Beiträge zur Kenntnis des Feinbaus der Kristalle.

Von

F. Rinne in Leipzig.

Mit 38 Textfiguren.

Inhalt.

Seite

1. Stereochemie, Stereophysik und Kristallstrukturlehre als Teile der Feinbaulehre (Leptonologie) der Materie sowie die Förderung der Kristallographie durch Röntgenogrammetrie 48
2. Ziele der Kristallstrukturlehre 52
3. Feinbau der Gase, Flüssigkeiten, flüssigen Kristalle und der wahren Kristalle 55
4. Bewegungsfreiheiten im Kristall und sein Wachstum 65
5. Kennzeichen kristalliner Materie und die Übergänge der Aggregatzustände 67
6. Geometrische Verhältnisse der Feinbauschemata 71
7. Die kristallstereochemischen Formeln als Ausdruck der stofflichen Zusammensetzung sowie der Affinitäts- und Valenzverhältnisse 77
8. Lauediagramme 84
9. Mimesie 92
10. Polymorphismus 94
11. Isomorphismus und Morphotropie 99
12. Isotypie 104

Es ist die Absicht des Verfassers, in diesem Jahrbuch, und zwar z. T. in Gemeinschaft mit anderen Mitgliedern des Leipziger Instituts für Mineralogie und Petrographie, einige röntgenogrammetrisch-kristallographische Arbeiten zu veröffentlichen, deren erste im folgenden vorzulegen gestattet sei. Sie soll, wie aus obigem Inhaltsverzeichnis ersichtlich ist, im wesentlichen allgemeine Fragen behandeln.

1.
Stereochemie, Stereophysik und Kristallstrukturlehre als Teile der Feinbaukunde der Materie sowie die Förderung der Kristallographie durch Röntgenogrammetrie.

Die räumliche Anordnung der Atome eines Stoffes zu ergründen hat für Erwägungen auf dem Gebiete der Chemie ein so ungemein hohes Interesse und dementsprechend eine so lebhafte Forschungstätigkeit der Anhänger dieser Wissenschaft veranlaßt, daß die Lehre von der Lagerung der Atome im Raum als ein Teil der Chemie begriffen und daher als Stereochemie gekennzeichnet wurde.

Der Überblick der jetzt vorliegenden einschlägigen Arbeitsleistung läßt indes nicht verkennen, daß sich neben der Stereochemie eine Stereophysik kräftig entwickelt hat und ferner, daß diese beiden Disziplinen in enge Verknüpfung getreten sind mit der Kristallstrukturlehre, die schon über ein Jahrhundert, seit der Begründung der kristallographischen Wissenschaft durch René Just Haüy, ihre Pflege gefunden hat. So sind also aus der alten demokritischen Lehre drei Zweige der Forschung erwachsen, deren natürliche Zusammengehörigkeit zu einer Wissenschaft der Feinbaulehre (Leptonologie) der Materie mehr und mehr heraustritt[1]. Ihre Förderung wird am ehesten durch ein enges Zusammenwirken stereochemischer, stereophysikalischer und kristallstruktureller Arbeiten geschehen.

Bezeichnend für die allgemeine Auffassung der einschlägigen Umstände ist es, daß bis vor kurzem die Molekel als geometrische Einheit sowohl des gasigen und flüssigen als auch des kristallinen Zustandes der Dinge galt, eine Annahme, gegen die von mineralogischer Seite P. v. Groth entschiedene Stellung nahm. Die Erfahrungen, die durch röntgenogrammetrische Forschungen von dem Wesen des kristallinen Zustandes gewonnen sind, zeigen in der Tat, daß wenigstens

[1] In dem Sinne, daß man Moleküle, Atome und Elektronen als Leptonen, Feinbauelemente der Materie, zusammenfassen könnte (λεπτός = zart, fein). Leptonenlehre (Leptonenkunde, Leptonistik, Leptonologie, Leptonographie) ist also die Lehre von den Eigenschaften und von der Vereinigung dieser Feinbauelemente der Materie.

die frühere schematisch-einheitliche Molekularauffassung nicht gültig ist, und daß im Reiche des Kristallinen besondere Umstände herrschen (vergl. p. 64).

Die große Hilfe, welche die Lehre von der Kristallstruktur durch experimentelle Anwendung der Röntgenstrahlen auf kristalline Materie erfahren hat, kennzeichnet sich am ehesten durch die Steigerung des Vertrauens auf die Richtigkeit kristallstruktureller Schlußfolgerungen. Durch Kombination der Resultate experimenteller Röntgenoptik mit den mathematischen Lehren der Kristallstruktur ist nunmehr eine sichere Handhabe gegeben zur Prüfung älterer Annahme über die „chemische Konstitution" kristalliner Körper, deren Erforschung oft lediglich durch Spekulation oder doch notgedrungen nur gestützt auf unzureichende Experimente versucht wurde. Es läßt sich in der Hinsicht nach der jetzt vorliegenden Erkundung der tatsächlich im Feinbau herrschenden Umstände nicht verkennen, daß manches seinerzeit provisorisch errichtete Gebäude in Trümmer fällt. Wenn andererseits die Ergebnisse der neuen Strukturlehre die beste Harmonie zeigen mit den früheren mathematisch-kristallographischen Ableitungen, wie sie in vollständig abgeschlossener Art durch Schönflies und Fedorow aufgestellt sind, so ist die erfreuliche Folge hiervon, daß solche Darlegungen bald weit mehr als bisher zum Nutzen der Kristallographie im Vordergrunde des Interesses der Mineralogen stehen werden.

Ein großer Fortschritt der Feinbaulehre überhaupt ist es, daß Maßzahlen mehr und mehr in ihr eine Rolle spielen, während früher lediglich die Anzahl der Atome in der Molekel und hinsichtlich der Atomlagerung in ihr nur Schätzungen des Abstandes und der Tensorrichtung in Betracht kamen. In der kristallographischen Wissenschaft hatte man sich zwar diesem günstigeren Umstande der Erkenntnis durch Einführung der topischen Achsen Becke's und Muthmann's schon genähert. Die röntgenogrammetrische Untersuchung ruht in der Hinsicht aber auf noch sichererer Grundlage. Sie birgt das glückliche Moment, den absoluten Abstand der Atomschwerpunkte in genau bekannten Richtungen ausfindig machen zu können, ein Umstand, der darin begründet ist, daß die Röntgenwellenlängen und die Strukturebenen-

abstände in einer einfachen Beziehung stehen, die sich zufolge der harmonierenden Größenordnung dieser Masse experimentell erkunden läßt.

Die hierfür von W. H. und W. L. Bragg aufgestellte fundamentale Gleichung lautet $n\lambda = 2\,d \sin\alpha$, wobei λ die Wellenlänge des angewendeten Röntgenlichtes, d den Abstand der spiegelnden, kristallographisch in ihrer Lage präzisierten Strukturebenen des Kristalles und α den Glanzwinkel (Kompliment des Einfallswinkels) darstellt, während n = Ordnungszahl der

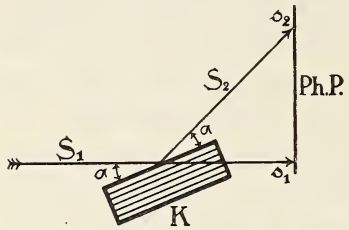


Fig. 1 a. Reflexion der Röntgenstrahlen an Kristallen. K Kristall, S_1 Primärstrahl, S_2 an K unter dem Glanzwinkel α reflektierter Sekundärstrahl, Ph.P. Photographische Platte mit den Einstichen s_1 und s_2 von S_1 und S_2.

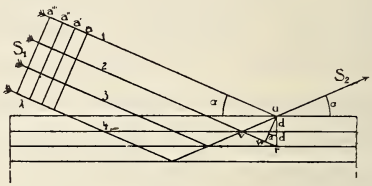


Fig. 1 b. Erläuterung der Fig. 1 a als Beugungserscheinung. Die Wegdifferenz von 1 und 2 in u ist = w r = 2 d . sin α.

Reflexion = 1, 2, 3 . . . . ist. Ihre Anwendung auf mehrere Ebenen des Kristallgebäudes liefert die räumliche Gruppierung der Atome und somit Verhältniszahlen der Schwerpunktsabstände.

Um aber das winzige 2 d messen zu können, darf λ nicht allzu groß sein. Das gewöhnliche Licht mit λ = etwa $5 \,.\, 10^{-5}$ cm überschreitet dieses Maß beträchtlich; es ist ungeschlacht gegenüber den Distanzen im kristallinen Feinbau, für welche Größen von etwa $5 \,.\, 10^{-8}$ cm gelten. Daher wirkt die Kristallmaterie unter dem Mikroskop als Kontinuum. Das Röntgenlicht hingegen ist nicht nur im allgemeinen durch ein λ von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} cm dem Kristallbau angepaßt, sondern es läßt auch eine Auswahl für besondere Zwecke zu.

Das Experiment kann nämlich so geleitet werden, daß von den Strahlenarten einer Röntgenröhre, der „weißen“

Bremsstrahlung und der „farbigen“ Resonanzstrahlung, diese letztere besonders zur Geltung kommt. Von ihr eignen sich die Wellenlängen = 0,607 . 10^{-8} cm von Rhodium, 0,586 . 10^{-8} cm von Palladium, 1,10 . 10^{-8} cm von Platin, sowie 1,549 . 10^{-8} cm und 1,403 . 10^{-8} cm von Kupfer usw. vorzüglich für kristallographische Zwecke.

Ein Mikroskop für Röntgenstrahlen, um die Atome zu sehen oder doch photographisch aufzunehmen, ist allerdings so lange ein unerfüllbarer Wunsch, als eine Vorrichtung fehlt, dies Licht durch Ablenkung, sei es durch Brechung oder durch Spiegelung, bildnerisch zu verwerten.

Die Aufschlüsse über die Struktur der Kristalle beruhen vielmehr auf Beugungserscheinungen durch die Raumgitter. Das negative Ergebnis, durch künstliche Spaltblenden von äußerster Feinheit Beugung von Röntgenlicht zu erzeugen, war es ja, das M. v. Laue auf den in seiner Einfachheit genialen Gedanken brachte, das so zarte „Raumgitter“ der Kristalle für diesen Zweck zu empfehlen. Die Versuche von Friedrich und Knipping bestätigten seine Voraussetzung in glänzender Weise.

War so das Ziel erreicht, die Natur der Röntgenstrahlen im einzelnen erkunden zu können, so war andererseits zugleich durch M. v. Laue der experimentelle Beweis für die Raumgitternatur der Kristalle geliefert. Das Sinnbild, das man sich auf dem Boden der Kristallographie gemacht hatte, um das mit der Richtung gesetzmäßig wechselnde Wesen der kristallinen Materie zu erklären, wurde zum Abbilde der tatsächlichen Verhältnisse. Zugleich war der Weg gewiesen, die Kristallstrukturen experimentell im einzelnen nach Maß und Zahl zu erforschen. W. H. und W. L. Bragg[1] sind es gewesen, die unter Zurückführung der Methode auf die einfachen Verhältnisse der oben (p. 50) erwähnten Gleichung bei Anwendung monochromatischen Röntgenlichtes die ersten Früchte auf diesem Gebiete der Kristallographie ernteten. Es ist ihnen gelungen, die Strukturen von Steinsalz, Sylvin und Verwandten, von Flußspat, Zinkblende, Diamant, Eisenkies, Kupfer, Kalkspat und anderen

[1] W. H. und W. L. Bragg, X rays and crystal structure. London 1915.

trigonalen Carbonaten sowie von Spinellen im einzelnen klarzulegen und von einer Reihe sonstiger Stoffe, wie Quarz, Schwefel u. a., einen strukturellen Überblick zu erlangen.

2.
Ziele der Kristallstrukturlehre.

Der Ziele einschlägiger kristallographischer Forschung sind es zwei eng miteinander verbundene: einmal Raumformeln der Kristallstrukturen aufzustellen und sodann aus ihnen das geometrische, physikalische und chemische Wesen der Stoffe abzuleiten. Für die obengenannten Substanzen ist das erste Ziel erreicht; es gilt, im selben Sinne die Kenntnis systematisch möglichst weit auszudehnen. Die zweite Aufgabe ist erst in den Anfängen der Lösung. Es könnte ein Leichtes erscheinen, auf Grund der neuerschlossenen Strukturen z. B. des Steinsalzes und des Flußspates, der Zinkblende und des Diamantes ihre Kristallgestalten und Kohäsionsflächen als bevorzugte Ebenen durch das erkannte Punktsystem abzuleiten. Doch erheben sich da noch manche Schwierigkeiten, die wohl am ehesten durch genaue Erforschung der Lösungsverhältnisse im Verein mit röntgenogrammetrischen Untersuchungen zu überwinden sind. Hinsichtlich anderer physikalischer Eigenschaften sind von mathematischer Seite die allgemeinsten Grundlagen geschaffen[1]. In chemischer Hinsicht scheint es, daß man bereits jetzt einen gegen früher wesentlich tieferen Einblick gewinnen kann in die Verhältnisse des Isomorphismus, der Morphotropie, Isotypie und des Polymorphismus. Auch zeigt sich ein Weg, der umgekehrt von der chemischen Zusammensetzung aus auf das Ziel der Kristallstruktur hinführt[2].

Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei all solchen Überlegungen noch ein weiteres, überatomistisches Moment ge-

---

[1] M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig 1915. — P. P. Ewald, Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern. Diss. München 1912. — Über die Beziehungen von Spaltung und Translation am Steinsalz zu seiner Ionenstruktur vergl. J. Stark, Neuere Ansichten über zwischen- und innermolekulare Bindung in Kristallen. Jahrb. Rad. u. Elektr. 12. 279. 1915.

[2] P. Niggli, Über den Bau einfacher und isotyper Kristalle. Ber. sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. 1915. 364.

würdigt werden muß: der Einfluß der am Atombau beteiligten Elektronen. Man ist auf dem Wege dahin, sei es in Überlegungen [1], sei es durch experimentelle Untersuchungen.

Auch hier erwartet man vom physikalischen Versuch den sichersten Anhalt. Er ist gleich wie die experimentelle Erkundung des atomistischen Feinbaus, nunmehr in den Bereich der Möglichkeit gerückt durch die Erkenntnis, daß die Röntgenwellen den Verhältnissen auch dieses allerfeinsten Baus der Materie angepaßt erscheinen. Geniale Überlegungen insbesondere Debye's [2] schlagen hier die Brücke. Es ist ihm gelungen zu berechnen, daß die Moleküle des Wasserstoffgases je aus zwei $0{,}604 \cdot 10^{-8}$ cm voneinander entfernten Atomkernen bestehen, um deren Achse in einem dazu äquatorialen Kreise von $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser sich zwei Elektronen diametral zueinander mit einer Tourenzahl von $7 \cdot 10^{15}$ Umläufen pro sec. bewegen [3]. Ersichtlich fallen auch diese Abstände in die Größenordnung der Röntgenwellenlängen, die also im Elektronen- und Atomkernbau gleichfalls als Maßstab verwendbar sind.

Da dies Meßband somit sowohl für kristalline Materie als auch für Moleküle von Gasen, d. h. für extreme Zustände als benutzbar erkannt ist, so konnte es keinem Zweifel unterliegen, daß es dem flüssigen Aggregatzustande gleichfalls angepaßt ist. In der Tat gelang es P. Debye und P. Scherrer [4], den Sechserring des flüssigen Benzols mittels Röntgenstrahlbeugung auszumessen. Sein Durchmesser beträgt $12{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm und seine „Dicke" höchstens $1{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm.

Diese erstaunlichen Erfolge mathematischer Überlegungen im Verein mit den Ergebnissen röntgenogrammetrischer Experimente lassen es zu einer guten Hoffnung werden, daß

---

[1] J. Stark, Atomdynamik. Leipzig 1915. Ferner insbesondere W. Kossel, Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Annal. d. Physik. 49. 1916. 229. Verschiedene Abhandl. v. Crehore, Phil. Mag. 1913 f.

[2] P. Debye, Die Konstitution des Wasserstoffmoleküles. Ber. Akad. München 1915.

[3] Das den Debye'schen Ansätzen zugrunde liegende Bohr'sche Wasserstoffmodell hat hierdurch seine Ausmaße erhalten.

[4] P. Debye und P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1916.

man mit den X-Strahlen den bislang verschlossenen molekularen und atomistisch-elektronischen Bau der Materie klarlegen wird.

Auch der Kristallographie steckten diese neuesten Erfolge die Ziele weiter. Es ist jetzt möglich, dem Dualismus der Materie, wie sie sich als Amorphes und Kristallines vorstellt, näher zu treten, also die Frage zu beantworten, ob ein und eventuell welcher innere strukturelle Gegensatz besteht zwischen diesen Zuständen, die im anorganischen Reiche der Natur eine so bedeutsame Rolle spielen. Die praktische Entscheidung, ob Kristallines oder Amorphes vorliegt, glauben P. Debye und P. Scherrer bereits geben zu können. Die Durchleuchtung kristalliner Substanzen in feinster Pulverform mittels Röntgenlicht liefert sprungweise in ihrer Öffnung wechselnde Beugungskegel und entsprechende Kegelschnitte auf dem auffangenden photographischen Film, während amorphes Material der Intensität nach ineinander verklingende Beugungsringe auf einer senkrecht zum Primär-Röntgenstrahl gestellten Platte zuwege bringt. So ist denn zu hoffen, daß auch die Mechanik des Überganges der Stoffe aus dem kristallinen in den amorphen Zustand sich im Röntgenlichte noch mehr erhellen wird als sie bislang durch vereinte geometrische, physikalische und chemische Beobachtungen erkundet werden konnte. Daß dabei die naturkundlich so interessante Frage der Lehmannschen flüssigen Kristalle bedeutsam sein wird, ist von vornherein sicher.

Zunächst wird es darauf ankommen, den oben geschilderten, von großen Forschern gewiesenen Wegen durch Erledigung speziell kristallographischer Arbeiten zu folgen und dabei Ausblicke auf noch nicht begangene Gebiete zu tun.

Danach liegt auch für den Kristallographen ein sehr wesentliches Interesse vor an den Fragen nach der Bauart sowie nach den allgemeinen physikalischen und chemischen Verhältnissen nicht nur der kristallinen, sondern auch der amorphen Materie. Im besonderen erscheint in der Hinsicht bedeutsam folgende Umstände zu erwägen: die Anzahl der Teilchen, die an der Baueinheit teilnehmen, ihre Lagerung nach Abstand, Raumkoordinaten und Symmetrie, sowie bezüglich

ihrer inneren und äußeren Beweglichkeit und nicht minder das durch diese Verhältnisse bedingte Maß der inneren und äußeren Verknüpfung, schließlich das physiologische Moment der Wachstumsmöglichkeit. Das ist nachstehend versucht.

