

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur Frage der Gyroedrie des Steinsalzes.

Von **Rud. Gross** in Leipzig.

Mit 13 Textfiguren.

Die von W. H. und W. L. BRAGG experimentell festgestellten Atomanordnungen an Kristallen haben Widersprüche mit kristallographischen Vorstellungen ergeben, deren Lösung mehrfach versucht wurde, aber bis jetzt nicht in befriedigender Weise geglückt ist. Die Schwierigkeiten sind in zwei Sätzen auszusprechen:

1. Die BRAGG'schen Atomanordnungen kontrastieren verschiedenlich bezüglich der Symmetrie mit den anderweitig erkannten Symmetriehalten der betreffenden Substanzen.

2. Die Zusammenkoppelung einzelner Atome zu Molekülverbänden findet in den BRAGG'schen Strukturen teilweise keinen geometrischen Ausdruck. Die unter 1. bezeichnete Diskrepanz ist kürzlich von TERTSCH hervorgehoben worden, indem er an der Forderung festhält, daß die Atomanordnung einer kristallinen Substanz anderweit erkannte Symmetrie vollinhaltlich zum Ausdruck bringe¹. Die zweite Unstimmigkeit wurde von FOCK, SMITS und SCHEFFER u. a. erneut zur Diskussion gegeben, nachdem von anderer Seite (RINNE², NIGGLI³, PFEIFFER⁴, GROTH) bereits eine Einigung in dem Sinne vorgeschlagen war, daß an der genauen Gültigkeit der vollkommen ausgearbeiteten BRAGG'schen Modelle festgehalten und auf den Molekülbegriff, wie ihn der Chemiker verwendet (oder wenigstens auf den geometrischen Ausdruck im Kristallgebände), durchgehends verzichtet wurde. In beiden Fällen wurden mit Recht die Alkalihalogenide zur Diskussion herangezogen, da bei ihnen sowohl die chemischen, wie die strukturellen Verhältnisse am einfachsten zu überblicken sind.

¹ H. TERTSCH, I. Bemerkungen zur Ableitung der Kristallstrukturen aus dem Röntgenlaueffekte. *Min.-petr. Mitt.* **34**, 1 u. 2, 1917.

² F. RINNE, Zur Kristallstereochemie. I. *Zeitschr. anorg. Chem.* **96**, 1916, p. 317.

³ P. NIGGLI, Die Struktur der Kristalle. *Zeitschr. anorg. Chem.* **94**, 1916, p. 207.

⁴ P. PFEIFFER, Die Kristalle als Molekülverbindungen. *Zeitschr. anorg. Chem.* **92**, 376, 1915; **97**, 161, 1916.

I.

Nach W. H. und W. L. BRAGG sind NaCl-, KCl-, KBr- und KJ-Kristalle aus zwei ineinandergestellten flächenzentrierten kubischen Gittern aufgebaut, deren Gitterpunkte durch je eine Sorte chemisch identischer Atome besetzt sind. Der Symmetriecharakter ist regulär-holoedrisch, etwa entsprechend der SCHOENFLIES'schen Raumgruppe O_h^1 . Demgegenüber ist für KCl eine gyroedrische Symmetrie der Kohäsionskräfte und der Wachstums- und Lösungserscheinungen durch BRAUNS², MÜGGE³ und LINCK⁴ nachgewiesen. Auch KBr und KJ sind nach BRAUNS pentagonikositetraedrisch. Schließlich hat ROSICKÝ⁵ auch beim Steinsalz gyroedrisch angeordnete Ätzformen auf den Würfelflächen in wäßriger Lösung erhalten. Der Symmetrieinhalt ist hiernach für sämtliche Alkalihalogenide höchstens plagiedrisch, während noch geringerer Symmetriecharakter (tetartoedrisch) hierdurch nicht unmöglich gemacht ist.

In der Symmetriefrage widerstreiten also nicht nur zwei theoretische Vorstellungen, wie in der im folgenden noch zu behandelnden Molekülfrage, sondern zwei nicht wegzudeutende experimentelle Befunde. Man kann sich damit behelfen, daß man die Wachstums- und Lösungskörpersymmetrie auf andere Kristallbauteile zurückführt, wie den Beugungseffekt bei LAUE- und BRAGG-Versuchen, etwa jene auf Elektronenorientierungen, diese nur auf Atomschwerpunkte. Nun hat aber BRAGG durch zahlreiche Arbeiten die Annahme, daß die Schwerpunkte der Atome die Beugungszentren für Röntgenlicht seien, zu einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gebracht. Andererseits läßt sich in vorläufigen qualitativen Betrachtungen zwischen atomarer Gitterstruktur und Wachstums- resp. Lösungskörpersymmetrie so weitgehende Übereinstimmung zeigen, daß auch für die Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren des Wachstums und der Lösung zunächst die strukturelle Anordnung der Atomschwerpunkte charakteristisch sein dürfte. Beide Annahmen als richtig vorausgesetzt bleibt der einzige Ausweg, die Empfindlichkeit der Röntgenmethoden zugunsten der wachstums- und lösungstechnischen Kristalluntersuchung anzuzweifeln. In der Tat zeigt die Rechnung, daß feinere Strukturänderungen die röntgenometrischen Resultate nur innerhalb der Fehlergrenzen beeinträchtigen.

¹ Bei der Bezeichnung der Raumgruppen etc. wird im folgenden stets die SCHOENFLIES'sche Nomenklatur angewendet.

² BRAUNS, N. Jahrb. f. Min. etc. 1886, I, 228; 1889, I, 121.

³ MÜGGE, dies. Centralbl. 1906, 259.

⁴ G. LINCK, TSCHERM. Mitt. N. F. 1891, 12, 82.

⁵ v. RÓSIČKÝ, Über die Symmetrie des Steinsalzes. Sborník Klubu přírodovědeckého. Prag 1914, No. 6. — N. Jahrb. f. Min. etc. 1916, II, -15—16-.

Beachten wir bei den neu zu konstruierenden Modellen als Voraussetzung, daß ein und nur ein Na- (resp. K-) oder Cl- (resp. Br-, J-) Atom beliebig nahe dem entsprechenden Atomort des BRAGG-Modelles liegen darf, so entstehen Gitterebensätze, die denen des BRAGG'schen Modelles in der Wirkung beliebig angenähert werden können. Allen bisherigen Erfahrungen nach ist der Röntgenstrahlungseffekt an sich von zentrosymmetrischer Minimalsymmetrie. Ist das neue Strukturmodell plagiedrisch-hemiedrisch, so werden alle regulär-holoedrisch gleichberechtigten Flächen auch am plagiedrischen Modell als gleichberechtigt vorgetäuscht. Im Lanephogramm würde höchstens etwa das Verhältnis der $\{h k l\}$ - zur $\{h k 0\}$ -Punktintensität etc. anders als bei holoedrischer Anordnung. Bei dem jetzigen Stand der Intensitätsberechnung sind wir noch weit entfernt, solche Unterschiede als abnorm aufzudecken. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse für die BRAGG'sche Reflexionsmethode. Plagiedrische Atomhaufen ergeben auch hier Wirkungsgleichheit aller holoedrisch gleichberechtigten Flächen. In der Reflexfolge einer einzelnen Fläche zeigen sich jedoch beim plagiedrischen gegenüber dem holoedrischen Punktsystem Intensitätsunterschiede, die wenigstens im rechnerischen Ansatz verfolgt werden können. Praktisch werden erst sehr beträchtliche Verschiebungen der Atome aus den Atomörtern des BRAGG'schen Gitters merklich.

