

Werk

Titel: Zur Leptonenkunde als Feinbaulehre der Stoffe

Autor: Rinne, F.

Ort: Berlin

Jahr: 1917

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0005|log54

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Fünfter Jahrgang.

26. Januar 1917.

Heft 4.

Zur „Leptonenkunde als Feinbaulehre der Stoffe.“

Von Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne, Leipzig.

In einer „Zur ältesten und zur neuesten Kristallographie“ überschriebenen Veröffentlichung in dieser Wochenschrift¹⁾ habe ich versucht, den außerordentlichen Fortschritt zu kennzeichnen, den die Kristallographie erfahren hat in Verfolg der großen Entdeckung, daß Röntgenstrahlen beim Eintritt in Kristalle gebeugt werden. Es wirken letztere ganz im Sinne der regelmäßig dreidimensional periodisch angeordneten Gitter, wie sie die Theorie der Kristallstruktur seit *Bravais* vorausgesetzt hat. So waren in Verfolg der *Laueschen* Ideen mit einem Schlage drei große wissenschaftliche Werte gewonnen: die Natur der Röntgenstrahlen als außerordentlich kleinwellige Lichtbewegung sichergestellt, die Kristalle als Raumgitter bestätigt und die mehr als zweitausendjährige Frage nach der Existenz der „Atome“ in bejahendem Sinne experimentell beantwortet.

1.

Sei es gestattet, im folgenden die einschlägigen Verhältnisse in einem über den Rahmen der Kristallographie hinausgehenden, also allgemeineren Sinne zu würdigen. Sind doch Chemie, Physik, Kristallographie und Naturphilosophie am Thema gleichmäßig interessiert; wenn man auch die räumliche Anordnung der Atome eines Stoffes geradezu als Stereochemie bezeichnet hat, so ist nicht zu verkennen, daß sich eine Stereophysik daneben entwickelte. Sie nimmt insbesondere Bedacht auf die Bewegungserscheinungen im Aggregat der Molekeln und in diesen selber, um solche kinetischen Verhältnisse in Beziehung zu anderen physikalischen Umständen, insbesondere zur Optik, zu setzen. So sind also aus dem alten Leukipp-Demokrit-Epikurischen Stamme der Atomlehre drei Zweige der Wissenschaft erwachsen: Stereochemie, Stereophysik und Kristallstrukturlehre, deren natürliche Zusammengehörigkeit zu einer Wissenschaft mehr und mehr heraustritt. Ich habe vorgeschlagen, sie *Leptonologie* (Leptonenkunde, Leptonistik) zu nennen (von *λεπτός*, zart, fein) in Ansehung des Umstandes, daß es sich um die Lehre von den Eigenschaften und der Aggregation der Feinbauelemente der Materie, den Molekeln, Atomen und Elektronen handelt.

Ein großer Fortschritt der Feinbaulehre ist es, daß Maßzahlen mehr und mehr in ihr eine Rolle spielen, während früher lediglich die Anzahl der Atome in der Molekel und hinsichtlich

der Atomlagerung nur Schätzungen des Abstandes und der Tensorrichtung in Betracht kamen. Die röntgenogrammetrischen Untersuchungen an Kristallen bergen das glückliche Moment, den absoluten Abstand der Atomschwerpunkte in genau bekannten Richtungen ausfindig machen zu können, ein Umstand, der darin begründet ist, daß die Röntgenwellenlängen und die Strukturebenenabstände des kristallinen Gefüges in einer einfachen Beziehung stehen, die sich zufolge der harmonisierenden Größenordnung dieser Maße experimentell erkunden läßt. Auch bei Flüssigkeiten gestatten die Maße der Aggregation die Anwendung der Röntgenlichtwellen zur quantitativen Erforschung der Baulängen, wie ausgezeichnete Untersuchungen von *Debye* und *Scherrer* am Benzol gezeigt haben: seine Strukturmaße fallen in die Größenordnung der X-Strahlen und sind zufolge der verhältnismäßig dichten Molekelpackung experimentell zu fassen. Bei der Erkundung von Gasen steht die dünnbesäte Versammlung der Molekeln dem Experiment entgegen. Da sind es dann weit- und tiefgreifende mathematische Überlegungen, die an das Ziel, zur quantitativen stereochemischen Formel, geführt haben.

Die Versuchsmethoden, welche solch große Ergebnisse erreichen ließen, gehen zurück auf den Vorschlag *M. v. Laues*, zur Beugung der Röntgenstrahlen die der Feinheit letzterer angepaßten Raumgitter der Kristalle zu benutzen. Die Ausführung dieses Vorschlages durch *Friedrich* und *Knipping* erfüllte *Laues* Erwartung in glänzendster Weise. Man erhielt auf photographischen Platten Sinnbilder des Feinbaues der kristallinen Materie von der allgemeinen Art, wie es das Schema Fig. 1 vorstellt²⁾.

