

### 230. V. M. Goldschmidt: Krystallbau und chemische Zusammensetzung.

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 30. April 1927; eingegangen am 22. April 1927.)

Aufgabe der Krystallochemie ist es, die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Stoffbestand und physikalischen Eigenschaften bei krystallisierten Körpern klarzustellen, und zwar vor allem die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Art des Krystallbaues.

Daß gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallbau vorliegen müssen, ergibt sich bereits aus einer Anzahl von Tatsachen, welche dem Krystallographen und dem Chemiker längst bekannt sind. Der erste Schritt auf diesem Wege war die Erkenntnis von Haüy, daß jedem einheitlichen Körper, jedem chemischen Individuum, ein bestimmter Komplex von Krystallflächen zukommt, der durch die innere Struktur, die molekulare Anordnung des betreffenden Stoffes bestimmt sein muß. Der nächste Fortschritt ist die Entdeckung von Mitscherlich, daß chemisch analoge Stoffe in vielen Fällen eine große Ähnlichkeit der Krystallformen aufweisen, eine Erscheinung, die als „Isomorphie“ bezeichnet wird. Auch die nächste grundlegende Erkenntnis verdanken wir Mitscherlich, daß nämlich die Bedingtheit des Krystallbaues durch den Stoffbestand nicht eindeutig zu sein braucht; es handelt sich hierbei um die Erscheinung der „Polymorphie“. Ein Menschenalter später fand Pasteur die geometrische „Enantiomorphie“ der Links- und Rechts-Weinsäuren.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bemühten sich Th. Hiortdahl und vor allem P. v. Groth um die Auffindung weiterer gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Beide versuchten, durch planmäßige Substitution organischer Verbindungsreihen eine gesetzmäßige Änderung der Krystallform, eine „Morphotropie“, durch die Änderung des chemischen Bestandes herbeizuführen. Die Arbeiten jenes Zeitraumes lieferten zwar in einer Reihe von Fällen deutliche Anzeichen gesetzmäßiger Beziehungen, aber trotz aller aufgewandten Mühe ergaben sich keine prinzipiell neuen, allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten, welche etwa den Entdeckungen Mitscherlichs oder Pasteurs vergleichbar wären. Am nächsten verwandt den heutigen Erkenntnissen über die Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung waren Bröggers Ergebnisse<sup>1)</sup> über Isomorphie und Morphotropie im Mineralreich. Das große Beobachtungsmaterial jener Epoche, dessen Sammlung und Ordnung Groths unvergängliches Verdienst ist, erhält die größte Bedeutung für die krystallochemische Forschung, nachdem heute an einfacheren Stoffen die Grundlagen für eine Krystallochemie auch komplizierterer Verbindungen gefunden sind.

Um die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung ermitteln zu können, müssen wir nämlich vor allem solche Stoffe untersuchen, deren chemische Zusammensetzung eine möglichst einfache ist, also neben den freien Elementen die allereinfachsten Verbindungstypen, wie etwa Stoffe der Formeln  $AX$ ,  $AX_2$ ,  $A_2X_3$ . Erst wenn an solchen einfachen Körpern gesetzmäßige Beziehungen festgestellt sind, erscheint

<sup>1)</sup> Man vergleiche besonders Bröggers außerordentlich bemerkenswerte Ausführungen im Vorwort zum Bd. 16 der Zeitschr. für Krystallographie, 1890.

es zweckmäßig, Stoffe komplizierterer Zusammensetzung heranzuziehen, um den Gültigkeitsbereich der Beziehungen zu prüfen. Seit einer Reihe von Jahren arbeite ich nach diesem Grundsatz, um mittels des induktiven Verfahrens die Gesetze der Krystallochemie zu ermitteln<sup>1a)</sup>. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick der Ergebnisse gebracht werden; auch in dieser Übersicht soll die empirisch-induktive Methode angewandt werden, um die Gesetzmäßigkeiten als direkte Folgerungen aus beobachtbaren, meßbaren Größen abzuleiten.

Ein Blick in die Handbücher und Tabellenwerke der Krystallochemie, wie sie etwa vor 3–5 Jahren den Stand unseres Wissens darstellten, zeigt, daß damals die Kenntnis von Krystallform oder Krystallbau gerade der chemisch einfachsten Stoffe überaus spärlich war. Das für meine Zwecke erforderliche Beobachtungsmaterial über die Krystallochemie der einfachsten Stoffe mußte somit erst erbracht werden. Dank den Röntgen-Verfahren und den mikro-optischen Methoden der Petrographie gelingt es in vielen Fällen, selbst an kleinen Mengen mikrokristalliner Produkte den Krystallbau mit Sicherheit festzustellen. Hierdurch konnten die Arbeiten auch auf sehr seltene Stoffe ausgedehnt werden, sowie auf Stoffe, deren Zersetzlichkeit eine Untersuchung nach den makro-kristallographischen Verfahren bisher verhindert hat. Gemeinsam mit einer Anzahl ausgezeichneten Mitarbeiter<sup>2)</sup> habe ich seit 1923 das erforderliche Tatsachenmaterial über die Krystallochemie einfacher Stoffe ermitteln können.

Wir werden im Folgenden zunächst die heteropolaren Verbindungen der Formeln  $AX$  und  $AX_2$  betrachten<sup>3)</sup>. Die Erfahrung zeigt, daß Stoffe eines gegebenen Formeltypus in sehr verschiedener Weise kristallisieren können. So finden wir bei Verbindungen der Formel  $AX$  beispielsweise die folgenden Struktur-Arten, die nach typischen Vertretern benannt werden:  $CsCl$ ,  $NaCl$ ,  $NiAs$ ,  $ZnS$  (Zinkblende),  $ZnO$ ,  $BN$ ; bei Stoffen der Formel  $AX_2$  kennen wir neben andern die Strukturen:  $CaF_2$ ,  $TiO_2$  (Rutil),  $TiO_2$  (Anatas),  $SiO_2$  (Struktur-Arten des Quarzes, des Tridymites und des Cristobalites),  $Cu_2O$ ,  $CO_2$ ,  $FeS_2$  (Pyrit),  $FeAs_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $MoS_2$ .

<sup>1a)</sup> Die Ergebnisse der krystallochemischen Untersuchungen sind in meiner Publikationsreihe über die „Geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente“ veröffentlicht, von der bisher No. I–VIII in den Schriften der Norwegischen Akademie der Wissenschaften erschienen sind. Bezüglich vieler Zahlen-Angaben über Krystallstrukturen kann auf Publikationen meiner Mitarbeiter in verschiedenen Zeitschriften, besonders in der Zeitschr. für physikal. Chemie und in Norsk geologisk Tidsskrift verwiesen werden. Eine zusammenfassende Tabelle unserer Gitterdaten von 1923 bis Anfang 1927 ist als Anhang zum achten Teil der „Geochemischen Verteilungsgesetze“ gedruckt.

Das Ziel jener krystallochemischen Arbeiten war zunächst die rein praktische Aufgabe, die Isomorphie-Beziehungen der Elemente zu erforschen und die Dimensionen der einzelnen Krystall-Bausteine mit genügender Genauigkeit zu messen, nachdem ich erkannt hatte, daß die geochemische Verteilungsweise der Elemente, soweit sie an kristalline Phasen geknüpft ist, durch die Größen der Atom-Arten und Ionen-Arten weitgehend beherrscht wird. Erst im Laufe dieser Untersuchungen traten die allgemeinsten Aufgaben der Krystallochemie klar hervor.

<sup>2)</sup> T. Barth, E. Broch, D. Holmsen, H. Hougén, N.H. Kolderup, G. Lunde, K. Stenvik, I. Oftedal, L. Thomassen, F. Ulrich, W. Zachariasen.

<sup>3)</sup> Mit den Buchstaben A, B, C bezeichnen wir im Folgenden Kationen bzw. die Atome elektropositiver Elemente, mit X, Y, Z die Anionen bzw. die Atome elektro-negativer Elemente.

In den Figuren 1 und 2 sind die wichtigsten Struktur-Typen AX und AX<sub>2</sub> zusammengestellt<sup>4)</sup>:

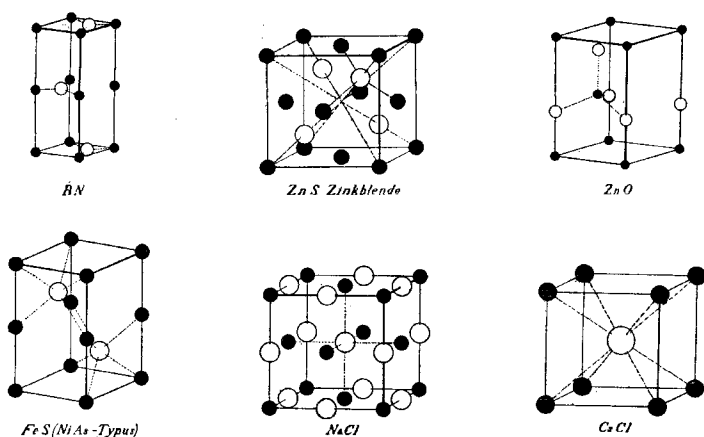


Fig. 1.

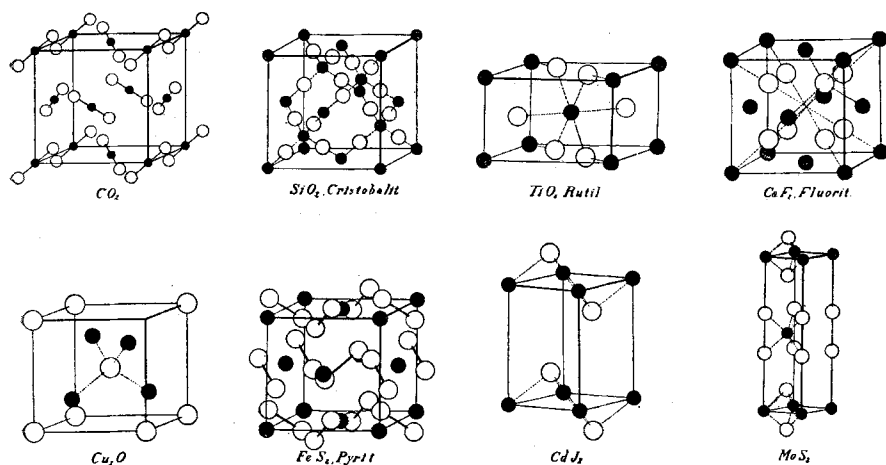


Fig. 2.

Als Einteilungs-Prinzip für diese verschiedenen Bauarten der Krystalle wählen wir nun nicht etwa die krystallographische Symmetrie, indem wir dieselben beispielsweise in kubische, hexagonale und tetragonale Typen einteilen, wie es in der Krystallographie bisher meist üblich war, sondern wir ordnen die Krystalle nach der Koordinations-Art, nach der Anordnungsweise der Atome. Diese Betrachtungsweise, welche sich eng an die Werner'sche Strukturchemie anschließt, ist bereits von mehreren Forschern, wie vor allem Ewald und Pfeiffer, auf die Lehre von Krystallstrukturen angewandt

<sup>4)</sup> Für die Zeichnung der Figuren bin ich Hrn. Konservator I. Oftedal und Frl. B. Larssen zu bestem Dank verpflichtet.

worden; Einteilungs-Prinzip ist Anzahl und Anordnung der Nachbarn um jedes Atom im Krystallgitter.

Bei den Verbindungen der Formel  $AX$  und  $AX_2$  sind die Koordinationszahlen der wichtigsten, bisher empirisch gefundenen Strukturen die folgenden:

#### Verbindungen $AX$ .

Die Koordinationszahl der Atome  $X$  um  $A$  muß dieselbe sein, wie die Koordinationszahl der  $A$  um  $X$ , hingegen kann die Anordnung der  $X$  um  $A$  verschieden sein von der Anordnung der  $A$  um  $X$ .

- Koordinationszahl 1: Einzelmoleküle und Molekül-Gitter aus Einzelmolekülen.  
 „ 2: Doppelmoleküle, Molekülketten, sowie Gitter aus derartigen Komplexen.  
 „ 3: Bornitrid-Graphit-Strukturen.  
 „ 4: Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen, tetragonale Schichten-Gitter derselben Koordinationszahl.  
 „ 6: Natriumchlorid-Struktur, Nickelarsenid-Struktur.  
 „ 8: Caesiumchlorid-Struktur.

#### Verbindungen $AX_2$ (und $A_2X$ ).

Für alle Koordinationsarten der Stoffe  $AX_2$  gilt natürlich der Satz, daß jedes Atom  $A$  von doppelt so vielen Atomen  $X$  umgeben sein muß, als jedes Atom  $X$  von Atomen  $A$ . Wir erhalten deshalb für jede Koordinationsart zwei Zahlen, welche die Anzahl von Nachbar-Bausteinen in erster Sphäre darstellen; diese Zahlen stehen im Verhältnis 2:1. Koordinationszahlen 2 und 1: Einzelmoleküle und Molekül-Gitter aus Einzelmolekülen.

- „ 4 .. 2: Strukturtypen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quarzes, des  $\beta$ -Tridymites, des  $\beta$ -Cristobalites und des Cuprites.  
 „ 6 „ 3: Anatas-Struktur, Rutil-Struktur, sowie in Schichten-Gittern des Cadmiumjodid-Typus und des Molybdänglanz-Typus.  
 „ 8 „ 4: Fluorit-Struktur.

Uns interessiert vor allem die Frage, durch welche Faktoren der Krystallbau eines Stoffes bedingt wird, warum beispielsweise Magnesiumfluorid die Struktur des Rutil-Typus besitzt, Strontiumfluorid jene des Fluorit-Typus.

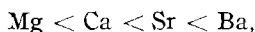
Um zu untersuchen, wodurch das Auftreten einer bestimmten Krystallstruktur bedingt ist, müssen wir zunächst feststellen, durch welche Operationen wir die Krystallstruktur verändern oder umbilden können. Um Änderungen des Krystallbaues herbeizuführen, ist das Mittel der chemischen Substitution das mächtigste Werkzeug. Wir wollen nun jene Gesetze feststellen, denen die Beeinflussung des Krystallbaues durch chemische Substitution, die „Morphotropie“, gehorcht.

Wir mögen etwa in der Reihe der Fluoride zweiwertiger Metalle nacheinander die Verbindungen des Bariums, des Strontiums, des Calciums und des Magnesiums betrachten. Deren Krystallstrukturen und Gitter-Dimensionen sind:

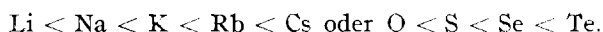
	Struktur	Gitter-Konstanten		Partikel-Abstände $A-X$	Koordinations-Zahlen
		a	c		
$BaF_2$ .....	Fluorit-Struktur	6.19 Å	—	2.68 Å	8 und 4
$SrF_2$ .....	„	5.78 Å	—	2.50 Å	8 „ 4
$CaF_2$ .....	„	5.45 Å	—	2.36 Å	8 „ 4
$MgF_2$ .....	Rutil-Struktur	4.62 Å	3.06	1.99 Å	6 „ 3

Am auffälligsten ist an einer Stelle dieser Reihe die plötzliche Änderung der Anordnung der Atome zwischen Calcium- und Magnesium-Fluorid; aber bei jedem Schritte der Reihe zeigt sich eine Änderung der Dimensionen der Struktur, oder, um es auf andere Weise auszudrücken, eine Änderung der Partikel-Abstände.

