© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

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

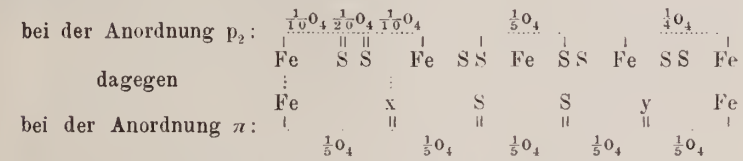
Von **J. Beckenkamp**, Würzburg.

Mit 18 Textfiguren.

(Schluß.)

4. Beziehungen zwischen den Modellen von W. H. und W. L. Bragg und dem doppelt kubischen Gitter.

Zwischen der Anordnung p_2 und dem Bragg'schen Modell π besteht auf einer dreizähligen Deckachse die nachstehende Beziehung: Die Verteilung der Atome ist



Die zum 2. und 4. Atome Fe der Anordnung p_2 gehörenden S-Atome liegen außerhalb der Achse. Das System der Atome der Anordnung π stellt also ein Teilsystem der Atome der Anordnung p_2, und zwar das schon erwähnte asymmorphe System p_4, dar. Die Punkte der Anordnung p_4 erscheinen gegenüber der Anordnung p_2 insoferne bevorzugt, als ihre Abstände, wenn wir die beiden nicht besetzten Punkte x und y hinzunehmen, alle gleich $\frac{4}{20}o_4 = \frac{1}{5}o_4$ sind.

Das doppelt kubische Gitter t_{2b} zerfällt in dieselben 4 vierfach kubischen Gitter wie die Anordnung p_2. Das von Bragg abgeleitete Modell der Zinkblende ZnS (Fig. 13) kann als ein Teilsystem der Anordnung t_{2b} aufgefaßt werden; bei der Zinkblende ist aber die Verschiebungsgröße auf der Oktaederachse eine andere als beim Pyrit.

Auch für den Cristobalit SiO_2 muß man wohl dieselbe Struktur zugrunde legen wie für die Zinkblende, mit dem Unterschiede, daß beim Cristobalit alle acht Teilwürfel des vierfach kubischen Gitters mit je einem O-Atom besetzt sind, während bei der Zinkblende die S-Atome sich nur auf vier Teilwürfel verteilen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Das vierfach kubische Teilsystem der Anordnung q_2 hat nur Molekelachsen von einer und derselben Richtung und kommt wohl für die Anordnung des Quarzes nicht in Frage.

Fig. 14 stellt die Projektion eines kubischen Gitters auf einer Oktaederebene dar, die vollen Punkte mögen die untere, die gestrichelten eine mittlere, die offenen eine obere Schicht darstellen.

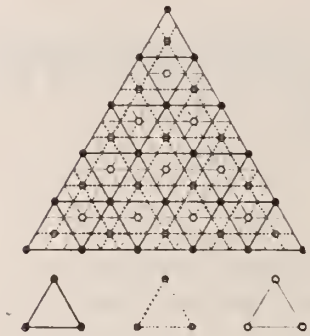


Fig. 14.

Jedes reguläre Gitter kann aufgefaßt werden als eine Durchdringung von drei kongruenten dreiseitig prismatischen Gittern mit den Dimensionen: $g : o_1 = 1 : 1{,}22475$ beim einfachen, $g : o_2 = 1 : 0{,}61236$ beim doppelten und $g : o_4 = 1 : 2.44949$ beim vierfach kubischen Gitter. Für jedes dieser drei dreiseitig prismatischen Gitter ist die Normale zu einer Oktaederfläche sechszählige Deckachse, für das Gesamtsystem aber nur dreizählige Deckachse. Denn legt man die Drehungsachse senkrecht zu einer Oktaederfläche durch einen Massenpunkt etwa der unteren Schicht, so ist diese Achse sechszählige Deckachse für die untere Schicht, aber nur dreizählige Deckachse für die mittlere und obere.

Hat o einen anderen Wert als o_1, o_2, o_4, dann stellt das Gitter der Fig. 14 ein rhomboedrisches dar.

Verschiebt man die mittlere Schicht in der Richtung einer der drei Leucitoedernormalen 1 um $\frac{2}{3}$ der Höhenlinie der gleichseitigen Dreiecke (in der Fig. 14 etwa nach oben) und die obere

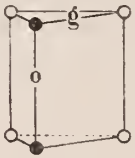


Fig. 15 a.

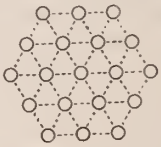


Fig. 15 b.

Schicht um den gleichen Betrag in der entgegengesetzten Richtung, dann geht das reguläre Gitter in ein dreiseitig prismatisches (Fig. 15 a und 15 b) über, dessen Höhe gleich $\frac{1}{3}$ der Höhe der dreiseitig prismatischen Teilgitter des kubischen Gitters ist.

