

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Über die Struktur der kristallisierten Formen des Siliciumdioxys SiO_2 , des Eisenbisulfids FeS_2 , des Zinksulfids ZnS und des Calciumcarbonats.

Von **J. Beckenkamp**, Würzburg.

Mit 18 Textfiguren.

1. Beobachtungsergebnisse.

Das Siliciumdioxid kristallisiert bekanntlich als Quarz und β -Tridymit hexagonal; der Quarz gilt als trigonal-trapezoedrisch, der β -Tridymit als dihexagonal-bipyramidal. Quarzin und α -Tridymit sind optisch zweiachsig. Der α -Cristobalit gilt als tetragonal, der β -Cristobalit als regulär. Quarzin, α -Tridymit und α -Cristobalit unterscheiden sich von Quarz bzw. den beiden β -Formen dadurch, daß ihnen dreizählige Deckachsen fehlen. In Alkalien sind Quarz und Quarzin schwer, Tridymit und Cristobalit leicht löslich. Tridymit und Cristobalit haben ungefähr das gleiche spez. Gew. 2,30, Quarz und Quarzin dagegen das spez. Gew. 2,62¹.

Zwischen FeS_2 und SiO_2 bestehen einige auffallende Beziehungen; die Atomgewichte der in Frage kommenden Elemente sind: Fe = 55,9, S = 32,06, Si = 28,4, O = 16, also sind die Molekulargewichte: $\text{FeS}_2 = 120,02$, $\text{SiO}_2 = 60,4$. Das Molekulargewicht von FeS_2 ist also fast genau doppelt so groß als das von SiO_2 ; auch das Atomgewicht von S ist fast genau doppelt so groß als das von O, jenes von Fe nur wenig kleiner als das doppelte Atomgewicht von Si. Das Molekularvolumen ist für Quarz 23,0, für Pyrit 23,5, für Markasit 24,0, für Tridymit 26,3. Pyrit und Quarz sind die schwerer, Markasit und Tridymit die leichter zersetzbaren Mineralien.

In der vom Verf. wiederholt bestätigt gefundenen Näherungsformel $R_n = \frac{nA_o}{A_n}$, wobei A_n das Atomgewicht eines Elements, A_o das des Sauerstoffs und n eine Ordnungszahl der betreffenden Reihe des periodischen Systems bedeuten, stellt R_n nach Ansicht des Verf.'s den primären Wirkungsbereich des Atoms dar, wenn der des Sauerstoffs = 1 gesetzt wird. Hiernach ist $R_{\text{Si}} = 0,5634$, $R_{\text{Fe}} = 0,5724$, $R_{\text{S}} = 0,9981$, $R_{\text{O}} = 1$.

¹ Weitere Angaben über die kristallisierten Formen der Kieselsäure vgl. J. BECKENKAMP, Kristalloptik. p. 524 und ff.

Das Eisenbisulfid FeS_2 kristallisiert als Pyrit regulär, als Markasit rhombisch; der Pyrit gilt als dyakisidodekaedrisch.

Das Natriummetaperjodat $\text{NaJO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich in seiner Kristallform von dem Quarz nur dadurch, daß die Hauptachse stets ausgesprochen polar ist. In ähnlicher Beziehung steht zum Pyrit der Ullmannit NiSbS , bei welchem die vier trigonalen Achsen polar sind. Gewisse Beobachtungen deuten aber auch beim Quarz¹, beim Tridymit² und beim Pyrit³ auf eine allerdings weit schwächere Polarität der trigonalen Achsen.

Es wurde schon durch VOM RATH auf die Beziehungen der Tridymitzwillinge zum regulären Oktaeder aufmerksam gemacht. Verf. hob weitere Beziehungen zwischen den Tridymitzwillingen und der regulären Syngonie hervor. Betrachten wir den regulären Würfel als ein Rhomboeder und bezeichnen die Neigung der Flächen desselben gegen die trigonale Achse mit α , so haben α und das Achsenverhältnis $a:c$, wenn die Achse c parallel der Oktaedernormalen o und die Achse a parallel der Granatoedernormalen g ist, folgende Werte.

Beim Würfel:

$$a : c_w = 1 : 1,22474 \quad \alpha = 35^\circ 15' 52''.$$

Geht die Achse a des Rhomboeders dagegen einer Leucitoedernormalen l parallel, dann wird das Achsenverhältnis des Würfels $a : c_w = 1 : 0,707105$.