3.
Feinbau der Gase, Flüssigkeiten, flüssigen Kristalle und der wahren Kristalle.

Gase. Als nunmehr strukturell eingehend erforschtes Beispiel des gasigen Zustandes bietet sich der Wasserstoff dar. Bei ihm fällt im Sinne der sehr anschaulichen und lehrreichen Erörterungen von J. Stark[1] der Begriff des chemischen Moleküls als einer individuellen Gleichgewichtsanordnung chemischer Atome mit bestimmten wechselseitigen Abständen und Winkellagen zusammen mit dem Begriff des physikalischen Moleküls als eines „Massenteilchens, das auf Grund

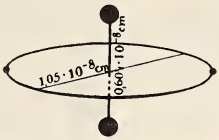


Fig. 2. Wasserstoffmolekül. Starke Punkte Atomkerne, schwache Punkte Elektronen.

des thermischen Zustandes unbegrenzte Schubwege und um sie unbegrenzte Drehwege zurücklegen kann“. Anzahl, Lagerung und Abstand der Partikel im Wasserstoffmolekül gibt die Fig. 2 wieder. Seine Symmetrie ist gewissermaßen durch rhombische Art gekennzeichnet, falls man nicht vorzieht, die enorme lineare Geschwindigkeit der Elektronen von 2300 km/sec als Ursache einer Symmetrieerhöhung auf die eines Doppelkreiskegels anzusehen. Als Haufwerk ist ein Wasserstoffquantum chaotisch: in weitem Abstande voneinander (im Mittel ca. $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm, also in Abständen, die den größten Moleküldurchmesser 25mal übersteigen) verfolgen die H_2-Moleküle „nomadisierend“ geradlinige Bahnen, die zufolge der Anstöße der elastischen Teilchen aneinander und mit der Gefäßwand in wirrer Zickzackform mit gleichbleibender mittlerer Ge-

[1] J. Stark, Atomdynamik. Leipzig 1915.

schwindigkeit durchlaufen werden. Als Ganzem kommt dem Wasserstoffgas Isotropie durch Mittelwerte zu. Verknüpfende Kräfte äußern sich nur innermolekular. Das Wasserstoffgas ist also zufolge seines Bestrebens nach unendlich großer Dispersität seiner Molekeln ein des Wachstums entbehrendes, für sich gestaltloses, einen jeden Raum erfüllendes Durcheinander sehr regelmäßiger Gebilde. Die Fortsetzung der geometrischen Periode seiner Partikel würde seine chemische Natur ändern.

Diese Eigenschaften des Wasserstoffs kommen — mutatis mutandis, also in ihrer allgemeinen Form —, wie bekannt einem jeden Gase zu, und die Gleichmäßigkeit der Eigen-

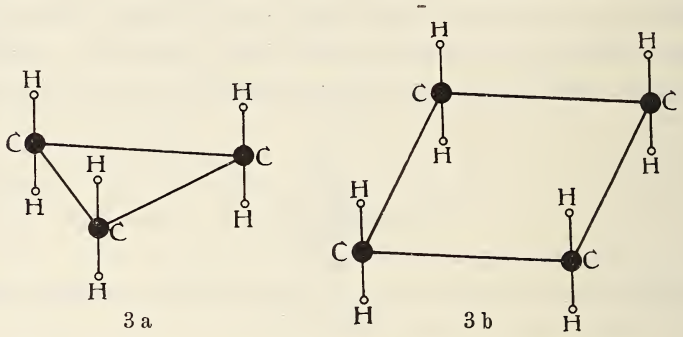


Fig. 3 a, b. Moleküle von Trimethylen und Tetramethylen.

schaften, wenigstens im normalen Zustande der Stoffe, ist es, die sich in allgemein für Gase gültigen Gesetzen (der gleichmäßigen Volumbeeinflussung bei Temperaturwechsel und in der gleichen Anzahl von Molekülen in gleichen Räumen) äußert.

Im speziellen ist es auch kristallographisch interessant, die Variationen der Gasmolekel insbesondere in geometrischer Hinsicht zu verfolgen. Sei in der Hinsicht z. B. noch auf das Trimethylen und das Tetramethylen (Fig. 3) hingewiesen. Während im H_2-Molekül als Symmetriemoment sich eine Zweizähligkeit kennzeichnet, so zeigt sich hier eine Drei- bezw. Vierzähligkeit. Es fehlt auch nicht an noch höheren Zähligkeiten unter Einschluß solcher, die im Kristallbau bei Drehachsen unmöglich sind.

Flüssigkeiten. Als typisches, gutbekanntes Beispiel des flüssigen Zustandes der Dinge sei das Benzol angeführt. Sein Molekül ist nach der röntgenogrammetrischen Untersuchung und anschließenden Berechnung von Debye und Scherrer[1] in Fig. 4 dargestellt. Aus ihr sind Anzahl, Abstände, Lagerung der Atome, auch die Symmetrie des Ganzen zu ersehen. (Die Verteilung der Elektronen ist noch unbekannt.) Wie bei allen Flüssigkeiten sind hier fortschreitende und innere Bewegungen noch anzunehmen, wenngleich wenigstens für erstere gegenüber den Gasen in weitaus verringertem Maße. Sicherlich schlingen sich von den ja nahe beieinanderliegenden Molekülen wechselseitig bindende Kraftlinien, den Zustand der Dinge je nach der Natur des Falles verschieden beeinflussend, so daß allgemeine Gesetze wie sie bei Gasen gefunden werden, nicht mehr herrschen, es sei denn, daß entsprechend große Verdünnung besteht. Die zwischenmolekularen Kräfte sind nicht stark genug, eine ständige volle Gleichrichtung der Moleküle zuwege zu bringen; eine Fortführung des Baus der Raumeinheit durch Wachstum findet nur in dem Sinne statt, daß die lockere Verschlingung der Moleküle von einem zum anderen räumlich beliebig weit ausgedehnt werden kann. Durch Mittelwerte ist das Ganze isotrop. Als ideale Raumbegrenzung kommt ihm Kugelform zu.

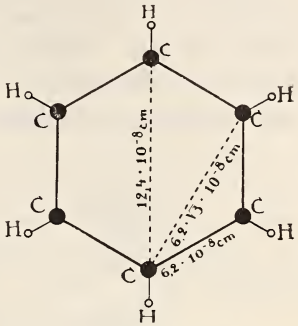


Fig. 4. Molekül von Benzol.

Flüssige Kristalle. Hier ist der Platz, auch der flüssigen Kristalle zu gedenken. Sie vermitteln nach dem Dafürhalten des Verfassers zwischen den gewöhnlichen Flüssigkeiten und den wahren Kristallen, und sind gerade durch diese Zwischenstellung von ungemein hohem, allgemein naturkundlichem Interesse. Die unermüdlich durchgeführten, erfolgreichen einschlägigen physikalischen Arbeiten O. Leh-

[1] P. Debye und P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1916.

MANN's im Verein mit den chemischen Bemühungen insbesondere VORLÄNDER's, haben den Tatsachenbestand in reichstem Maße ausgebreitet. Er hat letzthin durch W. VOIGT eine ausgezeichnete Sichtung erfahren[1]. Die von ihm als Hauptmoment herausgehobene Auffassung, es liege in den flüssigen Kristallen eine Aggregation von Molekülen vor, die innerhalb gewisser Bezirke aufeinander richtend wirken, stimmt mit der Meinung des Verfassers überein. Was äußere Kräfte bei gewöhnlichen Flüssigkeiten zuweilen bewirken,

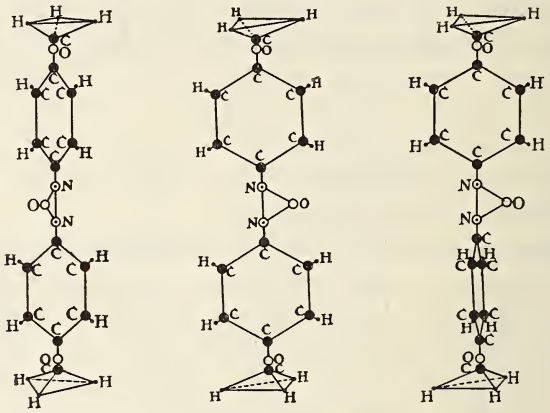


Fig. 5. Moleküle eines flüssigen Kristalls mit Parallelorientierung der Längsachsen.

die Parallelisierung von Hauptmolekülachsen (etwa beim Nitrobenzol durch magnetische Wirkung), geschieht bei ihnen durch eigene Kraftlinien, die von Molekül zu Molekül verlaufen. Die Isotropie durch Mittelwerte hört dann auf. Förderlich für solche Annäherungen an den Kristallbau ist, wie schon öfter hervorgerufen wurde, die nach VORLÄNDER möglichst langgestreckte Struktur der Moleküle. Solche fadenförmige Art wird es eben ermöglichen, daß sich die Molekel flüssiger Kristalle auf lange Erstreckung der Molekelgestalt sehr nahe kommen; die Parallelrichtung wird dadurch stark begünstigt. Die innere Beweglichkeit der Mo-

[1] W. VOIGT, Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. 17. 76. 1916.

leküle dürfte noch sehr rege sein, so daß also z. B. auch bei parallelen Längsrichtungen korrespondierende Atomtafeln nicht starr und regelmäßig zueinander orientiert sind (wie bei wahren Kristallen), sondern unabhängig voneinander sich in Drehbewegung um die Molekellängsachse befinden können[1]. In Fig. 5 gebe ich ein Sinnbild dafür. In ihm wären die drei dargestellten Moleküle in beliebiger Höhe, also aneinander längs verschoben und von anderen Molekülen entsprechend umgeben zu denken. Ein Aggregat solcher längsparallel gerichteter, aber noch gleitend und in seinen Teilen beweglicher Molekel kommt zwar in der Optik einem einachsigen Kristall nahe, hat aber noch nicht alle Eigenschaften eines wahren Kristalls. Es fehlt ihm die Kombination von Qualitäten, die weiter unten herausgehoben werden sollen. Ihr Wachstum entspricht dem der normalen Flüssigkeiten[2].

Kristalline Materie. Als gut, auch hinsichtlich ihres Feinbaus[3] bekannte Beispiele kristalliner Materie seien hier die Strukturschemata der von W. H. und W. L. Bragg röntgenogrammetrisch untersuchten Stoffe Kupfer, Steinsalz, Flußspat, Zinkblende, Diamant, Eisenkies, Kalkspat und Korund zusammengestellt.

Das Kupfermodell (Fig. 6a), als einfachstes der bislang bekannt gewordenen Schemata, bietet sich als Würfel mit den Cu-Atomen in den Ecken und Flächenmitten dar. (Nach L. Vegard gilt für Silber das gleiche.) Beim Steinsalz (Fig. 6b) hat das Natrium die nämliche Anordnung. Die Kantenmitten und das Zentrum des Würfels sind von Chlor besetzt[4]. Teilt man den fundamentalen Raumteil durch Wände parallel seinen Begrenzungsebenen in acht gleiche würfelige Zellen, besetzt ihn mit Calcium in der nämlichen Weise, wie es beim Steinsalz mit Natrium geschah, und lagert in den Mittelpunkt jeder Zelle ein Fluoratom, so ist die kristallographisch-chemische Struktur des Flußspats gegeben (Fig. 6c). Verfährt man wie beim Steinsalz mit Natrium nunmehr mit Zink und

---

[1] Eine Annahme, die vielleicht auf eine Erklärung der sehr starken Zirkularpolarisation flüssiger Kristalle führt.

[2] Die flüssigen Kristalle sind im wahren Sprachsinne des Wortes Kristalloide (kristallähnliche Gebilde), man könnte sie daher flüssige Fastkristalle nennen.

[3] Abgesehen von dem experimentell noch nicht faßbaren Anteil der Elektronen an der Architektur.

[4] Die Anordnung des Systems bleibt dieselbe, wenn man Na und Cl gegeneinander auswechselt.

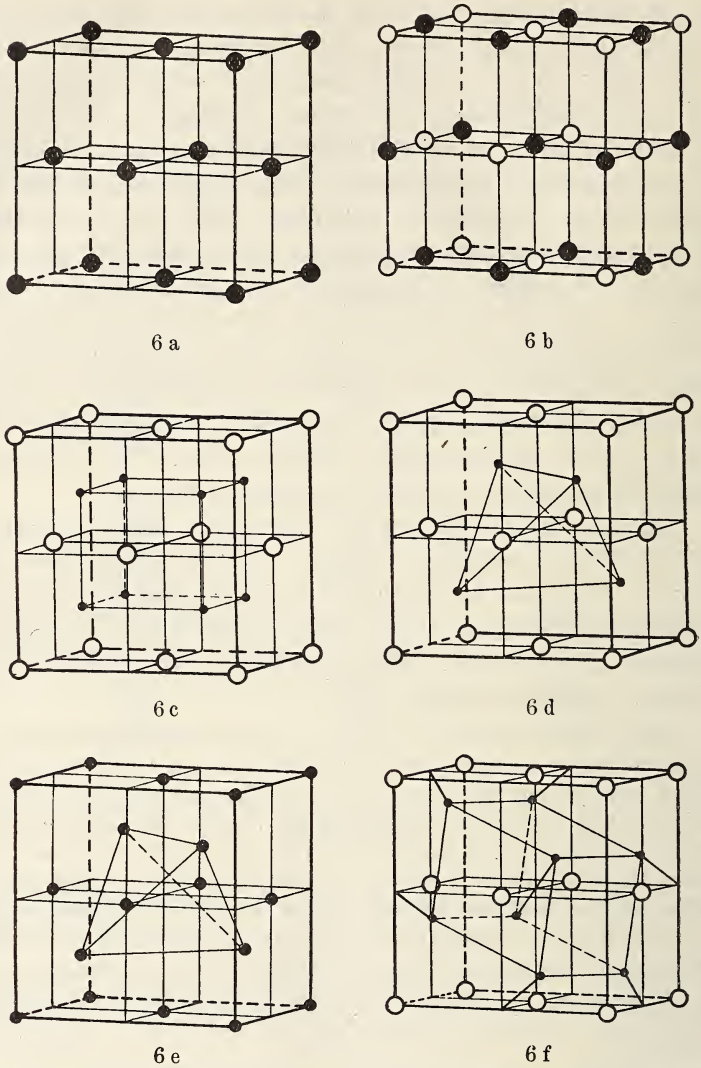


Fig. 6. Feinbauschemata von a) Kupfer, b) Steinsalz, c) Flußspat, d) Zinkblende, e) Diamant, f) Eisenkies.

bringt je ein Schwefelatom in die Zentren oktantenweise abwechselnder Zellen, so entsteht das Modell der Zinkblende (Fig. 6 d). Folgt man dem nämlichen Schema unter Benützung von Kohlenstoff sowohl für Zink als auch für Schwefel, so liegt das Modell des Diamanten vor (Fig. 6 e). Beim Eisenkies lagert das Eisen gleichfalls wie das Natrium im Steinsalz; am Sitz eines jeden Chloratoms des letzteren sind die Schwefelatome so

zu gruppieren, daß sie ein Rhomboeder (bezw. die Flächenpaare zweier Dyakisdodekaeder-Oktanten) beschreiben (als Gegenstück zu den Innentetraedern beim Diamanten und der Zinkblende und dem Innenwürfel beim Flußspat, Fig. 6 f).

Das trigonale Modell des Kalkspats erhält man durch Zusammendrücken des würfeligen fundamentalen Raumteils vom Steinsalz unter Verwendung einer Körperdiagonale von Ecke zu Ecke als Druckrichtung. An den Plätzen des Steinsalznatriums lagern die Calciumatome des Kalkspats, an den Stellen des Chlors die Kohlenstoffteilchen[1] (Fig. 7 a) und um diese in trigyrisch rhythmischer Anordnung jeweils drei Sauerstoffatome in Ebenen senkrecht zur Druckachse (Fig. 7 b). Der Korund (und

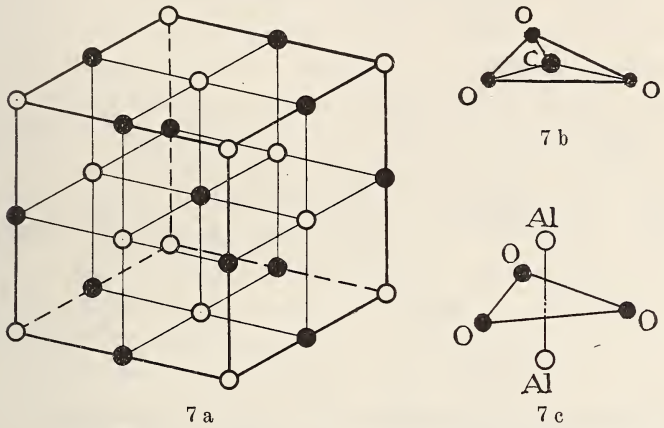


Fig. 7. a) Feinbauschemata von Kalkspat und Korund bezw. Eisenglanz, b) Gruppe CO_3 im Kalkspat, c) Gruppe Al_2O_3 bezw. Fe_2O_3 im Korund und Eisenglanz.

der Eisenglanz) folgen dem nämlichen Schema: an den Stellen des Natriums im Steinsalz sitzen hantelartig vereinigt je zwei Aluminiumatome (mit ihrer Verbindungslinie parallel zur Druckachse), während die Sauerstoffatome wie die beim Kalkspat um Kohlenstoff hier um den Schwerpunkt von Al_2 geordnet angenommen sind (Fig. 7 c).

Alle diese Schemata sind natürlich in der gleichen Periodizität der Atomanordnung unendlich oft zum sichtbaren Kristall fortgesetzt zu denken: in einem würfeligen Steinsalzkriställchen von 1 mm Dicke hat sich die in Fig. 6 b gezeichnete räumliche Periode bereits 1,8 millionenmal in jeder a-Achsenrichtung wiederholt.

---

[1] Wie beim Steinsalz ist auch hier eine Auswechslung möglich.

Zum Vergleich der Verhältnisse des kristallinen mit denen des gasigen und gewöhnlichen flüssigen Zustandes erhebt sich zunächst die Frage nach der individuellen Raumeinheit der Stoffe, die bei Gasen unzweifelhaft in der Molekel gegeben ist; sie tritt bei ihnen in großer Zahl, in gleicher Bauart sich chaotisch wiederholend, nebeneinander auf. Auch bei Flüssigkeiten und flüssigen Kristallen wird man sich die Molekeln abzählbar und nebeneinander für sich beweglich vorzustellen haben, wenn auch schon Kraftlinien von einer zur anderen sich schlingen

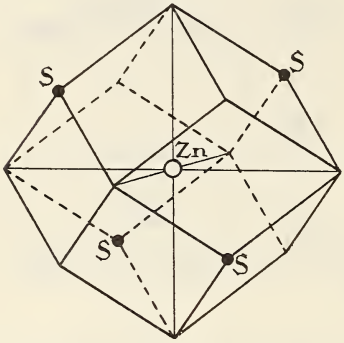


Fig. 8. Einfachstes Feinbauschema der Zinkblende.

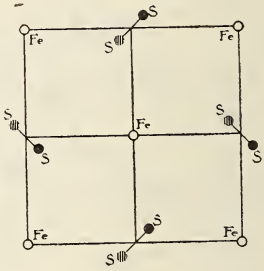


Fig. 9. Verknüpfung der S_2-Gruppen mit den Fe-Atomen einer Würfelfläche des Eisenkies.

und allerlei Nuancierungen in der Hinsicht vorkommen werden. Die Frage, ob bei wahren Kristallen solche individuellen Baueinheiten bestehen, dahin zu beantworten, daß sie in den fundamentalen Raumteilen der beispielsweise gezeichneten Fig. 6 und 7 vorlägen, würde verfehlt sein. Diese Ausschnitte aus der Kristallmasse sind als solche in der Hinsicht ganz belanglos; sie stellen keineswegs Moleküle dar, sowenig wie die Fedorow'schen Paralleloeder, etwa das von ihm für Zinkblende aufgestellte (Fig. 8). Diese Teilstücke haben nicht den chemisch individuellen Charakter der Moleküle. Damit sei indes nicht gesagt, daß jeweils der chemische Zusammenhang im kristallinen Zustande kennzeichnenderweise rein atomistisch ist. Wie schon W. H. und

W. L. Bragg erkannten und besonders P. Niggli[1] ausführlich erörterte, heben sich geometrisch nicht selten „elementare Baugruppen“ (Niggli) heraus, so Doppelatome S_2 beim Schwefelkies (Fig. 9), Tripelatome O_3 bei Kalkspat und Korund, eine Ionengruppe CO_3 beim Kalkspat (Johnsen); beim Korund schließlich kann man molekelartige Atomkomplexe Al_2O_3 im Kristallbau erkennen (Fig. 7c). In anderen Fällen tritt ein solcher Verband atomgeometrisch nicht heraus, so beim Steinsalz (Fig. 6a).

