

Atomgruppen aufgebaut. Die Schwerpunkte der Atomgruppen PP_1 , $P'P_1'$ etc. (Fig. d) bilden ein Punktsystem, welches ein einziges Gitter darstellt; dieses ist durch ein primitives Rhomboeder $\{111\}$ gekennzeichnet, führt also während der Wismutschiebung eine Gitterschiebung aus. Überdies befriedigt es auch die zweite Bedingung der Strukturschiebung, denn offenbar gilt folgender Satz: Ist ein Punktsystem ein einfaches Gitter und führt letzteres eine Gitterschiebung aus, so vollzieht sich eine Strukturschiebung, und zwei oder alle vier der Gleichungstripel (1 a) bis (2 b) sind befriedigt.

Folglich können während der Wismutschiebung die Schwerpunkte jener zweiatomigen Gruppen PP' , P_1P_1' etc. geradlinige und ihrem Abstand von der Gleitfläche proportionale Strecken durchlaufen. Solche Atomgruppe besitzt die gleiche Symmetrie wie der Wismutkristall und besteht aus zwei Atomen, deren jedes vom andern nur etwa $\frac{5}{8}$ so weit entfernt ist wie vom nächsten aller übrigen Atome.

Während der Schiebung bewegen sich wahrscheinlich je zwei Gruppenatome parallel der Ebene der Schiebung im konstanten Bogenabstand π auf einem Kreise, dessen Durchmesser annähernd gleich c ist, entlang einem Bogen von $\frac{73.93\pi}{180}$ im Sinne der Kippung der zweiten Kreisschnittsebene. Jedes Atom beschreibt also eine Zykloide, die aus dem Abstand des betreffenden Atoms von der Gleitfläche, aus der gegenseitigen Entfernung der beiden Gruppenatome und aus der Größe der Schiebung berechnet werden kann. Im übrigen erfährt jedes Atom eine von seiner Symmetrie abhängige Deformation in sich.

Ebenso wie im Wismut vollzieht sich die Schiebung im Antimon.

Schluß.

Das rhomboedrisch kristallisierte Wismut verhält sich während seiner Schiebung so, als bestände es aus zweiatomigen Molekeln, welche die gleiche Symmetrie wie der ganze Kristall und einen Abstand der beiden Atomschwerpunkte von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm besitzen.

Bekanntermaßen löst sich Wismut in viel Blei zweiatomig, in viel Cadmium oder Quecksilber einatomig und liegt seine Dampfdichte bei 1600—1700⁰ zwischen den für Bi und für Bi₂ berechneten. Größere Molekeln als Bi₂ scheinen nicht nachgewiesen zu sein.

Ueber die Existenz, Größe und Bestimmung der Kristallmoleküle.

Von A. Fock.

Die neuerdings mit Hilfe der Röntgenstrahlen ermittelten Kristallstrukturen sollen nach P. v. GROTH¹ den Beweis dafür er-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 47. p. 2063. (1914.) Zeitschr. f. Krist. 54. p. 65 und 498. (1915.)

bringen, daß — abgesehen von den amorphen Körpern und den zyklischen Verbindungen — im festen Zustande chemische Moleküle nicht mehr existieren. Und als Hauptgrundlage für diese Ansicht kommen zunächst wohl die von BRAGG aufgestellten Strukturen der Halogensalze NaCl, KCl, KBr und KJ in Betracht. Diese Körper kristallisieren bekanntlich regulär und gelten allgemein als unzweifelhaft isomorph. Die ihnen zugeschriebenen Strukturen stimmen demgemäß überein und bilden gleichmäßig ein kubisches Raunggitter einfachster Bauart, in dem als Gitterpunkte nicht die chemischen Moleküle, sondern die chemischen Atome auftreten, und zwar derart, daß Metall und Halogen abwechseln. Dementsprechend bilden dann die Metallatome für sich — und ebenso die Halogenatome für sich — ein sogen. flächenzentriertes Würfelgitter; beide Gitter aber erscheinen so ineinandergestellt, daß ein einfaches Würfelgitter mit abwechselnden Atomen resultiert.

Über die gegenseitige Bindung der Atome und ihre räumlichen Dimensionen geben diese Strukturen keinen Aufschluß, wohl aber können hiernach die Lagen der Atommittelpunkte und ihre Abstände als sicher festgelegt gelten.

Beim Betrachten dieser Strukturen muß also scheinbar jedermann sofort zu dem Schluß gelangen, daß hier von chemischen Molekülen nicht mehr die Rede sein kann — da ja ganz offenbar ein völliger Zerfall in die Atome vorliegt.

Indessen wenn man bedenkt, daß wir es hier mit Elektrolyten zu tun haben, deren Atombindungen unzweifelhaft durch Elektronen vermittelt worden, und daß demgemäß in der Struktur auch die Stellung des bindenden Elektrons zu berücksichtigen ist, so bleibt auch eine andere Auffassung möglich.

