DIE NATURWISSENSCHAFTEN

WOCHENSCHRIFT FÜR DIE FORTSCHRITTE DER NATURWISSENSCHAFT, DER MEDIZIN UND DER TECHNIK

HERAUSGEGEBEN VON

DR. ARNOLD BERLINER UND PROF. DR. AUGUST PÜTTER

Siebenter Jahrgang.

18. Juli 1919.

Heft 29.

Über die Modifikationen kristalliner Stoffe.

Von Geh. Reg.-Rat Dr. F. Rinne,
Professor an der Universität Leipzig.

1. Leptonische Metamorphosenreihe der Materie.

Durch den Wechsel des Wärmegrades der Materie, d. h. durch Veränderung der Beweglichkeit ihrer Leptonen oder Feinbauelemente ist es, wie allbekannt, möglich, Stoffe die lange Reihe von Metamorphosen durchlaufen zu lassen, die sich über den gasigen und flüssigen sowie kristall-festen Zustand hinerstreckt. Eine solche Reihe setzt sich aus Strecken stetiger feinbaulicher Änderung und trennenden Sprüngen zusammen. Im gasigen Zustande der Dinge hat man es mit wirr durcheinander „nomadisierenden“, voneinander praktisch unabhängigen Leptonen in Atom- oder Molekelform zu tun. Beim Übergang zur Flüssigkeit treten sie durch lose von einem zum anderen Individuum sich schlingende Kraftlinien in lockeren Zusammenhang, beim Kristallisieren erfolgt eine dreidimensional periodische Ordnung

Fig. 1. Wasserstoffatom und Wasserstoffmolekül.

Fig. 2. Leptonistischer Bau des Steinsalzes.

der Atome oder Atomgruppen: das Raumgitterprinzip wird dem Aggregat der Teilchen übergeprägt. Und wie man z. B. nach der Vereinigung zweier Wasserstoffatome zu einem Molekül nicht mehr erkennen kann, zu welchem Atomkern ein bestimmtes Elektron gehörte, so ist es im Kristall, als dem neuen chemischen System, im allgemeinen auch nicht mehr bekundbar, welche Atome, z. B. im NaCl-Steinsalzbau der Fig. 2, einst ein Molekül miteinander bildeten. Die chemischen Hauptbindungen schneiden im Kristall nicht mehr,

wie bei Gasen und Flüssigkeiten an Molekelgrenzen ab, sie durchziehen vielmehr das ganze Gebilde in nach Abstand und Richtung gleichmäßiger Verkettung. Hinzugekommen ist als Gegensatz zum Molekelcharakter die Fähigkeit, durch Wachstum dem Kristall neue Teilchen in weitergreifender atomistischer Verbindung anzugliedern, ohne den chemischen Charakter des Stoffes zu ändern. Das Gewichtsverhältnis der Stoffe ist das gleiche im Molekül wie im Kristall; das absolute Gewicht ist nur für das Molekül konstant.

Nach all dem kann eine „Identität der Molekeln“ in den verschiedenen Aggregatzuständen nicht anerkannt werden: die Moleküle von Gasen und Flüssigkeiten ändern sich beim Durchlaufen der Metamorphosenreihe periodenweise stetig und sprunghaft; im kristallinen Zustande geht der Molekelcharakter der Materie vollends verloren. Sehr wohl können sich indes nach dem Akte der Kristallisation noch charakteristische Konstruktionszüge der einstigen Molekeln herausheben, etwa im Sinne von P. v. Groth Ringbildungen, auch ionenartige Komplexe; sie sind gewissermaßen geometrische Radikale (oder Leptyle, wie man sie in Analogie zu den chemischen Radikalen nennen könnte). Die Baugruppen Ca und CO₃ beim Kalkspat, die TiO₂-Knäuel in der Struktur von Rutil und Anatas sind Beispiele dafür.