Ein äußerst nützlich Moment wurde in der Deutung und Nutzbarmachung des Röntgeneffektes an Kristallen durch die Überlegungen von *W. H.* und *W. L. Bragg* hineingetragen: alle die Sekundärstrahlen, die mit dem Primärstrahl das Muster eines Lauédiagramms geben, lassen sich als Reflexionen an inneren Strukturebenen des Kristalls auffassen, wobei die einfache Beziehung $n\lambda = 2d \sin. \alpha$ ausschlaggebend ist³⁾. Durch Erforschung der Größe *d* nach verschiedenen Richtungen im Kristall und einschlägige Überlegungen über die Beeinflussung der Re-

¹⁾ Hinsichtlich der näheren Deutung der Erscheinung vergleiche die Veröffentlichungen von *Sommerfeld* und dem Verfasser in dieser Wochenschrift 1916, Heft 1 und 2 bzw. Heft 17 und 18.

²⁾ Mit $n = 1, 2, 3, \dots$, λ = Wellenlänge des angewendeten Röntgenlichtes; d = Abstand der reflektierenden Strukturebenen und α = Spiegelungswinkel.

¹⁾ 1916, Heft 17 und 18.

flexionen monochromatischen Röntgenlichtes kann man ein Bild vom Aufbau der betreffenden kristallinen Materie gewinnen. Schließlich ist von besonderem methodischen Interesse ein höchst eleganter Ausbau der röntgenogrammetrischen Untersuchung durch *P. Debye* und *P. Scherrer*. Sie benutzen nicht wie *M. v. Laue* und die *Braggs* orientierte Kristallplatten, sondern feinstes kristallines Pulver. In ihm liegen die Teilchen wirt. Von Strukturebenen reflektieren das primäre

wendung eines zylindrischen Films, in dessen Längsachse das Kristallpulver in Stäbchenform aufgestellt und quer dazu durchleuchtet wird, kommt es zu verwickelteren Schnitten. Fig. 5 führt das (auch an einem aufgerollten Film) vor.

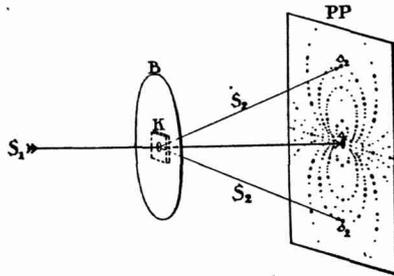


Fig. 1. Schema der Entstehung eines Lauediagramms. S_1 Primärstrahl, B Blende, K Kristall, S_2 Sekundärstrahlen (Beugungsstrahlen), PP photographische Platte mit den Durchstichen von S_1 in s_1 und S_2 in s_2 .

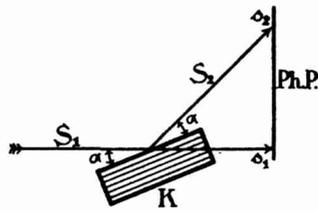


Fig. 2. Reflexion der Röntgenstrahlen an einem Kristall.

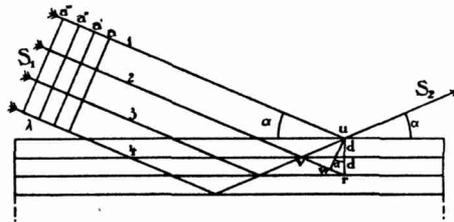


Fig. 3. Deutung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen als Beugung.

monochromatische Röntgenlicht, das durch die Pulvermasse dringt, jeweils natürlich nur die mit schicklicher α -Lage; solche finden sich bei der gleichmäßig wirren Lagerung der pulverigen Kristallteile jeweils rundum, so daß also ein Reflexionskegel mit der Öffnung 2α und mit seiner Achse in Richtung des Primärstrahles die Folge ist. Entsprechend entstehen damit konaxiale Kegel für andere Winkel α . Eine senkrecht zum Primärstrahl gestellte photographische Platte würde das sekundäre Röntgenlicht also in konzentrischen Kreisen durchschneiden. Bei An-

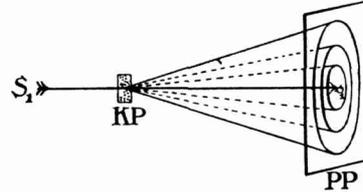


Fig. 4. Schema der Entstehung eines Debye-Scherrer-Diagramms.

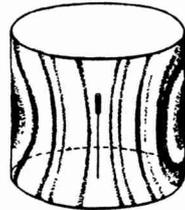


Fig. 5a. Aufnahme eines Debye-Scherrer-Diagramms.

