

**Tabelle 4.**

$\beta$ -Chloräthyl-äthyl-sulfid.

Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°.

a = 15,76 mg Substanz in 1 cm<sup>3</sup> Alkohol und 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Chinhydronelektrode.

| Zeit              | p <sub>H</sub> | 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  $k_{20^\circ} \sim 0,2$

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

## 92. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

### I. Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen<sup>1)</sup>

von **Werner Nowacki.**

(24. VI. 42.)

In einem Vortrag über die Beziehungen zwischen Mathematik und Physik führt *P. A. M. Dirac*<sup>2)</sup> 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.”

<sup>1)</sup> 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.

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

Für die physikalische Chemie der Krystalle sind diese Transformationsgruppen die Raumgruppen (R.G.), 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 (K.K.) (krystallographische Punktgruppen) gegeben. Als Symmetrielemente treten nur Dreh- und Drehinversionsachsen auf, die alle durch ein und denselben Punkt gehen. Berücksichtigt man den inneren Feinbau, so kommen ausserdem Schraubungsachsen und Gleitspiegelebenen in Betracht. Die Symmetrieelemente sind im Diskontinuum in unendlichen Parallelscharen angeordnet; ihre Gesamtheit wird *Raumgruppe* (krystallographische Transformationsgruppe des Diskontinuums) genannt. Die Symmetrieelemente einer R.G. 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 R.G. gibt<sup>1)</sup>.

Genau so wie die K.K. für den Krystall als Kontinuum, ist die R.G. für die Krystallstruktur charakteristisch. Aus der Erfahrung weiss man, dass in gewissen K.K. 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 (R.G.) 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 R.G. 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 R.G.-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

<sup>1)</sup> 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. Verlagsges. *Becker & Erler* Kom.-Ges., Leipzig, 1941, welches inzwischen erschienen war. Es wurden nur solche Substanzen, deren R.G. 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 R.G. ist eine Translationsgruppe (T.G.) enthalten, d. h. die gesamte Krystallstruktur kann man sich durch ein System von 3-fach unendlichen Translationen aus einem primitiven Parallelepiped erzeugt denken. Mit andern Worten: jede Krystallstruktur ist rein geometrisch betrachtet die Summe, das Resultat der Ineinandersetzung einer gewissen Anzahl von reinen Translationsgittern. Die Deduktion ergibt 14 verschiedene (*Bravais*) solche Gitter. Sie sind entweder primitiv (P), e-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 K.K. 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 R.G. (*Fedoroff*). Symmorph ist eine R.G. dann, wenn es in ihr Punktlagen (Teilchen) mit einer Eigensymmetrie, welche der der R.G. isomorphen (genauer homöomorphen) K.K. gleich ist, gibt (z. B.  $O_h^1$ ,  $O_h$  = isomorphe K.K.; in  $O_h^1$  existieren Punkte der Eigensymmetrie  $O_h$ ). Hemisymmorph sind diejenigen R.G. 2. Art, welche Punktlagen mit einer Symmetrie, die der höchstsymmetrischen (eigentlichen) Untergruppe 1. Art der isomorphen K.K. gleich ist, aufweisen (z. B.  $O_h^2$ ,  $O_h$  = isomorphe K.K.,  $O$  = höchstsymmetrische Untergruppe 1. Art von  $O_h$ ; in  $O_h^2$  existieren Punkte der Eigensymmetrie  $O$ ). Asymmorph sind alle anderen R.G. (z. B.  $O_h^3$ ,  $O_h$  = isomorphe K.K., keine Punkte mit der Eigensymmetrie  $O_h$  oder  $O$  vorhanden). Anschaulich ausgedrückt ist bei den symmorphen R.G. die Gesamt-

symmetrie gleich der Teilchensymmetrie, während bei den hemisymmorphen und asymmorphen R.G. 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 R.G. geordnet — zusammengestellt; auf jeder Karte sind alle diejenigen Substanzen, welche in der betreffenden R.G. krystallisieren, vereinigt. In den folgenden Tabellen 1—4 sind die numerischen Daten wiedergegeben. Aus drucktechnischen Gründen sind die unteren bzw. oberen Indizes der R.G.-Symbole nebeneinander gesetzt worden; neben jeder R.G. steht das Symbol ihrer T.G. Ein (\*) deutet eine symmorph, ein (') eine hemisymmorph R.G. an; alle anderen sind asymmorph. Hierauf folgt die Anzahl verschiedener Verbindungen der gegebenen R.G.

