

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Kristallstruktur und chemische Valenz.

Von **J. Beckenkamp** in Würzburg.

Mit 10 Textfiguren.

L. MEYER<sup>1</sup> hat zuerst die Meinung ausgesprochen, daß bei den kristallisierten Körpern der Begriff des Moleküls sich nicht so scharf definieren lasse wie bei den Gasen.

Als regelmäßiges Punktsystem bezeichnet man ein solches, in welchem die Verteilung um jeden Massenpunkt dieselbe ist wie um jeden anderen. Die 65 regelmäßigen Punktsysteme SONHCKE'S setzten einen Kristall mit lauter kongruenten Bausteinen voraus, bestehend entweder aus je einem chemischen Molekül oder aus einem Vielfachen von solchen; doch waren nur die **Schwerpunkte** der Bausteine in Betracht gezogen und diese bildeten ein solches System, daß um jeden Punkt die Anordnung der übrigen dieselbe war wie um jeden anderen. Faßt man aber in einem solchen System die einzelnen Atome ins Auge, welche die Bausteine zusammensetzen, so ist keineswegs um jedes Atom die Anordnung aller anderen Atome des ganzen Systems dieselbe wie um jedes andere. Wohl aber bilden die analogen Atome aller Kristallbausteine für sich ein regelmäßiges Punktsystem. Sobald man also in der früheren Theorie die ein Kristallelement zusammensetzenden Atome als selbständige Bestandteile des Systems auffaßt und nicht mehr als Unterbestandteile eines Kristallbausteins, wenn man sie z. B., um dieser Selbständigkeit Ausdruck zu geben, weiter auseinanderückt, so ist die frühere Theorie bereits in die „verallgemeinerte Theorie“ übergegangen. Nach der erweiterten Theorie SONHCKE'S finden alle bekannten Kristallgestalten ihre unmittelbare Erklärung in der Struktur<sup>2</sup> und der Begriff des chemischen Moleküls und der Valenz ist dabei bedeutungslos geworden.

GROTH definiert dementsprechend den kristallisierten Zustand in folgender Weise: „Ein Kristall ist ein homogener (d. h. in sehr kleinen Abständen periodisch gleich beschaffener) Körper, welcher aus den Atomen in der Art aufgebaut ist, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl ineinander gestellter Raumgitter bestehendes regelmäßiges Punktsystem bilden“. „Moleküle existieren nur in den amorphen Körpern (Gasen, Flüssigkeiten, Kolloiden)“<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> L. MEYER, *Moderne Theorien der Chemie*. 4. Aufl. 1883. p. 303.

<sup>2</sup> Vergl. J. BECKENKAMP, *Stat. u. kinet. Kristalltheorien*. I. Teil. (Geometr. Eigensch. d. Kr.) Berlin 1913.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. Krist.* 1915. 54. p. 73.

In einer weiteren Veröffentlichung<sup>1</sup> äußert sich GROSS wie folgt: „Die im Gase, der Schmelz- oder der gesättigten bzw. übersättigten Lösung vorhandenen Moleküle werden, sobald sie sich einander so nähern, daß sie richtende Kräfte aufeinander ausüben, eine dem Gleichgewichte dieser Kräfte entsprechende gegenseitige Orientierung annehmen, entweder die parallele oder, wenn ihrer Drehung größere Widerstände entgegenwirken (Viskosität der Lösung u. dergl.), eine sogen. Zwillingsstellung. Bei der nun erfolgenden Vereinigung von zwei und mehr Molekülen zu einer Kristallpartikel treten an Stelle eines Teils der bisherigen inneren Atomverbindungen solche zwischen den Atomen benachbarter Moleküle, um die unter den obwaltenden Verhältnissen (Temperatur, Druck) stabile Kristallstruktur zustande zu bringen. Offenbar muß es von der Struktur der betreffenden Moleküle abhängen, welche ihrer Atomverbindungen in dem neuen Gleichgewichtszustande erhalten bleiben und welche durch andere ersetzt werden. Daß in der Tat ein Teil der im Molekül vorhandenen inneren Bindungen auch in den Kristallbau übergeht, beweisen die mannigfachen, bisher erkannten Beziehungen zwischen der Struktur des chemischen Moleküls und der Kristallstruktur bzw. Kristallform“. „Zunächst kommt hier in Betracht die Tatsache, daß zwei analoge Salze wie Kaliumsulfat und -Selenat, welche zweifellos eine übereinstimmende chemische Struktur besitzen, auch eine Übereinstimmung ihrer Kristallstruktur und infolgedessen ihrer Kristallform zeigen, wie es durch die Entdeckung der Isomorphie von MITSCHERLICH nachgewiesen wurde. Ein zweiter für das Fortbestehen intramolekularer Atombindungen in der Kristallstruktur sprechender Umstand ist der, daß die letztere und somit auch die Kristallform in vielen Fällen Symmetrieverhältnisse zeigt, welche unzweifelhaft schon im Molekül vorhanden waren, z. B. eine trigonale Hauptachse bei Substanzen, deren Konstitutionsformel einen deutlich drei- oder sechszähligen Charakter hat, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}(\text{S Ag})_3$ ,  $\text{NaN O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$  u. a. Enthält eine Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert sie daher in zwei Arten von Molekülen, welche zueinander im Verhältnisse der Enantiomorphie stehen, so überträgt sich dieser Charakter stets auch auf die Kristallstruktur und es entstehen aus ihnen zweierlei, nicht deckbar, sondern nur spiegelbildlich gleiche Strukturen bzw. Kristallformen (PASTEUR'Sches Gesetz)“.