Diese Änderung der Partikel-Abstände bei chemischen Substitutionen kann formal auf den Unterschied der Dimensionen der substituierten Partikeln bezogen werden. Wir können demgemäß eine „Größen-Reihenfolge“ der Partikeln nach Maßgabe der gemessenen Partikel-Abstände aufstellen, in unserem Falle die Reihenfolge:



in anderen Reihen beispielsweise:



Untersuchen wir den Abstand zwischen den gleichen Partikeln in mehreren verschiedenen Krystall-Gebäuden, so finden wir in den allermeisten Fällen eine sehr nahe zahlenmäßige Übereinstimmung; wir können den Abstand  $\text{Mg-F}$  in der Verbindung  $\text{KMgF}_3$  nennen, welchen van Arkel zu 2.00 Å angibt, während der Abstand im  $\text{MgF}_2$  1.99 Å beträgt. Derartig konstante Abstände zwischen den Partikeln führen zu der Vorstellung, daß jeder Partikel, jedem Krystall-Bausteine, eine praktisch undurchdringliche Wirkungssphäre zukommt, und daß die Partikel-Abstände in Krystallen als Summe zweier Partikel-Radien aufzufassen sind. Die Bestimmung der Atom-Positionen im Krystall mittels Röntgen-Methoden liefert uns zahlenmäßige Angaben für die Größe der Partikel-Abstände, jeder solche Abstand kann als Summe von je zwei Partikel-Radien aufgefaßt werden; können wir hieraus nun den Radius eines einzelnen Krystall-Bausteines ermitteln? Der erste Versuch, aus den Partikel-Abständen in Krystallstrukturen die Radien der einzelnen Atome unter Voraussetzung dichter Kugel-Packungen zu ermitteln, stammt von W. L. Bragg. Bei diesem Versuche wurde der Abstand zwischen zwei gleichartigen Partikeln halbiert und daraus der Radius der betreffenden Partikel-Art ermittelt, etwa der Radius des Kohlenstoffs aus den Partikel-Abständen im Diamanten, der Radius des Schwefels aus dem Abstände der beiden Schwefel-Partikeln im Pyrit. Mit Hilfe der derart gewonnenen Einzel-Radien wurden darauf die Radien anderer Elemente aus den Partikel-Abständen ermittelt, etwa der Radius des Zinks aus dem Abstand  $\text{Zn-S}$  in der Zinkblende. Eine solche Berechnungsweise setzt jedoch voraus, daß in allen zur Berechnung angewandten Krystallarten die Atom-Abstände additiv zusammensetzbar sind, daß alle diese Partikel-Abstände, wie ich es nenne, kommensurabel seien. Diese Voraussetzung war bei Braggs Berechnungsweise nicht erfüllt, worauf schon H. G. Grimm hingewiesen hat. Unter systematischer Berücksichtigung des Prinzips der Kommensurabilität habe ich 1926 eine „Radien-Tabelle“ aufgestellt; das hierzu erforderliche, sehr umfassende Material an Partikel-Abständen stammte zum sehr großen Teile aus den Messungen in meinem Institut. Ausgangspunkt dieser Radien-Tabelle, soweit sie die Radien ionisierter Partikeln umfaßt, ist die Berechnung der Radien von einwertig-negativem Fluor (1.33 Å) und zweiwertig negativem Sauerstoff (1.32 Å), welche J. A. Wasastjerna schon 1923 auf Grundlage optischer Daten durchgeführt hatte.

Die Radien der Atome und Atom-Ionen in Krystallen (Radien der Wirkungssphären) sind in Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 4 zusammengestellt; diese Figuren sind im wesentlichen identisch mit den Figuren meiner Abhandlung vom Frühjahr 1926, nur an wenigen Stellen sind Berichtigungen und Ergänzungen angebracht.

Bei der kritischen Auswahl des empirischen Materials zur Aufstellung meiner Radien-Tabellen von 1926 wurde besonders darauf geachtet, daß die Radien der Ionen nach Möglichkeit einem vergleichbaren Zustande entsprechen; als solcher wurde für die Ionen der Zustand im Natriumchlorid-Gitter gewählt, unter Vermeidung solcher Ionen-Kombinationen, die zu besonders starken Polarisations-Erscheinungen führen. L. Pauling hat vor kurzem eine Tabelle der Ionen-Radien veröffentlicht<sup>5)</sup>, welche er auf der Grundlage der Schrödingerschen Wellen-Mechanik theoretisch berechnet hat, und zwar ebenfalls bezogen auf Ionen-Gitter mit Natriumchlorid-Struktur unter Vermeidung stärkerer Polarisations-Erscheinungen als in den Alkalihalogeniden. Es ist sehr bemerkenswert, daß fast alle von Pauling theoretisch berechneten Ionen-Radien befriedigend mit denjenigen Radien übereinstimmen, die ich bereits ein Jahr vorher direkt aus meinem empirischen Material an Partikel-Abständen ermittelt hatte.

In der Tabelle auf S. 1270 habe ich meine empirischen Ionen-Radien und Paulings theoretisch berechnete Radien zusammengestellt, um die Übereinstimmung zu zeigen. Wesentliche Unterschiede ergeben sich nur bei

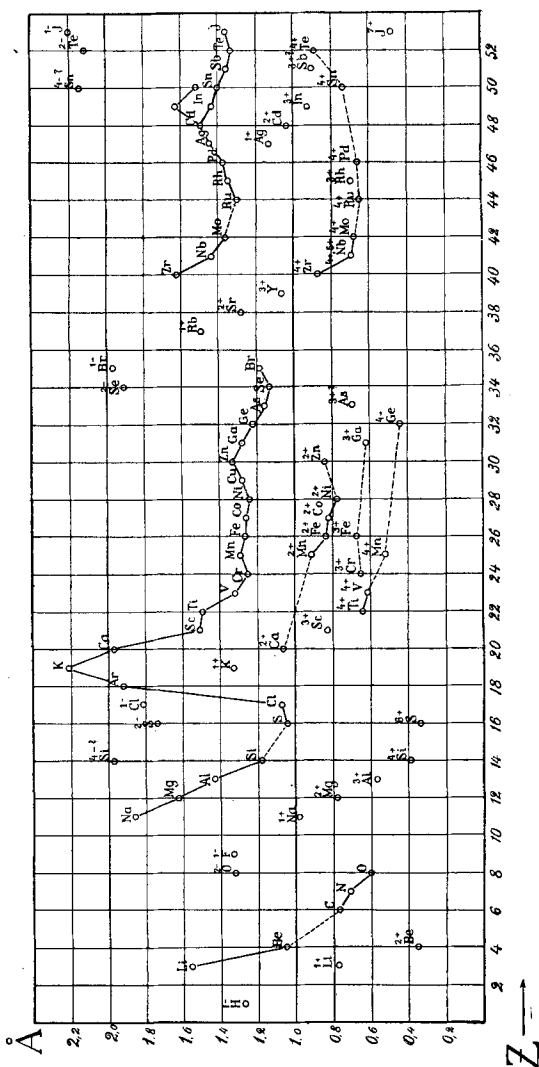


Fig. 3a.

<sup>5)</sup> L. Pauling, The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 [März 1927].

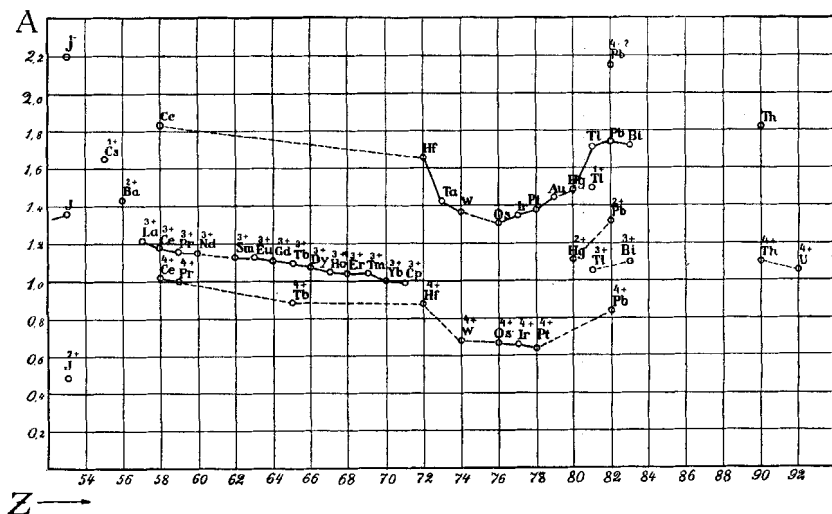


Fig. 3b.

den von Pauling berechneten Werten für einwertig-negativen Wasserstoff, sowie für dreiwertig-negative und vierwertig-negative Ionen, die mit den empirischen Abständen nicht direkt vereinbar sind, wie auch Pauling hervorhebt.

Die Radien einer Anzahl von Kationen, welche Pauling direkt auf Grundlage des empirischen Materials berechnet, stimmen natürlich nahe überein mit den empirischen Radien meiner Tabellen (vergl. Tabelle auf S. 1271).

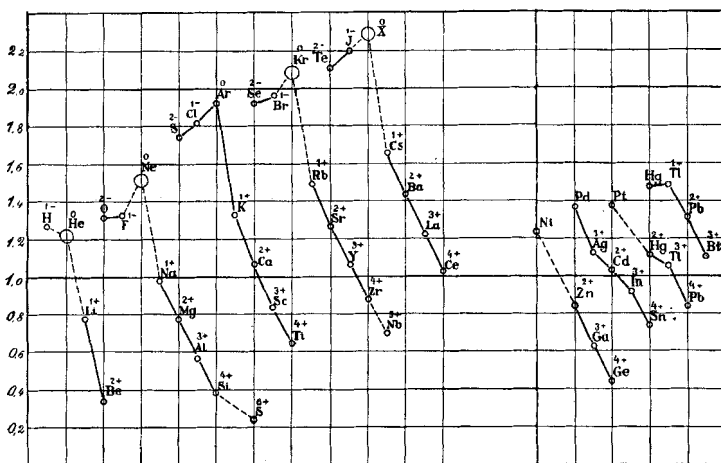


Fig. 4.

Sowohl meine Radien, wie die von Pauling angegebenen Radien beziehen sich auf die Radien der Wirkungssphären in Krystallen. Dies ist hingegen nicht der Fall mit den Ionen-Radien, welche H. G. Grimm für eine große Anzahl von Atom-Ionen berechnet hat, und deren Beziehungen zu einer Reihe chemischer und physikalischer

Vergleich der empirischen Ionen-Radien nach Goldschmidt, 1926, und der theoretischen Ionen-Radien nach Pauling, 1927.

	1- H	0 He	1+ Li	2+ Be	3+ B	4+ C höchstens 0.2	5+ N höchstens 0.1-0.2						
Goldschmidt, empirisch ... Pauling, theoretisch ..	1.27 2.08	ca.1.22 0.60	0.78 0.31	0.34 0.20			0.11						
	2- O	1- F	0 Ne	1+ Na	2+ Mg	3+ Al	4+ Si	5+ P	6+ S				
G., emp. .... P., theor. ....	1.32*) 1.40	1.33*) 1.36	ca.1.52 0.95	0.98 0.95	0.78 0.65	0.57 0.50	0.39 0.41	0.3-0.4 0.34	0.31 0.29				
	2- S	1- Cl	0 Ar	1+ K	2+ Ca	3+ Sc	4+ Ti	5+ V	6+ Cr				
G., emp. .... P., theor. ....	1.74 1.84	1.81 1.81	1.92 1.92	1.33 1.33	1.06 0.99	0.83 0.81	0.64 0.68	ca. 0.4 0.59	0.3-0.4 0.52	1+ Cu	2+ Zn	3+ Ga	4+ Ge
										0.96	0.83 0.74	0.62 0.62	0.44 0.53
													6+ Se 0.3-0.4 0.42
	2- Se	1- Br	0 Kr	1+ Rb	2+ Sr	3+ Y	4+ Zr	5+ Nb		1+ Ag	2+ Cd	3+ In	4+ Sn
G., emp. .... P., theor. ....	1.91 1.98	1.96 1.95	ca.2.1 ca.2.1	1.49 1.48	1.27 1.13	1.06 0.93	0.87 0.80	0.69 0.70		1.13 1.26	1.03 0.97	0.92 0.81	0.74 0.71
	2- Te	1- J	0 X	1+ Cs	2+ Ba	3+ La	4+ Ce			1+ Au	2+ Hg	3+ Tl	4+ Pb
G., emp. .... P., theor. ....	2.11**) 2.21	2.20 2.16	ca.2.3 ca.2.3	1.65 1.69	1.43 1.35	1.22 1.15	1.02 1.01			1.37	1.12 1.10	1.05 0.95	0.84 0.84

\*) Die Werte für F (1.33) und O (1.32) nach Wasastjerna.

\*\*) Nach „Geochemische Verteilungsgesetze“ VIII, gedruckt 31. Januar 1927.



	1+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
	Tl	Mn	Fe	Co	Ni	Pb	Cr	Fe	Rh									
G., emp. ....	1.43	0.91	0.83	0.82	0.78	1.32	0.65	0.67	0.69									
P., emp. ....	1.44	0.80	0.75	0.72	0.69	1.21												
	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp				
G., emp. ....	1.22	1.18	1.15	—	1.13	1.13	1.11	1.09	1.07	1.05	1.04	1.04	1.00	0.99				
	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+
	V	Mn	Mo	W	U	Ru	Os	Ir	Te	Pr	Tb	Th						
G., emp. ....	0.61	0.52	0.69	0.68	1.05	0.65	0.67	0.66	0.89	1.00	0.89	1.10						
P., emp. ....	0.59	0.50	0.67	0.66	0.97	0.63	0.65	0.64	0.81	0.92	1.02	1.02						

Einfluß des Radien-Quotienten  $R_A:R_X$  auf die Entstehung von:  
Rutil-Struktur

Fluorit-Struktur

$MgF_2$     $NiF_2$     $CoF_2$     $FeF_2$     $ZnF_2$     $MnF_2$   
 $R_A:R_X$    0,59   0,59   0,62   0,62   0,62   0,68

$CdF_2$     $CaF_2$     $HgF_2$     $SrF_2$     $PbF_2$     $BaF_2$   
 0,77   0,80   0,84   0,95   0,99   1,08

$MnO_2$     $VO_2$     $TiO_2$     $RuO_2$     $IrO_2$     $OsO_2$     $MoO_2$     $WO_2$     $NbO_2$     $SnO_2$     $PbO_2$     $TeO_2$   
 $R_A:R_X$    0,39   0,46   0,48   0,49   0,50   0,51   0,52   0,52   0,52   0,56   0,64   0,67

$ZrO_2$     $PrO_2$     $CeO_2$     $UO_2$     $ThO_2$   
 0,66   0,76   0,77   0,80   0,84

Eigenschaften der Ionen er in vielen wichtigen Publikationen erörtert. Die Radien von Grimm beruhen auf einer von Fajans und Herzfeld angegebenen Berechnungsweise, welche eine statische Anordnung von 8 Außen-Elektronen um jedes edelgas-ähnliche Ion voraussetzt, eine Berechnungs-Grundlage, die nach den heutigen Anschauungen über den Atombau nicht mehr berechtigt erscheint. Die Radien der Kationen nach der Berechnungsweise, welche Grimm angewandt hat, verlaufen indessen in fast allen Fällen nahe parallel den Radien-Größen, welche wir hier anwenden. Die Untersuchungen von Grimm über die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Größen der Ionen behalten daher ihren großen Wert, ebenso seine höchst bedeutungsvollen Untersuchungen über den Isomorphismus; aber für Untersuchungen über Morphotropie sind die von mir angewandten Radien-Größen die einzig zweckmäßigen.

