

Werk

Titel: Mutationsartige Umwandlung von Kristallen

Autor: Johnsen , A.

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006 | LOG_0317

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Die von *Fajans* vorgeschlagene Definition hat, wie er selbst zugibt, auch noch die unbefriedigende Eigentümlichkeit, daß sie „einerseits einheitliche Elemente (wie die Radioelemente), andererseits Stoffe umfaßt (wie die meisten gewöhnlichen Elemente), von denen wir nicht wissen, ob sie einheitlich sind oder Gemische von Isotopen vorstellen“. *Fajans* meint jedoch, daß dies dem unbefriedigenden Zustande unserer Kenntnisse entspräche¹⁾. Dazu sei mir nur die Frage gestattet: Spiegelt denn etwa die alte Boylesche Definition den damals doch noch viel unbefriedigenderen Zustand der Kenntnisse wieder? — Nicht später einmal sollen wir zu der alten Fassung der Boyleschen Definition zurückkehren, wie *Fajans* vorschlägt, sondern wir haben im Interesse der Klarheit und des Fortschritts in unserer Wissenschaft allen Grund, auch gegenwärtig ihre klassische Form unangetastet beizubehalten.

Das vernünftige Denken ist praktisch stets berechtigt, aus der Tatsache, daß an einem Stoff alle in Betracht kommenden Zerlegungsmethoden stets ohne Ergebnis versucht wurden, auch den Schluß zu ziehen, daß er mit diesen Methoden tatsächlich nicht zerlegt werden konnte und kann. Die Boylesche Definition ist deshalb auch erkenntnistheoretisch unanfechtbar. Dem Umstand, daß auf die meisten unserer Stofftypen eine Reihe von Trennungsvorgängen, deren Ergebnisse noch nicht vorausgesehen werden können, noch nicht angewandt worden ist, wird dadurch Rechnung getragen, daß wir freimütig gestehen: Von den meisten Stofftypen ist zurzeit noch nicht mit voller Sicherheit bekannt, ob sie elementarer Natur sind. Durch die *Fajanssche* Fassung der Elementdefinition wird diese wissenschaftlich doch gewiß recht interessante Tatsache verschleiert statt aufgedeckt. Glaubt *Fajans* hierdurch die aus seinen sonst so folgerichtigen Entwicklungen über den Elementbegriff gezogenen Schlüsse für die Praxis annehmbarer zu machen, so ist im Gegenteil zu befürchten, daß bei dem Widerspruch, der sich notwendigerweise aus den Reihen der Chemiker gegen seine erkenntnistheoretisch bedenkliche Umformung der Boyleschen Definition erheben muß, auch seine übrigen Folgerungen nicht die ihnen gebührende Beachtung finden werden.

Wir kommen so zu folgendem

Ergebnis:

Die Boylesche Definition: *Ein chemisches Element ist ein Stoff, der nicht weiter zerlegt werden kann*, wird dem heutigen Stande unseres Wissens noch vollkommen gerecht; auch erkenntnistheoretisch ist sie unanfechtbar.

Eine Beschränkung ihres Umfangs ist unangebracht, da eine solche materiell nicht zu rechtfertigen ist und ideell mit der geschichtlich gewordenen Vorstellung vom Wesen des chemischen Elements in unvereinbaren Gegensatz tritt.

Den neu gemachten Erfahrungen wird Rechnung

getragen durch Einführung des Begriffs der „Stofftypen“.

Die Stofftypen sind die letzten Einheiten qualitativen Verhaltens, auf die sich die Stoffe durch Zerlegung zurückführen lassen. Dabei wird unter „qualitativem Verhalten“ das gesamte auch im atomaren Bereich konstante²⁾ Verhalten verstanden, soweit es nicht durch die Masse (merklich) beeinflußt wird.

Allein auf Grund des Begriffs der Zerlegung lassen sich die Stofftypen nicht definieren, da die letzten Einheiten qualitativen Verhaltens in vielen Fällen noch weiter zerlegt werden können.

Die letzten Bestandteile, zu denen die Zerlegung führt, sind die chemischen Elemente.