Tab. 1, Kolonne  $\Sigma$  bezieht sich auf die Gesamtheit aller krystallisierten Verbindungen. Von 3063 verschiedenen Substanzen (wegen des Adjektives „verschiedenen“ siehe unten bei den einzelnen Substanzgruppen!) wurde die R.G., d. h. die Art und Anordnung der Symmetrieelemente ihrer Krystallstrukturen, bestimmt. Die 219 R.G. sind völlig ungleichmässig „realisiert“: 53 R.G. sind (bis jetzt; alle Aussagen beziehen sich auf den 30. Mai 1942) ohne Realisierung, 32 mit nur 1, 20 mit nur 2 usw. — Die Verteilung über die 7 Krystallsysteme (K.S.) 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 (K.K.) 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 (T.G.): P 47,1, F + R 24,4, C + H 19,8, I 8,7%. — Raumgruppen (R.G.): asymmorph (as.) 54,0, symmorph (s.) 37,3, hemisymmorph (hs.) 8,7%. Die beiden häufigsten R.G. 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,  $O_h^4$  4,0,  $O_h^7$  3,9,  $D_2^4$  3,8,  $C_2^3$  3,7%; zusammen 43,9% aller krystallisierten Verbindungen über nur 8 R.G. verteilt! Alle übrigen R.G. haben „Realisierungszahlen“ < 3,7%. — In der Natur herrscht demnach eine ganz ausgesprochene Selektion in der Wahl der R.G. 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, Rikale, Molekeln oder Übermolekeln 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, Ferrite, Germanate, Manganate, Molybdate, Niobate, Osmiamate, Phosphate, Platinat, Rhenate, Antimonate, Stannate, Silicate, Tantalate, Titanate, Vanadate, Wolframate und Zirkonate (Bindung zu Sauerstoff wesentlich heteropolar, ca.  $\geq 38\%$ ).

VII. Anorganische Molekelverbindungen.

VIII. Organische Molekelverbindungen (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 Mischkrystallen wurden nur die geordneten Phasen als selbständige Verbindungen gezählt, z. B.  $\text{AuCu}_3$ , nicht aber Gebilde wie (Au, Cu) mit statistischer, isomorpher 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.:  $\text{O}_h$  39,7,  $\text{D}_{4h}$  9,9,  $\text{D}_{2h}$  7,1,  $\text{T}_d$  6,3,  $\text{D}_{3d}$  5,2,  $\text{D}_{6h}$  1,9%, alle übrigen je  $< 1,9\%$ . — TG.: F + R 30,8, P 28,3, C + H 25,5, I 15,4%. — RG.: s. 54,1, as. 41,8, hs. 4,1%. Speziell:  $\text{D}_{6h}^4$  17,2,  $\text{O}_h^5$  14,4,  $\text{O}_h^1$  13,7%, zusammen 45,3% auf nur 3 RG.!;  $\text{O}_h^7$  6,5,  $\text{D}_{4h}^{17}$  4,1,  $\text{O}_h^9$  4,0,  $\text{D}_{3d}^5$  3,6,  $\text{T}_d^2$  3,3%; alle anderen je  $< 3,3\%$ . — Die dichtesten Kugelpackungen [kubisch (F), hexagonal], welche von den Metallen bevorzugt werden, bedingen die grossen Prozentzahlen von  $\text{O}_h^5$  und  $\text{D}_{6h}^4$ . Bei Legierungen, hingegen nicht bei den Elementen, ist auch die kub. einfache TG. (z. B. CsCl-Typ) häufig; dies bewirkt, dass  $\text{O}_h^1$  in den 3. Rang kommt. In  $\text{O}_h^7$  kommt das Diamantgitter vor,  $\text{D}_{4h}^{17}$  ist tetr. iz. ( $\equiv$  allseitig-flz.),  $\text{O}_h^9$  ist kub. iz.,  $\text{D}_{3d}^5$  weist ein rhombisch einfaches Gitter auf und  $\text{D}_{2h}^{16}$  ist durch die Möglichkeit, deformierte hexagonal dichteste Packungen zu erzeugen (*P. Niggli*<sup>1)</sup>), ausgezeichnet.

<sup>1)</sup> Z. Kryst. 64, 357—372 (1926).