Zerlegt man die Gitterpunkte der Fig. 14 in dreigliedrige Gruppen, so daß jede Gruppe je einen Gitterpunkt aus jeder der drei Schichten enthält, und dreht jede Gruppe um die zur Zeichnungsebene senkrecht durch den Gruppenmittelpunkt gehende Achse im gleichen Sinne und um den gleichen willkürlichen Betrag, so geht

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

das reguläre Gitter in ein Dreipunktschraubensystem über, und zwar in ein rechtes, wenn die Drehung beim Fortschreiten von der unteren zur oberen Schicht im Uhrzeigersinne erfolgt, oder in ein linkes, wenn die Drehung im entgegengesetzten Sinne erfolgt.

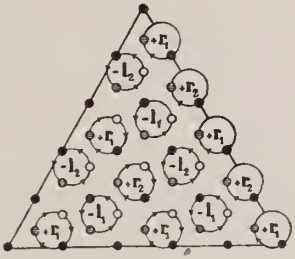


Fig. 16.

In Fig. 16 ist das doppelt kubische Gitter der Fig. 15 in vier durch $+ r_1$, $+ r_2$, $- l_1$, $- l_2$ bezeichnete Dreipunktschraubensysteme aufgelöst. Ein System r steht zu einem System l im Verhältnisse der Individuen eines Brasilianer Zwillings. Statt der entgegengesetzten Schrauben können dieselben Massenpunkte auch zu vier gleichförmigen Schrauben zusammengefaßt werden. Jedes der vier Schraubensysteme enthält alle vier Richtungen der Molekülachsen, wenn das doppelt kubische Gitter zugrunde liegt.

Legen wir das gleiche doppelt kubische Gitter zugrunde wie beim Pyrit, und wählen beim Quarz wie beim Pyrit nur in anderer Auswahl den vierten Teil der Gitterpunkte zu Atomschwerpunkten, dann muß auch das Molekularvolumen bei beiden Körpern dasselbe sein (vergl. p. 353). Der Elementarkörper des zu der genannten Schraubenstruktur gehörenden dreiseitig prismatischen Gitters müßte indessen bei genau regulären Dimensionen das Achsenverhältnis $2 g_2 : o_2 = 1 : 0{,}3062$ haben, oder, mit Berücksichtigung des Verhältnisses $0{,}9525 : 0{,}9428$ der Dimension o beim Quarz und bei der regulären Syngonie, müßte das Achsenverhältnis des bei der Quarzstruktur vorhandenen dreiseitig prismatischen Elementarkörpers das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}3068$ haben, während W. H. Bragg dafür das Verhältnis $a : c = 1 : 1{,}1$ angibt. Nehmen wir den dreifachen Wert der vertikalen Achse als Einheit der c-Achse, dann wäre das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}9204$, aber dann müßten auf diesen Elementarkörper drei volle Schraubenwindungen kommen. Ein der Fig. 16 entsprechendes Schraubensystem scheint also dem Quarz nicht zu entsprechen.

Der einfachste[1] reguläre Körper mit dem Achsenverhältnisse $1 : 1{,}0886$, welchem beim Quarz das Verhältnis $1 : 1{,}1$ entspricht, hat die Dimensionen $9 g_2 : 16 o_2$.

Bei den wenig bestimmten Angaben Bragg's über die Struktur des Quarzes halte ich das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}10$ für den Elementarkörper des dreiseitig prismatischen Gitters für nicht völlig sichergestellt. Jedenfalls bedürfen diese Angaben von Bragg noch der Bestätigung.

[1] Vergl. Centralbl. 1916. p. 234.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

5. Über die Struktur der hexagonalen Kristalle mit dem Achsenverhältnisse 1 : 0,81.

Die dicken Kreuze und Ringe der Fig. 17 stellen die Anordnung der Massenpunkte innerhalb einer Granatoederfläche eines vierfach kubischen Gitters t_4 dar, welches nach dem Spinellgesetz verzwillingt ist. Die dünnen Kreuze und Ringe stellen die Fortsetzung des betreffenden Gitters in den Bereich des anderen Individuums dar. Die von oben rechts nach unten links gehende strichpunktierte Linie ist eine Achse l, also die Schnittlinie der Zeichnungsebene mit einer Oktaederfläche $(1\bar{1}1)$; die von oben links nach unten rechts laufende Linie eine Achse o, also die Schnittlinie der Zeichnungsebene mit einer Leucitoederfläche $(\bar{1}12)$.

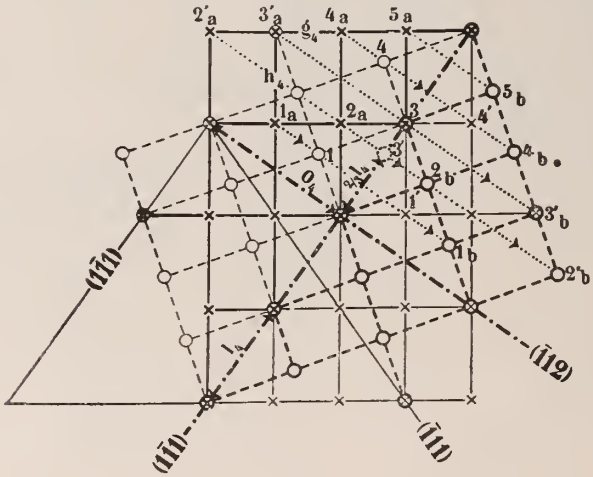


Fig. 17.

