

## Über den Bau einfacher und isotyper Kristalle und den Einfluß äußerer Faktoren auf die Kristallstruktur.

Von

PAUL NIGGLI.

Die kristallographischen Untersuchungen haben eine Reihe von geometrischen Beziehungen zwischen verschiedenen Kristallarten zutage gefördert, die notwendigerweise strukturell begründet sein müssen. Nun, da die Anordnung der elementaren Baugruppen eines Kristallgebäudes der experimentellen Untersuchung zugänglich ist und das Problem der Kristallstruktur dem Wesen nach als gelöst betrachtet werden kann, gewährt es keine Schwierigkeit den Kern dieser Beziehungen herauszuschälen. Es mag gerade in diesem frühen Stadium der Erkenntnis des Kristallaufbaues von Wert sein, darauf aufmerksam zu machen, in welcher einfacher Weise schon lange bekannte kristallographische Beziehungen, beispielsweise die der *Isotypie* (nach F. RINNE<sup>1)</sup>), in konsequenter Auffassung der neuen Theorie zum Ausdruck kommen. Dadurch, daß jetzt schon manche kristallographische Probleme im gewissen Sinne einfacher und verständlicher werden, erweist sich die, übrigens dem Prinzip nach nicht neue sondern bereits seit Jahren von P. GROTH vertretene, Anschauung über die Kristallstrukturen als verwendungsreich. In diesem Zusammenhang möge auf die eingehenden Untersuchungen von M. BORN<sup>2)</sup> hingewiesen werden, in denen gezeigt wird, daß die dem kristallisierten Zustande eigentümlichen Erscheinungen, wie Elastizität, Verhalten dem elektrischen und

---

1) F. RINNE. N. Jahrb. f. Mineral. 1894, Bd. I, S. 1.

2) M. BORN. Dynamik der Kristallgitter. Leipzig 1915. P. P. EWALD  
Diss. München 1912.

magnetischen Felde gegenüber, sich, was bislang nicht der Fall war, theoretisch ableiten lassen, wenn man die „neue“ strukturelle Annahme macht. Also auch in rein physikalischem Sinne bedeutet die gewonnene Erkenntnis einen großen Fortschritt.

## I.

Es seien in Kürze die Grundlagen der experimentellen und theoretischen Erforschung der Kristallstrukturen zusammengefaßt.

Bei der von M. von LAUE erstmals angeregten Durchleuchtung von Kristallen mit Röntgenstrahlen<sup>1)</sup> wirken nach den Deutungen von W. H. und W. L. BRAGG<sup>2)</sup> die Atome als Beugungszentren und das Beugungsvermögen scheint in erster Linie vom Atomgewicht abhängig zu sein. Durch Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden ist es deshalb, wenigstens bei einfach gebauten Verbindungen, möglich, die Lage der Atomschwerpunkte oder der Schwerpunkte von Atomkernen im Kristallgitter anzugeben. Die Abstände der Gitterebenen sind von der Größenordnung der Atomabstände, so daß man formal die Kristallgitter als ineinandergestellte Atomraumgitter auffassen kann. (P. GROTHS Darstellungsweise.)

Rein mathematisch ist die Theorie der Kristallstrukturen neben anderen von BRAVAIS, WIENER, SOHNCKE, JORDAN, FEDOROW und SCHOENFLIES behandelt worden. Die allgemeinste Darstellung ist die von A. SCHOENFLIES.<sup>3)</sup>

Die 14 BRAVAIS'schen Raumgitter von der Symmetrie der holocdrischen Formen der 7 Kristallsysteme (1 = triklin, 2 = mo-

1) Siehe besonders die in diesen Berichten erschienene Abhandlung von F. RINNE. Bd. LXVII<sub>304</sub>, 1915. Herrn Geheimrat RINNE bin ich für manche Anregung zu ganz besonderem Dank verpflichtet, dem ich hier gern Ausdruck verleihe.

2) W. H., W. L. BRAGG, Proc. of Roy. Soc. und Z. f. anorg. Chemie, 90<sub>153</sub> ff., 1914, P. P. EWALD, W. FRIEDRICH, Annalen der Physik, 44<sub>1185</sub>, 1914. R. GLOCKER, Annalen der Physik 1915, 376. Die speziellen von BRAGG mitgeteilten Strukturbilder werden im Folgenden als richtig erachtet. Wesentlich für die Ableitung ist aber nur die Richtigkeit des allgemeinen Prinzipes, demzufolge die Dimensionen der Elementarraumgitter derart sind, daß die Kristallbindungskräfte Kräfte zwischen Teilmolekülen oder Atomen sein müssen. Das scheint mir außer Frage zu stehen.

3) A. SCHOENFLIES, Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig 1891.

noklin, 4 = rhombisch, 1 = hexagonal, 1 = rhomboedrisch, 2 = tetragonal, 3 = regulär) sind die Translationsgruppen  $T$  in der SCHOENFLIES'schen Darstellung. Für jede Kristallklasse erhält man die möglichen verschiedenartigen Raumgruppen, indem man die Translationsgruppen den, mit der Symmetrie der einzelnen Kristallklassen verträglichen, Raumoperationen unterzieht, wobei zu bedenken ist, daß Drehachsen Schraubenachsen und Spiegelebenen Spiegelgleit-ebenen werden können. Es gibt 230 derartige Raumgruppen, in denen alle geometrisch möglichen 32 Kristallklassen vertreten sind. Wenn den Massenteilchen in den Raumgruppen nur allgemeine Lagen zukommen, also kein einziges Symmetrieelement der Raumgruppe in ihnen liegt, so ergibt sich die Kristallsymmetrie lediglich aus der Anordnung der Teilchen. Kommen ihnen spezielle Lagen zu, so vertreten die Massenteilchen selbst noch gewisse Symmetrieelemente. Es ist nun wichtig, wie das A. SCHOENFLIES<sup>1)</sup> und A. JOHNSEN<sup>2)</sup> taten, die Lage der Atome auf diese Eigenschaft hin zu prüfen. In den bis jetzt untersuchten Fällen kommen den Atomen in der Hauptsache ziemlich spezielle Lagen zu. Notwendigerweise müssen sie (als Ganzes genommen) dann mindestens die Symmetrie besitzen, die der betreffenden speziellen Lage in der Raumgruppe eigen ist. JOHNSEN hat dafür den Begriff der Minimalatomsymmetrie geprägt. Es kann dann auch ein Teil der Kristallsymmetrie im Atombau, ein Teil in der gegenseitigen Lage der Atome zueinander liegen.<sup>3)</sup>

Wenngleich die bis jetzt untersuchten Körper besonders einfache Verbindungen waren, bei denen eine spezielle Lage der Teilchen eher zu erwarten ist, so zeigt dies dennoch, daß, allgemein gesprochen, das Problem der Kristallstrukturen nicht durch die regelmäßige Anordnung beliebig gestalteter Atome gelöst werden kann, sondern, daß in der Struktur der Atome selbst oft bereits ein Teil der Kristallinität der Verbindung liegt.

1) A. SCHOENFLIES, Z. f. Krist. 54, 515, 1915.

2) A. JOHNSEN, Physikalische Zeitschrift 16, 269, 1915.

3) Es ist, wenn die Atome nur ausgezeichnete Lagen besetzt halten, auch unmöglich aus der Struktur allein die Kristallklasse einer Kristallart abzuleiten. Es gibt oft sehr viele SCHOENFLIES'sche Raumgruppen verschiedener Kristallklassen, die dann äußerlich mit der Anordnung übereinstimmen. Die 230 Anordnungs-Varietäten reduzieren sich bei Besetzung von nur kristallonomisch wichtigen Punkten auf eine viel geringere Zahl.

Denken wir uns nun eine der SCHOENFLIES'schen Translationsgruppen und in dieser in beliebiger Lage verschiedene Atome. Je nach den Symmetrieverhältnissen der speziellen Raumgruppe tritt ein Punkt innerhalb desselben Grundparallelepipedons ein- oder mehrfach auf. Die Anzahl des Auftretens eines konstruktiven Punktes im BRAVAIS'schen Parallelepipedon einer bestimmten Raumgruppe ist äußerst wichtig. Ich will dafür den Begriff der *Zähligkeit* (ähnlich den  $\mu$ -Werten von A. JOHNSEN;  $\mu = \frac{M}{N}$ , wenn  $M$  Flächenzahl der allgemeinen Kristallform,  $N$  die Wertigkeit der besonderen Punktlage ist<sup>1)</sup>) einführen. *Eine Punktlage ist in einer Raumgruppe  $n$ -zählig, wenn sie infolge aller der Gruppe eigentümlichen Translationskomponenten und Koordinatentripel  $n$ -fach im Elementarraumgitter auftritt*, wobei zu bedenken ist, daß beim Triparalleloeder jeder Eckpunkt  $\frac{1}{8}$  für ein Elementarraumgitter, jeder Flächenpunkt  $\frac{1}{2}$ , jeder Kantenpunkt  $\frac{1}{4}$  zählen. Als Beispiel betrachten wir die Raumgruppe  $C_2^2$  (der SCHOENFLIES'schen Nomenklatur) von der Symmetrie der monoklinen Hemiedrie. Die Formulierung für die Raumgruppe  $C_2^2$  ist  $\{\Gamma_m, \mathcal{S}_c(\tau)\}$ . Translationsgruppe ist  $\Gamma_m$  das monokline Raumgitter erster Art; als Symmetrieelemente fungieren parallele vertikale Spiegelgleitebenen. Ein Punkt allgemeiner Lage ist zweizählig und besitzt die Koordinaten  $xyz$  und  $x\bar{y}z + \tau$ . Die zusätzliche Translationskomponente bezieht sich auf die  $x$ - oder  $z$ -Achse.<sup>2)</sup> Die Lage zweier verschiedenartiger konstituierender

1) A. JOHNSEN (loc. cit.) hat derartige einander zugehörige Punktlagen von Atomen unter dem Begriff gleicher Atomart vereinigt. Es ist dann jedes Atom derselben Atomart in der gleichen Weise von den übrigen Atomen umgeben wie das andere. Doch ist dieser Satz nicht umkehrbar. Vielleicht erweist es sich als zweckmäßiger, chemisch gleiche Atome, die von anderen Atomen in der gleichen Weise umgeben sind, als gleichartig zu bezeichnen, unbekümmert darum ob sie gleichwertig sind, also nur einer konstruktiven Punktlage angehören.

JOHNSEN bezieht seine  $\mu$ -Werte stets auf das primitivste Parallelepipedon oder den Fundamentalbereich der Raumgitter. Ich beziehe hier die  $n$ -Werte auf das, den Kristallographen eher bekannte, BRAVAIS'sche Elementarraumgitter, also beispielsweise auf den flächenzentrierten Würfel und nicht auf sein primitives Rhomboeder. ( $n$  ist für den flächenzentrierten Würfel also  $4\mu$ .)

2) Die Spiegelgleitebene ist hier, entsprechend der kristallographischen Aufstellung, senkrecht gestellt, nicht wie bei SCHOENFLIES die dazu senkrechte Achsenrichtung. Ebenso entsprechen  $x$ ,  $y$  und  $z$  den entsprechenden Achsenrichtungen kristallographischer Aufstellung.

Atome ist auf der (001) Fläche (s. Fig. 1) der Translationsgruppe mit Ring und ausgefülltem Kreis kenntlich gemacht.

Die einzelnen Teilchen werden offenbar durch Kräfte in ihrer Lage gehalten, die zwischen ihnen wirksam sind. Verbinden wir

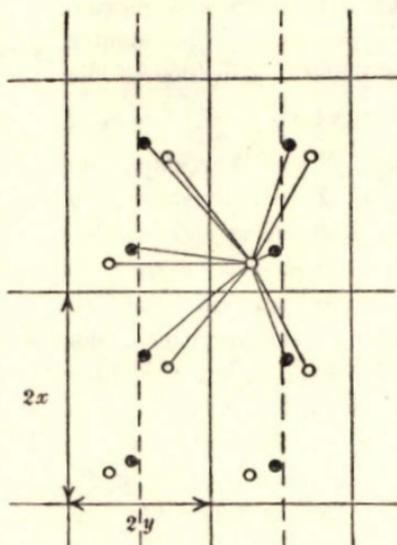


Fig. 1.