Diese Gliederung des Kristallgebäudes in Baugruppen muß sich natürlich auch physikalisch geltend machen. Gerade in der Hinsicht ist eine Äußerung von W. Nernst[2] bedeutsam. Er vertrat schon 1911 in Ansehung von Untersuchungen Rubens' über Reststrahlen und auf Grund theoretischer Erwägungen die Meinung, es seien im festen Chlornatrium Na- und Cl-Ionen vorhanden und entsprechendes in ähnlichen Verbindungen. Auch die Untersuchungen von A. Johnsen[3] über die Translation des Kalkspats sind hier von großem Interesse. Es wurde von ihm erwiesen, daß sich bei dieser Operation die gegenseitige Lage der Atome des Radikals CO_3 nicht zu ändern braucht, hingegen eine teilweise vorübergehende Änderung sich vollziehen muß hinsichtlich der Lagerung von CO_3 zu Ca. Diese mechanische Gliederung der Kalkspatsubstanz $CaCO_3$ gerade in die Gruppen Ca und CO_3 veranlaßte Johnsen, sie als Ionenaufteilung zu bezeichnen.

Von hohem Werte in der Frage der Baugruppen-Aufteilung der Kristalle sind ferner die Untersuchungen von Cl. Schaefer und M. Schubert über die kurzwelligeren ultraroten Eigenfrequenzen der Sulfate und Carbonate, sowie über das entsprechende optische Verhalten des Kristallwassers[4]. Es wird durch Cl. Schaefer und M. Schubert an 34 Sulfaten erwiesen, daß sich in diesen Salzen SO_4 als Ion erweist, denn in allen wurden gleichmäßig bei 9 μ und etwa 16 μ

---

[1] P. Niggli, Die Struktur der Kristalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1916. **94**. 207.

[2] Diskussion. Zeitschr. f. Elektrochem. **17**. 1911. 608.

[3] A. Johnsen, Die Massengitter des Kalkspates. Phys. Zeitschr. 1914. **15**. 712.

[4] Annalen d. Phys. IV. **50**. 283 und 339. 1916.

Stellen ausgeprägter selektiver Reflexion gefunden und gleichartiges bei 15 Carbonaten an den Stellen 6,5 μ, 11,5 μ und 14,5 μ als Kennzeichen für die Baugruppe CO_3. Entsprechendes gilt für das Kristallwasser, das sicherlich regelrecht in das Punktsystem eingeordnet ist.

Im Hinblick auf all diese Erfahrungen ergibt sich also (unter vorläufigem Verzicht auf die Würdigung der Elektronen als Teilen des Baus) folgendes.

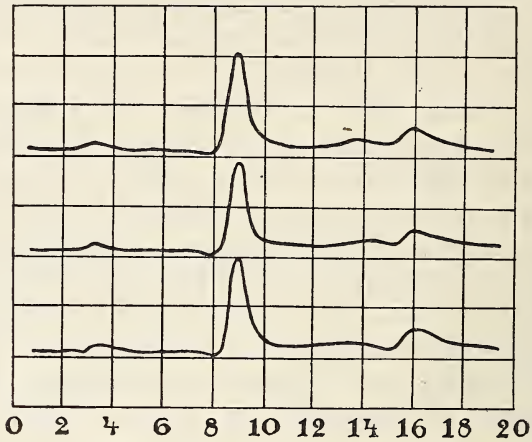


Fig. 10. Übereinstimmende Reflexmaxima bei den wasserhaltigen Sulfaten von Mg-K, Co-K, Zn-K. Nach Cl. Schaefer und M. Schubert. Zahlen geben λ in μ.

Ein Kristall kann aus gleichförmig periodisch geordneten Atomen bestehen; in anderen Fällen heben sich aus ihnen periodisch Knäuel heraus; schließlich kann es zu einer Aufteilung der ganzen Kristallmasse in solche chemisch molekelartige kristallographische Atomkomplexe kommen.

Die Lagerung der Atome im Kristall nach Abstand, Raumkoordinaten und Symmetrie zeigt, daß er in mathematischer Vorstellung aus Atomraumgittern aufgebaut gedacht werden kann. Es läßt sich aber schon nach obigem nicht verkennen, daß auch engere Zusammenhänge zwischen den mathematisch selbständigen Partikeln bestehen können. Die

Auffassung von P. v. Groth, der den chemischen Molekülbegriff bei kristallinen Stoffen durchaus verwirft und die Kristalle rein atomistisch gliedert, sowie die gegensätzliche Bravais'sche Meinung, nach welcher jeder Kristall aus Molekülen aufgebaut ist, sind also zwei Gegensätze, die durch unsere Ansicht von der mehr oder minder entwickelten Komplexaufteilung des Kristalls verbunden werden.

Noch mehr verwischt sich aber dieser Gegensatz wenn man, über die immerhin noch grobe obige Schilderung der allgemeinen Kristallstruktur hinausgehend, die zweifellos bedeutsame Rolle der Elektronen im Kristallbau in Rechnung zieht. Erst dann können sich die feineren Züge der Organisation des Kristalls zeigen. Vorderhand mangelt es in der Hinsicht noch an der sicheren experimentellen Unterlage. Bedeutsame theoretische Hinweise liegen aber bereits vor, so außer den Darlegungen von J. Stark und Crehore in einer Übersicht durch W. Kossel (Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. **49**. 1916. 229), aus denen anschaulich die Bedeutung der Elektronenringe als Moment für das Zusammenhalten der Atome zu Ionen oder zu Molekülen erhellt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Anwendung der Elektronentheorie auf die Kristalle, die Selbständigkeit der Atome als Bauelemente noch öfter als durch die Baugruppenbetrachtung bereits geschehen ist, eingeschränkt wird, insofern auch hier Elektronenringe, Ionen oder Molekel gruppieren. In einer weiteren Veröffentlichung soll hierauf zurückgegriffen werden.

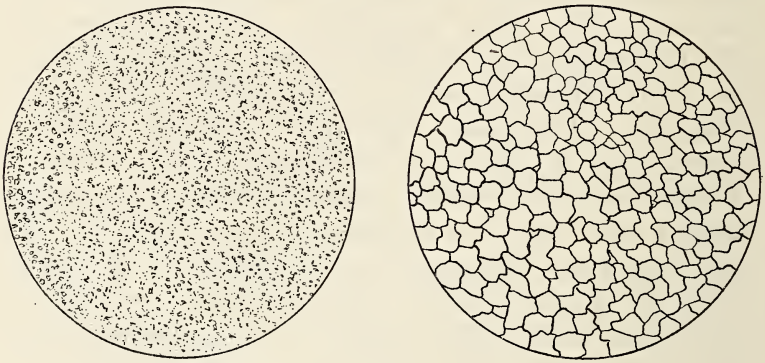
Der gesetzmäßige Wechsel von Eigenschaften der Kristalle, also ihre Anisotropie (im allgemeinen Sinne) ist durch den Raumgitterbau bereits begründet.

4.
Bewegungsfreiheiten im Kristall und sein Wachstum.

Zur vollständigeren allgemeinen Kennzeichnung des kristallinen Zustandes gehört nun noch die Erörterung zweier Umstände: der Bewegungsfreiheiten im Kristall und das physiologische Moment des Wachstums.

Die bei Gasen so eminente molekularindividuelle fortschreitende Bewegung, gleichwie die innermolekulare Rotations-

und Schwingungsfreiheit, von denen besonders erstere bei den Flüssigkeiten starke Reduktionen erfährt, sind bei kristallinen Körpern noch weiter verringert, und zwar die fortschreitende Bewegung im allgemeinen auf Null. Dann fällt, ganz im Sinne Stark's, der Begriff des physikalischen Moleküls, als eines Massenteilchens mit solcher Freiheit, fort. Wie nun aber die Diffusion bei Flüssigkeiten bekundet, daß bei ihnen, wenn auch gegenüber den Gasen stark vermindert, noch fortschreitende Bewegung besteht, so erweist das gelegentlich bei Kristallen experimentell deutlich festzustellende Diffusions-



11 a 11 b

Fig. 11. a) Solenhofener Kalkstein. b) Durch Sammelkristallisation im festen Zustande zusammengeflossene Kalkspatteile des Solenhofener Kalksteins (Marmorisierung).

vermögen, daß die Möglichkeit einer solchen Bewegung im kristallinen Zustande nicht völlig erloschen ist. Bekannt sind in der Hinsicht die ausgleichenden Wanderungen von Gold- und Silberteilchen in zonar ungleich zusammengesetzten isomorphen Mischkristallen dieser Stoffe. Sehr beachtenswerte Bewegungen auf makroskopische Entfernungen stellen auch die Entmischungen im festen Zustande etwa von Martensit in Zementit und Ferrit, von Kalinatronfeldspat in fast reine Komponenten, die Bildung zahlreicher fester Kriställchen eines Sulfats im festen Syngenit beim Erwärmen u. a. dar, und nicht zum wenigsten von Interesse sind hinsichtlich der Beweglichkeit der Partikel im kristallinen Zustande der Materie Erscheinungen der Sammelkristallisation, etwa

bei Metallen und selbst bei Kalkspat[1]. Ein starkes Erhitzen von Eisen z. B. macht es durch Parallelstellung der Partikel in wenigen Minuten höchst grobkörnig und in derselben geringen Zeit kann man den ungemein dichten Solenhofener Kalkstein im mikroskopischen Sinne marmorisieren, ein Vorgang, der sich entsprechend in besonderer Schönheit und Grobkörnigkeit ja bei der natürlichen Kontaktmetamorphose vollzogen hat.

Ein Wachstumsvorgang im Sinne beliebiger Fortsetzung der etwaigen Periode der Atomanordnung im Molekül ohne Änderung der chemischen Natur des Stoffes ist bei Gasen ausgeschlossen. Bei Flüssigkeiten sind die Molekel durch lose Verknüpfungen ohne Parallelismus zu erreichen miteinander in einem Zusammenhange, der sich bei Substanzzufuhr beliebig weit fortsetzen kann. Bei Kristallen besteht der Wachstumsvorgang in der beliebig weiten, regelmäßig allseitigen Fortführung der Periodizität, zu welcher die Baugruppen, seien es im chemischen Sinne Atome, Ionen oder molekelartige Knäuel, vereinigt sind.

5.
Kennzeichen kristalliner Materie und die Übergänge der Aggregatzustände.

So ergibt sich also als Charakterzug der kristallinen Materie die dreidimensional periodische und damit geradlinige Anordnung gleicher Partikel, verbunden mit der Fähigkeit beliebig ausgedehnter Weiterführung des Baus in der nämlichen Periodizität durch den Wachstumsvorgang. Die chemische Natur des Stoffes wird dabei nicht verändert.

Es liegt nahe, als ausschlaggebenden Faktor für die Aggregierung der Teilchen zum Kristallgebäude folgenden Umstand anzunehmen: Die fortschreitende expansive Molekelbewegung wird beim Kristallisieren auf ein Minimalmaß herabgedrückt, weil zufolge der Annäherung der Moleküle auf Abstände, die in ihrer Größenordnung den Atomdistanzen entsprechen, bislang innere Molekelkräfte gegenseitig die individuellen Einheiten festhalten. Die früher nomadisieren-

[1] F. Rinne u. H. E. Boeke, Über Thermometamorphose u. Sammelkristallisation. Tscherm. Min. u. petr. Mitt. 27. 393. 1908.

den oder die doch noch nicht voll heimatberechtigten Molekel gasiger oder flüssiger Stoffe (auch flüssiger Kristalle) werden sich unter mehr oder minder starker innermolekularer Änderung und Stabilisierung gruppieren, so daß die Atome in einer dreidimensional und damit geradlinigen Periodizität lokalisiert werden, die beliebig weit ohne Änderung der chemischen Natur des Stoffes fortgesetzt werden kann. (Bei Kristallen die sich unter Ausdehnung bilden, dürften besondere Umstände, etwa eine Wiederaufspaltung der polymerisierten Molekel statthaben.) Die Atomgruppierungen der früher abzählbar getrennten Molekel verschränken sich miteinander. In formell mathematischem Sinne geschieht die Neuordnung nach Atomraumgittern; physikalisch-chemisch handelt es sich bei diesen dreidimensional periodischen Reihungen aber um Bauten, bei denen aber auch eine regelmäßige Verknüpfung zu höheren Einheiten vorkommt. Als solche heben sich, in verhältnismäßig noch grobem Sinne, komplexe Baugruppen heraus; sie können aber auch unter den strukturell selbständig erscheinenden Atomen als durch Elektronenringe bewirkte Verbände bestehen.

Für die von P. v. Groth (trotz seiner Auffassung atomistischer Bauart der Kristalle) angenommene Verwendung innermolekularer Bindungen im Kristallgefüge sprechen mancherlei Umstände, so, wie der Genannte betonte, die Verhältnisse des Isomorphismus und der Morphotropie (denen ja das Bestehen von Gruppen wie SO_4, CO_3 oder von Komplexen wie CH_3, NO_2 usw. im amorphen und kristallinen Zustande innewohnt), ferner der Umstand übereinstimmender Rhythmen in der chemischen Formel und in der Kristallgestalt (wie z. B. bei Al_2O_3) und die korrespondierende Enantiomorphie im flüssigen und kristallinen Zustande. Nicht minder spricht dafür der Umstand, daß im amorphen Zustande der Dinge gewisse Atomgruppierungen vorkommen, die nach den röntgenogrammetrischen Untersuchungen in Teilen von Punktsystemen ihr Analogon haben; so wird z. B. NaCl elektrolytisch aus Na- und Cl-Ionen und in der Kristallarchitektur aus Na- und Cl-Baugruppen aufgebaut[1] und $CaCO_3$ ist im

[1] J. Stark, l. c.

Kalkspat und in verdünnter Lösung in Ca- und CO_3-Gruppierung vorhanden. Wie denn auch A. Werner's[1] Untersuchungen über die Konstitution und Konstellation amorpher komplexer anorganischer Stoffe ihn zu Strukturbildern führten, die dem Kristallgefüge sehr nahe stehen[1]. Schließlich muß als allgemeiner Grund für die Aufnahme chemisch wichtiger Bindungen aus dem Amorphen ins Kristalline gelten, daß ohne solche entsprechende stereochemische Verknüpfungen die chemische Verwandtschaft amorpher und kristalliner Stoffe nicht verständlich sein würde.

Übergänge gehören zum allgemeinen Wesen der Materie; ihre Zustandstypen lassen sich scharf unterscheiden und definieren. Die Ausbreitung der Tatsachenfülle und möglich erscheinender Fälle zeigt aber, daß Vermittelungsglieder von einem zum anderen leiten. Gase und Flüssigkeiten gehen bei geeigneten äußeren Umständen ineinander über und zwischen den normalen Flüssigkeiten und wahren Kristallen stehen die flüssigen Kristalle, deren Wesen alle Übergänge nach der einen und anderen Seite möglich erscheinen läßt. Die strukturelle Reihe vom gasigen zum kristallinen Zustande ist also, allgemein gedacht, stetig.

Es handelt sich beim Durchlauf der Ordnungsstufen dieser Serie von Zuständen gewissermaßen um eine Metamorphose der Materie in der Aneinanderreihung Gas—Flüssigkeit—flüssiger Fastkristall—Kristall, eine Metamorphose, die am Stoff vor- und rückläufig und dazu beliebig oft ausgeführt werden kann.

Es ist sogar wahrscheinlich, daß beim Wachsen eines jeden Kristalls die Oberflächenschichten jeweils eine unvollkommen geordnete Übergangszone zum streng geordneten Raumgitterbau des unter ihr konsolidierten Kristallkörpers vorstellen. Man gelangt zu dieser Annahme in Ansehung des Umstandes, daß ein fundamentaler Raumteil, wie er für verschiedene Stoffe in den Fig. 6 und 7 dargestellt ist, im numerischen Verhältnis seiner Atome der chemischen Formel nicht entspricht. So hätte ersichtlich ein Fluß-

---

[1] A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Aufl. 1913.

spatwürfelchen der Fig. 6c (mit einer Kantenlänge von $5{,}44 \cdot 10^{-8}$ cm), wenn es für sich existieren könnte, ein Verhältnis von Ca : F wie 14 : 8 statt etwa 14 : 28 entsprechend der Formel CaF_2. Bei einem Würfel von $5{,}44 \cdot 10^{-7}$ cm wäre dies Verhältnis 36,51 : 63,49 statt 33,33 : 66,99 und erst allmählich würde beim Wachsen des Kristalls in immer größerer Annäherung das ideale Verhältnis 1 : 2 erreicht. Diese Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Größe des Kristalls, die gegen das Gesetz der einfachen multiplen Proportionen sich wenden würde, erscheint schon deshalb unmöglich, als ein Überschuß von Ca-Ionen sich in enormen elektrischen Ladungen bekunden müßte, gegen deren elektrische Felder die Kristallwachstumskräfte keine Anlagerung gleichnamiger Ionen bewirken könnten. Hiernach muß angenommen werden, daß die Grenzfläche des Kristalls gegen das umgebende Medium in atomistischen Dimensionen den Raumgitterforderungen nicht genügt. Man wird von außen nach innen fortschreitend von kristallographisch nicht geordneten zu Schichten gelangen, die in kontinuierlichem Übergange die kristalline Raumgitterordnung erreichen. Erst durch diese vermittelnde Oberflächenzone wird der Chemismus des wachsenden Kristalls von dessen Größe unabhängig [1].

Die Eigenart der Oberfläche ist zugleich die Triebfeder für das Wachstum der Kristalle, die ständig wirkt, da sich ja durch Ablagerung neuer Substanz auf der alten die Oberflächenschicht mit ihrer Eigenart stets wieder erneut. Bereits K. Fajans und F. Richter [2] sowie F. Paneth [3] haben die Kristalloberfläche, auf der nach Haber's [4] und ihren Erörterungen ein Teil der Valenzen gewissermaßen frei in den Raum ragt, mit dem Kristallwachstum in Beziehung gebracht.

---

[1] Die entsprechenden eigenartigen Umstände beim Spalten und Pulverisieren von Kristallen in sehr kleine Teile seien hier nur angedeutet.

[2] K. Fajans und F. Richter, Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. II. Ber. chem. Ges. 700. 1915.

[3] F. Paneth, Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **15**. 924. 1914.

[4] F. Haber, Diskussion. Zeitschr. f. Elektrochemie. **20**. 521. 1914.

