

Wenn der Studierende dieses Schema richtig verstanden hat, so ist er immer imstande, sofort zu erkennen, welchen Quadranten er im Gesichtsfeld seines Mikroskops hat. Dabei können sämtliche Balken aus dem Gesichtsfeld des Mikroskops vollständig verschwinden (Fig. 6). Man braucht nur zu wissen, welchen Charakter der Bewegung der letzte durch das Gesichtsfeld des Mikroskops gewanderte Balken besaß, um dadurch die Nummer des im Gesichtsfeld vorhandenen Quadranten richtig zu beurteilen. Z. B.:

- a) die Bewegung des Balkens war
horizontal nach oben (Balken 2),
es ergibt sich hiermit Quadrant II;
- b) die Bewegung des Balkens war
vertikal nach rechts (Balken 3),
es ergibt sich hiermit Quadrant III usw.

Will man den Quadrant I im Gesichtsfeld erhalten, um die Färbung dieses Quadranten nach einer Einschaltung des Gipsplättchens erkennen, so wird man folgenden Balken durch das Gesichtsfeld des Mikroskops laufen lassen:

- c) vertikal nach links (Balken 1),
es ergibt sich hiermit Quadrant I (Fig. 6).

Rechts von dem letzten, vertikal nach links gewanderten Balken liegt der gewünschte Quadrant I; schiebt man das Gipsplättchen in das Mikroskop ein, so wird hiermit die Frage über den Charakter der Doppelbrechung erledigt.

Auf Grund desselben Prinzips kann man das beschriebene Modell auf verschiedene Weise modifizieren und verbessern.

Institut für angewandte Geologie und Mineralogie
am Polytechnikum in Nowotscherkassk.

Ueber die topischen und die Valenz-Parameter.

Von A. Fock in Berlin.

Die von BECKE¹ und MUTHMANN² aufgestellten topischen Parameter χ , ψ und ω werden bekanntlich aus den geometrischen Konstanten eines Kristalls in der Weise hergeleitet, daß man die kristallographischen Achsen a , b , c mit dem topischen Faktor

$$\sqrt[3]{\frac{V}{a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A}}$$

multipliziert. In dieser Formel bedeutet V das beobachtete Molekularvolumen (Quotient aus Molekulargewicht und spezifischem Ge-

¹ Anzeiger d. k. Akad. d. Wissensch. Math. Abt. **30**. p. 204. (1893.)

² Zeitschr. f. Krist. **22**. p. 497. (1894.)

wicht) und der Nenner $a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A$ stellt das berechnete Molekularvolumen dar, wie es sich auf Grundlage der Raumgittertheorie ergibt; denn dem Molekularvolumen einer Substanz entspricht hiernach der Voluminhalt eines Elementarparallelepipedes, und dessen Kanten und Winkel werden im allgemeinen durch die geometrischen Konstanten $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$ und A, B, C gegeben.

Als Zweck und Aufgabe der topischen Parameter ist es nun hingestellt worden, die Kristallstruktur der isomorphen und morphotropen Reihen anschaulich vergleichbar zu machen und insonderheit die relativen Abstände der Moleküle in den Achsenrichtungen darzustellen. Bei näherer kritischer Überlegung dürfte indessen zunächst die Frage nahegelegt werden, ob dieser Zweck nicht rationeller erreicht werden kann, wenn man einfach den kristallographischen Achsen den topischen Faktor in ausgerechneter Zahl hinzufügt.

Betrachtet man nämlich eine einzelne kristallisierte Substanz für sich allein, so sagen die topischen Parameter hinsichtlich der Kristallstruktur eigentlich nicht mehr aus als die kristallographischen Achsen; beide geben an der Hand der Raumgittertheorie die relativen Abstände der Moleküle in den Achsenrichtungen. Der Unterschied rührt nur daher, daß eine Multiplikation mit einer Zahl stattgefunden hat, deren Größe von den gewählten Maßeinheiten abhängig bleibt. Nach dem ersten Blick müßte dem topischen Faktor

$$\sqrt[3]{\frac{V}{a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A}}$$

ja überhaupt der Zahlenwert 1 zukommen, und zwar insofern, als der Zähler V und der Nenner $a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A$ ein und dieselbe Größe bezeichnen, nämlich das Molekularvolumen, und zwar bei derselben Substanz. Wenn eine andere Zahl resultiert, so ist das darin begründet, daß im Zähler V — als dem gemessenen Molekularvolumen — die konstanten Maßeinheiten der Länge (cm) und Maße (g) stecken, während im Nenner $a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A$ eine solche konstante Einheit nicht zu finden ist, vielmehr die Achse b allein als relative Maßeinheit in Betracht kommen kann.