Beim Tridymit ist:

$$a : c_{tr} = 1 : 1,6533 \quad \alpha = 27^\circ 39'.$$

Machen wir die Fläche $\frac{3}{4}P$ des Tridymits zur Grundform, so wird $a : c_{\frac{3}{4}tr} = 1 : 1,22175$, $\alpha = 35^\circ 19' 50''$, bei einem regulären Ikositetraeder $_{11}O_{11} \{11, 1, 11\}$ ist $a : c_i = 1 : 1,6330$, $\alpha = 27^\circ 56' 30''$. Die Grundform des Tridymits entspricht daher mit großer Annäherung den Flächen des Ikositetraeders $_{11}O_{11}$, die Form $\frac{3}{4}P$ Flächen des regulären Würfels. Gilt der Würfel als ein Rhomboeder R_w mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1,22474$, dann sind die Flächen von $_{11}O_{11}$ Flächen eines Rhomboeders $\frac{4}{3}R_w$; ein Achsenverhältnis von $a : c = 1 : 0,81644$ entspricht einem Rhomboeder $\frac{2}{3}R_w$.

Das Achsenverhältnis des Quarzes ist $a : c = 1 : 1,0999$, $\alpha = 38^\circ 13'$. Das Grundrhomboeder des Quarzes entspricht einem Ikositetraeder $_{25}O_{25} \{25, 1, 25\}$ mit $\alpha = 38^\circ 30' 10''$. Das Grundrhomboeder des Quarzes und die Tridymitform $\frac{3}{4}P$ sind also stumpfer als der reguläre Würfel (vgl. Fig. 1). Man könnte vermuten, daß aus dem regulären Würfel durch Kompression in der

¹ Vgl. J. BECKENKAMP, Kristalloptik. p. 537 und ff.

² Vgl. J. BECKENKAMP, Tridymit, Cristobalit und Quarz. Zeitschr. f. Krist. 1901. 34. 585.

³ Vgl. J. BECKENKAMP, Kristalloptik. p. 634.

Richtung der einen trigonalen Achse das Grundrhomboeder des Quarzes, durch eine Dilatation in der Richtung a das Tridymit-rhomboeder $\frac{3}{4}R$ entstehe. Die spez. Gewichte von Quarz und Tridymit müßten sich dann verhalten wie 1,12 : 1; die Beobachtung ergibt aber 1,152 : 1.

Die Dioxyde der dem SiO_2 am nächsten stehenden Elemente Ti und Sn der vierten Reihe des periodischen Systems kristallisieren tetragonal mit einem annähernden Achsenverhältnis $c:a=0,644:1:1$ bzw. $=0,672:1:1$, also annähernd $0,66:1:1$. Beziehen wir die Flächen des Quarzes, des Tridymits und der regulären Form $11O_{11}$ auf drei zueinander senkrechte Achsen g, l, o , von welchen die erste die Normale zu einer Granatoeder-, die zweite zu einer Leucitoeder-, die dritte zu einer Oktaeder-Fläche ist, so ergeben sich folgende Achsenverhältnisse:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. für die Form $\frac{3}{4}R$ des Quarzes . . . | $g:l:o = 0,57735:1:0,9522$ |
| 2. für die Grundpyramide des Tridymits | $= 0,57735:1:0,9544$ |
| 3. für das Ikositetraeder $11O_{11}$ | $= 0,57735:1:0,9428$ |
| 4. die tetragonalen Dioxyde der 4. Reihe | ca. $0,666\dots:1:1$. |

Nehmen wir also an, für SiO_2 bestehe eine mit dem Cristobalit nicht übereinstimmende tetragonale Form mit dem Verhältnisse $g:l:o = 0,57735:1:1$, so stehen die Verhältnisse von Quarz und Tridymit zwischen der tetragonalen und der regulären Form. Beim Quarz und beim Tridymit hat dann also eine Annäherung an die reguläre Form stattgefunden, und zwar beim Quarz eine Verkürzung der Achse o im Verhältnisse $1:0,9525 = 1,0499:1$, beim Tridymit eine Verlängerung der Achsen g und l im Verhältnisse $1:0,9544 = 1,04781:1$; dann muß sich das spezifische Gewicht des Quarzes zu dem des Tridymits verhalten wie $1,0499 \times 1,04781^2:1 = 1,1527:1$. Die direkte Beobachtung der spezifischen Gewichte ergab das Verhältniß $2,62:2,30 = 1,1521:1$.

Die Polarisationsenebene eines linear polarisierten Lichtstrahls, welcher einen Quarzkristall durchsetzt, wird im Quarze gedreht, und zwar ist die „reine Drehung“ für einen Lichtstrahl, welcher parallel zur Hauptachse durch den Kristall geht, ungefähr doppelt so groß als für einen Lichtstrahl senkrecht zur Hauptachse¹. Beim Tridymit findet keine optische Drehung statt.