Tabelle 1.

|          | I | II | III | IV | V  | VI | VII | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | n. M. | $\Sigma''$ |
|----------|---|----|-----|----|----|----|-----|-----------|------|----------|-------|------------|
| Cl,1 P*  | — | —  | —   | —  | —  | 1  | —   | 1         | 13   | 14       | 1     | —          |
| Cl,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        | 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    | 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 | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | n.M. | $\Sigma''$ |
|----------|----|----|-----|----|----|----|-----|-----------|------|----------|------|------------|
| 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        | 2    | —          |
| 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         | 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        | 1    | —          |
| 21 C'    | 1  | 3  | —   | —  | 1  | 2  | —   | 7         | 1    | 8        | 4    | 3          |
| 22 C'    | —  | —  | —   | —  | —  | —  | —   | —         | —    | —        | —    | —          |
| 23 F*    | 1  | —  | —   | 1  | —  | —  | 2   | 4         | —    | 4        | —    | 4          |
| 24 F'    | 2  | —  | —   | —  | 3  | —  | 1   | 6         | —    | 6        | 2    | 4          |
| 25 I*    | —  | —  | —   | —  | —  | —  | —   | —         | 1    | 1        | —    | —          |
| 26 I'    | 1  | 1  | 1   | —  | —  | —  | —   | 3         | —    | 3        | —    | 3          |
| 27 I     | —  | —  | —   | —  | —  | —  | —   | —         | —    | —        | —    | —          |
| 28 I     | —  | —  | —   | 2  | —  | 1  | —   | 3         | —    | 3        | —    | 3          |
| S4,1 P*  | —  | —  | —   | —  | —  | —  | —   | —         | —    | —        | —    | —          |
| 2 I*     | 4  | —  | —   | —  | —  | 2  | —   | 6         | 6    | 12       | 1    | 5          |
| 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        | —    | 3          |
| 5 I*     | —  | —  | —   | —  | 1  | 4  | —   | 5         | 6    | 11       | 3    | 2          |
| 6 I      | —  | —  | —   | —  | 5  | 21 | —   | 26        | 4    | 30       | 4    | 22         |
| D2d,1 P* | —  | —  | —   | 3  | —  | —  | —   | 3         | —    | 3        | —    | 3          |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

|          | I | II | III | IV | V | VI | VII | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | n.M. | $\Sigma''$ |
|----------|---|----|-----|----|---|----|-----|-----------|------|----------|------|------------|
| 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  | —   | 6         | —    | 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        | —    | 1          |
| 13 P     | — | —  | 1   | —  | — | —  | —   | 1         | —    | 1        | 1    | —          |



Tabelle 1 (Fortsetzung).

|          | I  | II | III | IV | V | VI | VII | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | n.M. | $\Sigma''$ |
|----------|----|----|-----|----|---|----|-----|-----------|------|----------|------|------------|
| 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    | 2        | —    | 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      | —  | —  | —   | —  | 1 | 10 | —   | 11        | 1    | 12       | 2    | 9          |
| C6h,1 C* | —  | —  | —   | 1  | — | —  | —   | 1         | —    | 1        | 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* | —  | —  | —   | —  | — | —  | —   | —         | —    | —        | —    | —          |
| 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 | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | n.M. | $\Sigma''$ |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|------|----------|------|------------|
| 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        | 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:  $O_h^5$  21,6,  $D_{6h}^4$  10,1,  $T_d^6$  6,7,  $T_h^6$  6,7,  $D_{3d}^5$  5,8,  $D_{2h}^{16}$  5,8,  $C_{2h}^5$  5,3,  $O_h^7$  3,9,  $D_{3d}^5$  3,9%, alle anderen je < 3,9%.  $O_h^5$  wird durch den  $MgS$ -[ $\equiv NaCl$ ]-Typ bedingt, NiAs-Typ erzeugt  $D_{6h}^4$ , Zinkblende- $T_d^6$ , Pyrit- $T_h^6$  und  $TiS_2$ -[ $\equiv CdJ_2$ ]-Typ  $D_{3h}^3$  (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  $\leq$  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:  $O_h^7$  22,8,  $O_h^5$  9,8,  $T_h^7$  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  $O_h^7$ , der NaCl- und  $CaF_2$ -Typ dasjenige von  $O_h^5$ ; die Sesquioxyde der seltenen Erden (C-Form) krystallisieren in  $T_h^7$ ;  $BaO_2$ -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:  $O_h^5$  34,3,  $D_{2h}^{16}$  8,4,  $D_{3d}^5$  5,2,  $O_h^5$  5,0,  $C_{3i}^2$  4,7,  $T_d^2$  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  $O_h^5$  herrscht vor;  $D_{2h}^{16}$ , durch die Möglichkeit deformiert hexagonal dichteste Packungen zu realisieren<sup>1)</sup> charakterisiert, umfasst den  $PbCl_2$ -Typ, in welchem wirklich eine solche Packung auftritt, dazu noch den Baryttyp von  $Ba[BeF_4]$ , usw. Der  $CdJ_2$ -Typ bedingt  $D_{3d}^3$ , der CsCl-Typ die RG.  $O_h^1$  usw.