Schnitt parallel (001).

$$c_a^2 = \{ I_m, \mathcal{E}_v(x) \}.$$

ein Teilchenmittelpunkt mit den Mittelpunkten der nächstliegenden Teilchen, so mögen dadurch der Richtung und Größe nach diese Kräfte veranschaulicht werden.<sup>1)</sup> Es tritt nun die Frage auf, in welchem Verhältnis diese Bindungsrichtungen zu den geometrischen Konstanten des Kristalls stehen, beispielsweise zu  $a:b:c$  und  $\beta$  im monoklinen Kristallsystem, oder zu  $a:c$  und dem rechtwinkligen Achsenkreuz im tetragonalen System.

Kommt den Teilchen eine allgemeine Lage zu, wie in Fig. 1, so ist die Beziehung sicherlich keine einfache. Die Bindungsrichtungen brauchen dann nicht einmal kristallonomische Richtungen oder Richtungen senkrecht zu Flächen einfacher Lage<sup>2)</sup> zu sein. Geben wir den

Teilchen innerhalb einer Translationsgruppe verschiedene Lagen, so kann die Art der Bindung stärker variieren als zwischen ähnlichen Lagen in verschiedenen Translationsgruppen.<sup>3)</sup> In kristallonomischer Hinsicht besonders ausgezeichnete Richtungen sind die Kantenrichtungen des Translationsraumgitters, seine Flächen- und Raumdiagonalen. Kristallonomisch besonders ausgezeichnete Punktlagen sind auf ihnen die Mittelpunkte der betreffenden Elementarstrecken, also z. B. Gittereckpunkte des Translationsgitters (BRAVAIS'sches Raumgitter), Kantenmittelpunkte, Flächenmittelpunkte und Raummittelpunkt.

Ein triklinen Raumgitter würde acht verschiedenartige kri-

1) Wenn hier die sogenannten Zentralkräfte in den Vordergrund gestellt werden, so soll damit nicht gesagt werden, daß es stets genügt nur sie in Betracht zu ziehen.

2) Nach den Ansichten von V. GOLDSCHMIDT. (Index der Kristallformen I, 1886.)

3) G. FRIEDEL: Leçons de Cristallographie. Paris 1911. p. 299 ff.

stallonomisch ausgezeichnete Lagen 1. Ordnung<sup>1)</sup> aufweisen. In den einfachsten Fällen kommen den Bindungsrichtungen folgende Symbole  $[u\ v\ w]$  zu:  $[100]$ ;  $[010]$ ;  $[001]$ ;  $[101]$ ,  $[10\bar{1}]$ ;  $[011]$   $[01\bar{1}]$ ;  $[110]$   $[1\bar{1}0]$ ;  $[111]$ ;  $[\bar{1}11]$ ;  $[11\bar{1}]$ ;  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . Die Teilchenabstände wären in sehr einfachen Beziehungen zu den kristallographischen Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . In der triklin holoedrischen Raum-

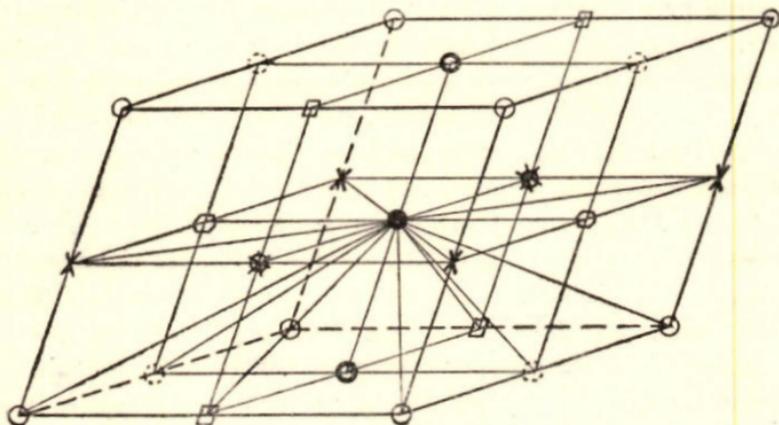


Fig. 2. Schema der Lage kristallonomisch einfacher Punkte 1. Ordnung im triklinen Raumgitter. (Die zentralen Bindungsrichtungen sind nur für die untere Hälfte gezeichnet.) Zusammengehörige Punktlagen besitzen die gleichen Symbole.

gruppe entsprechen diesen ausgezeichneten Lagen die acht Symmetriezentren (s. Fig. 2). Auch die übrigen (speziellen) BRAVAIS'schen Raumgitter, beziehungsweise SCHOENFLIES'schen Translationsgruppen, besitzen derartige kristallonomisch ausgezeichnete Lagen erster Ordnung. In manchen Raumgruppen (z. B. in der Gruppe  $C_2^2$  (Fig. 1) Gitterecke und Kantenmitte von  $2x$ , ferner Kantenmitte von  $2y$  und Flächenmitte von  $2x - 2y$ , infolge der zusätzlichen Translation von  $\Gamma x$ ) fallen ursprünglich verschiedenartige Lagen übereins, müssen also von Teilchen gleicher Beschaffenheit eingenommen werden. Es wechseln dann auch die Symmetrieelemente (und die Wertigkeiten), die in einer gegebenen Kristallklasse diesen kristallonomisch ausgezeichneten Lagen mindestens zukommen müssen.

Atome oder Atomkomplexe, deren Schwerpunkte derartige aus-

1) Dadurch, daß diese Lagen als kristallonomisch ausgezeichnete Lagen 1. Ordnung bezeichnet werden, ist dem Umstande bereits Rechnung getragen, daß es bei komplizierten Verbindungen notwendig werden wird, kristallonomisch ausgezeichnete Lagen höherer Ordnung in Betracht zu ziehen.

gezeichnete Lagen aufweisen, habe ich *elementare Baugruppen*<sup>1)</sup> des betreffenden Kristalls genannt, denn die Bindungsverhältnisse zwischen ihnen stehen in engsten Beziehungen zu den vorhandenen kristallographischen Konstanten (Achsenverhältnis auf die einfachsten Indizes der häufigsten und strukturell wichtigsten Flächen bezogen). In den bis jetzt bekannten auf BRAGG'sche Weise gedeuteten Kristallstrukturen kommen entweder den Atomen der Verbindung selbst derartig ausgezeichnete Lagen zu oder es lassen sich zwanglos Atomkomplexe, die zugleich konstitutionell einen engeren Verband bilden, erkennen, deren Schwerpunkte diese Lage besitzen.<sup>2)</sup> So sind im Pyrit Fe und S<sub>2</sub> elementare Baugruppen, in den Erdalkal karbonaten vom Typus Calcit R und CO<sub>3</sub>.<sup>3)</sup> Die Zugehörigkeit der drei O-Atome zum C-Atom ist im letzteren Falle besonders interessant; sie zeigt, daß CaCO<sub>3</sub> in der Form des Calcites nicht als CaO · CO<sub>2</sub>, sondern als Ca · CO<sub>3</sub> konstitutionell aufgefaßt werden muß. Bezeichnet man die zwischen den Schwerpunkten der elementaren Baugruppe wirksamen Kräfte als zentrale Kristallbindungskräfte (da durch sie ja in denkbar einfachster Weise die besondere Kristallgestalt bedingt wird), so würden die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen darauf hindeuten, daß diese zugleich die Bindungskräfte zwischen chemischen Radikalen<sup>4)</sup> sind, aus denen

1) Z. f. anorg. Chemie, 94, 1916. pag. 207.

2) Z. f. anorg. Chemie, 90. 188 ff. (1914).

3) Auch in der Spinellgruppe sind nach den Untersuchungen von BRAGG (Phil Mag (6) 30, 505 1915) derartige Atomgruppen vorhanden. Die von BRAGG angegebene Struktur läßt sich am besten folgendermaßen beschreiben: Elementare Baugruppen sind die zweiwertigen Metallatome  $R''$  und der Atomkomplex  $\left[ \frac{R_4'''}{2} O_4 \right]$ . Jedes dreiwertige Metallatom gehört gleichzeitigen zwei Schwerpunktskomplexen  $\left[ \frac{R_4'''}{2} O_4 \right]$  an. Das Kristallmolekül ist wie beim Diamanten chemisch ein Doppel-molekül.

Übrigens darf man sich hier wohl die Frage stellen, ob eine einfachere Deutung der Struktur nach den gefundenen Werten nicht auch möglich wäre.

4) Der Begriff der „elementaren Baugruppen“ behält aber auch ohne irgendwelche weitere Hypothese seine Bedeutung. Jeder möglichen Raumgruppe von SCHOENFLIES liegt ein Raumgitter sozusagen als Gerüste (als Translationsgruppe) zugrunde. Kennt man die Abstände zwischen ausgezeichneten, substantiell verschiedenartigen, Punkten dieses Elementargerüstes, so ist die ganze Gestalt bestimmt. Lageänderungen von

die Verbindung im festen Zustand aufgebaut ist.<sup>1)</sup> Die „chemischen Radikale“ können Atome oder Atomkomplexe sein. Sie treten beim Kristallisationsprozeß zu, im allgemeinen einfachen, Raumgittern zusammen. Es frägt sich nun in welcher Weise dieses Zusammentreten geschieht, welche Bindungen und Anordnungen bevorzugt sind? Je komplizierter ein Atomkomplex ist umso spezieller können die von ihm ausgehenden Kräftewirkungen (bezogen auf den Schwerpunkt) sein. Es empfiehlt sich daher, um sozusagen das Urprinzip der kristallographischen Anordnung zweier elementarer Baugruppen kennen zu lernen, Verbindungen vom Typus  $A_1B_1$  zu betrachten, bei denen sowohl  $A$  wie  $B$  chemische Elemente sind und die, soweit bekannt, auch in der Lösung oder Schmelze keine nennenswerte Polymerisation aufweisen.

Über die Kristallformen (System und Winkelgrößen) einfach gebauter Verbindungen finden sich sehr beachtenswerte ältere Erörterungen von F. RINNE.<sup>2)</sup> Hinsichtlich des Kristallsystems ist seit langem bekannt, daß je einfacher die Verbindung umso bevorzugter hochsymmetrische Kristallisation ist. Ich möchte hier von neuem eine Zusammenstellung *aller* in GROTHS „Chemischer Kristallographie 1906, I“ aufgezählten Verbindungen  $A_1B_1$  in Rücksicht auf ihr Kristallsystem mitteilen.<sup>3)</sup> Von bekannten verschied-

Teilchen, deren Schwerpunkte nicht in derartig ausgezeichneten Punkten liegen, sind für Änderung der strukturellen Kristallgestalt nur insofern von Bedeutung, als sie zugleich die Lage der kristallonomisch ausgezeichneten Schwerpunkte größerer Komplexe beeinflussen. Daß Zusammenfassungen zu derartigen Komplexen möglich sind, beruht formal auf den geometrischen Eigenschaften der Raumgruppen und den Symmetriequalitäten der ausgezeichneten Punkte. Lediglich vorläufige Erfahrungstatsache ist der Umstand, daß die derart gebildeten Komplexe auch chemisch konstitutionell im engeren Verbande stehende Atome umfassen. Bewahrheitet sich dies weiterhin, so wird die rein geometrische Erscheinung wirklich zu einer chemisch strukturellen. Sicherlich darf man es jetzt schon nicht als zufällig oder formal bezeichnen, daß die Konstitutionsformeln  $\text{Fe} \begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{matrix}$  und  $\text{F} - \text{Ca} - \text{F}$  noch im Kristallbau erkenntlich sind.