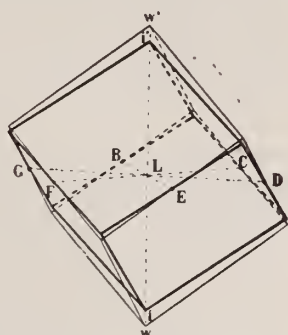


Fig. 1. Grundrhomboeder des Quarzes, umgeben vom regulären Würfel.

¹ Vgl. J. BECKENKAMP, Kristalloptik, p. 427.

Das Zinksulfid ZnS kristallisiert als Zinkblende regulär und wird in die hexakistetraedrische Klasse eingereiht, als Wurtzit kristallisiert ZnS hexagonal mit dem Achsenverhältnisse $a:c = 1:0,81747$. Die Neigung der Grundpyramide gegen die Basis ist bei Annahme dieses Achsenverhältnisses $P:OP = 43^{\circ}20'$. Da aber auch die Pyramide $2P$ mit der Neigung $2P:OP = 62^{\circ}5'$ vorkommt, so könnte man auch diese spitzere Pyramide zur Grundform wählen und erhielte dann das Achsenverhältnis $a:c = 1:1,63494$. Der Wurtzit steht in dieser Hinsicht dem Tridymit sehr nahe. Beim Tridymit setzt VOM RATH $a:c = 1:1,65304$; da aber außer der Form P mit der Neigung $P:OP = 62^{\circ}21'$ auch die Form $\frac{1}{2}P$ mit der Neigung $\frac{1}{2}P:OP = 43^{\circ}39'$ vorkommt, so könnte man beim Tridymit auch die stumpfere Pyramide zur Grundform wählen und erhielte dann das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,82652$.

Das Molekül ZnS verhält sich zu SiO_2 ähnlich wie der Ullmannit zu Pyrit und das Natriummetaperjodat zum Quarz, d. h. das chemische Molekül ermöglicht keine zentrische Anordnung der Atome, dementsprechend sind sowohl Zinkblende als Wurtzit ausgesprochen polar nach den trigonalen Achsen.

Vom Verf. wurde¹ experimentell der Nachweis geführt, daß beim Erhitzen der (regulären) Zinkblende die Zwillingslammellierung nach dem Spinellgesetz zunimmt und schließlich der (hexagonale) Wurtzit entsteht. Bei längerem Liegen an gewöhnlicher Luft geht die Unlagerung wieder teilweise zurück.

Ferner wurde vom Verf. hervorgehoben², daß eine größere Anzahl von hexagonalen Kristallen ein ähnliches Achsenverhältnis besitzen wie Tridymit und Wurtzit, und von FR. RINNE³ wurde die Reihe dieser „isotypen“ Kristalle noch beträchtlich erweitert.

Auch die Reihe der rhomboedrischen Carbonate gehört in bezug auf das Achsenverhältnis hierher⁴. Bei Magnesit $MgCO_3$ ist die Neigung des Grundrhomboeders zur Basis $\alpha = 43^{\circ}6'$ und das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,8095$. Beim Rhodochrosit $MnCO_3$ sind die entsprechenden Werte $\alpha = 43^{\circ}23'$, $a:c = 1:0,8259$, beim Siderit $FeCO_3$ ist $\alpha = 43^{\circ}21'$, $a:c = 1:0,8191$. Bei Kalkspat weicht das Achsenverhältnis $a:c = 1:0,8543$ etwas mehr von dem regulären Werte $1:0,81644 = 1:\frac{2}{3}c_w$ ab.

Es wurde vom Verf. schon früher⁵ darauf hingewiesen, daß die rhomboedrischen Kristalle eine beträchtlich höhere Doppelbrechung besitzen als die hexagonalen im engeren Sinne. Der damals wegen seiner starken Doppelbrechung ($\nu_o - \nu_e = 0,280$) als eine Ausnahme von dieser Regel bezeichnete Hämatit Fe_2O_3

¹ Zeitschr. f. Krist. 1908. 44. 252.

² Ebenda, Tridymit, Cristobalit und Quarz. 1901. 34. 571 u. f.

³ Beiträge z. Kennt. des Feinbaues der Kristalle.

⁴ Vgl. dies. Centralbl. 1917. p. 30.

⁵ Kristallogoptik. p. 181 u. ff.

gehört auf Grund seiner Flächenausbildung wohl mehr zur rhomboedrischen Abteilung als der Korund Al_2O_3 ; denn bei ersterem kommen als Zonenachsen weit mehr die Rhomboederkanten in Betracht, bei Korund, bei welchen $r_o - r_e = 0,008$, mehr die horizontalen Kanten und die Kante zwischen den hexagonalen Formen 2. Art.