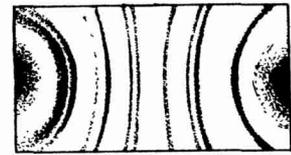


Fig. 5b. Aufgerollter Film mit Debye-Scherrer-Aufnahme.

2.

Von den großen stereochemischen Erfolgen, die insbesondere durch die Verfahren nach den *Braggs* erzielt wurden, sind in dieser Wochenschrift bereits einige Beispiele bekanntgegeben.

Nach den neueren Untersuchungen können nun aber Glieder einer vollständigen Reihe der Zustände aufgestellt werden, in der sich die Stoffe befinden, sei es als Gas, Flüssigkeit oder als Kristall.

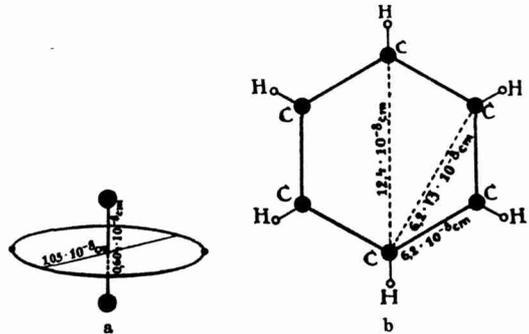


Fig. 6a. Wasserstoffmolekel nach Debye und Scherrer.
Fig. 6b. Benzolmolekel nach Debye und Scherrer.

Die mathematischen Erörterungen von *Debye* und *Scherrer* ließen auf ein Sinnbild der Wasserstoffgasmolekel entsprechend Fig. 6a schließen: Zwei Atomkerne sind $0,8 \cdot 10^{-8}$ cm voneinander entfernt; um ihre Achse bewegen sich in äquatorialem Kreise diametral zwei Elektronen im Ab-

stande $1,05 \cdot 10^{-8}$ cm mit einer linearen Geschwindigkeit von 2300 km/sec.

Für den Typus des flüssigen Zustandes liegt nach den Untersuchungen *Debyes* und *Scherrers* als auch zahlengemäß ergründetes Beispiel das Benzol vor. Sein Molekül ist in Fig. 6b dargestellt, aus der Anzahl, Abstände, Lagerung der Kohlenstoffatome (die Wasserstoffatome sind willkürlich eingefügt) zu ersehen sind. Alles zusammen erstaunliche Erfolge der neueren Röntgenogrammetrie.

Hinsichtlich der Kristalle seien hier einige Formelschemata wiederholt, die dem Leser dieser Wochenschrift bereits vorlagen, hier aber weiter verwertet werden sollen.

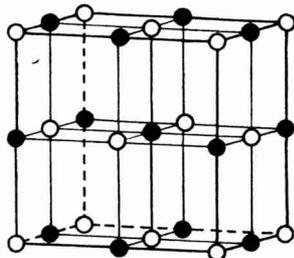


Fig. 7 a.

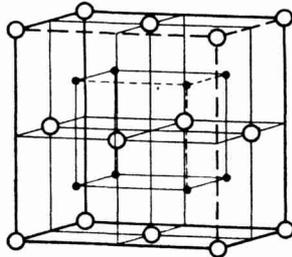


Fig. 7 b.

Fig. 7a und 7b. Kristallstruktur von Steinsalz (NaCl) und Flußspat (CaF_2) nach W. H. Bragg und W. L. Bragg.

In dieser Hinsicht erscheint es besonders wesentlich, die grundlegende Frage nach der *Raumeinheit der Stoffe* zu beantworten. Als solche ist bei den Gasen zweifelsfrei die Molekel gegeben. Sie tritt bei ihnen in großer Zahl, in gleicher Bauart sich chaotisch wiederholend, nebeneinander, also abzählbar auf. In weiten Abständen voneinander, bei ihrer Kleinheit aber doch in riesiger Zahl im cbcm vorhanden, verfolgen z. B. die H_2 -Molekel „nomadisierend“ geradlinige Bahnen, die zufolge des Abpralls der elastischen Teilchen voneinander und von der Gefäßwand in wirrer Zickzackform, mit gleichbleibender mittlerer Geschwindigkeit, durchlaufen werden. Als Ganzem kommt dem Gase Isotropie durch Mittelwerte zu. Verknüpfende Kräfte äußern sich nur innermolekular. Das Wasserstoffgas ist also zufolge seines Bestrebens

nach unendlich großer Dispersität seiner Molekeln ein für sich gestaltloses, einen jeden Raum erfüllendes Durcheinander sehr regelmäßiger Gebilde. Die Fortsetzung der geometrischen Periode seiner Partikel würde die chemische Natur des Stoffes ändern.

