

GEOCHEMISCHE
VERTEILUNGSGESETZE
DER ELEMENTE

VII
DIE GESETZE DER KRYSTALLOCHEMIE

VON
V. M. GOLDSCHMIDT
NACH UNTERSUCHUNGEN GEMEINSAM MIT
T. BARTH, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN

MIT 5 TEFTEGUREN

SKRIFTELIG UTGITT AV DET NORSKE VIDENSKAPS-ARADEMI I OSLO
I. MATEM.-NATURVID. KLASSE. 1926. No. 2.

UTGITT FOR FRIDTJOF NANSENS FOND

OSLO
I KOMMISSION HOS JACOB DYBWAD
1926

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	5
Einleitung	7
Bemerkungen über die experimentellen Methoden	9
A. Gesetze über die Größe der Krystallbausteine	11
Atomabstände einwertiger Elemente	15
Atomabstände zweiwertiger Elemente	20
Atomabstände dreiwertiger Elemente	27
Atomabstände vierwertiger Elemente	35
Atomabstände fünfwertiger, sechswertiger und siebenwertiger Elemente	40
Einige Atomabstände neutraler Elemente	44
Kommensurable und inkommensurable Strukturtypen	45
Gesetzmäßigkeiten in den Gitterkonstanten und den Atomabständen kommensurabler Krystalle von Verbindungen mit konstanter Summe der Atomnummern ..	48
Zusammenstellung der Ergebnisse über die Größe der Atome in Krystallen ..	52
B. Gesetze über die Polarisationsseigenschaften der Krystallbausteine	58
Polarisation	58
Kontrapolarisation	64
Der Einfluß der Polarisationsseigenschaften auf die Bildung von Koordinationsverbindungen	68
Allgemeine Bemerkungen über die Auswirkungen der Polarisierung und über Methoden zur Ermittlung des Polarisationszustandes in Krystallen	70
C. Gesetze über die Isomorphie	73
Gewöhnliche Isomorphie	73
Antisomorphie	85
Über polymere Isomorphie und andere spezielle Arten der krystallochemischen Verwandtschaft	87
D. Gesetze über Polymorphie und Morphotropie	90
Die Beziehungen zwischen Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie	90
Ausgewählte Beispiele zur Erläuterung der Beziehungen zwischen Isomorphie, Polymorphie und Morphotropie	93
Verbindungen AX_n	94
Verbindungen AX_2 und A_2X	94
Verbindungen A_2X_3	95
Verbindungen AX_n	95
Verbindungen ABX_n	95
Verbindungen ABX_4	100
Verbindungen A_2BX_4	102

4

Über Polymorphie	101
Zur Konstitution der Silikate	102
Zur energetischen Begründung allgemeiner Gesetze der Polymorphie und Morphotropie	103
Verbindungen AX_4	104
Verbindungen AX_2	105
Verbindungen A_2X_3	106
Verbindungen ABX_4	107

Vorwort.

Diese Abhandlung, die siebente der Reihe „Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente“, enthält die theoretischen Resultate krystallochemischer Studien. Die experimentellen Untersuchungen, welche den theoretischen Betrachtungen zu Grunde liegen, sind ursprünglich zu dem rein praktischen Zwecke unternommen worden, die Gesetze der Isomorphie festzustellen, nachdem erkannt war, daß Isomorphiebeziehungen in weitem Ausmaße bestimmend für das geochemische und technische Verhalten nutzbarer Elemente sind. Die Experimentalarbeiten auf dem Gebiete der Krystallochemie, welche im Laufe der letzten Jahre im Mineralogischen Institute der Universität unternommen wurden, hatten somit den Zweck, Aufklärung über die geochemische Verteilungsweise und technische Eigenschaften praktisch wichtiger Stoffe zu liefern. Während der Durchführung dieser Untersuchungen, welche größtenteils für Mittel des Rohstoffkomites des norwegischen Staates stattfanden, ergab sich eine Reihe allgemeiner krystallochemischer Gesetzmäßigkeiten, welche über den Rahmen der ursprünglichen Fragestellung hinaus eine Vertiefung der krystallochemischen Problemstellung und Erkenntnis ermöglichten. Nach und nach umfaßte das bearbeitete Gebiet die allgemeinsten Aufgaben der Krystallochemie, und ich glaube, daß gerade hierdurch dem ursprünglichen, rein praktischen Zwecke unserer Arbeiten am besten gedient sein wird.

Für den Bergmann und für den praktischen Chemiker war die Krystallographie früher eine rein deskriptive Hilfswissenschaft, welche die Erkennung und Unterscheidung krystallisierter Stoffe – seien es nun Minerale oder technische Produkte – ermöglichte. Durch unsere Ergebnisse wird die Beziehung zwischen Krystallographie und Technik auf neuer Grundlage wiederum angeknüpft; die Krystallochemie lehrt uns eine Reihe wichtigster geochemischer Assoziationsgesetze verstehen, sie ermöglicht Voraussagen über die geochemische Verteilungsweise der Elemente, und vor Allem wird die neue Krystallochemie dem Chemiker und Metallurgen sichere theoretische Richtlinien auf Arbeitsgebieten liefern, welche bisher der reinen Empirie vorbehalten waren.

Die Betrachtungsweise, welche die Erscheinungen der Isomorphie, der Polymorphie und der Morphotropie in ihrem gegenseitigen Zusammenhange zu überblicken und zu verstehn sucht, als Äußerungen der Wechselwirkung zwischen den Bausteinen des Krystalls, öffnet vor Allem auch der rein wissenschaftlichen krystallochemischen Forschung ein weites Feld experimenteller und theoretischer Tätigkeit.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

April 1926.

I. M. Goldschmidt.

Einleitung.

Vorliegende Abhandlung behandelt die Gesetze der chemischen Krystallographie, Gesetze welche den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallobau der Körper beherrschen.

Meine Ergebnisse sind durch Studien an einem umfassenden neuem krystallographischen und röntgenographischen Material gewonnen worden, welches von mir und meinen Mitarbeitern seit längerer Zeit systematisch gesammelt worden ist.

Unter vielen ausgezeichneten Mitarbeitern möchte ich vor Allem drei Herren hervorheben, deren unermüdliche Arbeit die Beschaffung des Tatsachenmaterials in erster Linie möglich machte. Es sind dies Herr Dr. G. LUNDE, welcher die meisten der untersuchten Verbindungen in oft mühevoller Arbeit dargestellt hat, Herr cand. real. T. BARTH, welcher über 1000 der insgesamt untersuchten ca. 1300 Röntgen-Diagramme hergestellt hat, und Herr stud. real. W. ZACHARIASEN, dessen mathematische Fähigkeiten bei der Deutung und Berechnung einer sehr großen Anzahl Strukturen den Erfolg ermöglichten¹. Zahlreichen Fachgenossen des In- und Auslandes verdanke ich sehr wertvolles chemisches Material. Besonders zu Dank verpflichtet bin ich den Herren: Freiherr Dr. C. AUER VON WELSBACH in Meiselding, Professor W. BILTZ in Hannover, den Professoren N. BOHR und G. v. HEVESY in Kopenhagen, Professor W. LINDGREN in Boston, Professor R. J. MEYER in Berlin, Professor W. PRANDTL in München und Professor L. WÖHLER in Darmstadt.

Nur ein sehr kleiner Teil der bisher gewonnenen experimentellen Ergebnisse ist bereits in den Teilen IV—VI dieser Publikationsserie veröffentlicht worden, ferner einige spezielle Daten über Krystalstrukturbestimmungen in verschiedenen Zeitschriften.

Das Problem, den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Krystallobform und chemischer Zusammensetzung aufzudecken, ist das älteste und wichtigste Problem der Krystallographie, es ist das Ziel der Krystallochemie.

¹ Durch Bearbeitung von Teilaufgaben haben ferner folgende Mitarbeiter an den Untersuchungen teilgenommen: D. HOLMSEN, H. HOUGEN, M. JOHNSON, N. H. KOLDERUP, K. KVAAL, I. OFTEDAL, L. THOMASSEN, F. ULRICH.

Die chemische Krystallographie hat im Laufe der letzten Menschenalter ein sehr großes Tatsachenmaterial erbracht. Seit den ersten Anfängen dieser Wissenschaft, seit MITSCHERLICHs und PASTEURs großen Entdeckungen, seit GROTH und HIORTDAHL das planmäßige Studium morphotroper Reihen begonnen haben, ist ein fast unermessliches Material krystallographischer Beobachtungen gesammelt worden. Daß dieses Material heute in überschaubarer Form der wissenschaftlichen Forschung zugänglich ist, verdanken wir P. v. GROTH. Die systematische Arbeit, welche er dem Sammeln des Tatsachenmaterials zugewandt hat, wird sich vor Allem in den kommenden Dezennien als fruchtbringend erweisen. Seine „Chemische Krystallographie“ und die mustergültigen, vollständigen und absolut sachlichen Referate, welche während P. v. GROTHs Leitung (1877–1915) in der Zeitschrift für Krystallographie erschienen sind¹, werden stets eine wichtige Grundlage unserer krystallochemischen Kenntnis bilden.

Der Fortschritt der krystallochemischen Erkenntnis, die Klarstellung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen krystallographischer Erscheinungsweise eines Stoffes und seinem chemischen Bestande, entsprach aber bisher nicht annähernd der aufgewandten Mühe. Es gelang zwar BRONN, in seinen berühmten Monographien über die Minerale der Pyrgmatitgänge, für eine große Anzahl wichtiger Minerale bedeutungsvolle Beziehungen der Isomorphie und der Homoiomorphie festzustellen; aber der weitaus größte Teil unseres krystallochemischen Wissens, so zahlreich die ermittelten Einzelkaten auch waren, blieb ein totes Besitztum, so lange die verknüpfenden Gesetzmäßigkeiten noch unbekannt waren.

Die Einführung der Röntgen-Methoden zur Ermittlung der Atom-anordnungen in Krystallen gab die experimentellen Hilfsmittel zur direkten Erforschung der Krystallstrukturen; aber auch die ersten Jahre dieser Arbeitsmethoden führten noch nicht zu Erkenntnissen allgemeiner Art über die Beziehungen zwischen chemischen und krystallographischen Eigenschaften der Stoffe. Dies dürfte darin begründet sein, daß anscheinend noch nie der Versuch gemacht worden ist, die Krystallform möglichst zahlreicher einfacher Verbindungen systematisch zu erforschen, um auf diesem Wege den verknüpfenden Gesetzmäßigkeiten auf die Spur zu kommen.

Im Folgenden wird eine Übersicht der gefundenen Gesetzmäßigkeiten veröffentlicht. Der Stoff wird in vier Hauptabschnitte geteilt, diese betreffen:

- A. Gesetze über die Größe der Krystallbausteine.
- B. Gesetze über die Polarisations-eigenschaften der Krystallbausteine.
- C. Gesetze über die Isomorphie.
- D. Gesetze über Polymorphie und Morphotropie.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgendem Satze zusammenfassen:

¹ Es muß mit großer Freude begrüßt werden, daß eine systematische Fortsetzung dieser umfassenden Arbeit in den Referaten des „Mineralogical Magazine“ von 1915 an begonnen ist.

Die Krystallstruktur eines Stoffes ist bedingt durch Größe und Polarisations-eigenschaften seiner Komponenten; als Komponenten sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.

Bevor wir zur Analyse und Begründung dieses Satzes und seiner Anwendungsweisen gelangen, soll eine kurze Übersicht über einige Einzelheiten der experimentellen Methoden gebracht werden.

Bemerkungen über die experimentellen Methoden.

Große Sorgfalt wurde darauf verwandt, die Untersuchungen nach Möglichkeit an chemisch reinen und physikalisch homogenen Stoffen auszuführen. In allen Fällen, in denen Zweifel an der Zusammensetzung der benutzten Präparate aufkommen konnten, wurde die Reinheit durch quantitative Analyse kontrolliert. Außerdem wurde prinzipiell an allen Präparaten, deren Korngröße und Durchsichtigkeit es erlaubte, eine Bestimmung der optischen Eigenschaften vorgenommen. Wo es irgend notwendig erschien, und die Beschaffenheit des Materials dem nicht im Wege stand, wurden auch goniometrische Messungen und Symmetriestimmungen mittels der Ätzmethode durchgeführt. Neue Dichtebestimmungen, wo solche notwendig oder erwünscht erschienen, wurden teils nach der Schwebemethode, teils mittels Pyknometer vorgenommen.

Bei der Darstellung krystallisierter Präparate aus Schmelzfluß bei hohen Temperaturen (von 1000° bis ca. 3000° C.) wurde in einer sehr großen Anzahl von Fällen, die von mir bereits früher beschriebene Methode angewandt, geprefte Pastillen oder Stäbe der Substanz ohne Anwendung eines Tiegels am Rande der Acetylen-Sauerstoff-Flamme zu schmelzen¹.

Für die Behandlung der Krystallmaterials sehr hygroskopischer oder besonders oxydierbarer Körper wurde eine Arbeitsweise ausgearbeitet, die im Laufe dieser Untersuchung vielfach angewandt wurde. Die Stoffe wurden in runde (für Debye-Scherrer-Aufnahmen) oder flache (für Laue-Aufnahmen) Kapillaren eingeschmolzen; diese wurden durch Ausziehen einer bestimmten Qualität gut Röntgenstrahl-durchlässiger Reagenzgläser hergestellt. Das Pulvern der Substanz und eine eventuelle Vorbehandlung des Stoffes, oft auch die Darstellung desselben geschah in der Verlängerung derselben Kapillare, wobei das gesamte Gerät sich in einem dünnwandigen, einseitig geschlossenen Gummischlauch befand, der mit einem getrockneten indifferenten Gase gefüllt war².

Die meisten Stoffe wurden mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens untersucht, unter Verwendung von Cameras mit ca. 57—58 mm. Durchmesser. Der

¹ Geochemische Verteilungsgesetze IV, S. 7, und V, S. 18 (1925).

² Hierdurch gelang uns zum Beispiel die Messung der Gitterkonstanten von LiJ und RbF.

Camera-Radius wurde mittels Aufnahmen an Steinsalz bestimmt, in vielen Fällen wurden auch, nach WYCKOFFS Verfahren, Mischungen des betreffenden Stoffes mit Kochsalz zu Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten hergestellt. In den meisten Fällen wurde mit Kupfer-K-Strahlung gearbeitet, wo es Vorteile bot, auch mit der K-Strahlung des Eisens und des Strontiums. In einigen Fällen, in denen es zur Klarstellung bestimmter Symmetriefragen notwendig erschien und genügend große Krystalle dargestellt werden konnten, wurden auch Laue-Aufnahmen hergestellt und zur Strukturbestimmung verwendet.

In allen Fällen beträgt der Genauigkeitsgrad unserer Gittergrößen mindestens $0,01 \text{ cm. } 10^{-8}$, bei Aufnahmen mit Kochsalzmischung ist die Fehlergrenze etwa fünfmal kleiner, doch ist für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung keine größere Genauigkeit als $0,01 \text{ cm. } 10^{-8}$ erforderlich; deshalb wurde vorläufig meistens von einer Wiedergabe der dritten Dezimale abgesehen, auch in Fällen, in welchen diese mit einiger Sicherheit bestimmt worden ist.

Bei dieser Gelegenheit sei auf eine prinzipielle Fehlerquelle bei röntgenographischen Strukturmessungen hingewiesen, welche bisher merkwürdigerweise unbekannt geblieben ist, welche aber unbedingt beachtet werden muß, sobald eine Genauigkeit von $0,001 \text{ cm. } 10^{-8}$ angestrebt wird. Diese Fehlerquelle ist in der Definition der Röntgenwellenlängen und in der Aichung der Cameras durch Steinsalz begründet. Unser System der Röntgenwellenlänge beruht auf der Annahme der Gitterkonstante $2 = 2,814 \text{ cm. } 10^{-8}$ für NaCl. Alle Wellenlängenangaben für Röntgenstrahlung beziehen sich auf diese Einheit, beziehungsweise auf die damit direkt verglichene Gitterkonstante von Kalkspat, Gips etc. Zur Festlegung des Camera-Radius benutzt man nun wiederum Natriumchlorid. Die bisher unbeachtete Fehlerquelle ist die folgende:

Zur Wellenlängenmessung sind bisher stets natürliche Steinsalzkrystalle benutzt, welche durchaus nicht chemisch reines NaCl sind. Zur Aichung des Camera-Radius und als direkte Vergleichssubstanz bei Pulver-Aufnahmen ist meistens chemisch reines NaCl benutzt worden. Nach den Erfahrungen in meinem Institute habe ich Grund zu der Annahme, daß die Gitterkonstante der *natürlichen* Steinsalzkrystalle um etwa $0,001 \text{ cm. } 10^{-8}$ größer ist, als diejenige des *reinen* NaCl. Die natürlichen Krystalle stammen in der Regel aus den Kalibergwerken Mitteldeutschlands und sind nicht reines NaCl, sondern stellen den bei der Entstehungstemperatur (vielleicht 30° C) gesättigten Mischkrystall NaCl—KCl dar, vielleicht auch mit ein wenig Br neben Cl. Wir haben daher zu Präzisionsmessungen stets Pulver der natürlichen Steinsalzkrystalle angewandt, das innerhalb der heute erreichbaren Genauigkeitsgrenzen konstante Gittergröße zu besitzen scheint. Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten aus andern Instituten, bezogen auf die traditionellen Röntgenwellenlängen, und auf reines NaCl, werden später entsprechend korrigiert werden müssen.

Es sei noch bemerkt, daß es den Herrn BARTH und LUNDE gemeinsam mit dem Mechaniker Herrn J. ANDERSEN gelang, eine einfache Heizungs- vorrichtung für Debye-Scherrer-Cameras zu konstruieren, welche erlaubt, die Krystallstruktur bis zu Temperaturen weit über 1000° C zu untersuchen.

Auch Laue-Aufnahmen bei höherer Temperatur wurden mittels einer sehr einfachen Heizvorrichtung hergestellt.

In der vorliegenden Abhandlung, welche die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und Zusammensetzung der Körper behandelt, werden nur die Endergebnisse der Strukturbestimmungen mitgeteilt. Es ist unsere Absicht, falls die Mittel zu einer ausführlichen Drucklegung des experimentellen Materials beschafft werden können, das gesamte Material über die Krystallstrukturuntersuchungen in einer gemeinsamen Publikation zu veröffentlichen.

A. Gesetze über die Grösse der Krystallbausteine.

Als Maß der Größe der Krystallbausteine wählen wir den Radius, also unter Voraussetzung kugelsymmetrischer Bausteine den Abstand vom Zentrum des einen Bausteines bis zur Grenze gegen den Nächstenbenachbarten. Wir denken uns mit andern Worten den Krystall aus einander berührenden kugelförmigen Wirkungsgebieten aufgebaut. Unser Radius ist somit identisch mit der Vorstellung des BRAGG-schen Atomradius. Eine solche Betrachtungsweise ist mindestens annähernd gültig, wenn wir uns auf die Betrachtung kubischer Diagonalgitter (ohne Freiheitsgrade) beschränken; in den folgenden Darlegungen werden deshalb nach Möglichkeit Gitter dieser Arten zu quantitativen Bestimmungen der Radien vorgezogen. Die „Deformation“ oder Polarisation der Krystallbausteine wird in einem späteren Kapitel gesondert behandelt werden.

Unter Beschränkung eben auf derartige Gitter, in welchen eine niedrigsymmetrische Polarisation der Krystallbausteine nicht zu berücksichtigen ist, kann man folgenden Satz aufstellen:

Der Radius eines Krystallbausteines ist bedingt durch Atomnummer (Ordnungszahl) und Zustand des betreffenden Atoms.

Beispielsweise seien einige Radien, gemessen in $\text{cm. } 10^{-8}$, nach den uns vorliegenden Messungen mitgeteilt, zunächst nur um den Einfluß der Ordnungszahl zu erläutern:

Einwertig positive Ionen					
Ordnungszahl	3	11	19	37	55
Element	Li	Na	K	Rb	Cs
Radius	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
Zweiwertig negative Ionen					
Ordnungszahl	8	16	34	52	
Element	O	S	Se	Te	
Radius	1,32	1,74	1,91	2,03	

Sodann bringen wir Radien ein und derselben Atomart in verschiedenem Ionisierungszustande, aber ohne wesentliche niedrigsymmetrische Polarisation:

	4+	2+	0		1+	"	2
Ionenart	Pb	Pb	Pb		Te	Te	Te
Radius	0,84	1,32	1,74		0,89	1,33	2,03

Der Einfluß niedrigsymmetrischer Polarisation wird in einem späteren Abschnitt erörtert.

Ein und dieselbe Atomart kann mit ganz verschiedenem Radius auftreten, je nach dem Ionisierungszustande, und zwar stellen wir den folgenden Satz auf:

Der Radius steigt mit zunehmender negativer Ladung, sinkt mit zunehmender positiver Ladung. Das Steigen des Radius mit zunehmender negativer Ladung wird in gewissem Grade kompensiert durch zunehmende Coulomb'sche Attraktion zwischen entgegengesetzt geladenen Krystallbausteinen, das Sinken des Radius mit zunehmender positiver Ladung wird durch die zunehmende Coulomb'sche Attraktion noch verschärft.

Die oftmals diskutierte Frage, ob die „Radien“ der Krystallbausteine konstant seien, oder von Krystall zu Krystall variieren, kann nach meinen Erfahrungen folgendermaßen¹ beantwortet werden:

In Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl und gleichen Zustandes ist der „Atomradius“ in erster Annäherung konstant. In Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl, aber in verschiedenem Zustande, kann der Atomradius sehr verschieden sein.

Der „Zustand“ eines Krystallbausteines ist in erster Linie durch den Ionisierungsgrad des betreffenden Atomes bedingt. H. G. GRIMM² hat bereits darauf hingewiesen, daß es unzulässig sei, elektrostatisch gebundene Ionen, metallische Atome, unpolar gebundene Atome, in Bezug auf Raumerfüllung direkt zu vergleichen. A. FERRARI³ erkannte vor kurzem, daß die Radien des vierwertig positiven und des zweiwertig positiven Mangans verschieden seien, ebenso jene des vierwertig und zweiwertig positiven Bleies.

Je nach dem Zustande der Krystallbausteine können wir schon bei den einfachsten Verbindungsarten eine Anzahl *Gruppen von Gittertypen* unterscheiden. Diese Gruppen können leicht ermittelt und von einander unterschieden werden, indem man eine vergleichende Analyse der Atomabstände vornimmt. So gibt es eine Gittergruppe, welcher der Natriumchloridtypus der Ionen-Gitter angehört, ferner der Cäsiumchloridtypus und der Fluorittypus. Die Atomabstände in allen diesen drei Gittertypen sind untereinander

¹ Wobei wir vorerst ganz absehn von den Erscheinungen niedrigsymmetrischer Polarisation, welche den Radius um Größen erster Ordnung beeinflussen können, sowie von einigen Faktoren, welche den Radius um Größen zweiter Ordnung modifizieren können.

² In GEIGER-SCHEEL: Handbuch der Physik, Bd. 22, 1926, S. 501.

³ Atti R. Accad. Naz. Lincei., Rendic. III, 5, 1926, S. 275.

„kommensurabel“. Eine zweite Gruppe wird von den Gittern des Zinkblendetypus, des Wurtzittypus, des Cuprittypus und den Gittern wohl der meisten freien Elemente gebildet, auch diese Gitter sind in Bezug auf Atomabstände untereinander kommensurabel. Hingegen sind Atomabstände beispielsweise des Zinkblendetypus „inkommensurabel“ mit Atomabständen in Ionen-Gittern des Cäsiumchloridtypus.

Ich stelle nun folgenden Satz auf:

Es gibt eine endliche Anzahl gegenseitig inkommensurabler Gruppen von Gittertypen, jede Gruppe charakterisiert durch einen gemeinsamen Zustand eines oder mehrerer Krystallbausteine.

Wie ich an unserm Material beweisen kann (vergl. S. 49), ist der Zinkblendetypus und die mit ihm kommensurablen Gittertypen charakterisiert dadurch, daß die Bausteine nicht in gewöhnlichem Sinne ionisiert sind. Der nicht-ionisierte Zustand der Bausteine im Berylliumoxyd wurde zuerst von W. ZACHARIASEN¹ nachgewiesen; später wurde von H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD² die Annahme geäußert und begründet, daß alle Gitter vom Zinkblendetypus und vom Wurtzittypus nicht-ionisierte Atome enthalten. Meine und meiner Mitarbeiter Untersuchungen zeigen, daß Gitter der Typen „Zinkblende“, „Wurtzit“, „Cuprit“ und die meisten Gitter freier Elemente³ zu derselben kommensurablen Gruppe gehören.

Mein Ergebnis, daß der Radius des Atoms im Krystallgitter durch Ordnungszahl und Zustand (Ionisierungszustand) des betreffenden Atoms *eindeutig* bestimmt ist, gilt indessen nur mit einem gewissen Grade der Annäherung, indem auch Einflüsse anderer Größenordnung den Radius um relativ kleine Beträge ändern können (der *sehr* wesentliche Einfluß niedrigsymmetrischer Polarisierung wird erst im nächsten Hauptabschnitt erörtert). Drei Arten solcher beeinflussender Faktoren konnten unterschieden und in ihrer Wirkungsweise studiert werden. Es sind dies:

a. Der Einfluß der Anordnungsweise und Ladung umgebender Atome. So sind die effektiven Radien in sonst kommensurablen Gittern um geringe Beträge (wenige Prozente) systematisch verschieden, beispielsweise im Fluoritgitter und im Natriumchloridgitter.

b. Der Einfluß der speziellen Art der umgebenden Atome (bei konstantem Gittertypus). So zeigt die Summe der Atomradien Metall-Schwefel, Metall-Selen, Metall-Tellur eine kleine Abnahme (um einige Prozente) in der Reihe vom Cadmiumsulfid zum Quecksilber-Tellurid.

c. Der Einfluß der thermodynamischen Zustandsgrößen. Dieser Einfluß äußert sich in der thermischen Änderung der Atomabstände und in der Kompressibilität der Krystalle; um diesen Einfluß zu eliminieren, der sich

¹ W. ZACHARIASEN, Norsk geologisk Tidsskrift, 8, 1925, S. 189, später auch Zeitschr. f. phys. Chemie, 119, 1926, S. 201.

² H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, Zeitschr. f. Physik, 36, 1926, S. 36.

³ Wie die Gitter vom Diamanttypus, sowie wahrscheinlich auch die körperzentrierten, flächenzentrierten und hexagonal-dichtestgepackten Metallgitter.

in gewissem Grade auch in den Wirkungsweisen a und b mit manifestiert, sollten alle Messungen an Atomabständen eigentlich in genügender Nähe des absoluten Nullpunktes und ohne äußeres Druckfeld ausgeführt werden. Der Einfluß des Druckes auf die Atomabstände kann allerdings im gewöhnlichen Druckintervall unserer Messungen fast immer vernachlässigt werden.

Bevor wir zu einer Behandlung des eigentlichen Zahlenmaterials übergehen, seien einige Bemerkungen über das Wesen der „Atomradien“ vorausgeschickt. Wir betrachten im Folgenden nur die „scheinbaren“ oder „effektiven“ Atomradien und Ionenradien, nicht die „wirklichen“ Radien, die stets kleiner als die scheinbaren sind. Zum Beispiel nehmen wir für die Ionenradien im Natriumchlorid solche Werte an, daß die Summe von Chlor-Radius und Natrium-Radius gleich dem Abstand zwischen dem Zentrum des Chlor-Ions und dem Zentrum des Natrium-Ions im Krystallgitter ist. Für die Betrachtungen in dieser Abhandlung, welche *räumliche* Beziehungen der Krystallstruktur betreffen, ist nämlich die Vorstellung dieser „scheinbaren“ Radien ein zweckmäßiges Mittel der Anschauung.

Natürlich können diese „scheinbaren“ Radien auch als Funktion der Kraftwirkung, ausgehend von Krystallbausteinen mit „wirklichen“ Radien, dargestellt werden, und für viele wichtige krystalloptische Betrachtungen wäre eine derartige Darstellungsweise die einzig zweckmäßige, etwa bei der Behandlung krystalloptischer Eigenschaften. Im vorliegenden Fall, in welchem wir Fragen der Raumerfüllung in Krystallen erörtern, finde ich es aber anschaulich und für meine Zwecke genügend genau, die Betrachtungen vorläufig auf „scheinbare“ Radien zu beschränken. Es ist mir aber durchaus klar, daß eine Umrechnung auf „wirkliche Radien“ für die weitere Verfolgung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere wo es sich um quantitative Formulierungen handelt, ein zweckmäßiger nächster Schritt sein wird. Ganz besonders gilt dies bereits für die Erörterung der oben, unter a, genannten Beeinflussung der scheinbaren Radien durch die *Anordnungsweise* der Nachbarbausteine, ferner für die Beeinflussung der scheinbaren Atomabstände durch die Coulomb-sche Attraktion. Die Frage nach den Beziehungen zwischen „scheinbaren“ und „wirklichen“ Ionenradien ist ganz besonders von H. G. GRIMM in einer Reihe wichtiger Abhandlungen in der Zeitschrift für physikalische Chemie erfolgreich behandelt worden, vor Allem sei auf seine neueste Publikation¹ hingewiesen, in welcher bereits für eine große Anzahl Ionenarten die wirklichen Radien berechnet sind. Ebenso sei auf die grundlegende Arbeit von K. FAJANS und K. F. HERZFELD² über die Berechnung wirklicher Ionenradien verwiesen.

Bezüglich der scheinbaren Radien, die in den folgenden Tabellen angeführt sind, sei noch bemerkt, daß die Messungen der Atomabstände uns im Allgemeinen bekanntlich nur die Summe je zweier Radien liefern. Die

¹ H. GRIMM und H. WOLFF, Zeitschr. f. phys. Chemie, 119, 1926, S. 254.

² K. FAJANS und K. F. HERZFELD, Zeitschr. f. Physik, 2, 1920, S. 309.

Einzelradien lassen sich daraus direkt nur in solchen Fällen ermitteln, in denen zwei *gleichartige* Krystallbausteine unmittelbar aneinander grenzen. Für die Aufteilung der Radiensumme in andern Fällen können indirekte Methoden angewandt werden, die von verschiedenen Forschern erörtert worden sind. Im Allgemeinen ist es nur erforderlich, je eine Radiensumme in die zwei Komponenten zu zerlegen, um an größereren Gruppen *kommensurabler* Krystallarten die Radien zahlreicher Krystallbausteine ermitteln zu können.

Im Folgenden benutzen wir für zahlreiche Bestimmungen der *Einzelradien* aus derartigen Radien-*Summen* die Radien für das einwertig negative Fluor-Ion (1,33 Å) und für das zweiwertig negative Sauerstoff-Ion (1,32 Å), welche J. A. WASASTJERNA¹ auf Grundlage optischer Daten für Gitter vom Natriumchloridtypus berechnet hat.

Für die Zwecke der vorliegende Abhandlung sind diese beiden scheinbaren Radien jedenfalls genau genug bestimmt, und die Erfahrung zeigt, daß der Raumbedarf der Krystallbausteine mit Hilfe dieser Radien in sehr vielen Fällen befriedigend wiedergegeben wird, wenn wir uns auf Gittertypen beschränken, welche mit dem Natriumchloridtypus der Ionengitter kommensurabel sind, vor Allem auch unter Vermeidung von Fällen, in denen niedrigsymmetrische Polarisationserscheinungen in Betracht kommen.

Im Folgenden soll das angewandte Zahlenmaterial über die gegenseitigen Abstände der Atome zusammengestellt werden. Über den Genauigkeitsgrad unserer Angaben vergleiche man S. 10. Ich bringe die Gitterkonstanten der einzelnen Stoffe unter folgenden Quellenangaben. Messungen, die in WYCKOFFS² bekanntem Buche schon angeführt sind, werden nicht näher bezeichnet. Messungen aus unserm Institute sind als solche, beziehungsweise mit (M. I.) bezeichnet, in den Fällen, in denen es sich um Spezialuntersuchungen der betreffenden Mitarbeiter handelt, unter Namensangabe, für sonstige Messungen sind die Namen der betreffenden Verfasser angeführt.

Atomabstände einwertiger Elemente.

Zunächst betrachten wir die Gitter der Lithiumfluorid-Cäsiumjodid-Reihen. Die Zahlenwerte entsprechen den Gitterdaten in WYCKOFFS Buch; Neubestimmungen (M. I.) sind an Lithiumjodid und an Rubidiumfluorid ausgeführt worden, beide sind kubisch, mit vier Molekülen im Elementärkörper. RbF besitzt Natriumchloridstruktur, bei LiJ läßt sich eine sichere Entscheidung zwischen Natriumchloridstruktur und Zinkblendestructur durch Intensitätsbeobachtungen noch nicht durchführen, doch steht Natriumchloridstruktur in besserer Übereinstimmung mit dem Gang der Atomabstände.

$$\text{LiJ } a = 6,05 \quad , \quad \text{RbF } a = 5,63.$$

¹ J. A. WASASTJERNA, Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys. Math. I, 38, 1923, S. 22.

² R. W. G. WYCKOFF, The Structure of Crystals, 1924.

	Li	Δ	Na	Δ	K	Δ	Rb	Δ	Cs
F	2,01	0,30	2,31	0,35	2,60	0,16	2,82	0,19	3,01
Δ	0,56		0,59		0,41		0,15		0,56
Cl	2,57	0,24	2,81	0,33	3,14	0,13	3,27	0,30	3,57
Δ	0,18		0,16		0,15		0,15		0,14
Br	2,75	0,22	2,97	0,32	3,29	0,13	3,42	0,29	3,71
Δ	0,27		0,26		0,24		0,24		0,24
J	3,02	0,21	3,23	0,31	3,53	0,13	3,66	0,29	3,95

Die Zahlen zeigen einen sehr regelmäßigen Verlauf, mit Ausnahme der Werte für CsCl, CsBr, CsJ, welche um etwa 0,10 Å höher sind, als erwartet werden sollte. Diese Ausnahmestellung ist darin begründet, daß die Abstände für diese drei Verbindungen nicht in Gittern des Natriumchloridtypus sondern in solchen des Cäsiumchloridtypus bestimmt sind. Im Cäsiumchloridtypus sind die Abstände etwas größer (um etwa $2-3^0_0$) als im Natriumchloridtypus, wie aus den folgenden Daten für Ammoniumhalogenide hervorgeht. Die Daten sind teils aus WYCKOFFS Buch zusammengestellt, teils (für Ammoniumfluorid) Messungen aus unserem Institute, $a = 4,59$, $c = 7,02$, $c : a = 1,60$; es sei bemerkt, daß der Wurtzittypus inkommensurabel mit den beiden andern Typen ist.

	Natriumchloridtypus	Cäsiumchloridtypus	Wurtzittypus
NH ₄ -F	-	-	2,65
NH ₄ -Cl Δ	3,27 (bei 250° C) 0,18	3,34 0,12	
NH ₄ -Br Δ	3,45 (bei 250° C) 0,15	3,46	
NH ₄ -J	3,60	-	

Man erkennt, daß die Atomabstände im Cäsiumchloridtypus entschieden etwas größer sind als im Natriumchloridtypus, (unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung) etwa um 0,09 Å.

Für Thalliumhalogenide (sämtliche im Cäsiumchloridtypus) erhalten wir folgende Zahlen nach bereits veröffentlichten Messungen von BARTH und LUNDE¹:

Tl-Cl Δ	3,32 0,12
Tl-Br Δ	3,44 0,20
Tl-J	3,64

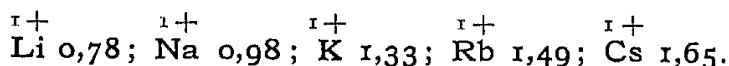
¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 117, 1925, S. 51, Norsk geologisk Tidsskr., 8, 1925 u. 1926, S. 217 u. 293.

Unter Zugrundelegung von WASASTJERNAS Zahl 1,33 für den Radius des Fluor-Ions erhalten¹ wir für die Radien der vier Halogen-Elemente im Zustande einwertig negativer Ionen:



Für die fünf Alkalimetalle im Zustande einwertig positiver Ionen in Gittern vom Natriumchloridtypus können wir die Radien mittels der eben genannten Halogenradien berechnen. Bei Gittern vom Cäsiumchloridtypus ziehn wir vorerst von den direkt gefundenen Atomabständen 3⁰/o ab, um die Zahlen dem Natriumchloridgitter vergleichbar zu machen.

Wir erhalten:

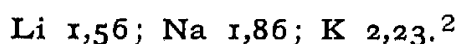


Würden wir den Radius des Lithiums aus dem Fluorid berechnen, so erhielten wir den wesentlich niedrigeren Wert 0,68. Das abweichende Verhalten der Atomabstände im Lithiumfluorid und die Schwerlöslichkeit dieses Salzes dürften eine gemeinsame Ursache haben.

Der Radius des Ammoniums, berechnet für Natriumchloridgitter bei gewöhnlicher Temperatur, wird analog gefunden $\overset{1+}{\text{NH}_4} 1,43$.

Ein vergleichbarer Radius des einwertigen Thalliums kann nicht aus den angeführten drei Halogeniden berechnet werden, da die Schwerlöslichkeit derselben wieder mit einer Kompression verknüpft ist. In erster Annäherung können wir nach den Volumbeziehungen korrespondierender Rubidium und Thallium-Verbindungen den Radius des einwertig positiven Thalliums in einem leichtlöslichen Salze vom Natriumchloridtypus gleich 1,49 annehmen.

Die Radien der Alkalimetalle in neutralem Zustande sind für Lithium, Natrium und Kalium durch direkte Messungen der Gitterkonstanten bestimmt, die Zahlen sind:



Bei Kalium ist die Messung bekanntlich an einer bei tiefen Temperaturen bestandfähigen kubisch körperzentrierten Krystallart ausgeführt. Es wird behauptet, daß Kalium bei gewöhnlicher Temperatur amorph sei, und aus diesem Grunde keine Röntgen-Interferenzen liefert. Ich fand, daß diese Auffassung auf einem Irrtum beruht. Man hat Kalium bisher nur mittels Pulverphotogrammen bei gewöhnlicher Temperatur untersucht; die Abwesenheit von Interferenzen könnte zwar durch die Hypothese vom amorphen Zustande erklärt werden, ebenso leicht aber umgekehrt durch die Annahme sehr großer Rekrystallisationsfähigkeit, derart daß bei gewöhnlicher Temperatur stets *Einkrystalle* von Kalium vorliegen. Eine Prüfung mittels Laue-Aufnahmen von Kalium ergab, daß diese meine Auffassung richtig ist.

¹ Unter Berücksichtigung vorzugsweise der besten Paare von Messungen an Salzen mit nicht zu großen Löslichkeitsunterschieden.

² Umgerechnet auf 20° C aus dem für — 150° gefundenen Werte 2,21.

Kalium kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur *tetragonal* und bildet ausgezeichnete Einkristalle, die schöne Laue-Diagramme liefern. Bei tiefer Temperatur dürften diese Einkristalle in ein unorientiertes Hautwerk der kubischen Kristallart zerfallen, und dadurch Pulverdiagramme liefern.

Wir können eine gewisse Kontrolle der Ionen-Radien für Lithium und Natrium aus den Gittern der Oxyde und Sulfide erhalten, welche nach Untersuchungen von BIJVOET, KARSSSEN und CLAASSEN dem Fluorittypus angehören. Unter Vorwegnahme der Radien

$$\overset{+}{\text{Li}} = 1,32, \overset{+}{\text{Na}} = 1,74, \overset{-}{\text{O}} = 0,60, \overset{-}{\text{S}} = 1,04 \text{ (vergl. den nächsten Abschnitt)}$$

erhält man folgenden Vergleich zwischen berechneten und gefundenen Atomabständen:

	Gefunden	Berechnet für Ionen	Berechnet für Atome
Li—O	2,00	2,10	2,15
Li—S	2,17	2,52	2,60
Na—S	2,83	2,72	2,90

Die beobachteten Daten wären mit beiden Auffassungen der Gitter vereinbar, am wahrscheinlichsten dürfte immerhin die Deutung als Ionen-Gitter sein.

Aus dem Gitter des Lithiumhydrids folgt als Abstand Li—H 2,05, daraus als Radius des einwertig negativen Wasserstoff-Ions

$$\overset{-}{\text{H}} 1,27.$$

Die Atomabstände der Silberhalogenide lassen einige interessante Beziehungen hervortreten. Wir bringen zunächst die Tabelle der Daten, AgF nach OTT¹, AgCl, AgBr und AgJ nach bereits veröffentlichten Präzisionsmessungen von BARTH und LUNDE². Zum Vergleiche sind die Werte angeführt, die sich aus dem Werte für AgF für die drei andern Halogenide in Form leicht wasserlöslicher Natriumchloridgitter berechnen lassen.

		Berechnet
Ag—F (Natriumchloridtypus, leichtlöslich)	2,46	2,46
Ag—Cl (Natriumchloridtypus, schwerlöslich) . . .	2,77	2,94
Ag—Br (Natriumchloridtypus, schwerlöslich) . . .	2,88	3,09
Ag—J (Natriumchloridtypus, schwerlöslich, bestimmt an Mischkristallen mit AgBr)	2,99	3,31
Ag—J (Zinkblendetypus, schwerlöslich)	2,81	
Ag—J (Wurtzittypus, schwerlöslich)	2,81	

Man beachte, wie die Schwerlöslichkeit mit einer sehr ausgeprägten Verminderung der Atomabstände verknüpft ist, entsprechend den von FAJANS

¹ Nach Zitat bei GRIMM und SOMMERFELD.

² Lattice Constants of Cuprous and Silver Halids, Norsk geologisk Tidsskr., 8, 1926, S. 281.

aufgestellten Regeln betreffend „Deformation“ der Elektronenhüllen, und wie der Übergang vom Natriumchloridtypus zu den Typen der Zinkblende und des Wurtzits zu einer weiteren Verminderung führt.

Die Atomabstände der Kupferhalogenide sind durch (veröffentlichte) Präzisionsmessungen von LUNDE und BARTH bestimmt; deren Messungen ergeben (Zinkblendetypus).

Cu—Cl	2,34
Cu—Br	2,46
Cu—J	2,62

Die Halogenide des Kupfers und des Silbers, welche dem Zinkblendetypus oder Wurtzittypus angehören, sind kommensurabel mit den Gittern der freien Metalle.

Aus den Gitterkonstanten von Cu und Ag (BARTH und LUNDE¹) ergibt sich für neutrale Atome:

$$\text{Cu } 1,27; \text{ Ag } 1,44.$$

Hieraus ergibt sich weiterhin für die neutralen Atome der Halogene

$$\text{Cl } 1,07; \text{ Br } 1,19; \text{ J } 1,36.$$

Aus den Atomabständen in den Gittern des Cu_2O und Ag_2O , welche ebenfalls mit dem Zinkblendetypus kommensurabel sind, erhalten wir den Radius des neutralen Sauerstoff-Atoms

Cu—O	1,85
Ag—O (M. I. ²)	2,05,

dies ergibt:

$$\text{O } 0,58 \text{ und } 0,61, \text{ Mittel } 0,60.$$

Zur Berechnung des Radius des einwertig positiven Kupfer-Ions kenne ich kein geeignetes Gitterbeispiel³; der Radius des einwertig positiven Silbers kann aus AgF zu 1,13 bestimmt werden.

In welchem Zustande Kupfer und Silber in den kubischen Krystallarten Cu_2S und Ag_2S vorhanden sind, läßt sich aus einer Diskussion der Atomabstände mit einiger Wahrscheinlichkeit ermitteln. Die Gitterkonstante des kubischen Cu_2S ist von T. BARTH direkt ermittelt ($a = 5,59$), die des kubischen Ag_2S kann aus dem spezifischen Gewicht berechnet werden, daraus die Abstände:

Gefunden	Berechnet für Atome	Berechnet für Ionen
Cu—S 2,42	2,31	ca. 2,7
Ag—S 2,61	2,48	2,87

¹ Norsk geologisk Tidsskr., 8, 1926, S. 258.

² Aus der Bestimmung: Ag_2O $a = 4,72$.

³ Nach dem allgemeinen Verlauf der Ionen-Größen müßte des Radius der Cu ca. 1,0 Å betragen.