In den Strukturbildern von W. H. und W. L. BRAGG sind in der Tat keine Moleküle mehr zu erkennen<sup>2</sup>. Fig. 1 stellt z. B. nach W. L. BRAGG die Struktur des  $\text{NaCl}$  und des  $\text{KCl}$  dar,

<sup>1</sup> Über Ringbildung und Kristallstruktur. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1914. 47. p. 2063.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Krist. 1915. 54. p. 67.

wenn man etwa die für sich ein vierfach-kubisches Gitter darstellenden (vollen) Punkte als die Schwerpunkte der Cl-Atome und die für sich ebenfalls ein vierfach-kubisches Gitter darstellenden Ringe als die der Na- bzw. K-Atome betrachtet. Da beim KCl der Unterschied zwischen den Atomgewichten von K und Cl nur gering ist, so hat das BRAGG'sche Strukturbild des Sylvin mit großer Annäherung die Eigenschaften eines einfach-kubischen<sup>1</sup> Gitters. Es läßt sich in der Tat aus dem BRAGG'schen Bilde (Fig. 1) nicht ersehen, ob z. B. das die Mitte des dargestellten

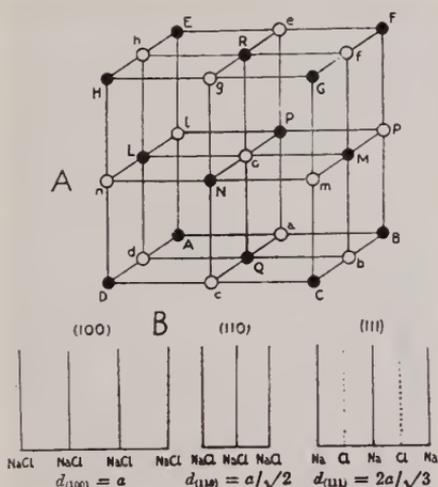


Fig. 1.

A. Anordnung der Atome beim Steinsalzkristall. Die (vollen) Punkte mögen Cl-Atome, die Ringe Na- bzw. K-Atome darstellen. B zeigt die Art der Besetzung und die Abstände der mit Atomen besetzten Schichten. (Nach W. L. BRAGG)

Kubus einnehmende Na-Atom e zu dem Cl-Atom L oder M, N, P, Q oder R gehört; es ist also nach diesem Strukturbilde völlig unbestimmt, welche benachbarten Na- und Cl-Atome ein chemisches Molekül bilden. Die höhere Symmetrie der BRAGG'schen Bilder von Steinsalz und Sylvin spricht anscheinend allerdings gegen die Möglichkeit einer Valenz zwischen zwei bestimmten Na- und Cl-Atomen, vorausgesetzt, daß 1. die BRAGG'schen Bilder tatsächlich die Anordnung der Gesamtheit der Atome angeben und daß 2. die untersuchten Steinsalzplatten tatsächlich wie BRAGG voraussetzt, homogen waren. BRAGG leitet für KCl die gleiche Struktur ab wie

<sup>1</sup> In J. BECKENKAMP, Stat. u. kinet. Kristallth. II. Teil, Kristalloptik, Berlin 1915, p. 633 Zeile 18 v. o. steht statt dessen durch ein Versehen: „doppelt-kubisch“.

für NaCl, und doch kristallisiert KCl nicht holödrisch, sondern pentagonikositetraedrisch<sup>1</sup>.

Im Gegensatz zu den BRAGG'schen Strukturbildern sprechen die vom Verfasser abgeleiteten Bilder nicht gegen die Existenz von chemischen Molekülen.

Stellen in Fig. 2 die Mittelpunkte der weißen Kugeln den Schwerpunkt je eines Si-Atoms dar und liegen auf den kurzen weißen Stäben beiderseits vom Mittelpunkt gleichweit entfernt je

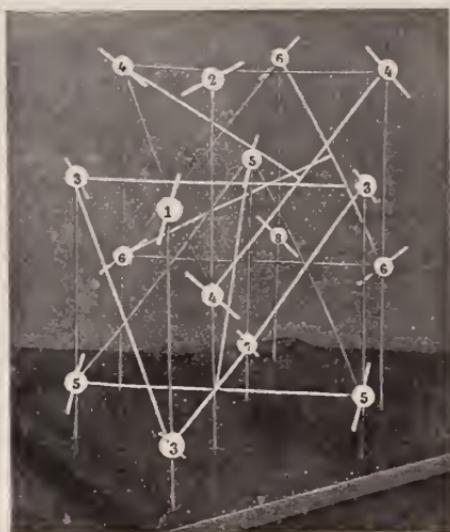


Fig. 2.