In praxi dürfen wir gut bekannte Stoffe, die bisher noch nicht weiter zerlegt sind, als Elemente bezeichnen; wir haben jedoch zu beachten, daß theoretisch an der elementaren Natur der meisten Grundstoffe noch Zweifel erlaubt sind, da für die Unmöglichkeit, sie mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln weiter zu zergliedern, noch keine Beweise vorliegen.

Die Stofftypen haben, soweit sie nicht mit chemischen Elementen identisch sind, kein definierbares Atomgewicht. Ihre charakteristischste Konstante ist die Moseleysche Ordnungszahl; auf Grund derselben lassen sie sich zu dem „Periodischen System der Stofftypen“ ordnen.

Gemische von Elementen gleichen Stofftypen (Isotopengemische) haben definierbare Verbindungsgewichte²⁾, da sie bei den meisten Reaktionen unverändert bleiben. Es empfiehlt sich, diese Gemische (im Anschluß an *Fajans*) als chemische Stoffarten zu bezeichnen.

Mutationsartige Umwandlung von Kristallen.

Von Prof. Dr. A. Johnsen, Kiel.

I.

Die Bezeichnung der zu beschreibenden Kristallumwandlungen als „mutationsartig“ soll eine Anregung für Biologen bedeuten. Ist es doch zweckmäßig und beliebt, bei der Untersuchung komplizierter Erscheinungen diese mit einfacheren zu vergleichen. Nun sind aber die Vorgänge des Lebens verwickelter als diejenigen der leblosen Materie, und wie man die Lebensbetätigungen einer Amöbe mit der Wirkung von Kapillarkräften in Emulsionen verglichen hat, so mag ein Vergleich zwischen Organismenmutation und der jetzt zu schildernden Kristallmutation für Biologen heuristisch nützlich sein. Am Schluß werden wir auf diesen halben Parallelismus, der etwa demjenigen zwischen einer Geraden und einer ihr entlang ziehenden Wellenlinie gleicht, zurückkommen.

¹⁾ Dieser Zusatz schließt die radioaktiven Eigenschaften aus.

²⁾ Von ihren Atomgewichten zu reden, ist nur in dem beschränkten Sinne gestattet, in dem man auch von einem „Molekulargewicht“ der Luft spricht.

¹⁾ Loc. cit. S. 345 u. 346.

II.

Die plötzliche Umwandlung einer Kristallart in eine andre wurde im Jahre 1823 von dem Chemiker und Kristallographen *Eilhard Mitscherlich* am Schwefel entdeckt; beim Überschreiten von $+95\frac{1}{2}^{\circ}$ C. geht der gewöhnliche „ α -Schwefel“ in „ β -Schwefel“ über, und dieser verwandelt sich in jenen, wenn die Temperatur unter jenen Betrag sinkt. Oberhalb dieser *Umwandlungstemperatur* ist die β -Kristallart beständig, unterhalb ist die α -Kristallart stabil und bei der Umwandlungstemperatur sind beide Arten mit einander im Gleichgewicht wie Wasser und Eis bei der Schmelztemperatur des Eises.

Seit *Mitscherlichs* Entdeckung sind viele Dutzende solcher Fälle beobachtet und genauer untersucht worden. Zuweilen existieren sogar mehr als nur zwei Kristallarten einer Substanz, so daß sich bei einer Temperatur die α -Art in eine β -Art und diese bei einer anderen Temperatur in eine γ -Art umwandelt usw. So liefert z. B. das Wasser nach *G. Tamman* eine große Anzahl von Eisarten, also außer dem gewöhnlichen α -Eis noch ein β -Eis, γ -Eis usw.

Stets ergab sich trotz prozentual gleicher chemischer Zusammensetzung von α -, β -, γ -... Art eine quantitative Verschiedenheit aller physikalischen Qualitäten.

