	20	3	1	—	55	3	58	5	50
4 C'	2	—	—	—	—	2	—	4	5	9	—	4
5 R*	18	8	3	14	2	18	—	63	10	73	13	50
6 R'	—	—	7	8	9	6	1	31	—	31	12	19
C3h,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C6,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2=3 C	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4	—	—
4=5 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	9
C6h,1 C*	—	—	—	—	1	10	—	11	1	12	1	—
2 C	—	1	—	5	6	16	—	28	10	38	13	15
D3h,1 C*	1	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1
2 C'	—	—	—	—	—	2	—	2	—	2	1	1
3 H*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 H'	—	—	—	—	1	—	—	1	4	5	1	—
C6v,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1)	—
2 C'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1)	—
4 C	6	6	3	3	2	2	—	22	5	27	6	16

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	n.M,	Σ''
D6,1 C*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2=3 C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4=5 C	4	—	1	—	—	—	—	5	1	6	1	4
6 C	1	—	—	—	1	2	—	4	—	4	1	3
D6h,1 C*	6	1	—	—	1	—	—	8	—	8	—	8
2 C'	—	—	—	—	—	2	—	2	—	2	2	—
3 C	1	—	—	5	—	—	—	6	—	6	1	5
4 C	87	21	6	1	2	11	3	131	1	132	16	115
T,1 P*	—	—	—	—	—	1	—	1	2	3	—	1
2 F*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 I*	—	—	1	—	—	—	—	1	—	1	—	1
4 P	6	5	3	—	3	3	3	23	3	26	5	18
5 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Th,1 P*	1	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1
2 P'	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	—	1
3 F*	—	—	—	—	4	—	—	4	—	4	—	4
4 F'	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
5 I*	3	—	—	—	—	—	—	3	—	3	3	—
6 P	6	14	—	2	24	5	10	61	7	68	10	51
7 I	7	—	18	1	—	—	—	26	1	27	1	25
Td,1 P*	3	2	—	—	—	4	—	9	2	11	3	6
2 F*	17	14	—	15	42	3	—	91	1	92	7	84
3 I*	8	2	—	—	—	—	1	11	4	15	3	8
4 P'	—	—	—	—	1	9	—	10	—	10	3	7
5 F'	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	1	—
6 I	4	—	2	—	—	3	—	9	—	9	2	7
O,1 P*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 F*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 F	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	1	—
5 I*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6=7 P	1	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—
8 I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Oh,1 P*	69	3	2	19	4	25	—	122	—	122	5	117
2 P'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 P	3	—	—	—	—	—	—	3	—	3	—	3
4 P	—	1	3	2	—	16	—	22	—	22	1	21
5 F*	73	45	22	131	16	1	4	292	10	302	35	257
6 F'	5	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—	5
7 F	33	8	51	2	4	14	2	114	5	119	28	86
8 F	—	—	11	—	—	2	—	3	—	3	—	3
9 I*	20	—	1	—	—	—	—	21	—	21	3	18
10 I	—	—	1	1	—	12	—	14	—	14	8	6
Total	506	208	224	382	280	494	48	2142	921	3063	519	1625

Aus der Tab. 1, Kol. II (Sulfide usw.) ist ersichtlich: KS.: k. 45,1, o. 15,9, h. 14,0, r. 13,4, m. 8,2, te. 3,4, t. 0 %. — KK.: O_h 27,5, D_{2h} 12,0, D_{6h} 10,6, D_{3d} 9,6, T_d 8,7, C_{2h} 8,2, T_h 6,7, C_{6v} 2,9, C_{2v} 2,9 %, alle übrigen je < 2,9 %. — TG.: F + R 40,0, P 33,1, C + H 24,5, I 2,4 %. — RG.: as. 47,7, s. 46,5, hs. 5,8 %. Speziell: O_h⁵ 21,6, D_{6h}⁴ 10,1, T_d² 6,7, T_h⁶ 6,7, D_{3d}³ 5,8, D_{2h}¹⁶ 5,8, C_{2h}⁵ 5,3, O_h⁷ 3,9, D_{3d}⁵ 3,9 %, alle anderen je < 3,9 %. O_h⁵ wird durch den MgS-[≡ NaCl]-Typ bedingt, NiAs-Typ erzeugt D_{6h}⁴, Zinkblende-T_d², Pyrit-T_h⁶ und TiS₂-[≡ CdJ₂-]-Typ D_{3d}³ (Zunahme des kovalenten Bindungscharakters mit abnehmender Symmetrie). In den orthorhombischen und monoklinen RG. krystallisieren viele Sulfosalze (Krystallverbindungen 2. Art), von denen noch viel zu wenige strukturell bekannt sind, als dass sich etwas allgemeines aussagen liesse. Beachtenswert ist das Hervortreten von D_{2h}¹⁶ und C_{2h}⁵, sowie die Realisierung von mehreren C_{2v}-RG.

