

of 30 degrees with respect to the first direction. For example the angle of turning is for the marked region on the photograph 24 degrees. Furthermore, a hexagon, seen in projection, is not always regular.

A possible explanation for this fact may be, that the Muscovite contains regions, which are slightly turned one with respect to the other. On the other side, the surface of the Muscovite after heating may not be so completely flat as before, and so contains hills and depressions. Platin crystals, adhering to such a plane, will show in projection not always a regular hexagon. An experimental proof of this explanation is difficult; because of the using of immersion objective the multiple-beam interferometry cannot be applied simultaneously.

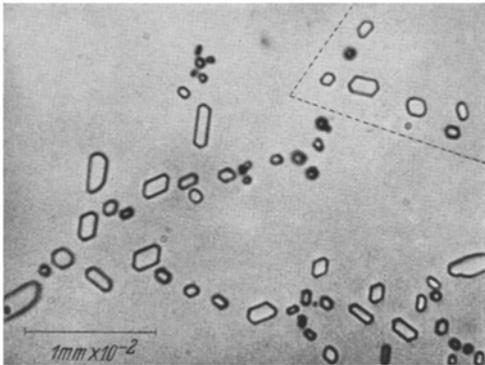


Fig. 2. Oriented overgrowth of Platin crystals on Muscovite. To increase the visibility, a thin film of Silver was evaporated.

This work is part of a research schema supported by I.R.S.I.A. (C.E.S.). I am indebted to Carbon and Carbide for a research fellowship, also to Prof. W. DEKEYSER and DR. AMELINCKX for discussion and interest in this work.

Universiteit te Gent, Lab. voor Kristallografie, Geologisch Instituut, Rozier, 6, Gent (Belgium).

E. VOTAVA.

Eingegangen am 4. April 1953.

¹⁾ PIGEON, L.: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 110, 79 (1890).

Der Einfluß der Polarisationskräfte auf Art und Eigenschaften anorganischer Gittertypen.

Der Chemiker ist gewohnt, ein edelgasförmig gebautes Ion, z. B. ein Chlorion, als kugelsymmetrisch gebaut anzusehen, da die Dichteverteilung der Elektronen der äußeren Schale, die durch die Summe über die Quadrate der Eigenfunktionen wiedergegeben wird, diese Symmetrie besitzt. Für das quantenmechanische Verhalten der Elektronen sind aber die Eigenfunktionen selbst maßgebend. Man kann daher sagen, daß Wechselwirkungskräfte in beliebigen Kraftfeldern im allgemeinen dann am größten sind, wenn sie in den Raumrichtungen um ein herausgegriffenes Atom oder Ion wirksam sind, in denen die Eigenfunktionen der äußeren Elektronen des betreffenden Teilchens die größten Werte besitzen. Für die rein elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen einem Ion und einem Elektronenpaar eines benachbarten Gegenions kann dies angenommen werden. Allgemein bekannt ist die Richtungsabhängigkeit der sog. Austauschkräfte, daß Elektronenpaare zwischen Anion und Kation gemeinsam sind (homöopolare Bindung) bzw. Elektronenpaare des Anions an unbesetzten Quantenzuständen des benachbarten Kations angeteilt werden (semipolare Bindung).

Faßt man all diese Wechselwirkungen unter dem Oberbegriff Polarisation zusammen, so müssen also in Kristallgittern die Polarisationskräfte dann am stärksten sein, wenn die Umgebung der Kationen und Anionen den Elektronenkonfigurationen der äußersten Schalen entsprechen. Ein Anion mit seinen sechs *p*-Elektronen strebt daher danach, sechs Kationen in oktaedrischer Konfiguration anzulagern, bzw. es umgibt sich mit vier Kationen, wenn die *s*- und *p*-Elektronen eine Hybridbildung eingegangen sind (*s*²*p*⁶-Hybrid, Tetraederkonfiguration).

Wenn gleich in Ionenkristallen die COULOMBSCHEN Wechselwirkungen ohne Berücksichtigung der oben definierten Polarisationskräfte im Verein mit den Größenverhältnissen der Ionen den Gittertyp im wesentlichen bestimmen, so gibt es

doch Fälle, in denen sich die Polarisationskräfte bemerkbar machen und manchmal sogar entscheidend sind für die Ausbildung des Gitters.

Selbst in Gittern vom Typ des Flußspates kann man beobachten, wie die Tetraederkonfiguration des Anions gegen äußere Einflüsse eine gewisse Resistenz zeigt, die kaum rein elektrostatisch zu deuten ist. Ein gewisser Gerüstcharakter entsprechend dem der Silikate macht sich darin bemerkbar, daß z. B. im C-Oxyd-Typ dreiwertiger Elemente (z. B. Y₂O₃) Hohlräume vorhanden sind, die dadurch entstehen, daß entsprechend dem geringeren Sauerstoffgehalt 1/4 aller Sauerstoffplätze des Flußspatgitters unter Hohlräumbildung nicht besetzt sind. Das BiF₃-Gitter kann in Analogie zu den Salzen der MILLONSCHE Base [NHg₂]⁺ OH⁻ · xH₂O¹⁾ aufgefaßt werden als ein positiv geladenes Gerüst von BiF₃ mit Flußspatstruktur, in dessen Hohlräumen sich die restlichen Fluorionen befinden.