6.
Geometrische Verhältnisse der Feinbauschemata.

Die geometrischen Verhältnisse der Feinbauschemata von Gasen, Flüssigkeiten (eingeschlossen die flüssigen Kristalle) einerseits und der wahren Kristalle andererseits unterscheiden sich im Typus durch das Fehlen bezw. Herrschen des Raumgitterprinzips, welch letzteres das Wachstumsvermögen als beliebige Fortführung der Gitterperiodizität ohne Änderung der chemischen Natur der Substanz in sich schließt. Das Prinzip ist ident mit der Forderung gleichmäßig periodischer Raumerfüllung. Es spielt keine Rolle bei Gasen und typischen Flüssigkeiten, stellt sich aber naturgemäß ein, wenn die Molekülabstände die Größenordnung der Atomdistanzen erreichen und die Verknüpfungen also, über das Molekül gleichmäßig hinausgehend, die Partikel zur Kristallstruktur aneinander schließen. Aus diesem Grundsatz der gleichmäßigen Raumerfüllung im Sinne der Chr. Wiener'schen Darlegungen folgt das kristallographische Grundgesetz, das somit die kristallstereochemische Formel beherrscht. Es läßt sich bekanntermaßen als Gesetz der rationalen Indizes beschreiben oder auch durch die Heraushebung der diesem Gesetz entsprechend im Kristall allein möglichen Symmetriearten. Sie sind einmal durch Symmetrieelemente gegeben, die am makroskopischen Kristall sichtbar werden und als Symmetriezentrum, Drehachse und Spiegelungsebene bekannt. Es zeigt sich, daß nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6zählige Drehachsen möglich sind. Unter Zurechnung des symmetrielosen Falls lassen sich durch systematische Anwendung des Prinzips die bekannten 32 Kristallklassen ableiten[1].

[1] Wohl die einfachste Art, diese 32 Klassen darzustellen, besteht darin, die fünf Tschermak'schen Urtypen der kristallographischen Symmetrie (Pedion, Pinakoid, Sphenoid, Doma, Prisma, welche fortschreitend kein Symmetrieelement, Symmetriezentrum, 2zählige Drehachse, Spiegelungsebene bezw. letztere zusammen mit 2zähliger Drehachse enthalten) jeweils im Sinne der Schönflies'schen Darlegungen nach einer 2-, 3-, 4-, 6zähligen Drehachse bezw. oktantenweise nach einer 3zähligen Drehachse und Drehspiegelungsachse zu entwickeln. Es erfolgen dann in einem Zuge die 32 Klassen des rhombischen, trigonalen, tetragonalen, hexagonalen und isometrischen Systems. (Vgl. F. Rinne, Beitr. z. Kenntn. d. Kristall-Röntgenogramme. 1. Mitteil. Sitz.-Ber. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 1915. 303.)

Im Feinbau der Kristalle kommen noch Symmetrieelemente hinzu, die sich am makroskopischen Kristall nicht geltend machen können: Schraubenachsen und die Gleitsymmetrieebenen. Durch Kombination all dieser Symmetrieelemente erhöht sich die Zahl der Kristallgruppen, wie Schönflies und Fedorow zeigten, auf 230. Die 6 Urtypen sind in den Fig. 12 S. 74 dargestellt.

Als charakteristische Symmetrieelemente der kristallstereochemischen Formeln und als kennzeichnende Symmetriekomplexe lassen sich folgende unterscheiden, deren kurze Benennung sich bei Beschreibungen, besonders auch in adjektivischer Form, als praktisch erwiesen hat.

Gyre = Drehachse. Es gibt nur Digyren = zweizählige Drehachsen, Trigyren = dreizählige Drehachsen, Tetragyren = vierzählige Drehachsen und Hexagyren = sechszählige Drehachsen.

Helikogyre = Schraubungsachse. Helikodigyre = zweizählige Schraubungsachse, entsprechend Helikotrigyre, Helikotetragyre und Helikohexagyre. Laevogyre = linksgewundene Schraubungsachse. Dextrogyre = rechtsgewundene Schraubungsachse.

Gyroide = Drehspiegelungsachse (mit der Wirkung einer Drehung und Spiegelung nach einer Ebene senkrecht zur Drehachse).

Antimere = zwei durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpfte Atome oder Atomkomplexe (vergl. Fig. 12b S. 74).

Zyklomere = durch eine Symmetrieachse miteinander verknüpfte Atome oder Atomkomplexe (Fig. 12c und d).

Pediomere = durch Spiegelung oder Gleitspiegelung verknüpfte Atome oder Atomkomplexe (Fig. 12e und f).

Asymmere sind ohne Symmetrieverband (Fig. 12a).

Durch Kombination der nun vollzählig erwähnten Symmetrieelemente kommt es mit dem symmetrielosen Fall zu 230 Formeltypen[1].

Dabei ist ein weiteres Charakteristikum des Formelfeinbaus noch zu erwähnen; es besteht in dem Umstande,

[1] Sie sind mittels desselben S. 71 Fußnote erwähnten Prinzips abzuleiten.

daß sich jedes Symmetrieelement an analogen Stellen wiederholt, wonach z. B. das Symmetriezentrum eines triklin-holoedrischen Schemas nicht nur in der Mitte des Gebildes erscheint, sondern außerdem (entsprechend der Wiederholung der Gitterperiodizität) in allen Flächenmitten und Kantenmitten vorhanden ist (Fig. 12 b S. 74) und bestimmend für die Anordnung der Quanten zur Geltung kommen kann. In entsprechender Weise sind die Spiegelungsebenen und Achsen lokalisiert (Fig. 12 c—f).

Die kristallstereochemischen Formeln sind hiernach durch die kristallographischen Deckoperationen gekennzeichnet, wie sie A. Schönflies für die von ihm entwickelten 230 kristallographisch möglichen Raumfiguren angegeben hat.

Im kristallographisch-chemischen Bau herrscht also insbesondere Achsenrhythmus nur nach der 1-, 2-, 3-, 4- und 6-Zahl. Zyklomerische H_2O-Anordnungen z. B. nach der 5- oder 7-Zahl sind ausgeschlossen. Eine in allgemeiner Lage befindliche Gruppe braucht aber nicht in sich nach der 2-, 3-, 4- oder 6-Zahl geordnet zu sein.

Mit diesem Zusammenfallen der chemischen mit kristallographischen Regeln wird es wohl öfter zusammenhängen, wenn z. B. der Gehalt an Kristallwasser sich stufenweise (nach dem Siedepunkte) gliedert, sei es bei der ganz unkristallographischen Zahl 5 oder auch bei solchen, die (wie die drei) nicht in alle Systeme passen, bezw. bei überkristallographischen Zahlen wie 12. Es ist interessant, daß A. Werner von rein chemischer Seite darauf geführt wurde, z. B. die 12 H_2O der Alaune in 6 koordinierte und 6 eingegliederte zu zerlegen.

Ein denkwürdiger Ausspruch von G. v. Tschermak[1] tritt nach alledem wieder in helles Licht; der genannte Forscher schrieb schon vor der experimentellen Erkundung der Kristallstruktur: „Die Forderung eines räumlichen Zusammenhanges zwischen der Struktur der chemischen Verbindungen und ihrer Kristallform ist unabweislich, und der Wiederholung gleicher Richtungen im Kristall muß eine Wiederholung gleicher chemischer Einheiten oder Gruppen entsprechen.“ Das ist

[1] G. Tschermak, Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform. Tscherm. Min. u. petr. Mitt. 22. 393. 1903.

durch die röntgenogrammetrischen Untersuchungen bestens bestätigt.

Aus der Fülle der Erscheinungen von Typen kristallstereochemischer Formeln seien hier die sechs Grundschemata herausgehoben und figürlich gekennzeichnet.

Fig. 12a stellt den symmetrielosen Fall dar; er wird durch die schiefe Raumeinheit und das in keiner Weise wiederholte Innenquantum charakterisiert. Fig. 12b versinnbildlicht

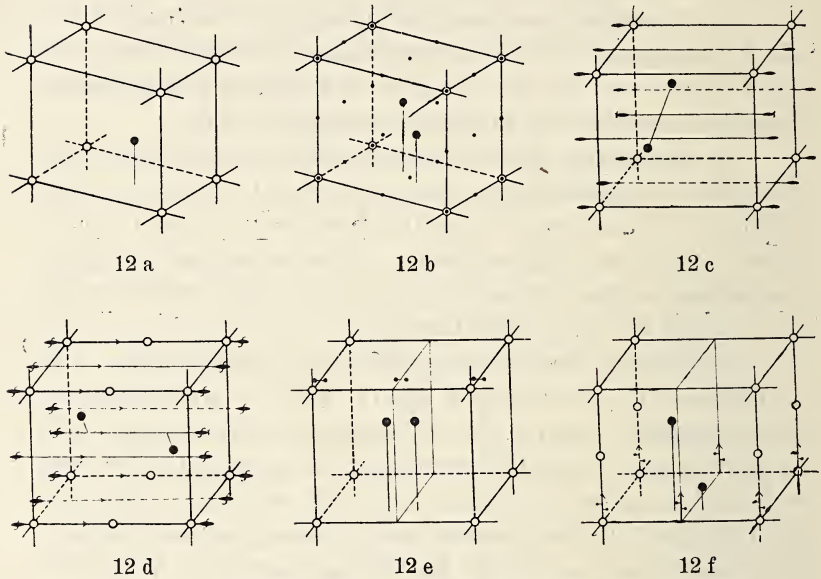


Fig. 12. Die sechs grundlegenden kristallstrukturellen Schemata.

das Walten lediglich eines Symmetriezentrums, Fig. 12c das einer Digyre, Fig. 12d einer Helikodigyre, Fig. 12e das einer Spiegelungsebene und Fig. 12f das einer Gleitspiegelungsebene [1].

In allen anderen 224 Formeltypen handelt es sich lediglich um Kombinationen dieser grundlegenden Symmetrieelemente.

[1] In den Fig. 12a—f bedeuten: Kleiner Punkt ein Symmetriezentrum, Linie mit Zweieck eine Digyre, Linie mit geflügeltem Zweieck eine Helikodigyre, Ebene mit zwei sich unmittelbar spiegelnden kleinen Punkten eine Spiegelungsebene, Ebene mit zwei zueinander verschobenen kleinen Punkten eine Gleitspiegelungsebene. Pfeile geben die Richtung der Schraubung bezw. Gleitung an.

Wie sonst eine Architektur lassen sich die Verhältnisse kristallstereochemischer Formeln aber auch ohne das Rüstzeug der Kristallographie wenigstens anschaulich machen, insbesondere durch Angabe charakteristischer „Schnitte“, also von Bauebenen, wichtiger „Baulinien“ und von Kombinationen solcher.

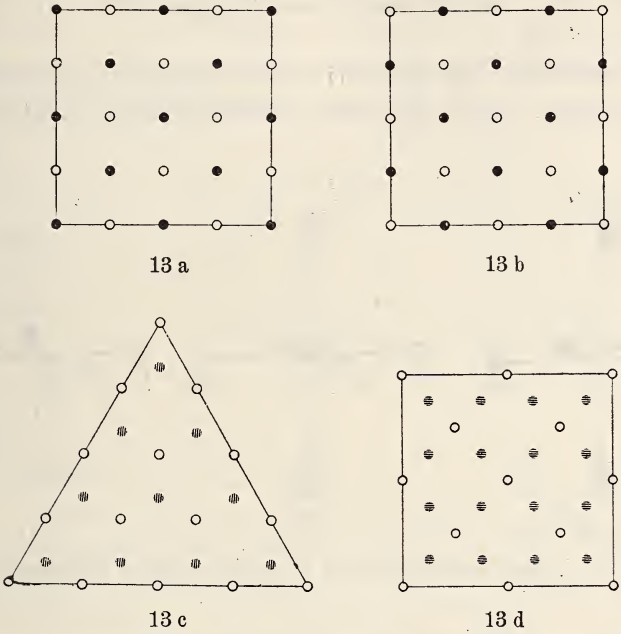


Fig. 13. Atomtafeln bei Steinsalz, a) und b) parallel einer Würfelfläche, c) parallel einer Oktaederfläche, d) Atomtafeln bei Flußspat parallel einer Würfelfläche.

Das Steinsalz z. B. kann man sich aufgebaut denken aus Atomtafeln parallel einer Würfelfläche, die aus Natrium und Chlor im charakteristischen Wechsel der Fig. 13a und b bestehen. Diese Atomplatten folgen sich im regelmäßigen Abstande von $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm unter jeweiliger Verschiebung um dieselbe Zentimetergröße in Richtung einer Würfelkante, so daß Na und Cl übereinander wechseln. Andererseits gliedert sich beim Steinsalz das Baumaterial parallel dem Oktaeder in Ebenen lediglich aus Natrium und aus Chlor, die zueinander lagern, wie es die Fig. 13c zeigt, in der beide Atomplatten

in einer Bildebene gezeichnet sind. Beim Flußspat folgen im strukturchemischen Modell auch parallel den Würfelflächen auf Atomtafeln, die aus Quanten derselben Art (Ca) bestehen, wechselweise solche aus Atomen des anderen Bestandteils (F). Auch in Fig. 13d sind die Ebenen in einem Bilde vermerkt. Für die Ebenen des Oktaeders ist hier charakteristisch, daß jeweils eine Tafel aus Calcium gleich nahe an ihrer Ober- und Unterseite von je einer solchen aus Fluor begleitet wird.

Hinsichtlich der Baulinien sei das Steinsalz gleichfalls herangezogen. Das allgemeine Charakteristikum kristalliner

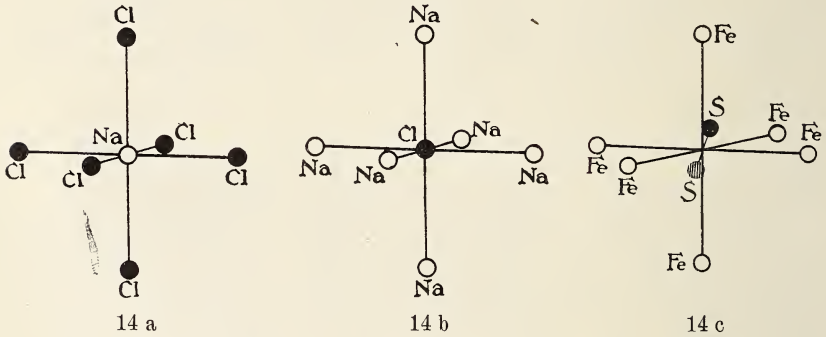


Fig. 14. Axiale Baulinien a) und b) bei Steinsalz, c) bei Eisenkies.

Materie, wonach seine Eigenschaften gesetzmäßig mit der Richtung wechseln, tritt hier bezüglich der Anordnung gleicher Baulinien besonders anschaulich heraus, so die Wiederkehr gewissermaßen von Reihen, auf denen abwechselnd Na und Cl in gleichen Abständen von $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm parallel den Würfelkanten angeordnet sind, andererseits von Schnüren (in den Diagonalen der Würfelflächen), auf denen lediglich Na- bezw. Cl-Atome im Abstande von $2{,}8 \cdot \sqrt{2} \cdot 10^{-8}$ cm erscheinen. Axial angeordnete Baulinien sind in Fig. 14a und b hinsichtlich $NaCl$, in Fig. 14c am Beispiel des FeS_2 gezeichnet; als räumliche Koordinaten sind solche Achsenkreuze und die Belastung ihrer Linien chemisch von großem Interesse.

7.
Die kristallstereochemischen Formeln als Ausdruck der stofflichen Zusammensetzung sowie der Affinität und Valenz.

Natürlich muß jede kristallstereochemische Formel dem stofflichen Bestand des Materiales gerecht werden. Das ist in den Fig. 6 und 7 S. 60/61 auch der Fall und ohne weiteres ersichtlich bei der Erwägung, daß die Schemata in gleichbleibender Periode unendlich weit fortgesetzt zu denken sind. Somit gehört ein Eckenatom der Fig. 6 und 7 nur zu $\frac{1}{8}$, eins auf einer Kante zu $\frac{1}{4}$ und auf einer Fläche zu $\frac{1}{2}$ seiner Interessensphäre dem fundamentalen Raumteil an, während eins im Innern voll zählt. Daß bei solcher Summierung die Figuren dem Kupfer die Formel $4\,Cu$, dem Flußspat $4\,CaF_2$, der Zinkblende $4\,ZnS$, dem Diamanten $8\,C$, dem Eisenkies $4\,FeS_2$, dem Kalkspat $4\,CaCO_3$ und dem Korund bezw. Eisenglanz $4\,Al_2O_3$ bezw. $4\,Fe_2O_3$ geben, ist chemisch ohne Belang, wie man schon daran erkennt, daß z. B. die gleichberechtigte Fig. 8 S. 62 der Zinkblende die Formel ZnS gibt. Dennoch wird man bei kristallographisch-chemischen Erwägungen jeweils bestimmten Ausschnitten aus dem Punktsystem den Vorzug geben. Sei in der Hinsicht ein fingiertes Beispiel für den Kalifeldspat $KAlSi_3O_8$ aufgestellt (Fig. 15). Die in seiner monoklinen und auch in der triklinen Syngonie unmögliche Dreizahl gleichberechtigter Siliciumatome[1] erfordert die Zerlegung in $KAlSiSi_2O_8 = KAlSi(SiO_4)_2$. Dazu kommt das bekannte kristallographische Moment der Pseudotetragonalität bezw. Pseudokubizität der Feldspat-

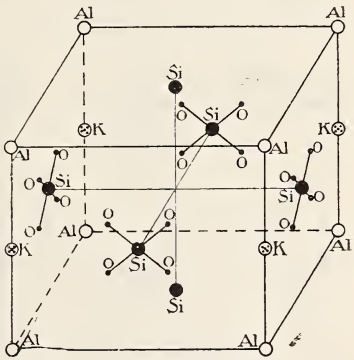


Fig. 15. Stereochemisches Schema des Kalifeldspats.

[1] Vergl. P. Niggli, Die Struktur der Kristalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**. (1916.) 207; — Über den Bau einfacher und isotyper Kristalle. Ber. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. **67**. (1915.) 364.

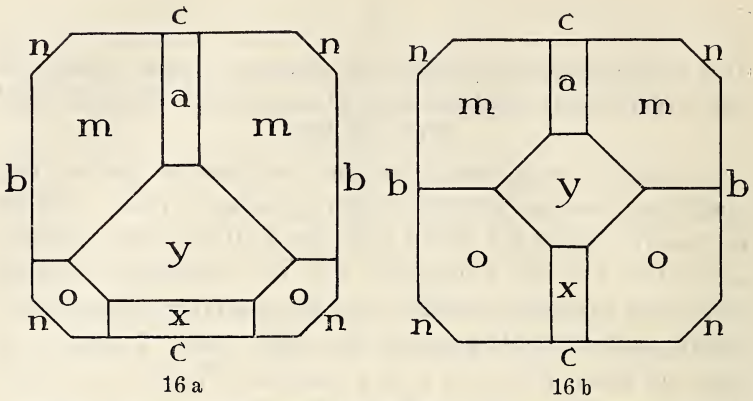


Fig. 16 a und b. Kalifeldspat in pseudotetragonaler Aufstellung.