Die Lage der dicken Kreise erhält man aus der Lage der dicken Kreuze entsprechend der Pfeilrichtung durch Spiegelung an der Achse l, also durch Verdoppelung des Lotes auf l. Sowohl in der Achse l als in der Achse o liegen Punkte, welche mit einem Kreuz und einem Ring versehen sind, also beiden Systemen gleichzeitig angehören. Man kann die eine Hälfte aus der andern auch durch homogene Schiebung in der Richtung der Achse l erhalten. Schiebt man etwa den dünnen Ring 1 bis zu dem dicken Kreuz 2 a und entsprechend alle dünnen Ringe links der Achse l in der gleichen Richtung um einen Betrag, welcher dem Abstande von l proportional ist, so geht das System der dünnen Ringe links von l in das zum System der dicken Ringe (rechts von l) spiegelbildliche System der dicken Kreuze über.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Die Punkte 2a und 2b sind einander entsprechende Punkte, von welchen jener dem einen, dieser dem andern Individuum angehört. Diese beiden Punkte, welche den der Grenzfläche am nächsten liegenden Schichten angehören, haben den Abstand $\frac{2}{3}o_4$, d. h. $\frac{2}{3}c_w$ (o_4 ist der Abstand der Punkte des vierfach kubischen Gitters in der Richtung o, l_4 der Abstand in der Richtung l). Der diesen benachbarte Punkt 3 liegt für den einen Teil zwischen den Gitterpunkten 2a und 4′, für den andern zwischen 1 und 5b. Bei dem Zwilling fallen jedoch die Punkte 1 und 4′ fort, der Punkt 3 ist also nicht mehr nach zwei entgegengesetzten Richtungen in gleicher Weise gehalten. Nehmen wir an, daß infolgedessen eine Schiebung der Grenzschicht (111) in der Richtung l. also von 3 nach 3′ eintritt, dann bilden die drei Schichten 2a, 3′, 2b ein dreiseitig prismatisches Gitter mit dem Achsenverhältnisse $a : c = 1 : \frac{1}{3}o_4 = 1 : 0{,}8165$. Für Wurtzit, Tridymit und eine große Reihe von hexagonalen Körpern, denen z. T. auch eine reguläre Form zukommt, gilt tatsächlich dieses Verhältnis $a : c = 1 : \frac{1}{3}o_4$. Wir können demnach in allen diesen Fällen der regulären Form dasselbe vierfach kubische Gitter zuschreiben.

Durch fortgesetzte Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetz geht in diesem Falle der reguläre Kristall in den hexagonalen über. Umgekehrt müßte ein derartiger hexagonaler Kristall aus der gleichen Ursache bei fortgesetzter Zwillingsbildung nach dem Tridymitgesetz in einen regulären übergehen. Da bei der Anordnung t_4 in jeder Oktaederebene alle vier Orientierungen der Molekülachsen vorhanden sind, vergl. p. 363, so gilt dasselbe für die Basisebene der zugehörigen hexagonalen Form.

Verf. hält diese Beziehungen zwischen Tridymit und Cristobalit sowie zwischen Wurtzit und Zinkblende für die wahrscheinlichste.

Beim Kalkspat[1] $CaCO_3$ (Fig. 18) stellt die Anordnung der einzelnen Atome, z. B. der Ca-Atome, nach W. L. Bragg ein flächenzentriertes rhomboedrisches Punktsystem dar, welches als eine Durchdringung von vier einfachen rhomboedrischen Gittern mit den Dimensionen des Spaltungsrhomboeders aufgefaßt werden kann. Das flächenzentrierte rhomboedrische Punktsystem, welches im übrigen genau dem flächenzentrierten kubischen Punktsystem entspricht, befindet sich jedoch nicht unter den Bravais'schen Gittern, weil es ein einfaches rhomboedrisches Gitter mit den Dimensionen $1 : 2c_R$ bildet, wenn c_R die c-Achse des Spaltungsrhomboeders ist. Bezeichnen wir demnach das Spaltungsrhomboeder des Kalkspats mit R_k, so hat das Elementarparallelepipedon des rhomboedrischen Gitters einer Atomart, also etwa der Ca-Atome, das Zeichen $-2R_k$.

[1] Vergl. dies. Centralbl. 1917. p. 34.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Dasselbe gilt bezüglich der C-Atome; dagegen bilden die O-Atome zwei dreiseitig prismatische Gitter. Die Basisflächen der letzteren liegen mit den C-Atomen in der gleichen Ebene (vergl. Fig. 18 b).