Ist das neue Strukturmodell regulär-tetartoedrisch, so zerfallen die $\{h k 0\}$ - und die $\{h k l\}$ -Flächen entsprechend den Symmetrieverhältnissen der dyakisdodekaedrischen Klasse in je zwei unter sich (aber nicht wechselseitig) wirkungsgleiche Scharen. Im Lanephogramm (100) mit senkrechter Inzidenz dürfen die beiden zur Bildebene senkrechten, zu den Systemachsen parallelen Symmetrieebenen nicht mehr gleichberechtigt sein. Beim Steinsalz, von dem F. RINNE¹ ein klares, punktscharfes Lanephogramm in den Beiträgen zur Kenntnis der Kristallröntgenogramme (I. Mitteilung) Taf. XVI veröffentlicht, ist von einer Intensitätsverteilung in dem geforderten Sinne nichts zu bemerken. (Eine etwa auffällige Verschiedenheit der Punktformen stammt von dem ovalen Querschnitt des einfallenden Röntgenstrahlenbündels.) Ich photographierte später Steinsalz bei verschiedenen bis 150° auseinanderliegenden Temperaturen in verschiedener Dicke mit gefiltertem und ungefiltertem Licht. Das Resultat war stets das gleiche. Die Gegenprobe mit NaClO_3 liefert deutlich den für die Tetartoedrie kennzeichnenden Effekt.

Vergleichende Spektrometerversuche sind an den $\pi \{h k 0\}$ - und $-\pi \{h k 0\}$ -, sowie $\pi \{h k l\}$ - und $-\pi \{h k l\}$ -Flächen bei den Alkalihalogeniden noch nicht angestellt worden.

¹ RINNE, Ber. math.-phys. Kl. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. 19. Juli 1915. LXVII.

Sonach ist an Stelle des BRAGG'schen Modelles eine angenäherte Atomanordnung plagiedrischen Symmetriecharakters unbeschadet der röntgenometrischen Daten sehr wohl möglich. Für eine solche mit tetartoedrischem Charakter kann nur ein geringes Maß der geometrischen Abweichung zugebilligt werden, da die oben erwähnte Abschätzung der Lauepunkte auf Intensitätsgleichheit ein ziemlich empfindliches Kriterium an die Hand gibt. Zum Ersatz des BRAGG'schen holoedrischen Modelles können nun alle regulär-tetartoedrischen und plagiedrisch-hemiedrischen Raumgruppen herangezogen werden. Stets läuft die Konstruktion darauf hinaus, daß die primitive Translation des BRAGG'schen Gitters vervielfacht wird.

II.

Um bei jeder der 13 einschlägigen Raumgruppen die einfachste Lösung zu erreichen, bedarf es eines bestimmten Konstruktionsverfahrens. Aus der obigen Grundvoraussetzung von der notwendigen Punktaunäherung des neuen Modelles an das BRAGG'sche ergeben sich Hilfssätze über die möglichen Achsenlagen:

1. Identische Drehachsen müssen durch den Schwerpunkt identischer Atome gehen.
2. In identischen Schnittpunkten zweier oder mehrerer Drehachsen liegen stets identische Atome.
3. Zwei- oder vierzählige Schraubenachsen gehen stets durch die Mitte des Abstandes zweier chemisch gleicher oder ungleicher Atome des BRAGG-Modelles.

Der Beweis ist *ex contrario* zu führen: Würde z. B. eine Digyre keinen Atomschwerpunkt treffen, sondern in beliebigem (kleinen) Abstand daran vorbeigehen, so würde sie durch Umklappung ein zweites Atom an einer Stelle bedingen, wo im BRAGG'schen Modell keines liegt. Dem Fußpunkt des Atomabstandes von der Digyre wären also zwei Punkte zugeordnet, statt eines einzigen im BRAGG'schen Modell, was unserer Voraussetzung widerspricht.

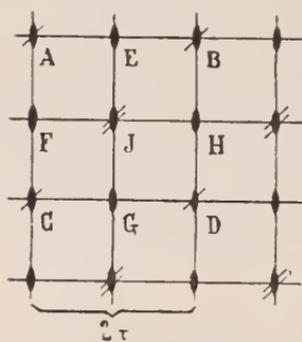


Fig. 1.

Beginnen wir mit der ersten Raumgruppe der Tetartoedrie \mathfrak{T}^1 , deren Projektion auf (100) in Fig. 1 dargestellt ist. ABCD seien die Ecken des primitiven Quadrates. A_1, A_2, A_3, \dots resp. $B_1, B_2, B_3, \dots, C_1, C_2, C_3, \dots$ etc. seien diejenigen Gitterpunkte, die senkrecht zur Zeichenebene im Abstand $r, 2r, 3r, \dots$ über A resp. B, C etc. liegen. Da nun A, B, C, D identische Punkte des neuen Modelles darstellen, so müssen in A, B, C, D identische Punkte des BRAGG'schen Strukturschemas untergebracht werden. Sei nun

der Abstand AB zunächst gleich der primitiven Translation $2t$ des BRAGG'schen Modelles, so liegen auch alle übrigen Atome der BRAGG-Struktur in Punkten mit 0 Freiheitsgraden. Eine beliebige Verschiebung irgendeines Atomes kann nicht vorgenommen werden, ohne daß sich das Atom verdoppeln resp. vervierfachen würde, was der Voraussetzung widerspricht. Wir müssen also Periode AB (in primitiven Translationen des BRAGG'schen Gitters gemessen) mindestens verdoppeln (Fig. 3). Tatsächlich befinden sich genügend viele Atome des BRAGG-Modelles¹ in allgemeiner Lage resp. an Orten mit einem Freiheitsgrad, wenn $AB = 4t$ des BRAGG-Gitters gemacht wird. Diese Atome können jetzt beliebig weit in den möglichen Richtungen verschoben und das BRAGG-Modell mit beliebiger Annäherung in die Raumgruppe \mathfrak{T}^1 überführt werden.