Vom Standpunkte der Elektronentheorie ist die Formel des NaCl ja Na-E-Cl zu schreiben und im dissoziierten Lösungszustande genügt es, das Elektron dem einen der Atome zuzuordnen, ohne daß die näheren Lagerungsverhältnisse der Berücksichtigung bedürfen. Im kristallisierten Zustande aber haben wir es allgemein mit gerichteten Größen zu tun, und demgemäß muß in der Struktur auch die Richtung in Betracht gezogen werden, in der das bindende Elektron fungiert. Ist in der Verbindungslinie zwischen Metall- und Halogenatom ein Elektron gelagert oder ausgetauscht worden, so liegen vom chemischen Standpunkte jedenfalls andere Verhältnisse vor, als wenn dies nicht zutrifft. Im ersten Falle kann bezw. muß ein Molekülverband existieren bezw. angenommen werden, im letzteren Falle dagegen nicht. Und von den 6 Cl-Atomen, welche in dem Gitter jedes Na-Atom gleichmäßig umgeben, kann schließlich immer nur eins durch die Elektronenbindung ausgezeichnet sein. Über diese Verschiedenheit in der Bindung, d. i. den Verbleib bezw. die Lagerung des bindenden Elektrons in der Struktur, vermögen die Röntgenmethoden keinen Aufschluß zu geben, denn die Reaktion

der Atome gegen die Röntgenstrahlen wird einzig bedingt durch die Atommasse, die Höhe des Atomgewichts, und die Elektronen sind ja dem gegenüber von verschwindender Masse.

Nach den zurzeit bestbegründeten¹ Anschauungen und Vorstellungen ist ja freilich anzunehmen, daß das Bindungs-Elektron von dem Metallatom an das Cl-Atom völlig abgegeben wird und hier den äußeren 7-Ring zu einem 8-Ring ergänzt, d. i. das Cl-Atom negativ aufladet, während das Na-Atom eine positive Ladung erhält. Demgemäß kann dann zwar dem Bindungs-Elektron eine singuläre Stellung gegenüber den anderen Elektronen des 8-Ringes nicht mehr zugeschrieben werden, aber andererseits wird durch diesen Elektronenaustausch eine Verrückung des 8-Ringes in der Richtung zu dem durch die Abgabe des Elektrons positiv geladenem Na-Atom bewirkt, und zudem müssen natürlich die Ebenen der Elektronenringe in beiden Atomen als parallel angenommen werden. Auch bei dieser Auffassung bleibt also in dem Würfelgitter doch schließlich ein jedes Na-Atom mit einem ganz bestimmten Cl-Atom in besonders ausgezeichneter Verknüpfung; nur kommt diese Auszeichnung bzw. Verschiedenheit nicht mehr in den Abständen der Atommittelpunkte zum Ausdruck, wohl aber in der Parallelstellung und der Verrückung der Elektronenringe. Man gelangt also auch auf diesem Wege dazu, in dem Gitter zu unterscheiden zwischen solchen Atomen, die durch Haupt- bzw. Elektrovalenzen gebunden sind, und solchen, welche nur durch Neben- bzw. Kontravalenzen — entsprechend den WERNER'schen Koordinatenzahlen — verknüpft werden, und die nach erster Art verbundenen Atome entsprechen den chemischen Molekülen.

Freilich muß wohl mit der Möglichkeit bzw. Wahrscheinlichkeit gerechnet werden, daß die durch die Hauptvalenzen vermittelte Bindung in dem Gitter keine konstante feststehende ist, und zwar um so mehr, als die Schwingungen des Gitters einen Wechsel begünstigen dürften; aber auch in diesem Falle könnte von einer Aufhebung des chemischen Molekularverbandes schlechthin noch nicht die Rede sein, sie würden nur — zeitlich abwechselnd — verschiedene Atome umfassen und einzig ein mehr oder minder großer Teil der Moleküle könnte als dissoziiert gelten. Es würden also in dem Gitter nur ähnliche Verhältnisse bestehen, wie sie auch in den konzentrierten wäßrigen Lösungen angenommen werden, in denen ja die dissoziierten und nicht dissoziierten Moleküle ständig die Ionen austauschen.

Einstweilen vermögen deshalb die Strukturen der Alkalihalogene den allgemeinen Schluß, daß im kristallisierten Zustande chemische Moleküle nicht mehr existieren, durchaus nicht zu rechtfertigen.

¹ Ann. d. Phys. 49. p. 229. (1916.)

Und was die bisher ermittelten Strukturen von anderen Körpern betrifft, so liegen die Verhältnisse völlig ähnlich, da es sich überall um einfache Substanzen handelt, deren Atombindungen durch Haupt- bzw. Elektrovalenzen vermittelt werden.

Anderweitig aber hat der Schluß auf die Nichtexistenz bzw. den Zerfall der chemischen Moleküle im kristallisierten Zustande bisher nirgends eine wirkliche Stütze gefunden. Für deren reale Fortexistenz sprechen dagegen viele allgemeine Tatsachen — so die Gesetze der Isomorphie und der Morphotropie und der Umstand, daß die Zirkularpolarisation der optisch aktiven Substanzen allgemein beim Kristallisieren erhalten bleibt. Insonderheit aber kommt hier vom exakten Standpunkte wohl in Betracht, daß die VAN'T HOFF'sche Theorie der festen Lösung nicht allein für den amorphen, sondern ebenso auch für den kristallisierten festen Zustand begründet wurde, und diese Theorie müßte hinfällig werden, wenn in den Kristallen keine chemischen Moleküle mehr existierten.