So lange man also die topischen Parameter als relative Werte betrachtet, und sofern es sich um eine einzelne Substanz handelt, hat also hiernach ihre Aufstellung neben den kristallographischen Achsen sicher keine Berechtigung.

Etwas anders wird freilich die Sachlage, wenn man die topischen Parameter nicht als relative Werte betrachtet, sondern als sogen. absolute Werte, d. i. als Größen, welche in Zentimetern gemessen sind, und das ist insofern möglich, als ihr Produkt — unter Berücksichtigung der Achsenschiefe — den Zahlenwert des

beobachteten Molekularvolumens V liefert. Bei solcher Auffassung aber darf in der Formel für den topischen Faktor der Ausdruck $a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A$ korrekterweise nicht mehr als das Volumen des Elementarepipeds hingestellt werden, sondern muß als eine unbenannte Zahl gedeutet werden, welche das Verhältnis dieses Volumens zu derjenigen Volumeinheit ausdrückt, die durch einen Würfel von der Kantenlänge der Achse b dargestellt wird.

Als absolute Werte betrachtet, bestimmen also hiernach die topischen Parameter die Kantenlängen eines Parallelepipeds, das das gleiche Volumen besitzt, wie das beobachtete Molekularvolumen V , und dessen Form mit derjenigen des Elementarepipeds übereinstimmt oder doch in naher Beziehung steht. Und dividiert man durch die Kubikwurzel aus der AVOGADRO'schen Zahl $N = 6,2 \times 10^{23}$, so erhält man schließlich direkt den Abstand der Moleküle in den Achsenrichtungen, und zwar in Zentimetern ausgedrückt.

Indessen vom Standpunkte der allgemeinsten Strukturtheorie lassen sich diese Werte auch ebensogut als die Dimensionen der Moleküle in den Achsenrichtungen auffassen, denn ob ich mir einen Kristall aus lauter kleinsten Parallelepipeden aufgebaut denke, oder annehme, daß seine Moleküle nach Raumgittern angeordnet sind, erscheint im wesentlichen gleich berechtigt, und die Anzahl der Moleküle bzw. Parallelepipede bleibt in jedem Falle die gleiche. Im ersteren Falle wird angenommen, daß die Moleküle den Raum völlig ausfüllen, im zweiten Falle werden sie dagegen als ausdehnungslos, d. i. als Punkte betrachtet, und beide Annahmen dürften gleichwertigen Bedenken unterliegen.

Unabhängig von diesen beiden Grenzfällen lassen sich die topischen Parameter zwar scheinbar einwurfsfrei als Abstände der molekularen Mittelpunkte deuten, aber stillschweigende Voraussetzung bleibt dabei, daß die kristallographischen Achsen a , b , c auch immer mit den Kanten der kleinsten Elementarepipede zusammenfallen, und darüber dürfte in den meisten Fällen keine sichere Entscheidung möglich sein. Denn für die eindeutige Feststellung des Raumgitters fehlt es — zumal im rhombischen und monoklinen, d. i. den häufigsten Systemen an den erforderlichen bestimmten Kennzeichen, und bei den sogen. zentrierten Raumgittern können ja die Kanten des Elementarepipeds überhaupt nicht bzw. nur z. T. den kristallographischen Achsen parallel gehen. So entspricht z. B. bei dem zweiten monoklinen Raumgitter, bei dem das wirkliche Elementarepiped ein monoklines Prisma darstellt, keine Kante der Symmetrieachse, und wenn man zu dem Zwecke an Stelle des monoklinen Prismas die zentrierte gerade rhomboidische Säule setzt, dann hat man es nicht mehr mit dem eigentlichen und wirklichen Elementarepiped zu tun, und die so resultierenden molekularen Abstände erhalten eine abweichende Bedeutung und können nicht mehr als die kleinsten hingestellt

werden. Desgleichen finden sich unter den vier Raumgittern des rhombischen Systems sogar drei, bei denen sich die Verhältnisse notwendig mehr oder weniger ähnlich gestalten müssen.