2. Veranschaulichung der Eigenschaften der kristallisierten Formen von SiO_2 und FeS_2 durch ein doppelt kubisches Gitter.

Die nahen Beziehungen sowohl des Quarzes als des Tridymits zu regulären Verhältnissen veranlaßten Verf., für beide ein deformiert reguläres Gitter zugrunde zu legen.

Man kennt drei reguläre Raumgitter:

1. das einfach kubische Gitter (Fig. 2);
2. das doppelt kubische oder das zentrierte kubische Gitter (Fig. 3). Bei diesem durchdringen sich zwei einfach kubische Gitter in der Weise, daß je ein Massenpunkt des einen Gitters im Schwerpunkte des elementaren Würfels des andern liegt;

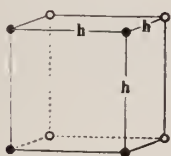


Fig. 2.



Fig. 3.

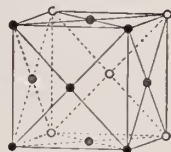


Fig. 4.

3. das vierfach kubische oder das flächenzentrierte kubische Gitter (Fig. 4), bei welchem die Massenpunkte von drei einfach kubischen Gittern in den Flächenmittlepunkten des elementaren Würfels des vierten einfach kubischen Gitters liegen.

1. Legen wir vier Kugeln von gleichem Radius auf einer horizontalen Ebene so nebeneinander, daß sie sich gegenseitig berühren, und ihre Mittelpunkte ein Quadrat bilden, legen dann ein zweites gleiches Quadrat von vier Kugeln so auf das erste, daß die Kugelmittelpunkte des zweiten Quadrats genau senkrecht über den Kugelmittelpunkten des ersten liegen, so bilden die Mittelpunkte der Kugeln ein einfach kubisches Gitter.

2. Schalten wir zwischen diese beiden Schichten eine andere so ein, daß die Kugelmittelpunkte der eingeschalteten Schicht genau senkrecht über den Mittelpunkten der Quadrate der unteren Schicht liegen, so bilden die Mittelpunkte der Kugeln ein doppelt kubisches Gitter.

3. Legen wir drei gleiche Kugeln so nebeneinander, daß sie sich berühren und ihre Mittelpunkte ein gleichseitiges Dreieck

bilden, legen dann eine vierte Kugel so darüber, daß ihr Mittelpunkt genau senkrecht über dem Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks liegt, so bilden die vier Kugelmittelpunkte ein reguläres Tetraeder. Errichten wir ferner in der Mitte der vier Tetraederflächen Lote auf diesen und bringen vier weitere Kugeln so an, daß sie die drei Kugeln der betreffenden Tetraederseite berühren, so liegen die neuen Mittelpunkte in den genannten Loten. Das Gesamtsystem der Kugelschwerpunkte bildet ein vierfach kubisches Gitter.

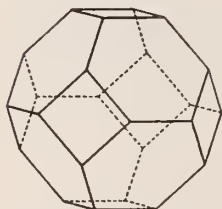


Fig. 5. Kubooktaeder.

Der von den nächstbenachbarten Gitterpunkten begrenzte Raum, der „Elementarkörper“ bildet bei dem einfach kubischen Gitter ein Hexaeder, beim doppelt kubischen ein Granatoeder, beim vierfach kubischen ein Kubooktaeder (Fig. 5).

Betrachten wir den regulären Würfel als ein Rhomboeder R_w , so ist der Elementarkörper des einfach kubischen Gitters wieder ein Rhomboeder R_w , der Elementarkörper des doppelt kubischen Gitters ist dann aber $\frac{1}{2}R_w$, der des vierfach kubischen Gitters $\frac{1}{4}R_w$.

Umgeben wir die Punkte eines regulären Gitters mit kongruenten Paralleloedern, welche sich gegenseitig berühren, so nennt man diese Paralleloeder die „Molekelsphäre“ des betreffenden Punktes.

Bilden die Molekelschwerpunkte ein einfaches Gitter, so ist die (primäre) „Molekelsphäre“ ein Hexaeder; bilden die Schwerpunkte ein doppelt kubisches Gitter, dann ist die Molekelsphäre ein Kubooktaeder, bilden sie ein vierfach kubisches Gitter, so ist die primäre Molekelsphäre ein Granatoeder. Hexaeder, Granatoeder und Kubooktaeder sind die drei einzigen regulären Körper, welche sich lückenlos nach allen Richtungen aneinander legen lassen.