Die Daten deuten darauf, daß der Zustand des Kupfers und Silbers in diesen Gittern am nächsten dem der Metallgitter verwandt ist.

Wir fassen die Daten für einwertige Elemente folgendermaßen zusammen.

	Li	Na	K	Rb	Cs	NH ₄	H	Cu	Ag	Au
Als einwertig positive Ionen	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	1,43	1,49		1,13	
Als neutrale Atome.....	1,56	1,86	2,23					1,27	1,44	1,44

	F	Cl	Br	J	I
Als neutrale Atome.....		1,07	1,19	1,36	
Als einwertig negative Ionen	1,33	1,81	1,96	2,20	1,27

Atomabstände zweiwertiger Elemente.

Wir betrachten zunächst die Elemente der sogenannten „Hauptreihe“ in Verbindung mit zweiwertigen Metalloiden. Neben den Daten aus WYCKOFFS Buch sind in der Tabelle neue Messungen aus unserm Institute für folgende Verbindungen, sämtliche mit Gittern des Natriumchloridtypus, benutzt worden: SrO $a = 5,17^1$, BaO $a = 5,50$, MgSe $a = 5,43$, CaTe $a = \text{ca. } 6,1$, SrTe $a = 6,48$.

	Mg	Δ	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba
O	2,10	0,28	2,38	0,21	2,59	0,16	2,75
Δ	0,44		0,42		0,34		0,42
S	2,54	0,26	2,80	0,13	2,93	0,24	3,17
Δ	0,18		0,16		0,19		0,14
Se	2,72	0,24	2,96	0,16	3,12	0,19	3,31
Δ					0,12		
Te			ca. 3,05		3,24		

Nehmen wir mit WASASTJERNA den Radius des O^{2-} zu 1,32 an, so erhalten wir für die ganze Reihe homologer Ionen:

$$\text{O}^{2-} \ 1,32; \ \text{S}^{2-} \ 1,74; \ \text{Se}^{2-} \ 1,91; \ \text{Te}^{2-} \ 2,03$$

und ferner für die zweiwertig positiven Ionen der Erdalkalimetalle:

$$\text{Mg}^{2+} \ 0,78; \ \text{Ca}^{2+} \ 1,06; \ \text{Sr}^{2+} \ 1,27; \ \text{Ba}^{2+} \ 1,43.$$

¹ Der Wert 5,17 Å für Strontiumoxyd erscheint etwas hoch; eine Analyse von E. KLÖVER ergab aber, daß im angewandten Oxyd nicht mehr als 1,33 % BaO enthalten waren.

Die Radien der entsprechenden neutralen Atome sind zum Teil bekannt, zum Teil berechenbar. Für Selen und Tellur hat W. ZACHARIASEN die Radien aus BRADLEY's Daten berechnet, als die Hälfte des kürzesten Abstandes zweier Atome; die Daten aus Gittern des Zinkblendetypus sind aber vorzuziehen (vergl. S. 22).

Se 1,16; Te 1,43.

Für Magnesium und Calcium kennt man die entsprechenden Werte

Mg 1,62; Ca 2,21.

Die Zahlen für die zweiwertig positiven Ionen der Erdalkalimetalle können an den Dimensionen der Difluoride nachgeprüft werden. Nach Daten aus unserm Institute (man vergl. auch die vorige Abhandlung dieser Reihe für MgF_2) betragen die Gitterkonstanten der Difluoride im Fluorittypus CaF_2 $a = 5,45$, SrF_2 $a = 5,80$, BaF_2 $a = 6,18$ Å.

Wir erhalten die Tabelle

	Gefunden	Berechnet aus den Ionen-Radien
Mg--F (Rutiltypus)	1,99	2,11
Ca--F (Fluorittypus)	2,36	2,39
Sr--F (Fluorittypus)	2,51	2,60
Ba--F (Fluorittypus)	2,68	2,76

Die Daten zeigen, daß Natriumchloridgitter, Fluoritgitter und Rutilgitter kommensurabel sind, daß aber die Atomabstände in beiden RF_2 -Gittertypen etwas kleiner sind als berechnet.

Wir wollen hierauf die Werte der Ionen-Radien und Atom-Radien für die zweiwertigen Metalle der sogenannten Nebenreihe, inklusive des kristallochemisch nahe verwandten Berylliums, betrachten. Die Gittergrößen der betreffenden Verbindungen sind, hauptsächlich durch Untersuchungen aus unserm Institute, gut bekannt. Wir wollen zunächst die Verbindungen dieser Metalle mit den Elementen der Sauerstoff-Tellur-Reihe betrachten. Wir können bezüglich der Gitterkonstanten auf folgende Bestimmungen hinweisen:

α - und β -ZnS, α - und β -CdS (ULRICH und ZACHARIASEN¹),

BeO und BeS, ZnTe, CdTe, HgTe (ZACHARIASEN²),

ferner auf die noch nicht veröffentlichten Daten (berechnet von ZACHARIASEN):

BeSe $a = 5,07$; BeTe $a = 5,54$, beide Zinkblendetypus³;

¹ Zeitschr. f. Krystallogr. 62, 1925, S. 260.

² Norsk geologisk Tidsskr., 8, 1925 u. 1926, S. 189 u. 302, Zeitschr. f. phys. Chemie, 119, 1926, S. 201.

³ Für die Überlassung von reinem metallischem Beryllium sprechen wir der Firma SIEMENS und HALSKE, Berlin-Siemensstadt unseren ergebensten Dank aus. Das Selenid und das Tellurid konnten leicht durch direkte Vereinigung der Elemente dargestellt werden (Überleiten der Dämpfe über Beryllium in einer Wasserstoffatmosphäre).

ZnSe $a = 5,61$ Zinkblendetypus, CdSe $a = 4,39$, $c = 7,02$.

$c : a = 1,637$, Parameter $= \frac{2}{3}$, Wurtzittypus.

HgS $a = 5,83$ (BARTH), HgSe $a = 6,07$, beide Zinkblendetypus.

Was das Quecksilberoxyd anbelangt, können wir LEVI'S Angabe bestätigen, daß die gelbe und die rote Form identische Röntgen-Interferenzen liefern, dieselben ergab das rote Oxyd auch bei ca. 100°, nach einer Untersuchung von BARTH; bei dieser Temperatur ist die Farbe sehr vertieft. Die Struktur ist noch nicht gedeutet.

Die folgende Tabelle enthält die Atomabstände dieser Gitter; es sei noch bemerkt, daß bei ZnS und CdS, bei welchen sowohl die α wie die β -Form untersucht worden sind, beide zur gleichen Atomdistanz führten; es ist dies, ebenso wie bei dem Jodsilber, ein Beweis dafür, daß Zinkblendetypus und Wurtzittypus *kommensurabel* sind. Das Gitter des ClO (Natriumchloridtypus) ist hingegen nicht kommensurabel mit den übrigen Gittern dieser Verbindungen, und ist daher nicht in dieser Tabelle mit angeführt, sondern gelangt weiter unten zur Erörterung.

	Be	Δ	Zn	Δ	Cd	Δ	Hg
O	1,65	0,28	1,93				
Δ	0,45		0,42				
S	2,10	0,25	2,35	0,17	2,52	0,24	2,52
Δ	0,10		0,08		0,11		0,11
Se	2,20	0,23	2,43	0,20	2,61	0,24	2,61
Δ	0,20		0,20		0,16		0,14
Te	2,40	0,23	2,63	0,16	2,70	0,24	2,70

Wir können die Daten der letzten Tabelle benutzen, um systematisch die Dimensionen der betreffenden Bausteine im Zinkblendegitter (und im damit kommensurablen Wurtzittgitter) zu ermitteln.

Rechnen wir den Radius des nicht-ionisierten Sauerstoff-Atomcs gleich 0,60 (vergl. S. 19), so erhalten wir aus den Abständen Be-O und Zn-O die Werte

$$\text{Be } 1,05 \text{ und Zn } 1,33;$$

unter Voraussetzung dieser beiden Zahlen erhält man aus Be-S, Zn-S, Be-Se, Zn-Se, Be-Te, Zn-Te die Radien:

S gleich 1,05 und 1,02, Mittel 1,04

Se gleich 1,15 und 1,10, Mittel 1,13

Te gleich 1,35 und 1,30, Mittel 1,33

Aus den Zahlen für S, Se und Te finden wir nun für Cd und Hg

Cd gleich 1,48, 1,50, 1,46¹, Mittel 1,49Hg gleich 1,48, 1,50, 1,43¹, Mittel 1,49

Im folgenden seien die Zahlen für neutrale Atome der Beryllium-Quecksilber-Reihe und der Sauerstoff-Tellur-Reihe zusammengestellt; zum Vergleiche sind die halbierten Abstände nächstbenachbarter Atome der freien Elemente angeführt.

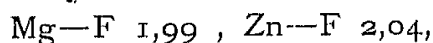
	Be	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te
Berechnet aus Gittern der Oxyde, Sulfide etc.	1,05	1,33	1,49	1,49	0,60	1,04	1,13	1,33
Aus Mindestabstand der freien Elemente	1,14	1,34	1,48				1,16	1,43

Unsere Daten stützen die Anschauung, daß die Gitter des Zinkblende- und des Wurtzit-Typus mit den Gittern der freien metallischen Elemente kommensurabel seien. Der relativ große Unterschied der beiden Zahlen für Beryllium könnte möglicherweise auf Polarisation des Sauerstoffs durch das Be im Gitter des BeO beruhen.

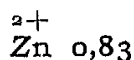
Bemerkenswert ist die nahe Übereinstimmung der für Cadmium und Quecksilber berechneten Zahlen, offenbar eine Folge der Lanthaniden-Kontraktion, ebenso wie die nahe Übereinstimmung von Silber und Gold (man vergleiche die Untersuchung von BARTH und LUNDE über die Gitterdimensionen der Edelmetalle).

Hierauf wollen wir versuchen, die Radien der zweiwertig positiven Ionen derselben Metalle zu ermitteln. Für Beryllium beträgt der Ionen-Radius maximal 0,34 Å, berechnet von W. ZACHARIASEN auf Grundlage der für Chrysoberyll angegebenen Atompositionen². Für Zink, Cadmium und Quecksilber dienen uns die Fluoride als hierzu geeignete Gitter.

Für Magnesiumfluorid und Zinkfluorid in Koordinationsgittern vom Rutiltypus betragen die Abstände:



wir schließen daraus, daß der Radius des Ions Zn^{2+} um 0,05 größer sei, als jener des Magnesium-Ions und setzen daher

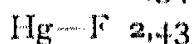
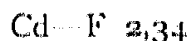


¹ Die aus den Telluriden gewonnen Zahlen sollen bei der Bildung des Mittels unberücksichtigt bleiben, da der Gang der Zahlen darauf deutet, daß bei beiden Telluriden durch gegenseitige Beeinflussung von Metall und Tellur eine merkbare Abstandsverminderung stattfindet; ganz zweifellos liegt eine solche beim Quecksilbertellurid vor.

² Nach der Untersuchung von W. L. BRAGG und G. B. BROWN, Zeitschr. f. Krystallogr., 63, 1926, S. 122.

Die Verbindungen CdF_2 und HgF_2 besitzen Fluoritstruktur. Für CdF_2 benutzen wir die Gitterkonstanten aus unserm Institute (KOLDERUP¹), für HgF_2 stützen wir uns auf O. RUFF und G. BALAU², nach denen diese Verbindung durchsichtige Oktaeder der Dichte 8,95 bildet.

Hieraus erhält man die Abstände



und durch Vergleich mit CaF_2 die Radien



Der Radius für $\overset{2+}{\text{Cd}}$ kann an CdO geprüft werden³.

	Gefunden	Berechnet	
		Ionengitter	Atomgitter
$\text{Cd}-\text{O} \dots \dots$	2,35	2,35	2,09

Man sieht an diesem Beispiel, daß Fluoritgitter und Natriumchloridgitter auch in diesem Falle untereinander kommensurabel sind, hingegen nicht mit dem Zinkblendegitter.

Hierauf berechnen wir die Dimensionen der zweiwertig positiven Ionen des Mn, Fe, Co, Ni. Wir benutzen hierzu die Fluoride vom Rutiltypus und parallel damit die Oxyde vom Chlornatriumtypus⁴. Zum Vergleiche wiederholen wir die analogen Zahlen für Magnesiumverbindungen.

Rutilgitter		Natriumchloridgitter	
$\text{Mg}-\text{F} \dots \dots$	1,99	$\text{Mg}-\text{O} \dots \dots$	2,10
$\text{Mn}-\text{F} \dots \dots$	2,12	$\text{Mn}-\text{O} \dots \dots$	2,22
$\text{Fe}-\text{F}^5 \dots \dots$	ca. 2,11	$\text{Fe}-\text{O} \dots \dots$	2,14
$\text{Co}-\text{F} \dots \dots$	2,04	$\text{Co}-\text{O} \dots \dots$	2,14
$\text{Ni}-\text{F} \dots \dots$	2,00	$\text{Ni}-\text{O} \dots \dots$	2,09

Man beachte, daß die Abstände R-F im Rutilgitter durchschnittlich um 0,08 kleiner sind, als die Abstände R-O im Natriumchloridgitter, während das angenommene Größenverhältnis der Ionen F und O umgekehrt verlangen müßte, daß die Abstände R-F um 0,01 größer seien als R-O. Dasselbe gilt für MgF_2 und MgO , wir können daraus schließen, daß die

¹ Bergens Museums Aarb., 1924—25, Naturv. Række, No. 2.

² Ber. d. D. Chem. Ges. 51, 1918, S. 1752.

³ Wir fanden für CdO $a = 4,69$.

⁴ Wir fanden (durch Präzisionsmessungen) CoO $a = 4,254$, NiO $a = 4,170$, ferner MnO $a = 4,44$, FeO (aus Oxalat) $a = 4,27$.

⁵ In der vorigen Abhandlung dieser Reihe ist auf S. 7 durch einen Druckfehler die c-Axe des FeF_2 zu 4,36 angeführt, an Stelle des richtigen Wertes³ 3,36.

Ionenradien im Rutilgitter um etwa 5 0/0 niedriger sind, als in einem Chlor-natriumgitter.

Wir erhalten unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch direkten Vergleich mit Magnesium die folgenden Ionenradien, wobei zum Vergleiche die Radien der Atome aus den freien Metallgittern angeführt sind.

	²⁺ Mn	²⁺ Fe	²⁺ Co	²⁺ Ni
Ionenradien	0,91	0,82	0,80	0,78
	Mn	Fe	Co	Ni
Atomradien	1,29	1,26	1,26	1,24

Den Radius des zweiwertigen Mangan-Ions können wir am MnS kontrollieren. Nach unsern Daten beträgt die Gitterkonstante des MnS 5,18.

	Gefunden	Berechnet	
		Ionengitter	Atomgitter
Mn—S	2,59	2,65	2,33

Die Übereinstimmung mit dem für ein Ionengitter berechneten Werte ist befriedigend.

Es ist von Interesse, die hexagonalen Monosulfide und Selenide von Eisen, Kobalt und Nickel zu betrachten, deren Atomabstände durch N. ALSÉN² vor Kurzem bestimmt worden sind.

	Gefunden	Berechnet	
		Ionengitter	Atomgitter
Fe—S	2,45	2,56	2,30
Fe—Se	2,55	2,73	2,39
Co—S	2,33	2,56	2,30
Ni—S	2,38	2,52	2,28

Allerdings ist es fraglich, ob ein solches Gitter mit einer der bisher behandelten Gruppen von Gittertypen kommensurabel ist. Die vorliegenden Zahlen sprechen eher zu Gunsten eines Atom-Gitters als eines Ionen-Gitters.

Weiterhin wollen wir den Ionenradius des zweiwertig positiven Bleies ermitteln.

Wir können hierzu Messungen aus unserm Institute an PbF₂ (N. H. KOLDERUP, l. c.), PbS (N. H. KOLDERUP), PbSe (a = 6,07), PbTe (a = 6,43) anwenden, und den Radius des zweiwertig positiven Bleies durch direkten Vergleich mit der betreffenden Strontium-Verbindung auswerten, unter Annahme des Strontium-Radius 1,27.

¹ Nach WESTGREN und PHRAGMÉN.

² Geol. Fören. i Stockh. Förh., 47, 1925, S. 19.

	Atom- abstände	Hieraus Radius des Pb, bezogen auf Sr
Pb—F	2,57	1,33
Pb—S	2,97	1,31
Pb—Se	3,03	1,18
Pb—Te	3,21	1,24

Die beiden ersten Beispiele dürften wohl am genauesten dem Zustande eines Gitters aus Ionen mit normalem Radius entsprechen, deshalb setzen wir den Radius des zweiwertig positiven Bleies gleich 1,32.

Unsere Daten über die Radien zweiwertig positiver Atom-Ionen in Gittern des Natriumchloridtypus bedürfen noch mancher Ergänzung. Dies gilt insbesondere bezüglich der Radien zweiwertig positiver Elemente der Palladiumgruppe und der Platingruppe. Die einfachen Verbindungen dieser Elemente im zweiwertig positiven Zustande kristallisieren jedoch, soweit sie bis jetzt untersucht sind, in Gittertypen, welche nicht kommensurabel mit dem Natriumchloridtypus sind; wir werden dieselben bei der Besprechung der Polarisationserscheinungen kurz behandeln. Ferner fehlen uns noch vergleichbare Daten für zweiwertig positives Kupfer und Zinn; diese Daten, ebenso wie für die zweiwertigen Ionen des Germaniums und Indiums hoffen wir durch fortgesetzte Untersuchungen ermitteln zu können. Die bisher ermittelten Radien zweiwertiger Elemente seien nochmals übersichtlich zusammengestellt:

	Mg	Ca	Sr	Ba	Hc	Zn	Cd	Hg
Zweiwertig positive Ionen ...	0,78	1,06	1,27	1,43	0,34	0,93	1,03	1,12
Neutrale Atome	1,62	2,21			1,05	1,33	1,49	1,49

	Mn	Fe	Co	Ni	Pb
Zweiwertig positive Ionen ...	0,91	0,83	0,82	0,78	1,32
Neutrale Atome	1,29	1,26	1,26	1,24	1,74

	O	S	Se	Te
Neutrale Atome.	0,60	1,04	1,13	1,33
Zweiwertig negative Ionen ..	1,32	1,74	1,91	2,03

Atomabstände dreiwertiger Elemente.

Analog unserer Darstellung in den beiden vorigen Abschnitten wollen wir versuchen, die Radien dreiwertiger Krystallbausteine zu ermitteln, und zwar nach Möglichkeit solche Radien, welche nicht durch niedrigsymmetrische Polarisationserscheinungen modifiziert sind. Gerade bei manchen dreiwertigen Elementen hält es schwer, ein umfassendes Tatsachenmaterial zu erbringen, welches sich für unsere Zwecke eignet.

Die Dimensionen des Elementes Bor als Atom und als Ion sind uns noch nicht bekannt, doch hoffen wir diese Lücke in nächster Zeit ausfüllen zu können.

Die Dimensionen des Stickstoffs als Atom sind uns durch Gitterkonstanten von nicht-ionisierten Nitriden zugänglich. Wir betrachten zunächst die Mononitride von Ti, V, Zr, Nb, welche durch VAN ARKEL¹, sowie durch BECKER und EBERT² beschrieben wurden, und zwar als nicht-ionisierte Natriumchloridgitter.

Wir bestimmen den Radius des Stickstoffs im Vergleich zu dem gut bekannten Radius des neutralen Kohlenstoffs (0,77, siehe den nächsten Abschnitt), indem wir die Abstände R-N und R-C direkt vergleichen.

	R-N	R-C	Radius des Stickstoffs
Ti-X	2,11	2,15	0,73 v. A.
	2,20	2,30	0,67 B. u. E.
V-X	2,14	2,15	0,76 B. u. E.
Zr-X	2,30	2,36	0,71 v. A.
	2,32	2,38	0,73 B. u. E.
Nb-X	2,21	2,20	0,78 B. u. E.

Zur Festlegung des Stickstoff-Radius wählen wir die Verbindungen des Titans und des Zirkoniums, woraus im Mittel folgt

$$N = 0,71$$

Diese Zahl stimmt mit der Erfahrung an organischen Verbindungen; GONELL und MARK³ fanden den Abstand C-N im Hexamethylentetramin gleich 1,48, genau entsprechend der Summe 0,77 + 0,71.

Zur Bestimmung des Ionenradius von dreiwertig negativem Stickstoff fehlen alle Unterlagen; es ist wohl fraglich, ob ein solches Ion in relativ undeformiertem Zustande überhaupt in Krystallgittern vorkommt.

Für Aluminium bestimmen wir den Radius des *neutralen* Atoms aus dem Metallgitter zu 1,43.

Um den Radius des *dreifach positiven* Aluminium-Ions festzustellen, können wir verschiedene Krystallarten anwenden, allerdings erfüllt keine

¹ Physika, 4, 1924, 2. 286.

² Zeitschr. f. Physik. 31, 1925, S. 268.

³ Journ. Am. Chem. Soc. 47, 1925, S. 781.

von diesen die Anforderungen, die an ein ideales Koordinationsgitter für unsere Zwecke gestellt werden.

Am besten geeignet, unter den bisher von uns studierten Gittern von Aluminium-Verbindungen sind die Gitter des Korundes und die Gitter mancher Aluminate. Das Korund-Gitter bietet den Nachteil, daß die Polarisation nicht hochsymmetrisch ist.

Nach PAULING und HENDRICKS¹ betragen die Abstände Al-O im Korund 1,845 und 1,990 Å, dies entspräche einem Radius des Al von 0,53, respektive 0,66. Zum Vergleiche benutzten wir nun die Gitter der Aluminate $YAlO_3$ und $LaAlO_3$. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über Schmelzen der Systeme $Y_2O_3 - Al_2O_3$ und $La_2O_3 - Al_2O_3$, welche in meinem Institute ausgeführt wurden, um die Möglichkeit der Mischkrystallbildung zu prüfen (vergl. die fünfte Publikation dieser Reihe) fand W. ZACHARIASEN, daß die Verbindungen $YAlO_3$ und $LaAlO_3$ pseudoregulär sind, mit einer Struktur, welche dem Perowskit nahe analog ist. Ein Pseudowürfel enthält 1 Molekül $RAIO_3$. Das Atom R (Y oder La) befindet sich in 000, das Atom Al in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, die drei Atome O in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Diese Aluminate erscheinen mir geeignet, um daran den Radius des Aluminiums zu bestimmen. Unter der Annahme, daß die Forderungen regulärer Symmetrie völlig erfüllt seien, was allerdings nach den optischen Eigenschaften (ebenso wie bei Perowskit) nicht völlig zutrifft, aber im Pulverdiagramm nicht zum Ausdruck gelangt, ist der Abstand Aluminium-Sauerstoff gleich der halben Würfelkantenlänge. Dieser Abstand entspricht allerdings nicht *genau* den Verhältnissen in einem idealen Koordinationsgitter, da die Gruppe AlO_3 als ein Radikal aufzufassen ist, und der Abstand Al-O ist deshalb gewissen Schwankungen unterworfen. Wir fanden die Gitterkonstanten $YAlO_3$ $a = 3,666$, $LaAlO_3$ $a = 3,783$, daraus die Abstände Al-O 1,83 und 1,89, und der Radius des Aluminium-Ions 0,51 und 0,57. Letzterer Wert dürfte dem gesuchten Radius am nächsten kommen, vielleicht aber noch um einige Hundertstel Å zu niedrig sein. Im folgenden werden wir mit diesem Radius rechnen:

$${}^{3+}Al = 0,57$$

Die Bestimmung des Aluminium-Radius ist allerdings mit der Unsicherheit behaftet, daß es fraglich erscheinen mag, ob im Korund (und den genannten Aluminaten) wirklich ein Ionen-Gitter vorliegt, und nicht etwa ein Atom-Gitter. Zu Gunsten eines Ionen-Gitters spräche vor Allem der Umstand, daß der Abstand zwischen je zwei Sauerstoff-Partikeln im Korund recht nahe dem Radius des zweifach negativen Sauerstoffs entspricht.

Hierauf bestimmen wir den Radius des Galliums als Atom und als Ion. Wir messen den Radius des neutralen Gallium-Atoms an einer Struktur vom Zinkblende-Typus, nämlich GaSb.

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 47, 1925, S. 781

Diese, von mir dargestellte, Verbindung besitzt, wie AlSb , Zinkblende-Struktur, ist also aus neutralen Atomen aufgebaut, oder doch mit Gittern neutraler Atome kommensurabel. Für GaSb beträgt a $6,118 \text{ \AA}$, hieraus folgt die Distanz Ga-Sb $2,67 \text{ \AA}$; nach Abzug von Sb ($1,34 \text{ \AA}$) findet man für das neutrale Atom

$$\text{Ga} = 1,33.$$

Der Radius des dreiwertig positiven Ions des Galliums kann durch Vergleich des Galliumoxydes mit Korund und durch Messungen an Gallaten ermittelt werden. Bereits aus den von uns bestimmten kristallochemischen Beziehungen zwischen α -Galliumoxyd und Korund geht hervor, daß der Radius des Gallium-Ions nur um ca. 10 Prozente größer¹ sein kann, als jener des Aluminium-Ions. Da die Aluminate geeignetes Material zur Bestimmung des Aluminium-Ions lieferten, wurde ein entsprechendes Gallat, nämlich LaGaO_8 dargestellt. Wie zu erwarten war, zeigt es sehr große Ähnlichkeit mit LaAlO_8 ; die Gitterkonstante des LaGaO_8 ist $a = 3,886$, daraus der Abstand $\text{Ga-O} = 1,94 \text{ \AA}$, und der Radius des Ions

$$\text{Ga}^{3+} = 0,62.$$

Im Anschluß an die Korund-artigen Oxyde Al_2O_3 und $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wollen wir eine Anzahl dreiwertiger Elemente betrachten, deren Sesquioxyde Strukturen vom Korund-Typus aufweisen. Es sind dies die Elemente Ti , V , Cr , Fe , sowie Rh . Die Gitterdimensionen der Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 sind ebenso wie jene von Al_2O_3 und Ga_2O_3 nach Berechnungen von W. ZACHARIASEN bereits im fünften Teile dieser Publikationsreihe mitgeteilt worden. Später gelang es uns nachzuweisen, daß auch Rhodiumsesquioxyd zur Korundreihe gehört. Die ebenfalls von W. ZACHARIASEN durchgeführte Berechnung ergab $a = 5,47 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 40'$.

Wie mir Herr ZACHARIASEN mitteilt, hat er die Abstände Metall-Sauerstoff in den meisten dieser Gitter annähernd bestimmen können. Er findet, daß der Zuwachs der Distanz R-O gegenüber Al-O folgende Größe besitzt: für Ga $0,06$, für Cr $0,08$, für Rh $0,12$, (für Fe $0,10$ nach PAULING und HENDRICKS), dies ergibt für dreiwertig positives Gallium $0,63$, also sehr nahe dem oben gefundenen Wert, ferner für

$$\text{Cr}^{3+} 0,65, \text{Fe}^{3+} 0,67, \text{Rh}^{3+} 0,69.$$

Die Werte für dreiwertiges Titan und Vanadium konnten noch nicht ermittelt werden. Für die neutralen Atome derselben Reihe finden wir die folgenden Zahlen (Rh nach Präzisionsmessungen von BARTH und LUNDE,

¹ Bezüglich der Gitterkonstanten des Ga_2O_3 vergleiche man W. ZACHARIASENS Berechnung in der fünften Abhandlung dieser Reihe. Herr ZACHARIASEN wird in nächster Zeit die Strukturdaten einer großen Anzahl Korund-Strukturen veröffentlichen.

bezüglich der übrigen sei auf die Literaturangaben bei denselben¹, sowie in Wyckoffs Buch verwiesen):

Ti 1,49, V 1,32, Cr 1,25, Fe 1,26, Rh 1,34.

Wir betrachten hierauf den Radius des Scandiums. Die Abmessungen des neutralen Atoms finden wir aus BECKER und ENERTS (l. c.) Bestimmungen des Scandium-Nitrids. Die halbe Gitterkonstante (2,22 Å) minus Stickstoff-Radius (0,71 Å) liefert als Radius des neutralen

Sc 1,51.

Ehe wir den Radius des dreifach positiven Scandiums und im Anschluß hieran die Radien des Yttriums, der Lanthan-Lanthaniden-Reihe, sowie den des Indiums und des dreiwertigen Thalliums behandeln, ist es notwendig, einige Bemerkungen über die Krystallstruktur der C-Modifikation der Sesquioxyde voranzuschicken.

Als C-Modifikation wird eine kubische Krystallart bezeichnet, welche wir bei einer großen Anzahl von Sesquioxyden beobachtet haben (man vergleiche hierüber die Ergebnisse von GOLDSCHMIDT, BARTH, LUNDE, ULRICH in der vierten und fünften Abhandlung dieser Reihe). Wir fanden, daß diese Krystallart 16 Moleküle R_2O_3 im Elementärwürfel enthält, ferner ergab sich aus den sehr linienreichen Pulver-Diagrammen, daß dem Punktsystem ein raumzentriertes Gitter zugrundeliegen muß. Unter der Voraussetzung, daß alle 32 Metallatome im Elementärwürfel untereinander gleichwertig seien, ebenso alle 48 Sauerstoffatome, ergab sich als einzige geometrische Möglichkeit der Anordnung die Raumgruppe O_i-10 (O_h^{10}). Die damals (1925) vorliegenden Laue-Diagramme waren, wegen der geringen Größe homogener Krystalle, nicht so vollkommen, daß irgendwelche Abweichungen von holocdrischer Symmetrie mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Inzwischen hatte W. ZACHARIASEN auf meinen Vorschlag begonnen, die sehr mühsame Arbeit der Intensitätsberechnung für die Pulverdiagramme der C-Modifikation durchzuführen. Er fand bereits im Herbst 1925, daß die Raumgruppe O_i-10 nicht den beobachteten Intensitäten entsprach, sodaß man sich zu einer Raumgruppe wenden mußte, welche untereinander geometrisch verschiedenartige Metallatome respektive Sauerstoffatome enthielt. Es glückte mir dann, von den Krystallen des Thalliums sesquioxydes sehr gute Laue-Aufnahmen zu erhalten, welche deutlich erwiesen, daß die Symmetrie nicht holocdrisch sein konnte. Daraufhin gelang es Herrn ZACHARIASEN in langwieriger mühsamer Berechnungsarbeit, den Beweis zu führen, daß nur die Raumgruppe $T-5$ (T^5) alle Intensitäten der Pulveraufnahmen und die Intensitätsverteilung der Laue-Aufnahmen befriedigend deuten läßt. Weiterhin gelang es ihm, die Parameter der Metallatome eindeutig festzulegen, und für die Atome des Sauerstoffs gewisse Grenzen der Parameter anzugeben. Die Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Hier sei nur genannt, daß von den insgesamt 32 Metallatomen im Elementärwürfel drei verschiedene Positionen

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 117, 1925, S. 478.

eingenommen werden, nämlich durch 2×12 Orte der Art 12 c und 8 Orte der Art 8 b (bezüglich der Bezeichnungsweise sei auf WYCKOFFS bekanntes Tabellenwerk verwiesen). Die Sauerstoffatome sind in 2×24 Positionen allgemeinsten Art angeordnet. Wie schon in unsern vorigen Publikationen hervorgehoben, zeigt die Anordnung der Metallatome im Achtelwürfel nahe Analogie zu einem flächenzentrierten Würfelgitter. Das Gitter kann sozusagen aus dem Fluoritgitter der Dioxide abgeleitet werden, indem ein Viertel der Sauerstoff-Atomanzahl entfernt wird, und die Metallatome und die übrigen zwei Drittel der Sauerstoffatome demzufolge die hochsymmetrischen Positionen des Fluoritgitters verlassen. Immerhin kann das Gitter noch als eine Art Koordinationsgitter aufgefaßt werden. Was die Frage anbelangt, ob ein Ionen-Gitter oder ein Atom-Gitter vorliegt, mag genannt werden, daß folgender Umstand wohl zugunsten eines Ionengitters spricht. Das Erbiumoxyd zeigt in dieser Krystallart ausgezeichnet die hell rosenrote Färbung des Erbium-Ions, mit scharfen Absorptionslinien. Durch Interpolation der Ionenradien

$$\begin{array}{cccc} 1+ & 2+ & 3+ & 4+ \\ \text{K} & \text{Ca} & \text{Sc} & \text{Ti} \\ 1,33, & 1,06, & ?, & 0,64 \end{array}$$

würde man für Scandium 0,83 erhalten, entsprechend einem Abstände Sc-O 2,15 Å. Wir setzen demzufolge den Radius des

$$\begin{array}{c} 3+ \\ \text{Sc} = 0,83. \end{array}$$

Durch die entsprechende Interpolation versuchen wir, den Radius der Ionen von Yttrium und Lanthan zu finden.

$$\begin{array}{cccc} 1+ & 2+ & 3+ & 4+ \\ \text{Rb} & \text{Sr} & \text{Y} & \text{Zr} \\ 1,49, & 1,27, & ?, & 0,87 \\ \\ 1+ & 2+ & 3+ & 4+ \\ \text{Cs} & \text{Ba} & \text{La} & \text{Ce} \\ 1,65, & 1,43, & ?, & 1,02 \end{array}$$

Wir finden $\begin{array}{c} 3+ \\ \text{Y} \end{array}$ 1,06, $\begin{array}{c} 3+ \\ \text{La} \end{array}$ 1,22.

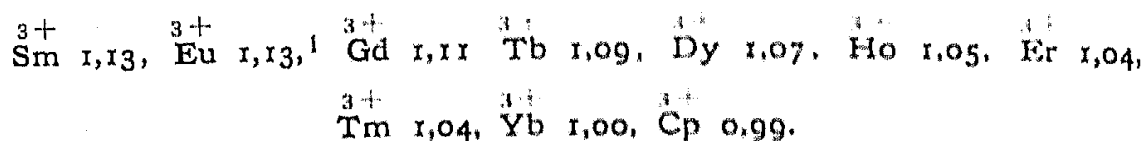
Zufügung während der Korrektur: Während des Druckes dieser Abhandlung ist es Herrn ZACHARIASEN gelungen, die Koordinaten der Sauerstoff-Partikeln in den Krystallen der C-Modifikation festzustellen. Der Abstand Sc—O beträgt 2,16—2,20 Å, der Abstand Y—O 2,34—2,38 Å.

Wird der Radius des Sauerstoff-Ions wieder zu 1,32 angenommen, ergibt sich für dreiwertig positives Scandium 0,84 und 0,88 Å, für dreiwertig positives Yttrium 1,02 und 1,06 Å, in sehr guter Übereinstimmung mit obiger Berechnungsweise.

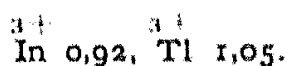
Der Zuwachs der Gitterkonstanten von Scandiumoxyd bis Yttriumoxyd beträgt 0,81 Å, dies entspräche also einem Zuwachs des Ionenradius um 0,23 Å. Hierdurch gewinnen wir einen Proportionalitätsfaktor, um Zuwachs des Ionenradius aus Zuwachs des Gitters in erster Annäherung zu bestimmen, ein Verfahren, daß in analoger Weise auch von H. G. GRIMM¹ vor

¹ H. G. GRIMM und H. WOLFF, Zeitschr. f. phys. Chem., 119, 1926, S. 254.

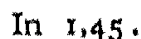
kurzem angewandt ist, um die wirklichen Ionenradien der seltenen Erdmetalle zu bestimmen. Wir finden:



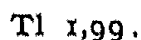
Analog berechnen wir für die Ionen des dreiwertigen Indiums und Thalliums:



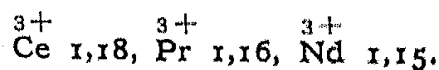
Den Radius des neutralen Indium-Atoms können wir, analog unserm Verfahren beim Gallium, aus den Dimensionen des InSb ermitteln. Diese, von mir dargestellte, Verbindung besitzt Zinkblendestruktur $a = 6,453$, hieraus folgt der Abstand In-Sb $2,79 \text{ \AA}$; nach Abzug von Antimon ($1,34 \text{ \AA}$, siehe unten) erhält man für das neutrale Atom



Durch ein analoges Verfahren ist der Radius des neutralen Thallium-Atoms bestimmt worden. Ich stellte die Verbindungen TlSb und TlBi dar. Die Struktur dieser Verbindungen ist, wie T. BARTH fand, die Cäsiumchloridstruktur. Da die Verbindungen durchaus metallischen Charakter zeigen, nehme ich bis auf Weiteres an, daß dieselben mit Metallgittern kommensurabel seien. Die Gitterkonstanten sind: TlSb $a = 3,84$ und TlBi $a = 3,98 \text{ \AA}$. Daraus folgen die Abstände Tl-Sb $3,33 \text{ \AA}$ und Tl-Bi $3,45 \text{ \AA}$; nach Abzug von Antimon, respektive Wismut ($1,34$ und $1,46 \text{ \AA}$, siehe unten) erhält man aus beiden Verbindungen übereinstimmend für das neutrale Atom



Entsprechend GRIMMS Berechnung finden wir durch Interpolation zwischen Samarium und Lanthan in größter Annäherung² die Radien des positiv dreiwertigen Cers, Praseodyms und Neodyms:



Versuchen wir, den Radius der Gallium-Ions auf analoge Weise zu berechnen, auf Grundlage der Gitterkonstanten von Mischkrystallen $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ (vergl. die fünfte Abhandlung dieser Reihe, S. 29), so erhalten wir für

¹ Europium ist etwas kleiner als Samarium, der Unterschied käme aber erst in der dritten Dezimale zum Ausdruck; dasselbe gilt für das Paar Thulium-Erbium.

² Wir vernachlässigen hierbei, daß in diesen Gittern (Krystallart A und B) ein anderer Atomzustand vorliegt, daß eine niedrigsymmetrische Polarisation der betreffenden dreiwertigen Ionen stattfindet; diese Vernachlässigung dürfte bei dem kleinen Intervall der Interpolation keinen merkbaren Einfluß auf das Resultat haben.

³⁺ Ga den Wert 0,75, der wesentlich höher ist als der auf S. 29 gefundene 0,62. Die Zahl 0,62 (aus dem Gitter des LaGaO_3) bedeutet allerdings nur einen Minimalwert des Gallium-Radius; die Zahl 0,75 ist aber mit der Unsicherheit mehrerer Interpolationen und Extrapolationen behaftet, sodaß ich 0,62 für den richtigeren Wert halten möchte. Falls der Ionenradius des Galliums über 0,62 zu erhöhen wäre, müßten nämlich die Radien von Al, V, Cr, Fe proportional miterhöht¹ werden.

Schließlich wollen wir die Radien der dreiwertigen Elemente Arsen, Antimon, Wismut betrachten, und zwar zuerst die Radien der neutralen Atome. Hierzu kann man in diesem Falle nicht ohne weiteres die Gitter der freien Elemente anwenden, da die einzelnen Atome in zu unsymmetrischer Weise von ihren Nachbarn umgeben werden. Ein geeigneter Ausgangspunkt ist jedoch das Gitter der Verbindung AlSb nach einer Untersuchung von OWEN und PRESTON. Dieses Gitter gehört dem Zinkblendetypus an, dürfte demnach mit den Gittern der freien Elemente kommensurabel sein; der Abstand Al-Sb beträgt 2,77 Å, nach Abzug von Al (1,43) erhält man als Radius des neutralen Antimons 1,34 Å. Ich halte diese Zahl für richtiger, als jene welche direkt aus den kürzesten Atomabständen des trigonalen Antimongitters folgt, nämlich 1,44 Å. Hingegen können wir aus den trigonalen Gittern von Arsen, Antimon und Wismut die Differenzen der kürzesten Abstände entnehmen ($\text{Sb minus As} = 0,18 \text{ Å}$, $\text{Bi minus Sb} = 0,12 \text{ Å}$), diese liefern uns mit dem für Antimon angenommenen Wert die folgenden Radien:

$$\text{As } 1,16, \text{ Sb } 1,34, \text{ Bi } 1,46.$$

Es erscheint mir fraglich, ob in dem bisher vorliegenden Material von Krystallstrukturen auch Ionen-Gitter von dreiwertig positivem Arsen und Antimon vertreten seien. Die Gitter der kubischen Krystallarten des As_2O_3 und Sb_2O_3 sind bekanntlich durch BOZORTH untersucht worden. Dieser fand den Abstand $\text{As-O} = 2,01 \text{ Å}$, $\text{Sb-O} = 2,22 \text{ Å}$. Für Gitter neutraler Atome wären die Abstände 2,40 und 2,58 Å zu erwarten. Falls Ionen-Gitter vorliegen, können aus den beiden Abständen die Werte

$$\begin{array}{cc} \text{}^{3+} & \text{}^{3+} \\ \text{As } 0,69 & \text{und Sb } 0,90 \end{array}$$

berechnet werden; es ist aber zweifelhaft, ob dieser Gittertyp mit gewöhnlichen Ionen-Gittern vom Natriumchloridtypus kommensurabel ist. Die Untersuchungen an Verbindungen des Arsens und Antimons werden deshalb fortgesetzt.

Der Zustand des Arsens, Antimons und Wismuts in Arseniden und analogen Verbindungen bedarf ebenfalls noch eingehender Untersuchungen. Nach dem vorliegenden Material hat es den Anschein, als können die metallisch aussehenden Arsenide und Antimonide der Schwermetalle als Gitter

¹ Hierdurch würde der Radius des dreiwertigen Eisens dem des zweiwertigen Eisens näher kommen, als wahrscheinlich wäre.

neutraler Atome aufgefaßt werden; prinzipiell bliebe aber auch noch die Möglichkeit, daß *negative* Ionen dieser Elemente in den Gittern existieren.

Die Atomabstände in Schwermetallarseniden und Antimoniden sind in Übereinstimmung mit den Radien neutraler Atome. Folgendes Beispiel mag dies erläutern: Die Atom-Abstände des Nickelarsenids (Rotnickelkies) und des Nickelantimonids (Breithauptit) sind einerseits durch AMISOFF und ALSÉN, anderseits durch DE JONG gemessen:

	AMISOFF und ALSÉN	DE JONG	Berechnet, Atomgitter
Ni—As.....	2,43	2,42	2,40
Ni—Sb.....	2,59	2,61	2,58.

Eine Untersuchung von OFTEDAL¹ am Skutterudit (CoAs_2) ergab für den Abstand As-As 2,44, für Co-As 2,34; hier liegt offenbar eine weniger symmetrische Bindungsweise der Atome vor.

Über die Dimensionen des Phosphors als Atom und als *dreiwertiges* (negatives) Ion gibt es noch kein einwandfreies Zahlenmaterial. Da die Dimensionen des Phosphors in dreiwertigem Zustande gegenwärtig noch keine direkte Bedeutung für Fragen der praktischen Geochemie aufweisen, haben wir die Untersuchung der betreffenden Krystallarten vorerst hinter andern Aufgaben zurückgestellt. Die Kenntnis der Radien von neutralem Phosphor und von dreiwertig negativem Phosphor wird erforderlich, sobald die Phosphide der Meteoriten in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen werden.

Unsere Kenntnis der Radien dreiwertiger Atome kann in folgenden Tabellen zusammengefaßt werden:

	Al	Sc	Y	La
Dreiwertig positive Ionen.....	0,57	0,83	1,06	1,22
Neutrale Atome ...	1,43	1,51	-	-

	Ga	In	Tl
Dreiwertig positive Ionen.....	0,62	0,92	1,05
Neutrale Atome ...	1,33	1,45	1,99

	Ti	V	Cr	Fe	Rh
Dreiwertig positive Ionen.....	-	-	0,65	0,67	0,69
Neutrale Atome ...	1,49	1,32	1,25	1,26	1,34

¹ Norsk geologisk Tidsskr., 8, 1926, S. 250.

	La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp
Dreiwertig positive Ionen.....	1,22	1,18	1,16	1,15	-	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

	B	N	P	As	Sb	Bi
Dreiwertig positive Ionen.....	-	-	-	0,69	0,90	-
Neutrale Atome ...	-	0,71	-	1,16	1,34	1,46

Atomabstände vierwertiger Elemente.