Anordnung  $q_R$  von Massenelementen mit einer bevorzugten Richtung nach dem doppelt-kubischen Gitter. Die bevorzugte Richtung wechselt nach den vier Oktaedernormalen; von denjenigen oktaedrischen Schichten, welche zu der von vorn oben nach rückwärts unten laufenden Oktaedernormalen senkrecht stehen, sind die Schichten 4, 5, 6 monoklin und im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers gegeneinander um  $60^\circ$  gedreht; die Schicht 3 ist hexagonal. Die Gesamtanordnung wäre regulär, doch ist nur die vertikale Achse eine zweizählige Schraubenachse.

ein Schwerpunkt eines O-Atoms, so gibt die Figur die von ihm abgeleitete Struktur des Quarzes. Für den Abstand je eines O-Atomes vom Si-Atom läßt sich zur Zeit zwar keine bestimmte Angabe machen; die Stäbe geben deshalb nur die Richtung an, in welcher die O-Atome zu ihrem Si-Atom liegen. Geht man in der Richtung eines Stabes bis zum nächsten Si-Atom, teilt den Abstand zwischen den beiden Si-Atomen in fünf Teile und trägt

<sup>1</sup> Vergl. P. GROTH, Chemische Krist. 1906. 1. p. 178.

von dem ersten Si-Schwerpunkte aus zwei Teile auf dem Stabe ab, so liegt hier der Schwerpunkt eines O-Atomes, wenn der Abstand zwischen den Si- und O-Atomen des Quarzes der gleiche ist wie zwischen den Fe- und S-Atomen des Pyrits. Je eine Kugel mit dem sie durchsetzenden Stabe deutet somit ein chemisches Molekül  $\text{SiO}_2$  an. Die Schwerpunkte dieser Moleküle bilden ein doppelt-kubisches Raumgitter (Fig. 3). Unterdrückt man in Fig. 2 alle Moleküle bis auf diejenigen, deren Achsen parallel sind, so erhält man ein vierfach-kubisches Gitter (Fig. 4). Das doppelt-kubische Gitter der Fig. 2 besteht somit aus vier sich gegenseitig durchdringenden vierfach-kubischen Gittern. Betrachten wir ein solches



Fig. 3



Fig. 4.

vierfach-kubisches Gitter, so erhält man die Lagen der O-Schwerpunkte durch einfache Schiebung aus den Lagen der Si-Schwerpunkte. Das vierfach-kubische System der einander parallel gestellten chemischen Moleküle kann also auch aufgefaßt werden als die Vereinigung von drei einander kongruenten vierfach-kubischen Gittern, von welchen das eine die Schwerpunkte von Si-Atomen, die beiden anderen die Schwerpunkte von O-Atomen darstellen. Indem wir nun die vier ineinander gestellten vierfach-kubischen Gitter in gleicher Weise auffassen, zerlegen wir das doppelt-kubische Gitter der Molekülschwerpunkte in eine Anzahl von vierfach-kubischen Gittern der Atomschwerpunkte.

Das von SOHNCKE und BRAGG für den Quarz abgeleitete System der Si-Atome bildet von diesem, vom Verf. schon vor BRAGG entwickelten System der Si-Atome nur ein bevorzugtes Teilsystem.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> wurde vom Verfasser nachzuweisen versucht, daß die Kräfte, welche die Atome im Molekül zusammenhalten, von der gleichen Art sein müssen wie diejenigen, welche die Moleküle im Kristallverbande halten. Es sind dies die geometrischen Verhältnisse der Wirkungsweiten der betreffenden Bauelemente und die Elektroaffinität. Aus Beziehungen der Achsenverhältnisse zu den Atomgewichten und den Molekularvolumina der Dioxide der vierten Reihe des periodischen Systems der Elemente schließt er<sup>2</sup>, daß von den Atomen Schwingungen ausgehen, deren Wellenlängen eine Funktion des Atomgewichts und von der Größen-

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 1906. 42. p. 448.

<sup>2</sup> Sitz.-Ber. d. phys.-med. Ges. Würzburg. 1911. p. 112 (Sep.-Abdr. p.38).

ordnung der Wellenlängen der Röntgenstrahlen sind. Durch Interferenz dieser Wellen ergibt sich die gegenseitige Lagerung der Atome sowohl im Moleküle als auch im Kristall.

Bei der Untersuchung der Mineralien der Rutilreihe<sup>1</sup> kam Verf. zu der Vermutung, daß der Ausdruck  $R_n = \frac{n}{A_x} A_o$ , worin  $n$  eine für die Reihe des periodischen Systems geltende Ordnungszahl,  $A_x$  das Atomgewicht des betreffenden Elementes und  $A_o$  das des Sauerstoffs bedeuten, die Atomabstände des betreffenden Elements darstelle; der Radius des primären Atombereichs des Sauerstoffs kann gleich 1 gesetzt werden.

Diese Beziehung zwischen Atomgewicht und relativem Abstände zwischen den gleichartigen Atomen wurde auch bei den Mineralien der Calcitgruppe (und bei vielen anderen) bestätigt. Sie führt zu der Hypothese, daß das Atom aus gleichartigen Bausteinen — Uratomen — besteht, welche gleichartige Schwingungen aussenden; der Phasennullpunkt der Schwingungen folgt bei den einzelnen Uratomen in gleichen Zeitabständen nacheinander. Die Schwingungszahl einer vom Schwerpunkte des Atoms ausgehenden resultierenden (Summations-) Schwingung müßte dann proportional mit dem Atomgewichte sein. Die obige Beziehung deutet aber an, daß  $n$ -Atomteile (oder wohl richtiger ein Multiplum von  $n$ -Atomteilen) mit gleicher Phase schwingen.