A. Johnson[1] teilt jedes der beiden prismatischen Gitter in drei rhomboedrische Gitter mit dem Elementarkörper + 4R (311) und ebenso die Gitter der Ca- und der C-Atome in je zwei Gitter mit dem gleichen Elementarkörper + 4R. Nach der homogenen Schiebung nach der Gleitfläche $-\frac{1}{2}$R bilden die Ca- und die C-Gitter

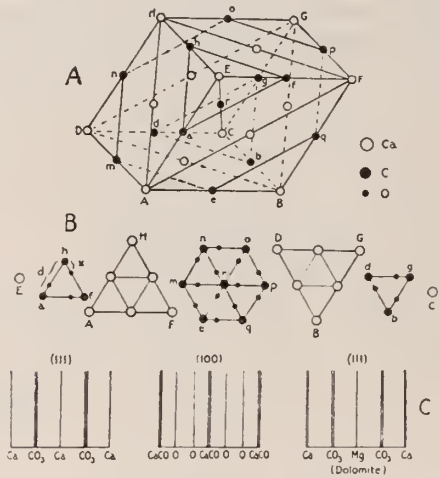


Fig. 18.

wieder rhomboedrische Gitter von der gleichen gegenseitigen Orientierung wie vor der Schiebung. Die O-Gitter bilden zwar auch wieder jedes für sich ein rhomboedrisches Gitter von der gleichen Art, aber die sechs Gitter haben nicht mehr die gleiche gegenseitige Lage zum C-Gitter wie vor der Schiebung. Johnson schließt daraus, daß mit der Schiebung des C-Atoms die drei benachbarten, mit ihm in der gleichen horizontalen Ebene liegenden O-Atome mitverschoben werden und gleichzeitig als Ganzes eine solche Drehung erfahren, daß ihre Lage nach der Schiebung spiegelbildlich in bezug auf die Gleitfläche ist. Das Radikal CO_3 verhält sich also hiebei wie ein einziges Atom. Auch die einzelnen Atome müssen, wenn sie nicht kugelförmig sind, bei der homogenen Schiebung nach Gleitflächen Drehungen um eine in ihnen liegende Achse vor-

[1] Die Massengitter des Kalkspats. Physikal. Zeitschr. 1914. **15**. 712 und Zeitschr. f. Krist. 1914. **54**. 148.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

nehmen, so daß ihre gegenseitige Lage vor und nach der Drehung spiegelbildlich in bezug auf die Gleitfläche ist.

Ich habe bereits bei einer früheren Gelegenheit[1] eine ähnliche Ansicht ausgesprochen: „Geometrisch bedarf man zur Erklärung dieser Zwillinge (bei den Verschiebungen nach Gleitflächen) nur der Gleitung der Teilchen (Moleküle) ohne Drehung derselben, und dies ist gestattet, solange nicht der Nachweis geliefert ist, daß den Molekülen an und für sich, also unabhängig von ihren Abständen, nach verschiedenen Richtungen verschiedene Eigenschaften zukommen. Geht man von der Annahme einer solchen Verschiedenheit aus, dann hat man zum Nachweise der Drehungen der Moleküle die fernere Voraussetzung nötig, daß diese während der in Frage stehenden Verschiebungen keine entsprechenden inneren Veränderungen erleiden."

Mag man nun das Spaltungsrhomboeder R_k oder das Rhomboeder $-2R_k$ oder das Rhomboeder $+4R_k$ als Grundform des Kalkspats betrachten, so bedarf die auffallende Beziehung des Achsenverhältnisses zu dem regulären Verhältnisse einer Erklärung.

Wird der reguläre Würfel als ein Rhomboeder R_w gedacht, dann wird $R_k = \frac{2}{3}R_w$, $-2R_k = -\frac{4}{3}R_w$, $+4R_k = \frac{8}{3}R_w$.

Stelle wie früher Fig. 14 die Projektion eines kubischen Gitters dar und legen wir eine beliebige Anzahl solcher Perioden von je drei Schichten aufeinander und wählen dann solche Punkte aus, welche in vertikaler Richtung um je vier Punktabstände, in horizontaler Richtung um je drei Punktabstände auseinanderliegen, dann stellt das ausgewählte Punktsystem das rhomboedrische Gitter $-\frac{4}{3}R_w = -2R_k$ dar. Wählen wir in vertikaler Richtung solche Punkte aus, welche um acht oder zwei Punktabstände auseinanderliegen, dann erhält man das Rhomboeder $\frac{8}{3}R_w = +4R_k$ oder $\frac{2}{3}R_w = +R_k$. Sowohl das rhomboedrische Gitter $-2R_k$ als das rhomboedrische Gitter mit dem Elementarkörper $+4R_k$ als das rhomboedrische Gitter R_k sind also in dem gleichen kubischen Gitter als Teilsysteme enthalten.

In einer früheren Mitteilung[2] habe ich darauf hingewiesen, daß in der Richtung der langen Diagonale des Spaltungsrhomboeders den Abständen der Massenpunkte die Wirkungsweiten des Sauerstoffatoms entspreche; da sich die Wirkungsweite des Sauerstoffatoms zu dem des Kohlenstoffatoms wie 3 : 4 verhält, so können sich beide Wirkungen ohne gegenseitige Störung überlagern. Die Richtung der großen Diagonale des Spaltungsrhomboeders ist in regulärer Deutung gleich der Granatoedernormalen g. In der Basisfläche des Kalkspats liegen drei solche Richtungen, und damit