Tab. 1, Kol. III bezieht sich auf die Oxyde und Hydroxyde. Hier wurde der Spinelltyp aufgenommen; man könnte ihn auch zur Kategorie VI. zählen. Die Oxyhalogenide wurden etwas willkürlich hier mitgezählt, wenn die Zahl der Halogenatome ≤ derjenigen der Sauerstoffatome ist (andernfalls zu den Halogeniden). Es ergab sich folgende Verteilung: KS.: k. 46,9, te. 24,5, r. 11,6, o. 8,0, h. 4,5, m. 4,5, t. 0 %. — KK.: O_h 36,1, D_{4h} 24,0, D_{3d} 10,7, T_h 8,0, D_{2h} 5,8, C_{2h} 4,5 %, alle anderen je < 5,8 %. — TG.: F + R 37,9, P 26,4, I 20,1, C + H 15,6 %. — RG.: as. 65,7, s. 28,1, hs. 6,2 %. Speziell: O_h⁷ 22,8, O_h⁵ 9,8, T_h⁷ 8,0, D_{4h}¹⁷ 7,6, D_{3d}³ 6,3, D_{4h}¹⁴ 5,8, D_{4h}⁷ 5,4 %, alle übrigen je < 5,4 %. Der Spinelltyp bedingt das Vorherrschen von O_h⁷, der NaCl- und CaF₂-Typ dasjenige von O_h⁵; die Sesquioxyde der seltenen Erden (C-Form) krystallisieren in T_h⁷; BaO₂-Typ und Bi-Oxyhalogenide bedingen D_{4h}¹⁷, analog wie der Mg(OH)₂- bzw. der Rutil-Typ den RG. D_{3d}³ bzw. D_{4h}¹⁴ entsprechen.

Die Verteilung der Halogenide ist in Tab. 1, Kol. IV enthalten. — KS.: k. 45,2, r. 18,1, te. 15,2, o. 13,4, h. 3,9, m. 3,7, t. 0,5 %. — KK.: O_h 40,5, D_{4h} 13,6, D_{2h} 12,1, D_{3d} 11,2, C_{3i} 4,7, T_d 3,9, C_{2h} 3,4 %, die übrigen je < 3,4 %. — TG.: F + R 50,3, P 29,8, C + H 13,4, I 6,5 %. — RG.: s. 68,0, hs. 4,7, as. 27,3 %. Speziell: O_h⁵ 34,3, D_{2h}¹⁶ 8,4, D_{3d}³ 5,2, O_h¹ 5,0, C_{3i}² 4,7, T_d² 3,9, D_{3d}³ 3,7, D_{4h}¹⁷ 3,7, D_{4h}¹⁴ 3,4 %, alle anderen je < 3,4 %. Der NaCl-Typ in O_h⁵ herrscht vor; D_{2h}¹⁶, durch die Möglichkeit deformiert hexagonal dichteste Packungen zu realisieren¹⁾ charakterisiert, umfasst den PbCl₂-Typ, in welchem wirklich eine solche Packung auftritt, dazu noch den Barytyp von Ba[BeF₄], usw. Der CdJ₂-Typ bedingt D_{3d}³, der CsCl-Typ die RG. O_h¹ usf.