Setzen wir  $n$  für O, N und Cl gleich 1, für K gleich 2, dann verhalten sich nach dieser Formel die Wirkungsweiten von Na und Cl wie 3,08 : 2, also annähernd wie 3 : 2 = 1 : 0,666. Das Verhältnis 2 : 3 steht dem Verhältnisse 0,7071 : 1 der Punktabstände in der Richtung der Granatoedernormalen  $g$  und der Hexaedernormalen  $h$  näher als irgend ein anderes einfaches Verhältnis und kommt wohl deshalb in der Kristallwelt häufig vor. Wirkt z. B. das Cl-Atom vorwiegend in der Richtung der Granatoedernormalen, so paßt die Wirkungsweite des Natriumatoms annähernd für die Richtung der Hexaedernormalen. Wegen der nahen Beziehung 2 : 3 stören sich aber beide Atomarten auch nicht, wenn sie in einer und derselben Richtung wirken. Nehmen wir z. B. an (Fig. 5),  $Cl_1 k_{Cl}$  und  $Cl_2 k_{Cl}$  seien die normalen Wirkungsweiten des Chloratoms in der Richtung einer Hexaedernormalen und  $Na_1 k'_{Na}$  sowie  $Na_2 k''_{Na}$  die normalen Wirkungsweiten des Natriumatoms in der gleichen Richtung. Reduzieren wir den normalen Abstand  $Cl_1 - Cl_2$  des Cl-Atoms auf die Hälfte, den des Natriums  $Na_1 - Na_2$  auf ein Drittel, d. h. auf  $Cl_1 k_{Cl}$  und  $Cl_2 k_{Cl}$  sowie  $Na_1 k'_{Na}$ ,  $k'_{Na} k''_{Na}$  und  $Na_2 k''_{Na}$ , dann wäre bei  $k_{Cl}$  Platz für ein drittes Cl-Atom, bei  $k'_{Na}$  und bei  $k''_{Na}$  Plätze für zwei weitere Na-Atome. Bei dem BRAGG'schen Bilde sind nun auf zwei in der

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Krist. 1906. 42. p. 449.

gleichen Hexaederebene liegenden benachbarten Netzlinsen in der Richtung der Hexaedernormalen  $h$  diese Punkte tatsächlich so besetzt wie in der dritten und vierten Reihe angedeutet ist. Wäre das Verhältnis der beiden Wirkungsweiten genau gleich  $2:3$ , dann würden Na-Atome genau den Stellen gegenüber liegen, an welchen in der Reihe der Cl-Atome eine entsprechende Stelle für ein Cl-Atom vorhanden wäre, die aber nicht mit einem solchen besetzt ist. Wäre also das Verhältnis genau erfüllt, dann wäre die Anordnung genau regulär-holoedrisch. Da nun aber  $Cl_2 k_{Cl}$  ein wenig kleiner ist als  $Na_1 k'_{Na}$ , so muß die Einschaltung des Systems der Na-Atome in das der Cl-Atome eine Störung der regulär-holoedrischen Symmetrie nach sich ziehen. Würden sich die Na-Atome infolge dieser Störung derart verschieben, daß das Gesamtsystem keine Symmetrie mehr besäße, dann gäbe es im allgemeinen 48 verschiedene Arten der Lagen der Na-Atome, welche sämtlich gleich möglich sind. Die

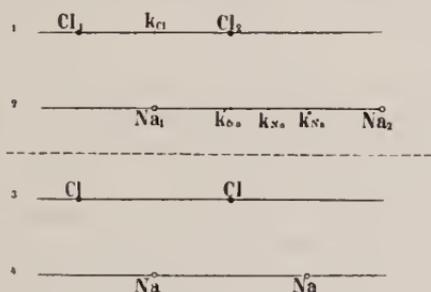


Fig. 5.

streng genommen triklone, aber pseudoreguläre Anordnung kann durch Zwillingsbildungen, bei welchen die Symmetrieelemente der regulär-holoedrischen Klasse Zwillingsselemente werden, kompensiert werden, und wenn der Abstand der aufeinanderfolgenden Moleküle der homogenen Teile nicht größer ist als 10 000 Moleküldurchmesser, dann kann man einen derartigen Zwilling durch kein Mittel von einem regulär-holoedrischen Kristall unterscheiden.

Der Habitus der NaCl-Kristalle ist gewöhnlich würfelig, meist ohne andere Flächen, selten oktaedrisch. Der Habitus der KCl-Kristalle ist ebenfalls gewöhnlich würfelig, jedoch haben die Kristalle von Staffurt meist auch das Oktaeder und nicht selten die Oktaeder- und Würfelflächen gleich groß entwickelt. Die Oktaederflächen scheinen also beim Sylvin etwas mehr begünstigt zu sein als beim Steinsalz. Mehr noch wie aus der Ausbildung der Flächenformen geht die Bevorzugung des Oktaeders beim Sylvin aus dessen piezo-optischem Verhalten<sup>1</sup> hervor. Dem entspricht

<sup>1</sup> Vergl. J. BECKENKAMP, Über die Struktur von Steinsalz. Sylvin und Flußspat. Zeitschr. f. Krist. 1901. 34, p. 605 ff.

das Verhältnis der Radien der Atombereiche des K zu denen des Cl gleich  $7,17:4$ , also annähernd  $6,928:4 = 1:\operatorname{tg} 30^\circ$ . Wirkt also das Chloratom hauptsächlich in der Richtung der Granatoedernormalen g, so paßt der Radius des Atombereiches von K fast genau zu dem Abstände in der Richtung der Leucitoedernormalen l und ähnlich wie bei NaCl können auch bei KCl und zwar hier infolge des einfachen Verhältnisses  $4:7$  K und Cl auch in der gleichen Richtung wirken, ohne sich gegenseitig beträchtlich zu stören.