Eine allgemeine physikalische Deutung der topischen Parameter behält also immer ihre großen Unsicherheiten und Bedenken, und diese fallen um so mehr ins Gewicht, wenn man jene Zahlen nicht mehr als relative Werte auffaßt, sondern als sogen. absolute Größen, die in Zentimetern gemessen sind.

Als relative Größen betrachtet haben die topischen Parameter gegenüber den kristallographischen Achsen, die ja auch relative Werte der gleichen Dimensionen darstellen, zu wenig voraus, und die Verschiebungen dieser Werte in den isomorphen Reihen, die ja für alle drei Achsen die gleichen sind, dürften einfacher durch die Angabe des topischen Faktors zur Darstellung gelangen, falls nicht schon die Kenntnis des Molekularvolumens für genügend erachtet wird.

Als absolute Werte aber können die topischen Parameter nur ausnahmsweise gelten, nämlich nur dann, wenn das Raumgitter sicher festgestellt ist und zu dem die Kanten des Elementarepipedes den kristallographischen Achsen parallel gehen. Das letztere aber kann in der Mehrzahl der Fälle überhaupt nicht zutreffen.

Die Endfrage bleibt aber schließlich überall, ob eine aufgewendete Mühe und Arbeit auch dem Gegenstande und den Umständen angemessen ist, und die definitive Entscheidung dürfte hier — wie wohl allgemein anerkannt — allein durch den Grad der Fruchtbarkeit gegeben werden können. Nun die Möglichkeit, daß zwischen den richtigen topischen Werten und anderen physikalischen Konstanten einmal ein gesetzmäßiger Zusammenhang aufgefunden wird, ist natürlich nicht ausgeschlossen; und einen Anfang nach dieser Richtung hin kann man vielleicht in der von EINSTEIN¹ aufgestellten Beziehung zwischen den Abständen der Moleküle, den Eigenfrequenzen, dem Wärmeleitungsvermögen sowie dem Atomgewicht erblicken. Indessen wird hierbei zunächst nur der mittlere Abstand der Moleküle in Betracht gezogen, und dementsprechend dürfte auch der topische Faktor hier eher von Bedeutung werden können, als die topischen Parameter. Den letzteren fehlt es jedenfalls einstweilen zu sehr an der nötigen Verwendbarkeit und Fruchtbarkeit und dementsprechend dürfte ihre allgemeine Aufstellung auch keine Berechtigung haben.

Zur Lösung des Hauptproblems der Kristallographie, des sogen. Symmetrieproblems aber können die topischen Werte überhaupt nicht beitragen, und zwar insofern, als sie einzig die Raumgitterstruktur berücksichtigen und nach dieser nur sieben, nicht aber 32 verschiedene Kristallgruppen möglich sind.

¹ Ann. d. Phys. 35. 688. (1911.)

Eine ähnliche Auffassung wurde auch schon von BARLOW und POPE¹ geäußert, indem sie schrieben: „The topic axial ratios however have no signification, which assists in the detection of relationships between crystalline form and molecular constitution; and it is for this reason, that their study has hitherto afforded no information on the subject which could not have been equally well derived from the consideration of the ordinary axial ratios“. Wenn aber die genannten Forscher² an Stelle der topischen Parameter die sogen. Äquivalenz- oder Valenzparameter setzen, so werden dadurch die angeführten Bedenken und Unsicherheiten durchaus nicht verringert, sondern nur wesentlich verstärkt und vermehrt.

Die Valenzparameter ergeben sich, wenn man in der Formel für den topischen Faktor

$$\sqrt[3]{\frac{V}{a \cdot c \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \sin A}}$$

das beobachtete Molekularvolumen V ersetzt durch das Valenzvolumen W , wie solches erhalten wird, wenn man V durch die Anzahl der chemischen Valenzen dividiert, welche in der vorliegenden Verbindung auftreten. Die Berechnung der Valenzparameter läuft demnach ebenso wie die der topischen Parameter darauf hinaus, daß man die kristallographischen Achsen mit ein und derselben Zahl multipliziert, und dementsprechend bleibt auch hier die Frage, ob es nicht ebenso einfach bzw. zweckmäßiger ist, mit den gewöhnlichen Achsen auszukommen und eventuell den Valenzfaktor resp. das Valenzvolumen gesondert zu berücksichtigen.