Zur Darstellung der einfachsten Umdenkungen des BRAGG-Modelles gemäß den Symmetrieforderungen der Raumgruppen \mathfrak{T}^1 , \mathfrak{T}^2 , \mathfrak{T}^3 fassen wir eine Gruppe regelmäßig um den Schnittpunkt dreier Digyren gelagerter Atome zusammen und bezeichnen diesen Komplex als „Teilwürfelchen“ (Fig. 2). Seine Kantenlänge beträgt

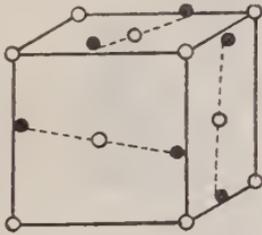
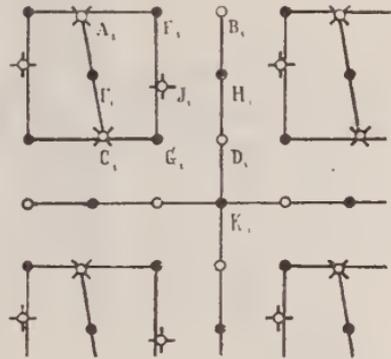


Fig. 2.

nahe $2t$ des BRAGG'schen Gitters. Die Würfelwände sind undurchsichtig gezeichnet, im Zentrum, dem Schnittpunkt von 3 Digyren und 4 Trigyren, sitzt ein „weißes“ Atom. Es ist für die tetartoedrische Umgestaltung der holoedrischen Struktur hinreichend, wenn die Atome auf den Kantenmitten in der angedeuteten Weise verschoben sind. Aus diesem Teilwürfelchen können wir nun leicht die Raumgruppen \mathfrak{T}^1 , \mathfrak{T}^2 und \mathfrak{T}^3 aufbauen. \mathfrak{T}^1 entsteht, wenn wir die Teilwürfelchen entsprechend der Translationsgruppe Tc mit einem Abstand $= 2t$ des BRAGG'schen Gitters von Würfelseite zu Würfelseite aneinanderschichten. Jedes Würfelchen ist durch



✕ Geringe Entfernung über³
 ✧ - - - - - unter
 der Zeichenebene.

Fig. 3.

¹ Nämlich mit 3 Freiheitsgraden G , J_1 , C_1 , D_1 (vergl. Fig. 3), mit einem Freiheitsgrad C , J , D , F_1 , H_1 , G_1 , K_1 , mit 0 Freiheitsgraden F , H , K .

eine Atomwand allseitig von dem Nachbarwürfelchen getrennt. Auch die Atome in B_1 , D_1 , H_1 , K_1 können aus ihren normalen Lagen heraustreten, brauchen es aber nicht merklich zu tun. So ergibt eine Netzebene (100) das Bild der Fig. 3.

\mathfrak{T}^3 entsteht, wenn wir die Teilwürfelchen der Translationsgruppe T_c unterwerfen und sie dabei so aneinanderrücken, daß ein Eckatom immer zwei Nachbarwürfelchen gemeinsam ist (wie in Fig. 8, jedoch mit durchaus paralleler Stellung der Würfel!). Wieder genügt es zum Ausdruck der Tetartoedrie, wenn die Atome der Kantenmitten merklich verschoben sind. Die zwischen den Würfeln liegenden freien Räume sind leicht so mit Atomen zu füllen, daß unsere Grundvoraussetzung bestehen bleibt.

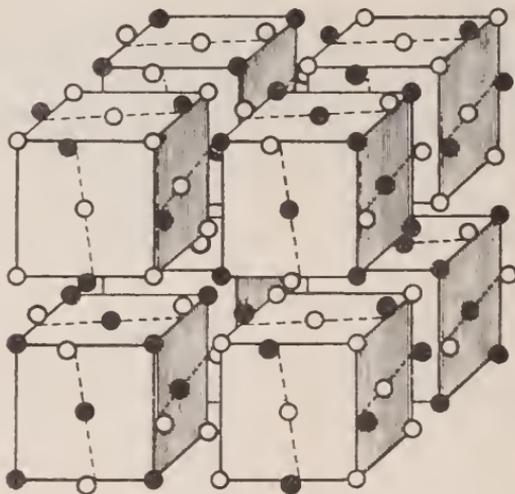


Fig. 4.

Bei \mathfrak{T}^- ergibt sich ein anderes Bild. Denken wir uns ein weiteres Teilwürfelchen, das von der Fig. 2 nur dadurch verschieden ist, daß die zwei Atomsorten ihre Plätze tauschen und bezeichnen den ersten Typ kurz als „weißes“, den zweiten als „schwarzes“ Teilwürfelchen! Schwarze und weiße Teilwürfelchen werden nach dem Schema der Fig. 4 zusammengefügt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Würfelzentren beträgt $3r$ des Bragg'schen Gitters. Die Atome besitzen die gleichen Freiheitsgrade wie in den beiden anderen Fällen, aber nur die Atome der Kantenmitten müssen merklich verschoben sein.

Die Deformationen in den schwarzen Teilwürfelchen sind unabhängig von den Verschiebungen in den weißen. Dem tetartoedrischen Charakter entsprechend können also schwarze rechte positive und negative und schwarze linke positive und negative mit

sämtlichen entsprechenden Variationen der weißen Teilwürfelchen kombiniert werden. Treten rechte und linke oder negative und positive in gesetzmäßigem Wechsel zugleich auf, so entstehen besondere Komplikationen, die das Zurücktreten des tetartoedrischen Charakters durch teilweise Kompensation verständlich machen. Ein Beispiel gibt Fig. 5 in vereinfachter Darstellung. Die freien Räume

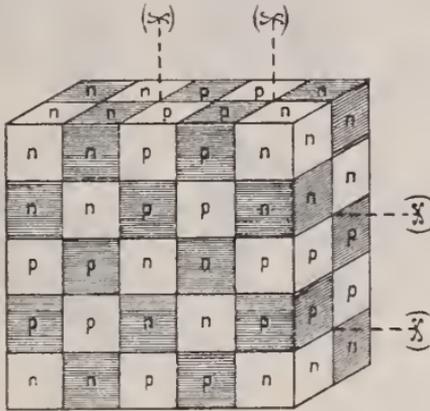


Fig. 5.

zwischen Würfelwänden sind in der Zeichnung vernachlässigt, schraffierte Würfel versinnlichen Teilwürfel mit schwarzen, un-schraffierte solche mit weißen Eckpunkten, die Aufschrift p bedeutet positive, die Aufschrift n negative Aufstellung. Betrachtet man in dieser Anordnung nur eine Sorte (etwa die weißen) Teilwürfelchen allein, so geht die Struktur in die gyroedrische Raumgruppe \mathcal{D}^4 über¹. Praktisch tritt der Fall ein, wenn die Verschiebungen in den schwarzen Teilwürfelchen gyroedrischen Klassencharakter so weit austreiben, daß Abweichungen davon in den üblichen Untersuchungsmethoden verschwinden.

Zum Aufbau von \mathcal{D}^4 und \mathcal{D}^5 empfiehlt sich die Zusammenfassung eines Komplexes von 8 Atomen wie in Fig. 6. Die Schraffen verbinden zwei zur Trigyre senkrechte Schnittebenen. Die Atome, die auf ihnen liegen, sind in trigyrischem Rhythmus in allgemeine Lage gerückt, weiße und schwarze Atome unabhängig voneinander. Die Beschreibung der Anordnung gemäß \mathcal{D}^4 sei unterlassen, da sich \mathcal{D}^5 durch besondere Einfachheit vorwiegend empfiehlt. Die charakteristische Anordnung der Teilwürfelchen ist mit Hilfe der

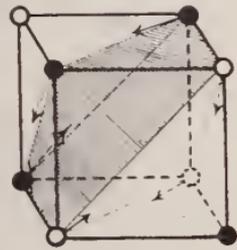


Fig. 6.