[1] Zeitschr. f. Krist. 1890. 17. 306.
[2] Dies. Centralbl. 1917. p. 32.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

dürfte zusammenhängen, daß die O-Atome mit den C-Atomen auf der gleichen Geraden g liegen (vgl. die mittlere Fig. B), und zwar ist der Abstand des einen C-Atoms zum nächstliegenden O-Atom gleich dem Abstande der Knotenpunkte des regulären Gitters in der Richtung g. Die Schwerpunkte dieser C-Atome und der O-Atome gehören daher dem gleichen kubischen Gitter an; nicht aber die Schwerpunkte der Ca-Atome. Bilden sich nun aber von jedem Atom C aus nicht nur in der Ebene der Basis, welche einer der vier Oktaederebenen entspricht, sondern auch in den drei anderen Oktaederebenen nach den Richtungen g stehende Wellen, so muß ein der vorigen Annahme entsprechendes kubisches System von Knotenpunkten zustande kommen. Über den stehenden Schwingungen, deren Wellenlängen dem einfachen Abstande der Knotenpunkte des regulären Gitters entsprechen, können natürlich auch solche Schwingungen überlagern, deren Wellen die drei-, vier- oder achtfache Länge besitzen, also den Abständen der Massenpunkte entsprechen.

Die Deformation des regulären Gitters kann wie früher darauf zurückgeführt werden, daß die Werte R_{Ca} und R_C nicht genau den angenommenen idealen Verhältnissen entsprechen. Auf die gleiche Ursache kann auch die Tatsache zurückgeführt werden, daß zuweilen Ausbildungen vorkommen, welche der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse nicht völlig genügen, so namentlich nach der Hauptachse hemimorphe Kristalle. Es kann jedoch diese Erscheinung auch darauf zurückgeführt werden, daß die kleinsten Massenteile, wie schon erwähnt, nicht als Kugeln oder Punkte gedacht werden dürfen, sondern als azentrische Atome oder azentrische Ionen; durch (submikroskopische) Zwillingsbildungen, bei welchen die Symmetrieelemente der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse als Zwillingselemente fungieren, ist diese niedrigere Symmetrie für gewöhnlich kompensiert.

Die weit auffallendere Abweichung des Dolomits von der Symmetrie der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse, infolge deren der Dolomit in die rhomboedrische Klasse gestellt wird, ist natürlich die Folge der Verschiedenheit des Dolomit-Moleküls $CaMg(CO_3)_2$ von dem Kalkspatmolekül $CaCO_3$ oder $CaCa(CO_3)_2$.

6. Chemisches Molekül, Valenz und Pseudosymmetrie.

Durch das vierfach kubische Gitter zerfällt der Würfel A B C D E F G H (Fig. 13) in acht zu ihm parallele Teilwürfel, z. B. G g R f M m N o. Nach Bragg liegen die Zn-Atome in den tetraedrischen Ecken dieser Teilwürfel, die S-Atome in den Schwerpunkten der Teilwürfel, aber nur die Hälfte der letzteren ist mit einem S-Atom besetzt, die andere Hälfte ist leer; infolgedessen ist die Anordnung nach den trigonalen Achsen polar.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Sowohl bei der der Zinkblende als der dem Cristobalit zugeschriebenen Anordnung verhält sich der Schwerpunkt des S- bezw. des O-Atoms zu allen vier in den tetraedrischen Ecken des Teilwürfels liegenden Schwerpunkten der Zn- bezw. der Si-Atome genau gleich. Die Begriffe des chemischen Moleküls und der Valenz scheinen daher bei den Kristallen ihre Bedeutung verloren zu haben. Ähnliches gilt auch für die Kalkspatkristalle.

Bei dem vom Verf. zugrunde gelegten doppelt kubischen Gitter gehört dagegen zu jedem Punkte, etwa des Zn-Gitters, ein bestimmter Punkt des S-Gitters, wenn nicht der Abstand des Zn-Atoms von dem S-Atom in der Richtung der Oktaedernormalen genau $\frac{1}{4}o_4$ beträgt. Aber auch selbst in diesem Falle muß jedes S-Atom zu einem bestimmten Zn-Atom gehören, sobald das Atom nicht als Punkt oder Kugel gedacht wird, und die Verbindungslinie je eines Zn-Atoms mit einem S-Atom mit einer bestimmten Richtung innerhalb des Atoms bezgl. Ions zusammenfällt. Bei Zinkblende und Cristobalit kann man nach dem Vorhergehenden annehmen, daß die Zusammengehörigkeit der Atome dem in Fig. 6 als Teilgitter enthaltenen Schema t_4 entspricht. Durch submikroskopische Zwillingsbildungen nach den Flächen des Granatoeders wird dann die Abweichung des Atoms von der regulären Symmetrie kompensiert und auch etwaige kleinere Abweichungen der Abstände der Atomschwerpunkte von dem Werte $\frac{1}{4}o_4$ werden dann nicht mehr wahrnehmbar. Aus den Bragg'schen Resultaten folgt also nicht notwendig, daß die Begriffe der chemischen Valenz und des Moleküls bei Kristallen nicht mehr bestehen.