BRAVAIS und die Mehrzahl der späteren Autoren waren der Ansicht, daß eine Fläche um so häufiger vorkomme, je dichter sie mit Massenpunkten besetzt sei. Bei dem einfach kubischen Gitter sind dann die Würfelflächen, beim doppelt kubischen die Granatoeder-, beim vierfach kubischen die Oktaederflächen am häufigsten zu erwarten. Aus der relativen Häufigkeit des Auftretens nicht nur der genannten, sondern auch der übrigen einfachen Formen läßt sich unter der gemachten Voraussetzung ein Rückschluß auf das zugrunde liegende Raumgitter ziehen.

Setzt man das Volumen der drei regulären Körper = 1, so ist

	die Oberflächengröße der Molekelsphäre	der Durchmesser der eingeschriebenen Kugel
beim Würfel	= $3 \times 2,00000$	$\sqrt[6]{1}$
Granatoeder	= $3 \times 1,78180$	$\sqrt[6]{2}$
Kubooktaeder	= $3 \times 1,62671$	$\sqrt[6]{\frac{2}{18}}$

Bei derselben Größe des Volumens der Molekelsphäre ist also der Durchmesser der eingeschriebenen Kugel für das Granatoeder der größte, während die Oberfläche des Kubooktaeders den kleinsten Wert hat. FEDOROW¹ schließt aus der Flächenausbildung, daß bei den Kristallen die Tendenz im Sinne einer minimalen Oberfläche der Molekelsphäre zum Ausdruck komme, weil die Tendenz bestehe, die Molekelschwerpunkte nach einem doppelt kubischen Gitter zu ordnen und daß „keineswegs die Tendenz zu möglichst kompakter Lagerung die maßgebende“ sei.

Von der Ansicht ausgehend, daß die einfachste Anordnung für Molekelschwerpunkte z. B. von ZnS, also auch für die Atome Zn, diejenige nach dem regulären Tetraeder sei, vermutete dagegen Verf.², daß die Zinkatome bei der Zinkblende und die Si-Atome beim Cristobalit ein vierfach kubisches Gitter bildeten.

Verf. vertritt die Ansicht, daß für die Flächenausbildung die Leichtigkeit der Anpassung der primären Atombereiche an die Punkt-abstände der regulären Gitter nach den betreffenden Richtungen maßgebend sei und bei allen Kristallen das gleiche Punktsystem zugrunde liegen könne, daß dieses aber nicht mit dem System der Atom-schwerpunkte übereinstimmen müsse. Für die Oktaederfläche wäre somit die Anpassungsmöglichkeit an die Punkt-abstände in den Richtungen g und l maßgebend, für die Würfel-fächen in den Richtungen h und g. Das Verhältnis der Abstände der Gitterpunkte in den Richtungen g : h ist beim einfach und beim doppelt kubischen Gitter = $1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} = 1 : 0,7071$, beim vierfach kubischen Gitter = $1 : \sqrt{2} = 1 : 1,4142$. Das Verhältnis der Abstände der Gitterpunkte innerhalb einer oktaedrischen Schicht in der Richtung einer Granatoedernormalen g und einer Leucitoedernormalen l ist bei allen drei regulären Gittern gleich, $g : l = \operatorname{tg} 30^{\circ} : 1 = 0,57735 : 1$.

Entsprechend dem von FEDOROW abgeleiteten Resultate, daß das doppelt kubische System das bevorzugte sei, legte Verf. bei den kristallisierten Formen von SiO₂ und FeS₂ das doppelt kubische Gitter, als Wirkungssphäre also das Kubooktaeder zugrunde.

Der Zusammenhang des zentrischen oder azentrischen chemischen Moleküls mit der Polarität der Oktaedernormalen ließ dann

¹ Über das kompakteste regelmäßige Kugelsystem. Zeitschr. f. Krist. 1897. 28. 236.

² Sphalerit und Wurtzit. Zeitschr. f. Krist. 1908. 44. 252.

weiter die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß das System der O-Atome durch Verschiebung in der Richtung der Oktaedernormalen aus dem System der Si-Atome abzuleiten sei. Dasselbe gilt bezüglich der Fe- und S-Atome beim Pyrit.

Bezeichnen wir die Verbindungslinie der Schwerpunkte der zu einem Molekül vereinigt gedachten Atome als Molekülachse, so sind die Molekülachsen bei den genannten Kristallen den Oktaedernormalen parallel. Entsprechend können wir die Verbindungsgeraden zwischen dem Atomschwerpunkte und den Schwerpunkten der zugehörigen Elektronen als „Achsen des Ions“ oder als „elektrische Achsen“ bezeichnen. Ein zwei- oder dreiatomisches Molekül möge als zentrisch gelten, wenn die beiden Achsenenden die Schwerpunkte gleichartiger Atome sind, ohne Rücksicht auf eine etwaige Polarität des Ions oder des Atoms. Nehmen wir an, die Atome seien weder durch Punkte noch durch Kugeln darstellbar, dann können wir auch bestimmte „Achsen des Atomes“ annehmen.