1) Wohl zuerst (in rein atomistischem Sinne) von P. GROTH und W. NERNST ausgesprochen. P. GROTH machte bereits auf die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins innerer Bindungen aufmerksam.

2) F. RINNE, N. J. f. Min. 1894, I, 1, 1897, II, 1.

3)  $\text{NH}_4$  und  $\text{CN}$  sind aus bekannten Gründen wie elementare Radikale betrachtet worden.

denen Kristallarten kristallisieren 68 regulär, 17 hexagonal bzw. trigonal, 1 tetragonal und nur 11 rhombisch, monoklin oder triklin. Von den nicht regulär kristallisierenden Verbindungen kommen 6 wenigstens in einer regulär kristallisierenden Modifikation vor. Ca. 85% der Verbindungen  $A_1B_1$  kristallisieren also regulär oder hexagonal bzw. trigonal.

*Regulär:* CuZn, AgZn, MnSi, FeSi, MgO, CaO, MnO, NiO, CoO, SrO, CdO, BaO, SnO, MgS, CaS, MnS, MnSe, NiSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, SrS, CdTe, BaS, HgS, HgSe, HgTe, PbSe, PbTe, PbS, FeS, CdS, LiF, NaF, KF, CsF, TlF, LiCl, LiBr, LiJ, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbJ, RbBr, CsCl, CsJ, CsBr,  $(NH_4)Cl$ ,  $(NH_4)Br$ ,  $(NH_4)J$ , CuCl, CuBr, CuJ, AgJ, AgCl, AgBr, TlCl, TlBr, TlJ, NaCN, KCN,  $(NH_4)CN$ , RbCN.

*Hexagonal* bzw. *trigonal:* CuSn, SiC, NiAs, NiSb, BeO, ZnO, FeS, NiS, CoS, CuS, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, HgS,  $(NH_4)F$ , AgJ.

*Tetragonal:* PbO.

*Rhombisch:* FeAs, ZnSb, PbO, SnSe, SnS, TlJ.

*Monoklin:* HgO, CuCN, NiS, AsS.

*Triklin:* CuO.

Die hexagonalen Kristallarten stehen, wie später dargetan wird, in einfachen Beziehungen zu den regulären, oft sind derartige Beziehungen noch deutlich bei tetragonal oder rhombisch kristallisierenden Körpern, beispielsweise bei PbO, ZnSb, SnS.

In der Anordnung, wie sie in den Raumgittern des regulären Kristallsystems auftritt, ist daher offenbar in erster Linie die von Nebenkräften unbeeinflusste kristalline Zusammenaggregation von zwei elementaren Baugruppen erkennbar. In allen bis jetzt strukturell bekannten Verbindungen  $A_1B_1$  kommen auch in der Tat den Atomen kristallonomisch ausgezeichnete Lagen zu. Zwei verschiedene Typen sind bis jetzt verwirklicht worden: Typus NaCl und Typus ZnS. Diese müssen wir daher in bezug auf ihre Bindungsverhältnisse näher betrachten.

Translationsgruppe für Alkalihalogenide ist der flächenzentrierte Würfel ( $I'_c$  nach SCHOENFLIES). Den Elementarwürfel kann man sich vom Alkalimetallatom gebildet denken. Vier Atome fallen auf einen Elementarwürfel  $(2a)^3$ . Entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis  $1A:1B$  müssen in diesem Elementarwürfel auch vier Halogenatome liegen. Sie nehmen die Lagen von Würfelmitte und Kantenmitte ein, bilden also selbst wieder ein flächenzentriertes kongruentes Raumgitter, das in Richtung von  $a$  um  $a$  gegen das

erste verschoben ist. Jedes Atom einer Art<sup>1)</sup> ist im gleichen Abstand räumlich symmetrisch von sechs Atomen der anderen Art umgeben. Die Entfernung beträgt  $a$ , die Zentralabstände bilden ein reguläres rechtwinkliges Achsenkreuz. Ich schreibe das als  $[\text{Na}, 6 \text{Cl}]$ ;  $[\text{Cl}, 6 \text{Na}]$ . Damit ist aber die Regelmäßigkeit der Anordnung noch nicht vollständig beschrieben. Die Atome gleicher Art liegen in Ebenen senkrecht zu den trigonalen Achsen und sind darin derart angeordnet, daß zwischen benachbarten Atomen nur einerlei Entfernungen auftreten. Dies ist durch Anordnung in den Eckpunkten gleichseitiger Dreiecke möglich. Jedes Atom ist in der Ebene im gleichen Abstände  $a\sqrt{2}$  symmetrisch von sechs gleichen Atomen umgeben. Die Bindungsrichtungen bilden Winkel von  $60^\circ$  zueinander. Die Formeln *innerhalb der Flächen gleicher Atome* sind somit in zentralistischer Schreibweise  $[\text{Na} (6 \text{Na})]$ ;  $[\text{Cl} (6 \text{Cl})]$ . Während aber die Schreibweise für die Bindung mit ungleichartigen Atomen räumliche Beziehungen veranschaulicht, stellt diese Schreibweise nur Beziehungen innerhalb gleichatomiger Ebenen dar. Senkrecht zu den Ebenen gleicher Atome findet sich über einem Atom  $A$  im Abstände  $a\sqrt{3}$  ein Atom  $B$  und umgekehrt. Es ergibt sich ein neues Bindungsverhältnis, das man schreiben kann als  $[\text{Na} (6 \text{Na}) 2 \text{Cl}]$  und  $[\text{Cl} (6 \text{Cl}) 2 \text{Na}]$ . Die letztgenannte Bindung zwischen zwei ungleichartigen Atomen parallel den 4 trigonalen Achsen ist aber, wie wir früher sahen, nicht die kürzeste. Die neue Schreibweise zeigt den Typus einer hexagonalen Anordnung. Der Typus  $\text{NaCl}$  läßt sich dahin präzisieren, daß vierfach hexagonale Anordnung neben einer kürzesten Bindung ungleichartiger Atome nach dem kubischen Achsensystem vorhanden sind. Fig. 3 zeigt die gegenseitigen Beziehungen (in bezug auf eine trigonale Achse).

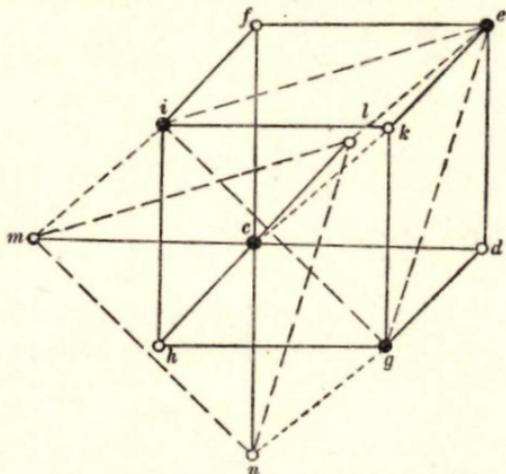


Fig. 3. Schema der räumlichen Anordnung im Typus  $\text{NaCl}$ . Die eine Atomart durch schwarz ausgefüllten Kreis, die andere durch Ring markiert. Es sind:  
 $cd = ch = cl = cf = cn = cm = a,$   
 $ig = ge = ie = nl = nm = lm = a\sqrt{2},$   
 $ng = le = ck = mi = a\sqrt{3}.$

1) Siehe auch P. PFEIFFER, Z. f. anorg. Chemie 92, 376, 1915.  
 Math.-phys. Klasse 1915. Bd. LXVII. 25

Für den Typus ZnS (Sphalerit) ist das flächenzentrierte Raumgitter ebenfalls Translationsgruppe. Der konstruktive Punkt für die vier S-Atome eines Elementarwürfels liegt nun aber auf der Würfeldiagonale im Abstände  $\frac{1}{4}$  ihrer Gesamtlänge von einem Zn-Eckpunkte aus. Jedes Atom einer Art ist im gleichen Abstände  $\frac{1}{2}a\sqrt{3}$  von vier Atomen der anderen Art umgeben. Kürzeste Bindungsrichtungen sind die Würfeldiagonalen, die räumliche Anordnung ist die vom Tetraedermittelpunkt zu Tetraederecken. Formu-



Fig. 4. Ebenen kristallonomischer Punkte 1. Ordnung senkrecht zur trigonalen Achse im regulären System.

$$AC = 2a\sqrt{3} = \text{Würfeldiagonale} = \text{trigonale Achse.}$$

lierung:  $[\text{Zn}, 4\text{S}]$ ;  $[\text{S}, 4\text{Zn}]$ . Wiederum liegen die Atome gleicher Art in parallelen Ebenen senkrecht zu den trigonalen Achsen. Ihre Anordnung in diesen Ebenen ist die gleiche wie bei NaCl, nämlich die hexagonale mit den Abständen  $a\sqrt{2}$ . Verschieden sind in beiden Typen die Abstände zwischen ungleichen Atomenebenen. Zudem ist jetzt die Anordnung nach der Schreibweise  $[\text{Zn}(6\text{Zn})2\text{S}]$  eine hemimorphe. Das eine nächste S-Atom senkrecht zu einer Zn-Atomenebene (und senkrecht über einem Zn-Atom) findet sich auf der einen Seite im Abstände  $\frac{a}{2}\sqrt{3}$ , auf der andern Seite im Abstände  $\frac{3a}{2}\sqrt{3}$ . Der eine Abstand entspricht somit der kürzesten Bindung ungleicher Atome überhaupt, der andere ist dreimal größer. Es liegen somit hier die sich gegenseitig bedingenden Kombinationen vierfach hexagonal hemimorpher Bindungen mit einer tetraedrischen vor.

In Fig. 4 sei  $AC$  eine trigonale Achse eines Elementarwürfels von der Kantenlänge  $2a$ .  $AC$  also gleich  $2a\sqrt{3}$ . Die Spuren

aller zu dieser Achse senkrechten Ebenen, die durch kristallonomisch wichtige Punkte erster Ordnung gehen, sind eingezeichnet.

Die Ebenen 1 : 1 gehen durch die Gittereckpunkte und durch Flächenmittelpunkte angrenzender Würfel. Die Ebene 2 geht durch den Würfelmittelpunkt und zugleich durch Kantenmitten.

Die Ebenen 3 : 3' gehen durch Gittereckpunkte und Flächenmittelpunkte. Die Ebenen 4 : 4' gehen wieder durch Kantenmittelpunkte und durch Würfelmittelpunkte angrenzender Würfel.

In den Ebenen 5, 5', 5'' ruht die eine Art von Teilchen, deren konstruktiver Punkt in  $\frac{1}{4}$  der Würfeldiagonale liegt, in den Ebenen 6, 6', 6'' die andere Art. Es sind die Abstände:

$$1 : 1 = 2a\sqrt{3}$$

$$1 : 2 = a\sqrt{3}$$

$$1 : 3 = 3 : 3' = 3' : 1 = \frac{2}{3}a\sqrt{3}$$

$$2 : 3 = 2 : 3' = \frac{1}{3}a\sqrt{3}$$

$$4 : 1 = 4 : 3 = 4' : 1 = 4' : 3' = \frac{1}{3}a\sqrt{3}$$

$$5 : 3 = 5 : 4 = 5' : 2 = 5' : 3' = 5'' : 1 = \frac{1}{6}a\sqrt{3}$$

$$5 : 1 = 5' : 3 = 5'' : 3' = \frac{1}{2}a\sqrt{3}$$

$$6 : 1 = 6 : 4 = \text{usw.} = \frac{1}{6}a\sqrt{3}$$

Beim Typus NaCl kommen die Ebenen 1, 3, 3'; 4, 4', 2 vor, Von Atomen der gleichen Art sind besetzt einerseits die Ebenen 1, 3, 3' anderseits 4, 2, 4'.