Zu Quarz, β-Tridymit und β-Cristobalit gehören die optisch zweiachsigen Mineralien Quarzin, α-Tridymit und α-Cristobalit. Die niedrigere Symmetrie dieser letzteren läßt sich weder geometrisch noch durch die Dichte, sondern nur im polarisierten Lichte erkennen. Man nennt solche Körper pseudohexagonal bezw. pseudoregulär. Die Abweichung von der höheren Symmetrie wurde früher vom Verf. darauf zurückgeführt, daß die theoretischen Beziehungen zwischen den Werten R_n nicht genau erfüllt seien. Auch bei diesen Mineralien muß die Abweichung der Atome von der Kugelgestalt und die Existenz von Ionen eine entsprechende Erniedrigung der Symmetrie nach sich ziehen, welche beim Übergang in Quarz, β-Tridymit und β-Cristobalit durch submikroskopische Zwillingsbildungen kompensiert wird, wobei allerdings auch eine geringe Verschiebung einzelner Atome nicht ausgeschlossen ist. Man kann voraussetzen, daß die Zwillingsbildung um so häufiger eintritt, je mehr sich das tatsächliche Verhältnis der Werte R_n dem theoretischen nähert, bezw. je geringer die Abweichung des Atoms von der Kugel ist. Auch die durchaus sichergestellte schwache Hemimorphie von Quarz, β-Tridymit und Kalk-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

spat[1] nach der Hauptachse und des Pyrits nach den trigonalen Achsen[2] müssen in gleicher Weise erklärt werden.

Auch die Mehrzahl der sonstigen als „optische Anomalien" bezeichneten Erscheinungen kann leicht durch eine bevorzugte einseitige Orientierung der Ionen- oder der Atomachsen erklärt werden.

Die bedeutend auffallendere Polarität nach den trigonalen Achsen bei Natriummetaperjodat, Ullmannit, Zinkblende und Wurtzit ist dagegen auf eine azentrische Molekülachse, d. h. darauf zurückzuführen, daß das betreffende Molekül einen azentrischen Bau hat.

7. Über die physikalische Bedeutung des (doppelt) kubischen Gitters, in welchem die Systeme der Atomschwerpunkte als Teilgitter enthalten sind.

Verf. ist der Ansicht, daß den Punkten des deformiert (doppelt) kubischen Gitters nicht nur eine mathematische, sondern auch eine physikalische Bedeutung zukommt.

1. Wegen der schon genannten geometrischen Beziehung einer großen Zahl oder vielleicht aller Kristalle zur regulären Syngonie.

2. Die Zwillingskristalle nach dem Brasilianergesetz verhalten sich bezüglich der Art ihrer Verwachsung wesentlich anders als die Zwillinge nach dem Dauphinéergesetz, obwohl in der Anordnung der Atomschwerpunkte ein entsprechender Unterschied nicht zu erkennen ist (bei den ersteren ist die Verwachsung inniger und regelmäßiger)[3]. Dagegen bleibt das System des zugrunde liegenden kubischen Gitters der Si-Atome bei den Zwillingen nach dem Brasilianergesetz über die Zwillingsgrenze hinaus homogen, nicht aber bei den Zwillingen nach dem Dauphinéergesetz.

Wenn die p. 395 angedeutete Struktur richtig wäre, dann bildeten die Atomschwerpunkte der rechten und linken Kristalle der Zwillinge nach dem Brasilianergesetz Punkte desselben doppelt kubischen Systems. Dies gilt aber nicht für die Zwillinge nach dem Dauphinéergesetz.

3. Das doppelt kubische System der Quarzstruktur ergibt nach allen Richtungen gleichstarke optische Drehung. Das System der Atomschwerpunkte gibt dagegen bei Quarz nur Drehung für Strahlen parallel zur Hauptachse. Durch Überlagerung der beiden optischen Drehungen müßte entsprechend der Beobachtung für letztere Strahlen eine bevorzugte Drehung sich ergeben.

[1] Vgl. J. Beckenkamp, Tridymit, Cristobalit und Quarz. Zeitschr. f. Krist. 1901. **34**. 585.

[2] Derselbe, Kristalloptik. p. 588 u. 634.

[3] Vgl. Kristalloptik. p. 575.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

4. Die von Fedorow nachgewiesene Bevorzugung derjenigen Formen, welche auf ein doppelt kubisches Gitter hinweisen, findet dann darin seine Erklärung, daß die Flächenausbildung nicht nur von der Anordnung der Atomschwerpunkte, sondern auch von den Knotenpunkten des doppelt kubischen Gitters abhängt.

Verf. nimmt an, daß die Punkte des doppelt kubischen Gitters Knotenpunkte stehender Wellen bilden; ein Teil derselben fällt mit Atomschwerpunkten zusammen. Die übrigen Knotenpunkte des doppelt kubischen Gitters können entweder mit positiven Uratomen besetzt oder nur von negativen Elektronen umkreist werden, deren Schwingungszahl der der Lichtwellen entspricht.

8. Über Pyroelektrizität zentrisch symmetrischer Kristalle.

Mit der im Vorhergehenden entwickelten Auffassung stimmt auch das pyroelektrische Verhalten zentrisch symmetrischer Kristalle, z. B. von Kalkspat und Aragonit, überein. Das System der Atomschwerpunkte ist bei beiden Kristallarten entweder völlig oder doch nahezu zentrisch symmetrisch. Nun zeigt aber ein an beiden Enden frei ausgebildeter Kalkspatkristall an den freien Enden beim Abkühlen negative, in der Mitte positive Elektrizität. Die an einem Ende aufgewachsenen Kristalle zeigen ebenfalls am freien Ende negative, am aufgewachsenen dagegen positive Elektrizität.