In einem Fall tritt diese, im andern jene physikalische Veränderung stärker hervor. So geht rotes α -Quecksilberjodid oberhalb $+128^{\circ}$ C. in eine gelbe β -Kristallart über (*Mitscherlich*), gelbes α -Silberjodid oberhalb $+145^{\circ}$ in eine feuerrote β -Art: Borazit, ein borhaltiges Mineral, verwandelt sich oberhalb $+265^{\circ}$ unter starker Zusammenziehung in eine β -Art (wie etwa Eis unter Kontraktion schmilzt); *Schmiedeeisen* geht oberhalb $+765^{\circ}$ unter fast völligem Verlust seines starken Paramagnetismus in ein β -Eisen über. Die Schmelze von *Paraazoxyanisol*, einer organischen Verbindung, kristallisiert unterhalb $+134^{\circ}$ unter eigentümlichem Wallen zu doppelt brechenden Tropfen einer sogenannten *flüssigen Kristallart* (*O. Lehmann*), und diese Tropfen wandeln sich unterhalb $+117^{\circ}$ in radialstrahlige Aggregate fester Kristallnadeln um; beim Abkühlen einer Schmelze von *Ammoniumnitrat* sieht man zunächst Kristallisation und dann nach einander mehrere Kristallumwandlungen eintreten, die sich zwischen gekreuzten Nicols durch plötzliche Veränderung der Interferenzfarben verraten.

Bei jeder Umwandlung wird Wärme entweder verbraucht oder geliefert; so wird beim Übergang von 1 Gramm des roten β -Jodsilbers in gelbes α -Jodsilber unterhalb $+145^{\circ}$ C. eine Wärmemenge frei, die 1 Kubikzentimeter Wasser um mehr als 6° C. erwärmen würde.

Auch die *Kristallformen* der verschiedenen Kristallarten einer Substanz sind im allgemeinen völlig von einander verschieden. Daher hat man die durch mehrere Kristallarten ausgezeichneten

Substanzen als *polymorph* und diese Erscheinung als *Polymorphie* bezeichnet.

III.

Oft stehen die Gestalten der α - und der β -Kristalle in deutlicher *morphologischer Beziehung* zu einander. In diesen Fällen bedeutet dann die Bildung der β -Art meist ein Entstehen höherer Symmetrie; hierbei sind zwei Typen zu unterscheiden. Entweder es tritt durch eigentümliche Umlagerung und Verschiebung von Atomkomplexen der α -Art eine vielfache innige Zwillingsbildung ein, die zur β -Art scheinbar kontinuierlich hinüberführt (Beispiele: Borazit, Leuzit, Ceriumsilikowolframat, Natriumnickeltriuranlyazetat-Enneahydrat und andere). Oder es vollzieht sich unter sehr geringen physikalischen und morphologischen Änderungen ohne sichtbare Zwillingsbildung der Übergang in die auch symmetrisch nur wenig abweichende β -Art (Beispiele: α - und β -Salmiak, α - und β -Quarz, α - und β -Kalkspat). Ist dagegen jene morphologische Verwandtschaft nicht vorhanden, dann liefert jeder α -Kristall ein seinen Konturen eingelagertes Aggregat von unregelmäßig orientierten β -Kristallen — eine sogenannte Pseudomorphose (Paramorphose); dementsprechend geht auch bei Abkühlung unter $95\frac{1}{2}^{\circ}$ jedes Kristallindividuum von β -Schwefel in ein regelloses Aggregat von Individuen des α -Schwefels über, welches die Symmetrie des vergangenen β -Kristalles vortäuscht.

IV.