Die Verbindungen der Kategorie V (Bromate usw.), welche in Tab. 1, Kol. V aufgeführt sind, bilden im wesentlichen Krystallver-

¹⁾ Z. Kryst. **64**, 327—372 (1926).

bindungen 1. Art (*P. Niggli*¹⁾,²⁾). Die Statistik ist folgende: KS.: k. 34,9, o. 23,6, m. 16,1, r. 14,0, h. 5,0, te. 4,6, t. 1,8 %. — KK.: D_{2h} 17,1, T_d 15,4, C_{2h} 12,8, T_h 10,0, O_h 8,6, D_{3d} 5,0, D_2 3,9, C_{3v} 3,6 %, alle übrigen je < 3,6 %. — TG.: P 46,0, F + R 34,7, C + H 16,4, I 2,9 %. — RG.: as. 48,2, s. 42,2, hs. 9,6 %. Speziell: T_d^2 15,1, D_{2h}^{16} 10,7, T_h^6 8,6, C_{2h}^5 7,9, O_h^5 5,7, D_2^4 3,6 %, alle anderen je < 3,6 %. Die hochsymmetrische RG. T_d^2 ist durch die Verbindungen $[Co(NH_3)_5H_2O] \cdot (ClO_4)_3$ usw. bestimmt. Daneben treten jetzt deutlich niedriger symmetrische Strukturen (D_{2h}^{16} -Baryttyp; C_{2h}^5 , D_2^4 ebenfalls bei Sulfaten) auf.

Noch deutlicher wird diese Tendenz bei den Substanzen der Kategorie VI. (Aluminate usw.), deren Verteilung über die 219 RG. die Tab. 1, Kol. VI zeigt. Bei einigen natürlichen Silikaten war die Entscheidung, was als zwei „verschiedene“ Verbindungen zu zählen sei, der isomorphen Vertretbarkeit gewisser Elemente wegen nicht immer leicht und eindeutig zu treffen (vgl. über den Begriff der Mineralart *P. Niggli*²⁾). Beispiele: Von den Plagioklasen wurden nur die Endglieder Albit $Na[AlSi_3O_8]$ und Anorthit $Ca[Al_2Si_2O_8]$, nicht ihre Mischkristalle (Oligoklas usw.), gezählt. Aus der Chlorit-, der Amphibolgruppe u. dgl. wurden ein oder mehrere Haupttypen herausgegriffen. Dieses z. T. etwas willkürliche Vorgehen beeinflusst die relative Gesamtstatistik übrigens nicht wesentlich. Anders verhält es sich naturgemäß bei Einzelbetrachtungen, die aber erst in der Fortsetzung dieser Arbeit zur Darstellung gelangen werden. — Es ergab sich: KS.: k. 20,4, m. 20,1, o. 17,0, te. 15,6, r. 14,8, h. 9,1, t. 3,0 %. — KK.: C_{2h} 17,8, D_{2h} 14,2, O_h 14,2, D_{4h} 6,9, D_{3d} 6,5, C_{4h} 5,5, C_{3i} 4,5, C_{6h} 4,1, T_d 4,1, D_3 3,0, D_{2d} 2,8, C_i 2,8, D_{6h} 2,6 %, alle übrigen je < 2,6 %. — TG.: P 43,2, C + H 28,0, F + R 15,4, I 13,4 %. — RG.: as. 52,4, s. 31,8, hs. 15,8 %. Speziell: D_{2h}^{16} 7,5, C_{2h}^6 6,3, O_h^1 5,0, C_{3i}^2 4,4, C_{2h}^5 4,5, C_{4h}^6 4,3, C_{2h}^3 4,3 %, die anderen je < 4,3 %. — D_{2h}^{16} ist also eine typische RG. für diese Substanzklasse. Bei ihr ist ein Sauerstoff-Gitterträger vorhanden, in dessen Lücken sich die übrigen Teilchen einlagern. Dieses Grundgerüst weist oft Anklänge an hexagonal dichteste Packung auf; die Wahl von D_{2h}^{16} wird damit verständlich (vgl. Note 1, S. 873).

Die Anorganischen Molekельverbindungen (Kat. VII.) sind in Tab. 1, Kol. VII vereinigt. Es sind dies alles jene Krystallverbindungen, bei denen der Zusammenhalt der Krystallbausteine durch *van der Waals*'sche Kräfte geleistet wird (also inkl. Edelgase). Ihre Zahl ist zu klein (48), als dass statistische Betrachtungen sinnvoll wären. Tetraedermoleküle AB_4 bevorzugen natürlich kubische RG.

Einen Überblick über die Gesamtheit aller anorganischen Verbindungen vermittelt Tab. 1, Kol. Σ' mit folgenden Daten:

¹⁾ Z. Kryst. **75**, 502—524 (1930).

²⁾ Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. A., 1. Teil. 1941.