Die Spaltbarkeit nach den Würfflächen spricht dafür, daß bei beiden Mineralien die Zwillingungsverwachsung nach den Würfflächen stattfindet. Nehmen wir an, daß in beiden Fällen das System der Chloratome über die Zwillingsgrenzen hinaus homogen bleibe, so setzen die schwereren K-Atome einer Störung ihrer homogenen Anordnung einen größeren Widerstand entgegen als die leichteren Na-Atome; denn die quasi homogene Masse des NaCl zeigt regulär-holoedrische, die des KCl nur pentagonikositetraedrische Symmetrie.

Nach dieser Auffassung gibt die regulär-holoedrische Anordnung des BRAGG'schen Bildes nur eine mittlere Lage des Alkaliatoms an; in den submikroskopischen homogenen Teilen kann die Anordnung nur pseudoregulär sein.

Zu einem ähnlichen Resultat kommt neuerdings J. STARK<sup>1</sup> auf Grund seiner Theorie der Elektroaffinität. Er bemerkt: „Der Satz, daß Moleküle in den Kristallen nicht existieren“, kann darnun keinesfalls allgemein in dem Sinne gültig sein, daß in Kristallen keine innermolekulare Bindung oder kein chemisches Molekül mehr zu unterscheiden sei. Will man für Kristalle wie Steinsalz jenen Satz gelten lassen, für Kristalle organischer Verbindungen dagegen nicht, so entsteht folgende schwierige Frage: Warum soll eine chemische Bindung zwischen den Atomen in jenem Falle nicht bestehen, wenn doch die Wärmetönung der Bildung von NaCl aus Na und Cl für das Paar sich absättigender Valenzen von derselben Ordnung ist wie für die C-H oder C-C-Bindung?“ „Es muß von einer Valenzhypothese, welche uns die innermolekulare Anordnung von Atomen zu beschreiben ermöglicht, verlangt werden, daß sie von selbst und ohne Mitwirkung neuer Hypothesen Aufklärung bringt über die Zusammenlagerung von Molekülen in Aggregaten. Diesem Verlangen wird unsere Valenzhypothese mühelos gerecht.“ „Sie ergibt nämlich die Folgerung, daß in den Kristallen elektrolytischer Moleküle, z. B. im Steinsalz, als Punkte des Kristallgitters nicht neutrale Atome, sondern positive und negative Ionen einzuführen sind.“

<sup>1</sup> „Neuere Ansichten über die zwischen- und innermolekulare Bindung in Kristallen“. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. 1915. 12. p. 280 ff.

„Bei dem elektropositiven Atom (Fig. 6) ist das Valenzelektron weit von der positiven Fläche entfernt; bei dem elektronegativen Atom (Fig. 7) ist es ihr näher und hat stark gekrümmte Kraftlinien. Zudem ist angenommen, daß es beim elektropositiven Atom entlang der positiven Fläche kräftefrei verschoben werden kann, während es beim elektronegativen Atom an eine bestimmte Ober-

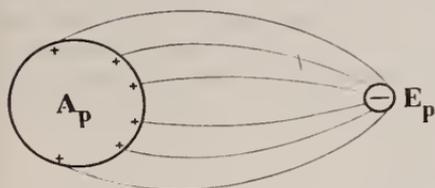


Fig. 6.

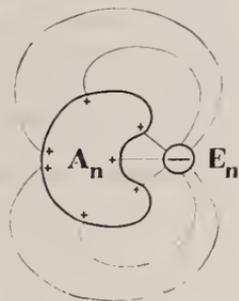


Fig. 7.

flächenstelle durch rücktreibende Kräfte gebunden ist; dieser Unterschied ist zeichnerisch dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die positive Fläche des elektronegativen Atoms gegenüber ihrem Valenzelektron eingebuchtet, diejenige des elektropositiven Atoms dagegen kugelförmig ohne ausgezeichnete Stelle ist“. „Die Bindung zwischen einem elektropositiven und einem elektronegativen Atom in einem chemischen Molekül außerhalb der zwischenmole-

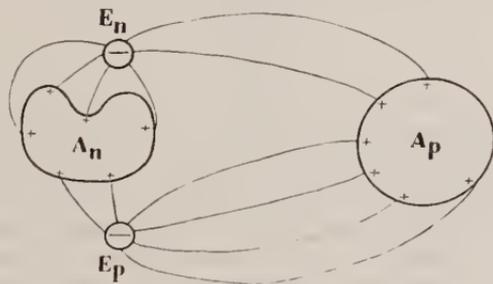


Fig. 8.

kularen Bindung ist in Fig. 8 dargestellt. Das elektronegative Atom  $A_n$  hat das Valenzelektron  $E_p$  des elektropositiven Atoms  $A_p$  dicht an seine positive Fläche herangeholt;  $E_p$  hat von  $A_n$  einen kleineren Abstand als von  $A_p$ . Wir können demnach das  $A_n-A_p$  in räumlicher Hinsicht als eine Koppelung eines positiven ( $A_p$ ) und eines negativen Bestandteils [ $E_n-(A_n-E_p)$ ] auffassen, deren Abstand erheblich größer ist als ihr Durchmesser.“