Die Abstände zweier gleichatomiger Ebenen sind somit  $= \frac{2}{3}a\sqrt{3}$ . Die Entfernungen der Atome voneinander auf diesen Ebenen sind  $a\sqrt{2}$ . Das Verhältnis der Abstände zwischen den Atomen auf den (111) Ebenen zu den Abständen zweier benachbarter gleichatomiger Ebenen ist  $a\sqrt{2} : \frac{2}{3}a\sqrt{3} = 1 : 2\sqrt{\frac{1}{6}} = 1 : 0,816$ . In zwei benachbarten gleichatomigen Ebenen besitzen die Atome nicht gleiche Lage zueinander. Die Sechsecke sind gegeneinander verschoben. (Siehe Fig. 5 auf S. 381.) Erst die Ebenen 1 : 1, allgemein die Ebenen im Abstände  $2a\sqrt{3}$ , besitzen senkrecht übereinander entsprechende Teilchen.<sup>1)</sup>

Beim Typus ZnS finden sich die Ebenen 1, 3, 3' einerseits, 5, 5', 5'' anderseits vor. Die Entfernungen der Atome voneinander auf diesen Ebenen sind wiederum  $a\sqrt{2}$ . Die Abstände gleichatomiger

1) Diesbezügliche Darstellungen finden sich auch bei P. P. EWALD, Phys. Zeitschrift, 14, 1088, 1913 u. J. BECKENKAMP, Kristalltheorie, II, 594, 1915. Die Arbeiten von W. BARLOW und W. J. POPE (Dichteste Kupelpackung) sind mir erst nach Drucklegung dieser Arbeit bekannt geworden. (Trans. Chem. Soc. 1907. 91, 1156.)

Ebenen sind wiederum  $\frac{2}{3}a\sqrt{3}$ , die Abstände zwischen gleichatomigen Ebenen gleicher Atomlage ebenfalls  $2a\sqrt{3}$ . Die Ebenen der einen Art (beispielsweise 5) liegen nun aber so zwischen den Ebenen der andern Art (z. B. 3 und 1), daß der eine Abstand  $\frac{1}{6}a\sqrt{3}$ , der andere  $\frac{1}{2}a\sqrt{3}$  ist. Diese Abstände verhalten sich also wie 1 : 3.

Die Verhältnisse der Abstände von Atom zu Atom und Atomebenen zu Atomebenen bleiben auch bei Temperaturänderungen konstant.

Es fragt sich nun, welche andere reguläre Typen (außer dem Kochsalz- und Zinkblendetypus) für Verbindungen  $A_1B_1$  in Frage kommen, sofern an gewissen Voraussetzungen (jedes chemische Element besetzt nur gleichwertige Punkte im Raumgitter, die Gittereckpunkte und außerdem *nur* kristallonomisch einfache Punkte 1. Ordnung sind von Atomschwerpunkten eingenommen) festgehalten wird. Vergleichen wir zuerst die Minimalzähligkeiten der kristallonomisch einfachen Punkte 1. Ordnung in den regulären Raumgittern, bezogen auf einen Elementarwürfel. In der Translationsgruppe  $\Gamma_c$  (einfaches Würfelgitter) ist der Eckpunkt mindestens einzählig, in  $\Gamma_c'$  (flächenzentrierter Würfel) mindestens vierzählig, in  $\Gamma_c''$  (innenzentrierter Würfel) mindestens zweizählig. Die Kantenmitte ist in  $\Gamma_c$  mindestens dreizählig, ebenso die Flächenmitte. Mindestens vierzählig ist der Punkt im  $\frac{1}{4}$  Abstände auf der Raumdiagonale. Im flächenzentrierten Würfel  $\Gamma_c'$  gehört die Kantenmitte ohne weiteres zur Würfelmitte, die Flächenmitte zur Ecke; jede dieser Lagen ist dann also mindestens vierzählig. In  $\Gamma_c''$  gehört die Kantenmitte zur Flächenmitte, wird also mindestens sechszählig, während die Ecke mindestens zweizählig ist. Durch zusätzliche Translationskomponenten kann die Zähligkeit eines ausgezeichneten Punktes größer werden, solche zusätzliche Translationskomponenten sind im regulären System<sup>1)</sup> in Benutzung der SCHOENFLIES'schen Symbole:

$$\begin{aligned} & \tau_x; \tau_y; \tau_z \\ & \tau_x + \tau_y; \tau_y + \tau_z; \tau_z + \tau_x \\ & 2 \tau_r \\ & \tau_r \\ & \tau_r; \tau_r''; \tau_r''; \tau_r' \\ & \tau_r; 3 \tau_r''; 3 \tau_r''; 3 \tau_r' \\ & 3 \tau_r \end{aligned}$$

und Kombinationen davon.

1) Siehe A. SCHOENFLIES, Kristallsysteme und Kristallstruktur, S. 532 ff.

Für Verbindungen  $A_1B_1$  muß die Lage für  $A$  gleichzählig sein wie die für  $B$ , sofern (was unsere Voraussetzung ist) alle  $A$ -Atome sich gleichwertig, alle  $B$ -Atome sich ebenfalls gleichwertig sind. Das schränkt nun die Zahl der neuen Möglichkeiten sofort außerordentlich ein.

Prinzipiell neue Fälle sind (unter Voraussetzung der Gleichwertigkeit gleicher Atomlagen, Gittereckenbesetzung, Besetzung nur kristallonomisch wichtiger Punkte 1. Ordnung) die folgenden:

1. Es gehören Ecke, Flächenmitte und vier Punkte der  $\frac{1}{4}$  Diagonalstellung einerseits zusammen (wie die  $C$ -Atome im Diamant) und Kantenmitte, Würfelmitte und die vier anderen Punkte der  $\frac{1}{4}$  Diagonalstellung andererseits. Die beiden Lagen sind dann je achtzählig. Es gehören in Fig. 4 zur gleichen Atomart beispielsweise die Ebenen 1, 5, 5', 5'', 3, 3', zur anderen Atomart 2, 4, 4', 6, 6', 6''. Die Anordnung in gleichatomigen Ebenen bleibt somit erhalten. Neu wäre die kürzeste räumliche Bindung nach dem Schema  $[A, 4A\ 4B]$ ;  $[B, 4B\ 4A]$ .  $A$  (bzw.  $B$ ) ein Würfelzentrum, die vier nächstliegenden  $A$ -Atome in den Ecken des einen, die vier  $B$ -Atome in den Ecken des anderen Tetraeders. Kraftrichtung = Diagonalrichtung. Für zweiatomige Verbindungen erscheint dies nicht sehr wahrscheinlich, da ein  $A$ -Atom  $A$ -Atome gleich stark wie  $B$ -Atome binden würde.<sup>1)</sup>

2. Es gehören Ecke, Flächenmitte, Würfelmitte und Kantenmitte zusammen, ferner dem entgegen alle acht Punkte der  $\frac{1}{4}$  Diagonalstellung. Wieder ist jede Lage achtzählig. Es gehören in Fig. 4 zur gleichen Atomart die Ebenen 1, 3, 4, 3', 4', zur andern Atomart 5, 5', 5'' und 6, 6', 6''. Die räumlich kürzeste Bindung ist  $[A, 8B]$ ;  $[B, 8A]$ .  $A$  (bzw.  $B$ ) im Zentrum eines Würfelchens,  $B$  (bzw.  $A$ ) an den Ecken. Dieser Fall ergibt sich auch, wenn  $A$  die Ecke eines einfachen Elementarwürfels,  $B$  sein Zentrum ist.

1) Hingegen sind nach BRAGG Spinell und Magnetit nach diesem Schema aufgebaut. Die eine Baugruppe ist in Magnetit  $Fe''$ , die andere  $\left(\frac{Fe''}{2} O_4\right)$  entsprechend der doppelten chemischen Formel  $2FeFe_2O_4$ . Hier lassen sich allerdings die  $O$ -Atome auch zu einer Gruppe vereinigen, deren Schwerpunkt im Schwerpunkt des zweiwertigen Elementes liegt. Doch zeigt die BRAGG'sche Diskussion sehr schön, daß dies nur auf diejenige Art möglich ist, die unsere Zusammenfassung ebenfalls gestattet, ja konstitutionell zu der wahrscheinlicheren macht.

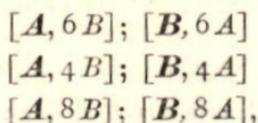
Gestört würde der Aufbau nach gleichatomigen Ebenen, wenn beispielsweise Würfelmitte zu chemisch anderen Atomen gehörte als Kantenmitte oder Flächenmitte als Ecke. Derartiges wäre in einfachen oder innenzentrierten Würfelgittern möglich. Augenscheinlich findet sich aber unter den SCHOENFLIES'schen Raumgruppen keine, wobei dann die Zähligkeit beider Lagen gleich groß ist, sofern man an den mehrfach mitgeteilten Voraussetzungen festhält. Im innenzentrierten Würfel ist Ecke + Würfelmitte zweizählig, Kantenmitte, zu Flächenmitte gehörig, sechszählig. Die Gesamtzähligkeit der kristallonomischen Punkte 1. Ordnung ist 16. Eine einfache Überlegung zeigt, daß Gleichwertigkeit gleicher Atomlagen vorausgesetzt, das Verhältnis 1 (Eckenbesetzung): 1 nicht vorhanden ist. Kommen beispielsweise zur Ecke noch infolge zusätzlicher Translation vier Punkte der  $\frac{1}{4}$  Diagonalstellung hinzu (Gesamtzähligkeit = 6), so vermehren diese zusätzlichen Translationskomponenten auch notwendigerweise die Zähligkeit der Kanten (Flächen)-mittenlagen. Der einfache Würfel könnte nur dann Zuordnung der Kantenmitte zu den Ecken und der Flächenmitte zur Würfelmitte besitzen, wenn bei ihm allein die zusätzlichen Translationskomponenten  $\tau_x, \tau_y, \tau_z$  auftreten würden. Das erscheint geometrisch unmöglich.

Betrachten wir schließlich die Wahrscheinlichkeit unserer Voraussetzungen: Zusammengehörigkeit aller Lagen gleicher Atome<sup>1)</sup>, Gittereckenbesetzung, Besetzung von nur kristallonomisch wichtigen Punkten 1. Ordnung. Physikalisch sind alle drei Annahmen sehr natürlich. Sie scheinen auch tatsächlich für regulär kristallisierende Verbindungen  $A_1B_1$ , wo  $A$  und  $B$  chemische Elemente sind, erfüllt zu sein, wenigstens sind bis jetzt keine Gegenbeispiele bekannt. Ja, die Struktur komplizierter Verbindungen vom Typus  $AB$  weist

1) Beziehungsweise gruppentheoretisch ausgedrückt: Alle Lagen gleichartiger Atome sind durch die Translationskomponenten und Koordinatentripel der Raumgruppe aus *einem* konstruktiven Punkt ableitbar, die gleichartigen Atome gehören nach der JOHNSON'schen Terminologie zur gleichen Atomart. Jedes Atom der einen Art ist gleich von den Atomen der anderen Art umgeben. Bereits Seite 367 wurde erwähnt, daß beide Definitionen nicht zusammenfallen müssen. Für die hier betrachteten Fälle ergeben sich aber keine Unterschiede. Diese werden im tetragonalen, rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallsystem auftreten. Dann wird sich zeigen, ob die gleiche zusammengehörige Wertigkeit oder bloß die gleichartige Bindung wesentliche Voraussetzungen sind.

darauf hin, daß ähnliches für Schwerpunkte von Radikalen  $A$  und  $B$  noch sehr oft gilt.