Über die Atomabstände vierwertiger Elemente liegt ein sehr reichhaltiges Material vor.

Der Radius des neutralen Kohlenstoff-Atoms ist durch die Gitterdimensionen des Diamants zu $0,77 \text{ \AA}$ bestimmt. Dieselbe Zahl erhält man aus zahlreichen organischen Verbindungen, dieselbe Zahl gilt für alle bisher untersuchten Monokarbide der elektropositiven Elemente. Vierfach positiver Kohlenstoff (als Zentral-Atom im Radikal CO_3) kann nur einen minimalen „wirklichen“ Radius besitzen, wie alle positiven Ionen, die auf das K-Niveau abbauen, der „scheinbare“ Radius des vierfach positiven Kohlenstoffs kann höchstens die Größenordnung $0,2 \text{ \AA}$ besitzen, ist also viel kleiner als der scheinbare Radius des Lithiums ($0,78 \text{ \AA}$).

Der Radius des neutralen Silicium-Atoms beträgt, nach den Gitterdimensionen des freien Siliciums $1,18 \text{ \AA}$. In Übereinstimmung mit dieser Zahl steht der Abstand Silicium-Kohlenstoff in den verschiedenen (untereinander offenbar kommensurablen) Krystallarten des Siliciumkarbides, der von OTT zu $1,9 \text{ \AA}$ bestimmt worden ist. Der Radius des *vierfach positiven* Silicium-Ions ist sehr viel kleiner. Wir betrachten zunächst den Abstand Silicium-Sauerstoff. In den beiden Krystallarten des Siliciumdioxides, welche von WYCKOFF untersucht worden sind, beträgt der Abstand Silicium-Sauerstoff $1,54 \text{ \AA}$ (β -Cristobalit) und $1,62 \text{ \AA}$ (β -Quarz). Unter Annahme des „normalen“ Sauerstoff-Radius $1,32 \text{ \AA}$ würde dies zu einem Silicium-Radius von $0,22$ oder $0,30 \text{ \AA}$ führen. Nun ist es aber sehr zweifelhaft, ob diese beiden Gittertypen kommensurabel mit dem Natriumchloridgitter sind, auf dessen Zustand wir die Ionen-Dimensionen bezogen haben, insbesondere ist es denkbar, daß die relativ niedrigsymmetrische Anordnung der stark polarisierenden Silicium-Ionen um jedes Sauerstoff-Ion zu einer Verkürzung des Sauerstoff-Radius in der Richtung gegen die Silicium-Atome führt. Drei andere Silicium-Verbindungen ergeben einen wesentlich höheren Wert des Silicium-Radius. Im Zirkon fand VEGARD den Abstand $\text{Si-O} = 1,67 \text{ \AA}$, unter der Annahme eines kugelförmigen Sauerstoff-Atoms mit dem Radius

1,18 Å leitet er daraus den Silicium-Radius 0,40 Å ab; unter der Annahme $O = 1,32$ würde $Si = 0,35$ folgen. MENZER fand im Granat $Si-O = 1,71$ Å, BOZORTH im $(NH_4)_2SiF_6$ den Abstand $Si-F = 1,72$, welches führt zu $Si = 0,39$. Nach den vorliegenden Daten dürfte der Radius des vierwertig positiven Silicium-Ions jedenfalls von der Größenordnung 0,35–0,40 Å sein, wir wollen vorläufig den Wert

$$^{4+}Si = 0,39 \text{ annehmen.}$$

Die Verbindung $SiMg_2$ besitzt nach OWEN und PRESTON ein Gitter vom Fluorittypus. Der Abstand $Si-Mg$ beträgt 2,76 Å. Wir besitzen kein Mittel um zu entscheiden, ob in diesem Falle ein Atom-Gitter oder ein Ionen-Gitter mit vierwertig negativem Silicium vorliegt. Der beobachtete Abstand wäre gut vereinbar mit den Anforderungen des Atom-Gitters (berechnet $Si-Mg = 2,80$ Å); unter der vorläufig ganz fraglichen Annahme eines Ionen-Gitters erhielte man für das hypothetische Ion

$$^{4-}Si = 1,98.$$

Die Dimensionen des Germaniums können zweckmäßig unmittelbar im Anschluß an Silicium behandelt werden. Der Radius des neutralen Germaniums beträgt nach den Dimensionen des freien Metalles $Ge = 1,22$. Die nahe krystallochemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium, auf die ich vor kurzem an anderer Stelle hingewiesen habe, äußert sich auch in den Dimensionen des vierwertig positiven Germanium-Ions in Krystallgittern. Der Volumunterschied der Elementärkörper¹ der isomorphen Oxyde α -Quarz und GeO_2 beträgt nach unsern Gitterkonstanten 9,4% des Quarzgitters. Dieser Unterschied ist von derselben Größenordnung, wie der Unterschied zwischen Korund und α - Ga_2O_3 (8,7%). Der Unterschied, bezogen auf die freien Kationen, muß im Paare Silicium-Germanium etwas größer sein als im Paare Aluminium-Gallium, da im Gitterpaar der Dioxycide ein relativ größerer Volumanteil von Sauerstoff eingenommen wird. Wir können in erster Annäherung den Radius des Germaniums gleich $0,39 + 0,05$ setzen, also

$$^{4+}Ge = 0,44.$$

Eine große Anzahl von Dioxyciden besitzt Krystallstrukturen vom Rutiltypus. Die Gitterdimensionen derartiger Monorutile sind in der vorigen Abhandlung dieser Reihe mitgeteilt worden, nach Berechnungen von W. ZACHARIASEN. Die Lage der Sauerstoffatome besitzt geometrisch einen Freiheitsgrad; erfahrungsgemäß wird der Parameter des Sauerstoffs indessen von den Dimensionen der Elementärzelle von vornherein festgelegt, entsprechend den geometrischen Anforderungen eines Koordinationsgitters. W. ZACHA-

¹ Das Germaniumdioxid kristallisiert in optisch positiven Rhomboedern, es ist isomorph mit dem trigonal-trapezoedrischen Quarz. Die Dimensionen des Elementärkörpers betragen nach der Berechnung von W. ZACHARIASEN $a = 4,98$, $c = 3,64$, $c/a = 1,133$. Nach Mc. KEEHAN hat α -Quarz $a = 4,88$, $c = 5,37$.

RIASEN hat versucht, aus den Intensitätsverhältnissen der Debye-Scherrer-Aufnahmen den Parameter des Sauerstoffs für die einzelnen Dioxyde zu bestimmen; die Werte stimmen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit den Anforderungen des Koordinationsgitters; doch kann die Beobachtung für die Dioxyde mit schwererem positivem Ion als etwa Tellur nur ganz annähernd die Lage der Sauerstoffatome erfassen, da der Einfluß der Metall-Ionen auf die Intensitäten der Reflexionen dann ganz dominiert. Um ein einheitliches Material zum Vergleiche der Atomabstände in den Rutilgittern zu erhalten, wurden die Abstände zwischen Metall und Sauerstoff aus den Gitterkonstanten (M. I.) nach der von BOLLNOW angegebenen Formel berechnet (dasselbe Verfahren wurde für die Rutilstrukturen der Difluoride zweiwertiger Metalle angewandt, vergl. S. 23 u. 24). Man erhält folgende Zahlen:

Ti—O	V—O	Mn—O	Nb—O	Mo—O	Ru—O	Sn—O	Te—O	W—O	Os—O	Ir—O	Pb—O
1,96	1,93	1,84	2,01	2,00	1,97	2,06	2,21	2,00	1,99	1,98	2,16

Von vornherein wäre es fraglich, ob wir aus diesen Zahlen den Radius des vierwertig positiven Ions finden können, indem wir einen *konstanten* Sauerstoff-Radius abziehen, oder ob es richtiger sei, einen besonderen Sauerstoff-Radius für jedes *einzelne* Gitter unter Annahme kugelförmiger Wirkungsgebiete zu berechnen. Ich habe beide Berechnungsweisen durchgeführt und ich glaube, daß der Abzug eines konstanten Sauerstoff-Radius ein Resultat gibt, welches besser die gegenseitige Abstufung der Metall-Radien zur Geltung bringt, da dieselbe Berechnungsweise bei Difluoriden eine Abstufungsweise ergibt, welche mit den Radien aus Monoxyden sehr gut parallel verläuft (vergl. S. 24).

Wird der Radius des Sauerstoffs wieder zu 1,32 Å angenommen, so erhält man:

⁴⁺ Ti	⁴⁺ 0,64,	⁴⁺ V	⁴⁺ 0,61,	⁴⁺ Mn	⁴⁺ 0,52,	⁴⁺ Nb	⁴⁺ 0,69,	⁴⁺ Mo	⁴⁺ 0,68,	⁴⁺ Ru	⁴⁺ 0,65,
⁴⁺ Sn	⁴⁺ 0,74,	⁴⁺ Te	⁴⁺ 0,89,	⁴⁺ W	⁴⁺ 0,68,	⁴⁺ Os	⁴⁺ 0,67,	⁴⁺ Ir	⁴⁺ 0,66,	⁴⁺ Pb	⁴⁺ 0,84.

Um diese Zahlen zu kontrollieren, können wir einige Daten aus Gittern des Perowskittypus benutzen, und zwar aus der Reihe der Erdalkalititanate (M. I.)¹. Es zeigt sich, daß Strontiumtitanat, im Gegensatz zu Calciumtitanat und Baryumtitanat, nicht nur pseudokubisch, sondern tatsächlich kubisch ist, sodaß wir in diesem Salze eine besonders regelmäßige und spannungsfreie Lagerung der Krystallbausteine annehmen können, welche uns den richtigen Abstand Ti-O liefert.

¹ Die stark anisotrope, und auch im Röntgenbild merkbar deformierte Krystallart CaSnO₃ kann nicht zu einer analogen Kontrolle benutzt werden. Von Bixbyit (FeMnO₃) besaßen wir leider kein Material; aus Analyse und Dichte kann $a = 3,76 \text{ \AA}$ errechnet werden, dies führt zu $\text{Mn} = 0,56$.

Wir fanden:

CaTiO ₃	ergibt	Ti—O	1,93
SrTiO ₃	"	"	1,96
BaTiO ₃	"	"	1,99.

Der Abstand aus SrTiO₃ stimmt genau mit dem aus Rutil ermittelten. Da nun unsere Werte aus Rutil auch gut mit den Zahlen übereinstimmen, welche VEGARD sowohl aus Rutil, wie aus Anatas gefunden hat, können wir den Radius 0,64 für vierwertig positives Titan als gesichert betrachten. Inwiefern die Atomabstände der Dioxyde in Rutilgittern systematisch von den Abständen derselben Atomarten in Natriumchloridgittern abweichen, läßt sich an dem bisher vorliegenden Material noch nicht ermitteln¹.

Eine Reihe von Dioxyden besitzt Krystallstrukturen vom Fluorittypus. Es sind dies, nach unsern Untersuchungen: ZrO₂², CeO₂, PrO₂, (wohl auch TbO₂), ThO₂, UO₂, wohl auch HfO₂ und möglicherweise³ TaO₂.

Aus unsern Messungen der Gitterkonstanten (M. L.) erhält man:

$$\text{Zr—O } 2,19, \text{ Ce—O } 2,34, \text{ Pr—O } 2,32, \text{ Th—O } 2,42, \text{ U—O } 2,37.$$

Herrn Professor Dr. W. PRANDTL, München, verdanken wir reinstes PrO₂ und Pr₆O₁₁. Mit Hilfe der Präzisionsmessungen: PrO₂ a = 5,362, Pr₆O₁₁ a = 5,525 und Tb₄O₇ a = 5,278 können wir für das hypothetische, noch nicht rein dargestellte TbO₂ die Gitterkonstante 5,10 und den Abstand Tb—O = 2,21 berechnen.

Aus diesen Daten erhalten wir, indem wir Sauerstoff zu 1,32 annehmen, und die Fluoritgitter der Dioxyde als kommensurabel mit Ionengittern vom Natriumchloridtypus ansehen (was jedenfalls zutreffend ist), die folgenden Radien der vierwertig positiven Ionen:

$$\begin{array}{ccccccc} 4+ & 4+ & 4+ & 4+ & 4+ & 4+ \\ \text{Zr } 0,87, & \text{Ce } 1,02, & \text{Pr } 1,00, & \text{Tb } 0,89, & \text{Th } 1,10, & \text{U } 1,05. \end{array}$$

¹ Man vergleiche S. 24 (Difluoride).

² Über die Trimorphie des Zirkoniumdioxydes vergleiche man die vorige Abhandlung dieser Reihe, S. 19, Anm. Die Gitterkonstanten der pseudoregulären, tetragonalen Krystallart sind a = 4,95, c = 5,16, c:a = 1,04. Die reguläre, fluoritartige Krystallart kann ausnahmsweise auch bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet werden (ein Zusatz von Magnesiumoxyd scheint stabilisierend auf diese Krystallart zu wirken). Ich halte es daher für möglich, daß VAN ARKEL und BÖHM ihre Messungen an dieser regulären Krystallart ausführten, und nicht, wie ich zuerst vermutete, an der pseudoregulären Variante.

³ Durch schwache Reduktion von Ta₂O₅ mit Kohle oder Wasserstoff erhält man einen bräunlichgelben metallartigen Körper, der entweder ein Dioxyd oder ein anderes niederes Oxyd ist. Für ein Dioxyd wäre die Gitterkonstante etwas niedrig.

Es ist derselbe Körper, der unter dem Namen „Gediegenes Tantal“, angeblich aus dem Ural oder Altai, in Mineralsammlungen gelangt ist. Die Tantalatome sind in einem flächenzentrierten Gitter von ca. 4,43 Å Kantenlänge angeordnet. Ob dieser Körper ein Mineral oder ein Kunstprodukt ist, erscheint mir zweifelhaft; jedenfalls ist er durchaus verschieden von der gewöhnlichen (körperzentriert kubischen) Tantal-Krystallart. Es dürfte sich nach aller Wahrscheinlichkeit um ein niederes Tantaloxyd handeln.

Man bemerkt, als Wirkung der Lanthanidenkontraktion die Abnahme von Ce^{4+} zu Pr^{4+} und noch mehr zu Tb^{4+} ; ferner zeigt sich eine erneute Abnahme von Th^{4+} zu U^{4+} .

Die Größen der neutralen Atome derselben Elemente bestimmen wir aus den Atomabständen der freien Metalle, entsprechend den Tabellen in WYCKOFFS Buch, sowie BARTH und LUNDES Präzisionsmessungen der Platinmetalle. Für Blei benutzen wir KOLDERUPS Messung, für Mangan WESTGREN und PHRAGMÉNS, für Zirkonium und Hafnium NOETLING und TOLKSDORFS. Für Niob können wir den Radius des neutralen Atoms aus BECKER und EBERTS Messung des NbC ermitteln ($2,20 \text{ minus } 0,77 = 1,43 \text{ \AA}$); für Tellur ist der S. 22 ermittelte Wert unzweifelhaft der genaueste. Wir erhalten

Ti 1,49, V 1,32, Cr 1,25, Mn 1,29, Zr 1,62, Nb 1,43, Mo 1,36, Ru 1,30, Sn 1,40, Te 1,33, Ce 1,83, Hf 1,66, Ta 1,42, W 1,37, Os 1,31, Ir 1,35, Pb 1,74, Th 1,82.

Bei einigen dieser Elemente bieten sich Möglichkeiten zur Kontrolle der Radien. Nach den Daten VAN ARKELS, sowie BECKER und EBERTS erhält man, verglichen mit der berechneten Summe der Atomradien:

	Gefunden		Berechnet
	v. A.	B. u. E.	
Ti—C.....	2,15	2,30	2,26
V—C.....		2,15	2,09
Zr—C.....	2,36	2,38	2,39
Ta—C.....	2,28	2,25	2,19

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend. Von Interesse ist die Kontrolle an SnJ_4 . Der Abstand Sn—J wird von DICKINSON zu $2,63 \text{ \AA}$ angegeben. Der berechnete Wert für Ionen Sn und J wäre $2,94$, für neutrale Atome $2,76$. Man sieht, daß die Annahme neutraler Atome den Gitterabständen am Besten entspricht, in Übereinstimmung mit dem chemischen Charakter des Zinntetrachlorides.

Ebenso wie bei Silicium (vergl. S. 36) stellen die Verbindungen SnMg_2 und PbMg_2 uns vor die Frage, ob es vierwertig *negative* Ionen des Zinns und des Bleies in Krystallen gibt. Beide Verbindungen besitzen Fluoritstruktur, es liegen Messungen von OWEN und PRESTON, PAULING und SACKLowski vor:

	Gefunden	Berechnet für neutrale Atome
Sn—Mg.....	2,92—2,94	3,02
Pb—Mg.....	2,93	3,36.

Die Übereinstimmung für SnMg_2 ist zwar befriedigend, für PbMg_2 hingegen ganz unbefriedigend, sodaß wir annehmen müssen, daß die Atome hier in anderem Zustande als in den freien Metallen vorliegen; und wir wollen bis auf Weiteres für beide Verbindungen, die ja jedenfalls untereinander analog sind, hypothetisch vierwertig negative Ionen annehmen. Deren Radien werden

$$\overset{1}{\text{Sn}} \ 2,15, \ \overset{1}{\text{Pb}} \ 2,15.$$

In den folgenden Tabellen sind alle Radien vierwertiger Elemente übersichtlich zusammengestellt.

	C	Si	Ti	Zr	Ce	Hf	Tb		Ge	Sn	Pb
Vierwertig positive Ionen.....	0,39	0,64	0,87	1,02	-	1,10	-	Vierwertig positive Ionen.....	0,44	0,74	0,84
Neutrale Atome ...	0,77	1,13	1,49	1,62	1,83	1,66	1,82	Neutrale Atome ...	1,22	1,40	1,74

	V	Nb	Ta	Mn	Mo	W	U
Vierwertig positive Ionen.....	0,61	0,69	-	0,52	0,68	0,68	1,05
Neutrale Atome ...	1,32	1,43	1,42	1,29	1,36	1,37	-

	Ru	Os	Ir	Tc	Pr	Tb
Vierwertig positive Ionen.....	0,65	0,67	0,66	0,89	1,00	0,89
Neutrale Atome ...	1,30	1,31	1,35	1,33	-	-

	Se	Sb	Pb
Vierwertig negative Ionen(?)	1,98	2,15	2,15

Atomabstände fünfwertiger, sechswertiger und siebenwertiger Elemente.¹

Über die Radien, welche Atomen mit mehr als vier elektrischen Ladungen zukommen, besitzen wir nur sehr wenige Daten.

Es gelingt nicht, den Radius des fünfwertig positiven N etwa aus den Abständen N-O in der Radikale NO_2 zu ermitteln, da die starke innere Polarisation dieses Radikals, beispielsweise im NaNO_2 den Abstand N-O derart vermindert hat, daß er kleiner ist, als der Radius des zweiwertig negativen Ions O. Werden die Sauerstoff-Partikeln im einwertig negativen Radikal NO_2 als kugelförmig angenommen, so würde aus den Daten über die Atom-Koordinaten im NaNO_2 gefolgert werden können, daß der scheinbare Radius des fünfwertig positiven Stickstoffs im Maximum die Größen-

¹ Die Radien der betreffenden neutralen Atomarten sind großenteils schon in den vorhergehenden Abschnitten angeführt.

ordnung 0,1—0,2 Å besitzen kann. Über den Atomradius des neutralen Stickstoffs vergl. S. 27.

Der fünffach positive Phosphor muß als Zentralatom im dreifach negativen Radikal PO_4 angenommen werden. Sein Radius kann bestimmt werden, wenn wir das Radikal PO_4 durch Kontrapolarisation¹ soweit aufspalten können, daß ein fünfwertig positives Ion P im Krystallbau als eine selbständige Einheit auftritt. Ein ausgezeichnetes Beispiel derartiger Kontrapolarisation bildet der Xenotim, YPO_4 ; hier bewirkt das dreifach positive Ion des Yttriums die Aufspaltung des Radikals PO_4 , ganz analog der Aufspaltung des vierfach negativen Radikals SiO_4 durch vierwertig positives Zr im Zirkon. Wir haben jedoch von einer Strukturbestimmung des Xenotims abgesehen, da uns bekannt ist, daß eine solche von anderer Seite durchgeführt wird. Indessen zeigte eine vorläufige Untersuchung, daß die Strukturen von ZrSiO_4 und YPO_4 offenbar sehr nahe analog sind, und daß fünfwertig positiver Phosphor einen Radius derselben Größenordnung besitzt wie vierwertig positives Silicium, also von der Größenordnung 0,3—0,4 Å sein muß.

Ein strukturell besonders interessantes Phosphat ist die Verbindung Ag_3PO_4 , deren Bau kürzlich von Wyckoff beschrieben wurde. Man sollte erwarten, daß die drei Silber-Ionen einen bedeutenden kontrapolarisierenden Einfluß auf das Radikal PO_4 ausüben. Leider ist es bisher nicht gelungen, die Lage der Sauerstoff-Atome in dieser Krystallart eindeutig zu bestimmen; der von Wyckoff, allerdings unter starkem Vorbehalt, angenommene Wert des Abstandes P-O, 1,87 Å wäre bei sehr starker Kontrapolarisation immerhin möglich.

Die Größen der Ionen $\overset{5+}{\text{V}}$ und $\overset{5+}{\text{As}}$ sind zurzeit ebenfalls nicht näher bekannt. Sie dürften dem fünfwertigen Phosphor jedenfalls nahe stehn; die genauen Größenrelationen zu Phosphor lassen sich noch nicht überblicken, da wir diese Atomzustände nur in Form von Zentralatomen der dreiwertig negativen Gruppe RO_4 kennen. Die räumliche Ausdehnung dieses Radikals im einzelnen Krystall hängt nun durchaus nicht nur von dem Radius des Zentralatoms ab, sondern auch von dem Polarisations- beziehungsweise Kontrapolarisations-Zustand der Sauerstoff-Atome. Immerhin darf man annehmen, daß von fünfwertig positivem P zu As ein Zuwachs von ähnlicher relativer Größe stattfindet, wie von dreiwertig positivem Al zu Ga oder von vierwertig positivem Si zu Ge.

In allererster Annäherung wird man den fünffach positiven Atomen As und V einen Radius der Größenordnung 0,4 Å zuschreiben können.

Das fünffach positive Antimon besitzt unzweifelhaft einen wesentlich größeren Radius, wie aus der Art der Isomorphiebeziehungen von arsen-sauren und antimonsauren Salzen hervorgeht. Studien über den Krystallbau

¹ Über Kontrapolarisation vergleiche man den Hauptabschnitt B der vorliegenden Publikation.

der Berzeliit-Monimolit-Mineralen und entsprechender synthetischer Produkte würden wahrscheinlich zahlenmäßige Unterlagen liefern können.

Es wäre sehr erwünscht, wenn systematische Untersuchungen über die Struktur möglichst einfacher Phosphate, Arsenate und Vanadate ausgeführt würden, unter besonderer Berücksichtigung der Aufgabe, die Dimensionen der fünffach positiv geladenen Atome von Phosphor, Arsen und Vanadium, sowie die Polarisationsverhältnisse des dreiwertig negativen Radikals RO_3 festzustellen. Die krystallochemischen Beziehungen zwischen diesen drei Atomarten sind unzweifelhaft von großer Bedeutung für das geochemische Verhalten der drei Elemente Phosphor, Arsen und Vanadium in der Oxydationszone der Lithosphäre. Ein nicht unwesentlicher Teil der technisch nutzbaren Vanadium-Anreicherungen liegt in Form von Vanadaten vor; die Anreicherungs-Vorgänge bei der Bildung solcher Lagerstätten werden zweifellos in erster Linie durch krystallochemische Besonderheiten der Vanadinsäure-Ionen geleitet.

Auch das geochemische Verhalten des Phosphors bietet eine Reihe wichtiger Probleme, deren Bearbeitung durch krystallochemische Studien über Phosphate sicherlich wesentliche Förderung erfahren könnte.

Die fünffach positiven Atome Cl, Br, J müssen als Zentralatome in den einwertig negativen Radikalen ClO_4 , BrO_4 , JO_4 angenommen werden. Die Atomabstände innerhalb der Radikale ClO_4 und BrO_4 sind von mehreren Forschern untersucht worden, allerdings mit durchaus verschiedenem Ergebnis. Die Untersuchungen von DICKISSON und GOONER an den Natriumsalzen ergaben für den Abstand Cl-O 1,43 Å, für Cl-Br 1,54 Å, woraus für die Zentralatome Cl 0,11, Br 0,22 folgen würde. Die Daten von KOLKMEIJER, BIJVOET und KARSEN ergeben Cl-O 0,93, Br-O 0,95 Å. VEGARD'S Messungen führen zu dem Werte Br-O 1,84 Å.

Bei so widerspruchsvollen Angaben erscheint es vorläufig aussichtslos, die Radien des fünfwertig positiven Cl und Br zu erörtern.

Für das einwertig negative Radikal JO_4 besitzen wir Zahlen, welche den Radius des fünfwertig positiven J ergeben. Nach Untersuchungen von BARTH haben die Verbindungen KJO_4 und $RhJO_4$ Perowskitstruktur, mit den Abständen J-O 2,23 und 2,26. Aus letzterem folgt für

$$J^{5+} \quad 0,94.$$

Ob diese Zahl tatsächlich dem Radius des fünfwertig positiven Jods entspricht, kann noch nicht als völlig sichergestellt betrachtet werden, da wir keine Strukturen anderer Typen von Jodaten kennen.

Bei der Atomart Nb^{5+} besitzen wir ebenfalls einige Anhaltspunkte für Aussagen über den Ionenradius. Wir kennen zwei Niobate vom Perowskittypus, nämlich $NaNbO_6$, welches bereits von BARTH¹ beschrieben worden ist, und $KNbO_6$, welches demselben pseudokubischen Typus angehört. Die

¹ Norsk geologisk Tidsskrift, 8, 1925, S. 201.

Gitterkonstante des NaNbO_3 beträgt $3,90 \text{ \AA}$, die des KNbO_3 $4,01$, die Abstände Nb-O betragen $1,95$ und $2,01 \text{ \AA}$, aus letzterem ergibt sich

$$\text{Nb}^{5+} \text{ } 0,69.$$

Der Radius des Ta^{5+} dürfte nicht sehr weit von dieser Zahl verschieden sein, doch geben die Volumina der Elementarzellen von Niobaten und Tantalaten keinen exakten Aufschluß über die genaue Größe eines eventuellen Unterschiedes der Radien, da Unterschiede des Polarisationszustandes der Sauerstoff-Atome die eigentlichen Unterschiede der Atomradien bei so hoch geladenen Ionen verdecken können.

Auch die Daten über sechsfach positiv geladene Atomarten sind noch sehr spärlich. Wir können solche sechswertig positive Ionen als Zentralatome in den zweiwertig negativen Radikalen SO_4 , SeO_4 , TeO_4 , CrO_4 , MoO_4 und WO_4 annehmen.

Über den Bau und die Dimensionen des Radikals SO_4 sind wir vor Allem durch eine wichtige Untersuchung von WASASTJERNA¹ unterrichtet. Nach WASASTJERNAS Ergebnis ist diese Gruppe im CaSO_4 derart gebaut, daß die vier Sauerstoff-Atome die Eckpunkte eines fast regulären Tetraeders besetzen, dessen mittlere Kantenlänge $2,67 \text{ \AA}$ beträgt, entsprechend einem Radius des Sauerstoffs von $1,34 \text{ \AA}$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem von WASASTJERNA für Sauerstoff berechneten Werte für Sauerstoff, $1,32 \text{ \AA}$. Der Abstand S-O beträgt $1,66 \text{ \AA}$, hieraus würde für den maximalen Radius des

$$\text{S}^{6+} \text{ } 0,34 \text{ \AA}$$

folgen.² Nach dem vorliegenden Material über Isomorphie von Sulfaten, Chromaten und Selenaten, speziell auch über die Fähigkeit zur Mischkrystallbildung darf man annehmen, daß die Radien von Cr^{6+} und Se^{6+} dieselbe Größenordnung aufweisen, wie jener des sechswertig positiven S, bei Selen können wir mit Bestimmtheit mit einer kleinen Zunahme des Radius gegenüber Schwefel rechnen. Demzufolge geben wir für sechswertig positives Cr und Se die Größenordnung des Radius zu $0,3-0,4$ an.

Die Radien des sechswertig positiven Molybdäns und Wolframs sind jedenfalls bedeutend größer als jene des Schwefels und des Chroms. Durch eingehendes Studium der Strukturen der Scheelit-Reihe dürfte es möglich sein, die Radien des sechswertigen Molybdäns und Wolframs relativ genau zu bestimmen. Die bisher vorliegenden Bestimmungen (VEGARD) an derartigen Krystallen ergaben für den Abstand Mo-O $2,15 \text{ \AA}$, für W-O $2,20 \text{ \AA}$. Dies würde unter Annahme von $\text{O} = 1,32$ zu Mo $0,78$, W $0,83$ führen.

¹ Die Struktur des Anhydrits. Der Bau der Sulfatgruppe, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math. II, 26.

² BRADLEY, Phil. Mag., 49, 1925, S. 1225 findet am LiKSO_4 für S-O eine Zahl derselben Größenordnung, nämlich $1,5-1,6 \text{ \AA}$.

Diese Zahlen erscheinen sehr hoch, wenn man dieselben mit den Radien vierwertigen Molybdäns oder Wolframs 0,68 vergleicht.

Aus dem Abstand Mo-O in den Spinellartigen Krystallen des Ag_2MoO_4 folgt ebenfalls für sechswertig positives Mo 0,68 Å. Die starke Kontrapolarisationswirkung der Silber-Ionen auf das Radikal MoO_4 läßt es indessen möglich erscheinen, daß auch dieser Radius größer ist, als jener, welcher dem sechswertig positiven Ion Mo in einer Krystallstruktur vom Natriumchloridtypus zukommen würde.

Ein näheres Studium der Krystallstrukturen des Lithiummolybdates und Lithiumwolframs (vergl. die späteren Kapitel dieser Publikation) wird wahrscheinlich endgültigen Aufschluß über die Radien des sechswertig positiven Mo und W liefern können.

Die Dimensionen siebenfach positiv geladener Atome wird man an Perchloraten, Perjodaten und Permanganaten studieren können. Studien über die Krystallstruktur derartiger Verbindungen sind in unserm Institute bereits in Angriff genommen worden. Es mag erwähnt werden, daß die Perjodate KJO_4 , NaJO_4 , AgJO_4 (letztere beide nach Untersuchungen von W. ZACHARIASEN) Strukturen von Scheelittypus besitzen. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Dimensionen des positiv siebenwertigen J der Größenordnung nach dem positiv sechswertigen Mo und W nahe stehen.

Einige Atomabstände neutraler Elemente.

In diesem Abschnitte sollen noch einige Atomabstände neutraler Elemente zusammengestellt werden, welche nicht zweckmäßig in den vorigen Darlegungen angeordnet werden konnten, dazu noch einige Daten, die nur indirekt bestimmt oder geschätzt werden konnten, und die daher an Genauigkeit gegenüber den vorigen zurückstehn.

Zunächst seien die Radien einiger Edelmetalle nach den Präzisionsmessungen von BARTH und LUNDE mitgeteilt, soweit diese nicht schon in den vorigen Abschnitten mitgeteilt sind:

	Pd	Pt
Neutrale Atome	1,37.	1,38.

Nach SIMON und VON SIMSON beträgt der Radius des neutralen Argons im Krystallgitter 1,92.

Die Krystallstrukturen des Rubidiums und des Cäsiums sind noch nicht bestimmt worden. Ein annäherndes Maß der Atomabstände kann durch Vergleich der Molekularvolumina mit denen der niedrigeren Alkalimetalle gewonnen werden. Nach Berechnungen von J. FRENKEL¹ können wir in erster Annäherung folgende Werte annehmen:

Neutrale Atome	Rb 2,36,	Cs 2,55.
----------------------	----------	----------

¹ Zeitschr. f. Physik., 29, 1924, S. 214. J. DE SMEDT und W. H. KESOM (Comm. Phys. Lab. Leiden No. 178 b) fanden vor kurzem fast den gleichen Wert, 1,91 Å.

Kommensurable und inkommensurable Strukturtypen.

In den Darlegungen der vorigen Abschnitte haben ich versucht, ein möglichst umfassendes Material über die Größen der Wirkungssphären von Atomen und Ionen in Krystallen zusammenzustellen. Bei diesen Erörterungen habe ich absichtlich nur solches Material an Krystallstrukturen behandelt, in denen die gegenseitige Anordnung der Atome oder Ionen eine hochsymmetrische ist, um die Beeinflussung der Abstände durch niedrigsymmetrische Feldwirkungen möglichst zu vermeiden. Derartige Fälle werden in dem folgenden Hauptabschnitt (B) gesondert behandelt werden.

Beschränken wir uns auf Krystalle mit hochsymmetrischer gegenseitiger Anordnung der Komponenten, so zeigt es sich, daß die BRAGG'sche Regel von der Konstanz der „Atomradien“ in sehr vielen Fällen erfüllt ist, und darüber hinaus ergibt sich die neue Erkenntnis, daß auch die Abweichungen von der BRAGG-schen Regel unzweifelhaft gesetzmäßig bedingt sein müssen, indem wir im Allgemeinen Konstanz der Atomradien beobachten, solange wir nur Strukturen desselben Typus untereinander vergleichen, während die Abweichungen in einer Anzahl derjenigen Fälle bemerkbar werden, in denen wir Atomabstände aus Krystallen verschiedener Strukturtypen mit einander vergleichen.

Es zeigt sich; daß zwar Verschiedenheit der „Atomradien“ an Verschiedenheit der Strukturtypen geknüpft ist, daß aber keinesweg der umgekehrte Satz gilt; es gibt vielmehr gemeinsame Größen der „Atomradien“ für ganze Gruppen verschiedenartiger Strukturen.

Vergleicht man die Werte der Atomradien, wie sie aus verschiedenartigen Krystallstrukturen ermittelt werden können, so zeigt es sich, daß wir drei verschiedene Fälle unterscheiden können.¹

Fall 1. Zwei Strukturtypen zeigen identische, oder praktisch nicht unterscheidbare Atomabstände. So nahe ist die Übereinstimmung beispielsweise zwischen Zinkblendetypus und Wurtzittypus.

Fall 2. Zwei Strukturtypen zeigen zwar sehr nahe übereinstimmende Atomabstände; aber unter Zugrundelegung genauer Messungen kann doch ein systematischer Unterschied der Dimensionen nachgewiesen werden, so zwischen Natriumchloridtypus und Cäsiumchloridtypus. Der Unterschied ist aber von niedrigerer Größenordnung als die Atomabstände selbst, in der Regel nur einige wenige Prozente der Atomabstände.

Fall 3. Zwei Strukturtypen zeigen untereinander ganz verschiedene Atomabstände, die Unterschiede der Atomabstände sind der Größenordnung nach vergleichbar mit den Abständen selbst. Ein Beispiel für diesen Fall bietet der Vergleich von Strukturen des Zinkblendetypus mit gewöhnlichen Ionen-Gittern des Natriumchloridtypus.

¹ Wobei wir prinzipiell von Strukturen mit niedrigsymmetrischen Atom-Umgebungen absehen, da bei solchen Strukturen Einwirkungen besonderer Art in Betracht kommen (vergl. Hauptabschnitt B).

In den Strukturarten, die mit bisher bekannt wurden, scheinen die Fälle 1 und 2 untereinander nahe verwandt und durch Übergänge verknüpft zu sein; es scheint sich bei Fällen der Art 2 um untergeordnete Einwirkung der Atom-Umgebung zu handeln (Einwirkung von Anordnung und Art der speziellen Nachbaratome), welche die Atomabstände nur um geringfügige Beträge verändert, ohne den Zustand der Krystallbausteine tiefgreifend zu ändern. Wir fassen deshalb die unter 1 und 2 genannten Fälle zusammen, und führen dafür die Bezeichnung „Kommensurabilität der Strukturen“ ein.

In Fällen der Art 3 muß es sich um tiefgreifende Unterschiede des Atomzustandes handeln, vor allem um Unterschiede, welche sich auf den Ladungszustand der Atome beziehen. In diesen Fällen sprechen wir von „Inkommensurabilität der Strukturen“.

Im Folgenden sollen die Strukturen, welche in den vorigen Abschnitten das Beobachtungsmaterial an Atomabständen lieferten, nochmals auf Grundlage dieser Gesichtspunkte geordnet werden. Diese Strukturen können in zwei große Gruppen von Strukturtypen eingeteilt werden, erstens solche Krystallstrukturen, welche kommensurabel mit dem Zinkblendetypus sind, zweitens solche, welche kommensurabel mit dem Natriumchloridtypus der Ionen-Gitter sind.

Kommensurabel mit dem Zinkblendetypus sind der Wurtzittypus, der Cuprittypus, ferner der Diamanttypus kristallisierter Elemente; wahrscheinlich gehören zur selben Gruppe auch die drei Typen: regulär körperzentrierte Gitter, regulär flächenzentrierte Gitter und dichteste hexagonale Kugelpackung, welche jedenfalls untereinander streng kommensurabel sind. Die erstgenannten vier Strukturtypen sind stets untereinander kommensurabel und können, nach meinen bisherigen Erfahrungen, *nur* dieser einen kommensurablen Gruppe angehören. Vielleicht gehört hierher auch der hexagonale Strukturtypus des Rotnickelkieses (NiAs). Es wäre aber denkbar, daß Rotnickelkies, sowie einer Anzahl anderer Arsenide und Sulfide einer eigenen kommensurablen Gruppe angehören.

Außer den genannten Vertretern der mit Zinkblende kommensurablen Strukturen gibt es vereinzelte mit dem Zinkblendetypus kommensurable Krystallarten auch unter solchen Strukturen, welche sonst der kommensurablen Gruppe des Natriumchlorides anzugehören pflegen. Es sind dies einige Vertreter des Natriumchloridtypus und des Fluorittypus, und zwar bezeichnenderweise eben solche Krystalle dieser Typen, welche offenbar nicht aus Ionen, sondern aus neutralen Atomen gebaut sind, wie die Mononitride und Monokarbide von Titan, Zirkonium etc., ferner das kubische Kupfersulfür (wohl auch die Verbindungen TlSb und TlBi mit Cäsiumchloridstruktur). Dies bestärkt mich in der Auffassung, das wesentliche Kennzeichen der mit Zinkblende kommensurablen Krystallstrukturen eben im Bau aus neutralen¹ Atomen zu finden. Zu Gunsten einer solchen Auf-

¹ In Übereinstimmung mit der für Zinkblende- und Wurtzit-Strukturen von GRIMM und SOMMERFELD geäußerten Auffassung (vergl. auch S. 13), und in Übereinstimmung mit ZACHARIASSENS Beobachtungen am Berylliumoxyd.

fassung sprechen auch andere Tatsachen als nur solche krystallphysikalischer Art, vor Allem auch der Umstand, daß Vertreter dieser Strukturarten oft eine bemerkenswerte Löslichkeit in Metallschmelzen besitzen, während typische Ionenverbindungen in Metallschmelzen unlöslich sind. Es sei an die Löslichkeit von Cu_2O in geschmolzenem Kupfer erinnert, an die Löslichkeit von FeS in geschmolzenem Eisen. Den Beweis für die Auffassung, daß in den Krystallen der mit Zinkblende kommensurablen Gruppe die Krystallbausteine als *nicht-ionisierte* Atome vorliegen, werde ich im nächsten Kapitel erbringen.

Von Wichtigkeit ist die Frage, wie genau die Kommensurabilität der hier genannten Strukturtypen gültig ist. Hierüber liegen folgende Erfahrungen vor. Der Zinkblendetypus und der Wurtzittypus sind so genau kommensurabel, daß eventuelle Unterschiede kleiner sind als die Genauigkeitsgrenze unserer Messungen, jedenfalls kleiner als 1% der beteiligten Atomradien. Ebenso kann man die Typen der regulär flächenzentrierten Metalle und der metallischen Krystallarten dichtester hexagonaler Kugelpackung als sehr vollkommen kommensurabel betrachten. Falls hier Unterschiede vorliegen sollten, dürften dieselben in der Richtung zu suchen sein, daß die hexagonalen Krystallarten ein wenig größere Atomabstände aufweisen, als die regulär flächenzentrierten; doch betragen die Unterschiede jedenfalls weniger als 1% der Gitterabstände. Zwischen regulär körperzentrierten und regulär flächenzentrierten Krystallen besteht möglicherweise ein kleiner Unterschied in dem Sinne, daß die Gitterabstände in den körperzentrierten Gittern um ein geringes kleiner sind als in den flächenzentrierten, doch ist der Unterschied höchstens 3%. Da der Unterschied noch nicht absolut sichergestellt erscheint, habe ich von einer systematischen Korrektur der betreffenden Atomradien vorläufig abgesehen.

Die Gruppe der Krystallstrukturen, welche mit Natriumchlorid kommensurabel sind, umfaßt nach meinen Erfahrungen die folgenden Typen: Natriumchloridtypus, Cäsiumchloridtypus, Fluorittypus, Rutiltypus, und wohl auch den Perowskittypus. Dies gilt für alle Strukturen dieser Typen, welche *Ionen-Gitter* sind. In den relativ seltenen Fällen, in welchen Atom-Gitter einem dieser Typen angehören (Monokarbid und Mononitride von Titan, Zirkonium etc., Kupfersulfür etc., vergl. oben), sind die betreffenden Atomabstände nicht mit den Ionen-Gittern des Chlornatriumtypus kommensurabel, sondern mit den Atom-Gittern des Zinkblendetypus. Dies zeigt, daß nicht die *geometrische Art der Struktur selbst* für die Abgrenzung der kommensurablen Gruppen maßgebend ist, sondern der *Zustand der Krystallbausteine*. Der Zustand der Krystallbausteine ist aber in erster Linie maßgebend auch für den geometrischen Aufbau der Struktur, und hierdurch wird es begründet, daß die Abgrenzung zwischen kommensurablen Zuständen der Krystallbausteine in den allermeisten Fällen der Abgrenzung zwischen geometrisch verschiedenen Strukturtypen parallel verläuft. H. G. GRIMM hat bereits bemerkt (wie schon eingangs erwähnt), daß die BRAGG-schen „Atom-Radien“ nicht unabhängig vom Zustand der betreffenden Atomart sein können.

Wir untersuchen nun, wie genau die Kommensurabilität derjenigen Strukturtypen erfüllt ist, welche der Gruppe des Natriumchlorids angehören. Die Atomabstände in Strukturen des Casiumchloridtypus sind systematisch um etwa 3⁰0 größer als im Natriumchloridtypus (vergl. S. 16). Die Atomabstände in Strukturen des Rutiltypus scheinen in vielen Fällen systematisch etwas kleiner zu sein als im Natriumchloridtypus, oft um etwa 5⁰0 (vergl. S. 24).

Die Abstände im Fluorittypus sind manchmal sehr nahe gleich denen im Natriumchloridtypus (vergl. S. 21 und 24); falls ein systematischer Unterschied vorhanden sein sollte, sind die Abstände im Fluorittypus ein wenig kleiner als im Natriumchloridtypus. In allen diesen Strukturtypen handelt es sich offenbar um typische Ionen-Gitter, ist also der Zustand der Krystallbausteine vergleichbar. Ich halte es für wahrscheinlich, daß dies auch für die Strukturen des Perowskittypus gilt. Eine Analyse der Atomabstände in diesen Strukturen ergibt folgendes. Die Abstände zwischen $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, also etwa zwischen Ti und O, sind in den bisher bekannten Perowskitstrukturen vereinbar sowohl mit der Annahme eines Ionen-Gitters, wie mit derjenigen eines Atom-Gitters. Die Abstände zwischen 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, etwa zwischen Sr und Ti, sowie zwischen 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, also etwa zwischen Sr und O sind in manchen Gittern des Perowskittypus anscheinend unvereinbar mit der Annahme eines Atom-Gitters, beispielweise im Rb_2JO_8 oder im SrTiO_8 . Die Intensitätsverhältnisse der Reflektionen von Perowskit deuten zwar nach der Untersuchung von BARTH auf Atom-Gitter, ich möchte aber, bei dem jetzigen Stand unsrer Kenntnis, ein Ionen-Gitter für wahrscheinlicher halten. Ob die Abstände $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ im Perowskittypus und im Natriumchloridtypus genau gleich sind, oder ob systematische Unterschiede auftreten, läßt sich noch nicht entscheiden.