Ähnlich verhalten sich die beiderseits der Hauptachse ausgebildeten Aragonitkristalle von Molina; an den beiden Basisflächen herrscht beim Erkalten negative, in der Mitte positive Elektrizität. Bei den Aragonitkristallen von Bilin dagegen sind die beiden Flächen (010) und ($0\bar{1}0$) beim Erkalten negativ, die vorderen und hinteren vertikalen Prismenkanten dagegen positiv.

Verf. nimmt deshalb an, daß die Atome bezüglich Ionen polare Achsen besitzen. Die Symmetrie des homogenen Kalkspatkristalls kann dann nicht höher sein als die der trigonalpyramidalen Klasse. Im besondern müssen die Kalkspatkristalle nach der Hauptachse polar sein, solange nicht durch eine entsprechende Zwillingsbildung diese Polarität wieder aufgehoben wird.

Die Aragonitkristalle von Bilin sind, wie sich aus den Ätzfiguren ergibt, Zwillinge nach (010). Auch die Lamellengrenzen nach den Flächen k (011) des Aragonits stellen Zwillingsgrenzen dar, zwar nicht bezüglich der Anordnung der Atomschwerpunkte, aber bezüglich der Orientierung der Atome bezw. der Ionen.

9. Zur kinetischen Kristalltheorie.

Gegen die vom Verf.[1] angenommenen stehenden Wellen, deren Länge von der Größenordnung der Röntgenstrahlen und deren Knotenpunkte z. T. mit Atomschwerpunkten besetzt sein sollen, können zweierlei Einwendungen erhoben werden.

[1] Dies. Centralbl. 1917. p. 101 u. f.

n		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A									He
1/R	$\frac{1}{5}$								4
V									20
A		Li	Be	B					
1/R	$\frac{1}{3}$ ($\frac{4}{3}$)	7,08	9,1	11					
V		21,04	27,3 (18,2)	33 (22)					
		11,9	4,91	4,49					
A					C	N	O	F	Ne
1/R	$\frac{1}{2}$ (1)				12	14,04	16	19	20
V					24	28	(16)	19 (38)	(20)
					3,43	6,7	14,1	16,7	
A		Na	Mg	Al	Si				
1/R	1 ($\frac{4}{3}$)	23,05	24,36	27,1	28,4				
V		23,05	24,36 (18.2)	27,1	28,4				
		30,7	14,0	10,0	11,9				
A						P	S	Cl	Ar
1/R	$\frac{1}{3}$ (2)					31	32,06	35,45	39,9
V						23,25	(16,03)	26,59	(19,95)
						14,1	15,2	23,5	32,8
A		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
1/R	2 (3)	39,51	40,1	44,1	48,1	51,2	52,1	55	55,9
V		19,57	20,05	22,5	24,05	25,6	26,05	27,5 (18,33)	27,95 (18,63)
		44,9	21,7	—	9,9	8,81	7,53	7,4	7,1
A		Ni Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1/R	3 (4)	58,7 59	63,6	65,4	70	72,5	75	79,2	79,96	81,8
V		19,6 19,7	21,2	21,8	23,33	24,17	25	26,4	19,99	(20,45)
		6,65 6,95	7,35	9,17	11,7	13,1	15,9	18,6	25,7	37,4

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

A	4 (5)			Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru
1/R				85,4	87,9	89	90,6	94	96		101,7
V				21,35	21,6	22,25	22,65	23,05	24		25,42
				55,1	35,3	22,34	22,2	13,3	10,6		8,25
A	5 (6)	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
1/R		103	106,5	107,93	112,4	114	119	120,2	127,6	126,85	128
V		20,6	21,3	21,58	22,48	22,8	23,8	24,04	25,52	25,37	(21,33)
		8,5	8,85	10,25	13,0	15,1	16,25	17,9	20,3	26,4	33,5
A	6 (7)			Cs	Ba	La	Ce	Nd		Sa	
1/R				133	137,4	138,9	140	143,6		150	
V				22,17	22,4	23,15	23,33	23,93		25	
				70,5	34,4	22,6	21,2				
A	7 (8)						Er				
1/R							166				
V							23,71				
							34,7				
A	8 (9)					Yb		Ta	Wo		Os
1/R						173		183	184		191
V						21,63		22,88	23		23,88
								14,3	9,8		8,5
A	9 (10)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Ra
1/R		193	194,8	197,2	200	204,1	206,9	208,5			226,45
V		21,4	21,6	21,91	22,22	22,67	22,89	23,16			(22,64)
		8,62	9,1	10,25	14,1	17,15	18,3	21,3			
A	10						Th		Ur		
1/R							232,5		238,5		
V							23,25		23,85		
							21,2		20,05		

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

1. Festliegende Knotenpunkte sind undenkbar, solange die Atome thermische Schwingungen ausführen. Jedoch gilt dasselbe Bedenken auch bezüglich der regelmäßigen Punktsysteme und der Raumgitter. Die thermischen Bewegungen der Atome sind nicht wie im amorphen Körper ungeordnet, sondern jede Bewegung zweier benachbarter Atome erfolgt in genau gleicher Weise.