Bei dem einfach-kubischen Raumgitter soll nun jede Netzlinie parallel zur Würfelnormalen abwechselnd mit positiven und negativen Massenteilen in gleichen Abständen besetzt werden. Dabei wird „ein jedes Ion in drei senkrecht zueinander stehenden Achsen mit sechs entgegengesetzt geladenen Ionen gleich stark gebunden.“ „W. H. und W. L. BRAGG sprechen freilich nicht von Na- und Cl-Ionen, sondern von Atomen.“ Wenn aber die Theorie „nicht neutrale Atome, sondern positive und negative Atomionen im Kristallgitter anordnet, so wird der Chemiker ebenfalls mehr dieser als jener Auffassung zuneigen. Denn daß neutrale Na- und Cl-Atome in der angegebenen Weise sich anordnen lassen, ohne in eine wechselseitige Bindung zu treten, welche die Eigenschaften der einzelnen neutralen Atome verschwinden läßt, wird ihm ent-

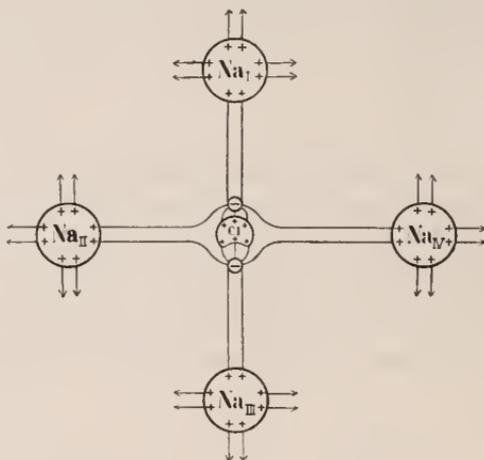


Fig. 9.

schieden wider das Gefühl gehen. Und es wird ihm Schwierigkeiten machen, sich vorzustellen, daß in einem Kristall von der Art des Steinsalzes jedes Kennzeichen verschwunden sein soll, welches die Einordnung der Atome in Moleküle ermöglichte.“

„In Fig. 9 sind in einer Ebene durch ein Cl-Ion und vier benachbarte Na-Ionen die Teilvalenzfelder zwischen jenem und diesen eingezeichnet. Wie man sieht, hat die positive Fläche des Cl-Atoms außer seinem eigenen Valenzelektron, das gegenüber von deren Einbuchtung liegt, von Seite eines benachbarten Na-Atoms ( $\text{Na}_I$ ) ein Valenzelektron dicht an sich herangeholt. Infolge der zwischenmolekularen Bindung im Kristallgitter ist freilich die innermolekulare Bindung zwischen  $\text{Na}_I$  und Cl gegenüber der Bindung im vereinzelteten NaCl-Molekül, wie sie durch Fig. 8 dargestellt wird, stark geändert. Immerhin aber läßt sich aus der Lage der Valenzelektronen entnehmen, daß  $\text{Na}_I$  und Cl zu einem chemischen

Molekül innerhalb des Kristallgitters miteinander verbunden sind. Und wie zu  $\text{Na}_I$ , so gehört auch zu jedem der drei anderen eingezeichneten Na-Ionen je ein Cl-Ion als Radikal eines chemischen Moleküls.“

STARK nimmt an, „daß bei den elektronegativen Elementen die Valenzelektronen an bestimmten Stellen der positiven Atomflächen durch rücktreibende Kräfte festgehalten werden.“ „Wie an der Hand der Fig. 9 leicht zu ersehen ist, befindet sich das Cl-Ion in einer stabilen Gleichgewichtslage, wenn seine elektrische Hauptachse (Achse durch zwei Valenzelektronen und seinen Mittelpunkt) in die Achse  $\text{Na}_I$ — $\text{Na}_{III}$  oder in die zwei dazu senkrecht stehenden Achsen fällt; wird seine Achse um einen kleinen Winkel aus diesen Achsen herausgedreht, so tritt eine rücktreibende Drehkraft in Wirkung. Bildet die Achse des Cl-Ions einen Winkel von  $45^\circ$  mit einer der drei Hauptachsen des Kristalls, so befindet sie sich ebenfalls in einer Gleichgewichtslage, aber diese ist nunmehr labil; bei einer kleinen Abweichung von ihr begibt sie sich von selbst in eine der drei Hauptachsen. Um die Achse des Cl-Ions aus einer stabilen in eine labile Gleichgewichtslage zu drehen, ist ein gewisser Betrag von Arbeit notwendig. Infolge des thermischen Zustandes haben wir uns die Cl-Ionen beständig in Drehbewegungen um die Hauptachse des Kristalls zu denken; wird die Energie dieser Schwingung des einzelnen Cl-Ions größer als jener Arbeitsbetrag, so vermag seine Achse bis zur labilen Gleichgewichtslage zu schwingen und darüber hinaus nach einer anderen Hauptachse als neuer Gleichgewichtslage zu klappen. Dieser Fall wird in ungeordneter Weise bald an dem einen, bald an dem anderen Cl-Ion eintreten. Infolge des thermischen Zustandes bleibt also an einem jeden Cl-Ion das einem Na-Atom entrissene Valenzelektron nicht dauernd demselben Na-Ion gegenüber stehen, sondern wechselt in seiner Stellung gegenüber 6 verschiedenen Na-Ionen. So hält zwar innerhalb der Kristallstruktur ein jedes Cl-Ion dauernd dasselbe fremde Valenzelektron an sich fest, dagegen kann es nicht dauernd mit demselben Na-Ion zu einem chemischen Molekül zusammengefaßt werden.“