Wir benutzen nun die von mir empirisch ermittelten Partikel-Radien, um die Morphotropie-Beziehungen einer Anzahl von Verbindungen der Formel  $AX_2$  näher zu studieren. Wir ordnen die bisher untersuchten Difluoride und Dioxyde nach den Quotienten der Ionen-Radien  $R_A : R_X$ , wie ich es zuerst in der sechsten Abhandlung über die geometrischen Verteilungsgesetze getan habe (Anfang 1926), vergl. die Tabelle auf S. 1271. Es zeigt sich nun, daß die plötzliche Änderung des Krystallbaues offenbar an bestimmte Grenzwerte des Radien-Quotienten gebunden ist: sowohl bei den Difluoriden, wie bei den Dioxyden tritt die Änderung des Krystallbaues, die Morphotropie, bei einem Quotienten von etwa 0.7 ein.

Wir fragen nun nach der Bedeutung dieses empirischen Grenz-Quotienten; hierzu müssen wir die geometrischen Gesetze der Kugel-Anordnungen im Raume untersuchen. Wir betrachten zu diesem Zwecke als Analogon der heteropolaren Körper die Anordnungsweise von kugelförmigen Partikeln mit verschiedenem Radius, welche die Bedingung erfüllen sollen, daß jede Kugel der einen Art von möglichst vielen Kugeln der anderen Art berührt wird. Welche räumliche Anordnung der Kugeln dieser Bedingung am besten entspricht, hängt nur von dem Mengen-Verhältnis und dem Größen-

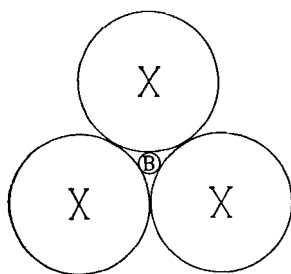


Fig. 5a.

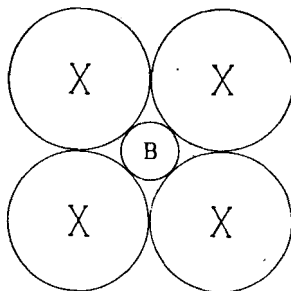


Fig. 5b.

Verhältnis der einzelnen Kugel-Arten ab. Betrachten wir nur die Anordnungsweise um eine einzelne Kugel, so können wir vorläufig von dem Mengenverhältnis im (unendlich ausgedehnten) Krystallgitter absehen, und die Anordnungsweise zunächst nur als Auswirkung des Größenverhältnisses erörtern. Ein Beispiel aus der ebenen Geometrie mag dies veranschaulichen. Zwei Arten von Kreisen sollen derart angeordnet werden, daß ein Kreis des Radius B von möglichst vielen Kreisen des Radius X berührt wird, ohne daß die Kreise einander überschneiden dürfen. Wie man sofort aus Fig. 5 a ersieht, ist eine Anordnung von 3 X um ein B nur möglich, wenn  $R_B : R_X$  größer als

0.15 ist, eine Anordnung von 4 X um ein B erfordert ein Radien-Verhältnis, welches den Grenzwert 0.22 übersteigt (Fig. 5 b).

Diese Betrachtungsweise ist von A. Magnus<sup>6)</sup> bereits vor längerer Zeit angewandt worden, um die Bildung komplexer Ionen und Moleküle als Funktion des Quotienten der Ionen-Radien zu erörtern, und Magnus hat bereits die räumlichen Anordnungsweisen um ein einzelnes Zentralatom erörtert. Für solche Anordnungen ergeben sich die folgenden Grenzwerte der Radien-Quotienten:

Tabelle für die Anordnung der Ionen X um ein Ion A.

Zahl der umgebenden Ionen X	Anordnung der Ionen X	Lim $R_A : R_X$
2	einander gegenüber	—
3	gleichseitiges Dreieck	0.15
4	Würfel-Diagonalen (tetraedrisch)	0.22
4	Quadrat	0.41
6	Würfel-Kanten (Oktaeder-Ecken)	0.41
8	Würfel-Diagonalen	0.73

Wir wollen nun vorläufig die Hypothese aufstellen, daß die Stabilität der Krystallstruktur heteropolarer Verbindungen an die Bedingung geknüpft sei, daß Anionen und Kationen einander berühren können. Dann gibt uns die Tabelle die Koordinations-Arten, welche in Krystallstrukturen auftreten, als Funktion der Radien-Quotienten der Krystall-Bausteine, beispielsweise als Grenzquotienten zwischen Rutil-Struktur und Fluorit-Struktur<sup>7)</sup> den Wert 0.73. Eine solche Betrachtungsweise kann, wie ich stets hervor-gehoben habe, natürlich bestenfalls nur ein ganz angenähertes Bild derjenigen Faktoren geben, welche für die Krystall-Struktur bestimmend sind, und wir müssen deshalb zunächst erörtern, bei welchen Stoffen diese Auffassung der Wirklichkeit am nächsten kommen mag. Es sind dies solche Stoffe, deren Bausteine mit genügender Annäherung als inkompressible Kugeln betrachtet werden dürfen. Nach unseren Anschauungen über den Bau der Atome sind es vor allem die „edelgas-ähnlichen“ Ionen, möglicherweise<sup>8)</sup> mit Ausnahme der Ionen vom Helium-Typus, welche der Vorstellung kugelförmiger Wirkungsgebiete am nächsten entsprechen, und zwar dürften die Kationen dieser Art, ganz besonders solche mit hoher Ladung, genügend nahe die Forderung der „Inkompressibilität“ erfüllen. Unter den Anionen sind es besonders die kleinsten, edelgas-ähnlichen Anionen niedriger Ladung, nämlich vor allem Fluor und wohl noch Sauerstoff, welche diesem so vereinfachten Bilde verwandt sind.

Es ist daher durchaus begreiflich, daß eben an den Fluoriden und Oxyden edelgas-ähnlicher Kationen eine zahlenmäßig ausdrückbare, gesetzmäßige

<sup>6)</sup> A. Magnus, Die chemischen Komplexverbindungen, Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 288 [1922].

<sup>7)</sup> Man vergleiche die Tabelle der Koordinations-Zahlen auf S. 1266.

<sup>8)</sup> Nach der Wellen-Mechanik sind auch die helium-ähnlichen Ionen als kugelförmig aufzufassen.

Abhängigkeit der Krystall-Struktur von den Radien-Quotienten zuerst erkannt worden ist (in der sechsten Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze, 1926).

Die Betrachtung der Krystall-Gebäude heteropolarer Verbindungen als Packungen inkompressibler Kugeln, welche die Bedingung erfüllen, daß jede Kugel möglichst viele Kugeln entgegengesetzter Art berührt, gibt uns ein anschauliches Bild vom Wesen der Grenzquotienten. Es ist von großem Interesse, daß einige der von mir empirisch gefundenen Grenzquotienten vom Standpunkte der Wellen-Mechanik auch theoretisch abgeleitet werden können, wie Pauling (l. c.) vor kurzem, hauptsächlich an dem von mir und meinen Mitarbeitern empirisch ermittelten Material, nachgewiesen hat.

Der Grenzquotient zwischen Rutil-Struktur und Fluorit-Struktur gibt uns ein Beispiel für den Einfluß der Partikel-Größen bei den Verbindungen  $AX_2$ . Wir können noch ein Beispiel aus den Reihen der Krystall-Strukturen  $AX$  heranziehen: den Übergang zwischen Wurtzit-Zinkblende-Strukturen und Natriumchlorid-Struktur bei den binären Verbindungen zweiwertiger, edelgas-ähnlicher Kationen und Anionen. Die Krystall-Struktur und die Gitter-Dimensionen dieser Verbindungen sind durch unsere Untersuchungen lückenlos bekannt.

Geometrische Vorbedingung der Natriumchlorid-Struktur ist ein Radien-Quotient zwischen 0.41 und 2.41.

Wir bilden die Quotienten  $R_A : R_X$ .

	Mg	Ca	Sr	Ba
O .....	0.59	0.80	0.96	1.06
S .....	0.49	0.61	0.73	0.82
Se .....	0.41	0.56	0.66	0.75
Te .....	0.37	0.50	0.60	0.68

Man erkennt, daß die einzige der Verbindungen, deren Radien-Quotient außerhalb der erlaubten Grenzen 0.41—2.41 liegt, das Magnesiumtellurid ist, und eben diese Verbindung besitzt nicht die Natriumchlorid-Struktur, sondern Wurtzit-Struktur.

Es ist bemerkenswert, daß bei manchen Krystallen, speziell bei dem Lithiumjodid, die Morphotropie noch nicht bei dem geometrischen Grenz-Quotienten 0.41 zwischen der Sechser-Koordination und der Vierer-Koordination eintritt. Ob dies mit einer nicht sphärischen Beschaffenheit der betreffenden Ionen zusammenhängt, oder mit der Notwendigkeit, den Grenzquotienten um einen endlichen Wert zu unterschreiten, damit die Morphotropie eintritt, erscheint mir noch unsicher. Pauling (l. c.) findet nach der Wellen-Mechanik und der Elektrostatik noch Stabilität der Natriumchlorid-Struktur<sup>9)</sup> des Lithiumjodids, trotzdem der rein geometrische Grenzquotient erheblich unterschritten ist. Es erscheint mir sehr bemerkenswert, daß die

<sup>9)</sup> Es sei übrigens auch an dieser Stelle daran erinnert, daß aus Röntgen-Daten allein die Natriumchlorid-Struktur des Lithiumjodides noch nicht mit Bestimmtheit folgt, sondern nur die Anordnung des Jods in einem flächenzentrierten regulären Gitter. Der Einfluß der Lithium-Ionen auf die Interferenz-Erscheinungen ist so gering, daß die Lage des Lithiums nicht erkannt werden kann. Es wäre immerhin denkbar, daß ein Molekül-Gitter vorliegt.

strukturelle Labilität des Lithiumjodides, wenn man einen solchen Ausdruck gebrauchen darf, auch in einem sozusagen ungesättigten chemischen Verhalten zum Ausdruck gelangt: in der außerordentlich starken Neigung zur Bildung von Hydraten und Ammoniakaten.

Auch bei Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Magnesiumsulfid, Magnesiumselenid ist der geometrische Grenzwert der Natriumchlorid-Struktur unterschritten, unter Voraussetzung der von Pauling angenommenen Radien; auch bei diesen Verbindungen würde demnach Kontakt der Anionen stattfinden. Fälle dieser Art sind für die Ermittlung der Ionen-Radien besonders lehrreich, da solche Strukturen eine direkte Ermittlung von Anionen-Radien gestatten, wie besonders Pauling an einer Reihe von Krystallen gezeigt hat.

Im Folgenden habe ich diese und einige andere Beispiele aus Ionen-Gittern zusammengestellt, welche rein empirisch zeigen, daß die von mir angegebenen empirischen Radien und Paulings theoretische Zahlen jedenfalls den tatsächlichen Größen der Krystall-Bausteine sehr nahe kommen.

Radien der Anionen,  
ermittelt unter (hypothetischer) Annahme von Anionen-Kontakten.

Anion	Ermittelt aus	R	nach G.	nach P.
F	MgF <sub>2</sub> — MnF <sub>2</sub>	1.28 — 1.33	1.33	1.36
Cl	LiCl	1.81	1.81	1.81
Cl	SrCl <sub>2</sub>	1.74		
Br	LiBr	1.94	1.96	1.95
Br	TlBr	1.99		
J	I <sub>2</sub> J	2.14	2.20	2.16
J	AgJ <sup>10)</sup>	2.16		
J	TlJ	2.09		
O	TiO <sub>2</sub>	1.28	1.32	1.40
O	SiO <sub>2</sub>	1.26 — 1.28		
O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35		
O	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.45		
S	MgS	1.83	1.74	1.84
S	MnS	1.83		
Se	MgSe	1.93	1.91	1.98
Se	MnSe	1.93		
Te	MgTe	2.26	2.11	2.21
Te	CaTe	2.24		
Te	SnTe	2.22		
Te	PbTe	2.28		

Wasastjerna und die beiden Bragg haben noch an vielen anderen Fällen von Sauerstoff-Verbindungen zeigen können, daß der von Wasastjerna für Sauerstoff angenommene Wert unter Annahme von Anionen-Kontakten bestätigt wird.

Ich habe an dem empirischen Material zeigen können, daß der gesetzmäßige Einfluß der Radien-Quotienten auf die Art der Krystall-Struktur

<sup>10)</sup> Aus der Gitter-Konstante der Natriumchlorid-Modifikation (in Mischkrystallen AgJ-AgBr) nach der Untersuchung von Barth und Lunde, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 293 [1926].

nicht nur für Atom-Ionen gilt, sondern auch für Ionen-Gebilde komplexen<sup>10a)</sup> Baues, wie  $\text{NH}_4$ , alkyl-substituiertes Ammonium, Hydrate und Ammoniakate von Metall-Ionen. Während selbst das Barium-Ion nicht groß genug ist, um mit dem Jod die Fluorit-Bedingung zu erfüllen<sup>11)</sup>, können wir uns doch ein Dijodid mit der Fluorit-Struktur herstellen, indem wir uns sozusagen künstlich ein genügend großes zweiwertiges Kation herstellen, nämlich das zweiwertige Hexaammoniakat des Nickel-Ions mit dem Radius 2.57 Å. Auch für Fluorit-Strukturen derartiger und anderer komplexer Ionen hat Pauling später meine empirischen Darlegungen vom Standpunkte der Theorie bestätigen können.