Diese Eigenschaften des Wasserstoffgases kommen — mutatis mutandis, also in ihrer allgemeinen Form —, wie bekannt, jedem Gase zu, und die Gleichmäßigkeit der Eigenschaften, wenigstens im normalen Zustande der Stoffe, ist es, die sich in für Gase durchweg gültigen Gesetzen (in der gleichmäßigen Volumbeeinflussung bei Temperaturwechsel und in der gleichen Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen) äußert.

Auch bei *Flüssigkeiten* wird man sich die Molekeln abzählbar und in chaotischem Zusammensein nebeneinander für sich beweglich vorzustellen haben, wenn auch schon Kraftlinien sich von einer zur anderen Molekel schlingen und allerlei Nüancierungen in der Hinsicht vorkommen. Die größere Nähe der Teilchen bringt das schon mit sich¹⁾. Beträgt doch der Raum zwischen den einzelnen Benzolringen nach *Debye* und *Scherrer* nur etwa $1,19 \cdot 10^{-8}$ cm. Je nach der Natur des Stoffes verschieden werden sich zwischen den nahe bei einander liegenden Molekeln wechselseitig bindende Kraftlinien schlingen, den Zustand der Dinge je nach der Art des Falles verschieden beeinflussend, so daß die allgemeinen Gesetze, wie sie bei Gasen gelten, nicht mehr herrschen, es sei denn, daß große Verdünnung besteht. Die zwischenmolekularen Kräfte sind nicht stark genug, eine ständige volle Gleichrichtung der Molekel zuwege zu bringen; eine Fortführung des Baus der Molekel als Raumeinheit durch Wachstum findet nur in dem Sinne statt, daß die lockere Verschlingung der Molekeln von einer zur anderen räumlich beliebig weit ausgedehnt werden kann. Durch Mittelwerte ist das Ganze isotrop. Als ideale Raumbegrenzung kommt ihm Kugelform zu.

Die *kristalline Materie* wird durch Sinnbilder, wie sie in den Fig. 7a und b dargeboten sind, gekennzeichnet. Alle solche Schemata sind natürlich in der gleichen Periodizität der Atomanordnung unendlich oft zum sichtbaren Kristall fortgesetzt zu denken: in einem würfelförmigen Steinsalzkriställchen von 1 mm Dicke hat sich die in Fig. 7a gezeichnete räumliche Periode bereits 1,8-millionenmal in jeder Würfelkantenrichtung wiederholt. Die Frage nach der Molekel als individueller Einheit dahin zu beantworten, daß sie in diesen fundamentalen Raumteilen der beispielsweise gezeichneten Figuren vorlägen, würde verfehlt sein. Die Ausschnitte der Fig. 7a und b aus der Kristallmasse sind in der Molekel-

¹⁾ Ein cbcm Luft enthält etwa $2,6 \cdot 10^{19}$ Molekel mit Abständen etwa 35-mal größer als ihr Durchmesser, ein cbcm flüssiger Luft indes tausendmal mehr und dementsprechend mit Abständen von etwa dem dreifachen Molekeldurchmesser.

frage ganz belanglos; sie stellen keineswegs solche physikalisch-chemische Individuen dar, wie schon daraus ersichtlich ist, daß man z. B. beim Stoff der Fig. 8 ebensogut den Ausschnitt Fig. 8a, b oder andere mehr machen könnte, was dann Molekel ganz verschiedener Form im selben Stoff geben würde.

Damit soll indes nicht gesagt sein, daß der chemische Zusammenhang im kristallinen Zustande kennzeichnenderweise rein atomistisch sei. Wie schon *W. H.* und *W. L. Bragg* erkannten und besonders *P. Niggli*¹⁾ ausführlich erörterte,

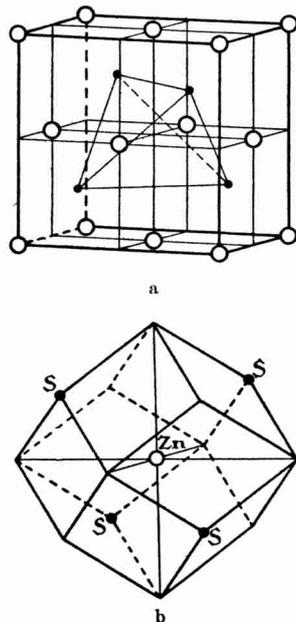


Fig. 8a und 8b. Kristallstrukturausschnitte von Zinkblende (ZnS).

heben sich geometrisch nicht selten „elementare Baugruppen“ (*Niggli*) heraus (Fig. 9), so Doppelatome S_2 beim Eisenkies, Trielatome O_3 bei Kalkspat und Korund, eine Ionengruppe CO_3 beim Kalkspat (*Johnsen*); beim Korund kann man sogar molekelartige Atomkomplexe Al_2O_3 im Kristallbau geometrisch erkennen. In anderen Fällen tritt ein solcher Verband atomgeometrisch nicht heraus, so beim Steinsalz (Fig. 7a).