In jedem kurzen Zeitmoment zerfällt somit nach der STARKschen Annahme der Kristall in bezug auf die Orientierung der Molekülachse in verschiedene Komplexe, welche zueinander in Zwillingstellung sich befinden. Jeder einzelne Komplex müßte infolge der Bevorzugung einer der drei Hauptachsen tetragonalhemimorphe Symmetrie haben. Infolge der isomorphen Mischung dieser submikroskopischen Komplexe kommt dann eine quasi homogene Masse mit regulär-holoedrischer Symmetrie zustande.

Daß thermische Änderungen (Temperaturerhöhungen) Zwillingbildungen zur Folge haben können, ist bekannt; bei gleichbleibender Temperatur hat indessen die Beobachtung bisher wenigstens keine

derartigen Änderungen der Orientierung nachgewiesen. Die Annahme einer fortwährenden Änderung der gegenseitigen Orientierung der Komplexe ist aber auch nicht erforderlich zur Erklärung der regulär-holoedrischen Symmetrie. Beschränkt man die Änderung der Orientierung auf eintretende Temperaturänderungen, dann deckt sich die von STARK abgeleitete Erklärung mit der vom Verfasser schon seit vielen Jahren vertretenen Auffassung, daß die Kristalle im allgemeinen als Zwillinge von submikroskopischen Partikeln mit niedrigerer Symmetrie aufgebaut sind. (Vergl. Fig. 10. An Stelle des mittleren Cl-Atoms könnte auch ein nicht mit einem Atome besetzter Knotenpunkt gedacht werden.) Die Tatsache, daß bei dem BRAGG'schen Strukturbilde die chemische Valenz nicht zum Ausdrucke kommt, kann auch nach dieser Auffassung die Möglichkeit einer chemischen Valenz zwischen je einem Na- und Cl-Atom nicht ausschließen.

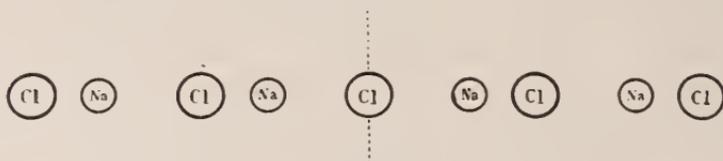


Fig. 10.

Läßt man Röntgenstrahlen ein inniges Aggregat von sehr kleinen Kristallfragmenten durchsetzen, so superponieren sich die Interferenzpunkte, welche man von jedem einzelnen Fragment erhalten würde. Die Abweichungen der einzelnen Fragmente des Steinsalzes und des Sylvins von der holoedrisch-regulären Symmetrie sind jedenfalls nur gering, und die Interferenzpunkte der einzelnen Partikeln können deshalb räumlich nur wenig voneinander abweichen. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, daß die Interferenzflecken der LAUE'schen Bilder die Summe der Interferenzpunkte einer Anzahl nur wenig voneinander verschieden orientierter Partikel darstellen.

Die vom Verfasser gemachte Voraussetzung, daß die Punkte des doppelt kubischen Gitters beim Quarz die Schwerpunkte der Si-Atome darstellen, führt im Zusammenhang mit der p. 102 angeführten Formel  $R_n = \frac{n}{A_x} A_o$  zu einer Schwierigkeit bezüglich der Kurven der Atomvolumina des periodischen Systems der Elemente. Nach dieser Formel sollte man erwarten, daß in allen horizontalen Reihen des periodischen Systems das Atomvolumen mit steigendem Atomgewicht abnehme. Bekanntlich nimmt aber das Atomvolumen abwechselnd in einer Reihe zu, in der andere ab.

Eine große Reihe nicht regulärer kristallisierter Körper, z. B. Quarz, Kalkspat, Feldspat usw., zeigt unverkennbare Beziehungen

zur regulären Syngonie. Wir müssen deshalb auch wohl bei diesen ein reguläres Punktsystem zugrunde legen. Dieses reguläre Punktsystem muß aber nicht notwendig das System der Schwerpunkte der Atome sein.