KS.: k. 39,6, o. 14,4, te. 12,8, r. 12,7, h. 10,4, m. 9,1, t. 1,0 %. — KK.: O_h 27,8, C_{4h} 17,3, C_{2v} 14,1, D_{2d} 12,6, D₂ 12,6, D_{2h} 11,7, D_{4h} 9,1, C_{2h} 8,1, D_{3d} 7,5, D_{6h} 6,9, T_d 6,1, T_h 4,5, C₃₁ 2,2 %, die übrigen je < 2,2 %. — TG.: P 35,3, F + R 32,7, C + H 21,3, I 10,7 %. — RG.: as. 46,2, s. 45,6, hs. 8,2 %. Speziell: O_h⁵ 13,7, D_{2h}¹⁶ 6,3, D_{6h}⁴ 6,1, O_h¹ 5,7, O_h⁷ 5,3 % (zusammen 37,1 % auf 5 RG.), T_d² 4,3, C_{2h}⁶ 3,4, D_{3d}⁵ 3,0, T_h⁶ 2,9, D_{4h}¹⁷ 2,6, D_{3d}³ 2,6 %, alle anderen je < 2,6 %. — Im Reich der anorganischen Verbindungen dominiert somit eine kubisch flächenzentrierte RG., sofort gefolgt von der häufigsten orthorhombischen (D_{2h}¹⁶) und derjenigen hexagonal holoedrischen, welche die hexagonal dichteste Packung erzeugt (D_{6h}⁴).

Die letzte Substanzkategorie (VIII.) umfasst schliesslich alle organischen Verbindungen (Tab. 1, Kol. VIII). Da es schwierig ist, zwischen organischen Verbindungen mit grossem Dipolmoment (polaren Gruppen) und anorganischen Verbindungen mit organisch substituierten Radikalen sinnvoll zu trennen, wurden letztere Verbindungen auch in diese Kategorie aufgenommen, ebenso wie die Carbonyle und Cyanide. Die Selektion ist bei dieser Verbindungsklasse geradezu frappant, wie die folgenden Angaben zeigen. KS.: m. 45,6, o. 28,4, te. 9,8, r. 5,7, k. 3,9, t. 3,8, h. 2,8 %. — KK.: C_{2h} 29,8, C₂ 14,6, D₂ 14,6, D_{2h} 9,9 (zusammen 68,9 % auf nur 4 Klassen!), C_{2v} 3,9, D_{4h} 3,4, D_{3d} 3,2, C_i 2,4, D_{2d} 2,3 %, alle übrigen je < 2,3 %. — TG.: P 75,2, C + H 16,0, F + R 4,8, I 4,0. Es herrscht das einfach-primitive Translationsgitter bei weitem vor. Dichteste Packungen (F, R) spielen eine ganz untergeordnete Rolle (völliger Gegensatz zu den anorganischen Substanzen). — RG.: as. 72,3, s. 17,8, hs. 9,9 % (Vorherrschen einer Art von RG., der asymmorphen!). Speziell: C_{2h}⁵ 21,7, C₂² 11,8, D₂⁴ 10,4 %, zusammen demnach 43,9 % auf ausschliesslich 3 RG (!), D_{2h}¹⁶ 3,4, C_{2h}⁶ 3,4 %, alle anderen ≤ 2,7 %. Die drei sondergleichen ausgezeichneten RG. C₂², C_{2h}⁵ und D₂⁴ haben das Gemeinsame, dass in ihnen entweder nur 2-zählige Schraubenachsen (C₂², D₂⁴) oder solche Achsen mit nur Gleitspiegelebenen und Symmetriezentren zusammen (C_{2h}⁶) vorkommen. Diese Symmetrieelemente erzeugen, wie geometrisch sofort ersichtlich ist, Teilchenanordnungen in Zickzackkettenform. Die Zickzackkette ist folglich das wesentlichste Grundbaumotiv aller organischen Krystallverbindungen. Da es nur sehr wenige organische Moleküle ohne Dipolmoment gibt und die Zickzackanordnung eine günstige Absättigung dieser Dipole gestattet, ist ihr Vorherrschen zu verstehen (Einzelheiten werden in einer in Bearbeitung befindlichen Publikation mitgeteilt werden).