Inwiefern die Widersprüche in den Radien verschiedener Ionisierungsstufen von Molybdän und Wolfram reell oder nur scheinbar sind, ist ebenfalls noch unbekannt.

Was den Einfluß der speziellen Art der Nachbaratome auf die Größen der Atomradien anbelangt, sei an dieser Stelle nur bemerkt, daß es sich hierbei in erster Linie um Polarisationserscheinungen handelt, und daß die Erörterung der hieran anknüpfenden Fragen im Hauptabschnitte B stattfinden wird.

Gesetzmässigkeiten in den Gitterkonstanten und den Atomabständen kommensurabler Krystalle von Verbindungen mit konstanter Summe der Atomnummern.

Meine Resultate über die Kommensurabilität gewisser Typen von Krystallstrukturen werden durch die im folgenden gezeigte Darstellungsweise sehr anschaulich dargestellt, und wir werden aus der Darstellung zugleich einen wesentlichen Unterschied in der Dimensionierung des Ionen-Gitters und des Gitters aus nicht-ionisierten Partikeln kennen lernen.

Wir vergleichen die Atomabstände in solchen Verbindungspaaren, in denen die Summe der Atomnummern beider Komponenten konstant ist, wie etwa CdTe (48 + 52) und AgJ (47 + 53), oder ZnTe (30 + 52) und CuJ (29 + 53). Ein Spezialfall derartiger Paare liegt in den sogenannten isosteren Paaren vor, also etwa MgO (12 + 8) und NaF (11 + 9), welche derselben Edelgas-Konfiguration entsprechen. Im folgenden werden wir für die Zahlenwerte stets die direkten Messungsergebnisse benutzen, also ohne irgendwelche Umrechnung etwa vom Cäsiumchloridtypus zum Natriumchloridtypus, da die Gesetzmäßigkeiten auch bei unkorrigierten Werten der Atomabstände schon klar erkennbar sind.

Wir führen den Vergleich derartig durch, daß wir beispielsweise die Diamant-artige Struktur des grauen Zinns als ein Zinkblende-artiges Gitter von SnSn betrachten, hierauf die eine Hälfte der Zinn-Atome durch Cadmium ersetzen, die andere durch Tellur, und den eventuellen Effekt auf die Dimensionen des Gitters feststellen. Wir beginnen den Vergleich mit der kommensurablen Gruppe der Zinkblende-, Wurtzit- und Diamant-Strukturen.

a. *Kommensurable Gruppe: Zinkblende-Wurtzit-Diamant-Strukturen.*

Formel	Atomnummern	Gitterkonstante	Atomabstand
SnSn	50 + 50 = 100	6,46 Å	2,79 Å
InSb	49 + 51 = 100	6,45 "	2,79 "
CdTe	48 + 52 = 100	6,44 "	2,79 "
AgJ	47 + 53 = 100	6,49 "	2,81 " ¹
GeGe	32 + 32 = 64	5,63 "	2,44 "
GaAs	31 + 33 = 64	noch unbekannt	noch unbekannt
ZnSe	30 + 34 = 64	5,61 Å	2,43 Å
CuBr	29 + 35 = 64	5,68 "	2,46 "
CC	6 + 6 = 12	3,55 "	1,55 "
BeO	4 + 8 = 12	hexagonal	1,65 "
GaSb	31 + 51 = 82	6,12 Å	2,67 "
ZnTe	30 + 52 = 82	6,07 "	2,63 "
CuJ	29 + 53 = 82	6,05 "	2,62 "
ZnS	30 + 16 = 46	5,42 "	2,35 " ²
CuCl	29 + 17 = 46	5,41 "	2,34 "

Hingegen ergibt:

CdS	48 + 16 = 64	5,82 Å	2,52 Å ³
Zn + O	30 + 8 = 38	hexagonal	1,93 "
Be + Se	4 + 34 = 38	5,07 Å	2,20 "

¹ Gilt sowohl für die reguläre, wie für die hexagonale Krystallart des AgJ.

² Gilt sowohl für die reguläre, wie für die hexagonale Krystallart des ZnS.

³ Gilt sowohl für die reguläre, wie für die hexagonale Krystallart des CdS.

Man kann daraus folgende Regel ableiten:

Krystalle der kommensurablen Gruppe des Zinkblendetypus, in denen die Summe der Atomnummern konstant ist, und deren Ionen paarweise die gleiche Anzahl Elektronen enthalten würden, besitzen den gleichen Atomabstand, beziehungsweise die gleiche Gitterkonstante.

Hingegen gilt die Regel nicht für solche Paare von Verbindungen, in denen zwar die Summe der Atomnummern konstant ist, aber nicht die Elektronen-Anzahl der entsprechenden Ionen.

Der Satz über die Konstanz der Atomabstände in den vergleichbaren Gittern der Typen Zinkblende-Wurtzit-Diamant ist sehr bedeutungsvoll für das Verständnis des Atomzustandes in diesen Krystallen. Er scheint mir eine direkte Bestätigung von H. G. GUMMS und A. SOMMERFELDS Annahme zu sein, daß der Zustand der Atome in Zinkblendestrukturen vergleichbar dem Zustande in Diamantstrukturen ist, also etwa $ZnSe$ direkt vergleichbar dem metallischen Germanium.

Weiter scheint mir unser Resultat auch in anderer Weise zu beweisen, daß es sich bei diesen Strukturen nicht um Ionen-Gitter handeln kann. Wenn Ionen-Gitter vorlägen, so würde die Coulomb'sche Anziehung mit steigender Ionenladung zunehmen, die Atomabstände würden dementsprechend etwa in der Reihe $AgJ - CdTe - InSb$ von den einwertigen Ionen bis zu den dreiwertigen Ionen regelmäßig abnehmen; die Tabelle zeigt im Gegenteil sehr genaue Konstanz der Atomabstände; schon hierdurch kann man beweisen, daß keine gewöhnlichen Ionen-Gitter diesen Krystallen vorliegen. Es tritt dies besonders deutlich hervor, wenn man die nun folgenden Tabellen zum Vergleiche heranzieht.

b. Kommensurable Gruppe: Natriumchlorid-Cäsiumchlorid.

Formel und Atomnummern	$NaF, 11 + 9 = 20$	$MgO, 12 + 8 = 20$	
Atomabstand	2,31	2,10	$\Delta 10^0/0^1$
Formel und Atomnummern	$ArAr, 18 + 18 = 36$	$K + Cl, 19 + 17 = 36$	$Ca + S, 20 + 16 = 36$
Atomabstand	3,84	3,14	$\Delta 22^0/0, 12^0/0$
Formel und Atomnummern	$RbBr, 37 + 35 = 72$	$SrSe = 38 + 34 = 72$	
Atomabstand	3,42	3,12	$\Delta 10^0/0$

¹ In Prozenten des kleineren Abstandes.

Man erkennt die regelmäßige Abnahme der Atomabstände beim Übergang von einfach geladenen Ionen zu zweifach geladenen Ionen (die Zahl für das neutrale Argongitter ist nur zum Vergleiche angeführt. Folgende Paare mit konstanter Summe der Atomnummern mögen dasselbe nochmals bestätigen:

Summe der Atomnummern	Formeln	Atomabstände	Δ †
28.....	KF CaO	2,66 2,38	12 0/0
46.....	RbF SrO	2,82 2,59	9 "
64.....	CsF BaO	3,01 2,75	9 "
28.....	NaCl MgS	2,81 2,54	11 "
44.....	RbCl SrS	3,27 2,93	11 "
72.....	CsCl BaS	3,57 3,17	13 "
46.....	NaBr MgSe	2,97 2,72	9 "
54.....	KBr CaSe	3,29 2,96	11 "
90.....	CsBr BaSe	3,71 3,31	12 "
88.....	RbJ SrTe	3,66 3,24	13 "

Der Einfluß der Coulomb-schen Attraktion auf die Atomabstände ist wiederum deutlich ersichtlich, die Kontraktion beträgt 9—13 0/0, sie nimmt zu mit steigenden Atomnummern der Komponenten. Man kann daraus folgende Regel ableiten:

Krystalle der kommensurablen Gruppe des Natriumchloridtypus, in denen die Summe der Atomnummern konstant ist, und deren Ionen paarweise die gleiche Anzahl Elektronen enthalten, besitzen nicht den gleichen Atomabstand, beziehungsweise nicht die gleiche Gitterkonstante, sondern zeigen Abnahme der Gitterkonstante mit zunehmender Ionenladung.

Wie bei dem vorigen Satze (vergl. S. 50) können wir zufügen, daß die Regel hingegen nicht für solche Paare von Verbindungen gilt, in denen zwar die Summe der Atomnummern konstant ist, aber nicht die Elektronen-Anzahl der entsprechenden Ionen.

Die beiden Sätze über das Verhalten der Atomabstände einerseits in Krystallen aus nicht-ionisierten Atomen, andererseits in Ionen-Gittern, geben uns nun ein ausgezeichnetes Mittel, um den Zustand der Krystallbausteine in zweifelhaften Fällen festzustellen.

Als erstes Beispiel mag der Zustand der Krystallbausteine in den Reihen Bleisulfid-Bleitellurid und Thalliumchlorid-Thalliumjodid untersucht werden. Wir stellen die drei Paare von Verbindungen zusammen, analog der Aufstellungsweise in der vorigen Tabelle:

Summe der Atomnummern	Formeln	Atomabstände	Δ
98.....	TlCl PbS	3,32 2,97	12 0/0
116.....	TlBr PbSe	3,44 3,03	13 "
134.....	TlJ PbTe	3,64 3,21	13 "

† In Prozenten des kleineren Atomabstandes.

Wir ersahn aus dem Resultat, daß in beiden Reihen Ionen-Gitter vorliegen, und zwar, wie zu erwarten, einerseits Ionen einfacher Ladung bei den Thalliumverbindungen, andererseits Ionen doppelter Ladung in der Bleisulfid-Reihe.

Als zweites Beispiel betrachten wir einige Monokarbid- und Mononitride, welche zwar Strukturen des Natriumchloridtypus besitzen, welche aber, nach ihren physikalischen Eigenschaften, Atom-Gitter sind, und welche daher mit der Zinkblendegruppe kommensurabel sein müssen. Wir sollten daher erwarten, daß diese Krystalle dem Gesetze der konstanten Atomabstände, welches für die Zinkblendegruppe gilt, gehorchen müssen, da ja nicht der geometrische Strukturtypus, sondern der *Atomzustand* das eigentlich Bestimmende ist.

Man findet¹

Summe der Atomnummern	Formeln	Atomabstände	Δ
28.....	SeN TiC	2,22 2,23	+ 0,4 %
29.....	TiN VC	2,10 2,15	+ 0,5 %
47.....	ZrN NbC	2,31 2,3019	+ 5 %

Das Resultat zeigt, daß bei diesen Krystallen tatsächlich Atom-Gitter vorliegen, und daß nicht die Gittergeometrie, sondern der Atomzustand bestimmend für die Gesetzmäßigkeiten der Atomabstände ist.

Zusammenstellung der Ergebnisse über die Grösse der Atome in Krystallen.

Das Zahlenmaterial über die Grösse der scheinbaren Atomradien, beziehungsweise Ionenradien, ist in Fig. 1 a und b zu einem Übersichtsbilde zusammengestellt, welches den Radius der Krystallbausteine als Funktion der Ordnungszahl (Atomnummer) und der Ionenladung zeigt, entsprechend unserm Satze (vergl. S. 11), daß der Radius durch *Ordnungszahl* und *Zustand* der betreffenden Atomart bedingt ist.

Die graphische Darstellung läßt für eine große Anzahl von Fällen auch die Gültigkeit der Satzes (vergl. S. 12) erkennen, daß der Radius einer Atomart gegebener Ordnungszahl mit zunehmender negativer Ionenladung steigt, mit zunehmender positiver Ionenladung sinkt, daß ferner das Sinken verschärft, das Steigen hingegen teilweise kompensiert wird, indem zunehmende

¹ Nach den Daten VAN ARKELS, BECKERS und EBERTS (vergl. S. 27 und 39). Wo mehrere Bestimmungen vorlagen, wurden Mittelwerte gebildet. Für Niobkarbid findet sich nur eine Angabe; die Differenz zwischen Zirkonnitrid und Niobkarbid könnte innerhalb möglicher Messungsfehler liegen; wahrscheinlich ist der Wert für NbC um ca. 0,1 Å zu niedrig gefunden, vergl. auch S. 27.

Ladung jedes Vorzeichens von zunehmender Coulomb-scher Attraktion zwischen ungleich geladenen Ionen begleitet wird.

Einige Reihen von Daten mögen diesen Satz erläutern:

4^- Si 1,98	2^- S 1,74		4^- Sn 2,15	2^- Te 2,03		4^- Pb 2,15
0 Si 1,18	0 S 1,04	0 Fe 1,26	0 Sn 1,40	0 Te 1,33	0 Ce 1,83	0 Pb 1,74
4^+ Si 0,39	6^+ S 0,34	2^+ Fe 0,83	4^+ Sn 0,74	4^+ Te 0,89	3^+ Ce 1,18	2^+ Pb 1,32
		3^+ Fe 0,67			4^+ Ce 1,02	4^+ Pb 0,84

Eine Ausnahme von dem regelmäßigen Verhalten der Radien als Funktion der Ionenladung ist bei Niob gefunden worden, indem aus der Rutilstruktur des NbO_2 der Radius des positiv *vierwertigen* Niobs zu 0,69 folgt, aus der Perowskitstruktur des $NaNbO_6$ der Radius des positiv *fünfwertigen* Niobs ebenfalls zu 0,69. Es ist möglich, daß die Ursache dieses Widerspruchs darin zu suchen ist, daß im $NaNbO_6$ kein Ionen-Gitter, mit *fünfwertig positivem* Nb, sondern ein Atom-Gitter, mit *neutralem* Nb und O vorliegen könnte.

Schon von W. H. und W. L. BRAGG, P. NIGGLI und besonders von H.G.GRIMM ist auf das regelmäßige Sinken der Ionenradien mit zunehmender positiver Ladung zu Anfang der einzelnen Perioden hingewiesen worden, wie etwa in der Reihe:

1^+ Na	2^+ , Mg	3^+ , Al	4^+ , Si
0,98	0,78	0,57	0,39

Unsere Zahlen lassen dieses Verhalten sehr deutlich hervortreten; es ist bemerkenswert, daß sich diese Reihen in ihrem regelmäßigen Verlauf bis zu einwertig negativen Ionen verfolgen lassen, hingegen nicht bis zu zweiwertig Negativen, offenbar weil die zunehmende Coulomb-sche Anziehung gegenüber der Radienzunahme kompensierend wirkt. In Fig. 2 sind diese Reihen zusammengestellt, um dies Verhalten deutlicher zum Ausdruck zu bringen. Eine analoge Abnahme der scheinbaren Atomradien mit steigender positiver Ladung kommt in den sogenannten Nebenreihen des periodischen Systems zum Ausdruck, wie gleichfalls auf Fig. 2 dargestellt ist. Die Kurven der Nebenreihen führen zu den Radien der neutralen Atome von Nickel, Palladium, Platin, die Kurve des zweiwertig positiven Bleies über einwertiges Thallium zu neutralem Quecksilber.

Der Verlauf der Linienzüge auf Fig. 2 zeigt deutlich den ungeheuren Einfluß des Ladungszustandes auf den Atomabstand. Die graphische Darstellung leidet aber noch an dem Mangel, daß wir nicht die Atomabstände aller Edelgase kennen. Wenn man in dem Linienzuge S-Cl-K-Ca-Sc-Ti zwischen dem einwertig negativen Chlor und dem einwertig positiven Kalium

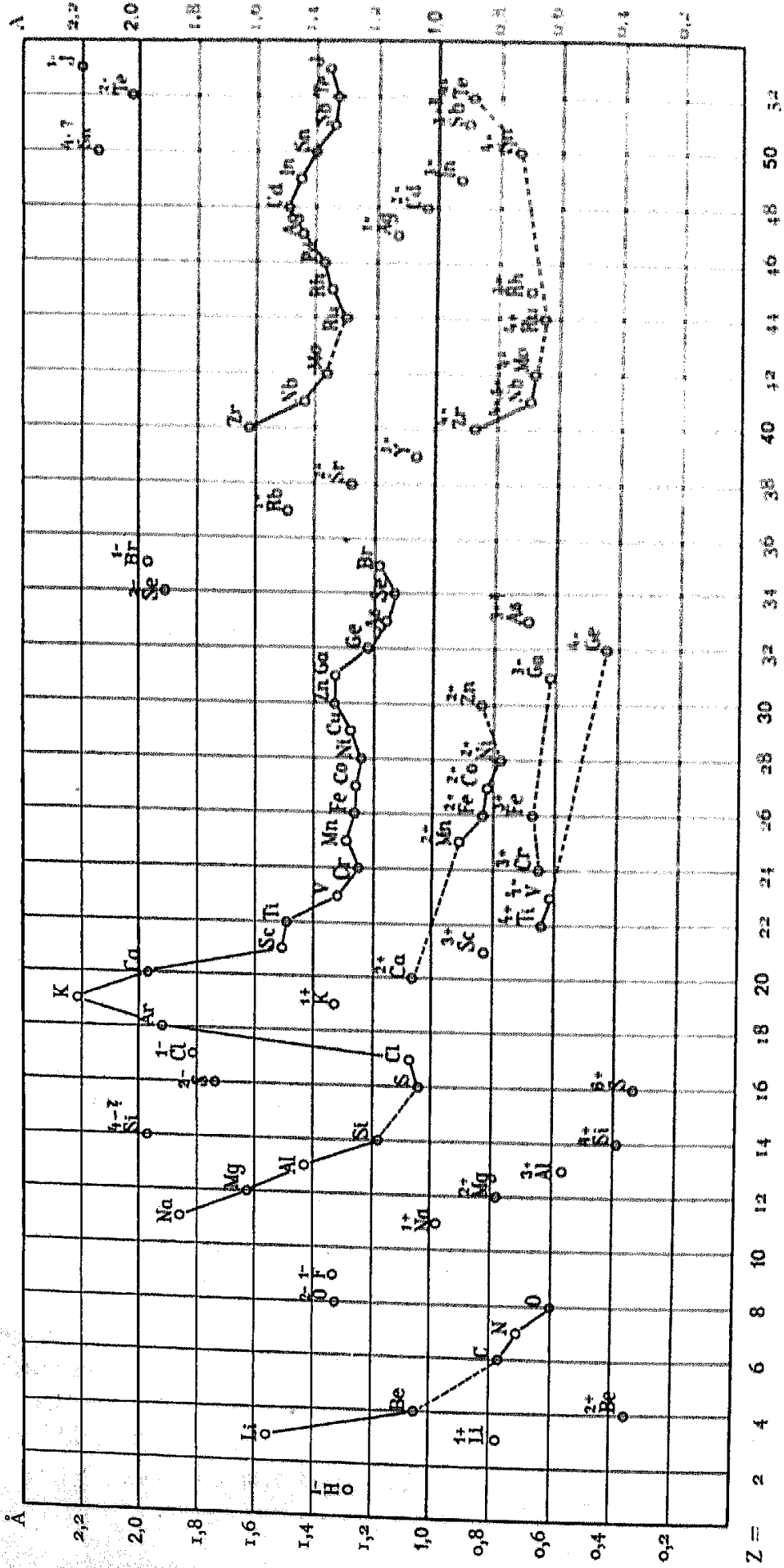


Fig. 1 a.

Die scheinbaren Radien (Wirkungssphären) der Atome und Ionen in Krystallen, als Funktion der Ordnungszahl (Atomnummer) und der Ionenladung.

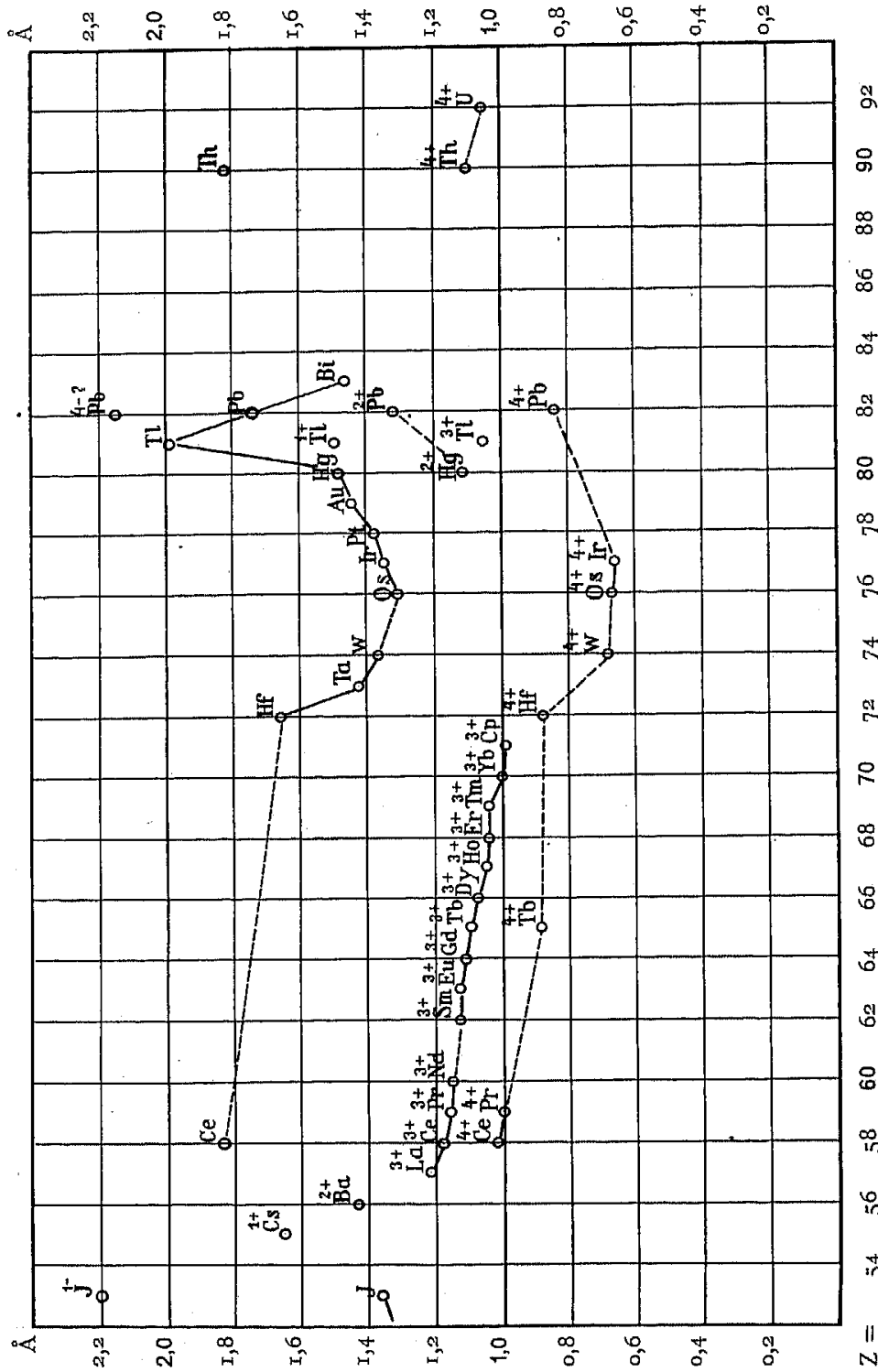


Fig. 1 b.

noch den Atomradius des neutralen Argons (1,92 Å) einzeichnet, so ergibt sich folgendes Bild. Von Argon bis Schwefel *sinken* die Radien mit *steigender negativer* Ladung, durch den dominierenden Einfluß der Coulomb-schen Attraktion, verglichen mit der tatsächlichen Erweiterung des „wirklichen“ Ionenradius; von Argon bis Titan *sinken* die Radien mit *steigender positiver* Ionenladung, und zwar viel stärker als im negativen Zweige des Linienzuges, weil hier Coulomb-sche Attraktion und tatsächliche Abnahme des „wirklichen“ Ionenradius zusammenwirken.

Ich habe versucht, analoge Linienzüge unter Einbeziehung von Radien der andern Edelgase zu konstruieren. Man kann aus den Atomradien der Edelgase, wie sie aus der inneren Reibung bestimmt sind¹, durch Vergleich mit Argon in erster Annäherung die Radien kristallisierter Edelgase abschätzen. Mit solchen Radien erhält man ähnliche Linienzüge wie für die Ionen vom Argon-Typus (siehe Fig. 3).

Die Radien der neutralen Atome, wie wir sie aus Strukturen der mit Zinkblende kommensurablen Gruppe ermittelt haben, zeigen ebenfalls gesetzmäßige Beziehungen zur Ordnungszahl. Zunächst bemerkt man (auf Fig. 1) den regelmäßigen Abfall der Dimensionen zu Anfang jeder Periode, etwa in der Reihe der neutralen Atome Na, Mg, Al, Si.

Im Gegensatz zu LOTHAR MEYERS „Atomvolum“-Kurve zeigen die „Atomradien“ der langen Perioden nicht *ein* Minimum, sondern *zwei* solche, entsprechend den zwei Stufen im Fortschreiten des Atombaus. Das erste Minimum ist bei den Elementen der Eisengruppe, der Palladiumgruppe, der Platingruppe gelegen, das zweite bei Selen, Tellur und wohl auch bei Polonium.

Die große und regelmäßige Kontraktion der Atomdimensionen und der entsprechenden Ionendimensionen, welche wir die *Lanthaniden-Kontraktion* genannt haben, kommt in der graphischen Darstellung ebenfalls sehr deutlich zum Ausdruck, es ist diese Kontraktion, welche die Dimensionen von Hafnium, Tantal, Wolfram wieder auf den Stand von Zirkonium, Niob, Molybdän zurückkompensiert.²

Eine *zweite* Kontraktion vom Typus der Lanthaniden-Kontraktion beginnt etwa bei Thorium und kommt zum Ausdruck in der Verminderung des vierwertig positiven Urans gegenüber vierwertig positivem Thorium. Die weitere Entwicklung dieser Kontraktion ist aber noch in Dunkel gehüllt, solange wir die kristallochemischen Konstanten der nach Uran folgenden unbekanntenen Elemente nicht kennen.

¹ Man vergleiche die Zusammenstellung von Durchmessern der Edelgase in K. F. HERZFELDS Monographie über die Größen der Atome und Moleküle (im 22sten Bande von GEIGER-SCHEELS Handbuch der Physik, siehe besonders S. 436).

² Man vergleiche über die Lanthaniden-Kontraktion die vierte und fünfte Publikation dieser Reihe, sowie die wichtige Arbeit welche G. v. HEVESY über die seltenen Erden und die Titangruppe in der Zeitschr. f. anorg. Chemie, 147, 1925, S. 228, veröffentlicht hat.

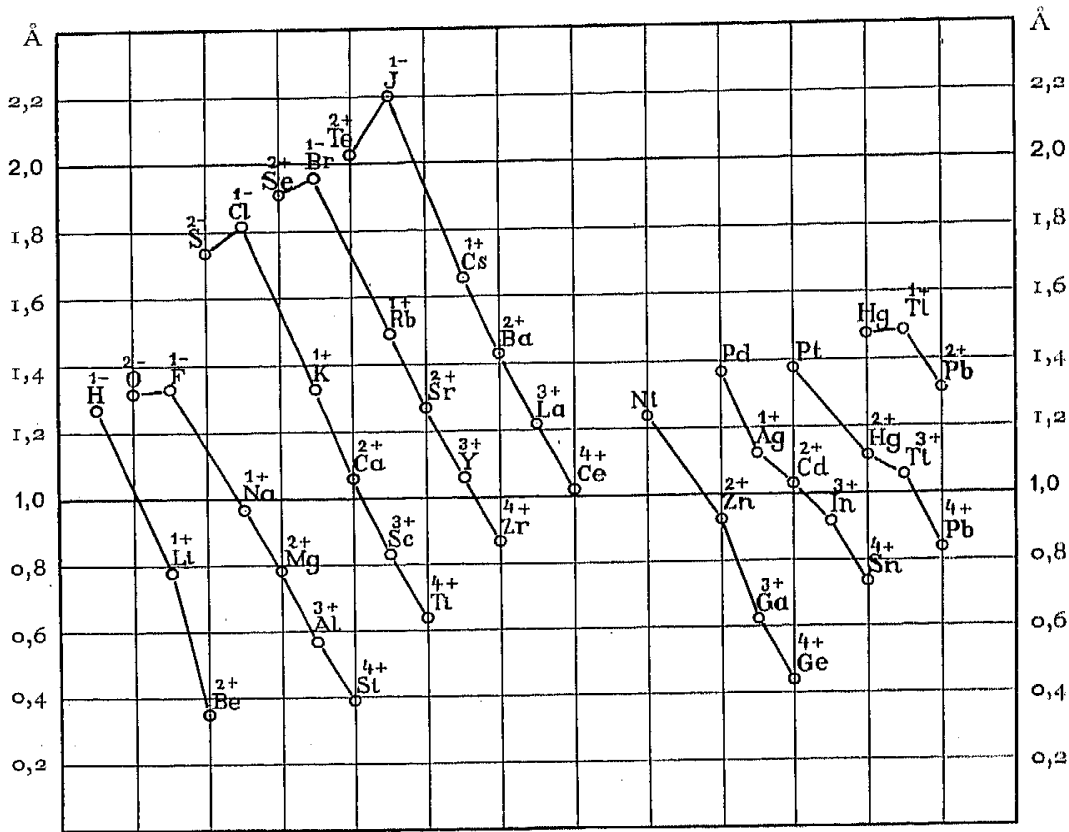


Fig. 2. Die scheinbaren Radien (Wirkungssphären) in Reihen von Ionen gleicher Elektronen-Anzahl.

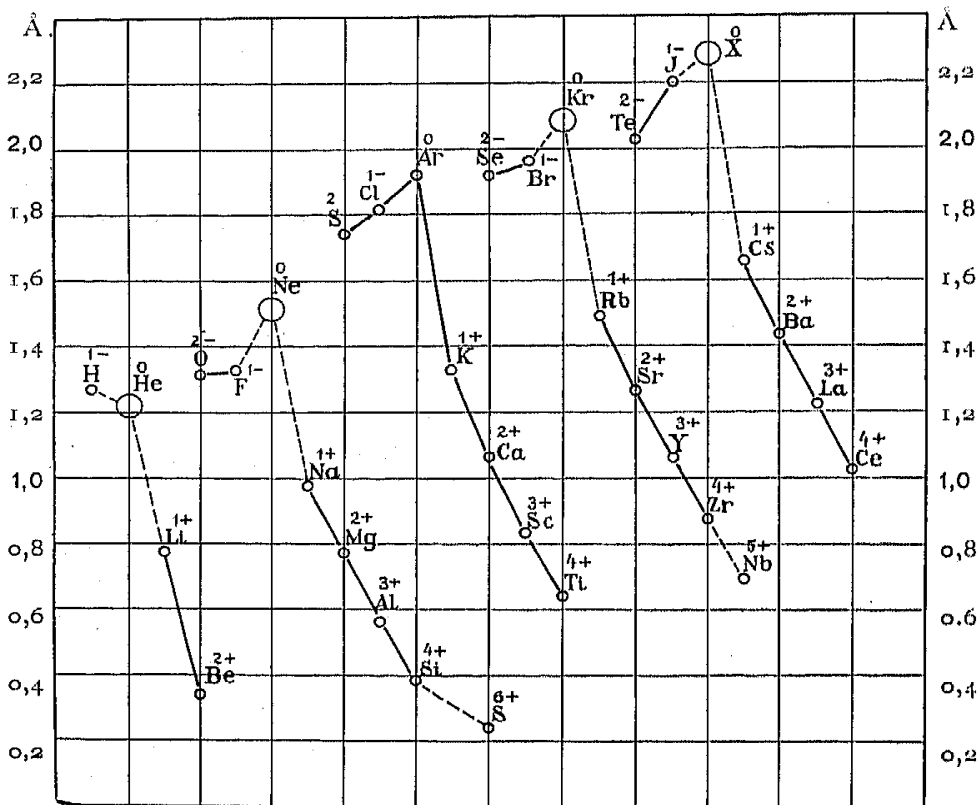


Fig. 3. Die scheinbaren Radien in Reihen von Ionen und Edelgasen gleicher Elektronen-Anzahl.

Ein bemerkenswertes Resultat unserer Messungen ist die Entdeckung hemitrop-symmetrisch gebauter Gebiete im Linienzuge der Radien neutraler Atome. Die symmetrischen Gebiete, welche je $3 + 1 + 3$ Elemente umfassen, haben ihr Symmetriezentrum im Germanium-Atom und im Zinn-Atom (man vergleiche die Tabellen S. 49).

Unser neues Zahlenmaterial über die (scheinbaren) Dimensionen der Atome und Ionen in Krystallen wird unzweifelhaft dazu beitragen können, die Beziehungen zwischen dem Bau und den (wirklichen) Dimensionen der Atome klarzustellen. Von einer Erörterung derartiger Fragen an dieser Stelle soll aber abgesehen werden, da diese Abhandlung wesentlich Fragen der reinen Krystallochemie behandeln soll.

Das Gesamtergebn unserer Untersuchungen über die Dimensionen der einzelnen Atomarten und Ionenarten in Krystallen können wir vom Standpunkte der Krystallochemie derart zusammenfassen, daß der *Ladungszustand* eines Atoms in erster Linie bestimmend für den effektiven Radius ist. Erst in zweiter Linie kommt die *Ordnungszahl* des betreffenden Atoms zur Geltung. Dies Resultat gilt für die *scheinbaren* Atomradien; die *wirklichen* Atomradien sind hingegen, wie H. GRIMM gezeigt hat, in einfacher Weise direkt von der Ordnungszahl abhängig.

B. Gesetze über die Polarisations-eigenschaften der Krystallbausteine.

Polarisation.

In den Darlegungen des Hauptabschnittes A haben wir die elementären Bausteine der Krystalle, also die Atome oder Atom-Ionen gewissermaßen als starre Kugeln betrachtet. Die direkt gemessenen gegenseitigen Abstände der Atomzentren wurden als Summen von „Atomradien“ aufgefaßt. Wir mußten indessen schon bei mehreren Gelegenheiten darauf hinweisen, daß eine derartige Vorstellung selbst für hochsymmetrische Krystallstrukturen nur annäherungsweise gültig ist, als Beispiel sei an die Atomabstände im Quecksilbertellurid (vergl. S. 23) erinnert. Die Abstände in Krystallen werden nämlich merkbar beeinflusst durch gegenseitige Kraftwirkungen der elementären Bausteine.

K. FAJANS hat schon lange darauf hingewiesen, daß die Ionen durch gegenseitige elektrische Beeinflussung *deformierbar* sind, und es ist ihm gelungen, zahlreiche chemische und physikalische Tatsachen auf Grundlage derartiger Vorstellungen dem Verständnis näher zu bringen; es sei zum Beispiel an die wichtige Abhandlung von FAJANS und JOOS über die Refraktion erinnert¹, ebenso an die Untersuchungen von WASASTJERNA auf demselben Gebiete.

¹ Zeitsch. f. Physik, 23, 1924, S. 1.

M. BORN und W. HEISENBERG behandelten den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten¹, wobei sie als Maß der „Deformierbarkeit“ die „Polarisierbarkeit“ des betreffenden Ions anwenden. Sie definieren die „Deformierbarkeit“ als eine Größe α , diese ist das Verhältnis des durch ein homogenes elektrisches Feld \mathcal{E} erzeugten Momentes p zur Größe des Feldes, also $p = \alpha \mathcal{E}$. Die Polarisierbarkeit α wird als eine dem betreffenden Ion eigentümliche Konstante aufgefaßt.

F. HUND hat in einer Reihe bedeutungsvoller Untersuchungen die Vorstellung des polarisierbaren Ions angewandt, um die Gestalt und Größe freier Moleküle zu ermitteln und hat auch bereits eine theoretische Ableitung der wichtigsten Gittertypen für Verbindungen der Formel RX und RX_2 eben aus der Vorstellung des isotropen, polarisierbaren Ions gefunden².

Die Deformation (Polarisation) eines gegebenen Ions in einem elektrischen Felde ist bestimmt erstens durch die Stärke des Feldes, zweitens durch den Proportionalitätsfaktor α , welcher letzterer eine für das betreffende Ion charakteristische Konstante ist.

Über die Größe der Konstante α liegen für eine Reihe Atomarten und Ionenarten bereits zahlenmäßige Angaben vor. Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Polarisierbarkeit eines freien Ions eindeutig durch Ordnungszahl und Ladungszustand bedingt ist. Bei den Beziehungen zwischen Ordnungszahl, Ladungszustand und Ionenradius, welche wir im Hauptabschnitte A eingehend erörtert haben, können wir folgende zwei bekannten Sätze ohne weiteres einsehen:

1. Die Polarisierbarkeit sinkt mit steigender positiver Ionenladung, steigt mit zunehmender negativer Ionenladung. 2. Die Polarisierbarkeit steigt (unter Voraussetzung konstanter Ionenladung) mit zunehmendem Radius des Ions, sinkt mit abnehmendem Radius des Ions.

Der Betrag der Polarisation eines gegebenen Ions ist proportional der einwirkenden Feldstärke. Wird das elektrische Feld durch ein benachbartes Ion hervorgebracht, so ist die Feldstärke bedingt durch Ladung und Abstand dieses Nachbar-Ions. Die Feldstärke nimmt zu, wenn die Ladung des Nachbar-Ions zunimmt, ebenzu nimmt die Feldstärke zu, wenn der Abstand des Nachbar-Ions abnimmt. Die Feldstärke steigt proportional der Ladung des Nachbar-Ions, und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes des Nachbar-Ions. Die polarisierende Wirkung eines Nachbar-Ions steigt somit mit steigender Ladung, sinkt hingegen mit zunehmendem Radius des Nachbar-Ions. Da nun der Radius eines Ions von dem eigenen Ladungszustande des Ions abhängt (vergl. S. 53), so werden positive Ionen (mit kleinem Radius) im Allgemeinen stärker polarisierend wirken als negative Ionen (mit großem Radius). Man kann daher die Sätze aufstellen:

¹ Zeitschr. f. Physik, 23, 1924, S. 388.

² Zeitschr. f. Physik, 34, 1925, S. 833

1. Die polarisierende Wirkung eines Ions steigt mit zunehmender Ionenladung. 2. Die polarisierende Wirkung eines Ions steigt (bei konstanter Ionenladung) mit abnehmendem Ionenradius.

Die Größe der Polarisierbarkeit α mag durch folgende Beispiele (nach der zitierten Untersuchung von Frons und Hirschenrath) als Funktion der Ladung und Größe der Ionen erläutert werden:

Einwertig positive Ionen

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\alpha \cdot 10^{24} \dots$	0,067	0,107	0,91	1,99	2,85

Zweiwertig positive Ionen

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\alpha \cdot 10^{21} \dots$	0,028	0,114	0,57	1,38	2,08

Einwertig negative Ionen

	F	Cl	Br	I
$\alpha \cdot 10^{21} \dots$	0,91	3,06	4,04	6,05

Diese Tabelle gibt uns eine Übersicht über die Größe der *Polarisierbarkeit* wichtiger Ionentypen. Hierauf wollen wir die *polarisierende Wirkung* verschiedener Ionen anschaulich machen, indem wir diese in erster Näherung dem Quotienten

Ionenladung

Quadrat des Ionenradius

proportional setzen. Wir erhalten die Zahlen:

Einwertig positive Ionen

Li	Na	K	Rb	Cs
1,7	1,0	0,6	0,5	0,4

Zweiwertig positive Ionen

Be ²	Mg	Ca	Sr	Ba
16	3,3	1,8	1,2	1,0

Dreiwertig positive Ionen

Al	Sc	Y	La
9,2	4,4	2,7	2,0

Vierwertig positive Ionen

Si	Ti	Zr	Ce	Th
26	9,8	5,3	3,8	3,3

¹ l. c. p. 40t.

² Unter Voraussetzung des Radius 0,34 Å.

Einwertig negative Ionen

F	Cl	Br	J
0,6	0,3	0,3	0,2

Zweiwertig negative Ionen

O	S	Se	Te
1,1	0,7	0,5	0,5

Untereinander direkt vergleichbar sind nur Zahlen für Ionen gleichen Baues, etwa für einfach negatives Chlor, einfach positives Kalium und zweifach positives Calcium. Annähernd vergleichbar sind Ionen, die verschiedenen Edelgashüllen entsprechen, wie zweifach positives Magnesium und zweifach positives Kalzium.

Wir haben indessen noch kein Hilfsmittel, um die polarisierende Wirkung *verschiedenartig gebauter* Ionen vergleichend abschätzen zu können. Es ist zum Beispiel nicht möglich, die polarisierende Wirkung eines einwertig positiven Silber-Ions mit der eines einwertig positiven Rubidium-Ions auf Grundlage von Ionenradius und Ladung zu vergleichen. Wir können nur rein qualitativ aussagen¹, daß die Ionen der Nebenreihen, wie eben einwertig positives Silber, zweiwertig positives Zink u. s. w. eine *stärkere polarisierende* Wirkung ausüben, als analoge Ionen der Hauptreihe mit ungefähr gleichem scheinbaren Radius (wie die Ionen des Natriums und des Magnesiums).

Besonders stark wird die polarisierende Wirkung bei sehr hoch geladenen positiven Ionen, so ergibt die Berechnung bei sechswertig positivem Schwefel (unter Annahme des Radius 0,34 Å) eine polarisierende Wirkung gleich 52.

Man erkennt hieraus sofort, daß besonders starke Polarisationswirkungen eintreten müssen, wenn stark polarisierende Ionen, wie vierwertig positives Silicium oder sechswertig positiver Schwefel auf stark polarisierbare Ionen, wie etwa zweiwertig negativen Sauerstoff einwirken.

Die Wirkung der Polarisationserscheinungen auf die gegenseitigen Abstände der Krystallbausteine kann durch folgende Überlegung veranschaulicht werden.

Wir betrachten die Polarisation eines stark polarisierbaren Ions durch ein stark polarisierendes Ion. Wir können drei Hauptfälle unterscheiden, je nach den äußeren Bedingungen, unter welchen die Polarisation stattfinden soll.

Der erste extreme Fall sei derjenige, daß die beiden Ionen in Gasform allein auf einander wirken mögen.

Der zweite extreme Fall sei der, daß die Einwirkung in einem hochsymmetrischen Krystallgitter stattfindet, in welchem jedes Anion in kubischer

¹ Auf Grundlage krystallochemischer und chemischer Daten.

Symmetrie von gleichweit entfernten Kationen umgeben wird, jedes Kation von Anionen.

Der dritte Fall sei gewissermaßen intermediär zwischen den beiden ersten; die Polarisation finde zwar in einem Krystallgitter statt, aber in einem solchen, in welchem die Ionen ungleichen Vorzeichens einander *nicht* hochsymmetrisch umgeben.

Im ersten Fall, der Einwirkung zweier *freier Ionen* auf einander, führt die Polarisation zu einer engeren Annäherung der beiden Ionen, hierdurch wird wiederum die Polarisationswirkung vergrößert, und die Annäherung noch verstärkt, es kann ein Molekül entstehen, in welchem der Abstand der beiden Atomzentren wesentlich kleiner ist, als die Summe der Radien der beiden freien Atome. Ein Beispiel bietet die Bildung des Moleküls HCl.

Wir betrachten also, mit FAJANS und JOOS den Fall „nichtpolarer“ Bildung formell als einen extremen Fall der Polarisation, ausgehend vom Falle der normalen polaren Bindung.