Unter diesen plausiblen und bis jetzt experimentell durchaus bestätigten Annahmen sind somit die einzig möglichen Anordnungen zweiatomiger Verbindungen von Typus  $A_1B_1$  im regulären System gekennzeichnet durch die Formulierungen der räumlichen kürzesten Bindungen verschiedenartiger Atome nach den Schemen:



die letzte mag seltener sein.

Eventuell möglich, aber für 2 atomige Verbindungen unwahrscheinlich, ist:  $[A, 4A, 4B]; [B, 4B, 4A]$ .

Gleichartige Atome liegen stets in Ebenen senkrecht zu den trigonalen Achsen und bilden dort Netze gleichseitiger Dreiecke mit den Bindungen  $A(6A)$  einerseits,  $B(6B)$  andererseits. Dies sind augenscheinlich die überhaupt höchstsymmetrischen Anordnungsmöglichkeiten für  $A$  und  $B$  der Verbindung  $A_1B_1$ .

Ein nicht kleiner Prozentsatz (gegen 20%) der Verbindungen  $A_1B_1$  kristallisiert aber auch hexagonal bzw. trigonal. Hier kann lediglich die regelmäßige Anordnung der Atome in gleichatomige Ebenen nach dem Schema  $A(6A); B(6B)$  und die räumliche Anordnung  $[A(6A)2B]; [B(6B)2A]$  erhalten bleiben, während die kürzeste Bindung zwischen verschiedenen Atomen nicht mehr von der regulären Symmetrie sein kann. Auch findet sich die regelmäßige Anordnung in gleichatomigen Ebenen nur noch senkrecht zu einer und nicht gleichzeitig zu 4 Richtungen. In dem Achsenverhältnis weisen aber alle kristallographisch untersuchten Verbindungen  $A_1B_1$  dieser Kristallsysteme merkwürdig einfache Beziehungen zum regulären System auf, ein Umstand auf den F. RINNE bereits 1894 ausdrücklich aufmerksam gemacht hat. Diese von ihm *Isotypie* genannten Erscheinungen erhalten nun erneut eine größere Bedeutung.

Stellt man die trigonalen Achsen der Würfelraumgitter senkrecht, derart also, daß die gleichatomigen Ebenen horizontal liegen, so erhält man die rhomboedrische bzw. hexagonale Aufstellung.

In den Raumgruppen des flächenzentrierten kubischen Gitters (als Translationsgruppe) (Fig. 3) verhalten sich dann die Abstände

gleicher Atome in den Ebenen zu den Abständen zwischen gleichatomigen Ebenen wie  $1 : 0,816 \dots = a : c$  in hexagonaler oder rhomboedrischer Auffassung. Allgemein gesprochen werden die Flächendiagonalen des Würfels zu  $a$ -Achsen, die Würfeldiagonalen zu  $c$ -Achsen. Das Verhältnis dieser im Würfel ist  $1 : 1,225 \dots$ . Im NaCl oder ZnS Raumgitter ist das Verhältnis der Atomabstände in den 111-Ebenen zu den Abständen zwischen gleichatomigen Ebenen gleicher Atomlage  $1 : 2,4495 \dots$ . Werden die Raumgitter wirklich hexagonal, so verlieren diese Verhältnisse ihre Temperaturunabhängigkeit, könnten also höchstens bei einer Temperatur genau diese Werte besitzen. Nach RINNE lassen sich nun bei einfachen Verbindungen hexagonaler Kristallisation drei verschiedene Typen erkennen:

1. Magnesiumtypus  $a : c$  ungefähr  $1 : 1,6$  bzw.  $1 : 0,8$
2. Arsentypus  $a : c$  ungefähr  $1 : 1,3$  Innenwinkel der Polkante des Grundrhomboeders etwas kleiner als  $90^\circ$
3. Quarztypus  $a : c$  ungefähr  $1 : 1,1$  Innenwinkel der Polkante des Grundrhomboeders etwas größer als  $90^\circ$ .

Das Achsenverhältnis des Typus 1 ist nahezu gleich dem obengenannten von  $1 : \frac{2}{\sqrt{6}} = 1 : 0,816 \dots$ . Die Achsenverhältnisse von Typus 2 und 3 kommen  $1 : 1,225 \dots$  ziemlich nahe.<sup>1)</sup> Es finden sich Abweichungen einer bestimmten Größenordnung nach der einen oder anderen Seite vor. Da die beiden Achsenverhältnisse selbst wieder nahezu im Verhältnis  $2 : 3$  stehen, ist die Zuordnung nicht immer eindeutig, indem es lediglich darauf ankommt, welche Pyramide als Grundpyramide zu nehmen ist.

Die angegebenen Achsenverhältnisse der hexagonal oder rhomboedrisch kristallisierenden Verbindungen  $A_1 B_1$  sind die folgenden:

SiC	$1 : 1,2265$	CuS	$1 : 0,7944$
ZnO	$1 : 1,6077$ bzw. $1 : 0,8038$	NiAs	$1 : 0,8194$
BeO	$1 : 1,6305$ bzw. $1 : 0,8153$	NiSb	$1 : 1,8627$ (nach Busz)
ZnS	$1 : 0,8173$	AgJ	$1 : 0,8196$
CdS	$1 : 0,8109$	NiS	$1 : 0,3295$ oder $1 : 1,3180$
FeS	$1 : 0,8251$	HgS	$1 : 1,1453$ .

Die Beziehungen zu den Konstanten des regulären Raumgitters sind unverkennbar. Besonderes Interesse gewährt der Typus ZnS,

1) Nach BARLOW und POPE noch näher dem Verhältnis  $1 : 1,4142$ . (Anmerkung während des Druckes).

der als Sphalerit und Wurtzit regulär und hexagonal kristallisiert. Daß hier der Zusammenhang kein formaler sondern ein wirklicher ist, haben WEBER, BECKENKAMP<sup>1)</sup> und andere dargetan.

Bei der Umwandlung des Sphalerites in Wurtzit wird tatsächlich eine der trigonalen Achsen zu einer hexagonalen. BECKENKAMP betrachtet den Zusammenhang als den einer innigen Verzwilligung nach dem Spinellgesetz. Die Zn-Atome auf den Ebenen 1, 3 (Fig. 5)

haben eine Lage zueinander wie sie in der Projektion auf eine 111-Ebene Fig. 5 zeigt. Da der Abstand dieser Ebenen der Länge der *c*-Achse des Wurtzites entspricht, so ist anzunehmen, daß entsprechende Atome dieser Ebenen im Wurtzit senkrecht übereinander liegen, das ist durch eine einfache Translation um

$a\sqrt{\frac{2}{3}}$  der einen Gitterebene senkrecht zur trigonalen Achse möglich, sofern die Atome hexasymmetrisch sind. Daß die Modifikationsänderung Sphalerit-Wurtzit in der Hauptsache (bei geringer Änderung der Entfernungen) nur aus derartigen Translationsbewegungen bestehen könnte, zeigt auch die äußerst geringe Dichteänderung, von der sie begleitet ist. Behalten die S-Ebenen ihre Abstände, so resultiert eine hemimorphe Ausbildung. In der Tat zeigt Wurtzit manche Anklänge an Hemimorphismus. Es wird von Interesse sein die Struktur darauf hin zu prüfen.<sup>2)</sup> Diesen Hemimorphismus in der Anordnung

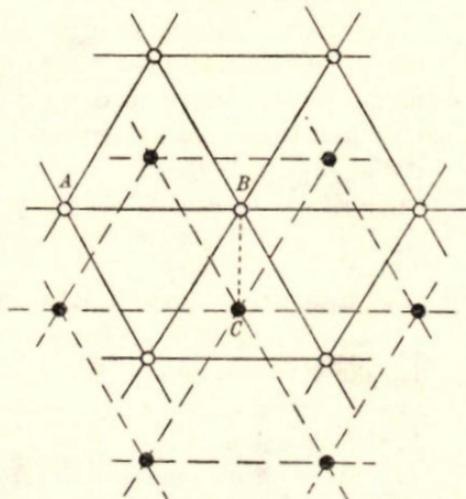


Fig. 5. Anordnung der Atome in zwei unmitttelbar aufeinanderfolgenden gleichatomigen Ebenen im Typus NaCl und im Typus ZnS (flächenzentrierter Würfel) Projektion auf eine der (111) Ebenen.

$$AB = \sqrt{2} \quad BC = \frac{\sqrt{2}}{3}$$

1) J. WEBER Z. f. Kryst. 44, 212 1908. — J. BECKENKAMP, Z. f. Kryst. 44, 243 1908. — E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, H. E. MERWIN, Z. f. anorg. Chemie 79, 179 1912.

2) In diesem Falle würde dann in bezug auf die hexagonale Struktur eine der Atomarten nicht mehr eine kristallonomisch einfache Lage 1. Ordnung sondern bereits höherer Ordnung einnehmen. Oder, anders ausgedrückt, elementare Baugruppe wäre ZnS als Komplex. Die Schwerpunkte von ZnS würden ein hexagonales Raumgitter bilden. Der-

würde ein Typus NaCl bei einer sonst ähnlich verlaufenden Umwandlung ins hexagonale System nicht zeigen. Besteht die Abweichung von der regulären Raumgitteranordnung lediglich in einer geringen Deformation des Kubus zu einem positiven oder negativen Rhomboeder (Achsenverhältnis  $\geq 1:1,2$ ), so können, abgesehen von der Deformation, alle Teilchen ihre gegenseitigen Lagen beibehalten.<sup>1)</sup>

Die geringsten Abweichungen vom regulären Raumgitter können somit hexagonale, beziehungsweise trigonale, Kristalle aufweisen, deren Achsenverhältnisse  $1:0,816\dots$  oder  $1:1,225\dots$  oder Vielfachen davon nahekommen.

Alle bekannten hexagonalen, beziehungsweise trigonalen, Kristallarten  $A_1B_1$  weisen diese Eigentümlichkeit auf. *Es stehen somit wohl alle hexagonal oder trigonal kristallisierenden Verbindungen  $A_1B_1$  in einfacher struktureller Beziehung zum regulären Typus.*

Reguläre, hexagonale und trigonale Kristallisationen sind aber in außerordentlichem Maße (siehe Zusammenstellung auf Seite 372) von Verbindungen  $A_1B_1$  bevorzugt, so daß man wohl sagen darf, daß durch sie in erster Linie die Art der Zusammenaggregation zweier verschiedener Atome einer Verbindung zum Kristall zum Ausdruck kommt.

*Somit scheint wenigstens ein Hauptprinzip der kristallinen Orientierung einer Verbindung vom Typus  $A_1B_1$  folgendes zu sein:*

1. *Anordnung gleicher Atome in parallelen Ebenen nach dem System gleichseitiger Dreiecke.*

2. *Die ebenfalls parallel zueinander liegenden Atomebenen ungleicher Qualität (A-Ebenen und B-Ebenen) sind derart orientiert, daß in gewissen Abständen senkrecht über dem einen Atom Atome der anderen Art sind.*

3. *Außerdem ist in der Mehrzahl der Fälle noch eine kürzeste Bindung ungleicher Atome von regulärer oder nahezu regulärer Symmetrie vorhanden. Jedes Atom ist in gleichen kürzesten Abständen in der 6, 4 oder 2-8-Zahl räumlich symmetrisch von Atomen anderer*

artige, gewissermaßen chemisch aufgefaßte, Verschiedenheiten in der Struktur lassen es begreiflich erscheinen, daß Zusammensetzung und Art der Lösungen bedingend für das Auftreten der einen oder anderen Kristallart sind.

1) Wenigstens im Typus NaCl. Auch Calcit ist nichts anderes als der Typus NaCl mit den elementaren Baugruppen Ca und  $\text{CO}_2$ . An Stelle des flächenzentrierten Würfels ist das flächenzentrierte Rhomboeder getreten.