Die Bedeutung der Radien-Quotienten für den Struktur-Typus der Krystalle läßt es erwünscht erscheinen, die Radien der einzelnen Arten von Krystall-Bausteinen experimentell mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Diese Aufgabe führt uns zu der Frage, mit welcher Genauigkeit denn überhaupt die Konstanz der Partikel-Radien gilt. Beschränken wir uns auf solche Gruppen von Krystallen, deren Partikel in vergleichbarem Zustande sind, „kommensurable Krystalle“, wie ich sie genannt habe, so zeigt es sich, daß die Partikel-Radien zwar in erster Annäherung konstant sind<sup>12)</sup>, daß aber doch merkbare, und zwar streng gesetzmäßige, Abweichungen von der Additivität auftreten. Diese Änderungen der Partikel-Abstände, welche ich an vielen Reihen von Krystallen empirisch festgestellt habe, werden teils durch die Art des Koordinations-Gefüges bestimmt, also durch Zahl und Anordnung der Nachbar-Bausteine, teils durch die spezielle Art der Nachbar-Bausteine<sup>13)</sup>. Der Einfluß der Koordinations-Zahl und der Koordinations-Anordnung ist für Verbindungen  $\text{AX}$  und  $\text{AX}_2$  nach meinen Untersuchungen:

Übergang vom CsCl-Typus zum NaCl-Typus	Abstands-Verminderung 3 %.
Koordinations-Zahl 8 .....	6
Übergang vom NaCl-Typus zu den ZnS-Typen	Abstands-Verminderung 5—7 %.
Koordinations-Zahl 6 .....	4
Übergang vom $\text{CaF}_2$ -Typus zum Rutil-Typus	Abstands-Verminderung 3 %.
Koordinations-Zahlen 8 und 4 ... 6 und 3	

Diese Zahlen zeigen erstens, daß die Abweichungen von der Konstanz der Radien klein sind, verglichen mit den Radien selbst, zweitens erkennt man, daß die Partikel-Abstände mit sinkender Koordinationszahl regelmäßig abnehmen; je mehr Nachbarn ein Ion hat, desto weiter ist es von diesen Nachbarn entfernt.

Diese, von mir empirisch gefundene, Änderung des Partikel-Abstandes ist, wie Pauling gezeigt hat, von besonderer Bedeutung bei der Berechnung der elektrostatischen Gitter-Potentiale. Die elektrostatischen Anziehungskräfte nehmen mit zunehmender Koordinationszahl natürlich stark zu, so

<sup>10a)</sup> Es sei an dieser Stelle daran erinnert, wie glänzend Werners Vorstellungen über den Bau der Komplexverbindungen durch die Erforschung der Krystall-Strukturen bestätigt worden sind.

<sup>11)</sup> Unter Voraussetzung von Anion-Kation-Kontakt, ganz abgesehen davon, daß die starke Polarisierbarkeit des Jods eine Verschiebung des Grenzquotienten veranlaßt.

<sup>12)</sup> Wobei wir natürlich von dem Einfluß der thermodynamischen Faktoren (Temperatur und Druck) ganz absehen.

<sup>13)</sup> Der Einfluß der speziellen stofflichen Art der Nachbar-Partikeln ist in einer Anzahl von Fällen bereits von K. Fajans und von H. G. Grimm studiert und mit Erscheinungen der „Ionen-Deformation“ in Beziehung gebracht worden.

daß in der Natur die Strukturen höchster Koordinationszahl außerordentlich stark bevorzugt sein müßten, falls der Partikel-Abstand unabhängig von der Struktur-Geometrie wäre. Die Abnahme des Partikel-Abstandes bei sinkender Koordinationszahl schafft einen Beitrag zu der Stabilität der niedrig-kooordinierten Strukturen; hierzu kommt, daß in Strukturen mit Anionen-Kontakt, aber ohne Anion-Kation-Kontakt, der Partikel-Abstand selbstverständlich größer ist, als in der Anordnung mit der nächst niederen Koordinationszahl.

Ein Beispiel mag dies erläutern:

Die elektrostatischen Gitter-Energien des Fluorit-Typus und des Rutil-Typus<sup>14)</sup>, bezogen auf gleichen Partikel-Abstand, verhalten sich wie 5.04 zu 4.82, also gleich 1.05; das heißt: um die Morphotropie vom Fluorit-Typus zum Rutil-Typus energetisch zu motivieren, ist eine Verminderung des Partikel-Abstandes um ca. 5 % erforderlich. Die Verminderung des Partikel-Abstandes, welche mit der Änderung der Koordination verknüpft ist, beträgt erfahrungsgemäß bei diesem Übergange ca. 3 %, die übrigen 2 % müssen durch Überschreitung des geometrischen Grenzquotienten gewonnen werden; demnach sollte die Morphotropie nicht genau bei dem geometrischen Grenzwerte 0.73 stattfinden, sondern etwa bei 0.70, in guter Übereinstimmung mit meinem empirischen Grenzwerte.

Betrachtungen solcher Art, die Pauling kürzlich an mehreren Fällen durchgeführt hat, erklären, warum meine empirischen Grenzquotienten nicht genau mit den geometrischen Grenzquotienten der Kugel-Packungen übereinzustimmen brauchen, sondern in der Regel etwas niedriger liegen als der Quotient des kleinsten Radius durch den größten. Wir können für Koordinations-Gitter den, übrigens ganz selbstverständlichen, Satz aufstellen, der immerhin als Rechen-Regel Nutzen bringen mag: Damit eine Morphotropie, eine Änderung des Krystall-Baues, eintritt, muß die hierbei erzielte Änderung des Partikel-Abstandes mindestens so groß sein, daß der Unterschied der elektrostatischen Gitter-Energie (berechnet auf konstanten Partikel-Abstand) hierdurch kompensiert wird.

Da die Gitter-Energie in erster Annäherung umgekehrt proportional dem Partikel-Abstand (Abstand entgegengesetzt geladener Ionen) ist, ergibt sich eine sehr einfache Abschätzung der Morphotropie-Möglichkeit aus den empirischen Daten über Partikel-Abstände.

Verfolgen wir systematisch den Einfluß der Ionen-Größe auf die Krystall-Struktur, indem wir uns sorgfältig auf solche Krystall-Bausteine beschränken, welche dem Idealfalle inkompressibler, elektrisch geladener Kugeln möglichst nahe kommen, so können wir, wie ich es gezeigt habe, die Beziehungen ganzer Reihen von Strukturen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt empirisch ordnen, und wir können, da wir ja das Bedürfnis nach einem anschaulichen Bilde befriedigen wollen, diese Reihen mit den Anordnungen elektrisch geladener Kugeln in Parallele bringen.

Diese Anschauungsweise ist aber beschränkt auf solche Krystalle, deren Bausteine dem Idealfalle inkompressibler Kugeln genügend nahe kommen. Betrachten wir Krystalle, für welche dies nicht mehr zutrifft, so verliert der

<sup>14)</sup> Die zahlenmäßige Kenntnis dieser Größen verdanken wir den Berechnungen von Born und dessen Schülern.

Radien-Quotient seine überragende Bedeutung für die Art der entstehenden Struktur.

Die Abweichungen der Ionen-Eigenschaften von dem Bilde inkompressibler Kugeln können durch das Bild der Ionen-Polarisation veranschaulicht werden, durch die von Haber eingeführte Vorstellung, daß unter dem Einflusse eines fremden elektrischen Feldes eine gegenseitige Verschiebung des positiven Ionen-Kerns und der negativen Ionen-Hülle stattfindet. Ebenso wie ein Ion kann auch ein neutrales Atom polarisiert werden.

Während bei schwach polarisierenden und schwach polarisierbaren Krystall-Bausteinen die gegenseitige Anordnung der Partikeln eine möglichst hochsymmetrische ist, derart, daß jeder Krystall-Baustein von möglichst vielen der entgegengesetzten Art in möglichst gleichem Abstände umgeben wird, so führen die Polarisations-Erscheinungen zu abnehmender Koordinationszahl im Krystall, zu Ungleichheit der Abstände zwischen Nachbar-Partikeln und hierdurch in sehr vielen Fällen zu geringerer Symmetrie des ganzen Krystall-Gebäudes. Der extreme Fall ist die Bildung eines einzelnen Moleküles, beispielsweise aus zwei Ionen A und X, wobei die Koordinationszahl ihren niedrigsten Wert annimmt, nämlich 1, und der Partikel-Abstand auf viel niedrigere Werte sinkt als in den oben beschriebenen Krystall-Gebäuden.

Es gibt verschiedene Verfahren, welche bezwecken, die Stärke der Polarisations-Erscheinungen auf Grundlage von Partikel-Eigenschaften vorauszusagen. Besonders Fajans hat auf die Beziehungen zwischen Polarisierbarkeit, bzw. Deformierbarkeit, und der Refraktion in zahlreichen wichtigen Arbeiten hingewiesen, Born und Heisenberg haben Polarisierbarkeiten aus Spektraldaten berechnet; der für unsere Zwecke sicherste und direkteste Weg dürfte die Ermittlung der Polarisations-Verhältnisse aus Eigenschaften der Krystalle sein, ebenso wie wir die Größen der Krystall-Bausteine mit Hilfe von Gitter-Dimensionen ermitteln.

Als Polarisations-Erscheinungen der Krystall-Bausteine bezeichne ich die Gesamtheit der Veränderungen, welche die Bausteine unter der Einwirkung elektrischer Kräfte erleiden können. Der einfachste Fall einer Polarisations-Erscheinung ist die Dipol-Bildung unter dem Einfluß eines äußeren Feldes. Typisch polarisierbar ist unter solchen Bedingungen das einwertig-negative Jod; deswegen finden wir bei dem Cadmiumjodid nicht etwa eine Krystall-Struktur des Rutil-Typus, wie sie nach den Gesetzen der Kugel-Packungen zu erwarten wäre, auch nicht eine Struktur der Kieselsäure-Typen, sondern einen Struktur-Typus, der sich in sehr wesentlicher Weise von jenen Gittern unterscheidet. Es ist der Cadmiumjodid-Typus, dessen Koordinationsweise derart definiert werden kann, daß zwar jedes Cadmium-Ion in hochsymmetrischer Weise von 6 Ionen des Jods umgeben wird (rhomboedrische Anordnung), daß hingegen jedes Jod-Ion in einseitiger Weise an 3 Cadmium-Ionen grenzt, also einer einseitigen Polarisations-Wirkung ausgesetzt ist. Die Geometrie des Krystall-Gebäudes als Ganzes ist besonders charakteristisch durch den Umstand, daß ein schichtenweiser Bau folgender Art den Krystall beherrscht: Pakete von je drei Ionen-Lagen bauen in paralleler Anordnung den Krystall; diese Dreier-Pakete oder Schichten enthalten in der Mitte eine Lage der schwach polarisierbaren Ionen-Art, in unserem Falle das Cadmium, zu beiden Seiten der Mittelschicht je eine Lage der stark polarisierbaren Ionen-Art, in unserem Falle das Jod. Strukturen



dieser Art sind zuerst in einer sehr wichtigen Arbeit von F. Hund<sup>15)</sup> als ein besonders bemerkenswerter Bau erkannt und hervorgehoben worden; er führte hierfür den Namen „Schichten-Gitter“ ein.

Neben dem Bau des Cadmiumjodids sind bereits eine Anzahl anderer Typen von Schichten-Gittern bekannt. Im Schichten-Gitter ist jedes Paket zu einer physikalischen Einheit geworden; die Pakete werden gegenseitig nur durch Kräfte zweiter Ordnung zusammengehalten, im Gegensatz zu dem durchgreifenden Verband aller Partikeln im typischen Koordinations-Gitter. Diese Eigentümlichkeit der Schichten-Gitter führt zu der vortrefflichen Spaltbarkeit parallel den Schichten; jedes der elektrisch neutralen Schichten-Pakete kann gewissermaßen als ein Riesenmolekül betrachtet werden, das innerhalb einer Ebene unendliche Ausdehnung besitzen kann.

Steigen die Polarisations-Erscheinungen noch über jenes Maß, welches wir in den Schichten-Gittern antreffen, so werden Einzel-Moleküle gebildet, welche entweder der chemischen Bruttoformel oder einem Multiplum derselben entsprechen; wir gelangen in das Gebiet der Molekül-Gitter. Wird der Zusammenhalt der Bausteine in diesen Molekül-Gittern, etwa durch Verdampfung, zerstört, so gelangen wir zur niedrigsten Koordinationsstufe, dem Molekül selbst.

Es zeigen sich somit morphotrope Reihen unter dem Einfluß zunehmender Polarisations-Erscheinungen von den typischen Koordinations-Strukturen über die Schichten-Gitter zu den Molekül-Gittern.

Die Polarisation äußert sich beim Cadmiumjodid in der Induktion von Dipolen unter dem Einfluß einseitiger elektrischer Einwirkung und in der Rückwirkung dieser Dipol-Bildung auf das Kraftfeld. Solche Polarisation kann sich an Ionen zeigen, wie etwa in der Polarisation des Jods im Cadmiumjodid; sie kann sich an neutralen Atomen und Molekülen ohne vorher vorhandenes Dipol-Moment äußern, wie etwa am Molekül  $J_2$ , und vor allem können als Dipole auch solche Moleküle, Radikale oder Ionen sich betätigen, welche schon ohne Einwirkung eines äußeren Feldes ein Dipol-Moment besitzen, wie etwa  $H_2O$ ,  $CN$ ,  $OH$ . In Fällen der letzteren Art wirkt das einseitige Feld zunächst orientierend, sodann verstärkend auf das Dipol-Gebilde.

Wir werden nun den Einfluß derartiger niedrig-symmetrischer Polarisations-Erscheinungen auf den Krystall-Bau an einigen Beispielen betrachten.

Wir nehmen Verbindungen der Formel  $AX_2$ , und wir benutzen wiederum das Mittel der chemischen Substitution, um die Eigenschaften der Bausteine zu verändern. Zunächst sei Cadmiumfluorid gegeben, ein Körper mit der Struktur des Fluorits. Wir ersetzen das Fluor durch Jod, und wir erhalten hierdurch nicht die Rutil-Struktur, sondern, wie oben erwähnt, das Schichten-Gitter des Cadmiumjodids. Wir fragen nun: Ist es die Größe des Jod-Ions, verglichen mit dem Fluor-Ion, welche die tiefgreifende Änderung des Krystallbaues bedingt, oder ist es eine andere Eigenschaft des Jod-Ions? Um dies zu entscheiden, können wir an Stelle des Halogens das Radikal  $OH$  substituieren; wir untersuchen also das Cadmiumhydroxyd. Das Ion  $OH$  ist in Bezug auf Radius dem Fluor viel ähnlicher als dem Jod, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

<sup>15)</sup> F. Hund, Ztschr. Physik **34**, 833 [1925].

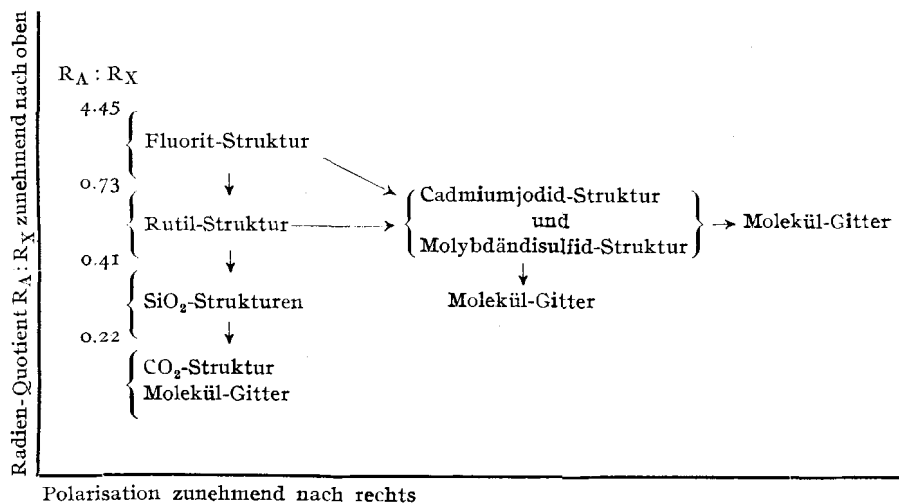
Radius des einwertig negativen F	.....	1.33 Å.
„ „ „ „ J	.....	2.20 Å.
„ „ „ „ OH	.....	1.4—1.5 Å.