Im zweiten Falle, der Einwirkung der Ionen in einem *hochsymmetrischen Krystallgitter*, kann eine derartige Abstandsverminderung zwischen je zwei Ionen im Allgemeinen nicht eintreten, da jedes Anion ja *allseitig* von Kationen umgeben ist, sodaß durch die Polarisation nicht Dipole gebildet werden, sondern induzierte Ladungen höherer Ordnung, deren Feldwirkung mit steigendem Abstand schnell abnimmt. In diesem Falle tritt deshalb nur eine relativ geringfügige Kontraktion des ganzen Gitters ein, sozusagen nur ein Effekt zweiter Ordnung. Als Beispiel sei die Kontraktion des kubischen Quecksilbertellurids genannt, oder die des Bleitellurids. In solchen Fällen beträgt die Kontraktion der Gitterabstände gewöhnlich nur wenige Prozente des „Normalabstandes“. *Ausnahmsweise* beobachtet man erheblichere Kontraktionen, wenn es sich um Verbindungen sehr stark polarisierbarer mit sehr starkpolarisierenden Ionen handelt. Die Halogenide des Silbers nach den Messungen von BARTH und LUXDE¹ bieten ein Beispiel dieser Art. Wir wiederholen einen Teil der Tabelle von S. 18:

	Ionenabstand	
	(Natriumchloridstruktur) beobachtet	berechnet ²
AgF (nach OTT).....	2,46	2,46
AgCl	2,77	2,94
AgBr.....	2,88	3,09
AgJ (aus Mischkrystallen mit AgBr)	2,99	3,33

Die Abweichung von dem additiven Verhalten der Atomabstände wird immer größer, je stärker die Polarisierbarkeit des Halogens ansteigt.

¹ Norsk Geologisk Tidsskrift, 1926, S. 281 und 293.

² Den Wert für Ag (1,13 Å) entnehmen wir dem leichtlöslichen AgF.

Bekanntlich zeigen sich derartige Fälle von Kontraktion in Krystallen aus stark polarisierbaren und stark polarisierenden Ionen öfters verknüpft mit besonderer Schwerlöslichkeit der betreffenden Verbindungen.

Der dritte Fall, die Einwirkung *niedrigsymmetrisch angeordneter* Ionen in einem *Krystallgitter*, ist auch in den Auswirkungen sozusagen vermittelnd zwischen den beiden vorigen Extremfällen. Es tritt eine starke Polarisation der polarisierbaren Ionen ein, die zu einer Abstandsverminderung zwischen polarisierbarem und polarisierendem Ion führt. Ein ausgezeichnetes Beispiel bildet das hexagonale Schichtengitter des Cadmiumjodids, in welchem der Abstand Cadmium-Jod nur 2,98 Å beträgt, gegenüber der normalen Radiensumme 3,23 Å von Cadmium-Ion und Jod-Ion. Ein zweites Beispiel bildet das tetragonale Schichtengitter des Bleimonoxydes, in welchem der Abstand zwischen Blei und Sauerstoff nur 2,33 Å beträgt, gegenüber einer normalen Summe der Ionenradien von 2,56 Å¹.

Im Falle besonders stark polarisierender, respektive polarisierbarer, Ionenarten oder Moleküle, kommt es zur Bildung enger verknüpfter Atomgruppen, der sogenannten Radikale oder Komplex-Ionen. Diese Atomgruppen treten dann auch im Krystallgitter als Gruppen untereinander stärker verbundener Atome auf. Es sei an die Radikale NO₃, ClO₄, CO₃, SO₄ erinnert. Solche Gruppen enthalten in der Regel um ein stark polarisierendes Zentralatom eine Anzahl stark polarisierbarer entgegengesetzt geladener Atome. Meist ist das Zentralatom positiv geladen, die umgebenden Atome negativ. Innerhalb einer solchen Gruppe sind die Atomabstände geringer, als man nach der Regel der konstanten Ionenradien erwarten sollte, es ist dies eine Folge der starken „inneren Polarisation“ der Atomgruppe. So beträgt der Abstand C—O innerhalb der zweiwertig negativen Gruppe CO₃ im Kalkspat 1,25 Å, während der Radius des Sauerstoff-Ions allein normalerweise 1,32 Å ausmacht. Derartige Abstandsverminderungen durch innere Polarisation von Radikalen oder „Baugruppen“ kommen auch in hochsymmetrischen Krystallgebäuden vor, vorausgesetzt, daß die hohe Symmetrie der Anordnung nur die Baugruppe *als Ganzes* betrifft, während die einzelnen Atome der Baugruppe, speziell die peripherischen Atome derselben, durchaus unsymmetrischen Feldwirkungen ausgesetzt sein können.

Wir können die genannten Beziehungen zwischen Krystallstruktur und Polarisationseigenschaften der Ionen in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Grenzt ein polarisierendes Atom-Ion einseitig an ein polarisierbares Atom-Ion, so wird der Abstand der beiden Ionen (die

¹ „Schichtengitter“, deren Partikelabstände ja eben durch starke, „niedrigsymmetrische“ Polarisationserscheinungen charakterisiert werden, eignen sich deshalb, bei dem heutigen Stande unseres Wissens, nicht gut zur Bestimmung normaler Ionen-Radien. Wir haben eine bedeutende Anzahl solcher Strukturen, unter anderm von Halogeniden der Platinmetalle untersucht (die wir größtenteils der Güte von Professor L. WÖHLER in Darmstadt verdanken); es soll hierüber an anderer Stelle berichtet werden.

Summe der scheinbaren Radien wesentlich verkleinert, verglichen mit der Summe der „normalen“ Radien beider Ionen.

Bilden polarisierende und polarisierbare Atom-Ionen in gegenseitig hochsymmetrischer Anordnung einen Krystallbau, so wird der Abstand zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen nur wenig verkleinert, verglichen mit der Summe der „normalen“ Radien beider Ionen.

Kontrapolarisation.

In der ersten Hälfte dieses Hauptabschnittes ist erörtert worden, daß durch „innere Polarisation“ abgeschlossene Bausteingruppen oder Radikale im Krystallgitter bedingt werden können, und als Beispiele solcher Radikale wurden die Ionen CO_3 , NO_3 , SO_4 , ClO_4 genannt. Es ist seit langem bekannt, daß in Krystallstrukturen derartige Radikale als mehr oder weniger selbständige Einheiten auftreten können. Es sei an eine der ersten genauer untersuchten Krystallstrukturen, diejenige des Kalkspats erinnert, in welcher das zweiwertig negative Ion CO_3 als ein derartiges Radikal auftritt.

Werden solche Radikale im Krystallgitter von stark polarisierenden Krystallbausteinen umgeben, so tritt eine Einwirkung dieser Nachbarbausteine¹ auf die Radikale in Erscheinung, welche ich *Kontrapolarisation* nenne. Die Kontrapolarisation äußert sich in geometrischer Beziehung derart, daß die Atomabstände innerhalb des Radikals vergrößert werden.

Man sieht leicht ein, daß eine Einwirkung stark polarisierender Nachbarbausteine in diesem Sinne zu erwarten ist. Betrachten wir zum Beispiel ein negatives Radikal der Formel BX_4 , bestehend aus einem hochgeladenen positiven Zentralatom B und vier peripherischen negativen Atomen, welche tetraedrisch um das positive Zentralatom angeordnet sein mögen. Befindet sich ein solches Radikal entfernt von entgegengesetzt geladenen Ionen, so wirkt das positive Zentralatom allein auf die vier umgebenden peripheren Atome, polarisiert diese, und vermindert derart den Abstand B-X bis zu dem Minimum, welches dem Gleichgewicht anziehender und abstößender Kräfte zwischen den genannten fünf Atomen entspricht. Bauen wir nun dasselbe, als ganzes negativ geladenes Radikal in ein Ionen-Gitter ein, so wird es von positiven Ionen, A, umgeben. Diese positiven Ionen wirken anziehend auf die peripheren, negativen Atome X im Radikal BX_4 und polarisieren die Atome X sozusagen in Konkurrenz mit deren positivem Zentralatom B. An Stelle der einseitigen Anziehung zwischen B und X tritt somit eine Konkurrenz der Anziehungskräfte zwischen A und X gegenüber jenen zwischen B und X. Das Resultat dieser Konkurrenz um die negativen Ionen ist nun eine Erweiterung der Atomabstände innerhalb des Radikals BX_4 . Der zahlenmäßige Betrag dieser Erweiterung hängt von einer Reihe ver-

¹ Unter der Voraussetzung, daß diese Nachbarbausteine gleiches Ladungsvorzeichen besitzen, wie das Zentralatom des Radikals.

schiedener Faktoren ab. Diese sind wesentlich die folgenden: erstens das Stärkeverhältnis der polarisierenden Kraft der Ionen A und B, zweitens die Art der geometrischen Anordnung von A, X und B innerhalb der Krystallstruktur. Es ist klar, daß die Erweiterung des Radikals BX_4 unter sonst gleichen Umständen um so größer ist, je stärker die polarisierende Wirkung von A ist, verglichen mit der polarisierenden Wirkung von B. So wirken insbesondere die stark polarisierenden positiven Ionen mit kleinem Radius, wie die des Lithiums und Berylliums, oder aber hoch geladene positive Ionen, wie die des vierwertigen Zirkoniums oder des sechswertigen Schwefels, stark kontrapolarisierend auf komplexe negative Ionen wie NO_3 , SO_4 , PO_4 , wie in den folgenden Abschnitten an Beispielen erläutert werden soll. Daß die Art der geometrischen Anordnungsweise auf die Stärke der kontrapolarisierenden Wirkung von größtem Einfluß sein muß, ergibt sich aus den Erörterungen des vorigen Kapitels. In den weitaus meisten Fällen ist die geometrische Anordnung der Atome in Radikal-Ionen den Wirkungen der Kontrapolarisation günstig. Die Begründung hierfür ist folgende. Sind Radikal-Ionen, beispielsweise der Formel BX_4 am Aufbau eines Krystalls beteiligt, und ist dieser Krystall hochsymmetrisch, so erfordert die Symmetrie der Krystallstruktur in der Regel, daß dem Zentralatom B des Radikals eine hochsymmetrische Lage zukommt, eventuell sogar eine Lage ohne geometrische Freiheitsgrade. Daraus folgt in den allermeisten Fällen, daß den Atomen X weniger symmetrische Lagen in Bezug auf die Art der Nachbaratome zukommen müssen, daß also niedrigsymmetrische Polarisationswirkungen in X zur Einwirkung kommen können. Ist der betreffende Krystall nicht hochsymmetrisch, so ist um so mehr die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß die Atome X in wenig symmetrischer Weise von ungleichartigen Nachbarn umgeben werden.

Wir haben hier ein Beispiel erörtert, welches ein negatives Komplexion unter dem kontrapolarisierenden Einfluß positiver Ionen betrifft. Die weitaus meisten bisher untersuchten Fälle entsprechen diesem Beispiele, der Kontrapolarisation eines komplexen Anions. Ich kenne aber auch den umgekehrten Fall, die Kontrapolarisation eines komplexen Kations durch die Anionen. Dieser letztere Fall ist aber viel seltener, weil die polarisierende (und Komplex-bildende) Einwirkung von Anionen meistens relativ gering ist (wegen des großen Radius der Anionen).

Die kontrapolarisierende Wirkung, deren Vorbedingungen wir soeben erörtert haben, äußert sich darin, daß die verschiedenartigen Anteile des „Radikals“ räumlich mehr oder weniger von einander getrennt werden, bis im Grenzfall eine mehr oder weniger vollständige „Aufspaltung“ des Radikals durch Kontrapolarisation erreicht wird.

Der genannte Grenzfall, die vollständige Aufspaltung eines Radikals, etwa des BX_4 in der Verbindung ABX_4 ist daran zu erkennen, daß die Abstände A-X und B-X dann den Summen der normalen Ionenradien der Komponenten A, B und X entsprechen.

Durch extrem starke Kontrapolarisation kann sogar der Fall verwirklicht werden, daß nicht nur ein Radikal in seine Komponenten aufgespalten wird, sondern daß die abgespaltenen Komponenten des Radikals zusammen mit den kontrapolarisierenden Ionen ein *neues* Radikal bilden.

Ich kann die Erfahrungen über Kontrapolarisation folgendermaßen zusammenfassen:

Zusammengesetzte Bausteine (Baugruppen, Radikale mit innerer Polarisation) können durch benachbarte stark polarisierende Bausteine mehr oder weniger räumlich gedehnt werden, diese Erscheinung wird als Kontrapolarisation bezeichnet; im Grenzfall führt diese Kontrapolarisation zur vollständigen Aufspaltung des Radikalbausteines; in extremen Fällen wird sogar ein neuartiges Radikal durch Kontrapolarisation gebildet, mit dem kontrapolarisierenden Krystallbaustein als dem einen Bestandteil, und dem abgespaltenen Teile des ursprünglichen Radikales als dem andern Bestandteil.

Einige Beispiele mögen diesen Satz erläutern. Die rhomboedrisch spaltbaren Nitrate der Alkalimetalle, wie LiNO_3 und NaNO_3 enthalten als Krystallbausteine einerseits das einwertig positive Ion des Alkalimetalls, andererseits das einwertig negative Radikal-Ion NO_3 . Das Ion des Alkalimetalles wirkt kontrapolarisierend auf das Radikal NO_3 , und zwar ist der kontrapolarisierende Einfluß des Kations Lithium viel stärker als der des Kations Natrium, da der scheinbare Radius des einwertig positiven Lithiums nur $0,78 \text{ \AA}$ beträgt, gegenüber $0,98 \text{ \AA}$ des Natriums (vergl. die Tabelle S. 60). Man sollte daher erwarten, daß der Abstand N-O innerhalb des Radikals NO_3 bei Lithiumnitrat größer ist, als bei Natriumnitrat. Auf meine Veranlassung hat W. ZACHARIASEN die Lage der Atome in den Krystallen des LiNO_3 und des NaNO_3 bestimmt, unter besonderer Berücksichtigung des Abstandes N-O im Radikale NO_3 . Er fand, unter Benutzung neuer Messungen der optischen Konstanten von LiNO_3 aus unserm Institute, die Werte

$$\begin{aligned} \text{N-O} &= 1,40 \text{ \AA} \text{ für } \text{LiNO}_3 \\ \text{N-O} &= 1,15 \text{ \AA} \text{ für } \text{NaNO}_3 \end{aligned}$$

Diese Zahlen lassen die beginnende Aufspaltung des Radikals NO_3 durch Kontrapolarisation deutlich erkennen.

Das zweite Beispiel, für einen Fall der Aufspaltung, sei der Reihe der Metatitanate entnommen. Die Verbindung CaTiO_3 enthält, wie aus T. BARTHS Untersuchung hervorgeht, die Krystallbausteine Ca und TiO_3 . Das TiO_3 ist bereits soweit gedehnt, daß der Abstand Ti-O der normalen Radiensumme nahe entspricht, hingegen ist der Abstand O-Ca noch merklich höher, als es der Summe Ca-Ion + O-Ion entsprechen würde. Wird das Ca durch Mg, mit wesentlich kleinerem Radius, ersetzt, so steigt die kontrapolarisierende Wirkung auf das Radikal TiO_3 , es entsteht eine Struktur (entsprechend dem Minerale Geikielith), welche der Korundstruktur sehr nahe analog ist. Hier

sind die positiven Atomionen Mg und Ti geometrisch beinahe gleichwertig geworden, die Ionen des Sauerstoffs ordnen sich zwischen Mg und Ti ein, nahe analog der Lage der Sauerstoff-Ionen zwischen den Aluminium-Ionen des Korunds. Die Verbindung ABX_8 ist somit durch Aufspaltung des Radikals BX_8 dem Strukturtypus A_2X_8 sehr ähnlich geworden.

Das dritte Beispiel soll den extremen Fall erläutern, daß durch besonders starke Kontrapolarisation ein ganz neuartiges Radikal im Krystallgitter entsteht; es mag hierfür der Spinell gewählt werden, in welchem durch Kontrapolarisation des zweiwertig negativen Aluminatradikals Al_2O_4 das neuartige sechswertig negative Radikal MgO_4 gebildet worden ist. Dies Radikal im Spinell ist immerhin noch recht locker zusammengefügt; es wird kontrahiert, wenn man das Magnesium im Spinell durch das noch stärker polarisierende Beryllium ersetzt. Die Struktur des Chrysoberylls $BeAl_2O_4$, oder Al_2BeO_4 entspricht daher typischen Salzen A_2BX_4 mit einem festgefügtten Radikal-Ion BX_4 , wie etwa K_2SO_4 .

Als viertes Beispiel wählen wir den Fall des Ammoniumfluorides, der geeignet ist, chemische Auswirkungen der Kontrapolarisation zu erläutern. Das Ammoniumfluorid krystallisiert hexagonal, aus Methylalkohol erhielt Dr. LUNDE ausgezeichnete tafelförmige Krystalle. Ich fand diese dihexagonal pyramidal, einaxig positiv; Laue-Aufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben den Strukturtypus des Wurtzits. Aus den besten Aufnahmen berechnete W. ZACHARIASEN $a=4,39 \text{ \AA}$, $c=7,02 \text{ \AA}$, $c : a=1,60$, Dichte berechnet 1,04, gefunden (I. OFTEDAL) 1,015. Die Atomanordnung ist (Raumgruppe C_{6v}^4): F-Atome in 000 ; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$; N-Atome in $00p$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3} (p - \frac{1}{2})$; der Parameter p ist nahe gleich $\frac{5}{8}$. Die vier positiven Wasserstoff-Ionen (Wasserstoff-Kerne) müssen strukturell in zwei Gruppen geteilt werden ($3+1$), respektive $6+2$, da die Elementärzelle zwei Moleküle NH_4F enthält. Von den vier Wasserstoffkernen des einzelnen Moleküls befinden sich drei in der sechszähligen Lage c (vergl. WYCKOFFS Tabellen), das eine befindet sich zwischen benachbarten N und F-Atomen (längs der c -Axe).

Die Kontrapolarisation des einwertig positiven Radikals NH_4 durch das einwertig negative Fluor führt zu einer Aufspaltung des NH_4 , derart daß speziell der eine Wasserstoff-Kern, der in der vertikalen Verbindungsline zwischen Stickstoff und Fluor gelegen ist, gegen das Fluor hin gezogen wird. Die Konstitution des krystallisierten Ammoniumfluorides wird durch diese Kontrapolarisation derart beeinflusst, daß an Stelle der Ionenverbindung von NH_4 und F eine Verbindung der Konstitution $NH_3 + HF$ gebildet wird. Je mehr die Kontrapolarisation des NH_4 durch das Fluor zur Geltung kommt, desto mehr verschiebt sich die Konstitution in der Richtung $NH_3 + HF$; schon bei relativ niedriger Temperatur ist diese Verschiebung so weitgehend, daß die Krystalle verdampfen, unter Bildung der gasförmigen Moleküle NH_3 und HF.

Der Fall des Ammoniumfluorides ist vom Standpunkte der Krystallochemie sehr bemerkenswert. Ammoniumfluorid ist das einzige Alkalihalogenid,

welches zur kommensurablen Gruppe der Zinkblende-Wurtzit-Strukturen gehört, offenbar durch die bei Alkalihalogeniden einzigartige Verknüpfung des relativ stark polarisierbaren Radikals NH_4 mit dem am stärksten polarisierenden Halogen-Ion Fluor.

Es wäre sehr erwünscht, wenn diese interessante Verbindung, welche verhältnismäßig leicht in großen (und recht haltbaren) Krystallen hergestellt werden kann, zum Gegenstand eingehender krystallographischer Untersuchungen gemacht würde (Kompressibilität, Refraktion, Spektrum der Eigenschwingungen, Pyroelektricität), und auf Polymorphie bei tiefen Temperaturen (und bei hohen Drucken) geprüft würde.

Im Anschluß hieran mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Spaltung gasförmiger Ammoniumhalogenide entsprechend der Formel $\text{NH}_4\text{X} = \text{NH}_3 + \text{HX}$, wohl ganz allgemein als eine Erscheinung der Kontrapolarisation aufgefaßt werden kann.

Der Einfluss der Polarisations-eigenschaften auf die Bildung von Koordinationsverbindungen.

Die Erscheinungen der Polarisation und Kontrapolarisation, deren Wirkungen auf die Atomabstände wir in den beiden vorigen Kapiteln erörtert haben, sind auch von entscheidender Bedeutung für die Bildung der sogenannten Koordinationsverbindungen.

Wir haben gesehen, wie spezielle Arten von Ionen sich durch besonders starke polarisierende Wirkung auszeichnen; es sind dies einerseits Ionen mit besonders kleinem Radius (Li, Be), oder Ionen mit besonders hoher Ladung (Ti, Zr), oder Ionen, welche beide Eigenschaften vereinigen (Al, dreiwertiges Cr, sechswertig positiver S). Diese polarisierende Wirkung (Induktion von Dipolen in benachbarten Gebilden, respektive Orientierung und Anlagerung vorhandener Dipole) äußert sich nicht nur auf andere Ionen, sondern auch auf neutrale Atome oder Moleküle. Es zeigt sich dies in der bekannten Bildung von Ionenhydraten in Lösungen, wie etwa um das Lithium-Ion, in der Bildung der Koordinationshüllen, beispielsweise vom Typus des Nickelhexammin-Ions, in der Anlagerung von Ionen, beispielsweise im Ferrocyanalkalium.

In Lösungen ist die Bildung dieser Anlagerungsverbindungen eindeutig daran geknüpft, daß ein Zentralatom vorliegt, dessen polarisierende Wirkung kräftig genug ist, um die betreffenden Dipole zu induzieren, respektive zu orientieren¹, und um dieselben festhalten zu können. Wir wollen nun untersuchen, wie solche Koordinationsverbindungen sich in Krystallgebäuden verhalten müssen.

¹ Die Erfahrung zeigt uns, daß der weitaus häufigste Fall in der Orientierung und Anlagerung von Partikelgruppen mit bereits vorher vorhandenem Dipol-Moment besteht (wie H_2O , NH_3 , CO).

Die Untersuchung der Krystallstrukturen von Koordinationsverbindungen zeigt uns, daß die angelagerten Dipole eine Hülle um das stark polarisierende Zentralatom bilden, beispielsweise die sechs Moleküle Ammoniak um das Zentralatom des Nickels. Ein derartiger Komplex, etwa eben das Nickelhexammin, wirkt nach Außen als ein Ion derselben Wertigkeit, wie das betreffende Zentralatom, aber mit einem Radius, welcher durch die Dipol-Hülle entsprechend vergrößert worden ist.

Wir müssen deshalb erwarten, daß Salze, in denen *besonders stark polarisierende* Kationen vorkommen, eine besonders starke Neigung zur Bildung von Krystall-Hydraten, Krystall-Ammoniakaten und dergl. aufweisen. Vergleichen wir nun etwa, bei gleichbleibendem Anion die Salze von Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, so erkennen wir, daß die Neigung zur Anlagerung beim Magnesium am höchsten ist, bei Baryum am geringsten. Es zeigt sich dies beispielweise darin, daß Bariumchlorid sehr leicht zu entwässern ist, Magnesiumchlorid nur sehr schwer. Die Fähigkeit zur Bildung krystallisierter Hydrate, Ammoniakate und analoger Verbindungen ist aber nicht nur vom Kation abhängig, sondern auch vom Anion, wie es zum Beispiel aus den außerordentlich umfassenden experimentellen Untersuchungen von W. BILTZ und dessen Mitarbeitern so überzeugend hervorgeht.

Ein Maximum der Tendenz zur Bildung von Krystall-Hydraten ergibt sich in den Fällen, in welchen der Krystall sowohl stark polarisierende, wie stark polarisierbare Ionen enthält. Es sei an die Beispiele LiJ, RbF erinnert, bei denen die Tendenz zur Hydratbildung so stark ist, daß es nur unter Anwendung besonderer Kunstgriffe (vergl. S. 9) gelingt, Präparate für Röntgen-Aufnahmen vorzubereiten. Ein weiteres Beispiel bietet die Fähigkeit des CuCl, sogar das Molekül CO einzulagern. Hingegen ist die Tendenz zur Bildung von Krystall-Hydraten gering, wenn *sowohl Kation wie Anion* stark polarisierend wirken. So ist es leicht, wasserfreies CaF₂ und MgF₂ darzustellen, sehr im Gegensatz etwa zur Darstellung der betreffenden Iodide.

Eine Fülle wichtigster Daten und Sätze, welche derartige Probleme betreffen, findet man in der Untersuchung von W. BILTZ und H. G. GRIMM über die Gitterenergien von Ammoniakaten¹. Das darin mitgeteilte Material wird für krystallochemische Fragen, insbesondere über den Polarisationszustand der Krystallbausteine, besonders wertvoll werden, sobald die Krystallstrukturen der darin behandelten Verbindungen in größerem Umfange ermittelt worden sind.

Das Studium der Krystallstrukturen von Koordinationsverbindungen wird unzweifelhaft wesentlich dazu beitragen, Gesetzmäßigkeiten zahlenmäßiger Art über die Polarisationsverhältnisse in Krystallgebäuden aufzudecken. Es liegt bereits ein bedeutendes krystallochemisches Material auf diesem Gebiete vor; ich muß mir aber versagen, an dieser Stelle näher darauf einzugehen.

¹ Zeitsch. f. anorg. Chemie, 145, 1925, S. 63.

Allgemeine Bemerkungen über die Auswirkung der Polarisation und über Methoden zur Ermittlung des Polarisationszustandes in Krystallen.

Ehe wir das Thema der Polarisationserscheinungen in Krystallgebäuden verlassen, seien noch einige Bemerkungen allgemeiner Art gebracht, welche die Auswirkung der Polarisation und die Methoden zur Ermittlung des Polarisationszustandes betreffen.

Ich habe gezeigt, wie die Polarisationserscheinungen zu einer Veränderung der Partikelabstände führen, und es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, daß die Partikelabstände zwischen stark polarisierten Ionen geringer sind, als die „normalen“ Abstände zwischen nicht-polarisierten Ionen derselben Art. Wir können diesbezüglich den folgenden Erfahrungssatz aufstellen¹:

Bei zunehmender Einwirkung der Polarisation nähern die Ionenabstände sich den Werten, welche für neutrale Atome derselben Elemente gültig sind.

Es hat den Anschein, als führe die zunehmende Polarisation im Grenzfalle zu einem Elektronenübergang vom Anion zum Kation, wodurch an Stelle der Ionen *neutrale* Atome gebildet werden. Ich halte es für wahrscheinlich, daß wir in Erscheinungen dieser Art die Ursache dafür zu suchen haben, daß Krystallstrukturen der mit Zinkblende kommensurablen Gruppe anscheinend nicht aus normal ionisierten Partikeln gebaut sind. Wir finden die mit Zinkblende kommensurablen Krystallstrukturen gerade in solchen Verbindungen, in welchen extrem polarisierende Ionen mit extrem polarisierbaren Ionen zusammengetreten sind.

In einer Verbindung, beispielsweise aus gleichen Mengen stark polarisierender Zink-Ionen und stark polarisierbarer Tellur-Ionen, würde eine sehr starke Tendenz zum Übergang zweier Elektronen von Tellur zu Zink herrschen, derart daß neutrale Atome entstehen müssen. Dies kommt bei der Krystallisation zur Auswirkung in der Bildung einer Struktur vom Zinkblendetypus, welche nach unsern Erfahrungen eben dadurch gekennzeichnet ist, daß sie keine normalen Ionen enthält, sondern mit den Strukturen neutraler Metalle kommensurabel ist². Dasselbe äußert sich bei den Krystallstrukturen des BeO, BeS, BeSe, BeTe, den entsprechenden Zinkverbindungen, ferner CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe. Die Ausnahmen von diesem Verhalten bei einigen Verbindungen dieser Art sind besonders bemerkenswert³. Eine dieser Ausnahmen ist CdO. Hier ist die Polarisierbarkeit des Sauerstoff-Ions offenbar zu gering im Verhältnis zur polarisierenden Wirkung des

¹ Vergl. auch die Sätze auf S. 64.

² Aus demselben Grunde sind beispielsweise Ag₂O und Cu₂S kommensurabel mit Metallgittern (vergl. S. 19).

³ Vergl. S. 20—24.

Cadmiums, als daß der Elektronenübergang zu neutralen Atomen stattfände. Deshalb krystallisiert CdO als Ionenverbindung im Natriumchloridtypus; aber die *Lockerung* der ionisierenden Elektronen beim Sauerstoff äußert sich in der braunen Farbe des Oxydes. Die zweite Reihe von Ausnahmen betrifft die Verbindungen des Magnesiums. Sowohl MgO, wie MgS und MgSe krystallisieren mit Strukturen des Chlornatriumtypus. Die polarisierende Fähigkeit des Magnesiums-Ions ist offenbar nicht ausreichend, um die Ionisierungs-Elektronen der genannten Anionen hinüberzuziehen. Ein wesentlich mitwirkender Umstand ist darin zu suchen, daß allein im Magnesium-Ion (unter allen Kationen der Beryllium-Quecksilber-Reihe) ein Kation mit vollständiger Edelgas-Konfiguration vorliegt (Neon-Schale des Magnesiums), und daß die große Stabilität dieser Kationen-Konfiguration jedenfalls einer Aufnahme neuer Elektronen sehr hinderlich ist.

Es ist in Übereinstimmung mit dieser Auffassung, daß wir bei den Oxyden, Sulfiden, etc. des Calciums und dessen höheren Homologen nur Strukturen des Chlornatrium-Typus antreffen.

Ganz analog kann man sich die Bildung der Strukturen vom Zinkblende-Wurtzit-Typus bei CuCl, CuBr, CuJ, AgJ¹ vorstellen.

In der mehrfach genannten wichtigen Untersuchung von H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD wird das Zustandekommen der Zinkblende-Wurtzit-Strukturen ebenfalls auf die Kombination eines stark polarisierenden und eines stark polarisierbaren Ions zurückgeführt, und eine „Umklappung“ des Bindungsmechanismus als möglich erörtert.

Während die „Entladung“ der normalen Ionen bei diesen Verbindungen wie bei ZnS durch Übergang der Ionisierungs-Elektronen vom Anion zum Kation stattfindet, bietet die Wurtzit-Struktur des Ammoniumfluorides sozusagen den entgegengesetzten Fall, daß ein positiver Wasserstoff-Kern vom Kation zum Anion übertritt, unter Bildung der Gruppen HF und NH₃ (vergl. S. 67).

Es gibt indessen noch eine andere Art der Auswirkung starker Polarisierungstendenzen in Krystallgittern als die Umladung der Ionen zu Neutralgittern, nämlich die Bildung von *Schichtengittern*, in denen die Polarisation sich durch ungehinderte Abstandsverminderung zwischen entgegengesetzten Ionen äußern kann.

Als Beispiele derartiger Strukturen der Zusammensetzung RX seien SnO, PbO, sowie die von L. WÖHLER dargestellten² RhCl und IrCl genannt.

Für quantitative Aussagen über den Polarisationszustand im Krystallgebäude ist es vor Allem notwendig, die Atomabstände in Krystallen zu

¹ Bei AgJ wird der Elektronen-Übertritt von J zu Ag sozusagen schon in der Reihe AgF, AgCl, AgBr vorbereitet, durch immer stärkere Polarisationswirkung des Silber-Ions auf das Halogen-Ion (vergl. S. 62).

² Wir sind Herrn Prof. WÖHLER (Darmstadt) für freundliche Überlassung dieser und anderer Präparate zu besonderem Danke verpflichtet.

messen. Die Analyse des Polarisationszustandes, welche in der Krystallochemie künftig eine wichtige Rolle spielen wird, beruht in erster Linie auf der Feststellung der tatsächlichen Atomabstände in Krystallgebäuden, als dem Ausdruck für das Gleichgewicht der Kräfte, welche zwischen den einzelnen Partikeln wirken.

Für die Messung der Atomabstände in Krystallen verfügen wir neben den direkten Verfahren der Strukturanalyse mittelst der Interferenzen von Röntgen-Strahlen noch über mehrere Methoden, die gerade in solchen Fällen, wie sie hier vorliegen, vielfach angewandt werden können.

Es sei zunächst an die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und optischer Anisotropie erinnert, wie sie etwa in der Untersuchung von W. L. BRAGG¹ über die optischen Eigenschaften der Karbonate zweiwertiger Metalle behandelt sind.

Beziehungen dieser Art können in manchen Fällen angewandt werden, um gewisse Atomabstände in Krystallen mit Hilfe optischer Daten recht genau zu bestimmen (vergl. S. 66).

Weiterhin können Messungen von Reststrahlenfrequenzen uns über den Zustand komplexer Partikelgebilde in Krystallen Aufschluß erteilen, es sei an die bekannten Untersuchungen von C. SCHÄFER erinnert.

Um den Polarisationszustand der Kationen in Krystallen zu bestimmen, ließe sich in einer Reihe von Fällen eine optische Methode besonderer Art anwenden, nämlich Wellenlängenmessungen von Absorptionslinien gefärbter Lanthaniden-Ionen in den betreffenden Gittern.

Ionen-Gitter, welche gefärbte Ionen von Lanthaniden enthalten, wie dreiwertiges Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Erbium, zeigen Absorptionsspektren mit teilweise sehr scharfen Absorptionslinien der Lanthaniden-Ionen. Diese Spektren sind von Krystall zu Krystall nach meinen Erfahrungen oft sehr verschieden, und es muß möglich sein, aus der Verschiebung oder eventuell Unterdrückung bestimmter Absorptionslinien zahlenmäßige Daten über den Polarisationszustand im Krystall zu erhalten. Man könnte sozusagen den STARK-Effekt der Ionen-Felder auf die Lanthaniden-Ionen in Krystallen messen. Eine Methode dieser Art könnte vor Allem bei solchen Krystallen angewandt werden, welche Lanthaniden als wesentliche Bestandteile enthalten, wie etwa die verschiedenen Krystallarten der Lanthaniden-Sesquioxyde, deren Struktur wir studiert haben. Die Methode kann aber auch auf andere Krystalle angewandt werden, indem wir andere Metall-Ionen in vielen Fällen durch Lanthaniden-Ionen geeigneter Größe isomorph ersetzen können (vergl. den Hauptabschnitt C).

Wir könnten sozusagen kleine Mengen der Lanthaniden-Atome als Sonden benutzen, um mit ihrer Hilfe die Stärke und Orientierung der elektrischen Felder im Krystallgitter zu messen. Es sei bemerkt, daß viele natürliche Krystallarten, welche kleine Mengen von Lanthaniden als isomorphe

¹ Proc. Royal Soc. A, 105, 1924, S. 370.

Beimengung enthalten, sehr schöne Absorptionsspektren der genannten Art aufweisen. So zeigen viele Kalkspat-Krystalle, insbesondere solche, die merkbar violett gefärbt sind, im Orange eine scharfe Absorptionslinie, welche dem Neodym zukommt; über derartige Absorptionsspektren von Kalkspat, Strontianit, Leukophan, sowie von mannigfaltigen Apatiten, deren Lanthaniden-Bestände im Laufe des letzten Jahres von mir isoliert worden sind, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zum Schlusse sei, zur Vermeidung von Mißverständnissen, noch eine Bemerkung allgemeiner Art über die Polarisationserscheinungen gebracht, welche sich auf die gesamten Erörterungen des Hauptabschnittes B bezieht. Wenn auch von polarisierbaren und polarisierenden Ionen als zwei verschiedenen Typen gesprochen wird, muß man für genauere Betrachtungen nicht vernachlässigen, daß auch die stark polarisierenden Ionen selbst einen gewissen Grad von Polarisierbarkeit aufweisen, und daß andererseits die stark polarisierbaren Ionen selbst auch eine Polarisationswirkung ausüben. Die Erscheinungen der Polarisation sind niemals einseitig auf eine einzelne Ionenart beschränkt, sondern es handelt sich um *gegenseitige* Einwirkungen. Meine Darstellungsweise, welche den Unterschied polarisierender und polarisierbarer Krystallbausteine als Grundlage der Einteilung benutzt, beabsichtigt damit nur, an Beispielen extremer Fälle ein anschauliches Bild der Polarisationswirkungen zu gestalten.

C. Gesetze über die Isomorphie.

Gewöhnliche Isomorphie.

Eine große Anzahl isomorpher Reihen einfach zusammengesetzter Krystalle wurde untersucht, um die Gesetze der Isomorphie festzustellen. Als *Isomorphie* bezeichne ich im folgenden die Erscheinung, daß *Substanzen analoger chemischer Formel Analogie der Krystallstruktur aufweisen*. Diese Definition erfordert auch eine Abgrenzung der Begriffe „analoge chemische Formel“ und „Analogie der Krystallstruktur“. Als Analogie der chemischen Formel zweier Stoffe bezeichne ich diejenige Beziehung, daß beider Stoffe Bruttoformeln analog sind, in Bezug auf *Gesamt-Anzahl der Atome* und in Bezug auf die *Anzahl positiver und negativer Bausteine*, wobei diese Bausteine entweder *Atome* oder *Radikale* sein können, und es erlaubt ist, Atome durch Radikale zu ersetzen. Als Analogie der Krystallstruktur zweier Stoffe bezeichne ich die Beziehung, daß beide Stoffe ein *geometrisch ähnliches Elementärparallelepiped* besitzen, in dem eine *gleiche Anzahl Atome* in *geometrisch ähnlicher Weise* angeordnet ist, derart daß auch die *Ladungsvorzeichen der einzelnen Krystallbausteine* einander in beiden Strukturen entsprechen. Auch hier ist es erlaubt, unter Beibehaltung der Isomorphie *Einzelatome* durch *Radikale* zu ersetzen, etwa Rb durch NH_4 .

Bisher galt das Auftreten von Isomorphie zwischen zwei Körpern für höchst launhaft; es hieß, daß Isomorphie manchmal zwar auftritt, wo sie erwartet würde, andererseits aber anscheinend unmotiviert fehlen könnte. Es gelang mir, Regeln für das Auftreten von Isomorphie zu finden, derart daß Verbindungen jedes gewünschten Krystalltypus in fast beliebiger Anzahl dargestellt werden konnten. Wie aus den bisher mitgeteilten Sätzen hervorgeht, wird die Krystallstruktur eines Stoffes durch Größe und Polarisations-eigenschaften seiner Komponenten bestimmt. Ich folgere hieraus, und in Übereinstimmung mit meiner und meiner Mitarbeiter Erfahrung, den Satz:

Isomorphie tritt auf, wenn die relative Größe der Krystallbausteine und die relative Stärke ihrer Polarisierbarkeit innerhalb gewisser Grenzen bei zwei Körpern gleich sind, oder korrespondieren, vorausgesetzt, daß die chemischen Bruttoformeln beider Körper und auch der Sinn der Ladungsvorzeichen bei beiden Körpern analog sind.

Wir wollen diesen Satz nun an einer Reihe von Beispielen erläutern.

Was Verbindungen der Formel AX betrifft, so haben wir bereits auf S. 70 darauf hingewiesen, daß Krystallstrukturen der mit Zinkblende kom-mensurablen Gruppe auftreten, sobald man ein so stark polarisierbares (großes) Ion mit einem so stark polarisierenden (kleinen) Ion verbindet, daß durch die Polarisationswirkung ein Elektronen-Übertritt stattfindet, derart daß eine der typischen „nicht-ionisierten“ Strukturen entsteht. So wird es verständlich, daß zum Beispiel CuCl, CuBr, CuJ (hingegen bei den Silberhalogeniden erst AgJ), BeO, BeS, CdS (hingegen nicht CdO), HgTe etc. miteinander isomorph sind, dagegen nicht mit den Verbindungen des Chlor-natriumtypus. Ist der Unterschied der Polarisations-eigenschaften beider Ionen-arten in einer Verbindung AX nur von mäßiger Größe, so resultiert der Natriumchloridtypus.

Vorbedingung des Cäsiumchloridtypus scheint zu sein, daß der Unter-schied der Polarisations-eigenschaften (und der Größe) beider Ionenarten be-sonders gering ist. Hätte man zahlenmäßig exakte Werte für die Polarisier-barkeit und für die Polarisationswirkung aller Ionen, so könnte man in erster Annäherung einen Ausdruck für dieses Verhalten der drei Strukturtypen finden, indem man den Quotienten bildet:

$$\frac{(\text{Polarisierbarkeit des Anions}) \cdot (\text{Polarisierende Kraft des Kations})}{(\text{Polarisierbarkeit des Kations}) \cdot (\text{Polarisierende Kraft des Anions})}$$

Ein Beispiel, an welchem mittelst genauer und umfassender Unter-suchungen zum ersten Male die Gültigkeit des Satzes über die Isomorphie dargetan wurde, ist die lange Reihe von Verbindungen AX₂, welche wir untersucht haben. Bei den Verbindungen der Formel AX₂ treten drei wich-tigste Strukturtypen auf, nämlich:

Erstens der Fluorittypus,
zweitens der Rutiltypus,
drittens Strukturen vom Typus der Schichtengitter (wie CdJ_2 , MoS_2).

Ein Teil unseres Materials über Verbindungen dieses Typus ist bereits veröffentlicht¹, speziell mag auf die vorige Publikation dieser Reihe hingewiesen werden. A. FERRARI beschreibt ebenfalls die rutilartigen Strukturen von FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 , ZnF_2 . Seine Abhandlung² erschien kurz vor unserer Publikation über die Strukturen vom Rutiltypus, wurde uns aber erst später zugänglich.

Wir konnten zeigen, daß die drei wichtigsten Strukturtypen der Verbindungen AX_2 durch Eigenschaften der Komponenten A und X bedingt werden. Nach unsern Resultaten ist (solange nicht übermäßig stark polarisierbare Ionen X in Betracht kommen) das Größenverhältnis der Ionen A und X maßgebend für die Wahl zwischen den drei Strukturtypen.

Ist das Verhältnis der scheinbaren Ionendurchmesser $A : X$ größer als 0,67, so entsteht eine Struktur des Fluorittypus, liegt das Verhältnis zwischen 0,67 und ca. 0,4—0,45, so wird eine Struktur des Rutiltypus gebildet, und liegt das Radienverhältnis unter ca. 0,4—0,45, so wird entweder ein Strukturtypus der Schichtengitter gebildet, oder ein Molekülgitter, oder eine Struktur der Siliciumdioxid-Typen. Über die geometrische und energetische Deutung dieser Grenzwerte vergleiche man den Schluß des Hauptabschnittes D (S. 112—117).

Ist das Ion X in der Verbindung AX_2 besonders stark polarisierbar, so können Schichtengitter auch bei einem Radienverhältnis, welches größer ist als ca. 0,4—0,45, gebildet werden, etwa bei den Hydroxyden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Cd}(\text{OH})_2$, welche von LEVI und NATTA studiert worden sind.

Wir kennen jetzt etwa 20 verschiedene Vertreter des Rutiltypus, hauptsächlich Difluoride zweiwertiger Metalle und Dioxyde vierwertiger Metalle, etwa 15 einfache Verbindungen AX_2 des Fluorittypus, nämlich Difluoride, Dichloride und Dioxyde, samt einer sehr großen Anzahl Vertreter der Schichtengitter AX_2 . Bezüglich des kristallographischen Tatsachenmaterials müssen wir auf unsere früheren Publikationen verweisen.

Wir kennen die Grenzen der drei Hauptstrukturtypen bei den Verbindungen AX_2 jetzt so genau, daß wir mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit voraussagen können, wie eine derartige Verbindung kristallisieren wird, wenn wir die scheinbaren Ionendurchmesser kennen, und wir die Polarisationsverhältnisse der betreffenden Ionen beurteilen können.

Es sei noch einmal ausdrücklich bemerkt, daß die hier genannten Grenzen für die Entstehung des Rutiltypus, nämlich ein Verhältnis der Ionenradien $A : X$ zwischen 0,67 und ca. 0,4—0,45 sich auf die „scheinbaren“ Ionenradien beziehn. Berechnet man die Grenzen des Rutiltypus, bezogen auf

¹ Videnskapsselsk. Skr. M.-N. Kl. 1923, No. 2 und „Geochem. Verteilungsges.“ VI, Vid. Akad. Skr. M.-N. Kl. 1926, No. 1.

² Atti R. Accad. Naz. Lincei, III, 6, 1926, S. 324.

„wirkliche“ Ionenradien, die wir der ausgezeichneten Tabelle¹ von H. G. GRIMM und H. WOOD entnehmen können, so finden wir als Grenzen des Rutiltypus etwa 0,9 und 0,5.

Diese Beziehungen der isomorphen Reihen gelten auch, wenn wir die einzelnen Atome in Verbindungen AX_2 durch Radikale ersetzen. Wir können an die Verbindung:



erinnern, welche der isomorphen Reihe des Fluorits angehört. Der Vergleich zwischen den Strukturen von NiCl_2 und $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{Cl}_2$ ist von besonderem Interesse.