Diese Gliederung des Kristallgebäudes in Baugruppen muß sich natürlich auch physikalisch geltend machen. Gerade in der Hinsicht ist eine Äußerung von *W. Nernst*²⁾ bedeutsam. Er vertrat schon 1911 in Ansehung von Untersuchungen *Rubens'* über Reststrahlen auf Grund theoretischer Erwägungen die Meinung, es seien im festen Chlornatrium Na- und Cl-Ionen vorhanden und entsprechendes in ähnlichen Ver-

bindungen. Auch die Untersuchungen von *A. Johnsen*¹⁾ über die Zwillingsgleitung des Kalkspats sind hier von großem Interesse. Es wurde von ihm erwiesen, daß sich bei dieser Operation die gegenseitige Lage der Atome des Radikals CO_3 nicht zu ändern braucht, hingegen eine teilweise, vorübergehende Änderung sich vollziehen muß hinsichtlich der Lagerung von CO_3 zu Ca. Diese mechanische Sonderung der Kalkspatsubstanz $CaCO_3$ gerade in die Gruppen Ca und CO_3 veranlaßte *Johnsen*, sie als Ionengliederung zu bezeichnen.

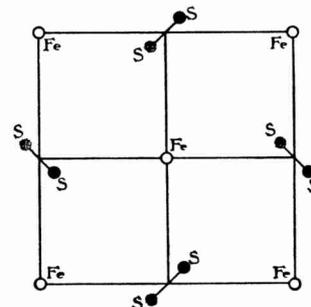


Fig. 9 a.

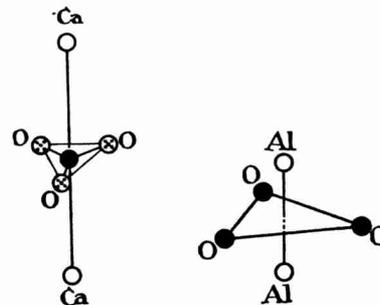


Fig. 9 b.

Fig. 9 c.

Fig. 9. Elementare Baugruppen von S_2 bei Eisenkies (FeS_2), CO_3 bei Kalkspat ($CaCO_3$), Al_2O_3 bei Korund (Al_2O_3).

Von hohem Werte in der Frage der Baugruppen-Aufteilung der Kristalle sind ferner die Untersuchungen von *Cl. Schaefer* und *M. Schubert* über die kurzwelligeren ultraroten Eigenfrequenzen der Sulfate und Karbonate, sowie über das entsprechende optische Verhalten des Kristallwassers²⁾. Es wurde durch *Cl. Schaefer* und *M. Schubert* an 34 Sulfaten erwiesen, daß sich in diesen Salzen SO_4 als Ion erweist, denn in allen wurden gleichmäßig bei 9μ und bei etwa 16μ Stellen ausgeprägter selektiver Reflexion gefunden und Gleichartiges bei 15 Karbonaten an den Stellen $6,5 \mu$, $11,5 \mu$ und $14,5 \mu$ als Kennzeichen für die Baugruppe CO_3 . Entsprechendes gilt für

¹⁾ *P. Niggli*, Die Struktur der Kristalle. Zeitschr. f. anorg. Chemie 1916, 94, 207.

²⁾ Diskussion. Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 1911, 608.

¹⁾ *A. Johnsen*, Die Massengitter des Kalkspates. Phys. Zeitschr. 1914, 15, 712.

²⁾ Annalen d. Phys. IV, 50, 283 und 339, 1916.

das Kristallwasser, das sicherlich regelrecht in das Punktsystem eingeordnet ist.

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

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

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

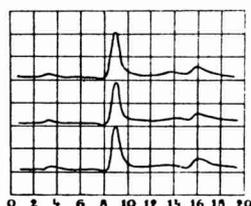


Fig. 10. Übereinstimmende Reflexmaxima bei den wasserhaltigen Sulfaten von Magnesium-Kalium, Kobalt-Kalium, Zink-Kalium nach *Cl. Schaefer* und *M. Schubert*. Die Zahlen geben Wellenlängen in μ an.

Stoffen durchaus verwirft und die Kristalle rein atomistisch gliedert, sowie die gegensätzliche Bravais'sche Meinung, nach welcher jeder Kristall aus Molekeln aufgebaut ist, sind also zwei Gegensätze, die durch unsere Ansicht von der mehr oder minder entwickelten geometrischen Komplexaufteilung des Kristalls verbunden werden.