Die *Umwandlungstemperaturen* ermittelt man dadurch, daß man unter langsamer stetiger Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr die Temperatur eines Kristallpulvers fortgesetzt mißt, bis bei der Umwandlungstemperatur an Stelle der stetigen physikalischen Änderungen eine *unstetige* Änderung sich bemerkbar macht. So bestimmt man einen Wechsel der Lichtbrechung oder der Farbe mit dem Mikroskop, eine Wärmeabgabe oder -aufnahme mit dem Thermometer, eine Volumenänderung mit dem Dilatometer. Die Umwandlungstemperatur des Zinns kann dilatometrisch daran erkannt werden, daß sich unterhalb $+20^{\circ}$ C. das gewöhnliche Zinn plötzlich um $3\frac{1}{2}$ Volumenprocente ausdehnt und in β -Zinn übergeht. *E. Cohen* und *C. van Eyk* bestimmten diese Umwandlungstemperatur auf folgendem anderen Wege. Sie konstruierten aus beiden Zinnarten und einer Zinnsalzlösung ein galvanisches Element und maßen dessen elektrische Spannung bei verschiedenen Temperaturen von -15° C. aufwärts; bei $+20^{\circ}$ C. wurde die Spannung plötzlich Null. Zwei Kristallarten besitzen nämlich bei ihrer Umwandlungstemperatur, und nur bei dieser, das gleiche Potential, gleiche Dampfspannung und gleiche Löslichkeit, kurz, die gleiche Menge „freier Energie“, während ihre „Gesamtenergien“ sich um einen Betrag unterscheiden, welcher der Umwandlungswärme äquivalent ist. Während z. B. α -Schwefel und β -Schwefel bei $+95\frac{1}{2}^{\circ}$ C. die

gleiche Löslichkeit besitzen, lösen sich bei $+25^{\circ}\text{C}$. in 100 g Benzol 1,86 g stabilen α -Schwefels, dagegen 1,87 g instabilen β -Schwefels. Es läßt sich zeigen, daß stets die unter den Versuchsbedingungen stabile Kristallart eine kleinere Löslichkeit besitzt als die instabile Art, weil sich nämlich bei umgekehrtem Verhalten aus beiden Kristallarten und einem Lösungsmittel eine Art Perpetuum mobile konstruieren ließe, also eine Vorrichtung, die dem heutigen Physiker fast ebenso unmöglich erscheint, wie dem Mathematiker die Konstruktion eines Würfels, dessen Inhalt gleich der Summe der Volumina zweier anderer Würfel ist.

Mit der Verschiedenheit der Löslichkeiten hängt die Differenz der Dampfdrucke sowie die Existenz zweier Schmelzpunkte zusammen; α -Schwefel schmilzt bei $+113\frac{1}{2}^{\circ}$, β -Schwefel bei $+119\frac{1}{2}^{\circ}$.

V.

Wie die Schmelztemperatur sich mit dem Außendruck ändert, so auch die ihr überhaupt analoge Umwandlungstemperatur. Sollen demnach bei irgendeinem Druck zwei Kristallarten einer Substanz im Gleichgewicht mit einander sein, so muß man eine bestimmte Temperatur herstellen. Folgende von R. Clausius für die Vorgänge der Verdampfung und der Kondensation entwickelte Formel gilt auch für die Kristallumwandlungen:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_{\beta} - V_{\alpha})}{E};$$

hierin bedeuten T die absolute Umwandlungstemperatur, P den Druck in Dynen pro Quadratcentimeter, V_{β} und V_{α} die Volumina von einem Gramm der β - und der α -Kristallart in Kubikcentimetern (bei der Umwandlungstemperatur) und E die Anzahl von Erg, die derjenigen Wärmemenge äquivalent ist, welche beim Übergang der α -Art in die β -Art verbraucht wird. Die Formel zeigt, daß bei positivem E die Umwandlungstemperatur mit wachsendem Drucke steigt oder fällt, je nachdem V_{β} größer oder kleiner als V_{α} ist. Diese Folgerung aus der Formel können wir z. B. am Schwefel und am Jodsilber prüfen. Bei