Aber im Gegensatz zum Fluor ist das Ion OH ein natürlicher Dipol. Es zeigt sich nun, daß auch die Substitution von OH für F den Übergang des Cadmiumfluorides in das Schichten-Gitter des Cadmiumjodid-Typus<sup>16)</sup> bewirkt. Es ist demnach die starke Polarisierbarkeit des Jods, welche für die spezielle Art der Morphotropie  $\text{CdF}_2 \rightarrow \text{CdJ}_2$  maßgebend ist.

In unserem Beispiel erzielen wir durch Zunahme der Polarisation den Übergang vom Fluorit-Typus zum Cadmiumjodid-Typus. Auch von der Rutil-Struktur des Zinndioxydes oder des Titandioxydes können wir durch Morphotropie die Cadmiumjodid-Struktur erzielen, indem wir den relativ schwach polarisierbaren Sauerstoff durch den stärker polarisierbaren Schwefel ersetzen. Ersetzen wir weiterhin den Schwefel durch immer stärker polarisierbare Anionen, so bleibt durch ein bedeutendes Intervall der Cadmiumjodid-Typus bestandfähig, wie es die Reihe  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ ,  $\text{TiTe}_2$  zeigt, deren Glieder sämtlich Cadmiumjodid-Bau aufweisen, wie auch die durch van Arkel<sup>17)</sup> untersuchten Verbindungen  $\text{ZrS}_2$  und  $\text{ZrSe}_2$ .

Wir haben somit neben solchen morphotropen Übergängen, welche durch das Größen-Verhältnis der Krystall-Bausteine bestimmt werden, wie der Übergang zwischen Fluorit-Struktur und Rutil-Struktur, auch solche Übergänge, für welche nicht die Größen-Verhältnisse, sondern die Polarisations-Eigenschaften der Partikeln und Partikel-Gruppen bedingend sind.

Im folgenden Schema sind diese beiden Faktoren, welche den Krystallbau eines Stoffes bestimmen, für einige wichtige Struktur-Typen von Stoffen  $\text{AX}_2$  dargestellt:



<sup>16)</sup> G. Natta, Rend. Accad. Naz. Lincei **1925**, fand Cadmiumjodid-Struktur bei  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

<sup>17)</sup> A. E. van Arkel, Physica **4**, 286 [1924].

Wir haben in den bisher genannten Beispielen versucht, den Einfluß der Größen-Verhältnisse und der Polarisations-Eigenschaften gesondert zu behandeln; es war uns gelungen, einerseits Fälle aufzufinden, in denen der Einfluß der Partikel-Größe ganz überwiegend zur Geltung kommt, und andererseits Fälle, in denen die Polarisations-Eigenschaften fast allein entscheidend sind. In den meisten morphotropen Reihen, welche in der Praxis vorkommen, sind beide Arten von Faktoren maßgebend beteiligt, und man muß sorgfältig den Einfluß beider beachten, wenn man den Krystallbau eines unbekannten Stoffes richtig voraussagen will.

Wir können prinzipiell für jeden Formel-Typus, also etwa für Verbindungen  $AX$ ,  $AX_2$ ,  $AX_3$ ,  $A_2X_3$ ,  $AXY$ ,  $ABX_3$  die Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung verstehen, indem wir an geeigneten Beispielen den Einfluß der Partikel-Größe und den Einfluß der Polarisations-Erscheinungen zunächst möglichst gesondert untersuchen, und sodann auch die vereinte Wirkung beider Faktoren in Betracht ziehen. Daß wir diese Untersuchung für jeden Formel-Typus gesondert durchführen müssen, wenn auch nach den gleichen Richtlinien, ist natürlich darin begründet, daß die geometrischen Anordnungs-Möglichkeiten ungleichartiger Partikeln zunächst ganz allgemein durch das Mengenverhältnis der verschiedenen Partikel-Arten bestimmt werden. Hierbei begrüßen wir die Raumgruppen-Theorie, die wir Schoenflies und Fedorow verdanken, als ein außerordentlich wertvolles, ja durchaus unentbehrliches Werkzeug der Struktur-Forschung, und auch die neuen Untersuchungen von Weissenberg führen zu höchst wichtigen allgemeinen Erkenntnissen über die Geometrie der Punkt-Anordnungen.

Heute meldet sich, im Anschluß an meine empirischen Untersuchungen, eine nächste, praktisch wichtige Aufgabe der Raumgruppen-Theorie, die anscheinend prinzipiell leicht durchführbar ist, daß nämlich die möglichen Kugel-Packungen aus den Punkt-Anordnungen abgeleitet und tabelliert werden, unter Berechnung der geometrisch zulässigen Radien-Quotienten für jede einzelne Packungs-Art<sup>18)</sup>. In den bisher behandelten Fällen habe ich die Grenzquotienten der Radien empirisch gefunden und nachher durch Berechnung bestätigt; jetzt wäre es zweckmäßig, für alle Struktur-Typen zunächst einmal die Grenzquotienten zu berechnen, weil dies die Voraussage bisher unbekannter Struktur-Typen ermöglichen wird. Um ein Beispiel zu nennen, mag erwähnt werden, daß es bei Verbindungen  $AX_2$  eine Struktur-Art geben wird, bei welcher jeder Baustein A von 12 Bausteinen X umgeben wird, jeder Baustein X von 6 Bausteinen A. Die Bausteine A besetzen die Eckpunkte eines einfach hexagonalen Gitters, die Bausteine X alle Mittelpunkte zwischen je 6 Bausteinen A. Diese Struktur kann bei bestimmten Größen-Verhältnissen der Bausteine A und X an Stelle der Fluorit-Struktur treten, es wäre die Struktur höchster Koordinationszahl bei Verbindungen  $AX_2$ .

Nach diesen induktiven Erörterungen, durch welche Faktoren die Krystallstruktur eines gegebenen Stoffes bedingt wird, können wir eine allgemeine Aussage formulieren, welche die Erfahrungen zusammenfaßt, welche wir an den heteropolaren Stoffen gewonnen haben: Der Bau eines Krystalles ist bedingt durch Mengen-Verhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften seiner Bausteine. Als

<sup>18)</sup> Soviel mir bekannt ist, wurde dies noch niemals vollständig durchgeführt.

Bausteine sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.

Diesen Satz habe ich als Grundgesetz der Krystallochemie bezeichnet; er gibt uns eine Aussage allgemeinster Art über die Faktoren, welche den Krystallbau als Funktion der chemischen Zusammensetzung bestimmen.

Ich möchte noch besonders darauf aufmerksam machen, daß in diesen Satz das Atomgewicht der beteiligten Atome nicht eingeht. In der älteren Krystallographie suchte man oft nach einer Beziehung zwischen dem Krystall-Bau und dem Gewicht der beteiligten Atom-Arten. Dies war verfehlt, da die Gewichte der Bausteine ohne jede Beziehung zum Krystall-Bau sind; der Krystall wägt seine Bestandteile nicht, sondern ordnet sie nach ihrem Raumbedarf. Es sei nur an die nahe krystallochemische Analogie von einwertigem Thallium und Rubidium, zweiwertigem Blei und Strontium, dreiwertigem Wismut und Yttrium erinnert, oder an die beinahe vollständige Identität in krystallochemischer Beziehung zwischen Yttrium und Holmium, Zirkonium und Hafnium (vergl. über diese Fragen experimentelle Untersuchungen von G. v. Hevesy, sowie von mir und meinen Mitarbeitern). Ebenso war es verfehlt, zwischen den Valenz-Zahlen der Krystall-Bausteine und dem Krystall-Bau direkte Beziehungen zu suchen; die Valenz-Summe bestimmt zwar die Stärke eines Krystall-Gebäudes, nicht aber seinen Bau. Die ersten Arbeiten von W. Barlow enthielten den durchaus richtigen Gedanken, die Krystalle als Kugel-Packungen aufzufassen, deren Bau durch das Größen-Verhältnis der Kugeln bestimmt wird; der Erfolg dieses richtigen Gedankens wurde vereitelt, als Barlow und Pope gemeinsam das Postulat aufstellten, daß der Raumbedarf eines Krystall-Bausteines der Valenz proportional sei, eine Auffassung, die sich außerordentlich weit von der Wirklichkeit entfernte, wie wir heute wissen. A. E. van Arkel<sup>19)</sup> war der erste, welcher an einigen Krystall-Arten der Verbindungen  $AX_2$  den Unterschied der Struktur (Fluorit-Typus, Rutil-Typus, Cadmiumjodid-Typus) auf Unterschiede der Ionen-Größe zurückführte. Allerdings kannte er noch nicht den Zusammenhang mit bestimmten Grenzwerten der Radien-Quotienten; der Einfluß der Polarisations-Eigenschaften, welcher für das Zustandekommen der Cadmiumjodid-Strukturen notwendig ist, wurde ebenfalls noch nicht erkannt. Der Einfluß der Polarisierbarkeit der Ionen wird erstmals von F. Hund (l. c.) dargetan, und zwar an Körpern der Formeln  $AX$  und  $AX_2$ .

Wir können das Grundgesetz der Krystallochemie, welches wir mittels der einfachsten Krystall-Gebäude veranschaulicht haben, nun auch an komplizierteren Strukturen heteropolarer Verbindungen prüfen. Eine sehr lehrreiche Verbindungsreihe ist die Reihe der Sesquioxyde  $A_2O_3$ , welche von mir und meinen Mitarbeitern vor mehreren Jahren untersucht worden ist. Der Einfluß des Radien-Quotienten ergibt sich auf das Schönste bei dem Übergang zwischen dem Struktur-Typus des Korundes und dem Struktur-Typus C der Sesquioxyde, Mitwirkung von Polarisations-Erscheinungen zeigt sich bei der Bildung des Struktur-Typus A der Lanthaniden-Sesquioxyde. Diese Reihe bewies auch den Einfluß der seltenen Erden auf die Struktur-Dimensionen der nach Cassiopeium folgenden Elemente, gleichzeitig mit v. Hevesys Untersuchung über die Sulfat-Hydrate der Lanthaniden.

Sehr schöne Beispiele für die von mir erörterten Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung finden sich bei den Verbindungen der Formel  $ABX_3$ , wie etwa bei dem Übergang zwischen Aragonit-Typus und Kalkspat-Typus, ein Übergang, welcher durch Verminderung des Bausteines A hervorgebracht wird, wie folgende Verbindungsreihen zeigen:

<sup>19)</sup> A. E. van Arkel, *Physica* 4, 286 [1924].

LiNO <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub> CaCO <sub>3</sub>	Kalkspat-Typus
KNO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> SrCO <sub>3</sub> BaCO <sub>3</sub>	Aragonit-Typus

Das eben genannte Beispiel mag uns auch das Wesen der Polymorphie vom Standpunkt des Grundgesetzes erläutern. Ersetzen wir in einer isomorphen Reihe einen Krystall-Baustein durch einen andern, so können wir diese Substitution mit immer stärkerer Änderung des einen Bausteins bis zu einer gewissen Grenze führen. Jenseits dieser Grenze ist eine weitere isomorphe Substitution in dem betreffenden Krystall-Gebäude nicht mehr möglich, es tritt Morphotropie ein, der letzte Schritt der Substitution führt zu einer Neuordnung des ganzen Krystall-Gebäudes. Jede isomorphe Substitutionsreihe findet in dieser Weise ihr Ende, ihre Grenze, jenseits welcher die Morphotropie beginnt. Begeben wir uns nun an die Grenze einer isomorphen Reihe, so genügt in vielen Fällen bereits eine Änderung der thermodynamischen Faktoren, etwa eine Temperatur-Änderung, um die Morphotropie herbeizuführen, wie es die Kalkspat-Aragonit-Familie so ausgezeichnet zeigt.

Interessante Beispiele für unsere Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung liefert ferner der morphotrope Übergang zwischen der Perowskit-Struktur und den Ilmenit-Korund-Strukturen bei den Verbindungen ABX<sub>3</sub>.

LiNbO <sub>3</sub>	TiTiO <sub>3</sub> MgTiO <sub>3</sub> FeTiO <sub>3</sub> MnTiO <sub>3</sub>	AlAlO <sub>3</sub>	GaGaO <sub>3</sub>	Korund-Ilmenit-Typus
NaNbO <sub>3</sub> KNbO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> SrTiO <sub>3</sub> BaTiO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub>	LaGaO <sub>3</sub>	Perowskit-Typus

Bei näherer Betrachtung des Krystallbaues dieser Verbindungen<sup>20)</sup> erkennt man in diesen Reihen einen prinzipiell interessanten Vorgang, die Aufspaltung des Radikals RX<sub>3</sub> durch die polarisierende Wirkung des Ions A, eine Erscheinung, welche ich als Kontrapolarisation bezeichne habe, und die z. B. in der Aufspaltung des Radikals NH<sub>4</sub> durch das Fluor-Ion ausgezeichnet zum Ausdruck kommt, wobei NH<sub>3</sub> und HF gebildet werden (vergl. Fig. 6 auf S. 1284)<sup>21)</sup>. Die Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung als Funktion von Mengen-Verhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften der Krystall-

<sup>20)</sup> Man vergleiche hierüber die siebente und achte Publikation über die geochemischen Verteilungsgesetze, sowie T. Barths Beschreibung der Perowskit-Struktur.

<sup>21)</sup> Das NH<sub>4</sub>F ist ein Ionen-Gitter aus NH<sub>4</sub> und F; bei schwacher Erwärmung entstehen durch Kontrapolarisation daraus Ammoniak und Fluorwasserstoff, wodurch der Krystall unter Dampfbildung zerfällt. Die Abbildung 6 stammt aus einer Abhandlung von W. Zachariasen über Ammoniumfluorid (im Druck in der Ztschr. für physikal. Chemie).

Bausteine erlaubt uns heute schon, Krystalle sozusagen „nach Maß“ anzufertigen, und hierdurch Stoffe gewünschter Eigenschaften zu entwerfen und herzustellen. Das von mir dargelegte Prinzip der „Modell-Strukturen“ führt uns hierbei in besonders bequemer Weise zum Ziele<sup>22)</sup>. Wir ersetzen

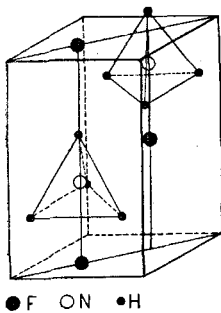


Fig. 6.

gleichzeitig alle einzelnen Bausteine in einer Krystallstruktur durch andere Bausteine, deren Größen und Polarisations-Eigenschaften mit den ursprünglichen Bausteinen korrespondieren, deren Valenz-Zahl aber um einen bestimmten Faktor vergrößert oder verkleinert wird. Hierdurch können wir Krystall-Gebäude erhalten, welche geometrisch getreue Abbilder des Originals sind, deren Bindekräfte aber um einen bestimmten, rationalen, Faktor vergrößert oder verkleinert sind, wodurch Härte, Schmelzpunkt<sup>23)</sup>, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit, Refraktion in gewünschtem Maße geändert werden können. So kann z. B.  $\text{SrTiO}_3$  durch  $\text{KNiF}_3$  als zweifach „abgeschwächtes“ Modell „abgebildet“ werden<sup>23a)</sup>,  $\text{CuCl}$  durch  $\text{ZnS}$  als zweifach „verstärktes“ Modell.