In Hinsicht auf den heutigen Zustand der Valenzlehre und insonderheit auf die Unterscheidung von Haupt- und Nebervalenzen, Elektrovalenzen etc. kann aber die Bestimmung der Anzahl der Valenzen nicht frei von einer gewissen Willkür bleiben, und demgemäß bringt auch die Aufstellung der Valenzparameter außerordentlich große Gefahren mit sich, die bereits von PANEBIANCO³ hervorgehoben worden sind. Zudem kommt, daß zur Lösung des Hauptproblems der Kristallographie, des Symmetrieproblems, die Valenzparameter ebensowenig beitragen können wie die topischen Parameter, denn für ihre Aufstellung wird gleichfalls einzig die Raumgitterstruktur in Betracht gezogen.

Gegenüber den topischen Parametern aber besitzen die Valenzparameter den großen Nachteil, daß bei ihnen die Möglichkeit einer exakten physikalischen Deutung verloren geht. Während die topischen Parameter sich doch wenigstens in den Fällen, wo

¹ Journ. of Chem. Soc. London. **89**. 1680. (1906.)

² Journ. of Chem. Soc. **91**. 1150. (1907.) **93**, 1528. (1908.) **97**. 2308. (1910.)

³ Rivista da Mineralogia e Cristallografica Italiana. **34**. 5. **35**. 5.

die Natur des Raumgitters sicher festgestellt ist, und überdies die Kanten des Elementarpedes den kristallographischen Achsen parallel liegen, sich einwurfsfrei als Abstände der molukulären Mittelpunkte auffassen lassen, fehlt es bei den Valenzparametern für eine gleiche oder ähnliche Deutung an der nötigen Begründung. Zwar stellt die Summe des Valenzvolumen W das Molekularvolumen V dar, indessen um dem Valenzvolumen allgemein die Form eines Parallelepipedes zuzuschreiben — wie BARLOW und POPE es tun, müßte die Raumgitterstruktur zunächst auch für den Aufbau des Moleküls aus dem Atomen bezw. des Molekularvolumens aus dem Valenzvolumen begründet werden. Das aber erscheint schon wegen der Zahlenverhältnisse vielfach unmöglich, zumal ja die Anzahl der Valenzen und die Anzahl der gebundenen Atome nicht immer übereinstimmen. „Die Prinzipien der dichtesten Packung“ und der „Konstanz des Valenzvolumens“, mit denen operiert wird, können in dieser Hinsicht nichts begründen und sind schließlich ja auch nur ein anderer Ausdruck dafür, daß Atom- und Molekularvolumen im großen und ganzen zu den additiven Größen gehören. Und wenn man allgemein das Atomvolumen als kugelförmig betrachtet, so wäre es wohl näherliegend, auch dem Valenzvolumen die gleiche Gestalt zuzuschreiben. Die Auffassung desselben als Parallelepiped mit Kantenlängen, die den kristallographischen Achsen proportional sind, müßte jedenfalls erst durch neue Tatsachen und Gründe gerechtfertigt werden.

Die Neogenablagerungen des Siebenbürger Beckens.

Von Privatdozent Dr. St. v. Gaál in Kolozsvár.

Mit 5 Textfiguren.

(Schluß.)

Verfolgen wir nun diese Schichten gegen E!

Wie ich bereits erwähnte, ist im Marostale am Fuße der Hügel und der Wasserrisse der **B**-Horizont des mittleren, und **A**-Horizont des oberen Miocäns aufgeschlossen. Den **B**-Horizont des letzteren konnte ich nur bei Oláh-Apahida sehen. In Magyar-Bagó aber orientieren uns die in glimmerigen grauen und gelben Sandschichten sichtbaren Blattdrucke nicht. Aber die Höhenverhältnisse in Betracht nehmend, können wir den **B**-Horizont hypothetisch bestimmen, bemerkend, daß die Limonitsandbank, welche um die Spitze des Hügels (459 m) sichtbar ist, schon auf den obersten —**C**—Horizont hinweisen kann. In Háporton hat den einen Fundort schon Prof. KOCH aufgesucht. Ich selbst habe am SW-lichen Abhang des Ringyik (521 m) aus dem Mergel, der zwischen dem grauen glimmerigen Sand (mit Limonitkonkretionen) gelagert ist, gesammelt. Bemerkenswert ist, daß, obwohl die

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Fock A.

Artikel/Article: [Ueber die topischen und die Valenz-Parameter. 452-457](#)