Wenn wir auch der Ansicht sind, dass die Krystallphysik, Krystallchemie und Krystallstrukturlehre nicht vor den in der Natur vorhandenen Krystallen Halt machen darf, sondern — wie wir es getan

haben — die Gesamtheit aller krystallisierten Verbindungen zu untersuchen hat, so ist trotzdem ein Vergleich mit der natürlichen Mannigfaltigkeit lehrreich. Dazu dient in glücklicher Weise das schon erwähnte Buch von *H. Strunz*, Mineralogische Tabellen, 1941, in welchem die Gesamtheit der natürlichen Mineralien nach strukturellen Gesichtspunkten zusammenfassend und kritisch zur Darstellung gelangt ist. Ordnet man die Mineralien, deren RG. (mit Sicherheit) bekannt sind, wobei noch die neuesten Literaturangaben (bis 30. Mai 1942) berücksichtigt wurden, nach diesen RG., so ergibt sich Tab. 1, Kol. n. M. mit folgenden Daten: KS.: k. 23,1, o. 22,4, m. 22,0, r. 12,1, te. 9,8, h. 8,9, t. 1,7 %. — KK.: C_{2h} 20,2, D_{2h} 19,3, O_h 15,4, D_{4h} 6,2, D_{3d} 6,0, T_d 3,7, D_{6h} 3,7, T_h 2,7, C_{6h} 2,7, C_{3v} 2,7, C_{3i} 2,1 %, alle anderen je < 2,1 %. — TG.: P 41,0, C + H 26,1, F + R 24,4, I 8,5 %. — RG.: as. 56,0, s. 31,0 hs. 13,0 %. Speziell: D_{2h}^{16} 9,5, C_{2h}^6 8,3, O_h^5 6,8, O_h^7 5,4, C_{2h}^6 5,0, C_{2h}^3 4,6, D_{6h}^4 3,1, C_{6h}^2 2,5, D_{3d}^5 2,5, alle anderen je < 2,3 %. — Die in der Natur herrschenden physikalisch-chemischen Bedingungen sind infolgedessen so beschaffen, dass die Selektion mit derjenigen der Tab. 1, Kol. Σ' (Gesamtheit aller künstlichen anorganischen Verbindungen; die Mineralien sind fast ausschliesslich anorganischer Natur) verglichen eine wesentlich andere wird. Hier ergibt sich nämlich (die Zahlen der Kolonne Σ' erhält man als Differenzen derjenigen von Kolonne Σ und Kolonne n. M.): KS.: k. 44,9, te. 13,8, r. 12,8, o. 11,8, h. 10,9, m. 5,0, t. 0,8 %. — KK.: O_h 31,8, D_{4h} 10,0, D_{2h} 9,4, D_{6h}^7 9, D_{3d} 7,9, T_d 6,9, T_h 5,1, C_{2h} 4,3, C_{3i} 2,1 %, alle anderen je \leq 1,9 %. — TG.: F + R 35,4, P 33,5, C + H 19,8, I 11,3 %. — RG.: s. 50,1, as. 43,3, hs. 6,6 %. Speziell: O_h^5 15,8, O_h^1 7,2, D_{6h}^4 7,2 (zusammen 30,2 %), O_h^7 5,3, D_{2h}^{16} 5,2, T_d^2 5,2, T_h^6 3,1, D_{3d}^5 3,1, D_{3d}^3 3,1, D_{4h}^{17} 3,1 % (zusammen 27,1 %), alle übrigen je \leq 2,1 %. — Bei den synthetischen Produkten herrschen hochsymmetrische (O_h , D_{6h}), dichtest gepackte (F + R neben P), symmorph, bei den natürlichen Mineralien niedrigsymmetrische (D_{2h} , C_{2h}), einfach-primitive (P), asymmorph Strukturen vor. Das ist selbstverständlich nicht im Widerspruch mit der „Tendenz“ der Krystallverbindungen, hochsymmetrischen (kubischen und hexagonalen) Anordnungen nahe zu kommen (*Fedoroff*, *Niggli*); die Pseudosymmetrie vieler natürlicher Mineralien ist hoch, die absolute aber niedrig. Das, was vom menschlichen Geist als harmonischer Idealbauplan angesehen wird, ist unter den natürlichen Bedingungen nicht, bzw. nur angenähert verwirklicht. — Vergleicht man Tab. 1, Kol. Σ' (Gesamtheit aller anorganischen Verbindungen) mit Tab. 1, Kol. n. M. (Gesamtheit aller natürlichen Mineralien), so ergeben sich dadurch, dass die Verbindungen der Kol. n. M. in Kol. Σ' mitenthalten sind, etwas vom obigen abweichende Resultate.