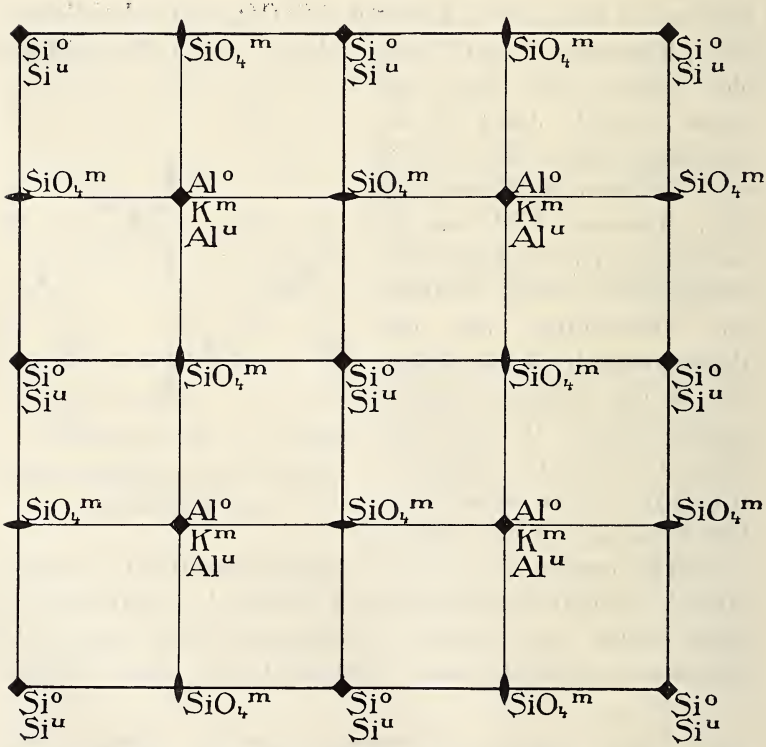
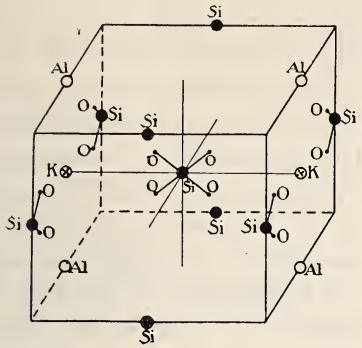
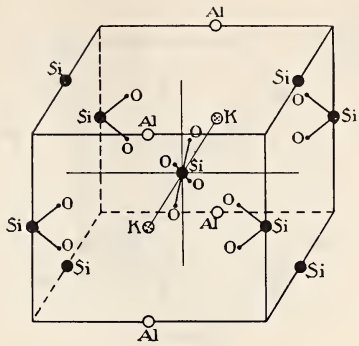


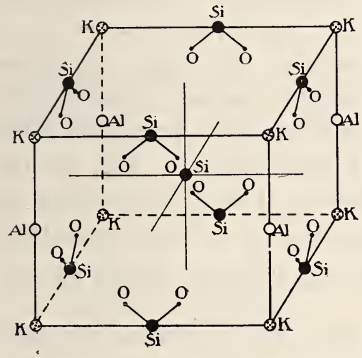
Fig. 17. Projektion des (fortgesetzten) Schemas der Fig. 15 auf die pseudotetragonale Basisfläche {201} des Kalifeldspats.



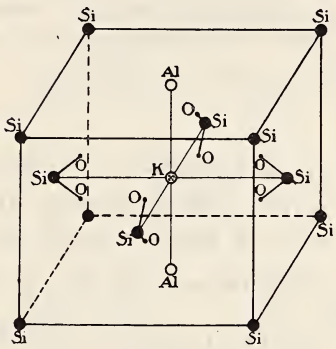
18 a



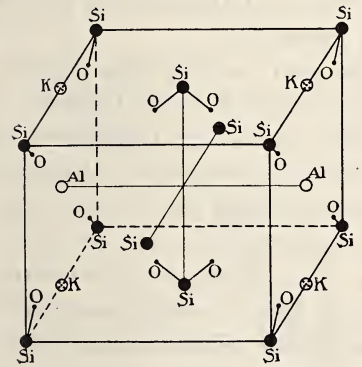
18 b



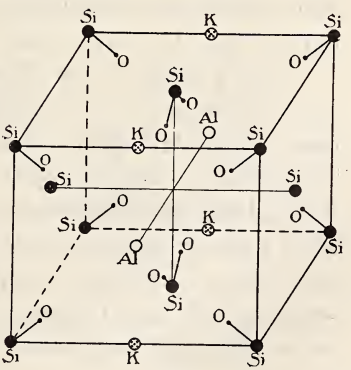
18 c



18 d



18 e



18 f

Fig. 18 a, b, c, d, e, f. Stereochemische Schemata des Kalifeldspats der Fig. 15 unter Verschiebung des Ausschnittes gegenüber Fig. 15 um a/2, b/2, c/2, $\frac{a\,b}{2}$, $\frac{a\,c}{2}$, $\frac{b\,c}{2}$.

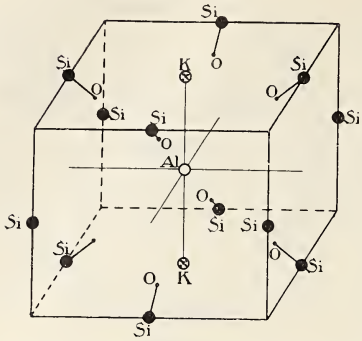
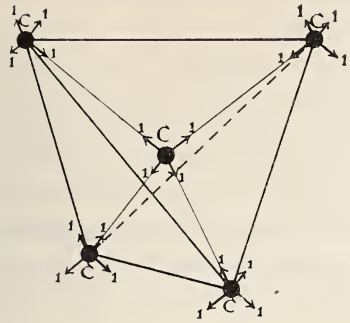


Fig. 18 g. Stereochemisches Schema des Kalifeldspats der Fig. 15 unter Verschiebung des Ausschnittes von Fig. 15 um $\frac{a\,b\,c}{2}$.

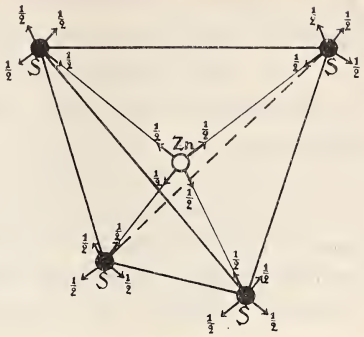
mineralien[1], wie es in den Fig. 16a und b versinnlicht sei. So wird man also aus den möglichen Ausschnitten einer unendlich fortgesetzt zu denkenden Feinbauformel des Kalifeldspats die in der Hinsicht schicklichste auswählen. Unter Innehaltung der Auffassung, wie sie in Fig. 15 gegeben ist, würden alle Möglichkeiten an Hand der projektionsmäßigen Darstellungsweise der Fig. 17 gegeben sein, in welcher die Lage der Atome in der oberen, mittleren oder unteren {$\bar{2}$01} parallelen Ebene durch beigefügte o, m bezw. u vermerkt ist. Fig. 15 entspricht dem mittelsten Ausschnitt. Eine Verschiebung um a/2, b/2 und c/2 ergibt die Fig. 18a, b, c, die Translationskombinationen $\frac{a\,b}{2}$, $\frac{b\,c}{2}$, $\frac{a\,c}{2}$ liefern die Formeln der Fig. 18d, e, f und die Translation $\frac{a\,b\,c}{2}$ Fig. 18g. Alle werden sie als Raumteil der chemischen Zusammensetzung $K\,Al\,Si\,(Si\,O_4)_2$ gerecht. Man erkennt aber unmittelbar, daß der tetragonaloide Habitus nur in Fig. 15, 18c, d und g gewahrt ist.

Die zwischen den Atomen sich betätigenden Kräfte der chemischen Verwandtschaft und Valenz in dem Sinne, daß einem jeden eine (nach den Umständen der Temperatur, des Druckes und der stofflichen Umgebung wechselnde) Wertigkeitszahl zugeschrieben wird, haben durch die Untersuchungen in erster Linie von Werner, dann auch von Thiele, Pfeiffer insofern eine allgemeine Erweiterung erfahren, als eine Gruppierung in Haupt- und Nebenvalenzen bezw. eine Aufteilung der Valenzkräfte geltend gemacht wird.

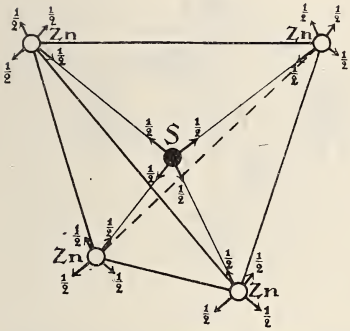
[1] Vergl. E. v. Fedorow. In pseudotetragonaler Auffassung wird {$\bar{2}$01} zur Basis; {001} und {010} werden prismatisch miteinander als {100} oder {110} verknüpfte Formen. Die pseudoisometrische Deutung gibt {$\bar{2}$01} die Würde einer deformierten Würfelfläche und {001} samt {010} die der vertikalen Rhombendodekaederflächen.



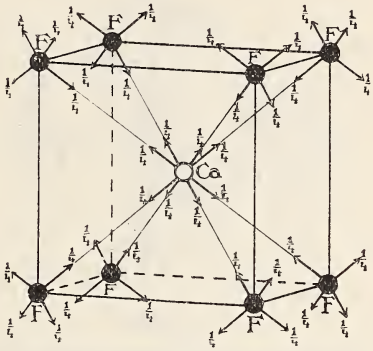
19 a



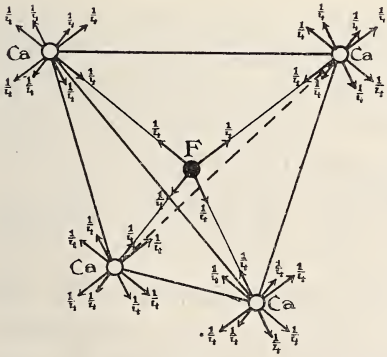
19 b



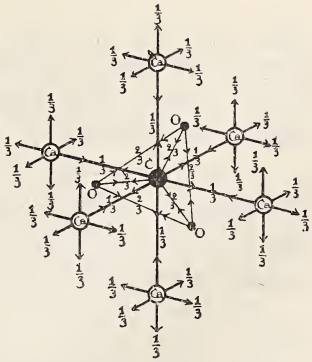
19 c



19 d



19 e



19 f

Fig. 19. Valenzachsen der kristallstereochemischen Formeln von a) Diamant, b) und c) von Zinkblende, d) und e) von Flußspat, f) von Kalkspat.

Zur üblichen Wertigkeitszahl ist die Koordinationszahl als Maximal-Wertigkeitssumme gekommen.

Die Betrachtung kristallstereochemischer Formeln legt die Richtigkeit und große Wichtigkeit solcher Überlegungen wiederum nahe. Es ist nicht schwer, in Raumfiguren, wie sie in den Fig. 6 und 7 vorliegen, Konstruktionslinien zu ziehen, die der Verknüpfung von Atomen nach Abstand, Winkelmaß und Aufteilung der Koordinations- bezw. Wertigkeitssumme gerecht werden. Man wird aber dabei bedenken, daß es sich zunächst lediglich um Bindestriche geometrischer Natur als

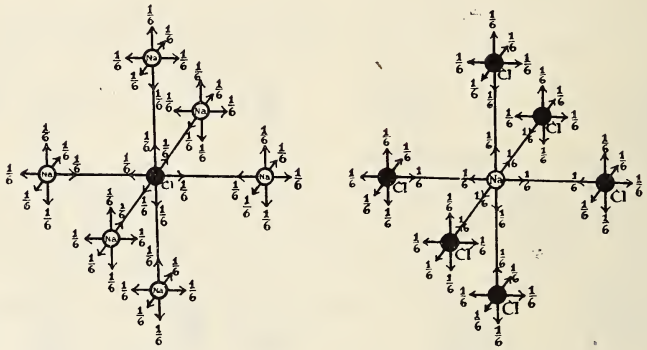
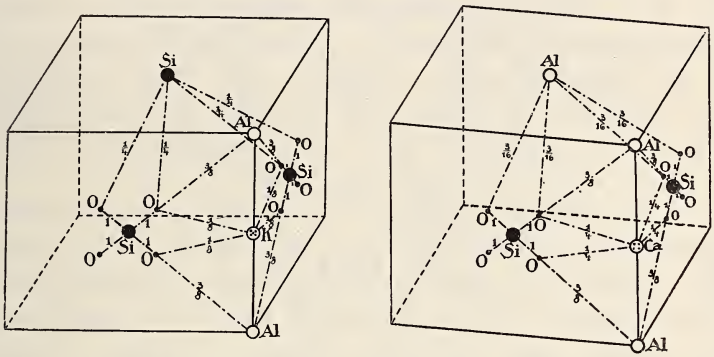


Fig. 20 a und b. Valenzachsen der kristallstereochemischen Formeln von Steinsalz.

Ersatz für die in ihrem Verlaufe unbekannten Kraftlinien handelt und um rein arithmetische Aufteilungen der Valenzsumme nach ganzen Zahlen und auch nach Brüchen. Ein weiterer späterer Schritt wird es sein, im Sinne von J. Stark, W. Kossel u. a. die Rolle der Valenzelektronen in geometrischer Hinsicht eingehender zu würdigen, wenn einmal die Zeit gekommen ist, ihre Wirkung bei Kristallen experimentell zu fassen.

Bei dem sehr einfach aufgebauten Diamanten (Fig. 19 a) erkennt man, daß hier ein beliebiges C (als Ausgangsstelle gedacht) durch je eine ganzwertige Valenzachse mit vier Nachbaratomen in Tetraederstellung verbunden ist, und daß jeder dieser Nachbarn mit ihm und drei anderen denselben

valenzkräftigen Zusammenhang hat[1]. In der Zinkblende ist jedes Zn durch halbwertige Achsen tetraedermäßig mit S und jedes S in derselben Art mit Zn zusammengestellt (Fig. 19b und c). Beim Flußspat bekundet sich die Valenzaktion wie es Fig. 19d und e zeigen soll und auch beim Kalkspat, dessen Konstitution durch Fig. 19f symbolisiert sei, gelingt es die Atomanordnung mit den Affinitäts- und Koordinatszahl-Verhältnissen in Einklang zu bringen. Ersichtlich hat er auch hierin den Typus des NaCl, dessen Schema (fußend auf den



21 a 21 b

Fig. 21 a und b. Valenzachsen der kristallstereochemischen Formeln von Kalium- bezw. Natriumfeldspat und Calciumfeldspat.

Pfeiffer'schen Erörterungen[2] über das Steinsalz als symmetrisch aufgebaute Molekülverbindung der Art polymolekularer Metallhalogenide) Fig. 20a und b (jeweils mit Cl oder Na als Zentrum) vorführen.

Verwickelter natürlich liegen die Verhältnisse bei solch atomreichen Stoffen, wie es z. B. die Feldspate sind. Ihre fingierte Feinbau-Formel läßt sich im Sinne der Fig. 21a und b erläutern.

---

[1] Die jeweilige Wendung um 90° dieser Tetraeder ist das Zeichen für die Holoedrie des Diamanten.

[2] P. Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **92**. 376. 1915.

8.
Lauediagramme.

Die Unterlagen für die Aufstellung von Feinbau-Formeln der Materie sind durch Kombination mathematischer Überlegungen mit experimentellen röntgenogrammetrischen Untersuchungen sowie in dem Bestreben gegeben, die bekannten Daten der Formverhältnisse, physikalischen und chemischen Umstände miteinander in Einklang zu bringen.

Das herrliche Hilfsmittel der Röntgenstrahlen ist experimentell bis jetzt in dreifacher Methodik verwandt. Die von M. v. Laue vorgeschlagene Untersuchungsform benutzt polychromatisches Röntgenlicht, dessen Mannigfaltigkeit sich in den Lauediagrammen ausdrückt. Ihr Muster entspricht den Einstichen von Sekundärstrahlen auf der zum Primärstrahl meist senkrecht gestellten photographischen Platte (Fig. 22).

Das Verfahren von W. H. und W. L. Bragg sieht monochromatisches Röntgenlicht vor und kennzeichnet die nach der Gleichung $n\lambda = 2d \cdot \sin\alpha$ entstehenden Sekundärstrahlen (vergl. Fig. 1a und b S. 50) durch ihre Ionisationswirkung.

Sowohl Laue's als auch Bragg's Methode verlangt mehrere orientierte Kristallplatten, die einzeln studiert werden.

P. Debye und P. Scherrer zeigten aber, daß man mit einem Male zum experimentellen Ziel gelangen kann, wenn man sich unter Anwendung monochromatischen Röntgenlichtes eines feinen Kristallpulvers bedient, das ja in sich alle möglichen Lagen des kristallinen Baus zum Primärstrahl enthält. Wie beim Laueverfahren erzielt man somit ein photographisches Dokument zur Entzifferung, das nach dem Vorschlag von Debye und Scherrer statt durch Auffangen der Sekundärstrahlen auf einer ebenen Platte durch Einschneidenlassen der bei dieser Methode charakteristischen Beugungskegel auf einen zylindrisch gebogenen Film entsteht, in dessen Achse das Untersuchungspulver sich befindet (Fig. 23).

Den anschaulichsten Erfolg zeitigt das Laueverfahren, insofern es dem Kristallographen unmittelbar ein höchst lehrhaftes Sinnbild von der Architektur der Feinbauformel des Materials gibt. Die Grundzüge der Bauart spiegeln sich

Fig. 22. Lauediagramm von Olivin auf {001}.

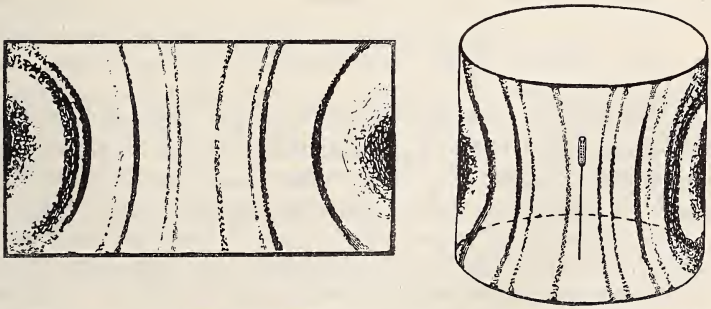


Fig. 23. Röntgenogrammetrisches Verfahren nach P. Debye und P. Scherrer.

gewissermaßen in ihm wieder[1]. Jeder Punkt des Musters eines Lauediagramms ist der Reflex einer Strukturfläche; es ist also nichts anderes als eine „gnomonische Reflexprojektion“ wichtiger Bauebenen, soweit sie in den konoskopischen Sehbereich des Versuchs fallen[2]. Der Zonenverband

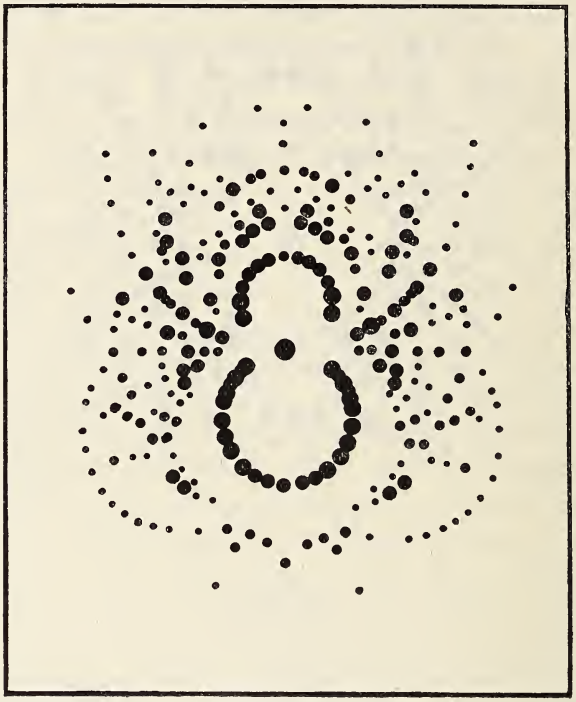


Fig. 24. Lauediagramm von Rohrzucker auf {100}.