Die gegenseitigen Beziehungen zweier benachbarter Knotenpunkte können also trotz der thermischen Bewegung erhalten bleiben.

2. Man könnte vermuten, derartige permanente stehende Wellen in Kristallen müßten auf photographischem Wege nachweisbar sein. Demgegenüber ist jedoch zu beachten, daß diese Wellenbewegungen schon in einem Abstande von wenigen Moleküldurchmessern sich gegenseitig derart stören müssen, daß sie nur noch als diffuse Bewegungen auftreten und dabei eine solche geringe Intensität besitzen, daß sie praktisch unwirksam sind. Zur Erzeugung photographisch auf größere Entfernungen wirksamer Intensitäten bedarf es der kräftigen von außen kommenden Wirkung der Kathodenstrahlen.

Die reguläre Anordnung der Knotenpunkte hat ein möglichst großes Zusammentreffen von Interferenzpunkten, also eine möglichst geringe Störung der Wellenbewegungen zur Folge. Wenn sich also vorher ungeordnete Atome derart aggregieren, daß das System der zugehörigen Knotenpunkte ein kubisches Gitter bildet, dann wird die Intensität der stehenden Wellen einen maximalen Wert erlangen; und setzen wir voraus, daß zwischen der Intensität dieser Wellen und der äußeren Umgebung ein Ausgleich stattfindet, so wird während der Kristallisation nach einem kubischen Gitter ein Maximum von kinetischer Energie an die äußere Umgebung abgegeben.

Die Anordnung der Knotenpunkte nach einem kubischen Gitter entspricht daher dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie.

Die Anordnung der Atomschwerpunkte erfolgt bei allen bisher bestimmten Kristallen nach dem vierfach kubischen oder vierfach rhomboedrischen Gitter, z. B. bei Diamant, Silicium, Kupfer, Silber, Gold, Bleiglanz, Na Cl, Li Cl, K Cl, K Br, K J, Rb Cl, Rb Br, Rb J, Cs Cl, Cs Br, Cs J, Flußspat, Zinkblende, Pyrit, Arsen, Antimon, Wismut, Kalkspat, Magnesit.

Beim Dolomit $Ca\,Mg\,(C\,O_3)_2$ ist an Stelle des einen der beiden Ca-Gitter + 4R das gleiche Mg-Gitter zu setzen[1]. Wenn wir also beim Dolomit Mg als Vertreter des Ca ansehen, so haben wir auch bei Dolomit die Anordnung nach dem vierfachen Grundrhomboeder.

---

[1] Vgl. A. Johnson, Die Anordnung der Atome in Kristallen. Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik. 1917. **14**. 100.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Bei dem vierfach kubischen Gitter bilden die vier nächst benachbarten Gitterpunkte ein reguläres Tetraeder und das System ist das kompakteste Raumgitter (vgl. p. 358). Ähnliches gilt für das vierfach rhomboedrische Gitter.

Die Orientierung der Atome scheint demnach, wenigstens bei den regulären Kristallen, nach den vier Tetraedernormalen zu wechseln, also ein astatisches System zu bilden, während die Schwerpunkte der Atome die kompakteste Anordnung einzunehmen streben.

10. Tabelle der Gewichte A, der Werte $1/R = \frac{A}{n}$ und der Volumina V der Atome (p. 404 u. 405).

Nach dem Atomvolumen gehören Ni und Co, Rh und Pd, Ir und Pt nicht in die gleiche Reihe wie $\overset{\cdots}{Fe}$, Ru und Os. Der Wert n ist für die Elemente variabel; für Fe z. B. gleich 2 oder 3 je nach der Valenz.

Sind verschiedene Elemente mit den gleichen anderen Elementen verbunden, so werden sie im allgemeinen ähnliche kristallographische Eigenschaften haben, und auch wohl regelmäßige Verwachsungen liefern, wenn sie einen ähnlichen Wert R haben. Isomorphe Mischungen können sie aber nur dann bilden, wenn sie auch annähernd gleichen Wert V haben.

Zu ersteren gehören die Cu- und die Ag-Verbindungen sowie die Ca- und die Sr-Verbindungen, zu letzteren die Ag- und die Au-, sowie die Sr- und die Ba-Verbindungen.

Doppelverbindungen finden sich bei solchen Elementen, bei welchen R annähernd gleich, dagegen die Werte V in einem einfachen Verhältnisse stehen, z. B. Ca und Mg sowie $\overset{\cdot\cdot}{Fe}$ und Mg.

Porphyrabkömmlinge aus der Umgebung von Bruck a. d. Murr.

Von **Josef Stiny** in Feldbach.

Mit 1 Textfigur.

Aus der Steuergemeinde Forstwald bei Oberaich zieht über die sogen. Brandstätter Alpe, den Nordhang des „Schirling", die Utschgraben-Einhänge nächst der Weiglmühle, das Sammelgebiet des Mühlgrabens, den sogen. Steinschlagwald, Lebergraben, Jungfernsprung, den unteren Teil des Bretterkliebgrabens und den Ein-

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 Siliciumdioxyds SiO2, des Eisenbisulfids FeS2, des Zinksulfids ZnS und des Calciumcarbonats. (Schluß.) 393-407