Die aus den Atomgewichten berechneten Werte $R_n : R_o$ der tetragonal kristallisierenden Dioxyde der vierten Reihe des periodischen Systems sind bei der Mehrzahl annähernd $= 0,666 \dots$; da nach Vorigem $R_{Si} = 0,5634$, $R_O = 1$, so nimmt Verf. an, daß die Annäherung des Wertes R_{Si} an den Wert $\text{tg } 30^\circ = 0,57735$ der Grund sei, daß Quarz, Tridymit und Pyrit trigonale Deckachsen besitzen.

Die Molekülachsen können bei den doppelt kubischen Gittern nur in dreifach verschiedener Weise auf den entsprechenden Oktaeder- oder besser Tetraedernormalen derart verteilt werden, daß keine der vier Normalenrichtungen vor der andern bevorzugt ist und der oktaedrische Charakter bewahrt wird. Dieselben sind in den Fig. 6, 7, 8 und 9 dargestellt; die durch die Kugelmittelpunkte gehenden Stäbe stellen die Richtung der Molekülachsen dar.

1. Betrachten wir die Netzlinien, welche nur einer der vier trigonalen Achsen parallel gehen, und schreiten auf einer solchen fort, so sollen die Molekülachsen, deren Molekülschwerpunkte auf dieser Achse liegen, alle parallel orientiert sein. Bei einem Viertel dieser Netzlinien stimmt die Richtung der Molekülachsen mit der betreffenden Netzlinie überein, bei den anderen verteilen sich diese Richtungen auf die drei anderen Oktaedernormalen. Die ersteren, die bevorzugten Netzlinien, sind dreizählige Deckachsen auch in bezug auf die Orientierung der Molekülachsen. Dabei sind zwei Fälle denkbar: entweder schneiden sich je vier Molekülachsen in einem Molekülschwerpunkt, welcher auf einer dreizähligen Deckachse liegt, Anordnung t_{2a} (Fig. 6), oder die Molekülachsen sind windschief, Anordnung t_{2b} .

Die Anordnung t_{2a} besitzt drei sich unter 120° schneidende dreizählige Deckachsen enthaltende Spiegelebenen. Bei der Anordnung t_{2b} haben die dreizähligen Deckachsen axialen Charakter.

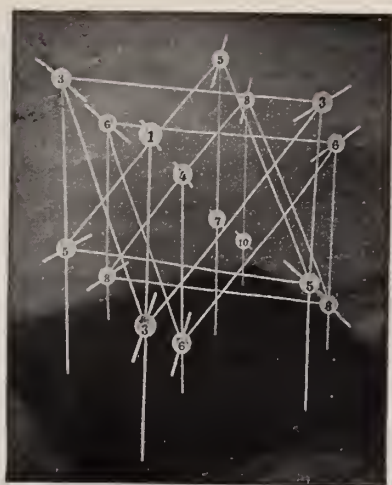


Fig. 6. t_{2a} .

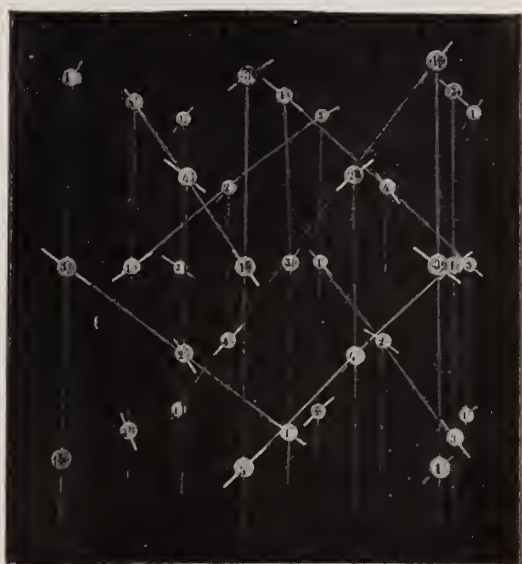
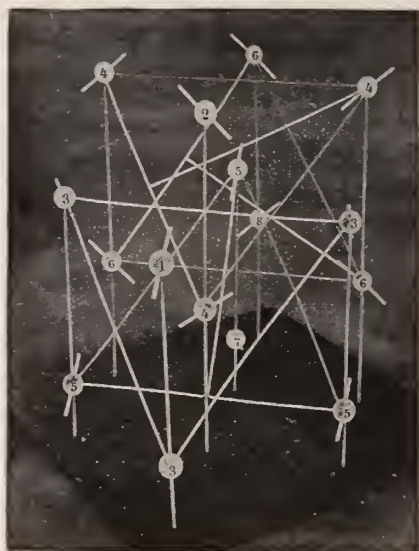
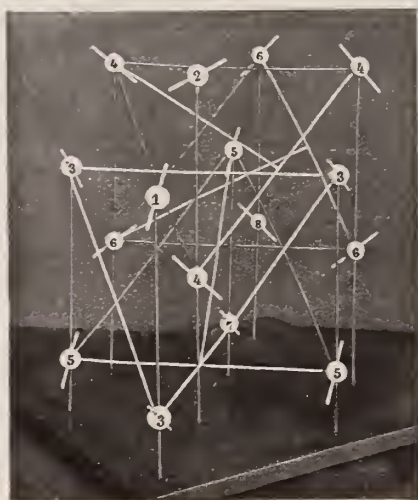