[1] Man ist also nicht mehr auf die äußere Ornamentik sowie Spalt- und sonstige Kohäsionsflächen der kristallinen Körper angewiesen, wenn es heißt, ihre Struktur zu ergründen. Ja, ohne daß überhaupt Kristallflächen ein Material begrenzen, wenn es also z. B. lediglich in Körnerform vorliegt, ist die einschlägige Untersuchung möglich. Natürlich wird sie wesentlich unterstützt durch die Orientierung nach wenigstens einer Kristall- oder Spaltfläche (vergl. die Glimmeraufnahme Fig. 28 S. 93).

[2] F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme. 1. Mitteil. Ber. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 1915. 333.

In dem Diagramm des Cordierits Fig. 25b S. 88 z. B. sind an Strukturebenen nahe an 1000 durch Sekundärstrahl-Einstiche neben dem

drückt sich durch Punktzüge aus, die je nach der Stellung der Zonenachse zum einfallenden Röntgenstrahl auf der photographischen Platte (die man senkrecht zum Primärstrahl stellt) als Ellipse, Parabel, Hyperbel oder gerade Linie er-

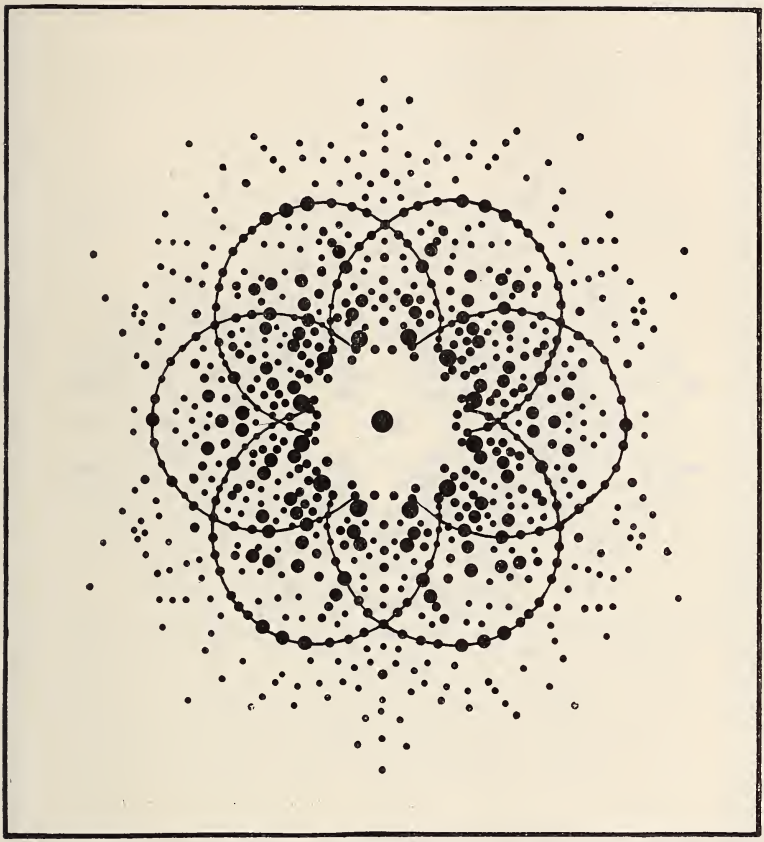


Fig. 25 a. Lauediagramm von Cordierit auf {001}.

scheinen (Fig. 22 S. 85). Hiernach sind diese Achsen, also die Hauptbaulinien im Kristall, leicht zu finden und damit die Flächen, in denen die Zonenrichtungen verlaufen. Die Atombelastung solcher Hauptbauebenen stellt sich durch das Pro-

Durchdringungspunkt des Primärstrahls photographisch vermerkt, eine erstaunliche, vielfältige, regelmäßige Aufteilung der in den Kristall eindringenden Lichtbewegung.

dukt von Atomgewicht und Atomzahl pro Quadratzentimeter dar. Es ist eine Aufgabe kombinierender Betrachtung, aus der Mannigfaltigkeit verschieden beladener Ebenen eine Struktur zusammenzustellen, die von Widersprüchen frei ist.

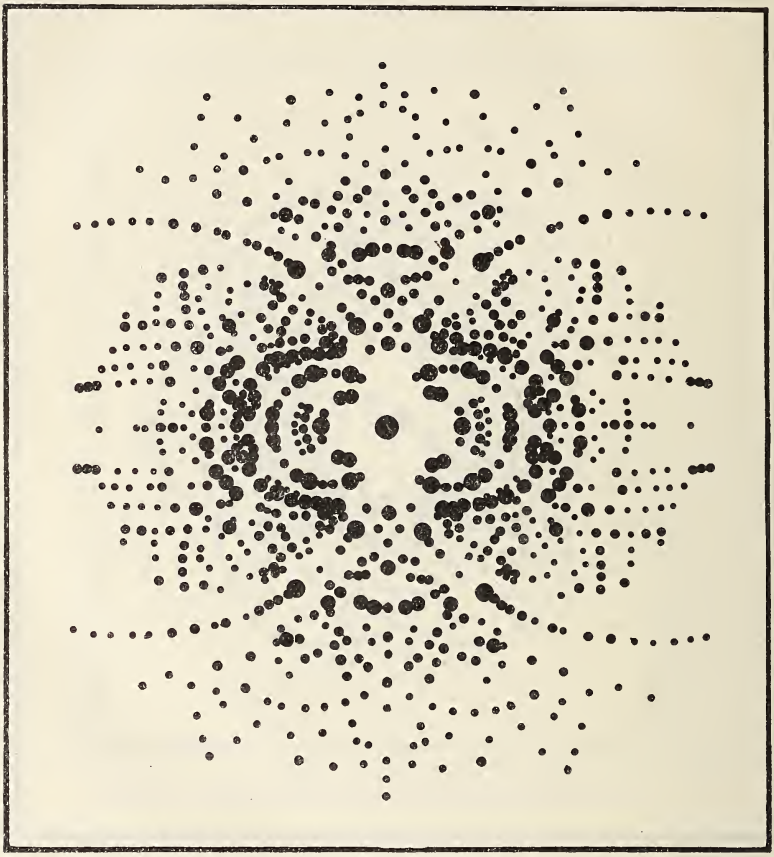


Fig. 25 b. Lauediagramm von Cordierit auf {100}.

Zu berücksichtigen ist, daß erfahrungsmäßig sich in ihren Lauediagrammen alle Kristallklassen ohne Symmetriezentrum so verhalten, als ob sie ein solches Symmetrieelement besäßen. Das zeigt in besonders einfacher Art z. B. die Fig. 24, die ein Lauediagramm auf {100} des monoklin sphenoidischen Rohrzuckers vorstellt, das trotz geometrisch fehlender Symmetrieebene in seinem Ebenmaß eine solche

aufweist, wie es der Zusatz eines Symmetriezentrums mit sich bringt.

Hieraus folgt, daß es nicht gelingen wird, z. B. den Hemimorphismus eines rhombischen Kristalls durch Laue-

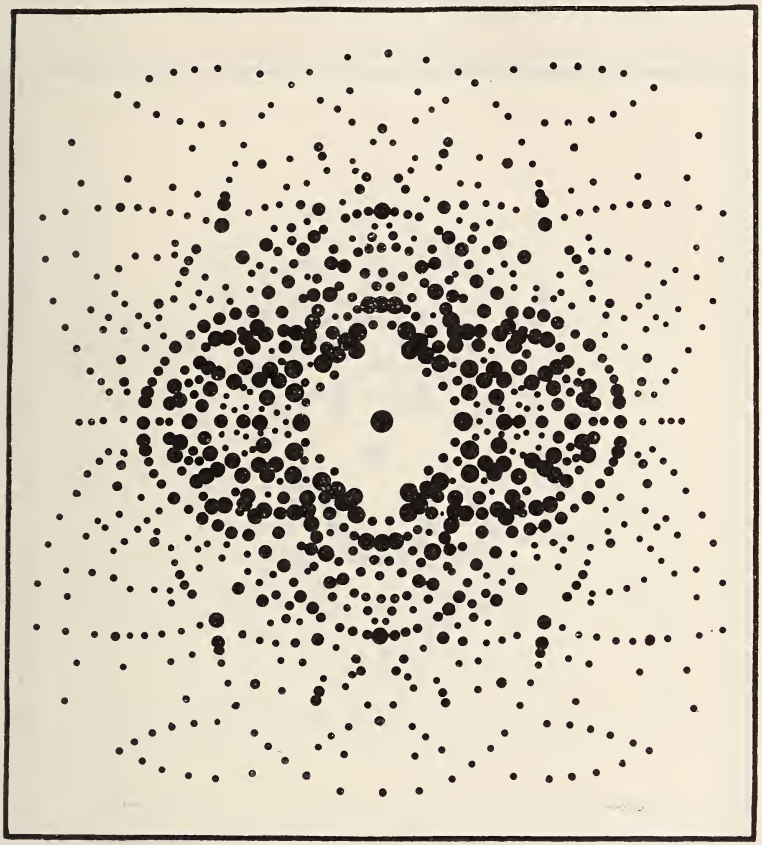


Fig. 25c. Lauediagramm von Cordierit auf {010}.

diagramme nachzuweisen und daß Schlußfolgerungen auf das Vorhandensein solcher Heteropolarität auf Grund der Diagramme nicht stichhaltig sind. Zur Zeit, als diese Verhältnisse noch nicht zu übersehen waren, haben z. B. H. Haga und F. M. Jaeger[1] gemeint, die „wahre Symmetrie" des

[1] H. Haga en F. M. Jaeger, Over de ware symmetrie van den cordieriet en den apophylliet. K. Akad. van Wetensch. Amsterdam. 1914. 430.

Cordierits als die eines rhombisch hemimorphen Minerals nachweisen zu können. Es müssen indes bei ihren Aufnahmen störende Einflüsse im Spiel gewesen sein, denn die von mir erzielten Cordieritphotogramme, die in den Fig. 25 a, b, c dargestellt sind, lassen keine Abweichung von dem normalen,

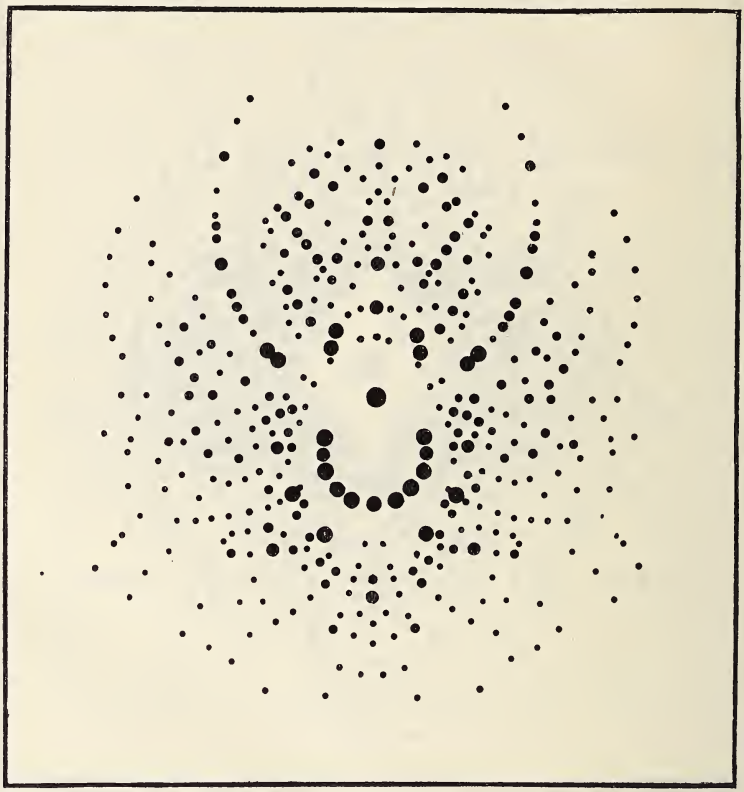


Fig. 26 a. Lauediagramm von Sanidin auf {001}.

auch bei rhombischer Holoedrie zu erwartenden Bildern erkennen.

Wie das Laueverfahren der Konoskopie, so ist die Bragg'sche Methode der Orthoskopie in kristallographischer Optik vergleichbar. Jede Richtung wird für sich untersucht. Das Debye-Scherrerverfahren ähnelt dem optischen Studium radialstrahliger Sphärolithe.

Durch viele Bemühungen von H. Haga und F. M. Jaeger, auch durch Veröffentlichung zahlreicher Lauediagramme meinerseits und gelegentliche Aufnahmen anderer Forscher sind außer den klassischen Diagrammen M. v. Laue's und seiner Mitarbeiter eine stattliche Reihe solcher Bilder zur

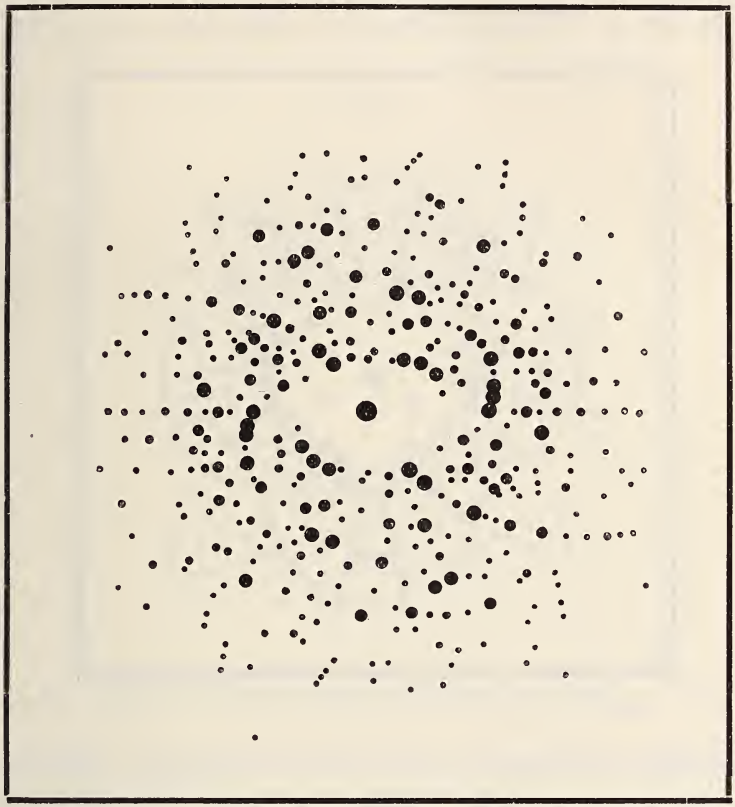


Fig. 26 b. Lauediagramm von Sanidin auf {010}.

Verfügung, die natürlich nur als erste Überblicke der Verhältnisse einzuschätzen sind und des Studiums nach einzelnen Gesichtspunkten harren.

Hier seien unter Berücksichtigung der allgemein wichtigen Fragen hinsichtlich Mimesie, Polymorphie, des Isomorphismus, der Morphotropie sowie der Isotypie, eine Anzahl von weiteren Aufnahmen als anschauliches Material veröffentlicht.

9.
Mimesie.

Da ist zunächst die Frage des Ausdrucks der Mimesie von Interesse. Im Hinblick auf die Erwägungen über die pseudotetragonale Art der Feldspate mögen hier Aufnahmen auf ihren {001} und {010} zusammengestellt werden, auf Flächen also, die im tetragonalen Sinne als {100} bezw. {110} gleich-

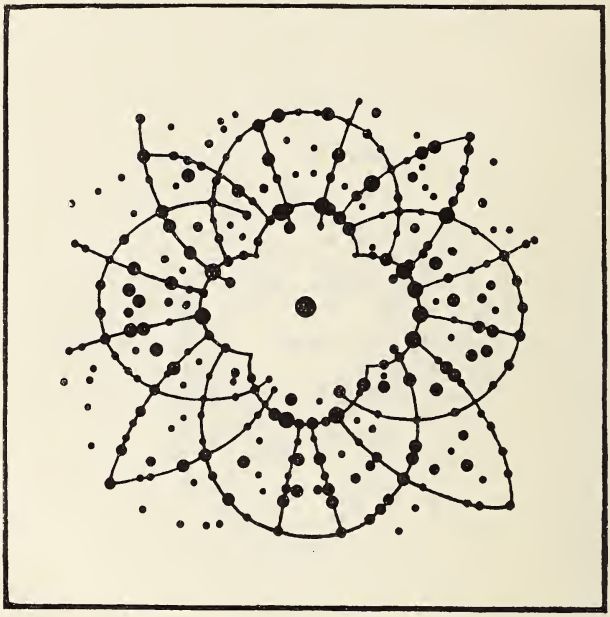


Fig. 27. Lauediagramm von Oligoklas auf einer Fläche senkrecht Achse a.

berechtigt erscheinen. Es ist nicht zu verkennen, daß auch in den Lauediagrammen Anklänge an diese Verwandtschaft der Richtungen innerhalb des röntgenkonoskopischen Sehwinkels sich herausheben, die zu beschreiben sich hier wohl erübrigt[1]. Andererseits drückt sich die immerhin doch kräftige Deformation des Raumgitters aus dem Tetragonalen ins Monokline mit $\sphericalangle (001) : (\bar{2}01) = 80^0\,18'$ statt 90^0 unter Erhaltung von $\sphericalangle (010) : (\bar{2}01) = 90^0$ gleichfalls deutlichst aus.

[1] Die pseudotetragonale Hauptachse (Kante P : M) verläuft in Fig. 26 a ({001}) von vorn nach hinten, in Fig. 26 b ({010}) schräg, entsprechend der üblichen Feldspataufstellung.

Hinsichtlich der weiteren Deformation ins Trikline, wie man sie bei den Plagioklasen findet, und der doch noch bestehenden Anklänge an tetragonale Bauart dürfte das Diagramm Fig. 27 von Bedeutung sein, das eine Aufnahme des Oligoklas von Bakersville vorstellt mit Achse P : M = a (also der pseudotetragonalen Hauptachse) als Richtung des Röntgen-Primärstrahls.

Noch mehr angenähert an höhere Symmetrie als die

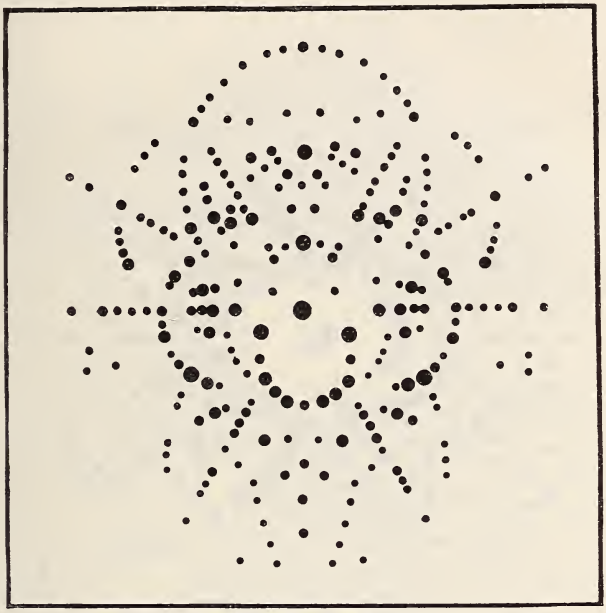


Fig. 28. Lauediagramm von Muscovit auf {001}.