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

<sup>1)</sup> Z. Kryst. **64**, 327—372 (1926).

bindungen 1. Art (*P. Niggli*<sup>1),2)</sup>). 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<sub>2h</sub> 17,1, T<sub>d</sub> 15,4, C<sub>2h</sub> 12,8, T<sub>h</sub> 10,0, O<sub>h</sub> 8,6, D<sub>3d</sub> 5,0, D<sub>2</sub> 3,9, C<sub>3v</sub> 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<sub>d</sub><sup>2</sup> 15,1, D<sub>2h</sub><sup>16</sup> 10,7, T<sub>h</sub><sup>6</sup> 8,6, C<sub>2h</sub><sup>5</sup> 7,9, O<sub>h</sub><sup>5</sup> 5,7, D<sub>2</sub><sup>4</sup> 3,6 %, alle anderen je < 3,6 %. Die hochsymmetrische RG. T<sub>d</sub><sup>2</sup> ist durch die Verbindungen [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]-(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> usw. bestimmt. Daneben treten jetzt deutlich niedriger symmetrische Strukturen (D<sub>2h</sub><sup>16</sup>-Baryttyp; C<sub>2h</sub><sup>5</sup>, D<sub>2</sub><sup>4</sup> 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*<sup>2)</sup>). Beispiele: Von den Plagioklasen wurden nur die Endglieder Albit Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] und Anorthit Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], nicht ihre Mischkrystalle (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 übrigen 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<sub>2h</sub> 17,8, D<sub>2h</sub> 14,2, O<sub>h</sub> 14,2, D<sub>4h</sub> 6,9, D<sub>3d</sub> 6,5, C<sub>4h</sub> 5,5, C<sub>3i</sub> 4,5, C<sub>6h</sub> 4,1, T<sub>d</sub> 4,1, D<sub>3</sub> 3,0, D<sub>2d</sub> 2,8, C<sub>i</sub> 2,8, D<sub>6h</sub> 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<sub>2h</sub><sup>16</sup> 7,5, C<sub>2h</sub><sup>6</sup> 6,3, O<sub>h</sub><sup>5</sup> 5,0, C<sub>3i</sub><sup>2</sup> 4,4, C<sub>2h</sub><sup>5</sup> 4,5, C<sub>4h</sub><sup>6</sup> 4,3, C<sub>2h</sub><sup>3</sup> 4,3 %, die anderen je < 4,3 %. — D<sub>2h</sub><sup>16</sup> 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<sub>2h</sub><sup>16</sup> wird damit verständlich (vgl. Note 1, S. 873).

Die Anorganischen Molekelverbindungen (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. Tetraedermolekeln AB<sub>4</sub> bevorzugen natürlich kubische RG.

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

<sup>1)</sup> Z. Kryst. **75**, 502—524 (1930).