Nehmen wir an, daß das System der Si-Schwerpunkte der Atome identisch sei mit dem System der früher als bevorzugt bezeichneten Punkte (eines Dreipunktschraubensystems), so kann sich zwischen diesen ein System stehender Wellen bilden, dessen Knotenpunkte identisch sind mit den früher für die Schwerpunkte der Si (bei  $\text{SiO}_2$ ) und der Fe (bei  $\text{FeS}_2$ ) angenommenen Stellen. Diese Knotenpunkte bilden dann also bei Quarz, Tridymit und Pyrit ein doppelt kubisches Gitter. Da das System der O-Atome beim Quarz aus zwei Systemen besteht, von welchen jedes dem der Si kongruent sein muß, so kann sich innerhalb eines jeden Systems der O-Atome dasselbe System von Knotenpunkten bilden wie zwischen dem System der Si-Schwerpunkte. Da aber  $R_n$  für Si und für O im Verhältnisse von  $\text{tg } 30^\circ : 1$  stehen, so werden sich die zu ersteren gehörigen Wellen vorwiegend in der Richtung der Granatoedernormalen  $g$ , die zu letzteren gehörigen vorwiegend in der Richtung der Leucitoedernormalen  $l$  bilden. Das System der zu Si gehörigen Knotenpunkte hat zu dem System der zu O gehörigen Knotenpunkte die gleiche Lage, wie sie früher für die gegenseitige Lage der betreffenden Atomschwerpunkte angenommen wurde. Diese gegenseitige Lage hat bei Quarz (nicht aber bei der Anordnung von Fe und S bei  $\text{FeS}_2$ ) optische Drehung zur Folge, und zwar nicht nur für Strahlen, welche parallel zur Hauptachse durch den Quarz gehen, sondern auch, der tatsächlichen Beobachtung entsprechend, für solche Strahlen, welche senkrecht dazu verlaufen.

Das von SOHNCKE und BRAGG abgeleitete System vermag weder die durch die Beobachtung festgestellte optische Drehung des Quarzes für Strahlen senkrecht zur Hauptachse noch die bei der Annahme des Verfassers zum Ausdruck kommenden Beziehungen in der Anordnung von  $\text{FeS}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zu erklären. Die stärkere optische Drehung für Strahlen parallel zur Hauptachse ist wohl auf die Anordnung der Atome zurückzuführen.

Wie beim KCl, so hat auch bei der kristallisierten Kieselsäure die unvollkommene Erfüllung der theoretischen Beziehung zwischen  $R_{\text{Si}}$  und  $R_{\text{O}}$  eine wahrnehmbare Störung der Symmetrie zur Folge, so daß die homogene Masse derselben optisch zweiachsig ist (Quarzin und  $\alpha$ -Tridymit)<sup>1</sup>. Auch die durchaus sicher gestellte Hemimorphie von Quarz und Tridymit kann sowohl auf diese Ursache, oder aber auch auf azentrischen Bau der Atome zurückgeführt werden.

<sup>1</sup> Vergl. J. BECKENKAMP, Kristalloptik, p. 588.

Eine der früher vorausgesetzten Anordnung der chemischen Moleküle entsprechende räumliche Beziehung (vergl. p. 100) kommt nach dieser Deutung zwischen den Knotenpunkten des Si-Systems (bezw. Fe-) und den nächst benachbarten Knotenpunkten der beiden O- (bezw. S-) Systeme zum Ausdruck.

Nehmen wir an, daß ein Atom aus einzelnen kleineren Bestandteilen (Uratomen) aufgebaut sei, so muß der Zusammenhang zwischen den Uratomen durch dieselben Kräfte vermittelt werden wie der Zusammenhang der Atome im Molekül und der Moleküle im homogenen Kristall. In denjenigen horizontalen Reihen des periodischen Systems der Elemente, in welchen das Atomvolumen mit dem Atomgewicht abnimmt, überwiegt der Einfluß von  $R_n$ , welches nunmehr die Seitenlängen der Maschen des regulären Gitters bestimmt; dagegen in den anderen Reihen überwiegt der Einfluß der Vermehrung der Anzahl derjenigen Elementarmaschen des Gitters, welche zum unmittelbaren Bereich des Atoms gehören.

### Über eine neue Art des Genus *Gymnites* (*G. spiniger*) aus dem bosnischen Muschelkalk.

Von **C. Diener** in Wien.

Mit 1 Textfigur.

Bei einer Durchsicht des von dem verstorbenen Direktor der Geol. Paläontol. Abteilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums in Wien, E. KRIEGL, auf seinen Reisen in Bosnien gesammelten, zum größten Teil noch unbearbeiteten Fossilmaterials fiel mir ein Exemplar eines *Gymnites* durch die Anwesenheit eines wohl erhaltenen Stachels in der Medianlinie des Externteiles auf. Da ein solches Merkmal mir bisher an keinem triadischen Ammoniten zur Beobachtung gekommen war, erbat ich mir das Stück von dem derzeitigen Leiter jener Abteilung, Prof. F. N. SCHAFFER, zur näheren Untersuchung. Die Ergebnisse der letzteren, illustriert durch die nebenstehende photographische Reproduktion einer Seitenansicht unseres Ammoniten, lege ich hier den Fachgenossen vor.

Das meiner Beschreibung zugrunde liegende Exemplar stammt aus dem Muschelkalk (Bulogkalk der anisischen Stufe) von Blizanač in der Trebević-Gruppe bei Sarajevo und stimmt in allen äußeren Merkmalen seines Gehäuses mit typischen Vertretern des in den Bulogkalken Bosniens überaus häufigen<sup>1</sup> *Gymnites incultus* BEYRICH (über einige Cephalopoden aus dem Muschelkalk der Alpen etc. Abhandl. phys. Klasse d. kgl. Akad. d. Wissensch. Berlin. 1866/67.

<sup>1</sup> Vergl. F. v. HAFER, Die Cephalopoden des bosnischen Muschelkalkes von Han Bulog etc. Denkschr. k. Akad. d. Wiss. Wien. 54. 1887. p. 34.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [1917](#)

Autor(en)/Author(s): Beckenkamp J.

Artikel/Article: [Kristallstruktur und chemische Valenz. 97-110](#)