¹ Es entstehen die eingeklammerten 4zähligen Schraubenachsen der Fig. 5 und in Quinkunxstellung dazu auch noch gegendrehende.

Schraffen und Pfeile aus Fig. 7 zu ersehen. Der kürzeste Abstand zweier Teilwürfelzentren beträgt 2τ des BRAGG'schen Gitters, ihre Wände sind wieder undurchsichtig gezeichnet.

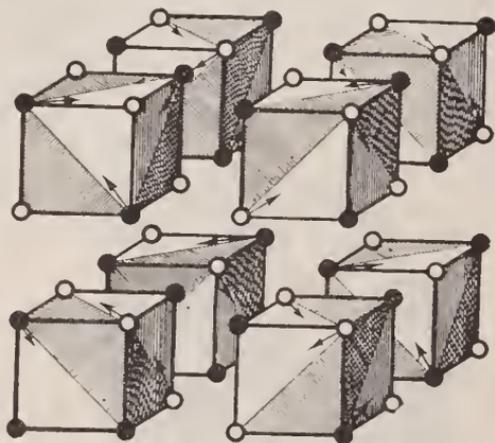


Fig. 7.

In allen Neukonstruktionen sind symmetrisch verschiedenwertige Na- und Cl-Atome vorhanden, in \mathfrak{T}^1 und \mathfrak{T}^2 je viererlei, in \mathfrak{T}^3 dreierlei, in \mathfrak{T}^5 nur je zweierlei. \mathfrak{T}^5 gibt also in jeder Hinsicht die einfachste Neukonstruktion.

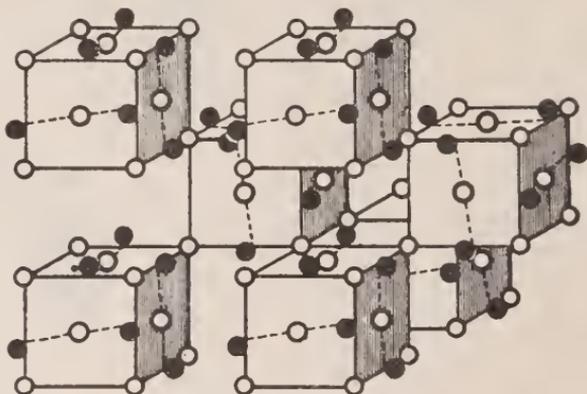


Fig. 8.

Unter den möglichen gyroedrischen wurde die einfachste gemäß \mathfrak{D}^4 bereits im Anschluß an \mathfrak{T}^3 diskutiert. Auch beim Modell der Raumgruppe \mathfrak{D}^2 können wir vom Atomkomplex der Fig. 2 ausgehen. Teilwürfelchen einer Art (also etwa mit Cl im Würfelzentrum) sind wie in Fig. 8 zusammengesetzt, wobei jedoch die

Stellung (positiv oder negativ) sich in charakteristischer Weise ändert. Analog wie bei \mathfrak{T}^3 sind die freien Räume zwischen den Teilwürfeln mit Atomen unter Berücksichtigung der Grundvoraussetzung und der entsprechenden Freiheitsgrade zu füllen.

Die Anordnungen \mathfrak{O}^6 (zugleich mit der nur durch den Drehsinn der Schraubenachsen unterschiedenen \mathfrak{O}^7) und \mathfrak{O}^8 liefern kompliziertere Konstruktionen, dagegen sind die Strukturmodelle gemäß \mathfrak{O}^1 , \mathfrak{O}^3 , \mathfrak{O}^5 leicht zu überblicken und teilweise für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit. Statt des Teilwürfelchens der Fig. 2 sei ein weiteres konstruiert, das dem in Fig. 9 c abgebildeten ähnlich ist. In seinem Zentrum schneiden sich 4 Trigyre, 3 Tetragyre, 6 Digyren. Seine Kantenlänge ist mindestens gleich $4r$ des BRAGG-Modelles. Bei Fig. 9 c sind einige Atomörter unbesetzt, die jedoch zunächst ebenfalls mit Atomen ausgestattet sein mögen. Die Freiheitsgrade der einzelnen Atome kann man leicht aus den einzuziehenden Achsen ableiten.

Diese Teilwürfel werden nun analog wie bei \mathfrak{T}^1 , \mathfrak{T}^2 , \mathfrak{T}^3 zusammengesetzt. Weiterhin wichtig ist \mathfrak{O}^5 . Auch hier sind zwei Teilwürfelsorten (schwarze und weiße) nebeneinander vorhanden und im charakteristischen Wechsel der Fig. 11 aufgebaut. Der kleinste Abstand zweier ungleichnamiger Würfelzentren beträgt $5r$ des BRAGG'schen Gitters. Auch hier sind die Verschiebungen in schwarzen Teilwürfeln von denen der weißen Teilwürfel durchaus unabhängig.

Ein Überblick über die möglichen Neukonstruktionen führt hiernach zu folgenden Sätzen:

1. Es sind so viele einfachste gyroedrisch und tetartoedrisch deformierte Abarten des BRAGG-Modelles möglich, als es tetartoedrische und gyroedrische Raumgruppen gibt.

2. Alle geschilderten Neukonstruktionen gehen in beliebig weit zu treibender, stetiger Annäherung in das BRAGG'sche Strukturmodell über.

3. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die gyroedrischen Atomverschiebungen bis zu einem beträchtlichen Ausmaß in den bis jetzt vorgenommenen röntgenographischen und röntgenometrischen Untersuchungen übersehen werden.

4. Bei tetartoedrischen Anordnungen sind Anomalien im Lauephotogramm eher zu erwarten. Beim Steinsalz ist bislang in dieser Hinsicht nichts Auffälliges beobachtet.

5. Die neuen Strukturen, deren jede den einfachsten Fall in der betreffenden Raumgruppe darstellt, sind insgesamt durch das Auftreten symmetrieverschiedener Atome eines Elementes kompliziert. Einige empfehlen sich durch relative Einfachheit oder eine im folgenden zu berücksichtigende Gesetzmäßigkeit, so \mathfrak{T}^2 , \mathfrak{T}^5 , \mathfrak{O}^4 und \mathfrak{O}^5 .

6. Ebenenperiode und Ebenenbelastung sind angenähert denen des BRAGG'schen Modelles gleich. Glanzwinkel, Kantenlänge des

elementaren Kubus und Masseninhalte desselben stehen im nämlichen Verhältnis wie beim BRAGG'schen Modell.

7. Absichtlich wurden Annahmen über etwaige Symmetrieeigenschaften der Atome selbst unterlassen. Bis jetzt wurde keine Erscheinung beobachtet, die dafür spricht, daß Elektronenanordnung oder gar der Drehungssinn von Elektronenbahnen lösungstechnisch merklich würde. (Es wäre sehr zu begrüßen, wenn dieser Zusammenhang bestünde und man lösungstechnisch Anschauungen über Elektronenringlagen in einzelnen Atomen und Atomverbindungen erlangen könnte!)