Die besondere Stabilität einer Oktaederkonfiguration um ein beliebiges edelgasförmig gebautes Anion macht sich darin bemerkbar, daß der Gittertyp des Kochsalzes außerordentlich verbreitet ist. Im Cs-Cl-Typ mit würfelförmiger Umgebung der Anionen kristallisieren im wesentlichen die Caesiumhalogenide CsCl, CsBr und CsJ. Sowohl Anion wie Kation sind lediglich einwertig und verhältnismäßig groß, so daß die Polarisationskräfte sehr schwach sind. Bei Unterschreitung des Radienverhältnisses von 0,41 entsteht ein Zinkblende- oder Wurtzitgitter nur dann, wenn die Kationen zweiwertig und damit in der Lage sind, eine *s*²*p*⁶-Hybridbildung der Elektronen des Anions zu erzwingen. Einwertige Li-Ionen sind dazu nicht in der Lage, die Li-Salze kristallisieren daher im Steinsalzgitter, obwohl das Radienverhältnis im LiJ nur 0,35 beträgt.

Die Entstehung der Schichtengitter vom CdJ₂-Typ wurde bisher so gedeutet, daß durch die polarisierende Wirkung der Kationen die Elektronenhülle der Anionen dipolartig verzerrt wird²⁾. Summarisch gesehen, ist diese Aussage richtig. Man kommt aber zu einem tieferen Verständnis dieses Gittertyps, wenn man auf das obengenannte Prinzip zurückgreift und im Auge behält, daß ein Multipol gebildet wird. Im wesentlichen dürften die äußeren Elektronen der Anionen in *p*-Zuständen sich befinden. Die drei ein Anion umgebenden Kationen befinden sich daher angenähert in drei Ecken eines Oktaeders. Wie weit *s*²*p*⁶-Hybridbildung eintritt, ist schwer zu entscheiden. Dann befinden sich die Kationen in drei Ecken eines Tetraeders.

In den Hydroxyden vom Brucittyp bleibt für den Wasserstoff der OH-Gruppe beim Vorliegen eines *s*²*p*⁶-Hybrids lediglich die vierte Tetraederposition übrig. So können die Sauerstoffatome nicht mehr als Akzeptoren einer Wasserstoffbrückenbindung fungieren. Solche Bindungen können aber entstehen, wenn zwischen die Schichten Wasser oder Komplexe wie Co(OH)₃(OH)₂ usw. eingelagert werden. Auf diese Weise entstehen die von W. FEITKNECHT³⁾ so eingehend untersuchten Doppelschichtgitter.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

H. KREBS.

Eingegangen am 20. April 1953.

¹⁾ LIPSCOMP, W. N.: Acta crystallogr. 4, 156 (1951).

²⁾ Siehe z. B. ARKEL, A. E. VAN, u. J. H. DE BOER: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Leipzig: S. Hirzel 1931.

³⁾ FEITKNECHT, W.: Kolloid-Z. 92, 257 (1940); 93, 66 (1940).

Heptaschwefelamidosulfonsäure.

Leitet man über Heptaschwefelimid, S₇NH, bei 0° stark mit Stickstoff verdünntes gasförmiges Schwefeltrioxyd, so wird SO₃ von S₇NH aufgenommen, ohne daß eine Oxydation des S₇NH eintritt. (Unter unseren Bedingungen waren Reaktionszeiten von etwa 2 Std erforderlich.) Ein geringer SO₃-Überschuß kann aus dem karminroten SO₃-Addukt durch Erwärmen auf 25° bei 15 Torr entfernt werden. Es bleibt eine dunkelrote, feste Substanz zurück, die genau 1 Mol SO₃ auf 1 Mol S₇NH enthält. Die Verbindung, die der Analyse nach die Zusammensetzung S₇NSO₃H besitzt, ist sehr reaktionsfähig. Sie reagiert mit trockenem NH₃ sofort unter Bildung von S₇NH und Ammoniumamidosulfonat, H₂NSO₃NH₄. An der Luft wird das rote S₇NSO₃H schnell hydrolytisch gespalten, und dabei färbt es sich gelbbraun. Bei der Umsetzung mit Wasser gehen etwa 60% des S₇NSO₃H in S₇NH und Schwefelsäure über; 40% des S₇NSO₃H werden zu Amidosulfonsäure, Schwefel und Schwefeldioxyd hydrolysiert.

Die Bildung von Amidosulfonsäure bei der Hydrolyse zeigt, daß im S₇NSO₃H die SO₃-Gruppe am Stickstoffatom gebunden ist. Da S₇NH selbst einen gewellten Ring darstellt,