Die Verbindung NiCl_2 kristallisiert mit der Struktur des Molybdän-glances, entsprechend also einem Typus der Schichtengitter. Der Quotient der normalen Ionenradien $\text{Ni} : \text{Cl}$ beträgt 0,43. Vergrößern wir nun den Ionenradius des Nickels, indem wir um das stark polarisierende Nickel-Ion eine Hülle von Ammoniak-Dipolen legen, so sollten wir erwarten, daß eine Krystallstruktur resultiert, welche für das neue, größere, Verhältnis der Ionenradien charakteristisch ist. Es entsteht tatsächlich eine Struktur vom Fluorittypus, und wir ermitteln aus deren Gitterdimensionen den (scheinbaren) Radius des Komplex-Ions $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ zu 2,56 Å; dann ergibt sich für den Quotienten der Ionenradien 1,41, also ein Wert, der durchaus mit dem Quotienten einfacher Fluoritstrukturen übereinstimmt.

Wir können also Atome durch Radikale geeigneter Größe ersetzen, wobei unsere Regeln über die Grenzwerte bestimmter Strukturtypen gültig bleiben. Wir wollen diese Erfahrung an folgendem Falle prüfen. Bei den einfachen Verbindungen AX_2 , die aus Atom-Ionen bestehen, kennen wir keinen einzigen Fall eines Dijodides vom Fluorittypus, da der Radius des einwertig negativen Jods (2,20 Å) zu groß ist, als daß die Beziehung $R_A : R_X > 0,67$ erfüllt sein kann.² Es gibt nämlich kein genügend großes zweiwertig positives Atom-Ion A zur Erfüllung dieser Ungleichung. Wir können uns jedoch künstlich ein solches zweiwertig positives Ion herstellen, indem wir das zweiwertig positive Nickel-Ion mit sechs Ammoniak-Dipolen umgeben. Dies Komplex-Ion hat den Radius 2,56 Å, die Kombination des Nickelhexammin-Ions mit dem Jod-Ion erfüllt also reichlich die Fluorit-Bedingung; die Erfahrung bestätigt die Fluoritstruktur des $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{J}_2$.

Weitere Beispiele für unsern Satz über die Vorbedingungen der Isomorphie liefern die früher von mir und meinen Mitarbeitern untersuchten Krystallarten der Sesquioxyde.

Es sei daran erinnert, wie die ähnlichen Dimensionen der dreiwertig positiven Ionen des Aluminiums, Titans, Vanadiums, Chroms, Eisens, Galliums und Rhodiums bedingen, daß die Sesquioxyde dieser sieben Elemente sämtlich mit Strukturen des Korundtypus kristallisieren (man vergleiche hierüber

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 119, 1926, S. 254.

² Die starke Polarisierbarkeit des Jod-Ions ließe vielleicht einen noch etwas höheren Quotienten erwarten.

die fünfte Abhandlung dieser Reihe, sowie S. 28—30 der vorliegenden Publikation). Der Korund-Typus der Körper A_2X_8 ist nach unserer jetzigen Kenntnis der Strukturarten bedingt durch ein Größenverhältnis der scheinbaren Radien $A : X$ unterhalb 0,60. Eine untere Grenze ist noch nicht bekannt, dieselbe müßte eventuell unterhalb 0,40 zu suchen sein.

Ist das Größenverhältnis der Radien $A : X$ über 0,60, aber unterhalb 0,87, so resultiert für Verbindungen A_2X_8 die Krystallart C der seltenen Erden, des Indiumoxydes und des Thalliumoxydes.

Bei noch höherem Größenverhältnis als ca. 0,88 entsteht bei Verbindungen A_2X_8 die Krystallart A der seltenen Erden, diese gehört nach ZACHARIASENS Untersuchungen zu den Schichtengittern, mit dem Kation als polarisierbarem Bestandteil.

Zwischen die Krystallarten A und C schiebt sich eine niedrigsymmetrische Krystallart B ein. Ich hielt dieselbe früher für eine niedrigsymmetrische Variante der Korundstruktur, ferner die Krystallart A für eine Variante der β - Al_2O_3 -Struktur. Diese Auffassung, welche damals auch nur als ganz hypothetisch mitgeteilt wurde (im fünften Teile dieser Publikationsreihe, S. 45), ist durch unsere jetzige Kenntnis der Isomorphie-Gesetzmäßigkeiten unwahrscheinlich geworden.

Als nächstes Beispiel mögen wir die Reihe der Perowskitstrukturen betrachten, eines Strukturtypus, welcher bei zahlreichen Verbindungen der Formel ABX_8 auftritt. Diese Struktur wurde von T. BARTH bei den Mineralen Perowskit und Dysanalyt, sowie bei Natriumniobat beobachtet und beschrieben. Dieselbe Struktur (vergl. S. 28) ergab sich nach unseren und anderer Untersuchungen bei einer Reihe analog zusammengesetzter Körper, insgesamt bei den folgenden: $CaTiO_8$ (nach BARTH¹), $SrTiO_8$, $BaTiO_8$, KJO_8 (BARTH), $RbJO_8$ (BARTH), $NaNbO_8$ (BARTH), $KNbO_8$, $CaZrO_8$, $CaSnO_8$, $FeMnO_8$ (fraglich, nicht röntgen-untersucht), $KMgF_8$ (VAN ARKEL), $LaAlO_8$ ² (ZACHARIASEN), $YAlO_8$ (ZACHARIASEN), $LaGaO_8$. Diese Verbindungen sind in der Regel ausgesprochen pseudoregulär. Bei den Verbindungen $BaTiO_8$, $KNbO_8$ und vor Allem $CaZrO_8$ und $CaSnO_8$ sind die Abweichungen von wirklich regulärer Symmetrie so bedeutend, daß dieselben auch im Debye-Scherrer-Diagramm durch Linienaufspaltungen stark zum Ausdruck gelangen. Die Verbindung $SrTiO_8$ ist die einzige der Perowskit-Krystallarten, welche bei gewöhnlicher Temperatur isotrop erhalten wurde.

Allen diesen Verbindungen der Formel ABX_8 ist es gemeinsam, daß die Ionenradien ihrer Komponenten (wie dieselben an Koordinationsgittern

¹ Eine Untersuchung des $CaTiO_8$ durch G. R. LEVI ergab dieselbe Anordnung der Titan- und Calcium-Atome, wie sie BARTH gefunden hatte, indessen eine andere Anordnung der Sauerstoff-Atome ($O \frac{1}{2} O$ statt $\frac{1}{2} O \frac{1}{2}$). Die von BARTH gefundene Struktur ist zweifellos richtig.

² Bereits in der fünften Abhandlung dieser Reihe (S. 31—32) ist darauf hingewiesen, daß zwischen Aluminiumoxyd und Yttriumoxyd, sowie zwischen Aluminiumoxyd und Lanthaniden-Oxyden stöchiometrische Verbindungen gebildet werden.

gemessen werden können) in einem ganz bestimmten gegenseitigen Größenverhältnis stehn, einem Größenverhältnis, welches offenbar eine notwendige Vorbedingung der Perowskitstruktur ist. Die Perowskitstruktur ist dadurch gekennzeichnet, daß die Titanatome die Mitten der Elementärwürfel einnehmen, die Calciumatome die Eckpunkte und die Sauerstoffatome die Mitten der Seitenflächen.¹ Der Abstand zwischen Titan und Sauerstoff beträgt somit die Hälfte der Würfelkante, also $\frac{a}{2}$, der Abstand zwischen Calcium und Sauerstoff hingegen die Hälfte der Flächendiagonale, also $\frac{a}{2} \sqrt{2}$. Für Kristallarten der Verbindungen ABX_3 mit Strukturen des Perowskittypus gilt also die Beziehung:

$$\text{Abstand A-X} = \sqrt{2} \cdot (\text{Abstand B-X})$$

Betrachten wir den Perowskit als ein Ionen-Gitter, so muß der Abstand A-X in Beziehung zur Summe der Ionenradien von A und X stehn, der Abstand B-X in Beziehung zur Summe der Ionenradien von B und X. Wenn eine reguläre Perowskitstruktur der beschriebenen Atomanordnung aus dichtgepackten inkompressiblen Kugeln bestände, so müßte die Beziehung gelten:

$$R_A + R_X = \sqrt{2} \cdot (R_B + R_X) \quad (1)$$

Ferner muß das Verhältnis der Radien durch folgenden Grenzwert geregelt werden:

$$R_A + R_B \leq \sqrt{3} \cdot (R_B + R_X). \quad (2)$$

Betrachten wir die Perowskitstrukturen als Ionen-Gitter, so ist die letztgenannte Beziehung (2) stets erfüllt, wegen des kleinen Durchmessers der positiven Ionen A und B. Betrachten wir diese Strukturen hingegen als Atom-Gitter, dann ist zum Beispiel bei $KMgF_3$ die Beziehung (2) nicht erfüllt, denn $R_{Mg} + R_K$ wäre bedeutend größer als der beobachtete Wert von $\sqrt{3} \cdot \frac{a}{2}$. Wir werden deshalb im folgenden den Perowskittypus unter Voraussetzung eines Ionen-Gitters behandeln; es sei aber bemerkt, daß ganz analoge Betrachtungen, nur unter entsprechender Veränderung der numerischen Größen, unter Annahme eines Atom-Gitters durchgeführt werden können.

Wenn die Beziehung (1) *streng* gültig wäre, dann könnte eine Perowskitstruktur nur dann entstehen, wenn zufällig die Radien-Relation bei einem geeigneten Tripel von Ionen *genau* erfüllt wäre. Nun zeigt die Erfahrung, daß in Wirklichkeit ein gewisser *Spielraum* der Radiengrößen mit der Erzielung einer Perowskitstruktur noch vereinbar ist, dieser Spielraum der

¹ Unter Voraussetzung einer wirklich regulären Perowskitstruktur, wie sie bei Strontiumtitanat tatsächlich genau erfüllt sein dürfte. Bei den nur pseudoregulären Mitgliedern der Perowskit-Familie sind natürlich Abweichungen von diesen Positionen möglich, und in manchen Fällen ($CaZrO_3$, $CaSnO_3$) auch unzweifelhaft nachweisbar.

Radiengrößen erlaubt für zahlreiche Substanzen ABX_3 die Perowskitstruktur, denen diese Struktur sonst nicht gestattet wäre. Wir modifizieren daher Gleichung (1) zu:

$$R_A + R_X = t \sqrt{2} \cdot (R_B + R_X), \quad (3)$$

worin die Größe t sozusagen als *Toleranz* der Perowskitstruktur zu bezeichnen ist. Daß ein solcher Toleranzfaktor in Betracht kommt, ist darin begründet, daß erstens der Abstand B-X nicht genau der Summe der idealen Ionenradien entspricht, sondern infolge Bildung des Radikals BX_3 verkleinert wird, und daß zweitens der Abstand A-X in vielen Perowskitstrukturen merkbar größer ist, als es der Summe der idealen Ionenradien entspräche. Man sollte daher erwarten, daß der Toleranzfaktor t vorzugsweise kleiner als 1 sein muß, wenn man bei der Berechnung von den Ionenradien idealer Koordinationsgitter ausgeht. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt; die folgenden Resultate sind aus den Radien unserer Tabellen (im Hauptabschnitt A) berechnet:

Verbindung	R_A	R_B	R_X	$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)}$	Gitterkonstante ^a
CaTiO ₃	1,06	0,64	1,32	0,86	3,85
SrTiO ₃	1,27	0,64	1,32	0,91	3,92
BaTiO ₃	1,43	0,64	1,32	0,99	3,97
KJO ₃	1,33	0,94	1,32	0,83	4,46
RbJO ₃	1,49	0,94	1,32	0,88	4,52
NaNbO ₃	0,98	0,69	1,32	0,81	3,89
KNbO ₃	1,33	0,69	1,32	0,93	4,01
CaZrO ₃	1,06	0,87	1,32	0,77	3,99
CaSnO ₃	1,06	0,74	1,32	0,82	3,92
FeMnO ₃	0,83	0,52	1,32	0,83	3,76 ¹
KMgF ₃	1,33	0,78	1,33	0,89	4,00
YAlO ₃	1,06	0,57	1,32	0,89	3,67 ²
LaAlO ₃	1,22	0,57	1,32	0,95	3,78
LaGaO ₃	1,22	0,62	1,32	0,93	3,89

Wie man sieht, liegt der Toleranzfaktor, entsprechend unserer Erwartung, stets tiefer als 1,00, und zwar durchwegs zwischen 0,8 und 1. Die Verbindung CaZrO₃, deren Toleranzfaktor am tiefsten liegt (0,77), zeigt schon starke geometrische Abweichungen von kubischer Symmetrie. Da bei unserer Berechnung die Annäherung zwischen B und X (durch Bildung des Radikals BX_3) nicht berücksichtigt wird, entspricht die ideale Perowskitstruktur nicht einem Toleranzfaktor 1,00, sondern einem etwas tieferen Wert.

Die ideale spannungsfreie Perowskitstruktur scheint am genauesten bei dem isotropen SrTiO₃ verwirklicht zu sein.

¹ Berechnet aus dem spezifischen Gewicht.

² Nicht aus reinem Yttriumoxyd dargestellt, sondern aus einem rohen Yttererden-Gemisch aus dem Minerale Thalenit.

Sinkt der Toleranzfaktor unterhalb ca. 0,8, so tritt statt der Perowskitstruktur eine Struktur vom Korundtypus auf (man vergleiche den Hauptabschnitt D), steigt der Toleranzfaktor über 1,0 so wird der Perowskitbau durch wieder andere Strukturtypen ersetzt, wie jenen des Kalkspats, oder bei noch weiterem Steigen des Faktors durch die Aragonitstruktur¹. Die Studien am Perowskittypus zeigen uns recht anschaulich, wie Verbindungen die zwar dieselbe Bruttoformel haben, nämlich ABX_3 , welche aber Atome höchst verschiedener Valenzbetätigung enthalten, wie KJO_3 , $CaTiO_3$, $LaAlO_3$, im Sinne meiner Definition (vergl. S. 74) als isomorph zu betrachten sind. Vorbedingung für Isomorphie in unserem Sinne ist neben der Analogie der Bruttoformel noch die Forderung, daß in beiden Formeln entsprechende Mengen positiver Bausteine und entsprechende Mengen negativer Bausteine auftreten. Ist diese Vorbedingung erfüllt, so genügt Übereinstimmung der Ionenradien und der Polarisations-eigenschaften, um Isomorphie hervorzubringen, wie die bunte Mannigfaltigkeit der Perowskit-Familie so überzeugend dartut.

Auf den ersten Blick mag dieses Resultat befremdlich erscheinen, denn wir sind ja von jeher gewohnt, nicht nur die *Größe* der Krystallbausteine als wesentlich für den Krystallbau zu betrachten, sondern vor Allem auch jene *Kräfte*, welche das Gitter im Gleichgewichte erhalten. Und jene Kräfte sind ja bei Ionen-Gittern in erster Linie die Coulomb-schen Anziehungs- und Abstößungs-Kräfte. Diese Kräfte sind direkt von der Ladungsstärke der betreffenden Ionen abhängig, also von der Valenzbetätigung der betreffenden Gitterbestandteile. Wir dürfen uns aber nicht wundern, daß ein *Unterschied der Valenz* in unserem Isomorphiegesetz *nicht Ausdruck findet*. Der Unterschied der Valenz ist nämlich bereits in unsern Größen der scheinbaren Radien *mit einkalkuliert*, da ja diese Radien nicht die wirklichen Radien der Ionen darstellen, sondern sozusagen die *Summe von wirklichem Radius plus elektrischer Feldwirkung*. Wenn wir als Vorbedingung der Isomorphie Gleichheit der Partikel-Radien fordern, so ist in diesen Radien schon der Ladungs-Unterschied mit einbegriffen, darf also nicht nochmals gesondert in Rechnung gebracht werden.

Es liegt hierin, vom Standpunkte der Krystallochemie, ein großer praktischer Vorzug der „scheinbaren“ Radien vor den „wirklichen“ Partikel-Radien. Die scheinbaren Radien können auf krystallochemische Probleme *direkt* angewandt werden, sie geben uns ein Maß der krystallochemischen Verwandtschaft zweier Partikel, ein Maß, welches zur Lösung geochemischer Fragen außerordentlich erwünscht ist.

H. G. GRIMM hat in einer sehr wichtigen Untersuchung² bereits darauf hingewiesen, und es an zahlreichen interessanten Beispielen erläutert, daß Verbindungen mit gleichartiger stöchiometrischer Formel, aber mit ganz

¹ Hierbei ist auch das Größenverhältnis $R_B : R_X$ maßgebend beteiligt; man vergleiche hierüber die Erörterungen im Hauptabschnitt D.

² Zeitschr. f. Elektrochemie, 30, 1924, S. 467.

verschiedenartiger Valenzverteilung, isomorph sein können, und er hat bereits klar erörtert, daß im „Ionen-Abstand“ (entsprechend Summen unserer „Ionen-Radien“), der für isomorphe Mischbarkeit maßgebend ist, als bedingende Faktoren die wahre Ionen-Größe, die Ionen-Ladung, und die spezielle Elektronen-Anordnung eingehn.

Es dürfte heute allgemein anerkannt sein, daß die Isomorphie, die gesetzmäßige Analogie des Krystallbaues, nicht durch unmittelbare nahe chemische Verwandtschaft beider Körper bedingt zu sein braucht. Bereits vor vielen Jahren hat BRØGGER darauf hingewiesen, daß die Isomorphie weit eher eine physikalische Angelegenheit des Molekül-Baues sei, als eine chemische Angelegenheit der Molekül-Zusammensetzung. Er hat diese Auffassung an umfassenden Reihen wichtiger Minerale dargelegt¹, und ich möchte auch an dieser Stelle hervorheben, daß seine Ergebnisse, die naturgemäß durch Studien der äußeren Krystallform und an den Erscheinungen der klassischen Krystallphysik begründet waren, bereits in vielen Fällen durch Röntgen-Untersuchungen der betreffenden Krystallarten Bestätigung gefunden haben².

Die Unabhängigkeit der Isomorphie von der speziellen Verteilung der Valenzbetätigungen im Krystall kommt ja auch in solchen Fällen zum Ausdrucke, wie dem Paare $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, in welchem aber auch die wesentliche Bedingung aus unserer Definition erfüllt ist, daß in beiden Krystallen die Anzahl der positiven, sowohl wie die der negativen Bausteine einander entsprechen müssen. Letztere Bedingung für Isomorphie scheint bisher übersehn zu sein; wie wesentlich dieselbe ist, wird uns an der Erscheinung der Antisomorphie (siehe den nächsten Abschnitt) klar werden.

Daß die spezielle Art der Valenzverteilung für das Zustandekommen der Isomorphie unwesentlich ist, zeigt sich sehr schön bei den Strukturen des Spinelltypus, wie Al_2MgO_4 , Mg_2TiO_4 , Li_2WO_4 , Ag_2MoO_4 (sowie bei höherer Temperatur Li_2CrO_4 , Li_2SO_4 , Li_2MoO_4).

Als Vertreter der Phenakit-Familie können folgende Körper genannt werden: Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Li_2MoO_4 (bei tiefer Temperatur an Stelle des Spinelltypus, ebenso bei Li_2WO_4 und Li_2SO_4). Ein Krystall vom Phenakit-typus, der an Stelle von Sauerstoff Fluor enthält, ist Li_2BeF_4 .

Wir werden die Krystalle der Spinell-Familie und der Phenakit-Familie im nächsten Hauptabschnitte bei der Erörterung der Polymorphie und Morphotropie nochmals behandeln, da diese Krystallarten besonders schöne Beispiele für die kontrapolarisierende Wirkung kleiner Kationen auf komplexe Anionen darbieten.

Hier sei nur auf eine der Krystallarten vom Spinelltypus hingewiesen, welche auch vom Standpunkte des Mineralogen und des praktischen Berg-

¹ So besonders in: Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, I, Vid.-Selsk. Skr., Math.-Naturv. Kl. 1906, No. 6.

² Es sei an das Beispiel Rutil-Mossit erinnert (vergl. auch S. 87 der vorliegenden Abhandlung).

mannes Beachtung wegen ihrer Isomorphiebeziehungen verdient, nämlich das Orthotitanat des Magnesiums, Mg_2TiO_4 . Diese Verbindung (welche aus Schmelzen des System $MgO-TiO_2$ sehr leicht darzustellen ist) kristallisiert bekanntlich regulär, die Krystallstruktur ist, wie ich gefunden habe, die des Spinelltypus. Direkte Versuche ergaben, daß aus Schmelzen des Systems $MgAl_2O_4-Mg_2TiO_4$ ausgezeichnete Mischkrystalle dieser beiden Spinell-Arten entstanden, deren Lichtbrechungsquotienten zwischen denen der Komponenten lagen. Das Eintreten der Verbindung Mg_2TiO_4 in Mischkrystalle mit $MgAl_2O_4$ ist besonders interessant durch die Analogie mit den Mischkrystallen des Titanomagnetits. Bekanntlich ist Titanomagnetit ein Mischkrystall von $FeFe_2O_4$ mit nicht näher bekannten titanhaltigen Spinellkomponenten. In neovulkanischen Effusivgesteinen findet sich der Titanomagnetit noch als Mischkrystall, in älteren Tiefengesteinen hingegen stets entmischt in Magnetit und Titanminerale¹. Ich halte es, nach den oben genannten Erfahrungen über Mg_2TiO_4 , sowie nach Röntgen-Untersuchungen über den Titanomagnetit von Unkel am Rhein, für sehr wahrscheinlich, daß in den Titanomagnetit primär eine gewisse Menge Fe_2TiO_4 eingehen kann².

Das Problem der Mischkrystallbildung ist eng verknüpft mit der Frage nach dem Wesen, den Vorbedingungen und den Grenzen der Isomorphie. Meine Definition der Isomorphie (vergl. S. 74), nach welcher Isomorphie an ähnliche relative Größe der Krystallbausteine und ähnliche Polarisations-eigenschaften geknüpft ist, betrifft den Aufbau in sich homogener, ungemischter Krystallgebäude. Fügt man zu diesen Vorbedingungen der allgemeinen Isomorphie noch die Forderung, daß *nicht nur die relative*, sondern auch die *absolute* Größe der *Krystallbausteine* in beiden Körpern *ähnlich* sein soll, so gelangen wir zur speziellen Isomorphie, welche mit isomorpher *Mischbarkeit* verknüpft zu sein pflegt.³

Isomorphe Mischbarkeit beruht auf der Fähigkeit des Krystallgebäudes, Ersatz willkürlich herausgegriffener Bausteine oder Baustein-Gruppen durch chemisch verschiedene Bausteine zu gestatten. Wie schon H. G. GRIMM in mehreren Publikationen betont hat, beruht die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen in erster Linie darauf, daß die einander ersetzenden Partikel im Krystallgebäude ähnliche physikalische Wirkungen ausüben, da nur unter dieser Bedingung die Stabilität des ganzen Krystallgebäudes erhalten bleiben kann. Diese Gleichheit der Wirkungen braucht, wie GRIMM hervorgehoben hat, durchaus nicht dadurch bedingt zu sein, daß beide Partikel, der ursprüng-

¹ Man vergleiche hierüber die ausgezeichnete Untersuchung von P. RAMDOHR, Festschrift zur 150-Jahrfeier der Bergakademie Clausthal, 1925, S. 307.

² Daß der Titanomagnetit primär Titanverbindungen in *isomorpher* Beimengung enthalten hat, sei dies nun Fe_2TiO_4 , $FeTi_2O_4$ oder beide zugleich, kann für den Mineralogen nicht zweifelhaft sein.

³ Die „allgemeine Isomorphie“, wie ich dieselbe definiere, entspräche der „Isotaxie“ oder „Homotaxie“, die „spezielle Isomorphie“ (mit Fähigkeit zur Mischkrystallbildung) der „Isomorphie“ im engeren Sinne. Der von mir aufgestellte Begriff der „Antisomorphie“ könnte analog auch als „Antitaxie“ bezeichnet werden.

liche und der ersetzende, gleichen Radius *und* gleiche elektrische Feldwirkungen aufweisen, sondern es können und werden Unterschiede der Radien durch Unterschiede der Feldwirkungen *kompensiert*.

Da in unseren (scheinbaren) Radien der Krystallbausteine die Unterschiede der Ionen-Ladungen schon mit einbezogen sind, kommen für Fragen isomorpher Mischbarkeit zunächst die Größenunterschiede unserer Partikelradien in Betracht.

Fragen der isomorphen Mischbarkeit sind von größter Bedeutung für die Lösung wichtiger geochemischer Aufgaben. Die Untersuchung eines bedeutenden Materials isomorpher Reihen führte mich zu dem Ergebnis, welches auch mit den Resultaten anderer Forscher übereinstimmt, daß die Mischbarkeit von den Größenunterschieden der scheinbaren Partikelradien stark abhängig ist. Es zeigte sich, daß für die einfachsten Verbindungstypen, Verbindungen der Formel AX oder AX₂, eine ziemlich scharfe Grenze für isomorphe Mischbarkeit vorliegt, wenn man die Stoffe bei Temperaturen vergleicht, welche nicht sehr nahe der betreffenden Schmelzkurve liegen.

Vergleichen wir solche einfachste Verbindungen nur bei Temperaturen, welche um mehrere hunderte Grade unterhalb der Schmelzkurven liegen, und beschränken wir den Vergleich auf durchsichtige Ionen-Gitter, und zwar derart, daß nur Ionen analogen Baues verglichen werden, so können wir folgende empirische Regel aufstellen:

Isomorphe Mischbarkeit in erheblichem Ausmaße und bei Temperaturen, welche nicht sehr nahe den Schmelzkurven liegen, tritt ein, wenn die Radien der betreffenden Bausteine um nicht mehr als etwa 15 % (in Prozenten des kleinsten Radius) voneinander verschieden sind.

Von besonderem Interesse in Bezug auf geochemische Probleme erschien mir die Frage, ob isomorphe Mischbarkeit in einfachsten Verbindungen auch eintritt, wenn Ionen ganz verschiedenen Baues¹, aber mit ähnlichem Radius der Wirkungssphäre, einander ersetzen sollen. Das mir vorliegende geochemische Tatsachenmaterial muß unbedingt zu Gunsten der gegenseitigen Ersetzbarkeit solcher verschiedenartiger Ionen gedeutet werden. Ich brauche nur darauf hinzuweisen, wie Magnesium-Ionen und zweiwertige Ionen der Eisen-Kobalt-Nickel-Triade einander in zahlreichen Mineralen isomorph ersetzen können; ich kann an das Auftreten des Galliums in Aluminium-Rohstoffen erinnern.

Weiterhin kann an H. G. GRIMMS Arbeiten über die gegenseitige Ersetzbarkeit ungleichartiger Ionen erinnert werden. Es schien mir aber nützlich, ganz speziell im Hinblick auf bestimmte geochemische Probleme, durch eigene synthetische Untersuchungen die Frage zu behandeln, wie sich Ionen

¹ Wie etwa Ionen der Hauptreihe und Ionen der Nebenreihe, Ionen der Triaden und Ionen der Nebenreihen.

gleicher scheinbarer Größe und gleicher Valenz, aber verschiedenen Baues in Bezug auf Mischkrystallbildung verhalten würden.

Als Beispiele wählte ich die Paare Calcium-Cadmium und Strontium-Blei, und zwar in Form der kubischen Difluoride (Fluorittypus).

Schmelzen der Fluoridpaare wurden dargestellt und optisch untersucht. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen ausgezeichnete Mischkrystalle gebildet wurden, und es ist bemerkenswert, daß diese Mischkrystalle durchaus isotrop waren, also nicht jene inneren Spannungen aufwiesen, welche sonst so häufig in Mischkrystallen, selbst nahe verwandter Verbindungen, vorkommen.

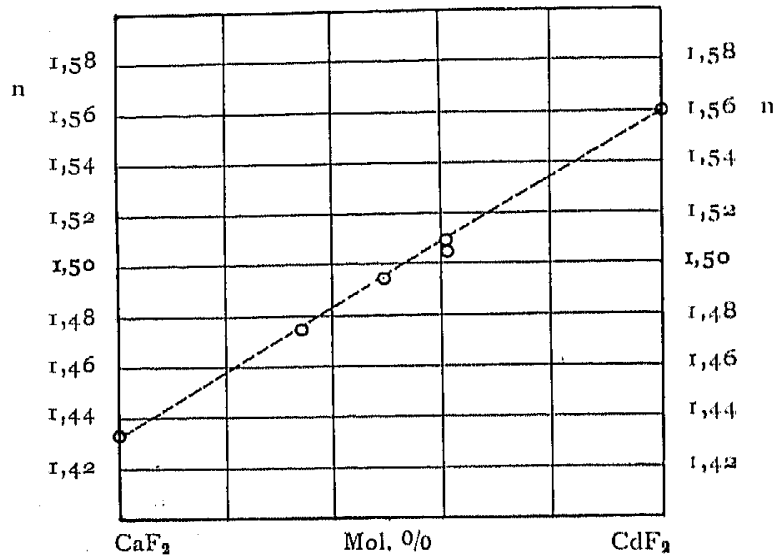


Fig. 4. Lichtbrechung der Mischkrystalle CaF_2 — CdF_2

Es zeigt dies, daß Ionen von Cadmium ohne merkbare Störungen der Krystallstruktur im Stande sind, im Gitter des Fluorits die Calcium-Ionen zu ersetzen, ebenso können Strontium-Ionen durch Blei ersetzt werden.¹

Falls der gegenseitige Ersatz der ungleichartigen Ionen zu Störungen der Gitterkräfte Anlaß gibt, sollte man eine Auswirkung auf die Lichtbrechung erwarten. Auf meine Verlassung hat Frau M. JOHNSON einige Messungen der Lichtbrechung an den Krystallen der beiden Reihen ausgeführt. Ergebnisse an der Reihe CaF_2 — CdF_2 sind auf Fig. 4 dargestellt, man erkennt den normalen Verlauf der Refraktion.²

Wir stellen den Satz auf:

Auch Ionen ganz verschiedenen Baues, wie zweiwertiges Cadmium und Calcium, zweiwertiges Blei und Strontium, können einander sogar in einfachsten Gittertypen isomorph ersetzen.

¹ Strontium-Mineralen enthalten, wie wir fanden, stets etwas Blei; es wäre wichtig, Calcium-Mineralen systematisch auf Gegenwart kleiner Mengen von Cadmium zu prüfen.

² Eine der Schmelzen mit 61 Mol. O/o CdF_2 ergab eine etwas zu niedrige Lichtbrechung, wahrscheinlich war etwas CdF_2 durch Oxydation verloren worden.

Antisomorphie.

Als *Antisomorphie* habe ich eine Art von struktureller Verwandtschaft beschrieben¹, welche sich von der gewöhnlichen Isomorphie dadurch unterscheidet, daß zwar der *geometrische* Bau beider Punktsysteme bei zwei verschiedenen Körpern der gleiche ist, daß aber an *analogen Gitterorten* nicht gleichartig geladene Ionen auftreten, sondern *entgegengesetzt geladene*.

Als Beispiele von Antisomorphie können genannt werden: ThO_2 und Li_2O , entsprechend Iso-Fluoriten und Anti-Fluoriten. Beide Körper besitzen die Struktur des Fluorittypus, die Gitterkonstanten sind 5,57 (ThO_2) und 4,61² (Li_2O). Die Strukturen unterscheiden sich dadurch, daß bei ThO_2 der Sauerstoff in der achtzähligen Lage ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) angebracht ist, bei Li_2O hingegen das Lithium, ebenso sind die vierzähligen Positionen der Würfel-ecken und Flächenmitten im einen Falle mit Thorium besetzt, im andern Falle mit Sauerstoff.

Bei typischen Ionen-Gittern ist die Unterscheidung von Isomorphie und Antisomorphie leicht durchzuführen. Fälle, welche dem Beispiele $\text{ThO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ nahe analog sind, kommen aber auch bei Gittern vor, in denen die Krystallbausteine nicht im gewöhnlichen Sinne als ionisiert zu bezeichnen sind, nämlich in den Strukturen, welche mit dem Zinkblendetypus kommensurabel sind. Auch in solchen dürfte man den Begriff der Antisomorphie anwenden können, indem man den Unterschied auf die Vertauschung entsprechender Metall- und Metalloid-Bausteine bezieht, entsprechend ihren Eigenschaften als Ionen in Lösungen, ohne daß hierdurch etwas über einen eventuellen Ionenzustand im Krystall ausgesagt werden soll. In *diesem* Sinne wäre Cu_2S als Anti-Fluorit zu bezeichnen, analog dem Li_2O und dem Na_2S .

Ein Krystallpaar, welches geeignet ist, die Antisomorphie bei Strukturen der Zinkblende-Gruppe zu erläutern, ist $\text{NH}_4\text{F} - \text{AgJ}$, welche beide dihexagonal pyramidal krystallisieren, mit einer Struktur, welche dem Wurtzit entspricht³. Wie oben (S. 70—71) gezeigt worden ist, bilden sich Strukturen des Zinkblende-Wurtzit-Typus durch Verbindung stark polarisierender und stark polarisierbarer Ionen, wobei eben diese Vorbedingung dazu führt, daß *im Gitter selbst* keine typische Ionen auftreten. Nun besteht beim Paare Ammoniumfluorid-Silberjodid kein Zweifel darüber, daß *die Rollen von Anion und Kation* in Bezug auf polarisierende Kraft und Polarisierbarkeit *vertauscht* sind. Wir müssen demnach das Silberjodid als einen Iso-Wurtzit bezeichnen, das Ammoniumfluorid als einen Anti-Wurtzit. Die starke Polarisierbarkeit des Ammonium-Ions, die sich hier geltend macht, ist eigentlich als eine Erscheinung der Kontrapolarisation (vergl. S. 64) zu definieren; diese Kontrapolarisation des Ammoniums durch das Fluor-Ion bedingt, daß Ammonium-

¹ In der sechsten Abhandlung dieser Reihe.

² Nach BIJVOET und KARSEN.

³ Vergleiche S. 16 und 67.

fluorid nicht die Natriumchlorid- oder Cäsiumchlorid-Struktur aufweist; die Aufspaltung der Wasserstoff-Gruppierung in 1 + 3 Wasserstoff-Kerne bedingt den hexagonalen Anti-Wurtzit-Typus an Stelle des regulären Anti-Zinkblende-Typus.

Im selben Sinne könnten wir die Strukturen des Diamanttypus als „Neutral-Zinkblenden“ bezeichnen (man vergleiche S. 49).

Über die Möglichkeit isomorpher Mischungen zwischen antisomorphen Körpern können folgende Betrachtungen orientieren.

Bei typischen Ionengittern, beispielsweise vom Fluorittypus, erscheint es, bei unserer heutigen Kenntnis der Gitterkräfte, ganz ausgeschlossen, etwa ein positives Ion im Mischkrystallgitter durch ein negatives Ion zu ersetzen, wie es zum Beispiel bei einem Mischkrystall von ThO_2 und Li_2O der Fall sein müßte. Für typische Ionengitter gilt also jedenfalls der Satz:

Bei antisomorphen Krystallen erscheint gegenseitige isomorphe Mischbarkeit ausgeschlossen.

Die Mischbarkeit von Mg_2TiO_4 und Al_2MgO_4 , die oben erwähnt wurde (vergl. S. 82), steht nicht im Widerspruch zu diesem Satze, da bei diesem Krystallpaare *nicht* Antisomorphie vorliegt, indem durch die Kontrapolarisation in diesen Gittern sowohl Mg, Al als auch Ti als selbständige positive Ionen auftreten.

In solchen Fällen der Antisomorphie, wie im Paare $\text{NH}_4\text{F} \text{---} \text{AgJ}$, bei denen es sich nicht um typische Ionengitter handelt, sondern um Gitter nicht-ionisierter Atome, mag es von vornherein fraglich erscheinen, ob Mischbarkeit ausgeschlossen sei. Da aber auch beim Zustandekommen *dieser* Gitter jeder der beiden Bausteine eine spezifische Funktion auszuüben scheint, der eine durch Polarisierbarkeit, der andere hingegen durch polarisierende Kraft, scheint isomorphe Vertretbarkeit unwahrscheinlich, wenn man nicht etwa annehmen will, daß in einem hypothetischen Mischgitter $\text{NH}_4\text{F} \text{---} \text{AgJ}$ eine gegenseitige Vertretung von Ag und F, J und NH_4 stattfindet¹. In diesem Zusammenhange verdient die Frage Erwähnung, ob etwa zwischen Iso-Zinkblenden und Neutral-Zinkblenden isomorphe Mischbarkeit möglich sei, beispielsweise zwischen InSb und grauem Zinn; wir hoffen diesem Probleme durch Experimentalarbeiten näher treten zu können.

Wie schon in der vorigen Abhandlung dieser Reihe erwähnt worden ist, kann Antisomorphie auch bei den Schichtengittern auftreten. Die Schichtengitter, eine zuerst von F. HUND definierte Gruppe von Krystallstrukturen, sind dadurch charakterisiert, daß zu beiden Seiten einer dicht

¹ Es wäre vielleicht zweckmäßig, unsere Definition der Isomorphie (vergl. S. 74 u. 81) derart zu modifizieren, daß solche Paare wie $\text{NH}_4\text{F} \text{---} \text{AgJ}$ nicht unter den Begriff der Isomorphie fallen. Man könnte dies erreichen, indem man der Definition zufügt, daß analoge Bausteine beim Zustandekommen der Krystallstruktur analoge physikalische Funktionen ausüben sollen, also eine Koordinierung *physikalischer* Analogie zu der schon bisher geforderten *chemischen* und *geometrischen* Analogie isomorpher Körper.

besetzten Netzebene relativ unpolarisierbarer Ionen parallele Netzebenen relativ polarisierbarer Ionen angeordnet sind, und daß diese Dreischichten-Komplexe in paralleler Anordnung den Krystall aufbauen. Ich zeigte, daß zwei prinzipiell unterscheidbare Untergruppen der Schichtengitter möglich sind, deren Vertreter untereinander paarweise im Verhältnis der Antisomorphie stehen. Als Iso-Schichtengitter bezeichnen wir jene Untergruppe, in welche polarisierbare Anionen zu beiden Seiten einer Kationen-Netzebene angeordnet sind, wie etwa bei CdJ_2 und MoS_2 oder NiCl_2 und IrCl_2 ; als Anti-Schichtengitter bezeichnen wir jene Untergruppe, in welcher polarisierbare Kationen zu beiden Seiten einer Anionen-Netzebene angeordnet sind, wie etwa bei PbO , SnO , oder nach ZACHARIASENS Untersuchungen bei der A-Krystallart der Lanthaniden-Sesquioxyde.

Über polymere Isomorphie und andere spezielle Arten krystallochemischer Verwandtschaft.

Als *polymere Isomorphie*¹ habe ich eine Art der krystallochemischen Verwandtschaft zwischen zwei Krystallarten bezeichnet, welche derart definiert ist, daß nicht je *ein* Elementärparallelepiped beider Krystallarten äquivalent ist, wie bei der gewöhnlichen Isomorphie, sondern daß *ganzzahlige Multipla* der Elementärzellen einander entsprechen.

Typische Fälle von polymerer Isomorphie sind in der Abhandlung über den Rutiltypus beschrieben worden. Es sei an die Unterscheidung der *Monorutile*, wie TiO_2 , MgF_2 und der *Trirutile* FeNb_2O_6 und FeTa_2O_6 erinnert. Trirutile nenne ich diese Krystallarten, da je *eines* ihrer Elementärparallelepipede je *drei* übereinandergestellten Rutilzellen entspricht. Ich möchte auch an dieser Stelle daran erinnern, daß W. C. BRØGGER, schon lange bevor es eine Möglichkeit *direkter* Struktur-Ermittlung gab, auf die nahe krystallographische Verwandtschaft zwischen Rutil — TiO_2 — und Mossit — $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ — hingewiesen hat. Trotz des großen chemischen Unterschiedes beider Stoffe erkannte er ihre strukturelle Verwandtschaft, die in der Symmetrie, den Winkeln, der Zwillingsbildung und dem Habitus der Krystalle zum Ausdruck gelangte. Nicht nur in diesem Falle, sondern auch in vielen anderen, gelang es BRØGGER auf Grundlage krystallogometrischer Untersuchungen Beziehungen der Krystallstruktur nachzuweisen, welche durch die heutigen Röntgen-Methoden durchaus bestätigt werden.

Weiter sei an den Polyrutil Zirkon (ZrSiO_4) erinnert, der von VEGARD und vor Kurzem auch von HASSEL untersucht worden ist; nahe verwandt

¹ Der Ausdruck „polymerer Isomorphismus“ wurde 1850 von TH. SCHEERER vorgeschlagen, um die isomorphe Vertretbarkeit von Atomen durch Radikale oder die gegenseitige Vertretbarkeit von Radikalen in Krystallen zu bezeichnen (im Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie von LIEBIG, POGGENDORFF, WÖHLER). Der Begriff des polymeren Isomorphismus im Sinne SCHEERERS hat sich aber nicht eingebürgert.

mit diesem Polyrutile ist die primäre Krystallsubstanz des Thorits (ThSiO_4). In ZrSiO_4 und ThSiO_4 wird das vierwertig negative Radikal-Ion SiO_4 durch das vierwertig positive Ion Zr respektive Th kontrapolarisiert und aufgespalten. Im nahe verwandten Polyrutile Xenotim (YPO_4) wird die entsprechende Kontrapolarisation durch das dreiwertig positive Ion des Yttriums ausgeübt. Im Allgemeinen müßte es prinzipiell möglich sein, beliebige Verbindungen der Formel $\text{A}(\text{BX}_4)$ in Polyrutile umzuwandeln, indem man ein Ion A einführt, dessen polarisierende Kraft zu einer Kontrapolarisation passender Stärke führt. Voraussetzung ist, daß auch das Größenverhältnis zwischen den positiven Bausteinen A und B einerseits, dem negativen Baustein X andererseits, nicht in Widerspruch zu den Anforderungen einer Polyrutilstruktur steht.

In manchen Fällen wurde Mischkrystallbildung zwischen polymer isomorphen Körpern beobachtet, eine Reihe typischer Beispiele wird von den Mineralen der Ilmenorutil-Strüverit-Familie geliefert, isomorphen Mischungen zwischen Rutil und Mossit-Tapiolith. In andern Fällen reicht die strukturelle Verwandtschaft offenbar nicht zur normalen Mischkrystallbildung aus, sondern kommt nur in orientierten Verwachsungen beider Krystallarten zum Ausdruck, wie zwischen Zirkon und Xenotim. Wir können den Satz aufstellen:

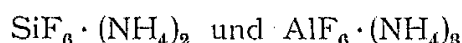
Bei polymer-isomorphen Krystallpaaren ist Mischkrystallbildung nicht ausgeschlossen; mitunter ist der Grad der strukturellen Verwandtschaft nur ausreichend zur Bildung von Parallelverwachsungen.

Wir haben die „polymere Isomorphie“ als einen besonderen, in der Natur verwirklichten Fall der krystallochemischen Verwandtschaftsbeziehungen kennen gelernt. Es ist wahrscheinlich, daß noch weitere spezielle Arten der Strukturverwandtschaft zweckmäßig unterschieden werden können; die weitere Entwicklung in der Klassifikation krystallochemischer Verwandtschaftsbeziehungen wird am besten ebenfalls an das Vorwärtsschreiten unserer empirischen Kenntnis geknüpft werden.

Wir sind mit der Untersuchung solcher Verwandtschaftsbeziehungen beschäftigt. Eine besonders interessante Gruppe von Fällen, welche für die geochemische Verteilungsweise mancher Elemente von Bedeutung erscheint, betrifft die Isomorphie (mit Mischkrystallbildung) zwischen Stoffen mit chemisch verschiedener Formel. Im Falle Rutil-Mossit (siehe oben) haben wir schon einen Fall der Mischbarkeit zwischen chemisch verschiedenartigen Stoffen kennen gelernt; in diesem Falle konnte die krystallochemische Verwandtschaftsart durch den Begriff der polymeren Isomorphie ausgedrückt werden. Ein anderes Beispiel, welches eine Reihe von Fällen typisch vertreten dürfte, ist das Paar CaF_2 — YF_3 . Wie durch Th. Vogts Entdeckung des Mineralen Yttrifluorit und durch seine Schmelzversuche überzeugend dargetan worden

ist¹, besteht eine ausgedehnte isomorphe Mischungsreihe zwischen Calciumdifluorid und Yttriumtrifluorid. Die Mischungsreihe ist zwar nicht vollständig, umfaßt aber doch (nach TH. VOGT) das Intervall 0—50 Mol. 0/0 YF_3 .