8. Beiläufig sei bemerkt, daß die Anheftung von Symmetrie-
besonderheiten an Atome in einer Hinsicht günstig ist: Man hat nur symmetrisch gleichwertige Atome eines chemischen Elementes zum Aufbau nötig, während in den obigen Neukonstruktionen stets mehrerlei Atome eines Elementes erfordert werden.

III.

Der gyroedrische (und auch wohl der tetartoedrische) Symmetriecharakter läßt sich sonach mit den röntgenographischen und röntgenometrischen Befunden in Einklang bringen. Dagegen gelingt es auf dieser Basis nicht, je ein Alkaliatom symmetrisch an je ein Halogenatom zu koppeln. Zwar lassen sich sowohl bei den holoedrischen wie bei den gyroedrischen und tetartoedrischen Konstruktionen Halogen und Alkali in einzelnen gleichen Paaren zusammenbinden, aber sowohl Bindungen parallel den Würfelkanten wie gleiche Bindungen in anderen Richtungen kontrastieren stets mit der Gittersymmetrie. Hierzu haben SMITS und SCHEFFER¹ die Forderung aufgestellt, daß ein befriedigendes Strukturmodell erstens die chemisch beobachteten Valenzen eines Atomes sichtbar werden lasse und zweitens gleichzeitig in seiner Symmetrie vollauf mit Wachstums- und Lösungssymmetrie übereinstimme. Auch SMITS und SCHEFFER nehmen das Steinsalz als isomorph mit dem gyroedrischen Sylvin an und betrachten das BRAGG'sche Strukturmodell lediglich als erste Annäherung an den wahren Sachverhalt. Nach den Verfassern widerspricht die willkürliche Aufteilung von Hauptvalenzen in (im vorliegenden Fall sechs) Nebervalenzen der gewöhnlichen erprobten Auffassung, die BOLTZMANN dahin formuliert, daß die chemische Anziehung keineswegs eine Funktion der Entfernung der Atomschwerpunkte ist, sondern daß die Valenzkräfte bloß an verhältnismäßig kleine Bezirke von endlicher und für das Atom charakteristischer Zahl an die Atomoberfläche gebunden sind. Aus verschiedenen Ansätzen werden übereinstimmende zahlenmäßige Belege erbracht, daß die Abstände chemischer Bindungsrichtungen im

¹ SMITS und SCHEFFER. Koenigl. Ak. van Wetensch. Amsterdam. Proceedings. 19. No. 2. p. 432.

Kristall merklich von gleicher Größe mit anderen nicht durch chemische Kräftwirkung ausgezeichneten Abständen sind, so daß der Unterschied beider Strecken im Röntgenspektrometer (wie auch im vorausgehenden angenommen wurde) nicht fühlbar wird.

SMITS und SCHEFFER versuchen die Konstruktion mit einem Gebilde, das unseren Teilwürfeln der Gruppen \mathcal{D}^1 , \mathcal{D}^3 , \mathcal{D}^5 ähnlich ist. Ein Würfelchen mit der Kantenlänge $= 2t$ des BRAGG'schen Gitters erhält Flächenzentrierungen durch sechs gleiche Atome. Im übrigen sind weder in noch auf dem Würfelchen Atome postiert (Fig. 9a). Wird das Würfelchen allseitig von einer weiteren Atom-

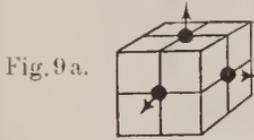


Fig. 9a.

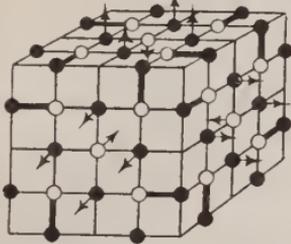


Fig. 9b.

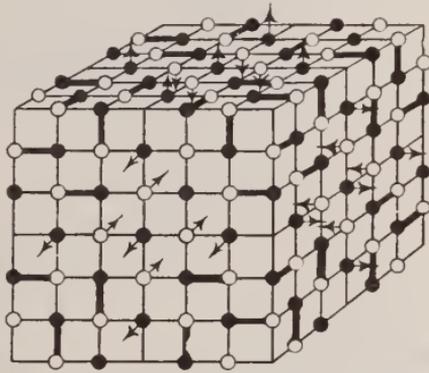


Fig. 9c.

Teilwürfel (Fig. 9 b), durch Umkleidung mit einer weiteren Atom-ebene eine dritte Größenklasse (Fig. 9 c). Dabei werden durchgehends charakteristische Auslassungen vorgenommen, so daß die durch das Würfelzentrum gehenden Digyren und Trigyren von Atomen unbesetzt bleiben. Jetzt ist es leicht, chemische Bindung singularer Valenzen so vorzunehmen, daß gyroedrischer Symmetrie-Charakter resultiert. In Fig. 9 sowie Fig. 10 sind die Achsen der eugen Valenzkraftröhren in den Würfelwänden durch starke Linien, zur Würfelwand senkrechte nach drüber oder drunter gehende durch kleine Pfeile angedeutet. Wieder können wir „schwarze“ und „weiße“ Teilwürfel unterscheiden. Von Größenklasse 3 (Fig. 9 c) mit Kantenlängen $> 2t$ des BRAGG'schen Modelles an sind rechts- und linksgyroedrische Bindungen trigyrisch verknüpfter Punkttupel zugleich möglich und pseudoholoedrische Eigenschaften eines nach dem SMITS-SCHEFFER'schen Schema gebauten Atomhaufens lassen sich vielleicht dadurch erklären, daß sich links- und rechtsgyroedrische Punkttupel teilweise kompensieren. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse ist in Fig. 10 a—e auch die Vorderwand von zwei

weiteren Größenklassen (4 und 5) dargestellt, die leicht durch tri-
 gyrische Wiederholung zum vollkommenen Würfelmodell zusammen-
 gesetzt werden können. Von geometrischen Verschiebungen sieht
 SMITS-SCHEFFER in den zeichnerischen Darstellungen ab. Sie können
 aber auch hier gemäß den Freiheitsgraden der einzelnen Atom-
 örter stattfinden und werden besonders die chemischen Bindungs-
 richtungen durch verkürzte Abstände hervorheben.

Fig. 10 a.



Fig. 10 b.

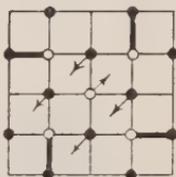


Fig. 10 c.

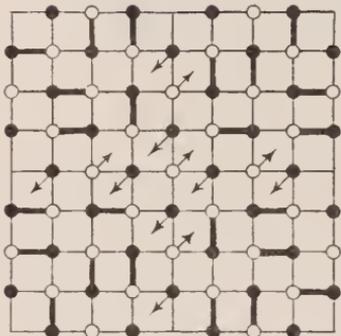
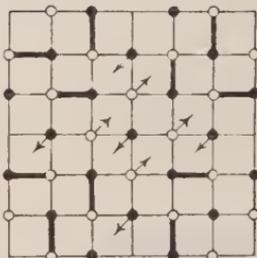


Fig. 10 d.