<sup>2)</sup> 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,  $D_2$  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,  $C_{3i}$  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:  $O_h^5$  13,7,  $D_{2h}^{16}$  6,3,  $D_{6h}^4$  6,1,  $O_h^1$  5,7,  $O_h^7$  5,3 % (zusammen 37,1 % auf 5 RG.),  $T_d^2$  4,3,  $C_{2h}^5$  3,4,  $D_{3d}^3$  3,0,  $T_h^6$  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,  $C_2$  14,6,  $D_2$  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,  $C_2^2$  11,8,  $D_2^4$  10,4 %, zusammen demnach 43,9 % auf ausschliesslich 3 RG (!),  $D_{2h}^{16}$  3,4,  $C_{2h}^6$  3,4 %, alle anderen  $\leq$  2,7 %. Die drei sondergleichen ausgezeichneten RG.  $C_2^2$ ,  $C_{2h}^5$  und  $D_2^4$  haben das Gemeinsame, dass in ihnen entweder nur 2-zählige Schraubenachsen ( $C_2^2$ ,  $D_2^4$ ) oder solche Achsen mit nur Gleitspiegelebenen und Symmetriezentren zusammen ( $C_{2h}^5$ ) 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 Molekeln 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 R.G. (mit Sicherheit) bekannt sind, wobei noch die neuesten Literaturangaben (bis 30. Mai 1942) berücksichtigt wurden, nach diesen R.G., 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<sub>2h</sub> 20,2, D<sub>2h</sub> 19,3, O<sub>h</sub> 15,4, D<sub>4h</sub> 6,2, D<sub>3d</sub> 6,0, T<sub>d</sub> 3,7, D<sub>6h</sub> 3,7, T<sub>h</sub> 2,7, C<sub>6h</sub> 2,7, C<sub>3v</sub> 2,7, C<sub>3i</sub> 2,1 %, alle anderen je < 2,1 %. — TG.: P 41,0, C + H 26,1, F + R 24,4, I 8,5 %. — R.G.: as. 56,0, s. 31,0, hs. 13,0 %. Speziell: D<sub>2h</sub><sup>16</sup> 9,5, C<sub>2h</sub><sup>5</sup> 8,3, O<sub>h</sub><sup>5</sup> 6,8, O<sub>h</sub><sup>7</sup> 5,4, C<sub>2h</sub><sup>6</sup> 5,0, C<sub>2h</sub><sup>3</sup> 4,6, D<sub>6h</sub><sup>4</sup> 3,1, C<sub>6h</sub><sup>2</sup> 2,5, D<sub>3d</sub><sup>5</sup> 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<sub>h</sub> 31,8, D<sub>4h</sub> 10,0, D<sub>2h</sub> 9,4, D<sub>6h</sub> 7,9, D<sub>3d</sub> 7,9, T<sub>d</sub> 6,9, T<sub>h</sub> 5,1, C<sub>2h</sub> 4,3, C<sub>3i</sub> 2,1 %, alle anderen je ≤ 1,9 %. — TG.: F + R 35,4, P 33,5, C + H 19,8, I 11,3 %. — R.G.: s. 50,1, as. 43,3, hs. 6,6 %. Speziell: O<sub>h</sub><sup>5</sup> 15,8, O<sub>h</sub><sup>1</sup> 7,2, D<sub>6h</sub><sup>4</sup> 7,2 (zusammen 30,2 %), O<sub>h</sub><sup>7</sup> 5,3, D<sub>2h</sub><sup>16</sup> 5,2, T<sub>d</sub><sup>2</sup> 5,2, T<sub>h</sub><sup>6</sup> 3,1, D<sub>3d</sub><sup>5</sup> 3,1, D<sub>4h</sub><sup>7</sup> 3,1 % (zusammen 27,1 %), alle übrigen je ≤ 2,1 %. — Bei den synthetischen Produkten herrschen hochsymmetrische (O<sub>h</sub>, D<sub>6h</sub>), dichtest gepackte (F + R neben P), symmorphe, bei den natürlichen Mineralien niedrigsymmetrische (D<sub>2h</sub>, C<sub>2h</sub>), einfach-primitive (P), asymmorphe 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 Krystallsysteme, 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  |
| $\Sigma'$ | 22 | 195 | 307 | 274 | 272 | 222 | 850 |
| VIII      | 35 | 420 | 261 | 90  | 52  | 26  | 37  |
| $\Sigma$  | 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  |
| $\Sigma'$ | 756  | 457 | 228 | 701 |
| VIII      | 693  | 147 | 37  | 44  |
| $\Sigma$  | 1449 | 604 | 265 | 745 |
| nat. Min. | 213  | 136 | 44  | 126 |

Tabelle 4.

|     | I   | II | III | IV  | V   | VI  | VII | $\Sigma'$ | VIII | $\Sigma$ | 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 R.G. und ihren Eigenschaften wohl in erster Linie die Schmelztemperatur in Frage, wie dies von *W. Fischer*<sup>1)</sup> 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. Mitteilung <sup>2)</sup>).

### 3 $\alpha$ - und 3 $\beta$ -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) berichtet<sup>2)</sup>, wobei jedoch die angegebene Lage der Doppelbindung noch nicht bewiesen war. Wir beschreiben nun die Überführung des Methylesters (I) in 3 $\alpha$ - und 3 $\beta$ -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*<sup>3)</sup>. Sie gelang ebenfalls mit Hilfe von Natriumamalgam oder

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **158**, 200—210 (1941).

<sup>2)</sup> 14. Mitteilung, *V. Burrekhardt, T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 821 (1942).

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