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

als durch die Baugruppenbetrachtung bereits gesehen ist, eingeschränkt wird, insofern auch hier Elektronenringe Ionen oder Molekel gruppieren.

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

Wie bei den Gasen und Flüssigkeiten gehört zur vollständigen allgemeinen Kennzeichnung des kristallinen Zustandes nun noch die Erörterung zweier Umstände: die *Bewegungsfreiheiten* im Kristall und das *physiologische Moment des Wachstums*. Die bei den Gasen so eminente molekular-individuelle fortschreitende Bewegung gleichwie die innermolekulare Rotations- und Schwingungsfreiheit, von denen besonders erstere bei den Flüssigkeiten starke Reduktionen erfährt, sind bei den kristallinen Körpern noch weiter verringert, und zwar die fortschreitende Bewegung im allgemeinen auf Null. Dann fällt, ganz im Sinne *Starks*, der Begriff des physikalischen Moleküls als eines Massenteilchens mit solcher Freiheit fort. Wie nun aber die Diffusion bei Flüssigkeiten bekundet, daß bei ihnen, wenn auch gegenüber den Gasen stark vermindert, noch fortschreitende Bewegung besteht, so erweist das gelegentlich bei Kristallen experimentell deutlich festzustellende Diffusionsvermögen, daß die Möglichkeit einer solchen Bewegung im kristallinen Zustande nicht völlig erloschen ist. Bekannt sind in der Hinsicht die ausgleichenden Wanderungen von Gold- und Silberteilchen in zonar ungleich zusammengesetzten isomorphen Mischkristallen dieser Stoffe. Sehr beachtenswerte Bewegungen auf makroskopische Entfernungen stellen auch die Entmischungen im festen Zustande etwa von Martensit in Zementit und Ferrit des technischen Eisens, von Kalinatronfeldspat in fast reine Komponenten, die Bildung zahlreicher fester Kriställchen eines Sulfats im festen Syngenit beim Erwärmen u. a. dar, und nicht zum wenigsten von Interesse sind hinsichtlich der Beweglichkeit der Partikel im kristallinen Zustande der Materie Erscheinungen der Sammelkristallisation, etwa bei Metallen und selbst bei Kalkspat¹⁾. Ein starkes Erhitzen von Eisen z. B. macht es durch Parallelstellung der Partikel in wenigen Minuten höchst grobkörnig, und in derselben geringen Zeit kann man den ungemein dichten Solenhofener Kalkstein im mikroskopischen Sinne marmorisieren, ein Vorgang, der sich entsprechend in besonderer Schönheit und Grobkörnigkeit ja bei der natürlichen Kontaktmetamorphose vollzogen hat.

Ein Wachstumsvorgang im Sinne beliebiger Fortsetzung der etwaigen Periode der Atomordnung im Molekül ohne Änderung der chemischen Natur des Stoffes ist stets aus-

¹⁾ *F. Rinne* und *H. E. Boeke*, Über Thermometamorphose und Sammelkristallisation. *Tscherm. Min. und petr. Mitt.* 27, 393, 1908.

geschlossen. Gasmoleküle sind ganz selbständig. Bei Flüssigkeiten sind die Molekel durch lose Verknüpfungen ohne Parallelismus zu erreichen miteinander in losem Zusammenhange, der sich bei Substanzzufuhr beliebig weit fortsetzen kann. Bei Kristallen besteht der Wachstumsvorgang in der beliebig weiten, regelmäßig allseitigen Fortführung der Periodizität, zu welcher die geometrischen Baugruppen, seien es im chemischen Sinne Atome, Ionen oder molekelartige Knäuel, vereinigt sind. So ergibt sich also als Charakterzug der kristallinen Materie die dreidimensional periodische und damit geradlinige Anordnung gleicher Partikel, verbunden mit der Fähigkeit beliebig ausgedehnter Weiterführung des Baus in der nämlichen geometrischen Periodizität durch den Wachstumsvorgang ohne Änderung der chemischen Natur des Stoffes.

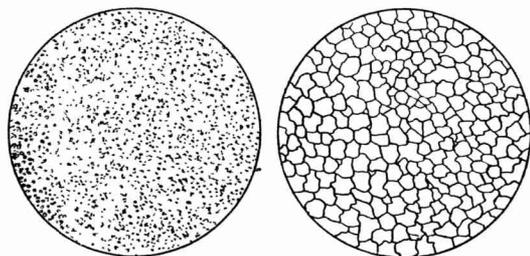


Fig. 11. Künstliche Marmorisierung von Solenhofener Kalkstein durch Sammelkristallisation beim Erhitzen.

3.