Dazu kommt dann, daß die an der Hand dieser Theorie ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen für den kristallisierten Zustand¹, die auf dem „Verteilungssatz“ bzw. dem Gesetz der chemischen Massenwirkung, d. i. unbestrittenen Naturgesetzen basieren, zu dem eindeutigen Resultat geführt haben, daß im allgemeinen Kristallmolekül und chemisches Molekül übereinstimmen.

Bei den Elektrolyten ließ freilich die für dieses Schlußresultat geforderte Konstanz der Quotienten aus den Konzentrationen im flüssigen und festen Zustande zunächst etwas zu wünschen übrig. In Hinsicht auf die Unsicherheit der Dissoziationsermittlung in den gesättigten Lösungen waren aber Zweifel an der Identität von Kristallmolekül und chemischem Molekül eigentlich niemals berechtigt.

Durch die Auffindung der Tatsache² aber, daß den festen kristallisierten Salzen ein ähnliches Leitungsvermögen zukommt wie den geschmolzenen Körpern, und daß demgemäß auch im kristallisierten Zustande eine gleiche bzw. ähnliche Dissoziation bestehen muß, hat diese früher nicht ganz verständliche Inkonstanz ihre völlige Aufklärung gefunden, und die oben erörterten Kristallstrukturen der Alkalihaloidsalze stehen damit im besten Einklange.

Von größter Wichtigkeit aber ist es schließlich wohl, daß sich die Fortexistenz der chemischen Moleküle in den Kristallen auch noch auf einem anderen, völlig unabhängigen Wege hat begründen lassen. So gelangte TAMMANN³ auf Grund seiner umfangreichen thermodynamischen Studien zu dem Schluß, „daß all-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28. p. 2734. (1895.) Zeitschr. f. Krist. 28. p. 337. (1897.) N. Jahrb. f. Min. etc. 1899. I. p. 71.

² TUBANDT und LORENZ, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. p. 513. (1914.) LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1906. p. 289.

³ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44. p. 3618. (1911.)

gemein bei der Kristallisation normaler Flüssigkeiten das Molekulargewicht sich nicht ändert“.

Eine andere — mehr rein kristallographische — Frage aber bleibt es, ob man die Raumgitter als von den Molekülen oder den Atomen gebildet ansehen will. Insofern sich ja jedes einfache Molekelgitter in so viele einfache und gleiche Atomgitter zerlegen läßt, als das Molekül chemische Atome enthält, erscheinen natürlich beide Auffassungen vom Standpunkte der reinen Theorie gleichberechtigt.

Leugnet man die Fortexistenz der chemischen Moleküle, so dürfen bei den ineinandergestellten Atomgittern keinerlei Verschiedenheiten der Atombindungen vorkommen, andernfalls müssen sie bestehen bzw. nachgewiesen werden. Bei den bisher untersuchten einfachen Verbindungen dürfte eine solche Verschiedenheit durch den Austausch des Elektrons und die dadurch bedingte Verschiebung und Parallelstellung der Elektronenringe genügend wahrscheinlich gemacht sein. Der eigentliche exakte Beweis dafür aber ist wohl in den Tatsachen und Gesetzen zu erblicken, welche der Theorie der festen Lösung zugrunde liegen.

Und in Übereinstimmung damit steht es auch, wenn BRAGG¹ hervorhebt, daß sich unmittelbar und direkt nicht feststellen läßt, ob die reagierenden (reflektierenden) Netzebenen von den Molekülen oder den Atomen gebildet werden, eine Entscheidung darüber vielmehr immer erst durch den Vergleich verschiedener bzw. analoger Verbindungen möglich ist.

Einen unwiderleglichen Beweis für die Nichtexistenz und den völligen Zerfall der chemischen Moleküle im kristallisierten Zustande vermögen die bisher ermittelten Strukturen jedenfalls nicht zu erbringen, und für das Aufkommen der hier bekämpften Ansicht scheint mir schließlich auch der Umstand von Bedeutung zu sein, daß sie von P. GROTH schon im Jahre 1905 in der 5. Auflage seiner Physikalischen Kristallographie p. 294 ohne nähere exakte Begründung vertreten wurde.

Über das marine Miocän im Nordseebecken.

Von Paul Oppenheim.

I.

Unter annähernd gleichem Titel veröffentlichte vor kurzem Herr KARL GRIPP² eine Studie, welche, recht anregend geschrieben, in vielen Punkten Neues bringt. Manches von diesem dürfte wohl

¹ Proc. Roy. Soc. 89. p. 470. (1914).

² Über das marine Altmiocän im Nordseebecken. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XLI. 1915. p. 1—59.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [1916](#)

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

Artikel/Article: [Ueber die Existenz, Größe und Bestimmung der Kristallmoleküle. 392-396](#)