*Art umgeben. Demzufolge gibt es dann 4 Systeme paralleler Ebenen gleicher Atome, wie sie in 1 und 2 beschrieben sind.*

Entsprechend dem Vorhandensein nur zweier Atomarten finden sich *zweierlei* verschiedene Bindungen vor, die die Anordnung vollkommen beschreiben. Eine Bindung gleichartiger Atome und eine Bindung zwischen ungleichartigen Atomen. Man hätte, ohne sich auf die Experimente zu stützen, von diesem leichtverständlichen Gesichtspunkte ausgehen können und wäre dann ohne weiteres zu der Bevorzugung der regulären, hexagonalen und trigonalen Kristallklassen gelangt. Allerdings würden einige Raumgruppen des tetragonalen Kristallsystems diesen Bedingungen auch gerecht. Daß tetragonale Kristallisationen von Verbindungen  $A_1B_1$  selten sind, zeigt, daß entweder die Anordnung gleichartiger Atome nach gleichseitigen Dreiecken nicht leicht aufgegeben wird, oder daß eine räumliche Bindung  $[A, 8B]$ ;  $[B, 8A]$  nicht häufig ist.<sup>1)</sup>

Die räumliche Bindung der zwei verschiedenen Atome von  $A$  und  $B$ , bevorzugt Zahlen die für die Koordinationskräfte der WERNERSchen Valenztheorie charakteristisch sind. Das spricht ebenfalls dafür, daß die Kristallbindungskräfte am natürlichsten als Kräfte, die auch zwischen den Atomkomplexen einer vielatomigen Verbindung wirksam sind, aufgefaßt werden und nicht als Atomkräfte einer vielatomigen Verbindung.

Wenn daher eine mehratomige Verbindung im chemischen Sinne aus zwei Radikalen  $A$  und  $B$  aufgebaut erscheint, so darf erwartet werden, daß die Anordnung dieser Radikale Anklänge an die Struktur zweiatomiger Verbindungen aufweist. Allerdings wird die

1) Die Beziehungen zwischen regulären und tetragonalen Raumgittern sind in Berücksichtigung der Zähligkeiten analoger Punktlagen auch durchaus nicht so einfache wie die zwischen Würfel und Rhomboeder, obgleich dem Würfel zweizählige Achsen ebenfalls eigen sind. Bekanntermaßen sind es besonders chemische Verbindungen  $A_1B_2$ , die tetragonal kristallisieren. — Derartige Verbindungen ergeben aber schon eine ganze Reihe verschiedener Strukturmöglichkeiten, es können zum Beispiel (wie bei  $CaF_2$ ) drei elementaren Baugruppen  $A$ ,  $B$ ,  $B$  vorhanden sein oder nur zwei wie  $A$  und  $B_2$  oder  $A$  und  $AB_2$  usw. Es ist nicht ausgeschlossen, daß verschiedene Modifikationen solcher Substanzen (z. B. von  $TiO_2$ ) verschiedene derartige Strukturmöglichkeiten verwirklichen. Es ist dann durchaus wahrscheinlich, daß die Zurückführung der Kristallstruktur auf elementare Baugruppen die Erkennung der zu jeder Modifikation gehörigen chemischen Konstitutionsformel gestattet.

Wirkung sekundärer Kräfte (durch die Anordnung der Atome in den Atomkomplexen) Abweichungen von der hochsymmetrischen Anordnung bedingen können, was allein schon Erscheinungen, wie sie für tetragonale, rhombische, monokline oder trikline Kristallklassen charakteristisch sind, zur Folge haben kann. Dies um so mehr, da die Gitterebenenabstände nicht viel größer als die Atomabstände in den Radikalen sind, somit die Einzelatomkräfte sich geltend machen müssen.<sup>1)</sup> Dennoch sind die Anklänge auch bei komplizierten Verbindungen  $AB$  oft noch sehr deutlich, so z. B. bei den Alkalinitraten und Erdalkalikarbonaten  $R^I \cdot NO_3$  und  $R^{II} \cdot CO_3$ , wie auch bei Pyrit und Hauerit  $Fe \cdot S_2$ ,  $Mn \cdot S_2$ . Selbst die Erscheinungen der Isotypie machen sich ja nicht nur bei zweiatomigen, sondern auch mehratomigen einfachen Verbindungen bemerkbar. Es ist auch schon lange bekannt, daß innerhalb gewisser Grenzen jede Kristallart  $AB$  pseudokubisch (kubischer und tetragonaler Typus nach FEDOROW) oder pseudohexagonal (hypohehexagonaler Typus nach FEDOROW) aufgefaßt werden kann. Ja, es gilt dies letztere offenbar nicht nur bei Anwesenheit zweier elementarer Baugruppen  $A$  und  $B$  sondern ganz allgemein. Bei Berücksichtigung von mehr als zwei elementaren Baugruppen oder zwei Baugruppen, die nicht im Verhältnis 1:1 auftreten, kann aber der Typus der Bindung ein anderer werden. Neue Ableitungen sind dazu notwendig auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Schließlich mag darauf hingewiesen werden, daß auch das kristallographische Verhalten der chemischen Elemente mit unseren

---

1) Im Kristall selbst kommen die Kräfte von Atom zu Atom natürlich ebenfalls zur Geltung. Die Zusammenfassung der Kraftkomponenten zu Kräften die von Radikalen ausgehen, wird aber Bedeutung für die Kristallbildung besitzen, wo vermutlich diese „Radikale“ zum Kristallgebäude zusammentreten. Als Gewißheit wird man dies dann aussprechen können, wenn es sich auch weiterhin bewahrheitet, daß elementare Baugruppen im chemischen Sinne Teilmoleküle, Radikale, Ionen usw. sind. In diesem Zusammenhang kann man von primären und sekundären Kräften sprechen. Übrigens können in niedersymmetrischen Kristallsystemen die kristallonomisch ausgezeichneten Punkte in ganz anderer Weise zusammengehören. Vor allem aber muß je-weilen zuerst nachgewiesen werden, daß nur zwei elementare Baugruppen vorhanden sind, was außer bei Verbindungen von binärem Salzcharakter, durchaus nicht immer wahrscheinlich ist. Schon  $CaF_2$  erscheint nach unserer Auffassung als aus drei elementaren Baugruppen aufgebaut.

Überlegungen in Übereinstimmung ist. Die chemischen Elemente sind erfahrungsgemäß in Schmelzen und Lösungen sehr oft polymerisiert. Beim Kristallisationsprozeß verhalten sich derartige Polymere gewissermaßen als mehratomige Verbindungen. Es werden deshalb relativ häufig auch niedrig symmetrische Raumanordnungen entstehen. In der Tat zeigen die Elemente einen etwas größeren Prozentsatz von Kristallisationen der tetragonalen, rhombischen, monoklinen oder gar triklinen Kristallsysteme als die Verbindungen  $A_1B_1$ .

Die stabilsten Kristallformen bevorzugen aber ebenfalls sehr stark das reguläre und hexagonale, beziehungsweise trigonale, Kristallsystem.<sup>1)</sup>

Schon lange bekannt und auf den ersten Blick sonderbar, ist der Umstand, daß prozentual mehr Elemente hexagonal oder rhomboedrisch kristallisieren als Verbindungen  $A_1B_1$ .

Besonders verbreitet ist der Arsentypus (nach RINNE), dem ein um wenige Grade deformierter Kubus als Rhomboeder zu grunde gelegt werden kann. Die vorhin mitgeteilten Überlegungen lassen dieses Verhalten eher begreiflich erscheinen. Charakteristisch für die Anordnung gleicher Atome der Verbindung  $A_1B_1$  ist ja die Anordnung nach regelmäßigen Sechsecken in Ebenen. Diese wird in den rhomboedrisch kristallisierten Elementen ebenfalls vorhanden sein. Nicht mehr genau rechtwinklig und isometrisch ist die räumliche Bindung parallel den Rhomboederkanten, jene Bindung die in den Typen NaCl ungleichartige Atome auf dem kürzesten Wege verknüpft. Sie mag im einatomigen Gebilde nur eine untergeordnete Rolle spielen. Daß dennoch die Atomebenenabstände Anklänge an die Konstanten des regulären Raumgitters zeigen ist höchst bemerkenswert.

Die nicht häufigen Kristallisationen zweiatomiger Verbindungen in tetragonalen, rhombischen, monoklinen oder triklinen Raumgittern können nach alledem verschiedene Ursachen haben. Es liegt die Ursache der „Abweichung“ im Atom selbst oder sie beruht auf der Bildung von Atomkomplexen. Aufschluß darüber muß die experimentelle Untersuchung geben. Vorerst schien es notwendig das

---

1) Es zeigt sich aber auch eine ausgesprochene Abhängigkeit der Kristallform von der Stellung der Elemente im periodischen System. In Verbindung mit anderen Erscheinungen erlaubt dies Schlüsse auf die gestaltsbedingenden Faktoren der Atomstruktur.

herauszuschälen, was statistisch sich als Hauptprinzip der stabilen kristallinen Anordnung einfacher chemischer Verbindungen zu erkennen gibt.

Es möge auch hervorgehoben werden, *daß sich unter Benutzung weniger, plausibler und bis jetzt durchaus bestätigter, Annahmen die Strukturmöglichkeiten einfacher Verbindungen, deren elementare Baugruppen man kennt, voraussagen lassen.* So hat sich ja, durch bloße Betrachtung der Zähligkeiten der kristallonomischen Punkte 1. Ordnung, die Bedeutung des flächenzentrierten Würfelraumgitters für reguläre Kristalle  $A_1B_1$  ableiten lassen.

## II.

Die neueren Fortschritte in der Erforschung der Kristallstrukturen müssen naturgemäß auch Licht werfen auf die Abhängigkeitsbeziehungen der kristallisierten Phasen von äußeren Einflüssen. Dazu ist notwendig die Kristallgestalt als Funktion von Temperatur, Druck, Konzentration und Qualität der elementaren Baugruppen zu betrachten.

Den Kristall können wir als eine Raumerfüllung ansehen, die im allgemeinen in verschiedenen Richtungen verschiedene Einheitsmaßstäbe besitzt. Jede Kristallart grenzt unter gegebenen Bedingungen eine ganz bestimmte Welt für sich ab, in der die in ihrer Richtung festgelegten Raumkoordinaten im allgemeinen verschiedene Einheitsmaßstäbe besitzen. Will man verschiedene Kristallarten oder Kristallarten unter verschiedenen Bedingungen miteinander vergleichen, so kann als übereinstimmendes Grundelement nur eine nichtvektorielle Größe, z. B. das Volumen eines Grammes oder eines Molgrammes, in Frage kommen. Auch die Werte der thermischen Dilatation in Richtung der Hauptachsen (die topischen Ausdehnungen) müssen darauf, und nicht auf die Längeneinheit 1 cm, bezogen werden.<sup>1)</sup> Das Volumen des Molgramms steht zugleich im engen Zusammenhang mit dem Volumen des Raumgitterelementes. Notwendig ist die Kenntnis der AVOGADRO'schen Konstanten<sup>2)</sup> und der Anzahl der Moleküle pro Elementargitter. Auch

1) Diesen Vorschlag hat bereits V. M. GOLSCHMIDT, Z. f. Krist. 51, 1, 1913 gemacht.