Die Frage nach dem Platz der „überzähligen“ Fluoratome in festen Lösungen von YF_3 in CaF_2 ist schon vor einigen Jahren erörtert worden.² Inzwischen hatte ich Gelegenheit, dies Gebiet weiter zu bearbeiten, im Anschluß an systematische Untersuchungen über die Krystallochemie der Difluoride und Trifluoride (noch nicht veröffentlicht). Die Untersuchungen ergaben, daß die Art der Isomorphie zwischen CaF_2 und YF_3 sehr wahrscheinlich nahe analog mit der Beziehung³ zwischen



sein dürfte. Die „überzähligen“ Fluor-Atome befinden sich wahrscheinlich in den Lagen: $OO \frac{1}{2}$; $O \frac{1}{2} O$; $\frac{1}{2} OO$; möglicherweise auch $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ob diese, vom Standpunkte der Yttrium-Valenzen aber „normalen“ Fluor-Atome als neutrale Atome oder als Ionen im Gitter auftreten, ist nicht bekannt. Jedenfalls liegt hier aber eine eigentümliche Art der Isomorphie vor, welche eine eigene Bezeichnung erfordern wird, man könnte dieselbe als „Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte“ nennen. Es ist bemerkenswert, daß die Substitution von YF_3 für CaF_2 im Fluoritgitter nur eine außerordentlich geringe Volumänderung hervorbringt. Selbst der mit YF_3 gesättigte Mischkristall (der eine weit größere Gewichtsmenge YF_3 als CaF_2 enthält), zeigt eine Zunahme der Gitterkonstante von nur ca. $\frac{1}{2}$ 0/0 gegenüber reinem CaF_2 . Dies Verhalten ist von großer Bedeutung für das isomorphe Eintreten der Yttrium-Ionen in Krystallgitter von Calcium-Verbindungen; es steht in Übereinstimmung mit der großen Ähnlichkeit der Ionen-Radien (dreiwertig positives Yttrium 1,06 Å, zweiwertig positives Calcium ebenfalls 1,06 Å). Dies hat zur Folge, daß nicht wenig Yttrium in der Natur in Calcium-Mineralen „camoufliert“ ist.⁴

Der Fall naher krystallochemischer Verwandtschaft zwischen zwei Elementen *verschiedener Valenz*, den wir bei der Erwähnung des Paares Calcium-Yttrium gestreift haben, ist übrigens eine weit verbreitete Erscheinung, deren Gesetzmäßigkeit bereits klar erkennbar ist.

Ich habe bereits in der fünften Publikation dieser Reihe darauf hingewiesen, daß für viele elektropositive Elemente der „Hauptreihe“ folgende Regel gilt:

¹ TH. VOGT, Neues Jahrb. f. Mineralogie, 1914, II, S. 9.

² GOLDSCHMIDT und THOMASSEN, Vid. Selsk. Skr. M.-N. Kl., 1923, No. 2, S. 40.

³ Man vergleiche hierüber L. PAULING, Journ. Am. Chem. Soc., 44, 1924, S. 2738.

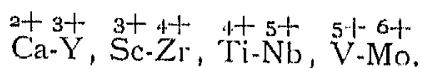
⁴ Über Camouflage (Tarnung) der Elemente soll in einer späteren Abhandlung dieser Reihe ausführlich berichtet werden, auf Grundlage eines umfassenden Materials, welches von mir und mehreren Mitarbeitern gesammelt worden ist. Über den Begriff der Camouflage vergleiche man meine Notiz über das Germanium (Naturwissenschaften, 14, 1925, S. 295).

Es besteht krystallochemische Verwandtschaft zwischen einem Metall der „Hauptreihe“ und einem zweiten Metalle, welches unmittelbar nach dem höheren Homologen des ersten Metalles folgt.

Die Begründung der Regel, welche schon damals gebracht wurde, und die bei Betrachtung unserer Ionenradien (vergl. Fig. 1—3) unmittelbar ersichtlich ist, besteht darin, daß die Zunahme der scheinbaren Ionenradien, welche zwischen einem gegebenen Metalle und dessen nächst höherem Homologen stattfindet, durch die Kontraktion zwischen jenem höherem Homologen und dem darauf folgenden Metalle (indem dessen Ionenladung dabei um eine positive Einheit ansteigt) ungefähr kompensiert wird.

Diese Begründung läßt es auch verstehn, daß diese Regel nicht für *alle* elektropositiven Elemente der Hauptreihen gilt, sondern nur in jenen Gebieten, in welchen die Vorbedingungen für diese Kompensation einigermaßen erfüllt sind. So gilt die Regel durchaus nicht für die Paare Yttrium-Hafnium, Zirkonium-Tantal. Die Lanthaniden-Kontraktion, welche im selben Gebiete stattfindet, kompensiert bereits die zu erwartende Expansion zwischen den zwei Homologen, sodaß nicht noch eine zweite Kontraktion durch Übergang vom Elemente der Ordnungszahl Z und der positiven Valenz n zum Elemente der Ordnungszahl $Z+1$ und der positiven Valenz $n+1$ erforderlich ist. Daher sind, wie wir bereits vor einem Jahre begründen konnten, die Elemente Zirkonium-Hafnium, Niob-Tantal, Molybdän-Wolfram krystallochemisch sehr nahe verwandt.

Die oben genannte Regel über krystallochemische Verwandtschaft von Elementen verschiedener Valenz wird durch das krystallochemische und geochemische Verhalten folgender Elementpaare besonders schön bestätigt:



D. Gesetze über Polymorphie und Morphotropie.

Die allgemeinen Beziehungen zwischen Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie.

Als *Polymorphie* bezeichne ich, indem ich mich an P. v. GROTH'S Definition anschließe, die von E. MITSCHERLICH entdeckte Fähigkeit vieler Stoffe, unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen verschiedene Krystallstruktur und somit auch verschiedene Krystallform anzunehmen.

Versucht man, wie meine Untersuchungen es erstreben, eine möglichst eindeutige gesetzmäßige Zuordnung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und ihrem Krystallbau klarzustellen, so verlangt das Problem der Polymorphie eine besonders eingehende Bearbeitung.

Bereits vor einem Jahre konnte gezeigt werden, daß systematische Untersuchungen über die Polymorphie Aufschluß über sehr allgemeine krystallochemische Probleme erhoffen ließen. Ganz besonders wurde darauf hingewiesen, daß es notwendig sei, die Gesetze zu bestimmen, nach denen die Verlagerung der Umwandlungspunkte bei chemischen Substitutionen geregelt wird. Der schon damals eingeschlagene Weg, die Probleme der Isomorphie und Polymorphie in ihrem gegenseitigen Zusammenhange zu behandeln, und zwar mit Hilfe von Struktur-Untersuchungen an möglichst zahlreichen einfachen Verbindungen, erwies sich als erfolgreich.

Um die Fragen der Polymorphie systematisch zu erörtern, müssen wir einen Rückblick auf Ergebnisse an isomorphen Reihen werfen. Nach dem auf S. 74 mitgeteilten Satze tritt Isomorphie auf, wenn zwei chemisch analoge Körper sich nur durch *solche Substitutionen* unterscheiden, bei welchen die relative Größe der Krystallbausteine und die relative Stärke der Polarisierbarkeit nur *innerhalb gewisser Grenzen* verändert werden; diese Grenzen sind von Fall zu Fall zu bestimmen, gehorchen übrigens selbst gewissen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, wie an anderer Stelle gezeigt wird.

Die Erörterung eines konkreten Falles mag dies erläutern. Ersetzen wir in einem Gitter vom Perowskittypus — als Beispiel mögen wir den Perowskit selbst wählen — eine oder mehrere Atomarten *innerhalb* der genannten Grenzen, so wird die Perowskitstruktur nicht in ihrem Wesen geändert, die Isomorphie bleibt erhalten. Beispielsweise können wir im CaTiO_3 das Ca durch Sr oder Ba ersetzen, unter Beibehaltung des Strukturtypus. Ebenso können wir im CaTiO_3 das Ti durch Zr oder Sn ersetzen, ebenfalls unter Wahrung der Isomorphie. Ja wir können sogar, durch geeignete Wahl der Substituenten, *alle Atomarten* des Perowskits gleichzeitig substituieren, ohne daß die Isomorphie verloren geht, wie das Beispiel KMgF_3 zeigt. Überschreiten wir indessen die Grenzen isomorpher Ersetzbarkeit durch eine Substitution, welche Radius oder Polarisations-eigenschaften der Krystallbausteine *zu stark ändert*, so gelangen wir zu einem *neuen* Gittertypus, einer neuen Krystallstrukturart, *Morphotropie*¹ tritt ein. Dies können wir, um bei demselben Beispiel zu bleiben, erzielen, indem wir etwa im CaTiO_3 das Ca durch Mg ersetzen, dann ergibt sich an Stelle der Perowskitstruktur die Korund-artige Krystallart des Minerals Geikielith, MgTiO_3 . Oder ersetzen wir im CaTiO_3 das Ti durch Si, so ist ebenfalls die Grenze isomorpher Vertretbarkeit im Perowskittypus überschritten; wir gelangen dann zu den verschiedenen Krystallarten des Calciummetasilikates.²

Jede isomorphe Reihe, jeder Strukturtypus, hat derart ein bestimmtes Ende, eine bestimmte Grenze der Substituierungsmöglichkeit, welche durch

¹ Morphotropie definiere ich als eine Änderung der Krystallstruktur durch chemische Substitution, welche die Grenzen der Isomorphie überschreitet.

² Über das Wesen dieses und anderer Metasilikate vergleiche man einen der folgenden Abschnitte (S. 110).

Größe und Polarisations-eigenschaften der substituierenden Atomarten, ebenso wie durch die eigenen Eigenschaften der betreffenden *Strukturart* festgelegt sind.

Das Ende einer isomorphen Reihe, angrenzend an den Beginn einer neuen Strukturart, erläutert uns nun das Wesen der *Polymorphie*. Polymorphie tritt ein, sobald bei *ein und demselben* Körper die *thermodynamischen* Faktoren ausreichen, um der Übergang einer solchen Reihe in die nächste Reihe zu ermöglichen. Nach meiner Auffassung sind es speziell die Änderungen der Polarisations- und Kontrapolarisations-Wirkungen mit der Temperatur, welche für das Auftreten der meisten Fälle von Polymorphie in diesem Sinne verantwortlich sind.

Eine Umschreibung mag diese Betrachtungsweise verdeutlichen. Wir mögen ein und denselben Körper mit ein und derselben Strukturart, aber bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, mit sich selbst vergleichen. Die Änderung der thermodynamischen Faktoren führt dann zur Änderung der absoluten Konstanten der Krystallstruktur (Längen- und eventuell Winkel-Änderungen der Elementärzelle, Längenänderung von Parametern mit Freiheitsgraden), aber diese geometrischen Änderungen, welche als *homogene Deformationen* klassifiziert werden können, überschreiten nicht jenes Ausmaß der Variationsbreite, welches wir bei homogener Deformation infolge von isomorpher Substitution antreffen würden. Wir können daher sagen, der Körper sei bei diesen verschiedenen Temperaturen und Drucken *mit sich selbst isomorph*. Wird aber durch Änderung von Temperatur und Druck eine Änderung in den Eigenschaften der Krystallbausteine hervorgebracht, welche genügend stark ist, um die Grenzen der Isomorphie zu überschreiten, insbesondere eine Änderung der gegenseitigen Polarisationswirkungen, so wird das Ende der selbst-isomorphen Reihe erreicht und überschritten, es tritt eine Selbst-Morphotropie ein, welche eben das *Wesen der Polymorphie* darstellt.

Ich stelle den Satz auf:

Die krystallochemischen Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie sind auf das innigste mit einander ursächlich verknüpft. Polymorphie ist die morphotrope Strukturänderung bei konstantem chemischem Bestande, bedingt durch den Einfluß der thermodynamischen Faktoren auf die Eigenschaften und die Wechselwirkung der Krystallbausteine; Polymorphie tritt ein, sobald die Grenzen der Selbst-Isomorphie überschritten werden.

Ich möchte noch bemerken, daß die Herren BARTH und LUNDE als erste die Vermutung aussprachen, daß Polymorphie durch die verschiedene thermische Ausdehnung der einzelnen Krystallbausteine bedingt sein könne, ein Gedankengang, der als Vorläufer des hier aufgestellten Satzes aufgefaßt werden kann. Allerdings ist der Einfluß der thermodynamischen Zustandsgrößen in erster Linie als Beeinflussung der gegenseitigen Polarisationserscheinungen zu deuten, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll.

Mein Ergebnis über die ursächliche Verknüpfung von Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie kann nun angewandt werden, um nach Belieben polymorphe Körper darzustellen. Man braucht nur, anknüpfend an meine Darlegungen über das Wesen der Isomorphie (vergl. S. 74 u. 91), in einem gegebenen chemischen Stoffe solche Substitutionen vorzunehmen, daß man sich der *Grenze* der isomorphen Substitutionsfähigkeit möglichst nähert. Bei jenen Körpern, welche dem Grenzgebiet an der einen oder der andern Seite der Grenzlinie bereits nahe stehn, gelingt es dann in der Regel schon durch mäßige Temperatur-Änderungen, die Morphotropie, den Umschlag der einen polymorphen Modifikation in die andere, hervorzurufen, eventuell auch durch Anwendung von Druck-Änderungen.

In manchen Fällen, in welchen die Änderung der rein thermodynamischen Bedingungen noch nicht zur Erzwingung eines polymorphen Umschlages ausreicht, kann ein solcher veranlaßt werden, indem man den Zustand des Gitters durch *isomorphe Beimischung* geeigneter Bausteine entsprechend beeinflusst.¹ Zahlreiche bekannte Fälle isodimorpher Mischkrystallreihen bieten geeignete Beispiele um diese Art der Einwirkung zu demonstrieren.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man im Eintreten der polymorphen Umwandlung die Auswirkung und Beförderung von *Quantensprüngen* in Elektronenbahnen der Krystallbausteine erblicken muß. Die polymorphe Umwandlung ist verknüpft mit einer *diskontinuierlichen* Änderung im Zustand der Krystallbausteine. Eine solche Zustandsänderung ist bedingt durch die *Wechselwirkung* der Krystallbausteine, und es ist eine verfehlte Fragestellung, die *Ursache* der Umwandlung einseitig in einer Zustandsveränderung nur der Anionen oder nur der Kationen suchen zu wollen. Der Zustand der einzelnen Ionen-Arten ist bedingt durch die Wechselwirkung zwischen beiden Ionen-Arten.

Ausgewählte Beispiele zur Erläuterung der Beziehungen zwischen Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie.

Aus dem umfassenden krystallochemischen Beobachtungsmaterial, welches mir schon vorliegt, und das zum sehr großen Teile durch meine und meiner Mitarbeiter Untersuchungen erbracht worden ist, werden im folgenden einige Reihen von Beispielen mitgeteilt. Ich möchte bemerken, daß diese Beispiele nur einen geringen Teil des von uns bearbeiteten Materials umfassen, da eine auch nur einigermaßen vollständige Erörterung den Rahmen dieser Publikation weit überschreiten würde.

¹ Entsprechend meiner Regel über die Vorbedingungen der Polymorphie gelingt es, nach den Untersuchungen von BARTH und LUNDE (Norsk Geologisk Tidsskrift, 8, 1926, S. 293), bei Silberjodid auch den Natriumchloridtypus darzustellen, und zwar in Form von Mischungen mit Silberbromid.

Die Beispiele sind im folgenden nach dem Prinzip angeordnet, daß zunächst vorzugsweise die einfachsten Verbindungstypen behandelt werden, sodann die komplizierteren. Bezüglich der allgemeinen Bezeichnungsweise durch Typen der chemischen Bruttoformeln, wie etwa AX_2 , ABX_3 , $A(BX_3)$, sei bemerkt, daß ich mit A, B, C, D etc. die elektropositiven Bausteine bezeichnen werde, mit X, Y, Z die elektronegativen. Zur Bezeichnung und Hervorhebung typischer Radikale innerhalb der Formel werden die betreffenden Bausteine von dem Zeichen () eingeschlossen.

Verbindungen AX.

Einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten über die Isomorphiebeziehungen und die Gitterdimensionen der Verbindungen vom Typus AX sind bereits in mehreren Abschnitten dieser Publikation behandelt worden (vergl. S. 49 und 74). Über die Vorbedingungen des Unterschiedes zwischen Zinkblende- und Wurtzit-Struktur soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden, ebenso über die Vorbedingungen des NiAs-Typus.

Verbindungen AX_2 und A_2X .

Auch Verbindungen dieser Formeln sind bereits in den vorigen Kapiteln erörtert worden (vergl. besonders S. 75), ebenso in der sechsten Abhandlung dieser Reihe. Wir können durch Kombination von Kationen und Anionen geeigneter Größe und Polarisierbarkeit nach Belieben Beispiele der drei Haupttypen: Fluoritstruktur, Rutilstruktur und Schichtengitter darstellen.

Es ist von Interesse und verdient besondere Erwähnung, daß speziell *an den Grenzen* zwischen den relativ hochsymmetrischen drei Typen der Verbindungen AX_2 einige *niedrigsymmetrische* Krystallarten auftreten. Bei dem Radienverhältnisse $R_A : R_X = 0,67$, also an der Grenze zwischen Fluorit-typus und Rutiltypus finden wir die monokline Krystallart des ZrO_2 , ebenso tritt neben der regulären Krystallart des ZrO_2 noch eine pseudoregulär tetragonale Krystallart auf. Nahe der Grenze zwischen dem Radienverhältnis, welches Schichtengitter bedingt, und jenem welches zum Rutiltypus führt, treffen wir die rhombische Krystallart des $Zn(OH)_2$, und auch das wasserfreie CuF_2 (welches nicht im Rutiltypus krystallisiert) dürfte möglicherweise einer niedrigsymmetrischen Krystallart angehören. Man erhält auch aus andern Beispielen den Eindruck, als wenn niedrigsymmetrische Krystallarten relativ einfacher Verbindungen vorzugsweise an den Grenzen zwischen den einfachen Strukturarten gehäuft seien (vergl. auch S. 117).

Daß die Quotienten der scheinbaren Ionen-Radien in erster Linie entscheiden, welcher Strukturtypus bei Verbindungen AX_2 und A_2X entstehmüsse, ergibt sich auch aus dem Paare SiO_2 - GeO_2 , das in Bezug auf Krystallstruktur außerordentlich nahe Verwandtschaft aufweist, gekennzeichnet durch das Auftreten eines sehr ungewöhnlichen trigonal-trapezoedrischen Strukturtypus (vergl. S. 36).

Auch die Tendenz zur Bildung „amorph-fester“ Stoffe, der „Gläser“, scheint weitgehend durch die Quotienten der scheinbaren Ionenradien und die Polarisationsverhältnisse der Ionen bestimmt zu sein, indem offenbar die „nichtkrystalline“ Polymerisation der Moleküle von bestimmten Polarisations-eigenschaften des Moleküls abhängig ist. Wir können an die Tendenz zur Glasbildung bei SiO_2 und GeO_2 erinnern, die sich nicht nur in den reinen Dioxyden, sondern auch in komplizierteren Schmelzsystemen geltend macht. Eine ähnliche Tendenz zur Glasbildung fand ich bei BeF_2 , man kennt dasselbe im vielleicht stärksten Ausmaße bei B_2O_3 . Ich halte es für wahrscheinlich, daß man von diesem Gesichtspunkte ausgehend noch andere Stoffe mit starker Glasbildungstendenz systematisch auffinden wird; für die Technologie der glasbildenden Stoffe würde dies von größter Bedeutung sein.

Verbindungen A_2X_3 .

Über unsere Erfahrungen betreffend Polymorphie von Sesquioxyden ist bereits in früheren Abhandlungen und auf S. 76 der vorliegenden Publikation berichtet worden. Auch bei diesem Verbindungstypus ist die Isomorphie an bestimmte Werte der Radienquotienten von Anion und Kation geknüpft. Auch bei Sesquisulfiden haben wir Vertreter analoger Strukturen angetroffen.¹ Bei Behandlung der Verbindungen der Formel ABX_3 werden wir noch mehrmals auf Sesquioxyd-Strukturen zurückkommen.

Verbindungen AX_3 .

Die einzige Verbindung dieser Formel, deren Krystallstruktur bisher beschrieben worden ist, liegt im Ammoniak, NH_3 , vor, der ein Molekül-gitter besitzt. Wir haben eine große Anzahl Halogenide (Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide) der Formel AX_3 untersucht, um Gesetzmäßigkeiten in der Isomorphie und Polymorphie von Ionengittern dieser Formel nachzuweisen. Es zeigte sich, daß Schichtengitter bei diesem Formeltypus weitaus dominieren. Dies ist durchaus verständlich, da ja ein dreifach positives Kation einen so kleinen Radius hat und wegen seines geringen Radius so stark polarisierend wirkt, daß auf die negativen Halogen-Ionen eine starke Polarisationswirkung ausgeübt werden muß. Wir werden an anderer Stelle auf diese Verbindungen zurückkommen.

Verbindungen ABX_3 .

Die Verbindungen ABX_3 bieten einige schöne Beispiele morphotroper Reihen, welche mit Polymorphie verknüpft sind. Aus dem reichhaltigen, meist neuen Materiale an Nitraten, Chloraten, Bromaten, Jodaten, Niobaten, Karbonaten, Silikaten, Titanaten, Zirkonaten, Stannaten, Aluminaten, Gallaten

¹ Die Untersuchung von Sesquisulfiden, sowie von Körpern der Formel A_3X_2 , wie Zn_3P_2 ist in unserm Institute soeben erst in Angriff genommen.

und Fluorosalzen dieser Formel, welches an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden soll, seien hier nur einige Beispiele genannt.

Wir betrachten zunächst die Beziehung zwischen Kalkspattypus und Aragonittypus.

Als Beispiele mögen die folgenden genannt werden:

LiNO ₃ NaNO ₃ KNO ₃	MgCO ₃ CaCO ₃	Kalkspattypus
KNO ₃	CaCO ₃ SrCO ₃ BaCO ₃	Aragonittypus

Die Zusammenstellung läßt sofort erkennen, daß man durch Substitutionen des Bausteines A in der Verbindung ABX₃, oder richtiger A(BX₃) den morphotropen Übergang vom Aragonittypus zum Kalkspattypus erzielen kann. Die Zusammenstellung zeigt auch, daß eine Verkleinerung des Bausteines A zu Gunsten des Kalkspattypus wirkt, eine Vergrößerung hingegen zu Gunsten des Aragonittypus, und daß es sich nicht um die absolute Größe des Bausteines A handelt, sondern um dessen Größe und Polarisations-eigenschaften im Verhältnis zur Größe und den Polarisations-eigenschaften des Radikals BX₃.

Eine Untersuchung der Atomabstände in den bisher untersuchten Körpern dieser Art zeigt uns, daß in den Reihen der Kalkspat-artigen Strukturen der Abstand B—X (innerhalb des Radikals BX₃) steigt, wenn das Ion A sukzessive durch immer kleinere Ionen ersetzt wird. Wir schließen daraus, daß die Ionen A auf die Ionen BX₃ merkbar kontrapolarisierend wirken.

Es ist von großem Interesse, die Lage der Stabilitätsgebiete und die Verlagerung der Umwandlungspunkte von Stoff zu Stoff zu verfolgen. Bei allen denjenigen Körpern dieser Reihen, bei welchen die beiden Krystallarten konstatiert worden sind, ist der Kalkspattypus stabil bei höherer Temperatur, der Aragonittypus bei niedrigerer. Wir schließen daraus, daß die Einwirkung des Ions A auf das Radikal-Ion BX₃ bei höherer Temperatur leichter zur Umlagerung der Krystallstruktur führt, als bei niedrigerer Temperatur. Weiter finden wir, daß die Lage des thermischen Umwandlungspunktes Aragonitstruktur: Kalkspatstruktur sinkt, wenn wir das Ion A durch Substitution verkleinern. Kleine Ionen A können also bereits bei niedrigerer Temperatur die Umlagerung bewirken, als große Ionen A. Da die kleineren Ionen sich auch durch stärker kontrapolarisierende Einwirkung auf das Radikal-Ion bemerkbar machen, stelle ich die Hypothese auf, daß die Umlagerung der Aragonitstruktur zur Kalkspatstruktur mit der Kontrapolarisation des Radikals BX₃ ursächlich verknüpft sei.

Es wäre von großem Interesse, systematisch weitere Körper mit Kalkspatstruktur (respektive Aragonitstruktur) darzustellen und auf ihre Polymorphieverhältnisse zu untersuchen.

Um eine Struktur dieser Typen darzustellen, geht man von einem negativen Radikal-Ion der Formel BX_3 aus, welches ein möglichst kleines positives Zentralatom B enthält. Mit diesem Radikal-Ion verbindet man ein positives Ion A derselben Wertigkeitszahl. Durch geeignete Wahl des Kations A, derart daß die Größenverhältnisse und Polarisationsverhältnisse des ABX_3 etwa mit $MgCO_3$ korrespondieren, erhält man die Kalkspatstruktur.

Sehr bemerkenswerte Morphotropiebeziehungen zeigen sich in den Reihen:

$LiNbO_3$ ¹	$MgTiO_3$ ² $FeTiO_3$ $MnTiO_3$	$AlAlO_3$	$GaGaO_3$	Korund-Ilmenit-Typus
$NaNbO_3$ $KNbO_3$	$CaTiO_3$ $SrTiO_3$ $BaTiO_3$	$YAlO_3$ $LaAlO_3$	$LaGaO_3$	Perowskittypus

Die Aufspaltung des Radikals BX_3 in der Verbindung ABX_3 führt hier sozusagen beinahe bis zur strukturellen Gleichwertigkeit von A und B, sodaß Isomorphie mit Stoffen der Formel A_2X_3 erreicht wird. Es ist von Interesse, den morphotropen Übergang der Perowskitstruktur in die Korund-Ilmenit-Struktur als Funktion der Ionen-Radien ³ zu betrachten.

Auf S. 79 ist eine Zusammenstellung der mir bisher bekannten Körper des Perowskittypus gebracht. Ich fand daß die Entstehung der Perowskitstruktur an bestimmte numerische Beziehungen zwischen den Radien der Krystallbausteine geknüpft ist.

Für unsere Betrachtungen hier ist wesentlich, daß der Toleranzfaktor

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)}$$

bei Perowskitstrukturen einen Wert zwischen 0,8 und 1,00 besitzt. Wenn wir uns eine hypothetische Perowskitstruktur die aber erfahrungsgemäß nicht existenzfähig ist) einer Verbindung ABX_3 denken, in welcher A und B

¹ Die Verbindung $LiNbO_3$ bildet ausgezeichnete flächenreiche Krystalle des Korund-Ilmenit-Typus, sie ist einaxig negativ. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigt ebenfalls die Zugehörigkeit zu dieser Reihe; eine Berechnung durch W. ZACHARIASEN ergab $a = 5,47 \text{ \AA}$, $\alpha = 50^\circ 55'$.

² Synthetischer Geikielith ($MgTiO_3$) kann leicht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Magnesiumoxyd und Titandioxyd erhalten werden. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, ebenso wie die optische Untersuchung, daß $MgTiO_3$ dem Korund-Ilmenit-Typus angehört. Die Berechnung durch W. ZACHARIASEN ergab $a = 5,40 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 1'$.

³ Wir rechnen hier mit Ionen-Radien, ohne dabei zu der Frage Stellung zu nehmen ob ein Ionen-Gitter oder ein Atom-Gitter bei Perowskit und Korund vorliegt. Wir könnten dieselbe Berechnung auch mittelst Atom-Radien durchführen, dies würde nur den Zahlenwert des Grenz-Quotienten ändern, ohne aber den Sinn der Ergebnisse zu modifizieren.

gleichen Radius besitzen, also sozusagen eine Verbindung Λ_2X_3 (etwa ein Sesquioxyd) mit Perowskitstruktur, so würde

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71.$$

Man sollte daher erwarten, daß die Perowskitstruktur morphotropisch durch eine Struktur eines Sesquioxydtypus ersetzt wird, wenn der Faktor von der unteren Grenze der Perowskit-Toleranz (also ca. 0,8) gegen 0,71 hin sinkt.

Die folgende Tabelle bringt die Zahlenwerte für t beim morphotropen Übergang zwischen Perowskitstruktur und Korundstruktur:

LiNbO ₃ 0,74	MgTiO ₃ 0,76 FeTiO ₃ 0,78 MnTiO ₃ 0,80	AlAlO ₃ 0,71	GaGaO ₃ 0,71	Korund-Ilmenit-Typus
NaNbO ₃ 0,81 KNbO ₃ 0,93	CaTiO ₃ 0,86 SrTiO ₃ 0,91 BaTiO ₃ 0,99	YAlO ₃ 0,89 LaAlO ₃ 0,95	LaGaO ₃ 0,93	Perowskittypus

Wir sehn aus diesen Darlegungen, daß eine Verkleinerung des Krystallbausteines A in der Verbindung ABX₃ den Übergang von Perowskitstruktur zu Korundstruktur veranlaßt.

Wir können die Umlagerung ebenfalls bewirken, wenn wir nicht den Baustein A verkleinern, bis er etwa ebenso klein geworden ist wie B, sondern indem wir durch das sozusagen alternative Verfahren den Baustein B vergrößern, bis er etwa ebenso groß geworden ist wie der Baustein A. Folgende Tabelle mag die morphotrope Umbildung einer Perowskitstruktur zu einer Korundstruktur auf diesem Wege zeigen:

Verbindung ABX ₃	R _A	R _B	Toleranzfaktor t	Struktur
FeTiO ₃	0,83	0,64	0,78	Korund-Ilmenit-Typus Perowskittypus
FeMnO ₃	0,83	0,52	0,83	

Auch wenn wir die Morphotropie durch Substitution auf *diesem* Wege vollziehn, liegt der Grenzwert des Toleranzfaktors (wie in der vorhergehenden Tabelle) zwischen 0,78 und 0,83.

Aus diesen Beispielen geht klar hervor, daß man durch geeignete Substitution der positiven Atomarten A oder B in der Verbindung ABX₃ von einer *Perowskitstruktur* zu einer *Sesquioxydstruktur* gelangen kann. Ich habe aber noch nicht erörtert, warum diese Sesquioxydstruktur in den genannten Beispielen gerade jene des *Korundes* ist. Der Grund für

das Eintreffen gerade der Korundstruktur ergibt sich aus der Betrachtung des Größenverhältnisses zwischen A und B einerseits, X andererseits. Ich habe in einem der vorigen Abschnitte (vergl. S. 76) gezeigt, daß die Struktur einer Verbindung A_2X_3 vom Radienverhältnis zwischen A und X abhängig ist, und daß die Korundstruktur davon bedingt ist, daß $R_A : R_X$ unter 0,60 liegt. Wir betrachten nun unsere substituierten Perowskite sozusagen als „Pseudosesquioxyde“ und untersuchen das Verhältnis

$$\frac{R_A + R_B}{2} : R_X$$

an Stelle des Verhältnisses $R_A : R_X$ in „echten“ Sesquioxyden.

Wir finden:

ABX_3	$\frac{R_A + R_B}{2 R_X}$
LiNbO ₃	0,51
MgTiO ₃	0,54
FeTiO ₃	0,56
MnTiO ₃	0,59

Die Zahlen der letzten Tabelle zeigen, daß die behandelten Substitutionen der Perowskit-Familie zum *Korundtypus* der Sesquioxyde führen. Substituieren wir aber, um ein Beispiel anderer Art zu nennen, im $YAlO_3$ das Al durch Y, so gelangen wir nicht zum Korundtypus, sondern zur C-Krystallart der seltenen Erden; substituieren wir im $LaAlO_3$ das Al durch La, so resultiert die A-Krystallart der seltenen Erden. Diese Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten ist darin begründet, daß wir in den behandelten Strukturen der Verbindungen ABX_3 sozusagen über *zwei* Freiheitsgrade von Partikelradien bei Substitutionen verfügen können, erstens über das Verhältnis der Radien von A und B, zweitens über das Verhältnis des Radius von X zu dem von beispielsweise A. Das erste Verhältnis entscheidet zwischen *Perowskitstruktur* und *Sesquioxydstruktur*, das zweite über die *spezielle* Art der resultierenden Sesquioxydstruktur.

Wir haben nun insgesamt vier Strukturtypen der Verbindungen ABX_3 erörtert, nämlich Kalkspatstruktur, Aragonitstruktur, Korund-Ilmenit-Struktur und Perowskitstruktur. Es zeigte sich, daß die beiden erstgenannten Strukturen leicht durch Substitution in einander verwandelt werden können, ebenso die beiden letztgenannten. Wir fragen nun nach der gegenseitigen Beziehung der beiden Strukturpaare. Ein Blick auf unsere Tabellen zeigt, daß die Kalkspat-Aragonit-Strukturen durch besonders geringen Radius des Bausteines B charakterisiert sind, hierdurch erhält BX_3 den Charakter eines Radikals. Mit dem sehr kleinen Radius von B ist ursächlich verknüpft (wie im letzten Abschnitte gezeigt werden soll), daß die Bausteine X sich vor-

zugsweise in einer *ebenen* Anordnung um B gruppieren, woraus dann der Strukturtypus des Kalkspats (oder des Aragonits) resultiert¹.

Folgende Zusammenstellung soll zeigen, wie die Entscheidung zwischen Perowskittypus einerseits, Kalkspattypus andererseits durch das Größenverhältnis der Radien² von B und X bedingt ist:

	$R_B : R_X$		$R_B : R_X$	
$KNO_3 \dots\dots$	ca. 0,1	$CaCO_3 \dots$	ca. 0,2	Kalkspattypus
$KJO_3 \dots\dots$	0,71	$CaTiO_3 \dots$	0,19	Perowskittypus

Ich habe die genannten Beispiele der Krystallarten von Verbindungen ABX_3 so ausführlich behandelt, um zu zeigen, wie man selbst recht komplizierte Verhältnisse der Morphotropie und Polymorphie anschaulich als Auswirkungen bestimmter chemischer Substitutionen und physikalischer Zustandsänderungen erkennen und klassifizieren kann. Ich möchte aber ausdrücklich bemerken, daß die Mannigfaltigkeit der beobachteten Krystallarten der Verbindungen ABX_3 durch die hier genannten vier Strukturtypen bei weitem nicht erschöpft ist, sondern daß noch eine Anzahl anderer Strukturtypen auftritt (wie beispielsweise das reguläre $NaBrO_3$, das hexagonale $RbNO_3$), mit deren Einordnung in isomorphe und morphotrope Reihen ich noch beschäftigt bin.

Verbindungen ABX_4 .

Die Verbindungen ABX_4 , von denen wir eine große Anzahl untersucht haben, bieten ebenfalls ein ausgezeichnetes Material zur Beleuchtung gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Krystallbau und stofflichem Bestande.

Um nur einige wenige Beispiele kurz zu erwähnen, sei zunächst an die Beziehungen gewisser Verbindungen ABX_4 zur Struktur des Rutiltypus erinnert.

Die Strukturen des $ZrSiO_4$ (Zirkon), $ThSiO_4$ (Thorit), sowie des YPO_4 (Xenotim) sind dadurch gekennzeichnet, daß die kontraporalisierende Einwirkung hochgeladener Kationen (vierwertiges Zirkonium, dreiwertiges Yttrium) das Radikal-Ion BX_4 weitgehend aufgespalten hat, wodurch eine Struktur entsteht, welche den Koordinations-Gittern der Dioxyde AX_2 sehr nahe verwandt ist.

Bei YPO_4 sind wir dabei schon nahe der unteren Grenze der hierzu erforderlichen Polarisationswirkung des Kations; dies zeigt sich, wenn wir Y durch dreiwertiges Ce ersetzen. Die Vergrößerung des Ionen-Radius von

¹ Die bei hoher Temperatur stabile Krystallart; sie ist an Stelle von Natronsalpeter als Beispiel gewählt, um den Vergleich mit Kaliumjodat zu exemplifizieren.

² Für die nur schätzungsweise bekannten Radien der Kationen von C und N wurden die Werte 0,2 und 0,1 angenommen.

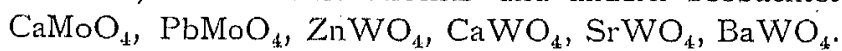
Y bis Ce (um etwa 11%) äußert sich in einer Verminderung der polarisierenden Wirkung, und diese Verminderung genügt, um bereits *unter* den genannten Grenzwert zu gelangen. Der Monazit ist daher nicht tetragonal, wie es eine vollständige Kontrapolarisation bewirkt hätte, sondern monoklin, aber seine optischen Eigenschaften lassen bereits eine gewisse Annäherung an den Rutil-Zirkon-Typus erkennen.

Überhaupt bieten die optischen Eigenschaften anisotroper Krystalle vielfach geeignete Anhaltspunkte, um die aufspaltende Wirkung der Kontrapolarisation zu verfolgen. Die Radikal-Ionen SiO_4 und PO_4 besitzen in „normalem“ Zustande zweifellos eine sehr nahe *tetraedrische* Sauerstoff-Anordnung, mit entsprechend sehr geringer konstitutioneller Doppelbrechung. Daher zeigen die meisten Silikate und Phosphate nur relativ schwache Doppelbrechung¹; die Doppelbrechung von Salzen $\text{A}(\text{BX}_n)$ wird ja größtenteils von der Anordnung der Bausteine X bestimmt. Erst wenn die tetraedrische Anordnung der Sauerstoff-Atome durch Kontrapolarisation (und damit verbundene Aufspaltung des Radikals und Umgruppierung) wesentlich geändert wird, pflegt starke Doppelbrechung einzutreten, wie die Beispiele Zirkon und Xenotim es zeigen.

Von andern Strukturarten der Verbindungen ABX_4 sei hier nur an die zahlreichen Vertreter des Scheelittypus erinnert. Der Typus des Scheelits ist nach meinen Erfahrungen speziell an die Vorbedingung geknüpft, daß ein Baustein B mit relativ großem Radius (verglichen mit den gewöhnlichen Radien der Zentralatome in Radikalen BX_4) vorliegt. Wir finden daher die Scheelitstruktur einerseits bei den *Molybdaten* und *Wolframaten* zweiwertiger Metalle, andererseits bei den *Perjodaten* einwertiger Metalle.

Eine besonders charakteristische krystallochemische Eigentümlichkeit des Scheelittypus besteht darin, daß diese Strukturart ungewöhnlich *unempfindlich* gegen Substituierungen des *Ions A* ist. Der Toleranzfaktor gegenüber dieser Substitution umfaßt ein ungewöhnlichweites Gebiet. Einige Beispiele mög dies erläutern.

Scheelitstrukturen wurden an folgenden *Molybdaten* und *Wolframaten* teils von uns, teils von L. VEGARD und andern beobachtet:



Nach TH. HIORTDAHL² krystallographischen Untersuchungen gehört hierher auch SrMoO_4 und BaMoO_4 .

¹ Man vergleiche hierüber die schon früher genannte Untersuchung von A. WASASTJERNA über die Krystalstruktur des Calciumsulfates (Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math. II, 26, 1925).

² Zeitschr. f. Krystallogr., 12, 1887 s. 411. HIORTDAHL erkannte bereits damals die krystallographische Analogie zwischen den Molybdaten und Wolframaten der Scheelitgruppe und den tetragonalen Perjodaten der Alkalimetalle. HIORTDAHL weist im Zusammenhange hiermit auch auf die Analogie der Schwerspatgruppe zum Kaliumperchlorat und verwandten Stoffen hin, und seine Untersuchung muß als ein sehr wichtiger Beitrag zur Erforschung der Morphotropie-Beziehungen der Verbindungen ABX_4 bezeichnet werden.

Es gehört zu den großen Seltenheiten, daß in einer so einfachen Struktur die Substitution Zn-Ba nicht zu einer Überschreitung der Isomorphie-Grenze führt.

Wir beobachteten ferner Scheelitstruktur bei folgenden *Perjodaten*: NaJO_4 , KJO_4 , AgJO_4 ; nach krystallographischen Angaben in der Literatur scheint dieselbe Struktur bei LiJO_4 , RbJO_4 und $(\text{NH}_4)\text{JO}_4$ aufzutreten.

Bei den Perjodaten zeigt sich also, ebenso wie bei den Molybdaten und Wolframaten, eine außerordentlich starke *Persistenz* des Scheelittypus, um einen von TH. HIORTDAHL eingeführten Ausdruck anzuwenden, der für derartige Fälle sehr bezeichnend ist. Bei systematischen Studien auf krystallochemischem Gebiete kann man dem Eindruck nicht entgehen, daß manche Strukturtypen schon gegen geringfügige Änderungen der Komponenten sehr empfindlich sind, wie etwa der Typus des tetragonalen PbO und SnO , während andere Typen eine große Persistenz gegenüber chemischen Substitutionen besitzen, wie etwa die Alaune oder die eben genannten Scheelitstrukturen.

Verbindungen A_2BX_4 .

Der Einfluß der Kontrapolarisation kommt in den Beziehungen der Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie des Verbindungstypus A_2BX_4 sehr deutlich zum Ausdruck. Meine Mitarbeiter und ich haben bisher drei Hauptkrystallarten dieser Zusammensetzung studiert, welche in der Reihenfolge:

- Krystallart des Spinells, etwa Ag_2MO_4 ,
- Krystallart des Phenakits, etwa Be_2SiO_4 ,
- Krystallart des Olivins, etwa K_2SO_4 .

nach abnehmendem Einfluß der Kontrapolarisation auf das Radikal BX_4 geordnet sind. Hierzu kommt dann noch eine Anzahl weiterer Krystallarten. Es sei bemerkt, daß T. BARTH und G. LUNDE an einigen Krystallarten der Spinellgruppe zuerst einen Einfluß der Atomgrößen auf das Zustandekommen der einzelnen Strukturarten beobachtet hatten.

Von dem sehr umfangreichen, bereits vorliegenden Materiale sollen hier nur einige wenige Beispiele erwähnt werden, größtenteils von Stoffen, welche ich wegen ihrer interessanten Polymorphie-Eigenschaften, oder wegen bemerkenswerten Beziehungen der Isomorphie speziell für Zwecke dieser Untersuchung zur Bearbeitung gewählt hatte.

Wir wollen zunächst den Einfluß des Verhältnisses $R_A : R_B$ auf die Krystallstruktur der Verbindung A_2BX_4 untersuchen, indem wir Substitutionen ausführen, welche das Verhältnis zwischen A und B ändern. Wir vergleichen zunächst paarweise Körper, welche sich nur durch Substitution *einer* Art von Bausteinen unterscheiden.

A_2BX_4	$R_A : R_B$	Struktur
Al_2MgO_4	0,73	Spinelltypus
Al_2BeO_4	ca. 1,7	Olivintypus
Be_2SiO_4	ca. 0,9	Phenakittypus
Mg_2SiO_4	2,00	Olivintypus
Mg_2TiO_4	1,22	Spinelltypus
Mg_2SiO_4	2,00	Olivintypus

Man kann hieraus folgendes ableiten: Bei kleinem Quotienten $R_A : R_B$ entsteht der Spinelltypus oder der Phenakittypus, bei großem Quotienten $R_A : R_B$ hingegen der Olivintypus. Die Zahlen erlauben aber noch keine eindeutige Anordnung der Reihenfolge Spinell-Phenakit nur auf Grundlage des genannten Quotienten.