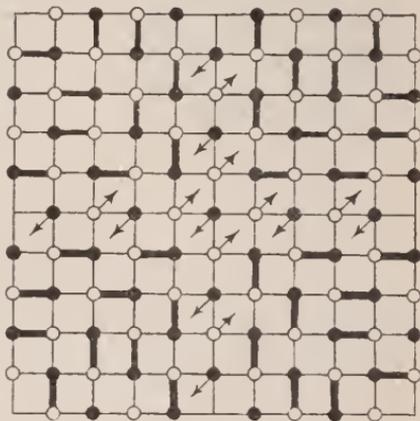


Fig. 10 e.

SMITS und SCHEFFER bezeichnen die Teilwürfel als „Kristall-
 moleküle“ und denken sich das Steinsalz aus „Kristallmolekülen
 zweierlei Art“ aufgebaut. Vermutlich befinden wir uns mit den
 Verfassern im Einverständnis, wenn wir die „Kristallmoleküle
 zweierlei Art“ als „schwarze“ und „weiße“ Teilwürfel auffassen
 und das Gesamtgebäude nach den Symmetrieforderungen der Raum-
 gruppe \mathcal{O}^5 im Sinne der Fig. 11 vornehmen. Wieder sind die Teil-
 würfelchen mit undurchsichtigen Wänden gezeichnet, und es sei
 nochmals hervorgehoben, daß hierdurch außer einer willkürlichen

symmetrischen Zusammenfassung keinerlei Komplexbildung angedeutet werden soll. Genau wie Teilwürfelchen der Größenklasse 2, wie sie in Fig. 11 vorliegen, können auch höhere Größenklassen zum Aufbau verwendet werden. Nach SMITS-SCHEFFER sollen die röntgenometrischen Effekte unempfindlich dagegen sein. Wie die nach-

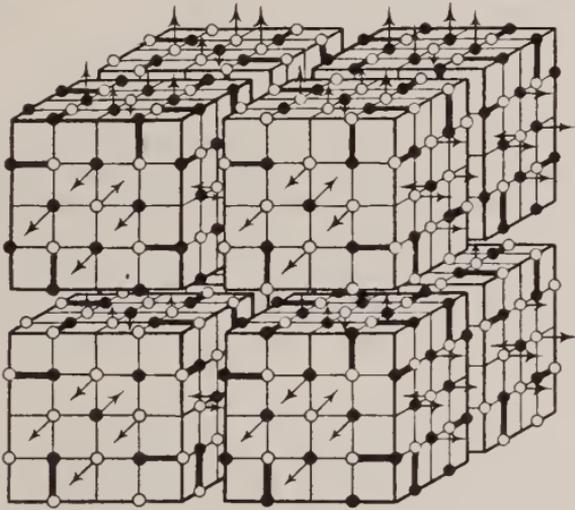


Fig. 11.

folgenden Berechnungen zeigen, sind aber gewisse Grenzen gezogen. Die SMITS-SCHEFFER'sche Auffassung ist von prinzipieller Bedeutung für unsere Vorstellung vom Kristallfeinbau. Ob man die Hypothese annimmt oder ablehnt, wird sich darnach zu richten haben, inwieweit sie durch kristallographische Daten gestützt wird.

IV.

Die SMITS-SCHEFFER'sche gibt über unsere obigen Strukturversuche hinaus

1. die Möglichkeit, singuläre Valenzen symmetrisch zu koppeln. Sie bringt 2. eine neue und eigentümliche Erklärung für die ausschließlich würflige Spaltbarkeit.

Wir bezeichnen als spezifische Valenzdichte ν zwischen aufeinanderfolgenden Netzebenen die Zahl der von einer zur anderen Parallelebene hinüberführenden chemischen Bindungen pro Flächeneinheit. Nur im Ebenensatz parallel $\{100\}$ fehlen Valenzbindungen zwischen bestimmten Flächenpaaren vollkommen, wie Tab. 1 auf p. 14 veranschaulicht.

3. Bewahrt das SMITS-SCHEFFER'sche Modell vor einer Absurdität, auf die F. RINNE bereits früher hingewiesen hat¹.

¹ F. RINNE, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **96**. 1916. p. 334.

Tabelle 1. Relative Valenzdichten.

Ebene	1	2	3	4	5	6	7	8	
	0,0	200	160	200	0	0	200		Ebenensatz (100)
	113,1	169,6	226,3	169,6	131,1	131,1	169,64		.. (110)
	96,2	262,6	138,6	262,6	96,2	96,2	262,6		.. (111)
	-----				-----				
	Periode				Periode				

In einem idealen ebenflächig begrenzten Kristall (= die Bezeichnung „ideal“ bis auf atomistische Dimensionen ausgedehnt —) ist das numerische Verhältnis der Atome verschiedener chemischer Natur von der Kristallgröße abhängig. Bei kolloiden Dispersitätsgraden würde das stöchiometrische Mißverhältnis bereits analytisch-chemisch merkbare Werte erreichen. Ein Steinsalzwürfel mit einer Seitenlänge = 40 λ des BRAGG-Modelles hat pro Seite 66,6 überzählige Atome.

Nun ist allerdings auch das SMITS-SCHEFFER'sche „Kristallmolekül“ kein chemisch gesättigter Atomkomplex. Erst bei relativ hoher Größenklasse wird die Zahl der ungesättigt in den Raum starrenden Valenzen klein gegenüber der Gesamtzahl der im Kristallmolekül vereinigten Atome, wie vor allem Kolonne F der Tab. 2 veranschaulicht¹.

Erinnern wir uns, daß die Atomkomplexe, die SMITS und SCHEFFER als „Kristallmoleküle“ bezeichnen, willkürliche Zusammenfassungen darstellen, und daß ferner parallel {100} periodisch Ebenen wiederkehren, zwischen denen die Valenzdichte 0 ist, so können wir uns auch Kristallteile vorstellen, die durch solche chemisch unverbundenen Atomwände aus dem Kristallgebäude herausgeschnitten werden. Wir haben sodann „ideal“ angebildete Würfel beliebiger Größe, bei denen das stöchiometrische Verhältnis exakt erfüllt ist.

4. Die SMITS-SCHEFFER'sche Atomanordnung ist auch mit den röntgenometrischen Befunden im Einklang, verlangt aber Teilwürfel einer relativ hohen Größenklasse.

¹ Zur Berechnung der Tabelle bezeichnet man die Kantenlänge des Kristallmoleküls in λ -Werten des BRAGG-Modelles mit p , dann ist die Gesamtzahl der in einem Kristallmolekül enthaltenen (Na + Cl)-Atome = $p + 1)^3 - 10p - 1$. Die Zahl der freien Valenzen erhält man, indem man die ganzen Vielfachen von 4 in p feststellt, den Rest durch 8 dividiert, der gefundenen Zahl der Vielfachen zuzählt und das ganze mit 24 multipliziert. Hat das „Kristallmolekül“ einen zentralen Cl-Atomort, so sind die freien Valenzen positiv, im entgegengesetzten Fall negativ. Ähnliche, aber kompliziertere Ansätze führen zu den Zahlenwerten der Tabellen 1 und 3.

Tabelle 2.