Feldspate an tetragonale oder gar isometrische Syngonie sind die Glimmer an das hexagonale System.

Zur Illustrierung der Verhältnisse im Röntgenlicht diene die Aufnahme eines Muscovits nach {001} der Fig. 28, die in ihrer Deutlichkeit keine weitere Erklärung bezüglich der in Rede stehenden Umstände verlangt. Ganz besonders lehrhaft erscheinen mir die Ergebnisse einer entsprechenden kleinen Untersuchung am Aragonit von Bilin. Hier tritt das, was hinsichtlich der Mimesie interessiert, ohne weiteres durch die Ähnlichkeit der pseudohexagonal zusammengehörigen Bilder z. B. auf {110} und {010} hervor.

10.
Polymorphismus.

Auch die Fragen des Polymorphismus werden natürlich durch das neue Hilfsmittel in guter Hoffnung auf Weiter-

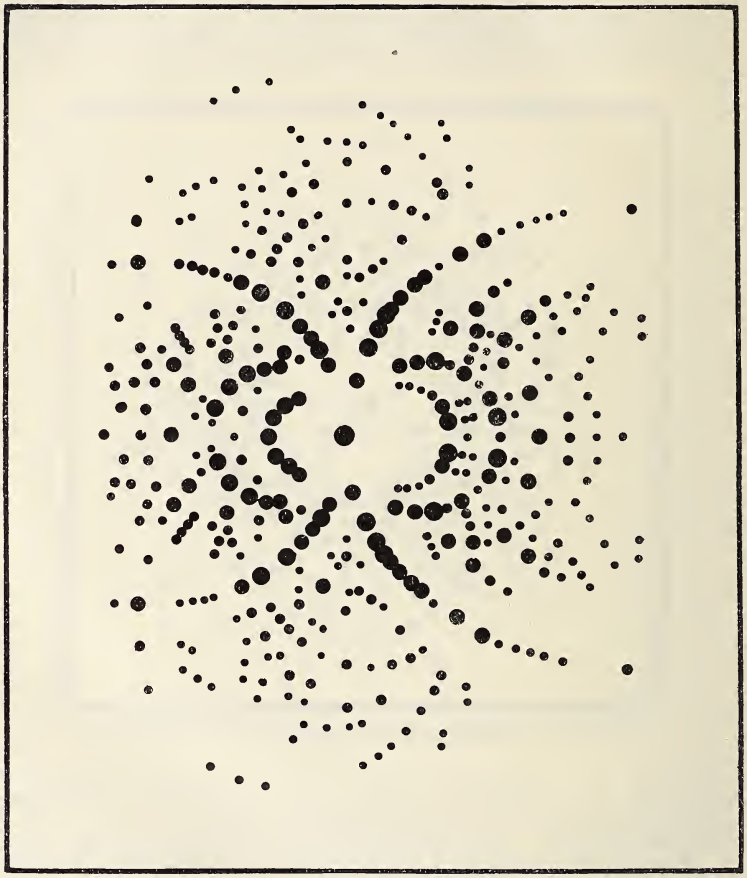


Fig. 29a. Lauediagramm von Aragonit auf {110}.

schreiten der Erkenntnis geprüft werden können. Besonders anziehend sind die Fälle der Umwandlung unter Erhaltung des äußeren Kristallgebäudes, also mit den Anzeichen, daß sie wenig tiefgehende Umstellungen im Feinbau ausmachen. Bereits H. Haga und F. M. Jaeger haben in der Hinsicht

den Boracit herangezogen[1]. Das Beispiel des Quarzes soll in diesem Jahrbuch demnächst ausführlich behandelt werden. Möge daher hier lediglich vermerkt werden, daß die Quarz-Lauediagramme den Wechsel der trigyrischen in hexagyrische

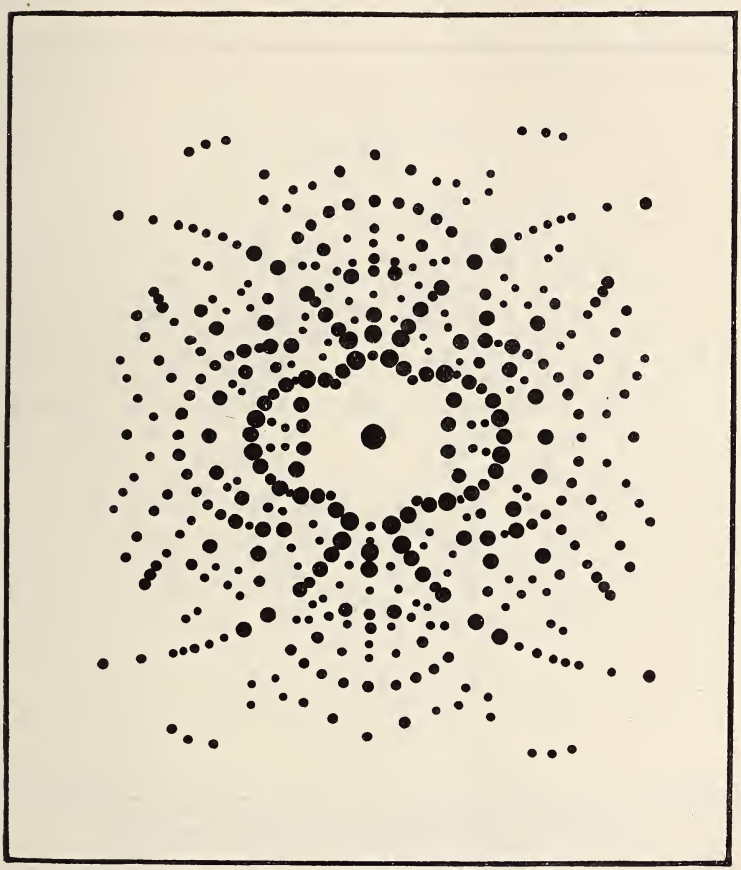


Fig. 29 b. Lauediagramm von Aragonit auf {010}.

Bauart bei 573° vortrefflich heraustreten lassen. Die weit kräftigere Wandlung, die sich bei der Änderung von

[1] H. Haga and F. M. Jaeger, Röntgenpatterns of Boracite, obtained above and below its inversion-temperature. K. Akad. van Wetensch. Amsterdam. 1914. 792.

$CaCO_3$-Aragonit (spez. Gew. = 2,93) in $CaCO_3$-Kalkspat (spez. Gew. = 2,71) vollzieht, bei der, wie bekannt, zumeist eine Zertrümmerung des Kristallgebäudes in Teile eintritt, an denen man aber noch die Beibehaltung der Achsen c erkennen kann, möge in den Fig. 30a und b gezeigt werden.

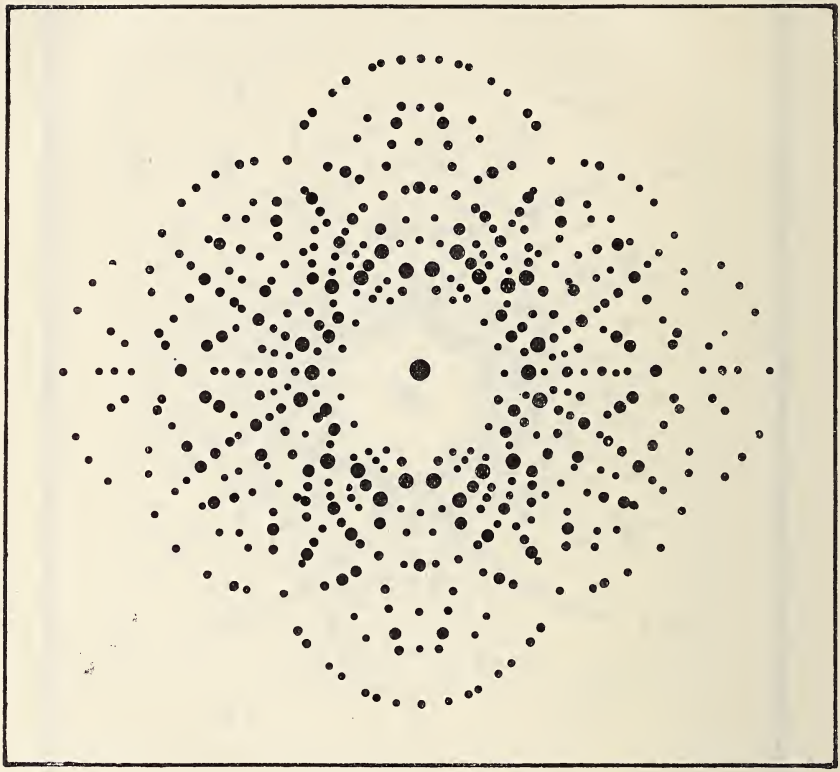


Fig. 30a. Lauediagramm von Aragonit auf {001}.

Im Feinbauschema kann man die polymorphe Umwandlung in mannigfacher Weise durch Transmutationen der Architektur veranschaulichen. In dem Sinne, daß in solchen Schematen kristallstereochemische Formeln vorliegen, erscheinen alle Modifikationsänderungen als chemische Akte. Die Vorstellung, daß es sich hierbei um Bildung neuer Moleküle handele, ist aber fallen zu lassen. Vielmehr sind alle Abstufungen anzunehmen von einer Veränderung ledig-

lich des Baus der Atome bis zu Umstellungen polyatomiger Komplexe. Parallelverschiebungen (Translationen) oder Drehungen von Atomtafeln werden vielfach an den einschlägigen Vorgängen Anteil haben. So läßt sich am fingierten Beispiel des Anhydrits zeigen, wie sich bei festliegendem Ca

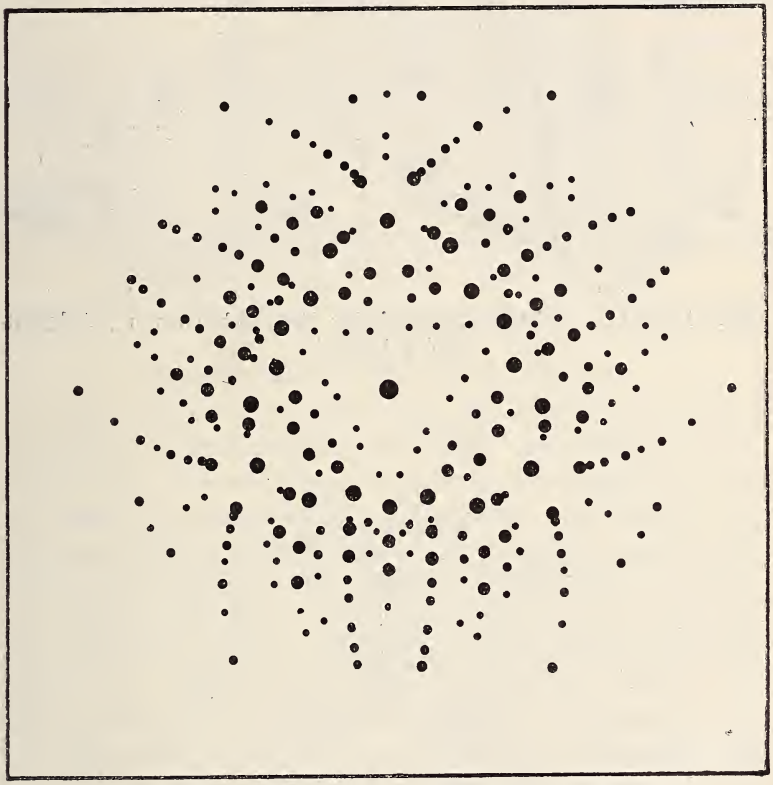
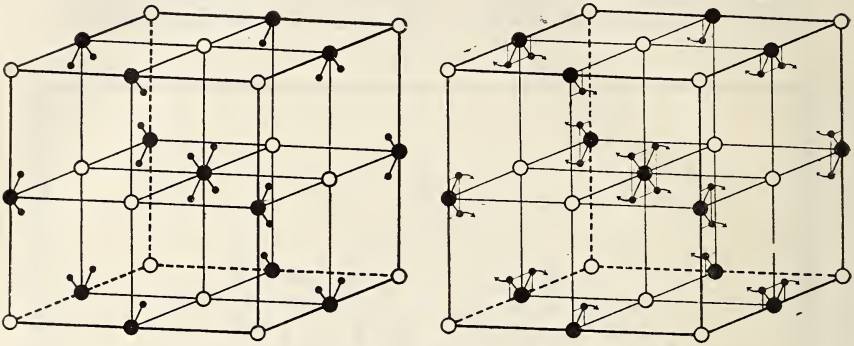


Fig. 30 b. Lauediagramm von Kalkspat auf {0001}.

und S der Übergang in die monokline α-Anhydrit-Modifikation durch eine leichte Drehung von O_4-Atomtafeln je um S als Angelpunkt erklären mag. Es spielen hierbei die Beziehungen der einzelnen Kristallsysteme hinsichtlich allgemeiner Symmetrieanlage des Feinbaus und auch der Winkelgrößen eine Rolle, so insbesondere die Verwandtschaften des isometrischen Systems mit den trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Syngonien. Ein theoretisches Beispiel wurde

von P. Niggli im Zinksulfid bereits herangezogen[1]. Das Schema der Zinkblende ist in Fig. 6d S. 60 gegeben. Bei ihm liegen parallel zu den Tetraederflächen Atomtafeln,



31 a 31 b

Fig. 31 a und b. Kristallstereochemisches Formelschema von β-Anhydrit und α-Anhydrit.

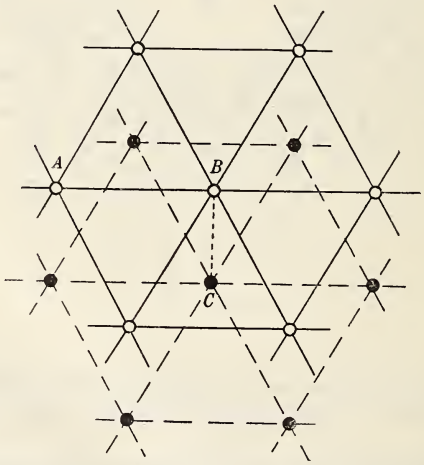


Fig. 32. Kristallstrukturelles Schema der Modifikationsänderung Zinkblende ⟶ Wurtzit. Nach P. Niggli.

die abwechselnd jeweils aus Zn und aus S bestehen. In Fig. 32 ist nach P. Niggli in Projektion auf {111} die Auf-

[1] P. Niggli, Über den Bau einfacher und isotyper Kristalle und den Einfluß äußerer Faktoren auf die Kristallstruktur. Ber. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 1915. 364.

einanderfolge zweier Zinkebenen gekennzeichnet. Es bedarf, wie P. Niggli zeigte, nur einer Translation der einen Ebene um den Betrag BC, auf daß sich das Raumgitter des Wurtzit mit senkrecht untereinanderliegenden Zn-Punkten hexagonal (hemimorph) aufbaut. Der Abstand gleichatomiger Ebenen bleibt fast derselbe, wie die geringe Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes von Zinkblende (G. = 4,06) und Wurtzit (G. = 3,98) zeigt. Dementsprechend wandelt sich das Achsenverhältnis, das im isometrischen System, wenn man es hexagonal (mit der Oktaedernormale als Hauptachse) anführt, 1 : 0,816 beträgt, lediglich in 1 : 0,8173 um. Eine nur wenig größere Veränderung der Distanzierung ist beim Jodsilber anzunehmen [1].

AgJ hexagonal	a : c = 1 : 0,8196.	Spez. Gew. = 5,67.
AgJ isometrisch	a : c = 1 : 0,816.	Spez. Gew. = 5,77.

11.
Isomorphismus und Morphotropie.

Der Isomorphismus wird sich voraussichtlich kristallstrukturell wesentlich oder doch in sehr vielen Fällen als ein Austausch verwandter Baugruppen darstellen, beispielsweise von Atomen Silber gegen Gold eines Kristalls, von Ag_2 gegen Pb im PbS des Bleiglanz, von NH_4 gegen K im Alaun, von SeO_4 gegen SO_4 in MSO_4 (wobei weiter der Bauteil M gegen M′, M″ u. a. ausgewechselt werden kann), von Al_2O_3 gegen Fe_2O_3 usw. Als Beispiel mögen die Fig. 33 a und b dienen, bei denen zwei isomorphe Substanzen MSO_4 und $MSeO_4$ hinsichtlich der axialen Lagerung der Bauteile M und SO_4 bezw. SeO_4 zueinander dargestellt sind. Es handelt sich also hier um einen kristallstrukturellen Umbau ohne oder mit geringer Änderung des Bautypus in geometrischer und valenzchemischer Hinsicht. Mancherlei Abstufungen werden zur morphotropischen Wirkung hinüberführen. Lehrreich sind in der Hinsicht die triklinen Feldspate. Nach schon älterer kristallo-

[1] Beim Kohlenstoff hingegen wird die entsprechende Umstellung sehr beträchtliche Maßveränderungen in sich schließen. Es zeigt sich das im sehr abweichenden spezifischen Gewicht der Modifikationen.

C Graphit hexagonal (bezw. trigonal)	a : c = 1 : 0,81.	Spez. Gew. = 2,3.
C Diamant isometrisch	a : c = 1 : 0,816.	Spez. Gew. = 3,5.

graphischer Annahme besteht die Beziehung zwischen Albit und Anorthit in einem gleichzeitigen Austausch von Ca gegen Na und von Al gegen Si der Formel des Natriumfeldspats. Dem werden die fingierten Feinbauschemata der Fig. 34 a und b gerecht. Die enge Verwandtschaft heben auch die Laue-

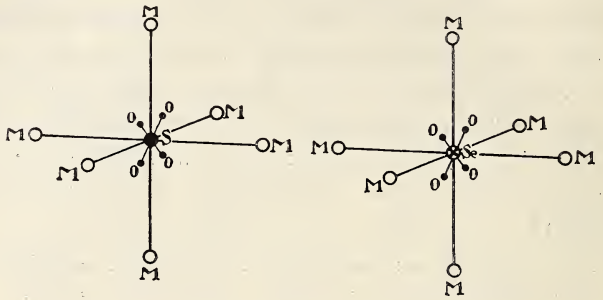
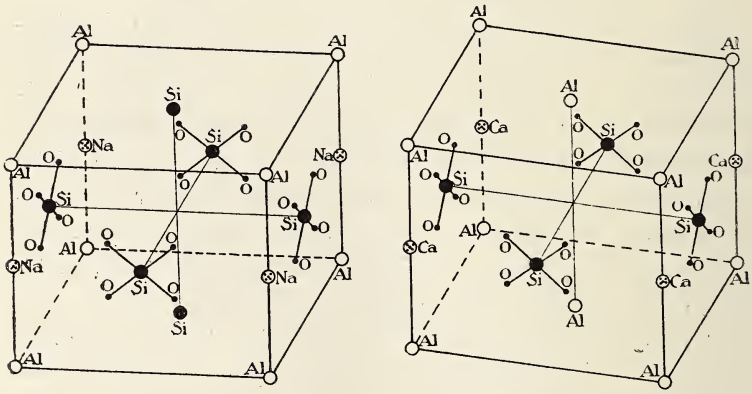


Fig. 33 a und b. Kristallstereochemisches Schema der isomorphen Stoffe MSO_4 und $MSeO_4$.