Entsprechende gesetzmäßige Beziehungen, wie ich sie hier für anorganische Verbindungen dargelegt habe, gelten auch in der organischen Krystallochemie; es würde aber zu weit führen, an dieser Stelle auf dieses Gebiet einzugehen, das eine sehr ausführliche Behandlung verdient. Die bisher genannten und behandelten Beispiele der Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung betrafen sogenannte Ionen-Gitter, Krystall-Gebäude heteropolarer Verbindungen, deren Bau und Eigenschaften die Vorstellung nahe legen, daß Ionen, elektrisch geladene Partikeln mit je einer oder mehreren Einheits-Ladungen, die einzelnen Gitterpunkte besetzen.

Wir wollen sodann Krystall-Gebäude anderer Art behandeln, und zwar ebenfalls mittels der induktiven Betrachtungsweise, die sich schon bei den Ionen-Gittern als zweckmäßig erwiesen hat. Wir gehen aus von den Monoxyden der Metalle von Calcium bis Nickel und untersuchen die Wirkung chemischer Substitution, indem wir den Sauerstoff erst durch Schwefel, dann durch Selen und Tellur, sowie schließlich durch Antimon substituieren. Die Untersuchung über die Krystallstrukturen dieser Verbindungen zeigt den morphotropen Übergang zwischen der Natriumchlorid-Struktur und dem als Nickelarsenid-Typus bekannten Bau. Im Nickelarsenid-Typus ist die Koordinationszahl 6, ebenso wie im Natriumchlorid-Typus, aber die geometrische Anordnung der Nickel-Partikeln um jedes Arsen ist eine andere als die Anordnung der Arsen-Partikeln um Nickel.

<sup>22)</sup> Man vergleiche die achte Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze.

<sup>23)</sup> Bezüglich der wichtigen Beziehungen zwischen Härte, Schmelzpunkt und Valenz kann auf mehrere Abhandlungen von E. Friederich hingewiesen werden, siehe Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 18, Heft 12 [1926].

<sup>23a)</sup> Ganz allgemein kann Sauerstoff in Krystall-Gebäuden durch Fluor abgebildet werden, das dem Sauerstoff in Bezug auf Radius und Polarisations-Eigenschaften sehr ähnlich ist.

In der folgenden Tabelle sind die Strukturen der Verbindungen zusammengestellt, soweit schon vollständige Reihen bekannt sind<sup>24)</sup>.

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Se	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Te	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs
Sb	?	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs

Die Natriumchlorid-Strukturen dieser Reihe werden morphotrop durch die Nickelarsenid-Strukturen ersetzt, wenn man in der Reihe O → S → Se → Te oder in der Reihe Ca → Mn → Fe fortschreitend substituiert.

Die Atom-Abstände in Nickelarsenid-Strukturen sind wesentlich geringer, als es der Summe der normalen Ionen-Radien in Natriumchlorid-Strukturen entsprechen würde, wie folgende Tabelle zeigt:

		Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	ΣR .....	2.38	2.23	2.15	2.14	2.10
	beob. ....	2.40	2.22	2.14	2.13	2.09
S	ΣR .....	2.80	2.65	2.57	2.56	2.52
	beob. ....	2.84	2.59	2.45	2.33	2.38
Se	ΣR .....	2.97	2.82	2.74	2.73	2.69
	beob. ....	2.96	2.73	2.55	2.47	2.38
Te*)	ΣR .....	3.17	3.02	—	2.93	2.89
	beob. ....	3.17	2.91	—	2.61	2.65

\*) Für den normalen Tellur-Radius wäre wohl besser der Wert 2.22 einzusetzen.

Gleichzeitig mit der Änderung der Struktur und des Partikel-Abstandes zeigt sich bei der Morphotropie auch eine Veränderung der physikalischen Beschaffenheit der Krystalle. An Stelle von durchsichtigen oder durchscheinenden Stoffen bilden sich metall-artige Substanzen; die Nickelarsenid-Strukturen dieser Reihe gehören offenbar einer durchaus andern Körperklasse an, als die Natriumchlorid-Strukturen. Während bei den Natriumchlorid-Strukturen der Ionen-Gitter ein isomorpher Austausch etwa zwischen Ca und O im Gitter durchaus ausgeschlossen ist, ja dem Wesen der Ionen-Gitter ganz entgegen wäre, finden wir bei den Nickelarsenid-Strukturen dieser Reihe recht ausgedehnte isomorphe Mischungsreihen zwischen der reinen Verbindung und deren Komponenten. Das klassische Beispiel ist ja der Magnetkies, die isomorphe Mischung von FeS und S, in welcher nach Alsén's schönen Untersuchungen der überschüssige Schwefel Atom für Atom einen Teil des Eisens im Gitter ersetzen kann. Analog verhält sich nach Alsén

<sup>24)</sup> Teils durch die Arbeiten von Aminoff und Alsén in Stockholm, teils durch Untersuchungen von mir und Oftedal.

das FeSe; wir fanden dasselbe bei CoSe, MnSb, FeSb, so daß die Formeln besser als  $\text{Fe}_x\text{Sb}_y$  usw. geschrieben werden müssen.

Diese Tatsachen sprechen mit Bestimmtheit für die Auffassung, daß hier keine Ionen-Gitter vorliegen, denn in einem Ionen-Gitter könnten ja keineswegs Ionen der einen Art durch solche entgegengesetzter Ladung isomorph ersetzt werden, und wir müssen demzufolge annehmen, daß es sich um Krystall-Bausteine eines anderen Zustandes handelt.

Wir wollen nun den Mechanismus der Morphotropie in unseren Krystall-Reihen erörtern, und zwar an den Mangan-Verbindungen. Das MnO ist noch ein ziemlich normales Ionen-Gitter, bei MnS ist möglicherweise schon Anionen-Kontakt erreicht, bei MnSe ist dies sicher der Fall, und das MnTe sollte somit eine Struktur erhalten, welcher eine niedrigere Koordinationszahl zukommt als dem Natriumchlorid-Typus, falls das neue Krystall-Gebäude aus normalen Ionen gebaut würde, also etwa eine Struktur der Zinkblende-Wurtzit-Typen. Die Vorbedingung dieser Typen (siehe unten) ist jedoch bei Mangan nicht erfüllt, und es tritt eine Morphotropie grundsätzlich anderer Art ein, bei welcher der Ionen-Charakter der Krystall-Bausteine stets verloren geht. Wir untersuchen, bei welchen Körpern eine Struktur des Nickelarsenid-Typus überhaupt vorkommt. Alsén beobachtete Krystalle dieses Typus bei binären Verbindungen von Eisen, Nickel und Kobalt; ich stellte Verbindungen des Mangans und des Chroms<sup>25)</sup> dar, welche diesem Struktur-Typus angehören. Allen diesen Stoffen ist gemeinsam, daß ihr metallischer Bestandteil der Element-Reihe Scandium-Nickel angehört, deren Atom-Bau respektive Ionen-Bau, durch unaufgefüllte Lücken (respektive geringe Ladungsdichte) im M-Niveau charakterisiert ist, die sich unter anderm im magnetischen Verhalten dieser Stoffe kenntlich machen. Krystallarten des Nickelarsenid-Typus kommen nur bei binären Verbindungen dieser Elemente vor, und zwar bei den binären Verbindungen mit solchen Anionen, die relativ groß und stark polarisierbar sind. Ich halte es für wahrscheinlich, daß eine ursächliche Verknüpfung dieser Art der Krystallstruktur mit dem Vorhandensein des M-Defektes vorliegt, und ich möchte der Meinung Ausdruck geben, daß die Polarisation des Anions so weit geht, daß Teile der negativen Ladung des Anions dem Kation einverleibt werden und direkt oder indirekt eine Verminderung des M-Defektes bewirken.

Falls die Vorbedingung der Nickelarsenid-Struktur in Polarisations-Erscheinungen dieser Art zu suchen ist, so müßte dieselbe Art der Struktur auch bei analogen Verbindungen der Palladium-Gruppe und der Platin-Gruppe beobachtet werden. Bisher war dies nicht bekannt; es lag nahe, eine solche Krystallstruktur darzustellen, indem Platin mit einem Element verbunden wurde, dessen Anion so groß und polarisierbar ist, daß ein derartiger Effekt erwartet werden konnte. Hierzu erschien mir das Zinn geeignet; Zinn verbindet sich mit Platin unter sehr großer Wärme-Entwicklung (Aufglühen)<sup>26)</sup> zu PtSn, und dieser Körper, von metallischer Beschaffenheit, besaß (wie Oftedal an meinem Präparat fand) tatsächlich die Nickelarsenid-Struktur.

Vorbedingung des Nickelarsenid-Typus wäre nach einer solchen Auffassung das Vorhandensein eines M-Defektes oder eines damit analogen Defektes im N- oder O-Niveau, sowie starke Polarisierbarkeit und genügende

<sup>25)</sup>  $\text{MnTe}$ ,  $\text{Mn}_x\text{Sb}_y$ ,  $\text{Cr}_x\text{Te}_y$ ,  $\text{Cr}_x\text{Sb}_y$ .

<sup>26)</sup> Dies war schon Davy bekannt.



Größe des elektronegativen Partners. Die Individualität der einzelnen Partikel wäre bei einem solchen Bau gewissermaßen verwischt, der elektronegative Teil der Atome wäre beiden Partnern teilweise gemeinsam, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eben dieses Verhalten ursächlich das Auftreten des metallischen Charakters bedingt.

Von sehr großem Interesse sind die ferromagnetischen Eigenschaften der Krystalle dieses Typus; es sei daran erinnert, daß  $Mn_xSb_y$  stark ferromagnetisch ist, ebenso das von mir dargestellte  $Cr_xTe_y$ . Es ist eine höchst wichtige Aufgabe der Atom-Physik, die Röntgen-Absorptionsspektren dieser Verbindungen zu studieren und exakte magnetische Messungen an diesen Stoffen auszuführen.

Der Fall der Nickelarsenid-Strukturen zeigt uns ein Beispiel dafür, daß Polarisations-Eigenschaften ganz besonderer Art für das Zustandekommen eines bestimmten Struktur-Typus erforderlich sind; wir werden jetzt bei andern Strukturen ein ganz analoges Verhalten kennen lernen. Es sind dies die Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen.

Damit an Stelle einer Natriumchlorid-Struktur der Verbindungen AX eine Wurtzit-Struktur oder Zinkblende-Struktur entsteht, müssen mehrere Vorbedingungen erfüllt sein: Der Radien-Quotient muß zwischen 0.22 und 4.45 liegen, der Partikel-Abstand muß in den Zinkblende-Wurtzit-Strukturen um mindestens 6% kleiner<sup>27)</sup> sein als in einem normalen Ionen-Gitter mit Natriumchlorid-Struktur, und endlich ist erfahrungsgemäß noch eine dritte Vorbedingung erforderlich, welche die Stellung der Komponenten A und X im Periodischen System der Elemente betrifft. Diese Bedingung, die zuerst von M. L. Huggins<sup>28)</sup>, sowie von H. G. Grimm und A. Sommerfeld<sup>29)</sup> formuliert worden ist, besagt, daß der Baustein A um ebensoviele (bis zu drei) Stellen vor einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb im Periodischen System stehen muß, wie der Baustein X hinter einem dieser Elemente steht; es muß also die Zahl der Außen-Elektronen in beiden Partnern A und X zusammen ebensoviel betragen wie in je zwei Atomen der genannten vierwertigen Elemente C, Si usw.

Im Falle des morphotropen Überganges von MgSe (Natriumchlorid-Struktur) zu MgTe (Wurtzit-Struktur) sahen wir, daß der Übergang ganz offenbar nach der Überschreitung des Grenzquotienten durch die elektrostatischen Energie-Verhältnisse bewirkt wurde, und die Partikel-Abstände im MgTe sind durchaus vereinbar mit der Auffassung, daß im MgTe ein Ionen-Gitter vorliegt.

Eine wesentlich geänderte Sachlage finden wir bei einer großen Anzahl anderer Wurtzit-Zinkblende-Strukturen, wie ZnO, CdS, CdSe, CdTe usw. Hier ist zwar auch die erste Vorbedingung erfüllt, daß bei dieser Struktur eine Berührung zwischen Partikeln A und X möglich ist, ebenso die dritte Vorbedingung, bezüglich der Elektronen-Zahl; was die zweite Vorbedingung betrifft, die Verminderung des Partikel-Abstandes, so finden wir empirisch zwar, daß diese Bedingung erfüllt ist, wir können aber aus den Erfahrungen an gewöhnlichen Ionen-Gittern keinen modell-mäßigen Grund für die Ab-

<sup>27)</sup> Weil die elektrostatischen Gitter-Energien des Wurtzit-Typus und des Zinkblende-Typus sich zu denen des Natriumchlorid-Typus wie 1.64 zu 1.748 verhalten (bei Annahme von gleichem Partikel-Abstand).

<sup>28)</sup> Physic. Rev. **27**, 286 [1926]. <sup>29)</sup> Ztschr. Physik **36**, 36 [1926].

stands-Verkürzung angeben, da die Radien-Quotienten der entsprechenden Ionen-Gitter durchaus innerhalb des Stabilitäts-Bereichs der Natriumchlorid-Struktur liegen würden. Wir müssen daher annehmen, daß es Polarisations-Erscheinungen besonderer Art sind, welche in solchen Fällen den morphotropen Übergang bewirkt haben, und auch Pauling hat kürzlich demselben Gedanken Ausdruck gegeben.

Es gibt sehr starke Gründe für die Auffassung, daß in diesen Fällen keine gewöhnlichen Ionen-Gitter vorliegen, und wir wollen einen Teil meines empirischen Materials daraufhin betrachten, zusammengestellt in der folgenden Tabelle:

Atom-Nummern	Formel	Gitter-Konstante	Atom-Abstand
50, 50	SnSn	6.46	2.79
49, 51	InSb	6.452	2.793
48, 52	CdTe	6.463	2.799
47, 53	AgJ	6.491	2.811

Ausgangspunkt sei das Gitter des grauen Zinns; es ist eine Struktur des Diamant-Typus, in welcher jedes Atom tetraedrisch von vier Nachbarn gleicher Art umgeben wird. Die Ordnungszahl des Zinns ist 50. Ersetzen wir nun die Hälfte der Zinn-Atome durch Indium, das Element mit der Ordnungszahl 49, und die andere Hälfte mit Antimon, dessen Ordnungszahl 51 ist; so bleibt die Summe der Ordnungszahlen konstant, die Zahl der Außen-Elektronen ebenfalls und auch die gesamte Elektronen-Anzahl. Die Krystallstruktur bleibt bei dieser Substitution ungeändert, sowohl was Bau, wie Dimensionen betrifft. Ersetzen wir nun Indium wiederum durch den Nachbar Cadmium, Antimon entsprechend durch Tellur, so gelangen wir wieder zum selben Krystallbau mit fast unmerklicher Änderung der Gitter-Dimensionen, und dieselbe Substitution können wir nochmals mit demselben Erfolg durchführen, wobei wir zum Silberjodid kommen.