No. der Größenklasse vom Typ 1	Kantenlänge in r -Längen des BRAGG-Modelles	Zahl der Na-Atome	Zahl der Cl-Atome	Zahl der Na + Cl-Atome	Verhältnis der Na- und Cl-Atome	Zahl der freien Valenzen	Valenzdichte zw. Kristallmolekülen ^a in willkür. Einheiten
1	2	6	0	6	∞	6	1111.1
2	4	54	30	84	1,8	24	160,0
3	6	156	126	282	1,243	30	102,0
4	8	348	300	648	1,160	48	98,8
5	10	642	588	1238	1,091	54	74,3
6	12	1069	997	2066	1,072	72	71,1
7	14	1656	1578	3234	1,049	78	57,8
8	16	2474	2378	4852	1,044	96	55,4
9	18	3390	3288	6678	1,031	102	47,1
10	20	4590	4470	9060	1,029	120	45,4
.
.
50	100	514950	514350	1029300	1,001	600	9,8
A	B	C	D	E	F	G	H

Der Ebenensatz parallel $\{100\}$, der bei BRAGG aus lauter identischen Ebenen besteht, löst sich bei SMITS-SCHEFFER in eine Ebenenfolge auf, deren Periode mit der Größe der verwendeten Kristallmoleküle wächst. In Tab. 3 ist der (100) -Ebenensatz eines SMITS-SCHEFFER-Modells der Größenklasse 2 auf (010) als Zeichenreihe dargestellt. Die senkrechten Geraden versinnlichen die

Tabelle 3.

$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$(a-x)$	$\frac{x}{2}$	a	a	$\frac{x}{2}$	$(a-x)$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$(a-x)$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$
1 8 5		5 12		16		12 5		5 8 4		1 8 5		

Periode												

Schnittspuren der einzelnen (100) -Netzebenen. Die spez. Flächenbelastungen stehen am Fußpunkt der Geraden, während die entsprechenden Abstände am Kopfende vermerkt sind. $a = r$ des BRAGG'schen Gitters, $\frac{x}{2}$ ist der kleine Betrag, um den chemische Bindungsabstände von anderen Abständen unterschieden sind.

$\frac{x}{2}$ kann = 0 werden, dann geht das SMITS-SCHEFFER'sche gyroedrische Modell, soweit die geometrische Gestalt in Betracht kommt, in ein holoedrisches Modell mit Auslassungen über. Statt der BRAGG'schen Ebenenfolge mit den Belastungen 25, 25, 25 ... entsteht eine solche mit den Belastungen 17, 17, 16, 17, 17, 17 ... wobei sich die ersten 5 Werte als bilateralsymmetrische Periode wiederholen. Legen wir die BRAGG'schen Ansätze¹ zugrunde und wählen wir x willkürlich = 0,1 a, so sind zu erwarten:

Eine Reflexion 1. Ordnung bei $1^0 11'$ Glanzwinkel mit der (100)-Fläche und einer relativen Intensitätszahl = 1.35:

2. Ordnung bei $2^0 21'$, mit einer Intensität von der Größenordnung 10^{-2} :

3. Ordnung bei $3^0 23'$, Intensität von der Größenordnung 10^{-3} :

4. Ordnung bei $4^0 43'$, Intensität von der Größenordnung 10^{-3} :

5. Ordnung bei $5^0 54'$, Intensität = 100.

Die Reflexion 5. Ordnung ist mit BRAGG's Reflexion 1. Ordnung identisch. Es ist sofort ersichtlich, daß die Reflexionen 1—4 bei der bis jetzt erreichten Genauigkeit der Messungen ausbleiben und sich das SMITS-SCHEFFER'sche Gitter in dieser Hinsicht genau so verhält, wie ein BRAGG'sches. Das trifft in erhöhtem Maße zu, wenn wir mit Teilwürfeln höherer Größenklassen arbeiten².

Es gibt aber noch einen andern rechnerischen Ansatz, wo die SMITS-SCHEFFER'schen Auslassungen sehr wohl fühlbar werden. BRAGG hatte die halbe primitive Translation $t = a$ und damit die Wellenlänge des verwendeten Palladiumstrahles aus der Gleichung

$$a = \sqrt[3]{\frac{G_{\text{Na}} + \bar{G}_{\text{Cl}}}{2 \text{ spez. Gew.}}}$$

bestimmt. Hierin bedeuten G_{Na} das absolute Gewicht eines Natrium-, \bar{G}_{Cl} dasjenige eines Chloratoms, wie es auf Grund der AVOGADRO'schen Zahl gefunden werden kann. Unter Zugrundlegung des SMITS-SCHEFFER'schen Gitters mit seinen charakteristischen Auslassungen geht die obige Gleichung über in

$$a' = \frac{1}{5} \sqrt[3]{\frac{84 (G_{\text{Na}} + \bar{G}_{\text{Cl}})}{2 \text{ spez. Gew.}}} = 0.695 a:$$

Das spezifische Gewicht ist mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Es folgt also aus beiden Ansätzen eine beträchtlich verschiedene Palladiumwellenlänge, und es müßten auffallende Unstimmigkeiten entstehen, wenn man das Na-Cl-Gitter mit anderen

¹ W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. A. 89. 1914. p. 468.

² Auch die BRAGG'sche 5. Ordnung des (100)-Ebenensatzes ist nur schwierig elektrometrisch festzustellen.

Strukturen vergleicht, bei denen die Auslassungen in einem anderen Verhältnis vorgenommen sind. Wir haben soeben ein aus Teilwürfeln der Größenklasse 2 aufgebautes Strukturmodell mit dem BRAGG'schen verglichen. Die geschilderte Diskrepanz wird jedoch mit steigender Größenklasse immer geringer. Im folgenden ist der Masseninhalt der einzelnen Kristallmoleküle angegeben, bezogen auf den Masseninhalt des gleichen Raumes im BRAGG'schen Strukturgebäude als Einheit.

Größenklasse . . .	2	3	4	5	6	...
spez. Masse . . .	0,695	0,937	0,961	0,976	0,980	...

Es muß also mindestens eine höhere Größenklasse als No. 4 (mit Kantenlängen der Kristallmoleküle $> 8\tau$) vorliegen, bis es verständlich wird, daß der Korrektionsfaktor übersehen sein sollte.

V.

Mit der Stellungnahme in dieser kristallographischen Frage ist das physikalische Bild bestimmt, das wir uns vom Kristallfeinbau machen müssen. Abgesehen von der Annahme, daß die Atome bezüglich ausgezeichneter innerer Richtungen vollkommen angeordnet zu den Atomverbänden zusammentreten, sind elektronistisch vor allem zwei Vorstellungen versucht worden.

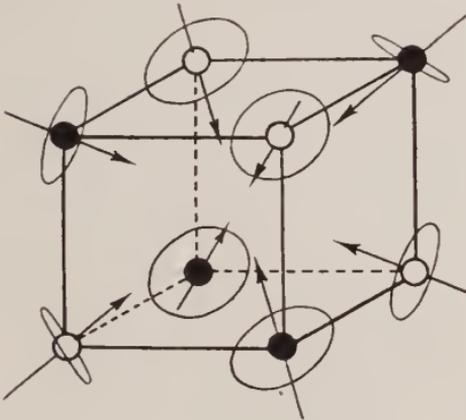


Fig. 12.