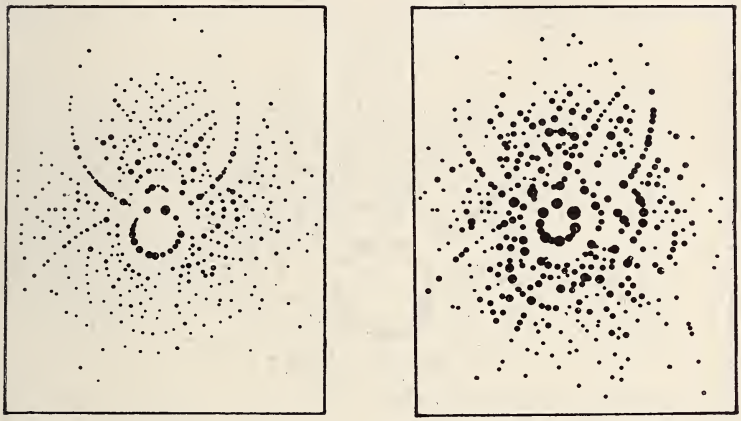
34 a 34 b

Fig. 34 a und b. Kristallstereochemische Schemata der isomorphen Stoffe Albit und Anorthit.

diagramme von {001} einerseits des Albits (Fig. 35 a) und andererseits des Anorthits (Fig. 35 b) heraus. Wie sich die Valenzachsen aufteilen lassen, ist methodisch in den Fig. 21 a und b bereits dargelegt worden.

Bei einer isomorphen Mischung würde es sich nach obigem um einen Austausch von Baugruppen ähnlicher

tektonischer Wirksamkeit handeln. Damit ist natürlich nicht der Fall einer gröberen Vermischung in Gestalt von bedeutenderen Baumassen von unregelmäßiger oder etwa Lamellenform ausgeschlossen. Auf solche Möglichkeiten deutet ja die Erscheinung isomorpher Schichtung hin, die bis zu sehr kleinem Maße heruntergehen könnte und dann zwar der Beobachtung mit Licht von der Wellenlänge $5 \cdot 10^{-5}$ cm entgehen mag, aber dem Röntgenlicht gegenüber sich selbst bei amikronischen Maßen nicht verbergen kann, wie spätere Untersuchungen zeigen mögen.



35 a 35 b

Fig. 35 a und b. Lauediagramme von Albit auf {001} und von Anorthit auf {001}.

Die Morphotropie kennzeichnet sich gegenüber der Isomorphie lediglich durch kräftigere Wirkung des Bauteilersatzes, wie er sich z. B. einstellt, wenn im $KAlSi(SiO_4)_2$ das Kalium gegen Natrium ersetzt wird. Dieser morphotropische Vorgang ist wesentlich kräftiger als beim gleichzeitigen Ersatz von Na durch Ca und von Si durch Al, insofern eine Deformation des monoklinen in ein triklines Raumgitter sich einstellt, wobei also außer einer Veränderung des Abstandes der Teilchen eine Winkeländerung der Baulinien in dem Sinne statthat, daß die Symmetrieebene und die digyrische Symmetrieachse verloren gehen, als Symmetrieelement mithin nur das Symmetriezentrum verbleibt. Daß

bei alledem aber doch eine sehr große Verwandtschaft im Feinbau zwischen den beiden Substanzen besteht, zeigt die Betrachtung ihrer Kristallformen und in sehr schöner Weise auch der Vergleich von Lauediagrammen (Fig. 26a S. 90 und Fig. 36). Es sei in der Hinsicht (nähere Erörterung für später vorbehalten) auf einige kennzeichnende Einzelheiten dieser Bilder

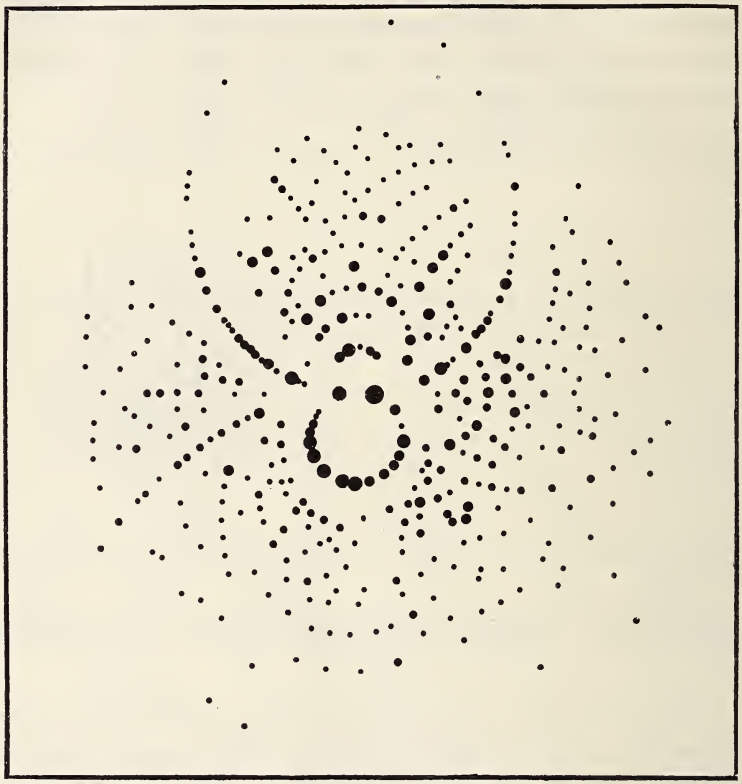
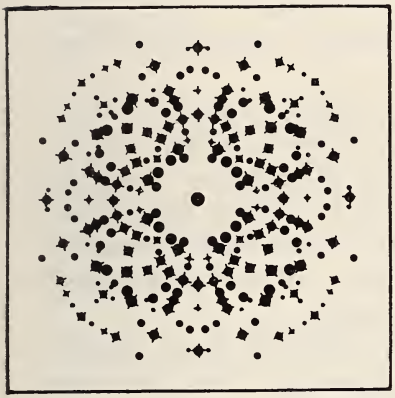


Fig. 36. Lauediagramm von Albit auf {001}.

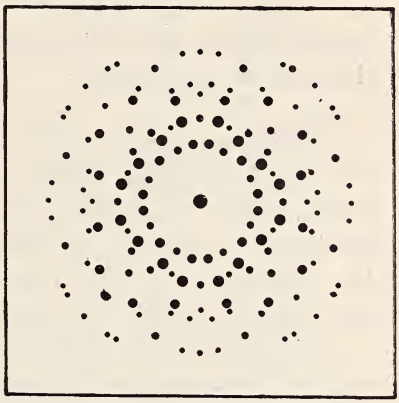
aufmerksam gemacht: so auf das Herausheben des weit nach oben geschwungenen Bogens, der die c-Achsenzone vorstellt, ferner des kräftigen gedrungenen Bogens (der {$\bar{2}01$} enthält) sowie auf die den oberen Innenbogen begleitenden „leeren Straßen“ (wie man die freien Streifen nennen könnte) und auf die „Höfe“, durch welche der Innenbogen {h k o} zieht.

Noch ein zweites Beispiel morphotropischer Wirksamkeit, das ich gleichfalls durch mineralogisch interessante

Lauediagramme belegen möchte, sei hier angeführt. Es bezieht sich auf Magnetit $Fe\,Fe_2\,O_4$ und Kupferkies $Cu_2\,Fe_2\,S_4$, deren Analogie in dieser Schreibweise, welche voraussichtlich den Baugruppen entspricht, hervortritt. Der isometrische Magnetit und der zumeist für tetragonal angesehene Kupferkies stehen sich geometrisch und in der Zwillingsbildung nahe: (111) : ($1\bar{1}1$) bei Magnetit 70° 31,5′, bei Kupferkies 71° 20′. Der morphotropische Effekt tritt hiernach in einer Systemerniedrigung bei geringer Winkelwandlung heraus. Daß in der Tat innerliche Verwandtschaften zwischen diesen



37 a



37 b

Fig. 37 a und b. Lauediagramme von Magnetit auf {001} und von Kupferkies auf {001}.

Stoffen bestehen, mögen die Lauediagramme Fig. 37 a und b zeigen. In ersterem sind die gemeinsamen Reflexe angekreuzt.

Auffassungen, die wie die oben geübten vom Standpunkt der Mechanik ausgehen, machen es leichter verständlich, daß Substanzen, die in ihrem chemischen Wesen sehr erheblich voneinander abweichen, kristallstrukturell nahe verknüpft sein können. Wenn K im Alaun durch $N\,H_4$ ersetzt wird, so ist der chemische Effekt nicht groß; auch die Kristallstrukturen werden sehr ähnlich sein. Die Baugruppe $N\,H_4$ erfüllt die Aufgabe des Bauteils K in fast gleicher Art. Kristallstrukturell ähnlich sind aber auch $Na\,Cl$ und $Na\,Cl\,O_3$. Ihre elementaren Bauteile sind die Ionen Na und Cl bezw.

Na und ClO_3; der chemische Effekt ist sehr beträchtlich, der mechanische nicht sonderlich groß.

Ganz den Anschauungen A. Werner's gemäß wird man erwarten, daß sich im Feinbau selbst Stoffe wie H_2O und ein Sauerstoffsalz, etwa MSO_4, geometrisch vertreten können. So eigenartig es kristallographisch auch klingen mag, daß Beziehungen in der Hinsicht zwischen $CaSO_4 . 2H_2O$ (Gips) und $K_2SO_4 . CaSO_4 . H_2O$ (Syngenit) vorhanden sein könnten, so würde das nicht mehr so überraschen, wenn man die beiden Stoffe kristallstrukturell auffassen könnte als

$$CaSO_4 \begin{cases} H_2O \\ H_2O \end{cases} \text{ und } CaSO_4 \begin{cases} K_2SO_4 \\ H_2O \end{cases}$$

Darauf deutet die kristallographische Betrachtung dieser Minerale in der Tat hin:

Gips	a : b : c	= 0,6895 : 1 : 0,4132; β = 81° 2′
Syngenit (nach Rumpff)	a/2 : b : c/2	= 0,6900 : 1 : 0,4334; β = 76 6

Der morphotropische Effekt in der Prismenzone ist äußerst gering, wobei zu bedenken ist, daß es sich bei der Hälftung der Achse a nicht um eine Willkürlichkeit handelt angesichts des Faktors $\frac{1}{2}$ und des Umstandes, daß die entsprechende Form beim Syngenit oft genug auftritt.

Die Deformation drückt sich wesentlich in der Neigung und im Auftreten der Schrägformen aus. Die Verflachung der Syngenite nach {100} wird man auf den Charakter dieser Ebene als sehr ausgesprochener Zwillingsfläche zurückführen.

Im Grunde sind ja auch Ersetzungen von H durch OH, NH_2, NO_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7 usw. keine weniger schwerwiegende architektonische Wandlungen als der Ersatz von H_2O durch $K_2(SO_4)$, und so mögen sich noch manche ähnliche Fälle bei anorganischen Stoffen ergeben, etwa ein Ersatz von S durch (SO_4) u. a. m.

12.
Isotypie.

In diesem Sinne darf auch die Erscheinung der Isotypie aufgefaßt werden, bei der stofflich sehr verschiedene, aber durch das Band chemisch einfacher Zusammensetzung vereinte Stoffe nicht nur eine Bevorzugung hochsymmetrischer Achsenkreuze zeigen, sondern dazu, innerhalb der Kristall-

systeme, noch eine sehr große Ähnlichkeit in den goniometrischen Werten. Dahin rechnen z. B. so verschiedene Stoffe, wie sie in folgender Tabelle vereinigt sind.

1. Magnesiumtypus.

	a : c	(0001 : 10$\bar{1}$1)
Magnesium Mg	1 : 1,6391	62° 9′
Beryllium Be	1 : 1,5802	61 17
Cadmium Cd	1 : 1,6554	62 23
Iridosmium (Ir, Os)	1 : 1,6288	62 0
Graphit	1 : 1,63	62 0
Zinkoxyd Zn O	1 : 1,6219	61 54
Berylliumoxyd Be O	1 : 1,6305	62 2
Würtzit Zn S	1 : 1,6006	61 35
Greenockit Cd S	1 : 1,6218	61 54
Magnetkies Fe S	1 : 1,6502	62 19
Covellin Cu S	1 : 1,5888	61 24
Arsennickel Ni As	1 : 1,6389	62 9
Antimonnickel Ni Sb	1 : 1,7220	63 18
Jodsilber Ag J	1 : 1,6392	62 9
Eis H_2O	1 : 1,617	61 50
Tridymit (über 130°) SiO_2	1 : 1,6530	62 21
Jodcadmium CdJ_2	1 : 1,5940	61 29
Bleijodid PbJ_2	1 : 1,6758	62 40
Karborund C Si	1 : 1,6324	62 3
Kupferglanz (pseudohexagonal) Cu_2S	1 : 1,6707	62 36
Chrysoberyll (pseudohexagonal) $BeO . Al_2O_3$	1 : 1,6231	61 55

2. Arsentypus.

	a : c	(10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1)	(0001) : (22$\bar{4}$3)
Arsen As	1 : 1,4025	94° 5′	61° 52′
Antimon Sb	1 : 1,3236	92 53	60 27
Wismut Bi	1 : 1,3035	92 20	60 5
Tellur Te	1 : 1,3298	93 3	60 35
Selen Se	ähnlich Te		
Schwefel S	1 : 1,5245	97 42	63 48
Zink Zn	1 : 1,3564	93 46	61 4
Millerit Ni S	1 : 1,3108	92 32	60 13
Eisenglanz Fe_2O_3	1 : 1,3656	94 0	61 13
Titanoxyd Ti_2O_3	1 : 1,3167	92 42	60 20
Korund Al_2O_3	1 : 1,3633	93 56	61 11
Chromoxyd Cr_2O_3	1 : 1,3688	94 5	61 17
Brucit $Mg(OH)_2$	1 : 1,5208	97 38	63 45
Pyrochroit $Mn(OH)_2$	1 : 1,3999	94 52	61 49

3. Quarztypus.

	a : c	(10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1)	(0001) : (40$\bar{4}$3)
Quarz SiO_2	1 : 1,0999	85° 45′	60° 26′
Zinnober Hg S	1 : 1,1453	87 23	59 26

Es kommt hinzu, daß zwischen den isotypen Gruppen deutliche Beziehungen bestehen. Die in obiger Tabelle jeweils zuletzt angeführten Winkelwerte geben darüber Aufschluß. Alle drei Typen haben also untereinander und mit dem isometrischen System enge Verwandtschaft. Es scheint also, daß es sich bei ihnen außer um den sehr reichlich vertretenen isometrischen Typus um seine Deformationen handelt,

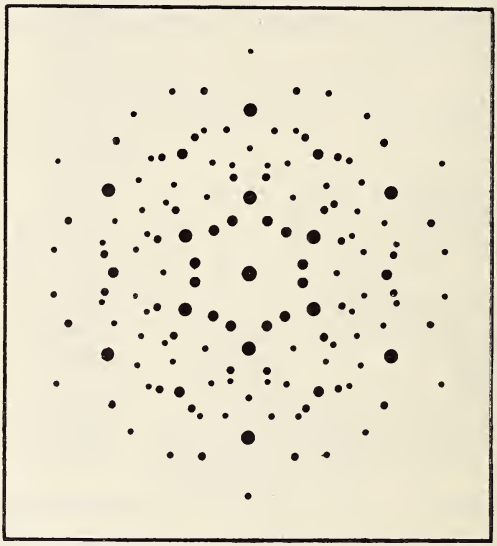


Fig. 38 a. Lauediagramm von Diamant auf {111} (Zwilling).

die gruppenweise um annähernd gleiche Größe beim Ersatz der Bauteile erfolgt sind.

Dabei spielen weit mehr mechanische Stabilitätsgesetze eine Rolle als die Regeln chemischer Verwandtschaft.

In dem Sinne lassen sich die Verhältnisse des Isomorphismus, der Morphotropie und Isotypie in eine Reihe ordnen. Kommt es in einem System zum Ersatz von Baugruppen chemisch ähnlichen Charakters, so ist die Änderung der Geometrie und Physik des Gebildes gering. Kräftigere Wirkungen als bei solchen isomorphen Wandlungen werden erzielt bei stärkeren Unterschieden der sich vertretenden Baugruppen. Handelt es sich um nicht verwickelt zusammen-

gesetzte Gebilde, so können, wie die Erfahrung zeigt, stofflich sehr verschiedene Baugruppen sich vertreten, ohne daß die Architektur einer Deformationsgruppe sich erheblich ändert. Bestehen bleibt daher jeweils die Verwandtschaft zum isometrischen System, wie das auch in dem Umstande sich heraushebt, daß öfter polymorphe Modifikationen der Stoffe solcher Isotypen vorkommen oder angenommen werden können,

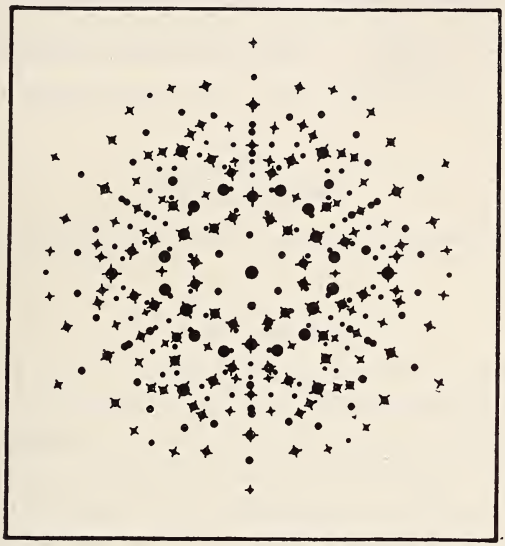


Fig. 38 b. Lauediagramm von Karborund auf {0001} (Zwilling).

von denen eine Art dem isometrischen System angehört; enantiotrope Wandlungen in diesem Sinne sind bei verschiedenen dieser Substanzen auszuführen.

Im Hinblick auf solche Verhältnisse hat es Interesse, Lauediagramme hierhergehöriger Körper, als Anzeichen der Kristallstruktur, zu vergleichen. Seien zu dem Zwecke z. B. Aufnahmen der Oktaederfläche eines Diamantzwillings (Fig. 38 a) und der Basisebene von Karborund (CSi) wiedergegeben (Fig. 38 b), bei denen, wie die Ankreuzungen in Fig. 38 b zeigen, alle Reflexe und Reflexzüge des Diamanten in dem Bilde des Karborunds enthalten sind. Die Diamantstruktur steckt also gewissermaßen auch im

Karborund. Der Zutritt des Si zum C wirkt lediglich im Sinne einer Komplikation und einer geringfügigen Deformation des isometrischen Feinbaus in einen wirteligen mit einer Oktaedernormalen als Wirtelachse, so daß im wesentlichen nur einige neue zu den alten Reflexen im Spektrum des Diamanten kommen. Das beteiligte Siliziumgitter wird dem des Kohlenstoffs entsprechen.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Gross, danke ich auch an dieser Stelle bestens für seine Hilfeleistung.

Leipzig, Inst. f. Min. u. Petrogr. d. Universität.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: 1916_2

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntnis des Feinbaus der Kristalle. 47-108