Schwefel ist $V_{\alpha} = \frac{1}{2,0}$ und $V_{\beta} = \frac{1}{1,9}$, also $V_{\beta} > V_{\alpha}$;

beim Jodsilber dagegen ist $V_{\alpha} = \frac{1}{5,67}$ und $V_{\beta} = \frac{1}{5,77}$, also $V_{\beta} < V_{\alpha}$. Dementsprechend steigt nach Messungen von G. Tammann die Umwandlungstemperatur von Schwefel, wenn wir den Atmosphärendruck durch einen Druck von 123 kg/cm² ersetzen, von $95\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. auf $+100^{\circ}\text{C}$. und bei einem Druck von 1350 kg/cm² auf $+150^{\circ}\text{C}$.; beim Jodsilber fällt die Umwandlungstemperatur bei einem Druck von 624 kg/cm² von $+145^{\circ}\text{C}$. auf $+135^{\circ}\text{C}$. und bei 3000 kg/cm² auf $+100^{\circ}\text{C}$. — Existieren drei Kristallarten, so können dieselben nur unter einer einzigen Bedingung mit einander im Gleichgewicht sein; das folgt aus einem allgemeineren Gesetz, welches W. Gibbs, der bedeutendste von den Vereinigten Staaten hervorgebrachte Natur-

forscher, 1876 abgeleitet hat. So existieren z. B. drei gewisse Kristallarten des Ammoniumnitrates nebeneinander nur bei einer Temperatur von $+64,2^{\circ}\text{C}$. und einem Druck von 930 kg/cm². Analog sind α -Schwefel, β -Schwefel und ihre Schmelze zu dritt im Gleichgewicht bei $+152^{\circ}\text{C}$. und 1400 kg/cm².

VI.

Wie sich Wasser auf -10° abkühlen läßt, ohne sogleich zu gefrieren, so treten auch oft Verzögerungen der Kristallumwandlung in Gestalt von „Unterkühlungen“ auf; da die innere Reibung von Kristallen größer zu sein pflegt als diejenige von Schmelzen, so umfaßt häufig ihre Unterkühlung viel größere Temperaturbereiche und viel größere Zeiträume. Beispielsweise wandelt sich das gewöhnliche α -Zinn, obwohl die Umwandlungstemperatur bei $+20^{\circ}$ liegt, meist nur in sehr kalten Wintern in die graue β -Art um und erst bei -48° , also bei einer Unterkühlung um 68° , erreicht die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum, um bei noch tieferen Temperaturen nach Art der chemischen Reaktionen abzunehmen. Darauf ist es zurückzuführen, daß die zinnernen Orgelpfeifen verhältnismäßig selten von der gefürchteten „Zinnpest“, die sie in Pulver von β -Zinn verwandelt, befallen werden; ein Fall ist bekannt, wo in einem russischen Militärmagazin zinnerne Uniformknöpfe in grauen Staub übergegangen waren — ein Vorfall, der zunächst auf eine Unregelmäßigkeit der Verwaltung zurückgeführt wurde.

Nach D. Gernez läßt sich auch der β -Schwefel außerordentlich weit unter die Umwandlungstemperatur, also unter $95\frac{1}{2}^{\circ}$, unterkühlen, ohne sogleich in die α -Art überzugehen. Erst bei $+50^{\circ}$, entsprechend einer Unterkühlung um $45\frac{1}{2}^{\circ}$, erreicht die Umwandlungsgeschwindigkeit ihr Maximum, um bei noch tieferen Temperaturen wieder abzufallen und bei etwa -30° praktisch gleich Null zu werden.

Mit diesen Verzögerungserscheinungen hängt es zusammen, daß man unterhalb der Umwandlungstemperatur aus Dämpfen, Schmelzen und Lösungen durch Hineinbringen eines β -Kristalles öfters die Bildung der instabilen β -Art zu erzwingen vermag; so liefert nach D. Gernez der im Vakuum unterhalb $+126^{\circ}$ erzeugte Dampf von Quecksilberjodid durch „Impfen“ mit roten α -Kristallen die α -Art, ebenso aber durch Impfen mit gelben β -Kristallen die β -Art jener Verbindung; ähnlich erhält man aus einer unter $+95\frac{1}{2}^{\circ}$ unterkühlten Schmelze von Schwefel je nach der Art des hineingebrachten Kristalles entweder α - oder β -Schwefel.