Es liegt nahe, als ausschlaggebender Faktor für die Aggregation der Teilchen zum Kristallgebäude folgenden Umstand anzunehmen: Die fortschreitende expansive Molekelbewegung wird beim Kristallisieren auf ein geringes Maß herabgedrückt, weil zufolge der Annäherung der Molekel auf Abstände, die in ihrer Größenordnung den Atomdistanzen entsprechen, bislang innere Molekelkräfte gegenseitig die individuellen Einheiten festhalten. Die früher nomadisierenden oder die doch noch nicht voll heimatberechtigten Molekel gasiger oder flüssiger Stoffe (auch flüssiger Kristalle) werden sich unter mehr oder minder starker innermolekularer Änderung und Stabilisierung gruppieren, so daß die Atome in einer dreidimensional und damit geradlinigen Periodizität lokalisiert werden, die beliebig weit ohne Änderung der chemischen Natur des Stoffes fortgesetzt werden kann. (Bei Kristallen, die sich unter Ausdehnung bilden, dürften besondere Umstände, etwa eine Wiederaufspaltung der polymerisierten Molekel statthaben.) Die Atomgruppierungen der früher abzählbar getrennten Raumeinheiten verschränken sich miteinander. In formell mathematischem Sinne geschieht die Neuordnung nach Atomraumgittern; es handelt sich bei diesen dreidimensional periodischen Reihungen aber um Bauten, bei denen schon geometrisch die Verknüpfung zu höheren Einheiten vorkommt.

Als solche heben sich, in verhältnismäßig noch grobem Sinne, komplexe Baugruppen heraus; sie dürften auch unter den strukturell selbständig erscheinenden Atomen als durch Elektronenringe bewirkte Verbände vorhanden sein.

Für die von P. v. Groth (trotz seiner Auffassung atomistischer Bauart der Kristalle) angenommene Verwendung innermolekularer Bindungen im Kristallgefüge sprechen mancherlei Umstände, so, wie der Genannte betonte, die Verhältnisse des Isomorphismus und der Morphotropie (denen ja das Bestehen von Gruppen wie SO_3 , CO_3 oder von Komplexen wie CH_3 , NO_2 usw. im amorphen und kristallinen Zustande inneohnt), ferner der Umstand übereinstimmender Rhythmen in der chemischen Formel und in der Kristallgestalt (wie z. B. bei dem chemisch und kristallographisch dreizähligen Al_2O_3) und die korrespondierende Enantiomorphie im flüssigen und kristallinen Material. Nicht minder spricht dafür der Umstand, daß im amorphen Zustande der Dinge gewisse Atomgruppierungen vorkommen, die nach den röntgenogrammetrischen Untersuchungen in Teilen von Punktsystemen ihr Analogon haben; so wird z. B. NaCl elektrolitisch aus Na- und Cl-Ionen und in der Kristallarchitektur aus Na- und Cl-Baugruppen aufgebaut¹⁾, und CaCO_3 ist im Kalkspat und in verdünnter Lösung in Ca- und CO_3 -Gruppierung vorhanden. Wie denn auch A. Werners²⁾ Untersuchungen über die Konstitution und Konstellation amorpher komplexer anorganischer Stoffe ihn zu Strukturbildern führten, die dem Kristallgefüge sehr nahe stehen³⁾. Schließlich muß als allgemeiner Grund für die Aufnahme chemisch wichtiger Bindungen aus dem Amorphen ins Kristalline gelten, daß ohne solche entsprechende stereochemische Verknüpfungen die chemische Verwandtschaft amorpher und kristalliner Stoffe nicht verständlich sein würde.

Von höchstem Interesse sind in den in Rede stehenden allgemein wichtigen Fragen die „flüssigen Kristalle“. Sie vermitteln nach meinem Dafürhalten zwischen den gewöhnlichen Flüssigkeiten und den wahren Kristallen und sind gerade durch diese Zwischenstellung von ungemein hohem Interesse. Die unermüdlich durchgeführten, erfolgreichen einschlägigen physikalischen Arbeiten O. Lehmanns im Verein mit den chemischen Bemühungen insbesondere Vorländerns haben den Tatsachenbestand in reichstem Maße ausgebreitet. Er hat letzthin durch W. Voigt eine ausgezeichnete Sichtung erfahren³⁾. Die von ihm als Hauptmoment herausgehobene Auffassung, es liege in den flüssigen Kristallen eine Aggregation von Molekülen vor, die innerhalb gewisser Bezirke aufeinander richtend wirken, stimmt mit

¹⁾ J. Stark, Atomdynamik 1915.

²⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Aufl. 1913.