Fig. 7. p_2 .

2. Die Anordnung besitzt in bezug auf die Molekelachsen vier Scharen von windschiefen dreizähligen Deckachsen, welche den vier Oktaedernormalen parallel gehen. Anordnung p_2 (Fig. 7). Diese Anordnung wurde vom Verf. dem Pyrit zugeschrieben.

Fig. 8. q_{2L} .Fig. 9. q_{2R} .

3. Innerhalb einer oktaedrischen Netzlinie ändert sich die Orientierung der Molekelachsen nicht (Fig. 8 und 9). Diese Anordnung ergibt nach jeder der vier Oktaedernormalen optisch zweiachsige Molekularschichten, welche schraubenförmig angeordnet

sind. Fig. q_{2R} gibt eine rechte, Fig. q_{2L} eine linke Schraubung. Der Betrag der optischen Drehung müßte für diese beiden Anordnungen von der Richtung unabhängig sein. Verf. führte auf diese Anordnung q die Struktur des Quarzins und des Quarzes zurück.

Während das System der Molekelschwerpunkte die Symmetrie der regulären Syngonie besitzt, wird diese durch die Orientierung der Molekelachsen gestört.

Bei der Anordnung t_2 ist eine der vier Oktaedernormalen dadurch vor den drei anderen bevorzugt, daß parallel derselben eine Schar von Netzlinien dreizählige Deckachsen sind.

Bei der Anordnung p_2 sind zwar vier Scharen von asymmetrischen Deckachsen vorhanden, welche den Oktaedernormalen parallel gehen, aber die Hauptachsen sind weder Deck- noch Schraubenachsen.

Bei der Anordnung q_2 ist eine der Hexaedernormalen zweizählige Schraubenachse, nicht aber die beiden anderen.

Wenn die bevorzugten Oktaeder- oder Hexaedernormalen zwischen den bei regulärer Symmetrie gleichwertigen Richtungen wechseln, so muß an der Grenze eine Inhomogenität eintreten, welche durch einen geringeren Grad der Kohäsion in die Erscheinung treten kann. Verf. neigt zu der Ansicht, daß die Spaltebenen solche Homogenitätsgrenzen sind, an welchen entweder die Molekülachsen oder die elektrischen Achsen ihre Richtung ändern.

Die Anordnung q_2 zerfällt in vier vierfach kubische Gitter q_4 , jedes dieser Gitter q_4 enthält nur gleich orientierte Molekelachsen. Die Anordnung t_2 zerfällt in vier vierfach kubische Gitter t_4 ; jedes Gitter t_4 enthält wieder alle vier Orientierungen der Molekelachsen und zerfällt in vier einfach kubische Gitter t_1 , von welchen jedes nur eine Art von Molekelachsen hat. Fig. 10 gibt die Orientierung der vier Molekelachsen von t_4 in einer oktaedrischen Schicht. Die Anordnung p_2 zerfällt in vier vierfach kubische mit t_4 identische Gitter p_4 ; jedes Gitter p_4 hat alle vier Orientierungen der Molekelachsen.

Nach dieser vom Verf. abgeleiteten Strukturtheorie, „deren grundlegende Mitteilungen den Beobachtungen von W. L. und W. H. BRAGG um mehrere Jahre vorausgehen, wurden die Abstände der Massenzentren als Funktionen der Atome und die Atome als die Elemente der Kristallstruktur nachgewiesen“¹ und dabei bemerkt: „Die Beziehung der Atome zu den einzelnen Kubooktaedern kann in verschiedener Weise gedacht werden, und es läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden, welche der nachstehenden Möglichkeiten verwirklicht ist“².