VII.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Fällen, wo jede von zwei Kristallarten ihre besonderen Stabilitätsbedingungen besitzt, kennt man mehrere Paare von Kristallarten, deren eine entweder unter allen Bedingungen oder doch unter Atmo-

sphärendruck bei allen Temperaturen beständiger ist als die andre. So dürfte von den Kristallarten des Kalziumkarbonats der Kalkspat wenigstens unter gewissen Drucken bei allen Temperaturen beständiger sein als Aragonit und Vaterit. Für die beiden Kristallarten des Kohlenstoffs konnte H. E. Boeke aus dem sogenannten Nernst'schen Wärmetheorem den Schluß ziehen, daß jedenfalls unter gewöhnlichem Druck der Graphit bei allen Temperaturen beständiger ist als Diamant. Falls trotzdem die instabile Art bei Atmosphärendruck zu entstehen vermag, dann entspricht das der W. Ostwald'schen „Stufenregel“, nach der beim Verschwinden eines Zustandes zunächst nicht der stabilste Zustand, sondern ein stabilerer und erst später der stabilste eintritt. Die mit diesem Umwege verbundene Verzögerung kann nach Sekunden, aber auch nach Jahrtausenden zählen. Wärmezufuhr beschleunigt dann diese Zustandsänderungen oder Umwandlungen; so geht mit merklicher Geschwindigkeit der instabile Aragonit bei etwa $+400^\circ$ in Kalkspat über, der instabile Diamant bei etwa $+3000^\circ$ in Graphit. Diese Temperaturen sind also keine Umwandlungstemperaturen! Sie sind nur Repräsentanten eines Temperaturbereiches, in welchem infolge erhöhter Wärmebewegung die Umwandlungsgeschwindigkeit zu merklicher Größe ansteigt, während sie bei tieferen Temperaturen praktisch, nicht aber wirklich gleich Null ist. Solche Umwandlungen sind „monotrop“ statt „enantiotrop“, d. h. irreversibel statt reversibel.

Die bei Temperaturerhöhung aus der instabilen Kristallart entstandene stabile verwandelt sich naturgemäß bei sinkender Temperatur nicht in jene zurück. Dieses Verhalten beruht auf folgendem: Die Dampfspannungskurven α und β der beiden Kristallarten werden von der Dampfspannungskurve σ der Schmelze in zwei Punkten geschnitten, welche zwei niedrigere Temperaturen t_α und t_β darstellen, als die Temperatur t_u des Schnittpunktes von α und β (W. Ostwald). Bei einer Änderung des Außendruckes aber verschieben und deformieren sich bekanntlich die Dampfspannungskurven α , β , σ . Daher besteht die Möglichkeit, daß bei gewissen Außendrucke t_α und t_β größer werden als t_u ; in solchen Fällen läßt sich offenbar t_u und somit eine umkehrbare Umwandlung realisieren. Bleiben aber bei allen Drucken die Temperaturen t_α und t_β kleiner als t_u , dann ist eine der beiden Kristallarten absolut instabil, d. h. unter allen Bedingungen unbeständig.

Schließlich ist es noch denkbar, daß bei gewissen Außendrucke die Kurven α und β von der Kurve σ in je zwei Punkten derart geschnitten werden, daß t_α und $t_\beta < t_u$, aber t'_α und $t'_\beta > t_u$ sind. Dann erfolgt bei andauernder Wärmezufuhr zunächst Umwandlung der instabilen β -Art in die stabile α -Art, hierauf Schmelzen der α -Art und endlich Kristallisieren der nun stabil werdenden β -Art aus der instabil werdenden Schmelze (G. Tammann).

VIII.

Das von M. v. Laue 1912 entdeckte Verfahren der Kristallröntgenometrie gestattet die Anordnung der Atome in Kristallen festzustellen. Nachdem mit dieser Methode W. H. Bragg und W. L. Bragg (1914) die Struktur der Diamantkristalle und P. Debye und P. Scherrer (1917) diejenige der Graphitkristalle ermittelt haben, wissen wir, daß die verschiedenen Kristallarten einer chemischen Substanz verschiedene kristalline Aggregatzustände derselben bedeuten. Ebenso hat L. Vegard (1917) festgestellt, daß sich Rutil und Anatas, zwei Kristallarten des Titandioxyds, durch ihre Atomanordnung in bestimmter Weise unterscheiden.