Zur Übersicht sind in den Tabellen 2—4 die absoluten Anzahlen der Strukturen für die 7 Krystalsysteme, die Translationsgruppen

(P, C, H, I, F, R) und die symmorphen, hemi- und asymmorphen Raumgruppen nach Substanzklassen geordnet vereinigt.

Tabelle 2.

	t.	m.	o.	te.	r.	h.	k.
I	—	7	39	61	34	106	259
II	—	17	33	7	28	29	94
III	—	10	18	55	26	10	105
IV	2	14	51	58	69	15	173
V	5	45	66	13	39	14	98
VI	15	99	84	77	73	45	101
VII	—	3	16	3	3	3	20
Σ'	22	195	307	274	272	222	850
VIII	35	420	261	90	52	26	37
Σ	57	615	568	364	324	248	887
nat. Min.	9	114	116	51	63	46	120

Tabelle 3.

	P	C + H	I	F + R
I	143	129	78	156
II	69	51	5	83
III	59	35	45	85
IV	114	51	25	192
V	129	46	8	97
VI	214	138	66	76
VII	28	7	1	12
Σ'	756	457	228	701
VIII	693	147	37	44
Σ	1449	604	265	745
nat. Min.	213	136	44	126

Tabelle 4.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	Σ'	VIII	Σ	nat. Min.
s.	273	97	63	260	118	157	11	979	163	1142	161
hs.	21	12	14	18	27	78	5	175	91	266	68
as.	212	99	147	104	135	259	32	988	667	1655	290

Physikalisch-chemische Eigenschaften, welche in erster Linie von der Krystallstruktur abhängen, sind z. B.: Dichte, Schmelztemperatur, mehrere elektrische, magnetische, optische Grössen; äussere Morphologie. Da die experimentellen Daten an Krystallen sehr spärlich vor-

liegen, kommt für einen Vergleich zwischen der Verteilung der Strukturen über die 219 RG. und ihren Eigenschaften wohl in erster Linie die Schmelztemperatur in Frage, wie dies von *W. Fischer*¹⁾ für die Elemente ausgeführt worden ist. Derartige Probleme sollen in einer nächsten Abhandlung zur Diskussion gelangen.

Zusammenfassung.

An Hand des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials über die röntgenographische Ermittlung der Raumgruppen krystallisierter Verbindungen (anorganische und organische, natürliche und synthetische) wurde eine allgemeine Statistik der Verteilung aller Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen aufgestellt.

Herrn Prof. Dr. *H. Huttenlocher* danke ich herzlich für die Möglichkeit, die er mir gegeben hat, diese Arbeit auszuführen, sowie für sein stetes Interesse an derselben; den HH. Prof. Dr. *W. Feitknecht* und *R. Signer* für anregende Diskussionen; Herrn P. D. Dr. *A. Linder* für Kontrolladditionen mittels einer Rechenmaschine; Herrn Präsident Prof. Dr. *A. Rohn* (Zürich) und der „Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule“ für finanzielle Unterstützung.

Bern, den 19. Juni 1942.

Mineralogisches Institut der Universität.

93. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

15. Mitteilung²⁾.

3 α - und 3 β -Oxy-cholen-(11)-säure

von J. Press und T. Reichstein.

(24. VI. 42.)

Vor kurzem wurde über die Bereitung der 3-Keto-cholen-(11)-säure und ihres Methylesters (I) berichtet³⁾, wobei jedoch die angegebene Lage der Doppelbindung noch nicht bewiesen war. Wir beschreiben nun die Überführung des Methylesters (I) in 3 α - und 3 β -Oxy-cholen-(11)-säure-methylester (IIa) und (IIb) sowie einige ihrer Derivate und geben den Beweis für die Konstitution der genannten Stoffe.

Die Reduktion des Esters (I) erfolgte zunächst durch Kochen mit Aluminium-isopropylat und Isopropylalkohol nach *Meerwein-Ponndorf*³⁾. Sie gelang ebenfalls mit Hilfe von Natriumamalgam oder

¹⁾ J. pr. [2] 158, 200—210 (1941).

²⁾ 14. Mitteilung, V. Burckhardt, T. Reichstein, Helv. 25, 821 (1942).

³⁾ H. Meerwein, R. Schmidt, A. 444, 221 (1925); W. Ponndorf, Z. angew. Ch. 39, 138 (1926).