Analog können wir vom Germanium zum Galliumarsenid, Zinkselenid, Kupferbromür fortschreiten, vom Silicium zum Aluminiumphosphid, vom Diamant zum Berylliumoxyd<sup>30)</sup>.

Entsprechende Fälle kennen wir auch bei solchen Verbindungsreihen, wie CuCl, ZnS, GaP, CuJ, ZnTe, GaSb, deren Partikel-Abstände den halben Summen Ge + Si und Ge + Sn gleich sind.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Verbindungs-Reihen, die besonders durch die Untersuchungen aus meinem Institut mit großer Vollständigkeit bekannt sind, die Bindungsart verschieden von denen der Ionen-Gitter ist, da Ionen-Gitter (aus selbständigen Ionen-Bausteinen) bei derartigen Substitutionen mit variabler Valenz einen deutlichen Einfluß der elektrostatischen Anziehungskräfte auf den Partikel-Abstand aufweisen, wie die Tabelle auf S. 1289 klar zeigt.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Verbindungs-Reihen die Bindungsart sehr nahe verwandt mit der Bindungsart in diamant-ähnlichen Elementen ist, und zwar wird man zu der Auffassung geführt, als trete auch hier die Individualität der einzelnen Krystall-Bausteine zurück gegenüber einem gemeinsamen Gebäude des ganzen Krystalls, dessen Dimensionen fast nur

<sup>30)</sup> Wobei aber Bornitrid nicht diamant-artig, sondern dem Graphit verwandt ist.

Partikel-Abstände in Natriumchlorid-Strukturen (Ionen-Gitter)		Partikel-Abstände in Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen	
	A—X		A—X
NaF .....	2.310	AgJ .....	2.811
MgO .....	2.104	CdTe .....	2.799
KF .....	2.669	InSb .....	2.793
CaO .....	2.401	SnSn .....	2.79
RbF .....	2.815	CuBr .....	2.460
SrO .....	2.573	ZnSe .....	2.452
NaCl .....	2.814	GaAs .....	2.435
MgS .....	2.595	GeGe .....	2.43
KCl .....	3.139	CuJ .....	2.618
CaS .....	2.843	ZnTe .....	2.637
RbCl .....	3.286	GaSb .....	2.638
SrS .....	3.004	$\frac{1}{2}$ (Ge + Sn) .....	2.62
NaBr .....	2.981	AsIn .....	noch unbekannt
MgSe .....	2.726	SeCd .....	2.62
KBr .....	3.293	CuCl .....	2.341
CaSe .....	2.956	ZnS .....	2.346
RbBr .....	3.434	GaP .....	2.354
SrSe .....	3.113	$\frac{1}{2}$ (Ge + Si) .....	2.39
KJ .....	3.525	AsAl .....	2.437
CaTe .....	3.172	MgTe .....	2.76
RbJ .....	3.663	AlSb .....	2.638
SrTe .....	3.324	$\frac{1}{2}$ (Si + Sn) .....	2.57
		PIn .....	noch unbekannt
		SCd .....	2.521
		AlP .....	2.360
		SiSi .....	2.347
		AlN .....	1.87
		SiC .....	1.89
		BeO .....	1.645
		BN .....	andere Struktur
		CC .....	1.541

durch die Gesamtanzahl der negativen Einheiten bedingt werden, hingegen fast gar nicht von der Verteilungsweise der positiven Ladungen auf die einzelnen Atomkerne abhängen.

Es ist dies offenbar ein spezieller Fall eines allgemeineren Gesetzes, daß eine chemische Verbindung, welche durch Substitution solcher Art<sup>31)</sup> in Beziehung zu einem Element steht, in Bezug auf Krystallstruktur mit diesem Element nahe verwandt sein kann. Ich erinnere an die nahe krystallochemische Beziehung zwischen Graphit und Bornitrid, an die physikalische Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff-monoxyd und Stickstoff (die allerdings noch nicht in Bezug auf Krystallbau geprüft ist), ferner an die recht nahe krystallo-

<sup>31)</sup> Eine Substitution der Art, daß an Stelle eines Elementes mit der Ordnungszahl Z die Verbindung  $(Z-n)(Z+n)$  gesetzt wird.

chemische Verwandtschaft von Antimon und Zinn-monotellurid, die aus meinen Untersuchungen hervorgeht.

In Krystallen der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Typen scheint die Summe der beiden Partikel-Radien, der Partikel-Abstand<sup>32)</sup>, eine viel wichtigere Konstante zu sein, als der einzelne Radius. Es wäre richtiger, statt vom „Radius“ der Zink-Partikeln im Krystall ZnS von einem „Beitrag“ des Cl, S und P in diesen Gittern zahlenmäßig identisch, und ist gleich dem halben Partikel-Abstand des Siliciums; die „Beiträge“ des Cu, Zn, Ga, As, Se, Br sind ebenfalls gleich, und zwar übereinstimmend mit dem halben Partikel-Abstand des Germaniums.

Betrachtungen ähnlicher Art können für die Abstände der Atom-Schwerpunkte in intermetallischen Verbindungen geltend gemacht werden.

Eine Anzahl der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gitter zeigt recht ausgesprochen metallische Natur, und zwar folgt der Grad des metallischen Charakters einer Regel, die auch für krystallisierte Elemente gilt, daß nämlich der Metall-Charakter mit zunehmendem Abstand der Atomkerne zunimmt.

Die Vorbedingung dieser Strukturen, welche die Elektronen-Anzahl der beiden Partner betrifft, ist auch bei dem einwertig positiven Radikal  $\text{NH}_4$  erfüllt, wie ich gefunden habe. Die Vorbedingung bezieht sich auf das Verhalten der negativen Ladungen unter Einwirkung von 4 tetraedrisch angeordneten Nachbar-Partikeln, sie ist demnach den Polarisations-Eigenschaften zuzuzählen. In Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen beteiligen sich 4 Nachbarn an jedem Atom, in der Nickelarsenid-Struktur beteiligen sich 6 defekte Metall-Atome an jedem der elektronegativen Atome. Beiden Struktur-Arten ist es gemeinsam, daß offenbar die Individualität der einzelnen Atome im Krystall recht weitgehend verwischt wird; aber beide Arten von Strukturen zeigen immerhin in manchen Fällen noch schwache Anklänge an Ionen-Gitter, in andern Fällen außerordentlich nahe Verwandtschaft oder gar Identität mit der Bindungsart in Elementen.

Verbindung	SbTl	SbSb	SnSb	InSb	GaSb	AlSb	Verbindung
Partikel-Abstand	3.33	2.87 3.37	3.07	2.79	2.64	2.64	Partikel-Abstand
Struktur-Typus	CsCl	Sb	NaCl	Zinkblende			Struktur-Typus

MnSb	CrSb	NiSb	CoSb	Verbindung
2.79	2.74	2.59	2.58	Partikel-Abstand
NiAs				Struktur-Typus

<sup>32)</sup> Genauer ausgedrückt: der Abstand der Partikel-Schwerpunkte.

Die vorstehende kleine Tabelle aus meiner letzten Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze mag anschaulich zeigen, daß die Polarisations-Bedingung unter sonst gleichen Voraussetzungen zwischen Nickelarsenid-Struktur und Wurtzit-Zinkblende-Strukturen entscheidet.

Früher war man öfters geneigt, die Gitter der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gruppe gegenüber den typischen Ionen-Gittern als „Atom-Gitter“ zu bezeichnen. Ich habe speziell in der achten Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze diese Frage behandelt, und komme zu dem Ergebnis, daß der Unterschied im Zustande der beiden Arten von Krystall-Bausteinen nicht völlig dem Unterschiede zwischen Ionen und Atomen parallel gehen kann. Ich glaube, nach dem heutigen Stande unseres Wissens, daß der Unterschied zwischen der Gruppe der Ionen-Gitter und der Gruppe der Zinkblende-Wurtzit-Diamant-Strukturen eher darin begründet ist, daß in den Ionen-Gittern dem einzelnen Krystall-Baustein eine größere Selbständigkeit zukommt, als in den typischen Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gittern. Im selben Sinne sprechen W. H. Bragg und W. L. Bragg von dem „molekül-artigen Gitter“ des Diamanten.

Wir wollen schließlich noch die letzte Gruppe von Krystall-Gebäuden betrachten, mit denen wir uns zu beschäftigen haben; es sind dies die Metall-Gitter, also die Krystalle der metallischen Elemente und der intermetallischen Verbindungen.

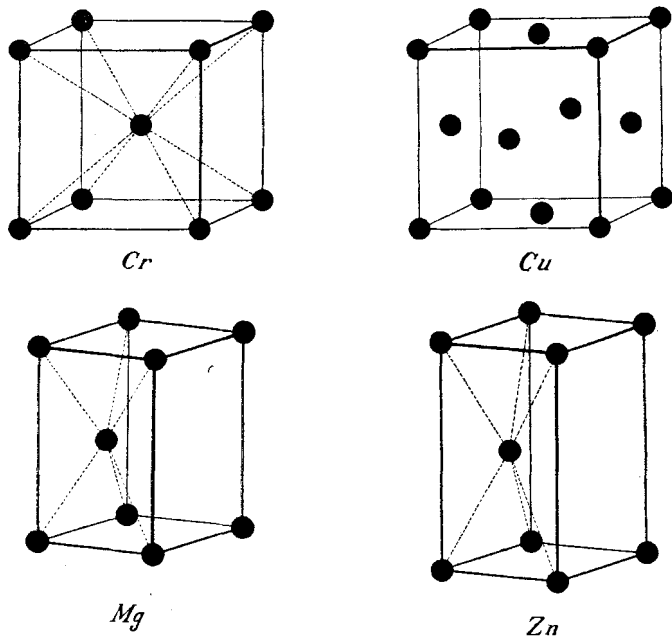


Fig. 7.

Die Krystallochemie der Metalle ist ein Kapitel von größter wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Sind doch weit mehr als die Hälfte aller freien Elemente als typische Metalle zu bezeichnen, und die Anzahl der inter-

metallischen Verbindungen, oder allgemeiner ausgedrückt, der intermetallischen „Phasen“<sup>33)</sup>, ist eine außerordentlich große. Dazu kommt, daß fast alle unsere wichtigsten Werkstoffe dem metallischen Zustande angehören, und daß gerade der Krystallbau die technisch wichtigen Eigenschaften entscheidend beeinflußt oder gar bestimmt.

Die allermeisten typischen Metalle gehören in reinem Zustande zu drei sehr einfachen Struktur-Typen, die in der Fig. 7 auf S. 1291 zusammengestellt sind.

Diese Struktur-Typen sind:

- a) Das regulär körper-zentrierte Gitter, in welchem jedes Atom 8 Nachbarn hat; Beispiele Na, Cr.
- b) Das regulär flächen-zentrierte Gitter, in welchem jedes Atom 12 Nachbarn hat; Beispiele Cu, Al.
- c) Das hexagonal dichtest gepackte Gitter, in welchem jedes Atom 12 Nachbarn in gleichem Abstände hat; Beispiele Mg, Os.
- d) Endlich wäre noch eine Variante des dritten Typus zu nennen, der Typus des Zinks, welcher als ein in die Länge gestrecktes Gitter dieser Art bezeichnet werden kann; hierdurch werden die Abstände zwischen den Atomen ungleich lang.

Uns interessiert nun wiederum die Frage: Welche gesetzmäßigen Beziehungen bestehen zwischen Zusammensetzung und Bau der Metall-Krystalle? Wir können zur Beantwortung nicht ohne weiteres unsere Erfahrungen an Ionen-Gittern anwenden; so sind die Elemente Magnesium, Kobalt, Nickel und Zink in Ionen-Gittern einander sehr ähnlich, in metallischen Krystallarten ist die Ähnlichkeit aber nur noch zwischen Kobalt und Nickel einigermaßen vorhanden.

Wir können nun auch bei den Metall-Krystallen die induktive Methode anwenden, und wir untersuchen wiederum, durch welche Mittel wir den Krystallbau bei metallischen Stoffen ändern können, um hierdurch die ursächlichen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Bau zu erkunden.

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen wählen wir den regulär flächen-zentrierten Typus, beispielsweise von Silber, und wir untersuchen, auf welche Weise wir von diesem Typus zu andern Struktur-Arten gelangen können. Die Beantwortung dieser Frage ist durch Untersuchungen von Westgren und Phragmén in Stockholm in außerordentlichem Maße gefördert worden. Diese Forscher fanden bei der Untersuchung des Systems Silber-Zink<sup>34)</sup>, daß ein Zusatz von Zink bis zu 36 Atom-Prozenten in fester Lösung in das flächen-zentrierte Silber eingeht. Ein Zusatz von Zink zwischen 47 und 53 Atom-Prozenten ergibt ein Gitter des körper-zentrierten Typus, wobei analog der Caesiumchlorid-Struktur von Ionen-Gittern die Silber-Atome vorzugsweise die Eckpunkte des einen Gitters besetzen, die Zink-Atome jene des zentrierenden Gitters. Ein Zink-Zusatz zwischen 60 und 68 Atom-Prozenten ergibt eine sehr kompliziert gebaute reguläre Krystallart, mit 52 Atomen im Elementarwürfel, die sogenannte  $\gamma$ -Phase. Zwischen 71 und 85 Atom-Prozenten Zink bildet sich wiederum eine einfach gebaute Phase, genau entsprechend den hexagonal dichtest gepackten Metall-Gittern, und endlich von 97 Atom-Prozenten Zink an resultiert eine feste Lösung von Silber in Zink-Krystallen.

<sup>33)</sup> In der Auffassung des Begriffes „Phase“ in metallischen Systemen folgen wir den grundlegenden Definitionen von Westgren und Phragmén, *Kolloid-Ztschr.* **36**, 86 [1925].

<sup>34)</sup> A. Westgren und G. Phragmén, *Phil. Mag.* [6] **50**, 311 [1925].