Fig. 10.

¹ Kristalloptik. p. 583.

² Ebenda. p. 584.

Man kann annehmen, 1. daß je drei oder sechs chemische Moleküle zu einem Kubooktaeder gehören,
 2. daß nur ein Molekül dazu gehört.

In einer späteren Mitteilung¹ wurde dann aber nachgewiesen, daß am wahrscheinlichsten die Annahme ist, daß zu je einem Atom mehrere Kubooktaeder gehören.

Die beiden Annahmen, daß z. B. beim Tridymit und bei der Zinkblende ein doppelt kubisches Gitter der Struktur zugrunde liege, daß aber die Anordnung der Zn- bzw. Si-Atome nach einem vierfach kubischen Gitter erfolge, stehen dann tatsächlich nicht in Widerspruch.

3. Die von W. H. und W. L. BRAGG mit Hilfe der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen abgeleiteten Atomanordnungen.

W. H. BRAGG leitete für das System der Si-Atome beim Quarz ein dreiseitig prismatisches Gitter ab (Fig. 11). Er konnte anfangs keine Reflexe an der Basis bekommen, später fand er schwache Reflexe, und schloß aus diesen Beobachtungen, daß drei einander durchdringende Gitter von der gegebenen Form vorhanden

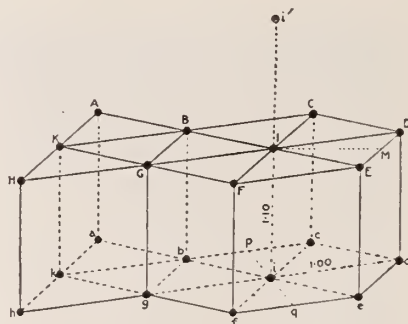


Fig. 11.

sein, welche durch eine Schraubenbewegung ineinander übergeführt werden können und von welchen das eine dem Si-, die beiden anderen den O-Atomen entsprechen. Das dreiseitig prismatische Gitter hat nach BRAGG das Achsenverhältnis 1 : 1,100, entspricht also dem Achsenverhältnisse der geometrischen Form.

W. L. BRAGG leitete für Pyrit die asymmetrische Anordnung π (Fig. 12) ab. Hiernach stellen die Fe-Atome ein vierfach kubisches Gitter dar.

¹ Dies. Centralbl. 1917. p. 108.

Derselbe Autor leitete für die Zinkblende die in Fig. 13 dargestellte Atomanordnung ab. Die Zn-Atome bilden, entsprechend der schon früher vom Verf. ausgesprochenen Annahme, ein vierfach kubisches Gitter. Durch dieses wird der ganze in Fig. 11 dargestellte Würfel in acht Teilwürfel zerlegt. Das System der S-Atome erhält man aus dem System der Zn-Atome durch Schiebung

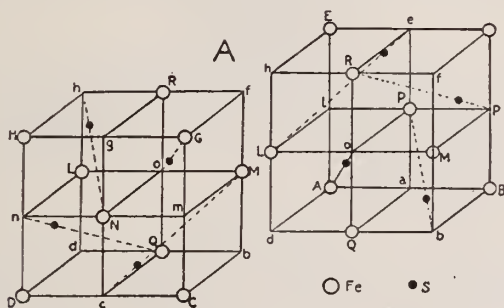


Fig. 12.

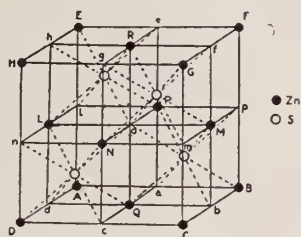


Fig. 13.

nach einer Oktaedernormalen, und zwar um den Betrag $\frac{1}{4}a$, so daß die sämtlichen Punkte S in je einem Mittelpunkte eines Teilwürfels liegen, in welche der in Fig. 13 dargestellte Würfel zerfällt; aber nur die Hälfte der acht Teilwürfel ist in der gedachten Weise besetzt.

Für Tridymit und Cristobalit liegen bisher keine Untersuchungen mittels Durchleuchtung vor.

Die BRAGG'schen Modelle lassen weder die Beziehungen zwischen Quarz und Pyrit erkennen, noch die Beziehungen des Quarzes zum regulären System. Ferner ergibt sich aus dem BRAGG'schen Modell des Quarzes optische Drehung nur für Strahlen parallel zur Hauptachse. (Schluß folgt.)

ZOBODAT - 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: [Über die Struktur der kristallisierten Formen des Siliciumdioxids SiO₂, des Eisenbisulfids FeS₂, des Zinksulfids ZnS und des Calciumcarbonats. 353-365](#)