³⁾ W. Voigt, Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. 17, 76, 1916.

der Meinung des Verfassers überein. Was äußere Kräfte bei gewöhnlichen Flüssigkeiten zuweilen bewirken, die Parallelisierung von Hauptmolekelachsen (etwa beim Nitrobenzol durch magnetische Wirkung), geschieht bei ihnen durch eigene Kraftlinien, die von Molekel zu Molekel verlaufen. Die Isotropie durch Mittelwerte hört dann auf. Förderlich für solche Annäherungen an den Kristallbau ist, wie schon öfter hervorgehoben wurde, die nach *Vorländer* möglichst langgestreckte Struktur der Moleküle. Solche fadenförmige Art wird es eben ermöglichen, daß sich die Raumeinheiten flüssiger Kristalle auf lange Erstreckung ihrer Molekelgestalt sehr nahe kommen; die Parallelrichtung wird dadurch begünstigt. Die innere Beweglichkeit der Molekel dürfte noch sehr rege sein, so daß also z. B. auch bei parallelen Längsrichtungen korrespondierende Atomtellen nicht starr und regelmäßig zueinander

sammensetzung; es geht ihnen also die Raumgitternatur ab.

4.

Übergänge gehören zum allgemeinen Wesen der Materie; ihre Zustandstypen lassen sich scharf unterscheiden und definieren. Die Ausbreitung der Tatsachenfülle und annehmbar erscheinender

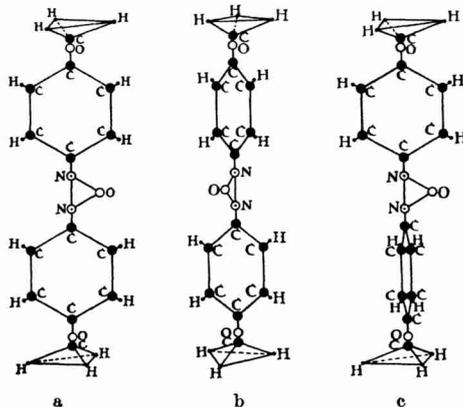


Fig. 12. Schema der Aggregation von Molekeln zu flüssigen Kristallen (Fast-Kristallen).

orientiert sind (wie bei wahren Kristallen), sondern unabhängig voneinander sich in Drehbewegung um die Molekellängsachse befinden können¹⁾. In Fig. 12 gebe ich ein Sinnbild dafür. In ihm wären die drei dargestellten Molekel in beliebiger Höhe, also aneinander längs verschoben und von anderen Molekülen entsprechend umgeben zu denken. Ein Aggregat solcher längsparallel gerichteter, aber noch gleitend und in ihren Teilen beweglicher Molekeln kommt zwar in der Optik einem einachsigen Kristall nahe, hat aber noch nicht alle Eigenschaften eines wahren Kristalls. Es fehlt ihm die Kombination der Qualitäten, die für den wahren Kristall charakteristisch sind: die dreidimensional periodische und damit geradlinige Anordnung seiner Atome und die Möglichkeit beliebig weiter Fortsetzung seiner geometrischen Periode ohne Änderung der chemischen Zu-

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

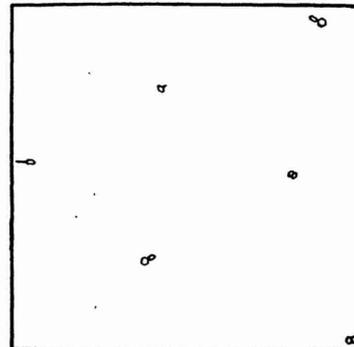


Fig. 13 a.

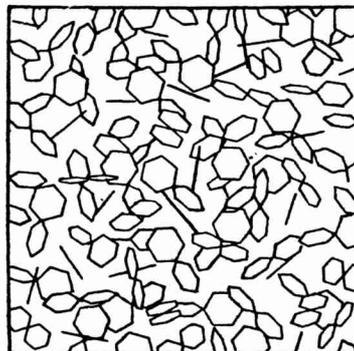


Fig. 13 b.

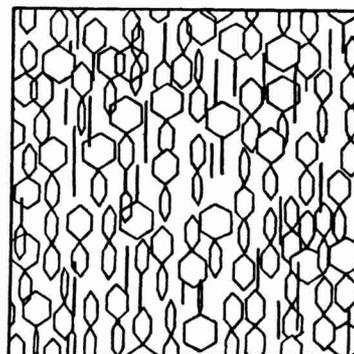


Fig. 13 c.

Fälle zeigt aber, daß Vermittlungsglieder von einem zum anderen leiten. Gase und Flüssigkeiten gehen bei geeigneten äußeren Umständen ineinander über und zwischen den normalen Flüssigkeiten und wahren Kristallen stehen die flüssigen Kristalle, deren Wesen alle Übergänge