Ein ganz analoges Verhalten fanden Westgren und Phragmén in den Systemen Kupfer-Zink und Gold-Zink, doch waren die Bereiche der einzelnen Phasen etwas anders abgegrenzt, entsprechend einer etwas verschiedenen Löslichkeit der Komponenten. Die Analogie der Krystallarten in den drei metallischen Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn ist nach den bisherigen krystallochemischen Begriffen als gewöhnliche Isomorphie zu betrachten. Nun fanden aber Westgren und Phragmén<sup>35)</sup>, daß ganz analog gebaute, oder doch sehr nahe verwandte, Phasen auch in den Systemen Cu-Al, Cu-Sn, Ag-Al und Ag-Sn auftreten, aber mit einer offenbar gesetzmäßigen Verschiebung der atom-prozentischen Zusammensetzung. So tritt die hexagonal dichtest gepackte Phase im System Ag-Zn im Bereiche von 71–85 Atom-Prozenten Zink auf, im System Ag-Al bei einer Menge von 28–45 Atom-Prozenten Aluminium und im System Ag-Sn bei 11–23 Atom-Prozenten Zinn. Ein solches Verhalten ist durchaus unerklärlich, wenn wir die Verhältnisse der Stöchiometrie und den Isomorphie-Begriff in ähnlicher Art formulieren, wie es bei heteropolaren Verbindungen üblich war; hier ist, wie Westgren und Phragmén erkannt haben, nicht das Mengenverhältnis der wägbaren Atome für krystallographische Analogie verantwortlich, sondern das Mengenverhältnis zwischen Atomen und Valenz-Elektronen. Je höher die Valenz-Zahl des Metalles ist, welches wir mit Silber legieren, desto geringere Mengen des Zusatzes sind erforderlich, um die hexagonal dichtest gepackte Struktur zu erzielen. Kurz vorher hatte auch Hume-Rothery<sup>36)</sup> darauf hingewiesen, daß die große Ähnlichkeit der drei Phasen CuZn, Cu<sub>3</sub>Al und Cu<sub>5</sub>Sn darauf beruhen könnte, daß in diesen drei Krystallarten das Mengenverhältnis zwischen Valenz-Elektronen und Atomen genau 3 : 2 beträgt.

Diese Beobachtungen erscheinen sehr bedeutungsvoll für das Verständnis der Morphotropie bei Metallen und für die Auffassung der Metall-Krystalle überhaupt.

Der Übergang einer Krystallstruktur in eine andere Strukturart wird hier erreicht durch Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Atomen und Valenz-Elektronen. Die äußerst genauen und sorgfältigen Untersuchungen von Westgren und Phragmén zeigen mit Bestimmtheit, daß der Existenzbereich der einzelnen „Phasen“ nicht auf ein bestimmtes stöchiometrisches Zahlenverhältnis der wägbaren Atome beschränkt ist, sondern daß eine oft bedeutende Variations-Breite der Zusammensetzung zulässig ist, ähnlich wie bei den Krystallen des Nickelarsenid-Typus. Mitunter ist die entsprechende „ideale“ chemische Verbindung nicht einmal innerhalb des Variations-Bereiches enthalten, wie etwa CuZn, welches erst durch eine Zumischung von einigen Prozenten Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig wird.

Diese Beobachtungen führen, wie erwähnt, zu der Auffassung, daß die durchschnittliche Konzentration der „Valenz-Elektronen“ für das Auftreten bestimmter Gitter-Arten bei Metallen ein sehr wesentlicher Faktor für die Art der Krystallstruktur ist. Die Existenz ganzer kontinuierlicher Bereiche von homogenen Krystallphasen ist von besonderem theoretischen Interesse.

Falls diese Auffassung der Morphotropie derartiger Legierungen richtig ist, muß es ganz allgemein gelingen, aus Kupfer, Silber oder Gold die genannten

<sup>35)</sup> Arkiv för Matematik, Astronomi och Physik **19**, No. 12 [1926]; Ztschr. Metallkunde **18**, 279 [1926].

<sup>36)</sup> W. Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals **35**, 313 [1926].

Krystallphasen herzustellen, indem man einen Teil der einwertigen Atome durch solche Atome substituiert, die eine größere Anzahl von Valenz-Elektronen enthalten. Ich habe deshalb die bisher bekannten Beispiele noch um einige weitere vermehrt. Das körper-zentrierte  $\beta$ -Messing-Gitter konnte natürlich leicht aus Silber und Cadmium, sowie aus Gold und Cadmium dargestellt werden; es entspricht einem Atom-Verhältnis von etwa 1 : 1, wie bei dem Messing. Zu den bisher bekannten hexagonal dichtest gepackten Krystallarten in den Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, Ag-Cd, Ag-Al, Au-Al, Cu-Sn und Ag-Sn konnte ich noch folgende hinzufügen: ca.  $\text{AgCd}_3$ - $\text{AgCd}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ . Um zu prüfen, ob auch ein typisch dreiwertiges Metall der Nebenreihe, wie etwa Indium, die Fähigkeit besitzt, das Silber morphotrop in die hexagonale Krystallart überzuführen, stellte ich  $\text{Ag}_3\text{In}$  dar, auch dieses entsprach der Erwartung. Von der typisch metallischen Krystallart  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  führen die Stoffe  $\text{Cu}_3\text{As}$  und  $\text{Cu}_3\text{P}$  zu der Grenze gegen gewöhnliche heteropolare Verbindungen.

Eine besonders interessante Strukturart ist durch das sogenannte  $\gamma$ -Messing vertreten, einer Krystallart welche sich in der morphotropen Reihe zwischen das körper-zentrierte und das hexagonal dichtest gepackte Gitter einfügt. Der Elementarwürfel enthält 52 Atome, die Atom-Anordnung ist kürzlich durch Bradley und Thewlis<sup>37)</sup> eingehend untersucht. Die Koordinations-Art ist eine sehr eigentümliche, jedes Atom wird von 11, 12 oder 13 Nachbarn in etwa gleichem Abstände umgeben, jene Nachbarn sind vorzugsweise solche entgegengesetzter Art. Diese Krystallart und deren Varianten waren durch Westgren und Phragmén's Arbeiten aus den Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, sowie Cu-Al und Cu-Sn bekannt. Falls die genannten Anschauungen über den Einfluß der Elektronen-Konzentration richtig waren, mußte diese Krystallart auch durch andere Element-Kombinationen erhalten werden können. Es gelang mir, die Krystallart  $\gamma$  in den Reihen der Amalgame Cu-Hg, Ag-Hg nachzuweisen, ebenso in der Reihe Cu-Cd. Die eigentümlichen, teilweise ungeradzähligen Koordinationszahlen bei diesen Krystallarten erinnern an die Anordnungen in manchen Siliciden<sup>38)</sup>; auch in der  $\alpha$ -Form des metallischen Mangans könnten vielleicht ähnliche Koordinationsarten vorliegen.

Die Krystallarten des Messings sind der Prototyp sehr vieler intermetallischer morphotroper Reihen, bis jetzt kennen wir größere oder kleinere Stücke solcher Reihen von insgesamt 14 Elementen. Auch andere morphotrope Substitutions-Reihen bieten außerordentlich interessante Probleme, so die Bildung regulär flächen-zentrierter und regulär körper-zentrierter Krystallarten im System Thallium-Wismut, das von mir und Barth untersucht wurde.

Eine Reihe hochbedeutsamer Probleme knüpft sich an die Tendenz zu regelmäßiger Anordnung der Komponenten in metallischen Mischkrystallen, wie sie von Tammann vorausgesagt worden ist, und besonders von C. H. Johansson und J. O. Linde bestätigt<sup>39)</sup> wurde.

<sup>37)</sup> A. J. Bradley und J. Thewlis, *Proceed. Roy. Soc. London*, A. **112**, 678 [1926].

<sup>38)</sup> Es sei erinnert an das durch J. Böhm und O. Hassel beschriebene  $\text{CaSi}_2$ , *Ztschr. anorgan. Chem.* **160**, 152 [1927]. Hr. W. Zachariasen wird demnächst aus unserem Institut verwandte Koordinationsarten an anderen Siliciden beschreiben.

<sup>39)</sup> siehe z. B. *Ann. Physik* **82**, 449 [1927]. Durch eine solche Umlagerung kann der „Mischkrystall“ gewissermaßen in eine „chemische Verbindung“ verwandelt werden.



Fassen wir zusammen, was über die Beziehungen zwischen Bau und Zusammensetzung metallischer Krystalle vorliegt, so können wir unser heutiges Wissen wie folgt ausdrücken:

In erster Linie ist das Verhalten der äußeren Teile des negativen Ladungsgebiets bestimmend für die Anordnung der Atome in metallischen Krystallen, demgegenüber tritt die Bedeutung der stöchiometrischen Zusammensetzung stark zurück. Es sind demnach die Polarisations-Eigenschaften der Atome, welche die Struktur maßgebend bestimmen. Auch die Größen-Verhältnisse der Krystall-Bausteine kommen demgegenüber nur in untergeordnetem Maße zur Geltung. Es zeigt sich eine Tendenz, aber kein Zwang, jeden Krystall-Baustein vorzugsweise mit Bausteinen anderer Art zu umgeben; dieser Tendenz wird oft erst durch Tempern der Krystalle genügt.

Der Bau metallischer Phasen ist vergleichbar dem Bau solcher chemischer Radikale, wie etwa Ammonium, in welchem mehrere positive Kerne von einem gemeinsamen elektronegativen Gebiet umgeben werden. Wir müssen annehmen, daß die Abgrenzung des einzelnen Atom-Gebietes in einem metallischen Krystall nicht mehr eindeutig ist. Noch mehr als in den Krystallen des Nickelsäure-Typus, oder jenen der Wurzit-Zinkblende-Diamant-Typen verliert sich die Selbständigkeit des einzelnen Atoms, ebenso wie etwa in vielen Verbindungen des Ammoniums nicht mehr die vier einzelnen Wasserstoff-Atome als selbständige Bau-Einheiten auftreten. Ebenso wie ein Radikal (etwa Ammonium) als ein mehrkerniges Pseudo-Atom aufgefaßt werden könnte, will ich ein Metall als ein „vielkerniges Pseudo-Atom“ bezeichnen.

Eine solche Auffassung eines Metalles mag zunächst befremdlich erscheinen, aber es gibt viele Tatsachen, welche dieser Auffassung entsprechen. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle deutet nach Haber auf sehr enge gegenseitige Verknüpfung der elektronegativen Atom-Gebiete; unsere Erfahrungen über die Morphotropie in metallischen Systemen zeigen, daß den negativen Atom-Gebieten ein überragender Einfluß auf die Art der Struktur zukommt. Demnach wäre ein einzelner Metall-Krystall ein Pseudo-Atom; eine sehr große Anzahl von positiven Kernen (oder Rümpfen) ist in ein gemeinsames negatives Gebäude eingelagert, und zwar relativ beweglich, wie die Umsetzungs-Reaktionen und die Ordnungs-Vorgänge in festen Metall-Phasen lehren, ebenso die Schweißbarkeit von Metallen. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die Löslichkeit von Wasserstoff<sup>40)</sup> in festen Metall-Krystallen. Die Elektronen-Abgabe aus erhitzten Metallen wäre dann vergleichbar einer Ionisierung; ein Stück Metall, welches durch Elektronen-Abgabe positiv geladen ist, wäre dann ein makroskopisches Kation.

Die Betrachtungen von Swinne<sup>41)</sup> über Elektronen-Isomerie und Passivität der Metalle wären mit einer solchen Auffassung des metallischen Zustandes sehr wohl vereinbar, ebenso die Erfahrungen über die Besonderheiten der Allotropie metallischer Systeme.

Was geschieht nun aber beim Schmelzen eines Metalles, falls diese Auffassung richtig ist? Wir müssen auch dann noch das geschmolzene Metall als vielkerniges Pseudo-Atom betrachten; erst durch das Verdampfen wird das Pseudo-Atom aufgelöst, und die einzelnen Atome erhalten wieder ihre volle Selbständigkeit.

<sup>40)</sup> Bezeichnenderweise in Form von Wasserstoff-Kernen.

<sup>41)</sup> R. Swinne, Ztschr. Elektrochem. **31**, 417 [1925].

Die verschiedenen Gitter-Arten, die wir ausführlicher behandelt haben, waren folgende: Die Strukturen typisch heteropolarer (dualistischer) Stoffe, besonders die Ionen-Gitter, dann die Gruppen der Nickelarsenid- und Wurtzit-Zinkblende-Strukturen, sowie schließlich die metallischen Krystalle. Diese Gitter unterscheiden sich vor allem in folgenden Punkten:

In Ionen-Gittern kommt dem einzelnen Krystall-Baustein eine relativ selbständige Existenz zu, im Metall-Gitter verschmelzen die einzelnen Bausteine zu einem riesigen Pseudo-Atom; Wurtzit-Zinkblende und Nickelarsenid-Strukturen nehmen eine gewisse Mittelstellung zwischen diesen Extremen ein; erstere stehen dem Ionen-Gitter vielleicht teilweise noch nahe, letztere sind den Metall-Gittern verwandt.

Deshalb muß das Grundgesetz der Krystallochemie in diesen drei großen Provinzen<sup>42)</sup> des Krystall-Reiches in etwas verschiedener Weise zur Geltung kommen.

Das Gesetz lautet: „Der Bau eines Krystalles ist bedingt durch Mengen-Verhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften seiner Bausteine. Als Bausteine sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.“

In den heteropolaren Krystallen, insbesondere in den Ionen-Gittern, sind es vor allem Mengen-Verhältnis und Größen-Verhältnis der Bausteine, welche den Bau bestimmen, daneben in einer Anzahl von Fällen auch die Polarisations-Eigenschaften.

In den Krystallen des Nickelarsenid-Typus ist die Bedeutung des Mengen-Verhältnisses geringer geworden gegenüber den Polarisations-Eigenschaften, in den Wurtzit-Zinkblende-Krystallen ist das Größen-Verhältnis relativ unwichtig geworden gegenüber den Polarisations-Eigenschaften.

In den metallischen Krystallen ist endlich die Wichtigkeit der Polarisations-Eigenschaften ganz überragend geworden, verglichen mit den beiden andern Faktoren; das Mengen-Verhältnis der Krystall-Bausteine und ihr Größen-Verhältnis sind nur insofern noch von Bedeutung, als sie auf die Polarisations-Eigenschaften Einfluß ausüben.

Es ist dies verständlich vom Gesichtspunkt meiner neuen Deutung. Relative Größe und relative Menge der einzelnen Bausteine bedeuten etwas in solchen Gebäuden, in denen die einzelnen Bausteine ihre gesonderte Existenz bewahren; hingegen werden die Polarisations-Eigenschaften, welche die elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen bestimmen, der entscheidende Faktor, wenn das ganze Krystall-Gebäude zu einer Einheit zusammengeschweißt wird.

---

<sup>42)</sup> Vierte Hauptprovinz ist das Gebiet der organischen Krystallochemie, in welcher besonders das krystallochemische Verhalten der Radikale bedeutungsvoll erscheint. Innerhalb eines Radikales, eines mehrkernigen Pseudo-Atoms, gelten ähnliche Betrachtungen wie für den Krystall-Bau metallischer Krystalle, nach außen wirkt das Radikal gemäß seiner Größe und seiner Polarisations-Eigenschaften. Zwei genetische Stufen des Baues sind in der organischen Krystall-Provinz zweckmäßig zu unterscheiden: der Bau des Moleküles aus Atomen und Radikalen, sodann der Bau des Krystalles aus den Molekülen, eine Betrachtungsweise, die natürlich auch für die Krystallochemie anorganischer Molekül-Gitter und Radikal-Ionen-Gitter gilt.