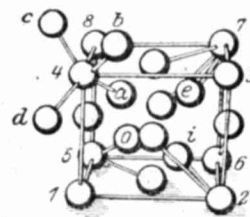


Fig. 1. Modell der Struktur des Diamant (Kohlenstoff, regulär). Die Figur zeigt die wirklichen Atom-Abstände in 50 millionenfacher Vergrößerung.

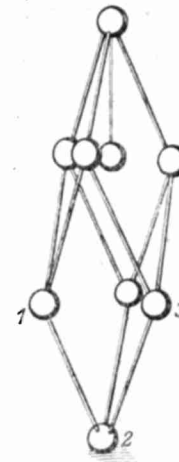


Fig. 2. Modell der Struktur des Graphit (Kohlenstoff, rhomboedrisch). Die Figur zeigt die wirklichen Atom-Abstände in 50 millionenfacher Vergrößerung.

Die Fig. 1 zeigt ein aus Korkkugeln und Stricknadeln angefertigtes Modell der Atomanordnung oder „Struktur“ des Diamanten. Jede Kugel repräsentiert ein Kohlenstoffatom; die wirklichen Atomabstände sind in dieser Figur (ebenso wie in den drei folgenden) 50millionenfach vergrößert. Die Distanz der Atome Nr. 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4 usw. beträgt 3.56×10^{-8} cm. Die Atome 1, 2, 3, 4 . . . bilden die Ecken eines Würfels, in dessen Innerem sich weitere vier Atome befinden, und überdies sitzt im Zentrum jeder Würffläche ein Atom. Das

ganze Modell ist natürlich nur ein winziger Ausschnitt, nämlich weniger als der zehntillionste Teil eines Kubikmillimeters Diamant; trotzdem genügt es, um die Atomanordnung eines beliebig großen Diamantkristalles zu kennzeichnen. Verbindet man nämlich in unserm Modell je zwei Atome, zwischen denen kein weiteres Atom liegt, durch eine Gerade, verlängert diese und besetzt sie derart mit Kohlenstoffatomen, daß alle aufeinanderfolgenden Atome immer wieder die gleiche Entfernung haben wie jene beiden, so erhält man die Struktur eines beliebig großen Diamantkristalles. Wie man an der linken, oberen vorderen Ecke des Modells sieht, ist jedes C-Atom von vier benachbarten so umstellt wie der Schwerpunkt eines regelmäßigen Tetraeders von dessen Ecken.

Die Fig. 2 veranschaulicht in gleichem Maßstab die Atomanordnung der andern Kristallart des Kohlenstoffs, nämlich des *Graphit*. Der Abstand der Atome Nr. 1 und 2 beträgt 3.70×10^{-8} cm, der Winkel 1, 2, 3 ist gleich $39^\circ 45'$. Die Graphitstruktur geht oberhalb 3000° C. aus der Diamantstruktur hervor, indem das Atomgerüst des Diamanten (Fig. 1) eine Dehnung parallel einer der vier Raumdiagonalen des Würfels von Fig. 1 erfährt; durch diese Dehnung werden alle

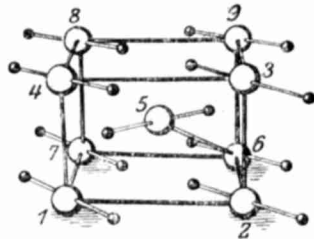


Fig. 3. Modell der Struktur des *Rutil* (TiO_2 , Tetragonal). $\circ$ = Ti-Atome, $\bullet$ = O-Atome. Die Figur zeigt die wirklichen Atom-Abstände in 50 millionenfacher Vergrößerung.

parallel jener Diagonale liegenden Atomabstände um 66% vergrößert. Die Strukturen der beiden Kristallarten des Kohlenstoffs stehen also in sehr enger Beziehung zueinander; diese Verwandtschaft kann man auch an den Figuren 1 und 2 erkennen, wenn man die Diamantfigur (1) in der Zeichenebene soweit dreht, daß eine der vier Würfel diagonalen vertikal verläuft. Da jene starke Längsdilatation von keiner merklichen Querkontraktion begleitet ist, so muß sie eine erhebliche Verringerung des spezifischen Gewichtes 3,527 des Diamanten zur Folge haben. Aus dem genannten Betrage dieser Dilatation berechnet sich die Dichte des hierbei entstehenden Graphit zu 2,12, was mit seinem pyknometrisch bestimmten spezifischen Gewicht tatsächlich sehr nahe übereinstimmt.