2) Den in dieser Arbeit vorhandenen Berechnungen ist die Zahl  $N = 60,5 \cdot 10^{22}$  zu grunde gelegt. Siehe A. WESTGREN, Z. f. anorg. Chemie 93, 251, 1915.

die Änderung der Kristallgestalt durch Konzentrationsverschiebung läßt sich unter Bezugnahme auf Äquivalentvolumina darstellen, sofern lediglich an Stelle von Atomen oder Atomkomplexen im Raumgitter andere treten. Auch hier beleuchten die neueren Ansichten über die Kristallstruktur mancherlei bekannte Erscheinungen.  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  bilden kontinuierliche Mischkristalle. Beide Verbindungen enthalten gleichviel Atome. Bei bloßem Austausch der Atome müßte aber an Stelle eines Si-Atomes des Albites ein Al-Atom des Anorthites treten. Ein Vergleich mit den möglichen Zähligkeiten<sup>1)</sup> im triklinen Kristallsystem zeigt nun tatsächlich, daß *mindestens* einem von den drei Si-Atomen von  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  eine andere Lage zukommt als den anderen zwei. Die Ersetzung dieses Si-Atomes (und nur dieses) durch ein Al-Atom ist daher verständlich. Es ist dabei gleichgültig in welcher Art die Atome selbst wieder zu Atomkomplexen elementarer Baugruppen angeordnet sind, wohl aber wird ein Zusammenhang mit der gleichzeitigen Ersetzung von Na durch Ca vorhanden sein.

Offenbar gibt es aber noch eine andere Konzentrationsbeeinflussung der Kristallgestalt, nämlich die vom Typus der Zeolithe oder des Pyrrothins. Es ist wohl möglich, daß in diesem Falle chemische Substanz, beispielsweise S in FeS oder  $\text{H}_2\text{O}$  in den Zeolithen sich ohne einfache Beziehung zur Translationsgruppe *zwischen* die Raumgitterteilchen einlagert. Dann ist es vorteilhafter Grammvolumina und nicht Äquivalentvolumina zu vergleichen.

Ich will hier lediglich Konzentrationsänderungen der ersten Art mit Temperaturänderungen vergleichen. Wenige genaue kristallographische Daten verbunden mit Dichtebestimmungen und chemischen Analysen sind für Mischkristalle vorhanden. Ein einziger neu bekannter Fall eignet sich zur Berechnung. Es ist das die Mischkristallbildung zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeTiO}_3$ .<sup>2)</sup>

1) Eine Zähligkeitstabelle für die verschiedenen Kristallklassen hat A. JOHNSEN, Physik. Zeitschrift 16, 269 1915 angegeben (bezogen auf den Fundamentalbereich der Raumgitter).

2) G. DOBY, G. MELCZER, Z. f. Krist. 39, 526 1904. Für unsere Betrachtung ist es gleichgültig ob die Mischkristalle aufzufassen sind als Mischung zwischen  $\text{FeTiO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Die Bestimmungen des Oxydationsgrades des Eisens sind meist unzuverlässig, deshalb schreibe ich die Konzentration als Molprozent Ti auf 100 Mol Ti + Fe.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Kristallgestalt von der Konzentration in  
Mischkristallen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeTiO}_3$ .

Bestimmte spezifische Gewichte		4.9 — 5.3	5.041	4.910	4.852	4.614	4.3—4.9
Berechnete spezifische Gewichte		5.10	5.05	4.91	4.64	4.61	4.42
Mol % Ti bezogen auf Ti + Fe = 100		0.0	3.50	14.0	33.84	35.97	50.00
Atomistische Zus.	Ti	0.0	0.07	0.28	0.68	0.72	1
	Fe	2.0	1.93	1.72	1.32	1.28	1
	O	3.0	3.00	3.00	3.00	3.00	3
Mol-Gewicht		159.68	159.14	157.51	154.42	154.11	151.94
Mol-Volumen		31.31	31.51	32.08	33.28	33.43	34.37
Achsenverhältnis		1 : 1.3654	1 : 1.3680	1 : 1.3716	1 : 1.3772	1 : 1.379	1 : 1.385
$\chi_{25}^\circ$		3.280	3.285	3.302	3.338	3.342	3.368
$\omega_{25}$		4.479	4.495	4.529	4.597	4.608	4.665
$\Delta \chi$			+ 0.005	+ 0.017	+ 0.036	+ 0.004	+ 0.026
$\Delta \omega$			+ 0.016	+ 0.034	+ 0.068	+ 0.011	+ 0.057
$\Delta \chi$ pro 1% Ti-Zusatz			+ 0.0014	+ 0.0016	+ 0.0018	+ 0.0017	+ 0.0017
$\Delta \omega$ pro 1% Ti-Zusatz			+ 0.004	+ 0.003	+ 0.003	+ 0.005	+ 0.004
$\frac{\Delta \chi_{25}^\circ}{\Delta T}$ pro 1°		+ 0.000027					
$\frac{\Delta \omega_{25}^\circ}{\Delta T}$ pro 1°		+ 0.000036					

In Tabelle 1 ist die Berechnung durchgeführt.  $\chi$  und  $\omega$  sind die topischen Achsen. Die Berechnung stützt sich auf die von DOBY und MELCZER bestimmten Daten; lediglich für abweichende Werte des spezifischen Gewichtes sind graphisch ausgeglichene berücksichtigt worden. RETGERS<sup>1)</sup> Untersuchungen haben ja den additiven Charakter der spezifischen Gewichte in Mischkristallen hinlänglich dargetan. Die Änderung der topischen Achsen pro

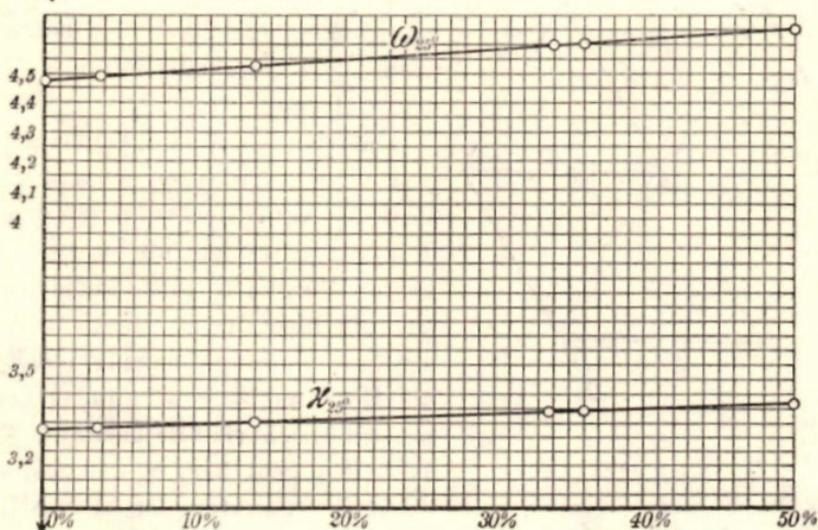


Fig. 6. Änderungen der topischen Achsen in Mischkristallen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeTiO}_3$ .

(X-Achse = Mol% Ti bezogen auf  $\text{Ti} + \text{Fe} = 100$ ,  
Y-Achse =  $\omega$  und  $\chi$  mit Anfangspunkt bei 3.)

i Molekularprozent Ti-Zusatz ist für die verschiedenen Intervalle berechnet. Sie darf innerhalb der Fehlergrenzen wohl als nahezu konstant angesehen werden. Das geht auch aus der graphischen Darstellung (Fig. 6) hervor. Es scheint in diesem Falle also auch die Erweiterung des Raumgitters infolge Ersetzung von Fe- durch Ti-Atome eine nahezu additive Eigenschaft zu sein. Von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit) kennt man nach FIZEAU<sup>2)</sup> die Dilatationen in Richtung der thermischen Achsen. Die Umrechnung auf die topischen Dilatationen ergibt die in der Tabelle angeführten Werte für  $25^0$ . Der Größenordnung nach ist die Änderung pro  $1^0$  Temperatursteigerung etwa gleich der Änderung pro  $\frac{1}{100}$  Ti-Zusatz (molekular).

1) RETGERS, Z. f. phys. Chemie 3(1889) 534. Die Analysen der Mischkristalle  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeTiO}_3$  ergaben übrigens unbestimmte Oxydationsgrade.

2) Doch gibt FIZEAU an, daß die Werte der Nachprüfung bedürfen.

Dieses Verhältnis von thermischer Dilatation zu chemischer Deformation ist offenbar für die physikalische Chemie der Mischkristalle von großer Bedeutung.<sup>1)</sup> Es ist daher erwünscht es noch für andere Substanzen zu kennen. In Tabelle 2 findet man nach den Daten von E. H. TUTTON<sup>2)</sup>  $K_2SO_4$  und  $Rb_2SO_4$  daraufhin geprüft. Die topischen Achsen sind sowohl für die pseudo-hexagonale als auch die gewöhnliche rhombische Aufstellung angegeben. Fig. 7

zeigt die gegenseitigen Beziehungen.

Hier entspricht der Größenordnung nach die Änderung pro  $\frac{1}{10}\%$  der Änderung pro  $10^0$ .<sup>3)</sup>

Bei den Alkalihalogeniden kann man, da die Strukturen bekannt sind, statt der Äquivalentvolumina direkt die Raumgitterelemente vergleichen. Dieser Vergleich gibt daher auch ein Bild über die absoluten Größen der Raumbindungs-elemente. Von KCl und KBr sind bei gewöhnlicher Temperatur Mischkristalle bekannt. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß, bei additivem Charakter der chemischen

Deformation, die Änderung von  $\chi$  pro  $1^0$  Konzentrationsänderung von der Größenordnung  $1,6 \cdot 10^{-11}$  cm ist, während die topische Ausdehnung bei  $20^0$  für KCl  $2,3 \cdot 10^{-12}$  cm, für KBr  $2,6 \cdot 10^{-12}$  cm beträgt. Das Verhältnis ist somit, der Größenordnung nach, ein ähnliches wie bei den Alkalisulfaten ( $10^0$  entsprechend ca.  $1^0$ ).

Besonders genau ist neuerdings<sup>4)</sup> die thermische Dilatation von Pyrit untersucht worden. Einige Daten seien mit denen von

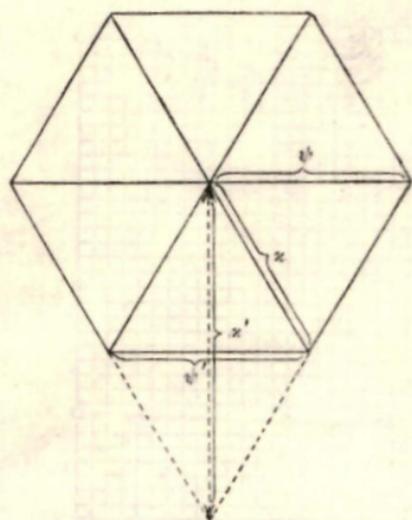


Fig 7. Alkalisulfate.  
Beziehungen zwischen  $\psi$ ,  $\chi$  und  $\psi'$ ,  $\chi'$   
pseudo-hexagonal und rhombisch. (Nach  
A. E. H. TUTTON.)

1) Besonders wichtig ist es bei der Diskussion der Soliduskurven der Mischkristalle, in dieser Mitteilung soll darauf nicht näher eingegangen werden.

2) E. H. TUTTON, Z. f. Krist. 31<sub>426</sub> 1899; 41<sub>581</sub> 1906.

3) Da kristallographische Messungen an Mischkristallen nicht vorhanden sind, kann hier nur ein Mittelwert für die Kristallgestaltänderung infolge Konzentrationsänderung ( $\Delta C$  pro  $1^0$ ) gebildet werden. Das erste Beispiel ( $Fe_2O_3 : FeTiO_3$ ) zeigt, daß dies wohl gestattet ist.

4) S. VALENTINER, J. WALLOT, Annalen der Physik (4) 46, 887 1915.

Tabelle 2.  
 $K_2SO_4$  und  $Rb_2SO_4$ .