Die erste ist die CREMORE'sche. Die Atome werden hierin als Dipole betrachtet, in deren Äquatorebene sich Elektronen auf Ringbahnen bewegen. Um eine Vorstellung zu gewinnen, denken wir uns das BRAGG'sche Modell in der uns geläufigen Weise in Teilwürfel von der Kantenlänge τ zerlegt. Ein solcher Würfel ist nur an seinen Ecken mit Atomen belastet, und zwar liegen die Atomachsen so auf den Trigymen des Würfelchens, daß sie mit

elektromagnetisch gleichnamigen Achsenenden nach dem Zentrum des Teilwürfelchens weisen. In Fig. 12 sind die gleichnamigen Achsenenden durch Pfeilspitzen, die Elektronenbahnen durch Kreisinge angedeutet, die um das Atom herumgelegt sind. Wie bei den Konstruktionen unter II. ist hier die Koppelung singularer Valenzen ausgeschlossen. Hier wie dort ist ein gyroedrischer Symmetriecharakter durch entsprechende Verschiebungen der Atomschwerpunkte zu erreichen. Die Teilwürfelchen der Fig. 12 sind der Translationsgruppe T_c zu unterwerfen, wodurch das ganze Schema des CROHORE'schen Aufbaus gegeben ist. Interessant ist hierbei, daß das Modell ohne weitere Atomverschiebungen als Vertreter der Raumgruppe \mathcal{T}^1 erscheint, wenn man die Bewegungsrichtung der kreisenden Elektronen für den Symmetriecharakter mit verantwortlich macht.

Eine Schwierigkeit bringt die Annahme vollkommener Dissoziation der Na-Cl-Moleküle auch im festen Zustand insofern, als man annehmen müßte, daß die Atome in verdünnter Lösung dissoziiert beim Einengen der Lösung sich zu Molekülen zusammenfinden sollten, um bei der Kristallisation von neuem in Einzelindividuen aufgeteilt zu werden. Hier würde sich eine kürzlich von SNETHLAGE¹ ausgesprochene Ansicht passend einfügen. Ihr zufolge soll der Dissoziationsgrad von der stärksten Verdünnung bis zur Sättigung bei den sogenannten starken Elektrolyten stets 1 betragen und die variable Leitfähigkeit auf andere Faktoren zurückzuführen sein.

Eine zweite Vorstellung über den Kristallfeinbau hält an der Fortexistenz der (in unserem Falle singular gekoppelten) Molekülkomplexe auch im kristallinen Aggregatzustand fest. Die Ionen vereinigen sich in gesättigten Lösungen zu Molekülen, vielleicht bereits zu größeren Komplexen („Kristallmolekülen“) und erst diese treten mit unveränderter molekularer Struktur zum Kristallgebäude zusammen. Die zur Zeit bestbegründeten Anschauungen über die elektronistische Struktur von Alkali-Halogen-Molekülen entwirft KOSSEL² auf Grund SOMMERFELD'scher Arbeiten. Um die Verbindungsgerade eines elektropositiven Na-Atomkernes mit einem Cl-Atomkern bewegen sich die (beiden Atomen zugehörigen) Elek-

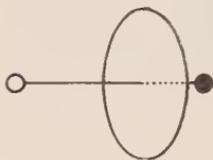


Fig. 13.

tronen auf Kreisbahnen in einer gemeinsamen Ebene. Wie Fig. 13 zeigt, liegt die Bahnebene der Elektronen nicht genau halbwegs zwischen den Atomkernen, sondern je nach Molekülart mehr oder weniger einseitig. Das Valenzelektron ist in dem äußersten Elek-

¹ SNETHLAGE, Zeitschr. phys. Chem. 90. 1. 139.

² KOSSEL, Ann. d. Phys. IV. Folge. 1916. 49. No. 3. p. 230—362.

tronenring mit aufgenommen. Auf das SMITS-SCHEFFER-Modell (Fig. 9, 10, 11) bezogen, sind die Elektronenringe sowohl auf den stark ausgezogenen Verbindungsgeraden, wie auf den eingezeichneten Pfeilschäften anzubringen. Es ist erklärlich, daß die Elektronenringe infolge ihrer geringen Masse sowohl röntgenometrisch wie lösungstechnisch unwirksam bleiben und der gyroedrische Charakter erst durch die relative Abstandsverkürzung molekular zusammengekoppelter Atomkerne hervorgerufen wird.

Leipzig, Inst. f. Min. u. Petrogr., Mai 1917.

Die Stellung des Pyroxengranulits im System der Eruptivgesteine.

Von **W. Bergt** in Leipzig.

Der Pyroxengranulit des sächsischen Granulitgebirges ist seit mehr als 100 Jahren bekannt und Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung. ENGELBRECHT erwähnt in seiner 1802 veröffentlichten Arbeit „Kurze Beschreibung des Weißsteins, einer im geognostischen System bis jetzt unbekannt gewesenen Gährungsart“ auch die dunkle Granulitart. Das scheint die wissenschaftliche Geburtstunde des sächsischen Pyroxengranulits zu sein.

Der sächsische Granulit mit dem ihm aufs innigste verbundenen Pyroxengranulit hat in einem Jahrhundert einen viermaligen Wechsel petrogenetischer Theorien über sich ergehen lassen müssen. Zu Anfang des 19. Jahrhunderts galt er unter der Herrschaft des WERNER'schen Ultraneptunismus als ein Sedimentgestein. 1836 erklärte ihn NAUMANN für eruptiv. 1871 warf ihn STELZNER wieder unter die metamorphen Sedimente, und zu Beginn des 20. Jahrhunderts feierte er seine neue plutonische Auferstehung (SAUER 1899, LEPSIUS und CRIDNER 1903). Obwohl die lange verborgen gebliebene mineralische Zusammensetzung des Pyroxengranulits seit MERIAN 1885¹ richtig erkannt ist, obwohl die Wissenschaft die chemische Zusammensetzung des Gesteines einigermaßen kennt, obwohl ROSENBUSCH² den Pyroxengranulit nach diesen beiden Eigenschaften zu bestimmten Eruptivgesteinen in nähere Beziehung gebracht hat, indem er ihn 1898 als Gneisform, d. h. als kristalliner Schiefer ausgebildetes Gestein der Eruptivreihe „Hypersthengranit—Hypersthendiorit—Norit“ und 1910 als das gleiche der Eruptivreihe „Hypersthengranit—Mangerit—Anorthosit“ erklärt, blieben doch die wichtigen Fragen unbeantwortet:

¹ A. MERIAN, Studien an gesteinsbildenden Pyroxenen. N. Jahrb. f. Min. etc 1885 Beil.-Bd. III 252 315.

² H. ROSENBUSCH, Elemente der Gesteinslehre. 1. Aufl. 1898. 486/7; 3. Aufl. 1910. 617.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1918

Band/Volume: [1918](#)

Autor(en)/Author(s): Gross Rud.

Artikel/Article: [Zur Frage der Gyroedrie des Steinsalzes. 1-19](#)