Fig. 3 stellt die Struktur des *Rutils* (TiO_2) und Fig. 4 diejenige des *Anatas* (TiO_2) dar; man erkennt den Strukturunterschied dieser beiden Kristallarten des Titandioxyds umso deutlicher

als auch diese beiden Figuren in gleichem Maßstab gehalten sind (50 Millionen : Eins). Die großen hellen Kugeln bedeuten die Ti-Atome, die kleinen dunklen die O-Atome. In Fig. 3 (*Rutil*) bilden die 8 Titanatome Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 die Ecken eines flachen Quaders von quadratischer Grundfläche; im Schwerpunkt dieser Anordnung befindet sich noch ein weiteres Titanatom, Nr. 5. Der Abstand 1—2 beträgt $4,52 \times 10^{-8}$ cm, die Distanz 2—3 nur $2,92 \times 10^{-8}$ cm. Jedes Ti-Atom ist entsprechend der chemischen Formel $\text{O} = \text{Ti} = \text{O}$ von zwei Sauerstoffatomen so umgeben, daß alle drei in einer (horizontalen) Geraden liegen; der Abstand der beiden O-Atome vom zentralen Ti-Atom mißt $1,99 \times 10^{-8}$ cm, der Längsdurchmesser der Molekel $\text{O} = \text{Ti} = \text{O}$ also $3,98 \times 10^{-8}$ cm.

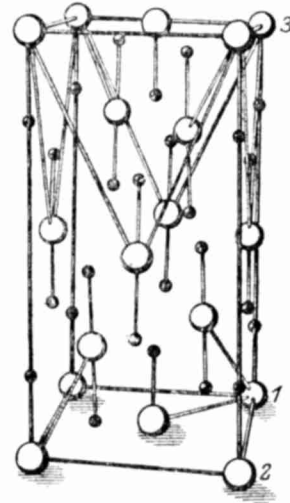


Fig. 4. Modell der Struktur des *Anatas* (TiO_2 , Tetragonal). $\circ$ = Ti-Atome, $\bullet$ = O-Atome. Die Figur zeigt die wirklichen Atom-Abstände in 50 millionenfacher Vergrößerung.

Im *Anatas* (Fig. 4) ist der Abstand der Ti-Atome Nr. 1 und 2 gleich $5,27 \times 10^{-8}$ cm, derjenige der Ti-Atome Nr. 1 und 3 dagegen $9,37 \times 10^{-8}$ cm. Auch hier bilden wieder 8 Titanatome die Ecken eines Quaders von quadratischer Basis, der Quader ist aber nicht flach wie beim *Rutil*, sondern lang gestreckt; außerdem trägt jede seiner 6 Flächen im Zentrum ein weiteres Ti-Atom, während vier andre Ti-Atome im Innern jenes Gebildes liegen. Auch ist im *Anatas* jedes Ti-Atom von zwei Sauerstoffatomen so flankiert, daß alle drei in einer Geraden liegen, doch ist diese Gerade nicht wie beim *Rutil* horizontal orientiert, sondern vertikal. Der Abstand $\text{Ti} = \text{O}$ beträgt $1,95 \times 10^{-8}$ cm.

In beiden Kristallarten des Titandioxyds scheint also eine und dieselbe Molekel $\text{O} = \text{Ti} = \text{O}$ mit genau oder sehr nahezu konstanten Atomabständen (2×10^{-8} cm) aufzutreten! —

Nach einer im Jahre 1913 von G. Tammann aufgestellten Theorie muß, wenn zwei Kristall-