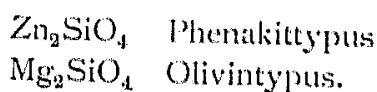
Der Quotient $R_A : R_B$ gibt uns einen Einblick in die Konkurrenzfähigkeit der positiven Ionen A und B um die Zuordnung der negativen Ionen X. Ist der Quotient groß, so überwiegt der anziehende Einfluß von B auf X, dann ist das Radikal BX_4 als solches im Krystallbau kenntlich (durch kompakte räumliche Anordnung, als „Insel“ im Sinne von WEISSENBERG); ist der Quotient hingegen klein, so macht sich der kontrapolarisierende Einfluß von A auf das Radikal BX_4 stark geltend (die Bausteine des Radikals BX_4 entfernen sich von einander). Diese Beziehungen sind natürlich wechselseitig, so ist die Radikal-artige Gruppierung MgO_4 im Spinell selbst schon durch kontrapolarisierenden Einfluß des Magnesiums auf das leicht aufspaltbare Aluminat-Ion gebildet. Der Quotient $R_A : R_B$ gibt uns aber kein *eindeutiges* Bild der Kräfte, welche den Strukturtypus bestimmen; denn auch das Verhältnis der Radien von A oder B zum Radius von X muß mit in Rechnung gestellt werden. Die Berücksichtigung von zwei Radienquotienten gibt uns zwar ein *angenähertes*, aber auch noch *kein vollständiges* Maß für die Vorausbestimmung des Strukturtypus, da außerdem noch die spezielle Fähigkeit zum Hervorbringen von Polarisationswirkungen für alle drei Arten von Bausteinen mit in Rechnung gebracht werden muß. Ordnet man die Krystallarten der Verbindungen A_2BX_4 in einer graphischen Darstellung an, mit den Quotienten $R_A : R_X$ und $R_B : R_X$ als Variablen, so scheint sich die Anordnung zu ergeben, daß die Phenakitstrukturen sich *zwischen* das Gebiet der Olivinstrukturen und das Gebiet der Spinellstrukturen einordnen.¹ Ich schliesse daraus, daß die Struktur des Phenakits in den morphotropen Reihen eine *intermediäre Stellung* zwischen den Olivinstrukturen und den Spinellstrukturen einnimmt.

Demnach können wir vom Olivintypus der Verbindungen A_2BX_4 zum Phenakittypus und von diesem wiederum zum Spinelltypus gelangen, indem

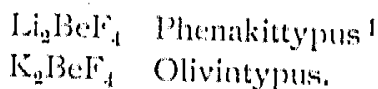
¹ Wobei die Abgrenzung der Felder zwischen Spinell- und Phenakit-Strukturen allerdings nicht immer scharf erscheint.

wir die kontrapolarisierende Einwirkung der Ionen A auf das Radikal-Ion BX_4 verstärken. Dies können wir auf verschiedene Weise erzielen.

Wir können das Ion A durch ein Ion des gleichen Radius, aber mit größerer Polarisationswirkung substituieren, etwa Magnesium durch Zink, mit dem Erfolge:

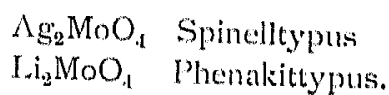


Oder wir können das Ion A durch ein anderes mit kleinerem Radius ersetzen, etwa Kalium durch Lithium, mit dem Erfolge:

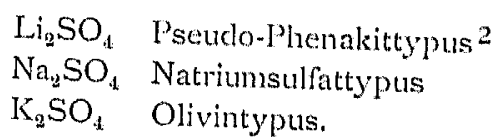


Oder wir können das Ion B durch ein solches mit schwächerer Polarisationswirkung, respektive mit größerem Radius ersetzen.

Analog ist der Übergang vom Phenakittypus zum Spinelltypus, etwa indem wir das Lithium durch das sehr stark polarisierende Silber ersetzen, mit dem Erfolge:



Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei ausdrücklich bemerkt, daß die genannten drei Strukturtypen durchaus nicht die einzigen sind, welche bei Verbindungen A_2BX_4 beobachtet sind. So schiebt sich zwischen den Olivintypus und den Phenakittypus noch der rhombische Typus des Natriumsulfates ein, wie folgende Reihe zeigt:



Die Verbindungen der Formel A_2BX_4 sind für das Verständnis kristallochemischer Probleme noch besonders lehrreich, indem sie klar erkennen lassen, daß zwischen Radikal-Ionen, wie etwa SO_4 und Komplex-Ionen, wie etwa BeF_4 , oder $\text{Zn}(\text{CN})_4$,³ gar keine *Wesens*-Unterschiede sind, sondern nur Unterschiede des Bindungs-*Grades*, und daß ein und dasselbe Ion manchmal als festgefügtes Radikal-Ion auftreten kann (wie SO_4 im CaSO_4), manchmal als lockeres Komplex-Ion (SO_4 in der Spinell-Modifikation des

¹ Li_2BeF_4 bildet ausgezeichnete, optisch positive, Krystalle vom Habitus der langprismatischen Phenakite, die Größe der Elementärzelle ist ähnlich derjenigen des Willemits (Zn_2SiO_4).

² Li_2SO_4 hat bei gewöhnlicher Temperatur eine monokline Pseudophenakitstruktur (Variante des Phenakittypus), scheint bei Temperatursteigerung erst in echten Phenakittypus überzugehen, dann in den Spinelltypus.

³ Die Verbindung $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ besitzt bekanntlich Spinellstruktur.

Li_2SO_4). Es beruht dies auf dem Grade der Kontrapolarisation durch die Kationen des Krystalles.

Die Verbindungen A_2BX_4 bieten auch eine Reihe vortrefflicher Beispiele für das Studium der Polymorphie; man vergleiche hierüber den folgenden Abschnitt.

Über Polymorphie.

Bereits in einem der vorigen Abschnitte (vergl. S. 92) habe ich den Einfluß der thermodynamischen Faktoren (Temperatur und Druck) auf die Umbildung von Krystallgebäuden kurz genannt.

Im Allgemeinen wirken die beiden thermodynamischen Faktoren nur im Sinne einer *kontinuierlichen* „homogenen Deformation“ des Krystallgebäudes. Die absoluten Werte der Atomkoordinaten werden etwas modifiziert; aber Änderungen überschreiten im allgemeinen Falle nicht die Grenzen der „Selbst-Isomorphie“, und können eben deshalb kontinuierlich verlaufen.

Wir können beispielsweise einen Quarzkrystall unter dem Einflusse steigender Temperatur betrachten. Eine Steigerung der Temperatur bewirkt, etwa im Intervalle zwischen 20°C und 100°C , eine durchaus kontinuierliche homogene Deformation des Quarzkrystalles. Die Atompositionen werden, unter dem Einfluß des vergrößerten thermischen Energieinhaltes, etwas modifiziert, unter Ausdehnung des Krystallgebäudes, die physikalischen Eigenschaften, wie etwa die optischen und piezoelektrischen werden ebenfalls durchaus kontinuierlich verändert, die Symmetrie des Krystallgebäudes verbleibt dabei *ungeändert*; kurz der Krystall ist in dem ganzen Temperaturintervalle $20^\circ \text{C} - 100^\circ \text{C}$ mit sich selbst isomorph. Wir denken uns sodann die Temperatur weiter ansteigend, unter fortgesetzter kontinuierlicher homogener Deformation des Quarzkrystalles. Im Intervalle zwischen 100°C und 300°C geschieht dies in ähnlicher Weise wie zwischen 20° und 100°C ; aber wenn die Temperatur bis gegen 400°C steigt, bemerkt man, daß die Deformation des Quarzkrystalles zwar noch kontinuierlich ist, aber daß die Kurven, welche die Deformation als Funktion der Temperatur darstellen¹, eine beginnende Richtungsänderung erkennen lassen, die bei weiterem Anstieg der Temperatur immer stärker in Erscheinung tritt. Die Deformation des Quarzkrystalles ist zwar immer noch kontinuierlich und homogen; aber die Widerstandsfähigkeit des Krystallgebäudes gegen thermische Beanspruchung ist ebenfalls einer zwar kontinuierlichen, aber doch merkbar zunehmenden Änderung unterworfen, wir nähern uns der *Grenze der Selbst-Isomorphie*, der Grenze der Temperaturbeanspruchung, auf welche das Krystallgebäude noch mit homogener Deformation reagieren kann. Diese Grenze wird in unserm Beispiele bei 575°C erreicht, die *Selbst-Morphotropie* tritt ein, eine

¹ Etwa nach F. RINNES genauen Untersuchungen über die Winkeländerung des Quarzes in diesem Intervalle.

neue Krystallstruktur entsteht durch *diskontinuierlichen* Übergang aus der früheren.

Die *neue* Krystallstruktur kann im betreffenden Falle mehr oder weniger nahe geometrische und physikalische Verwandtschaft mit der *vorigen* Struktur aufweisen. Oftmals beobachtet man eine nur kleine diskontinuierliche Änderung, wie etwa im Falle α -Quarz : β -Quarz. Meistens sind solche Umwandlungen (Varianten-Umwandlungen) mit einer Änderung der krystallographischen Symmetrie verknüpft und zwar durchwegs in dem Sinne, daß bei steigender Temperatur die Variante höherer Symmetrie entsteht. In andern Fällen beobachtet man eine durchgreifende Änderung des ganzen Krystallgebäudes, ein neuer *Strukturtypus* entsteht an Stelle des vorigen.

Die Änderung ist nicht etwa derart zu begründen, daß nur in *einem* der Krystallbausteine ein Vorgang stattfindet, der die Modifikationsänderung zur Folge hat, sondern die Umwandlung ist begründet durch die Wechselwirkung der verschiedenen Bausteine. Dabei ist aber zu bemerken, daß gewisse Krystallbausteine und vor allem auch Gruppen von Krystallbausteinen (wie etwa Radikal-Ionen) die Fähigkeit haben, besonders leicht durch diskontinuierliche (quantenhafte) Zustandsänderungen auf äußere Einwirkungen zu reagieren, andere Krystallbausteine und Gruppen zeichnen sich hingegen durch „Persistenz“ gegenüber solchen Einflüssen aus. Dies ist ganz analog dem Unterschiede zwischen „kurzen“ und „langen“ isomorphen Reihen (vergl. S. 102).

Von diesem Gesichtspunkte aus müssen wir erwarten, daß *Polymorphie* besonders bei *solchen* Verbindungen auftritt, welche bei chemischen Substitutionen zur *Morphotropie* neigen. Das vorliegende krystallochemische Material bietet eine Fülle von Beispielen zur Bestätigung meiner Auffassung. Wir wollen einige Fälle erörtern, und zwar der Einfachheit halber an Verbindungstypen, welche wir bereits in den Abschnitten über Isomorphie und Morphotropie kennen lernten.

Wir betrachten die Umwandlung Aragonit-Kalkspat. Bekanntlich ist Aragonit bei niedrigerer Temperatur stabil, Kalkspat bei höherer; Temperatursteigerung bewirkt also Umwandlung Aragonit \rightarrow Kalkspat. Dieselbe Umwandlung können wir statt durch Temperaturänderung auch durch chemische Substitution erreichen, indem wir die Calcium-Ionen durch Magnesium-Ionen ersetzen. In der Verbindung ABX_3 wirken also Temperatursteigerung und Substitution von A durch ein kleineres Anion im selben Sinne morphotropisch. Dasselbe gilt für die entsprechenden Krystallarten von Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Ich schliesse hieraus folgendes. Bei Temperatursteigerung wächst die Auswirkung der Kontrapolarisation, welche A auf BX_3 ausübt und veranlaßt dieselbe Umwandlung, welche morphotropisch durch Einführung des stärker kontrapolarisierenden Magnesium-Ions hervorgebracht werden kann.

In diesem Sinne ist es durchaus verständlich, daß der Umwandlungspunkt Aragonitstruktur \rightarrow Kalkspatstruktur der Verbindungen ABX_3 sinkt,

wenn man A durch kleinere oder durch besonders stark polarisierende Ionen substituiert. Die Verhältnisse der Isomorphie und Polymorphie bei den Karbonaten zweiwertiger Metalle werden hierdurch ohne weiteres erklärt.

Die Verbindungen A_2BX_4 bieten eine reiche Mannigfaltigkeit polymorpher Modifikationen. Wir betrachten hier nur die drei Krystalltypen der Olivinstruktur, Phenakitstruktur, Spinellstruktur. Wie oben gezeigt, kann der Übergang von der einen dieser Strukturen zur andern morphotrop erzielt werden, indem man zweckentsprechende Substitutionen im Krystalle vornimmt. Der Übergang in der Richtung Olivin \rightarrow Phenakit \rightarrow Spinell wird vollbracht, indem man die kontrapolarisierende Wirkung der Ionen A auf das Radikal BX_4 steigert.

Falls, wie bei der Aragonit-Kalkspat-Umwandlung eine Zunahme der Kontrapolarisationswirkung mit steigender Temperatur stattfindet, sollte man erwarten, daß die thermische Reihenfolge der drei Krystallarten, von niedriger bis zu hoher Temperatur ebenfalls die folgende sei: Olivin \rightarrow Phenakit \rightarrow Spinell. Dies ist tatsächlich der Fall. Beispielsweise sei genannt, daß die folgenden Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur Olivinstruktur aufweisen, durch Temperatursteigerung in hexagonale Phenakit-Krystallart umgewandelt werden: K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 . Weiter nennen wir eine Reihe von Körpern, welche nach meinen Untersuchungen durch Temperatursteigerung von der Phenakitstruktur zur Spinellstruktur übergehen: Li_2SO_4 , Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 , Li_2BeF_4 .

Es scheint überhaupt die Regel zu sein, daß bei steigender Temperatur in solchen Verbindungen diejenige Umwandlung eintritt, welche mit zunehmender Auswirkung der Kontrapolarisation verbunden ist¹. In diesem Sinne wird es verständlich, daß man bei isopolymorphen Reihen öfters regelmäßige Verlagerung der Umwandlungspunkte durch chemische Substitutionen beobachtet, wie etwa in der Reihe der Olivin: Phenakit-Umwandlungen bei K_2SO_4 ($588^\circ C$), Rb_2SO_4 ($650^\circ C$), Cs_2SO_4 ($660^\circ C$). Man hat mitunter versucht Regeln aufzustellen, welche diese Verlagerung der Umwandlungspunkte als Funktion der Atomgewichte der Substituenten darstellen sollten. Dies ist natürlich verfehlt; maßgebend ist nicht das Gewicht des Substituenten, sondern sein Radius und seine Fähigkeit Polarisationswirkungen zu erwirken oder zu erleiden.

Indem ich mich auf solche Fälle (wie die genannten) beschränke, in denen die Umwandlung mit steigender Temperatur mit Zunahme einer Kontrapolarisation ursächlich verknüpft ist, kann ich folgende Regel aufstellen:

Bei hoher Temperatur ist diejenige Krystallart stabil, welche morphotropisch mittelst Substitution des kontrapolarisierenden Kations

¹ Es kann dies darauf beruhen, daß die Bindungen innerhalb des Radikal-Ions durch Wärmeschwingungen gelockert werden.

durch dessen niedrigeres Homologen erhalten werden könnte. Im umgekehrten Sinne wirkt dann eine Substitution des positiven Zentralatoms im komplexen Anion.

Als „homologe“ Elemente im Sinne dieser Regel bezeichne ich natürlich *entweder* Elemente der Hauptreihe *oder* Elemente gleicher Nebenreihen; hingegen muß bei der Anwendung derartiger Regeln bei Substitutionen eines Hauptreihen-Elementes durch ein Nebenreihen-Element stets sorgsam auf den spezifischen Unterschied der Polarisations-eigenschaften geachtet werden, beispielsweise bei einer Substitution von Silber für Natrium.

Bei der komplizierten Natur der thermischen Vorgänge in Krystallgebäuden ist es verständlich, daß derartige Regeln zwar für die Mehrzahl der Fälle aufgestellt werden können, daß dieselben aber keine absolute Allgemeingültigkeit beanspruchen können. Die Zustandsänderungen des Gitters, welche durch Wechselwirkung *aller* Bausteine bedingt werden, und bei denen sich daher spezifische Eigenschaften aller Bausteine geltend machen, können durch eine einfache Regel nur dann befriedigend geschildert werden, wenn ein einzelner unter den mitwirkenden Faktoren vorwiegend zur Geltung kommt, wie in den oben geschilderten Fällen. Dasselbe gilt natürlich auch für die Beeinflussung der Umwandlungspunkte durch Druck und durch isomorphe Beimengungen.

Immerhin mögen Regeln, wie die eben angeführte, die Übersicht über wichtige Reihen polymorpher Körper erleichtern, und vor Allem wird der Nutzen solcher Regeln darin bestehen, daß wir die Auffindung polymorpher Modifikationen systematisch betreiben können, weil wir die Verschiebung der Umwandlungspunkte durch chemische Substitutionen in sehr zahlreichen Fällen richtig voraussagen können¹. Wir kennen jetzt die Beziehung der Polymorphie zur Isomorphie und Morphotropie. Beim Studium der Polymorphie sind wir nicht mehr auf empirische Feststellung zufällig dargebotener Umwandlungserscheinungen angewiesen, sondern wir können nach Belieben polymorphe Modifikationen gegebener Verbindungstypen planmäßig aufsuchen und studieren. Ich möchte besonders hervorheben, daß dies Ergebnis unserer Arbeiten technologisch von großer Bedeutung sein wird, da man von jetzt an bei beliebigen krystallisierten Körpern planmäßig auf die Erzielung möglichst günstiger Strukturarten hin arbeiten kann, sofern die betreffende Technik überhaupt chemische Substitutionen im notwendigen Ausmaße zuläßt.

Ganz allgemein bieten diejenigen Krystallarten ein besonders geeignetes Feld zum Studium der Polymorphie und zur planmäßigen Darstellung polymorpher Krystallarten, in welchen kontrapolarisierbare Radikale vorkommen. Da die Kontrapolarisation besonders leicht durch die thermodynamischen

¹ Die Wahrscheinlichkeit richtiger Voraussage wird zur Gewißheit gesteigert, wenn wir durch einige Probe-Substitutionen im betreffenden Strukturtypus den Richtungssinn der Änderungen festgestellt haben.

Faktoren beeinflusst werden kann, findet man bei solchen Stoffen besonders häufig den Fall verwirklicht, daß innerhalb eines relativ kleinen Temperaturgebietes oder Druckgebietes *mehrere* Krystallarten auftreten. Es sei hier an die Polymorphie-Erscheinungen der Sulfate, Molybdate, Silikate, Karbonate und Nitrate erinnert. Enthält ein Körper *mehrere* kontrapolarisierbare Radikale, so ist *besonders* reiche Mannigfaltigkeit der Polymorphie zu erwarten; es sei hier nur das Beispiel des Ammoniumnitrats genannt, mit den Radikalen NH_4 und NO_3 .

Nur in zwei Arten von Fällen kann es misslingen, einen bestimmten Strukturtypus durch zielbewußte Substitution darzustellen, und zwar liegt in jenen beiden Arten von Fällen die Ursache des Mißerfolges nicht etwa in einem Versagen des Prinzips, sondern in der nur beschränkten Anzahl von Atomarten, welche uns hier auf der Erde zur Verfügung stehn.

Die erste Art von Fällen beruht darauf, daß zur betreffenden erfolgreichen Substitution so große oder so kleine Atomarten angefordert werden müßten, daß es die Variationsgrenzen unseres Elementensystems überschritte. Wollen wir zum Beispiel durch Vergrößerung des Erdalkali-Atoms vom Perowskittypus der Titanate zum nächstfolgenden Strukturtypus ABX_3 gelangen, so genügt es nicht, das Ca durch Sr oder Ba zu ersetzen (vergl. S. 97—100), sondern es müßte ein noch größeres Erdalkali-Atom angewandt werden, entweder das so kostbare Radium-Atom oder, falls dieses nicht ausreichen sollte, sogar ein so großes zweiwertig positives Atom, daß es die Grenzen der bekannten Elementenreihe überschritte. Ebenso können manche Polymorphie- und Morphotropie-Fälle der Silikate nicht verwirklicht werden, weil wir kein kleineres zweiwertiges Metall-Atom als jenes des Berylliums besitzen.

Die zweite Art von Fällen beruht darauf, daß mitunter die Eigenschaftsänderung, welche man durch planmäßige Substitution zu erzielen wünscht, gerade in einem Intervall erfolgt, in welchem keine substituierende Atomart geeigneter Wertigkeit vorliegt, so daß wir nicht Polymorphie, sondern nur Morphotropie beobachten. So ist der Sprung zwischen den Verbindungen des Bors und jenen des Aluminiums so groß, daß die Erscheinung der Isopolymorphie meist nicht zur Beobachtung gelangt, und sie kann in diesem Falle auch nicht durch Vermittelung einer dazwischenliegenden positiv dreifach geladenen Atomart studiert werden.

Die organische Krystallochemie, mit ihren so reichen Substitutionsmöglichkeiten, wird indessen reichen Ersatz für diese naturgegebenen Lücken der anorganischen Krystallochemie bieten.

Zur Konstitution der Silikate.

Unsere Ergebnisse über die Beziehungen zwischen Krystalstruktur und chemischer Zusammensetzung gestatten bereits einige Schlussfolgerungen über die Konstitution der Silikate. Da die Konstitution der Silikate für Fragen der Geochemie sehr wichtig ist, bringe ich an dieser Stelle einige Bemerkungen über Silikatchemie¹.

Unsere Untersuchungen an Verbindungen, welche ein Radikal BX_4 enthalten, sowie die früher vorliegenden Arbeiten über derartige Stoffe, ergeben mit Bestimmtheit das Resultat, daß in einer Anzahl von Silikaten ein Radikal SiO_4 vorkommt.

Dies gilt vor Allem für die Orthosilikate vieler zweiwertiger Metalle. Die sehr nahen krystallochemischen Beziehungen zwischen Orthosilikaten einerseits, Sulfaten, Chromaten, Molybdaten etc. andererseits, zeigen mit Bestimmtheit, daß in Silikaten des Olivintypus und in solchen des Phenakitypus das vierwertig negative Radikal SiO_4 auftritt.

Die Verbindungen Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4
und Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4

sind unzweifelhafte Orthosilikate, Verbindungen der zweiwertig positiven Ionen von Magnesium, Zink etc. mit dem vierwertig negativen Ion SiO_4 . Wir finden ferner, daß dieses Ion der Orthokieselsäure sich in Bezug auf Kontrapolarisation dem zweiwertig negativen Ion SO_4 sehr ähnlich verhält.

Der Durchmesser des vierfach positiven Siliciums, den ich zu 0,39 Å annehme (vergl. S. 36), hat dieselbe Größenordnung wie der Durchmesser des sechsfach positiven Schwefels (zu 0,34 Å, geschätzt). Eine recht nahe krystallochemische Analogie zwischen Sulfaten und Orthosilikaten, etwa zwischen K_2SO_4 und Mg_2SiO_4 ist daher nicht erstaunlich.

Was den räumlichen Bau der Gruppe SiO_4 im Olivin anbelangt, dürften wir nach Analogie mit der Gruppe BeO_4 im Chrysoberyll nach W. L. BRAGG und G. B. BROWN² annehmen, daß es sich um räumlich etwa tetraedrisch angeordnete Sauerstoff-Atome um das zentrale Silicium-Atom handelt, ein Bau, welcher für die Gruppe SO_4 durch WASASTJERNAS (l. c.) Untersuchung des Calciumsulfats erwiesen ist.

Im Phenakit (Be_2SiO_4) hat die Gruppe SiO_4 höchst wahrscheinlich eine merkbare räumliche Erweiterung erfahren, verglichen mit den Atomabständen im Olivin, und gäbe es ein noch kleineres positiv zweiwertiges Ion als jenes des Berylliums, würden wir sogar einen Spinell der Formel R_2SiO_4 dar-

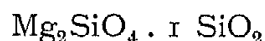
¹ Ich möchte bemerken, daß dieser Abschnitt mehr spekulativer Art ist als die andern Teile der Abhandlung, daß er aber vielleicht doch von Nutzen sein könnte, wenn er experimentelle Untersuchungen anregt.

² Zeitschr. f. Krystallogr., 63, 1926, S. 122.

stellen können, in welchem das Radikal SiO_4 noch weiter gedehnt wäre. Bei den Titanaten kennen wir ja die analoge Struktur des Mg_2TiO_4 .

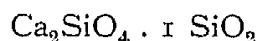
Die sogenannten „Metasilikate“ MgSiO_3 (Enstatit und polymorphe Modifikationen) und CaSiO_3 (Wollastonit) entsprechen kristallochemisch keinen bekannten Krystalltypen der Verbindungen ABX_3 .

Das sogenannte Magnesiummetasilikat MgSiO_3 ist daher offenbar als Magnesiumorthosilikat + „Krystall-Siliciumdioxid“ aufzufassen, also



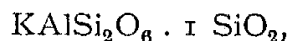
entsprechend der Formel, welche schon P. NIGGLI in seinem Lehrbuch gebracht hat. Das inkongruente Schmelzen des Enstatits¹, unter Spaltung in Orthosilikat und Kieselsäure erinnert ja ganz an die Spaltung eines Krystallwasser-haltigen Salzes.

Analog könnte der Wollastonit als

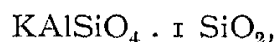


aufgefaßt werden, während die bei hoher Temperatur stabile Form des $1 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ SiO}_2$ möglicherweise wirklich einer Struktur ABX_3 entsprechen könnte, ebenso das hexagonale $1 \text{ SrO} \cdot 1 \text{ SiO}_2$.

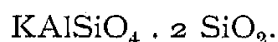
Man könnte den, wie Enstatit, inkongruent schmelzenden, Orthoklas als einen Leucit + Krystall-Siliciumdioxid auffassen, etwa



den Leucit als Kaliophililit mit Krystall-Siliciumdioxid, etwa



demnach den Orthoklas als



Derartige Zerlegungen von Formeln mögen zwar in vielen Fällen eine müßige Spielerei bedeuten, in diesem Falle scheinen die neuen Formeln aber eine Möglichkeit zum Studium der Silikat-Konstitution zu bieten, im Anschluß an meine Darlegungen über die kristallochemische Analogie zwischen den Ionen SiO_4 und SO_4 . Es müßte nämlich gelingen, aus Sulfaten sozusagen „Strukturmodelle“ dieser Silikate herzustellen.

Es scheint mir, daß Wege hierzu vorliegen; und zwar könnte das Sulfat KLiSO_4 , welches kürzlich von A. J. BRADLEY² untersucht ist, den Weg zum Verständnis der Silikate des Typus KAlSiO_4 öffnen, die Hydrate und Ammoniakate solcher Sulfate sodann den Weg zum Leucit und Orthoklas.

¹ Nach der bekannten Untersuchung von O. ANDERSEN und N. L. BOWEN.

² Phil. Mag., 49, 1925, S. 1225.

Zur energetischen Begründung allgemeiner Gesetze über Isomorphie, Polymorphie und Morphotropie.

Ich habe versucht, in der vorliegenden Abhandlung zu zeigen, daß Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie eng zusammengehörige Erscheinungen sind, in denen die krystallochemischen Eigenschaften der Stoffe zum Ausdruck kommen; die krystallochemischen Eigenschaften werden wiederum bedingt von Größe und Polarisations-eigenschaften der Atome und Ionen, aus denen die Stoffe gebaut sind.

Nachdem ich im ersten Abschnitte, größtenteils auf Grundlage neuen experimentellen Materials, die Größen der Krystallbausteine erörtert hatte, im zweiten Abschnitte eine Übersicht über die Polarisations-eigenschaften gebracht hatte, versuchte ich im dritten und vierten Teile die Erscheinungen der Isomorphie, der Morphotropie und der Polymorphie als Funktion von Eigenschaften der Bausteine darzustellen.

Ich zeigte, daß die Krystallstruktur eines Stoffes von Größe und Polarisations-eigenschaften der Bausteine derart bedingt ist, daß wir für die Bausteine des Krystalls in vielen Fällen bereits bestimmte Größenverhältnisse angeben können, welche zur Erzielung bestimmter Krystallstrukturen notwendige Vorbedingung sind. So fanden wir, daß der Rutiltypus der Verbindungen AX_2 die Vorbedingung erfordert, daß die Radien der Bausteine A und X in einem ganz bestimmten Größenverhältnis zu einander stehn, derart daß der Quotient $R_A : R_X$ nur Werte zwischen ca. 0,4—0,45 und 0,67 besitzen darf. Bei höherem Werte des Quotienten entsteht die Fluoritstruktur, bei kleinerem Werte entstehn meistens die sogenannten Schichtengitter.

Analog fand ich bestimmte Grenzen für den Korundtypus der Verbindungen A_2X_3 , für den Perowskittypus der Verbindungen ABX_3 , und die Beispiele ließen sich ohne Schwierigkeit aus dem mir vorliegenden Materiale bedeutend vermehren.

Die Zahlenwerte der Radienquotienten für derartige „Struktur-grenzen“ wurden rein empirisch ermittelt, durch systematische Untersuchung möglichst zahlreicher Krystallarten, ebenso wie auch meine Werte der Ionenradien und Atomradien auf rein empirischen Daten beruhn¹. Nun erscheint mir die Frage von Wichtigkeit, ob die empirisch ermittelten „Grenzen“ der Radienquotienten eine theoretische Begründung finden können.

Ein Weg zur theoretischen Erklärung der Grenzquotienten scheint mir in einer Betrachtungsweise vorzuliegen, welche A. MAGNUS² in einer Unter-

¹ Mit Ausnahme der Radien von einwertig negativem Fluor und zweiwertig negativem Sauerstoff, welche auf Grundlage von WASASTJERNAS Daten den Ermittlungen meiner Ionenradien zu Grunde gelegt wurden.

² A. MAGNUS, Über chemische Komplexverbindungen, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 124, 1922, S. 288.

suchung über chemische Komplexverbindungen angewandt hat, um Fragen der Koordinationsbindung zu lösen. MAGNUS behandelt unter Voraussetzung elektrostatischer Kräfte das Problem, in welcher Anzahl und in welcher Anordnung negative Ionen sich um ein positives Zentralatom anlagern können.

Er behandelt nur den Fall der Bildung eines Einzel-Komplexes oder Einzel-Moleküls aus den Komponenten; aber seine Betrachtungen lassen sich ohne weiteres auf den festen Aggregatzustand übertragen. Der Vergleich zwischen der Bildung von Komplexverbindungen und der Bildung von Krystallstrukturen ist ja durchaus naheliegend; und schon von Seiten vieler Forscher (P. P. EWALD, P. PFEIFFER und anderen) sind Gesichtspunkte der Komplex-Chemie zur Erörterung von Fragen des Krystallbaues herangezogen worden.

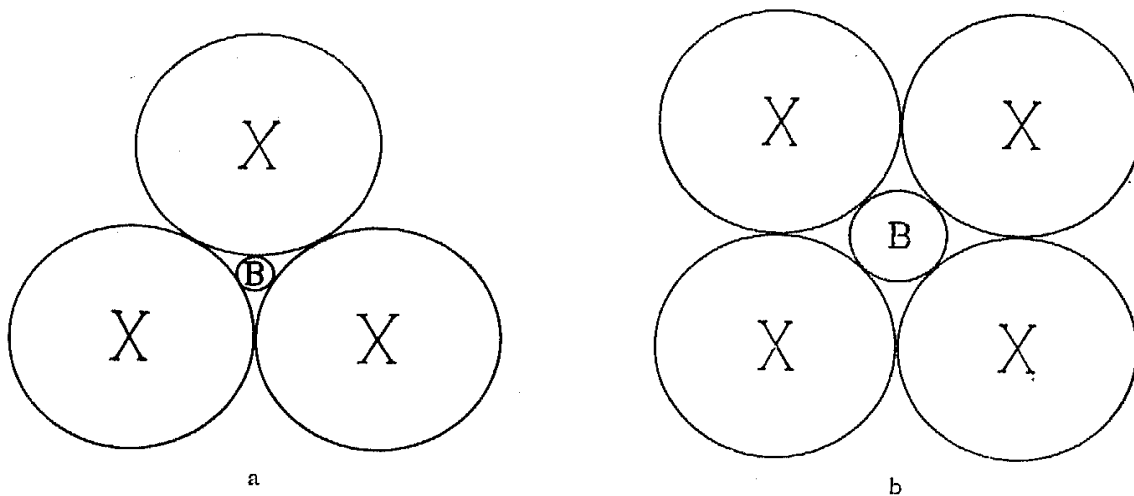


Fig. 5.

A. MAGNUS betrachtet die Wirkungssphären der Ionen als inkompressible Kugeln, deren Radius unserm Ionen-Radius entspricht. Die Anziehungskräfte sind durch die elektrostatischen Wirkungen der Ionenladungen bestimmt. Komplexe werden durch Anlagerung negativer Ionen um ein positives Zentralatom gebildet. Die maximale Koordinationszahl ist nun nicht allein durch die Anzahl Ladungen des Zentralatoms bestimmt, sondern auch durch den Quotienten der Radien der beteiligten Ionen-Arten. Die Figuren 5 a und 5 b nach MAGNUS werden dies veranschaulichen. Auf den Figuren sei B das positive Zentralatom, X seien die angelagerten negativen Ionen, entsprechend Komplexen BX_3 und BX_4 .

Auf den Figuren sind die Ionen-Radien derart dimensioniert, daß die Ionen X gleichzeitig einander und das positive Zentralatom berühren. Ist der Radius von X kleiner, als es diesem Spezialfälle entsprechen würde, so ist Bildung des Komplexes immer noch unbehindert möglich, ist aber der Radius von X *größer* als es gleichzeitiger gegenseitiger Berührung B—X und X—X entsprechen würde, so werden die Ionen X gegenüber dem Zentralatom B nach Außen gedrängt, da wir ja inkompressible Wir-

·kungssphären annehmen und da die Ionen X sich gegenseitig an der Berührung des Zentralatoms hindern würden. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Zentren von B und X ist aber nur unter Arbeits-Aufwand gegen die Coulomb-sche Anziehung durchzuführen. In diesem Umstande sieht MAGNUS den Grund für eine Begrenzung der Koordinations-Zahl, er nennt diesen Grund die „energetische Hinderung“ und berechnet die Größen der Radienquotienten, welche in Komplexen BX_2 , BX_4 , BX_6 usw. als Grenzwerte in Betracht kommen, sowohl für Anordnung der Atome in einer Ebene, wie für eine Anzahl räumlicher Anordnungen. Wir bringen in der folgenden Tabelle einige der Zahlen nach MAGNUS, welche für kristallographisch mögliche Anordnungen speziell in Betracht kommen:

Zahl der Ionen X	Anordnung der Ionen X	$\lim R_B : R_X$
2.....	einander gegenüber	—
3.....	gleichseitiges Dreieck	0,15
4.....	Würfeldiagonalen	0,43
4.....	Quadrat	0,46
6.....	Würfelkanten	0,46
8.....	Würfeldiagonalen	0,74

Die Grenzwerte $\lim R_B : R_X$ bedeuten nicht absolute Hinderungen, welche unüberschreitbar sind, sondern sie bedeuten nur, daß erst nach Überschreiten dieser Grenzwerte die „energetische Hinderung“ einzusetzen beginnt. Diese „energetische Hinderung“ müßte dann durch Gegenkräfte überwunden werden, und diese Gegenkräfte werden in Krystallgittern bis zu einem gewissen Ausmaße auftreten können. Wir können demnach nicht erwarten, daß die Grenzwerte der Radien-Quotienten in unsern Fällen genau innegehalten werden, sondern wir dürfen nur angenäherte Gültigkeit erwarten, um so mehr als ja die ganze Vorstellung inkompressibler Wirkungssphären, an Stelle von nicht-Coulomb-schen Kräften, nur eine erste Annäherung bedeutet.

Wir betrachten nun die Strukturen einiger Verbindungstypen vom Standpunkte der theoretischen Radien-Quotienten¹. Zur Prüfung wählen wir Ionen der Hauptreihe.

Verbindungen AX.

Wir haben Natriumchloridstrukturen und Cäsiumchloridstrukturen zu unterscheiden. Die Natriumchloridstruktur entspricht der Koordinationszahl 6, die Cäsiumchloridstruktur der Koordinationszahl 8. Wir sollen daher erwarten, daß der Quotient $R_A : R_X$ bei einfachen Cäsiumchloridstrukturen zwischen den Grenzen 0,74 und 1,36² gelegen ist.

¹ Wir beschränken die Betrachtungen auf typische Ionen-Gitter. Für Gitter nicht-ionisierter Atome können diese Betrachtungen nicht unverändert angewandt werden, da die „energetische Hinderung“ gerade auf den Ionen-Ladungen beruht.

² Inverser Wert von 0,74.

Wir prüfen diesen Schluß an der Erfahrung:

	$R_A : R_X$
CsCl.....	0,91
CsBr.....	0,84
CsJ	0,75

Diese Quotienten stehen in Übereinstimmung mit den berechneten Grenzwerten; eine solche Übereinstimmung *allein* ist jedoch *nicht ausreichende* Vorbedingung für den Cäsiumchloridtypus. Dieselbe Vorbedingung wäre für die Verbindungen CaO, SrO, BaO erfüllt, welche aber Strukturen des Natriumchloridtypus besitzen. Daher ist die Annahme notwendig, daß für das Zustandekommen des Cäsiumchloridtypus auch bestimmte Bedingungen betreffs der Polarisations-eigenschaften erfüllt sein müssen (vergl. S. 74).

Daß nicht allein die Radienquotienten für das Zustandekommen des Cäsiumchloridtypus maßgebend sind, zeigt sich auch darin, daß sowohl Cäsiumchlorid, wie Bromid und Jodid durch Temperaturänderung in den Natriumchloridtypus übergeführt werden können. Wäre der Unterschied zwischen beiden Strukturtypen *wesentlich* durch den Quotienten der Ionenradien bestimmt, so könnte höchstens Cäsiumchlorid eine solche Umwandlung zeigen, da der Quotient dieses Salzes dem „Grenzwert“ am nächsten kommt.

Verbindungen AX_2 .

Die Fluoritstruktur ist bezüglich der Koordinationsverhältnisse dadurch gekennzeichnet, daß jedes Ion A von acht Ionen X umgeben wird. Man sollte daher erwarten, daß der Radienquotient über 0,74 liegt. Wir haben empirisch gefunden (vergl. S. 75—76), daß der Quotient über 0,67 liegt, eine in Anbetracht der oben genannten Umstände befriedigende Übereinstimmung.

Bei der Rutilstruktur sind die Ionen A von sechs Ionen X umgeben. Wir sollten daher erwarten, daß die Rutilstruktur zwischen den Grenzen 0,74 und 0,46 der Radienquotienten auftritt. Empirisch ist durch unsere Untersuchungen gefunden worden, daß die Grenzen der Rutilstruktur zwischen 0,67 und ca. 0,4—0,45 liegen (vergl. S. 75), eine höchst befriedigende Übereinstimmung. Beim Siliciumdioxid, mit einem Radienquotienten von ca. 0,3 wäre demnach eine Rutilstruktur energetisch sehr ungünstig, deshalb tritt dieselbe nicht auf.

Verbindungen A_2X_3 .

Bei dem Korundtypus befinden sich sechs Atome X um das Atom A, man sollte daher einen Quotienten zwischen 0,74 und 0,46 erwarten, die Erfahrung ergab 0,60 und ca. 0,40. Allerdings ist es zweifelhaft, ob es sich hier um Ionen-Gitter handelt.

Verbindungen ABX_6 .

Von Interesse sind hier besonders die Koordinationsverhältnisse um das Zentralatom B des Radikals ABX_6 . Im Perowskittypus sind sechs Atome X um ein Atom B koordiniert, man sollte die Grenzen 0,74 und 0,46 erwarten; die beobachteten Grenzen sind 0,70 und 0,39; allerdings ist es auch in diesem Falle nicht sichergestellt, ob es sich um Ionen-Gitter handelt. Beim Kalkspat und Natronsalpeter ist hingegen der Charakter des Ionen-Gitters unzweifelhaft; wir haben hier extraordinär niedrige Radien-Quotienten $R_B : R_X$, nämlich bei Kalkspat höchstens ca. 0,2, bei Salpeter höchstens ca. 0,1.

Wir können daher weder bei Karbonaten noch bei Nitraten eine Atomordnung von der Art des Perowskits oder des Ilmenits erwarten. Hingegen ist eine Anordnung stabil, oder doch stabiler, bei welcher je drei Sauerstoff-Atome in der Ebene des Kohlenstoff-Atoms oder Stickstoff-Atoms angeordnet sind, mit einem theoretischen Grenzwert des Quotienten von 0,15.

Die Betrachtung der tatsächlich beobachteten Grenzwerte der Radien-Quotienten, im Vergleiche mit jenen Zahlen die theoretisch zu erwarten sind, wenn eine Änderung der Koordinationsverhältnisse eintritt, erscheinen mir lehrreich.

Es hat den Anschein, daß Morphotropie bei Ionen-Gittern dann eintritt, wenn die Koordinationsverhältnisse¹ aus energetischen Gründen verändert werden. Wir beobachten in einer Anzahl von Fällen bei Änderungen der Koordination, daß der morphotrope Übergang eben bei jenen Werten der Radien-Quotienten eintritt, bei welchen er energetisch gefordert wird. Für Gitter dieser Art und morphotrope Umwandlungen dieser Art können wir also den Satz aufstellen:

Eine morphotrope Umwandlung tritt bei solchen Substitutionen ein, bei welchen der Quotient der Ionen-Radien einer energetisch günstigeren Koordinations-Anordnung entsprechen würde.

Nach diesem Ergebnis erblicken wir also in der morphotropen Umbildung, etwa vom Fluorittypus zum Rutiltypus eine Umbildung von der Achter-Koordination zu der Sechser-Koordination, welche mit dem neuen Radien-Quotienten eine energetisch günstigere Anordnung liefert.

Es hat, nach dem mir vorliegenden Materiale, wie oben gezeigt, den Anschein, als wenn die Haupttypen von Krystallstrukturen einfacher Ionen-Verbindungen je einer bestimmten Koordinations-Art entsprechen. So entspricht der Cäsiumchloridtypus der Verbindungen AX der Achter-Koordination,

¹ Die Änderung der Koordinationsverhältnisse ist zwar *ausreichender*, aber *durchaus nicht einzig möglicher* Grund der morphotropen oder polymorphen Umlagerung. Es gibt Morphotropie und Polymorphie ohne Änderung der Koordinationszahlen, hingegen ist eine Änderung der Koordinationszahlen notwendigerweise mit einer *diskontinuierlichen* Änderung des Krystallgebäudes verknüpft.

der Natriumchloridtypus der Sechser-Koordination. Es entspricht bei Verbindungen AX_2 der Fluorittypus der Achter-Koordination von X um A, der Rutiltypus der Sechser-Koordination von X um A.

Der Übergang von einem solchen Haupttypus der Struktur zu einem andern Haupttypus ist mit einer vollständigen Umbildung der Koordinationsart verknüpft, sei es nun, daß dieser Übergang durch Polymorphie oder durch Morphotropie vollzogen wird. Nun kann der Fall eintreten, daß eine bestimmte Koordinationsweise, beispielsweise vom Fluorittypus, nicht unmittelbar in die Koordinationsweise des Rutiltypus übergeht, sondern daß schon eine *partielle* Umlagerung der Krystallbausteine zu einem energetisch ausreichenden Ergebnis führt. Eine solche partielle Umbildung einer hochsymmetrischen Anordnung, welche gegen eine andere, ebenfalls hochsymmetrische Anordnungsweise hinzielt, führt selbst zu einem Bau mit *verminderter Symmetrie*. Beispielsweise mögen aus einer Achter-Koordinations-Sphäre zwei der koordinierten Atome abgedrängt, aber nicht ganz entfernt werden. In Erscheinungen dieser Art suche ich die Erklärung dafür, daß selbst bei chemisch sehr einfachen Körpern, deren Radien-Quotienten nahe der Grenze zwischen zwei Hauptstrukturen gelegen sind, mitunter scheinbar unmotiviert *niedrigsymmetrische Krystallarten* auftreten können. — Ein typisches Beispiel für diese Erscheinung bildet die monokline Krystallart des Zirkondioxydes, an der Grenze zwischen Fluoritstruktur und Rutilstruktur (Radien-Quotient = 0,67); vielleicht gehört hierher auch die niedrigsymmetrische Krystallart des Kupfermonoxydes, an der Grenze zwischen Monoxyden des Natriumchloridtypus (wie NiO) und (nicht-ionisierten) Monoxyden des Zinkoxydtypus (wie ZnO).