$K_2SO_4$			$Rb_2SO_4$		
$\chi_{20^\circ}$ 3.881	$\psi_{20^\circ}$ 3.857	$\omega_{20^\circ}$ 4.996	$\chi_{20^\circ}$ 4.030	$\psi_{20^\circ}$ 4.004	$\omega_{20^\circ}$ 5.237
$\frac{\psi'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \psi''_{20^\circ}$ 3.062	$\frac{\chi'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \chi''_{20^\circ}$ 5.346	$\frac{\omega'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \omega''_{20^\circ}$ 3.966	$\frac{\psi'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \psi''_{20^\circ}$ 3.178	$\frac{\chi'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \chi''_{20^\circ}$ 5.553	$\frac{\omega'_{20^\circ}}{\sqrt{2}} = \omega''_{20^\circ}$ 4.156
$\frac{\Delta \psi''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00011	$\frac{\Delta \chi''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00018	$\frac{\Delta \omega''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00015	$\frac{\Delta \psi''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00012	$\frac{\Delta \chi''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00018	$\frac{\Delta \omega''_{20^\circ}}{\Delta T}$ pro 1° + 0.00015
Mittleres $\frac{\Delta \psi''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%	Mittleres $\frac{\Delta \chi''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%	Mittleres $\frac{\Delta \omega''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%	Mittleres $\frac{\Delta \psi''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%	Mittleres $\frac{\Delta \chi''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%	Mittleres $\frac{\Delta \omega''_{20^\circ}}{\Delta C}$ p. 1%
+ 0.0016	+ 0.0021	+ 0.0019	- 0.0016	- 0.0021	- 0.0019

Hauerit zusammengestellt (Tabelle 4). Hier ist der Unterschied der Raumgitterelemente ziemlich groß, es sind auch nur wenig-prozentige Mischkristalle bekannt.

Es seien nun die innerstrukturellen Änderungen eines bestimmten Raumgittertypus in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration und Qualität der Baugruppen vom allgemeinen Standpunkte aus betrachtet. Den elementaren Baugruppen kommt bereits eine Eigensymmetrie zu. Diese kann sich in Abhängigkeit von Temperatur, Druck oder chemischer Zusammensetzung diskontinuierlich ändern. Im ersteren Falle können damit Modifikationsänderungen von Kristallarten verbunden sein (beispielsweise Quarz hexag. trapezoedrisch  $\longleftrightarrow$  trigonal trapezoedrisch). An anderer Stelle wird auf Umwandlungserscheinungen dieser Art aufmerksam gemacht werden.

Andererseits besitzen in einer bestimmten Raumgruppe die Mittel-lagen<sup>1)</sup> eines jeden Atomes einen bestimmten *Freiheitsgrad der Lage-änderung*. Den mathematischen Begriff dieses Freiheitsgrades kann man auf folgende Weise ableiten. Jeder Punktlage kommt in einer

1) Das Raumgitter ist also gewissermaßen statisch aufgefaßt, die Schwingung der Atome infolge Wärmebewegung ist nicht berücksichtigt.

Tabelle 3.

Raumgitterelemente der Alkalihalogenide und ihre mittlere Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

	KCl	KBr	NaCl
Spez. Gewicht	1.98	Raumgitterelemente berechnet nach dem Verhältnis der Raumgitter- konstanten 1 : 1.025	2.17
Mol. Gewicht	74.56		58.46
$\chi_{20}$	$6.29 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$6.45 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$5.63 \times 10^{-8} \text{ cm}$
$\frac{\Delta \chi_{20}}{\Delta T}$ (pro 1°)	$2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	$2.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	$2.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$
Mittleres $\frac{\Delta \chi_{20}}{\Delta C}$ pro 1% (molek.)	$1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$		
Abstand ungleicher Atome	$3.15 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$3.22 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$2.81 \times 10^{-8} \text{ cm}$
Abstand gleicher Atome auf den (111) Ebenen	$4.45 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$4.55 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$3.97 \times 10^{-8} \text{ cm}$

der SCHOENFLIES'schen Raumgruppen eine bestimmte Zähligkeit zu. Ein Atom, das die betreffende Lage einnimmt, muß im Elementarraumgitter mindestens noch  $n$ -mal an bestimmten Stellen auftreten. *Eine Atomlage besitze nun den Freiheitsgrad Null, wenn in der Raumgruppe alle benachbarten Lagen eine höhere Zähligkeit haben.*<sup>1)</sup> Dann kann bei kontinuierlichen Änderungen von Temperatur und Druck und gleichbleibender Raumgruppe das betreffende Atom relativ seine Lage nicht ändern (d. h. es besitzt im neuen transformierten Koordinatensystem die gleiche Lage zu den Koordinatenelementen wie vorher), weil es sonst seine Zähligkeit erhöhen, also sich aufteilen müßte. Ist beispielsweise die Raumgruppe triklin holodrisch und die Lage des Atoms die eines Symmetriezentrums,

1) Würde durch eine Lageänderung seine Zähligkeit erniedrigt, so müßten aus einer „Atomart“ (im Sinne von JOHNSEN) zwei oder mehr entstehen.

so muß das Teilchen auch bei Temperaturänderungen stets diese bevorzugte Lage (als Mittellage) einnehmen, weil jede Abweichung davon das Auftreten in der Inversionsstellung zum Symmetriezentrum zur Folge hätte.

*Ein Atom besitze den Freiheitsgrad 1, wenn die Zähligkeit sich nur in einer Richtung gleichbleibt, in allen anderen Richtungen aber erhöht würde.* Diesen Freiheitsgrad 1 besitzen beispielsweise die Schwefelatome des Pyrits<sup>1)</sup> auf den Teilwürfelchendiagonalen. Jede Entfernung von der Diagonale hätte dreifaches Auftreten in einem Teilwürfelchen zur Folge. Hingegen können sich die S-Atome beliebig auf den Diagonalen selbst verschieben, ohne daß dadurch die Symmetrie der Kristallart geändert wird. *Dem Freiheitsgrad 2 einer Atomlage in einer Raumgruppe entspricht gleichbleibende Zähligkeit in einer Ebene und Erhöhung derselben in allen anderen Richtungen.*

In der Raumgruppe  $C_2^1$  der monoklinen hemiedrischen Kristallklasse (SCHOENFLIES p. 403) besitzen beispielsweise die Punkte in den Symmetrieebenen die Zähligkeit 1, alle anderen Punkte die Zähligkeit 2.

Die nach diesen Schemen gebildeten Begriffe der Freiheitsgrade der Atomlagen in Raumgruppen sind offenbar von Bedeutung für die *innerstrukturellen* Änderungen einer bestimmten Raumgitteranordnung. Ob mathematisches Vorhandensein eines gewissen Freiheitsgrades stets Ausnützung dieses Freiheitsgrades bei Bedingungsänderungen zur Folge hat, mag allerdings noch dahingestellt bleiben. Es gilt dies vermutlich nicht für die kristallonomisch ausgezeichneten Lagen 1. Ordnung (wenn sie auch nicht von nullem Freiheitsgrade sind), weil in ihnen die eigentlichen Kristallbindungskräfte wirksam sind, die keine einseitige Verschiebung gestatten.

Besonders wichtig erscheinen mir derartige Lagenänderungen *innerhalb* der Atomkomplexe einer elementaren Baugruppe. So besitzen in den  $\text{CO}_3$ -Komplexen der Karbonate, vom Typus des Calcites, die O-Atome einen Freiheitsgrad. Tatsächlich sind die Lagen auf den  $a$ -Achsen auch je nach der Natur des Metallatoms verschieden.<sup>2)</sup> Gleiches gilt für die Lage der S-Atome in Pyrit und Hauerit. Die Abhängigkeit von der Konzentration ist daher hier ohne weiteres anzunehmen. Ändert sich aber, wie vorauszusehen ist, die Lage

1) W. L. BRAGG, Z. f. anorg. Chemie, 90, 256 1914.

2) W. L. BRAGG, loc. cit.

Tabelle 4.

Funktionelle Abhängigkeit der Raumgitterelemente von Pyrit,  
Hauerit und Flußspat.

	Pyrit	Hauerit	Flußspat
Spez. Gewicht	5.027	3.45	z berechnet aus dem Verhältnis der Gitterkonstanten
Mol. Gewicht	119.98	119.07	—
Mol. Volumen	23.867	34.51	—
$Z_{18,5^\circ}$	$5.404 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$6.111 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$5.47 \times 10^{-8} \text{ cm}$
$Z_{25,2^\circ}$	$5.402 \times 10^{-8} \text{ cm}$	—	—
$Z_{46,2^\circ}$	$5.401 \times 10^{-8} \text{ cm}$	—	—
$Z_{61,5^\circ}$	$5.406 \times 10^{-8} \text{ cm}$	—	—
$\frac{\Delta Z_{20^\circ}}{\Delta T} \text{ pro } 1^\circ$	$4.6 \times 10^{-13} \text{ cm}$	$5.7 \times 10^{-13} \text{ cm}$	$1.03 \times 10^{-12} \text{ cm}$
Entfernung der zwei Schwefelatome voneinander	$2.10 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$2.11 \times 10^{-8} \text{ cm}$	Abstand eines F-Atoms von einem Ca-Atom = $2.37 \times 10^{-8} \text{ cm}$ bei $20^\circ$
Entfernung des Schwerpunkts des $S_2$ -Komplexes vom Metallatom	$2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$3.06 \times 10^{-8} \text{ cm}$	—
Entfernung gleichartiger Baugruppen (Schwerpunkte des $S_2$ -Komplexes, Schwerpunkte der Metall-Atome)	$3.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$	$4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$	—

auch mit Temperatur und Druck innerhalb der zukommenden Freiheit, so können Strukturänderungen eintreten, die mit Dissoziationen oder Assoziationen der gewöhnlichen Chemie große Übereinstimmung aufweisen. Beispielsweise könnte aus einem Typus  $FeS_2$  ein Typus  $FCaF$  hervorgehen, wenn die Schwefelatome in die Diagonalmitten kommen, also elementare Baugruppen werden. Das wäre gewisser-

maßen eine Dissoziation des Komplexes  $S_2$  in die Einzelatome. Ebenso könnten die O-Atome der  $CO_3$ -Gruppe in die Mitten der  $\alpha$ -Achsen gelangen, so daß jedes O-Atom gleichmäßig zu 2 C-Atomen gehört. Es scheint bis jetzt, daß die Einnahme derartiger ausgezeichnete Lagen im letzten Momente „sprungweise“<sup>1)</sup> erfolgt und mit einer Symmetriehöhung der ganzen Kristallart verknüpft ist. Besonders die Umwandlung rhombischer, pseudo-hexagonaler Substanzen mit Atomen in der 2- und 4-Zahl (z. B.  $K_2SO_4$ ) in die trigonale Kristallart wird auf diese Weise, wahrscheinlich unter gleichzeitigen Änderungen im Bau der Atomkerne, zustande kommen.

In den betrachteten Fällen blieb bei den Modifikationsänderungen der Raumgittertypus in gewissem Sinne noch erhalten. Den mutmaßlichen Verlauf einer intensiven Strukturänderung haben wir für ZnS [Seite 381] skizziert. Manchmal wird der Zusammenhang beider Kristallgestalten ein noch viel komplizierterer sein. Doch erkennt man bereits, wie die konsequente Auffassung der Kristallstrukturen nach den neueren Gesichtspunkten außerordentlich fördernde Momente in das Studium der physikalischen Chemie der kristallisierten Phase bringt.<sup>2)</sup>

1) D. h. vielleicht nur mit besonders großem Gefälle.

2) Erst nach Drucklegung dieser Arbeit lernte ich die Untersuchungen von W. BARLOW und W. J. POPE (in Trans. Chem. Soc. vol. 89, 91 und 93) kennen. Ausgehend vom Prinzip der dichtesten Kugelpackung betrachten auch sie die kristallographischen Beziehungen einfacher Substanzen. Die beiden Prinzipien: *dichteste Kugelpackung* und *einfachste Anordnung der Massenschwerpunkte* widersprechen sich durchaus nicht, sondern sind nur zwei verschiedene Betrachtungsweisen derselben Grunderscheinung. Die Übereinstimmung in manchen Ergebnissen ist daher selbstverständlich.