2. Modifikationsfaktoren.

Außer den sprunghaften Wandlungen vom Zustande eines Gases in den einer Flüssigkeit¹⁾ und von diesem zum kristallinen Körper sind Untersprünge im jeweiligen Bereiche dieser „Aggregatzustände“ möglich; von ihnen seien hier die im kristallinen Material als „Modifikationsänderungen“ sich vollziehenden insbesondere gewürdigt. Vorweg ist zu vermerken, daß die Modifikationen eines Stoffes aber nicht immer in einem solchen epigenetisch engen Verhältnis der Ineinanderverwandelbarkeit durch Wechsel der Temperatur stehen, daß vielmehr manche weniger abhängig davon erscheinen. Ob die eine oder eine andere Modifikation sich bildet, hängt eben oft nicht nur vom Wärmegrad (oder vom Druck bzw. einer Kombination dieser beiden Umstände) ab, sondern auch von dem, was man „stoffliches Feld“ nennen kann²⁾. Wie im großen

¹⁾ Eine Metamorphose, die im kritischen Zustande stetig vollzogen wird.

²⁾ Bereits F. Grandjean wandte den entsprechenden anschaulichen Namen „champ moléculaire de contact“ an. Im Anschluß daran nahm ihn R. Groß bei Kristallisationsstudien unter der Bezeichnung molekulares bzw. Atomfeld auf.

Betriebe der Natur die Sterne aufeinander wirken, so werden auch im Mikrokosmos des Moleküls und des Kristalls die Konstellation und die Bewegung der Teilchen von der Umgebung der Partikel in Nahewirkung beeinflusst. Die molekularen Vorformen der Kristallisation und damit letztere selber hängen von den stofflichen Genossen ab. So wird die Herausbildung von Kalkspat oder Aragonit aus einer calciumkarbonathaltigen wässrigen Lösung dadurch bedingt, ob sie rein ist oder Magnesiumsulfat führt, ob also das chemische Feld lediglich aus Karbonat und Wasserteilchen besteht oder sich Sulfateptonen ihm hinzugesellen; bei dem für diese Verhältnisse besonders zur Demonstration geeigneten Beispiele des sauren Phenylakridoniumsulfats hängt es entsprechend von dem Gehalt an Alkohol, Wasser und Schwefelsäure ab, ob ein rotes monoklines oder grünes triklinen „Isomeres“ entsteht.

3. Morphologie der Kohlenstoffmodifikationen.

Bei den Modifikationen, die sich beim Wechsel der Temperatur ineinander umwandeln, ist die äußere Deformierung des Kristallbaus gelegentlich so gering, daß die Metamorphose sich ohne Zerfall der Gestalt vollzieht. Das läßt sich z. B. beim Borazit oder Quarz sehr gut beobachten, bei denen es sich beim Umschlag nur um Minuten betragende Winkeländerungen handelt. Von Interesse ist es, daß beim Erhitzen, insbesondere im Quarz, dicht vor der Modifikationswandlung die geometrischen und optischen Veränderungen sich auffallend kräftig abspielen, was auf eine Ansammlung von feinbaulicher Spannung vor der sprunghaften Änderung als Auslösung dieser Spannung hinweist. Bei manchen anderen Stoffen kommt es dabei zum äußeren Zusammenbruch des Kristallgebäudes, so bei der Umänderung von Diamant in Graphit. Die nähere Untersuchung zeigt indes, daß auch bei derartigen Fällen kristallographische Beziehungen der früheren zu der neu entstandenen Modifikation statthaben können.

In der Hinsicht haben die allgemeinen Verhältnisse beim Modifikationswechsel durch die außerordentlich bedeutsamen röntgenogrammetrischen Untersuchungen und Darlegungen von P. Debye und P. Scherrer über die beiden Modifikationen des Kohlenstoffes, den Diamanten und den Graphit, eine besonders lehrhafte Beleuchtung erfahren¹⁾. Sei es gestattet, hier die Verhältnisse in einfacher Weise zu kennzeichnen. Dem Diamanten kommt nach W. H. und W. L. Bragg ein würfeliges Raumgitter zu mit C-Atomen an den Ecken und auf den Flächenmitten sowie in den Zentren der abwechselnden Zellen, die man durch die Medianebenen des Würfels in Achtzahl erhält (Fig. 3). Miteinander verbunden stellen diese vier inneren Kohlenstoffatome die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders dar. Bringt

man einen solchen stereochemischen Diamantkörper mit einer seiner Diagonalen von Ecke zu Ecke in vertikale Stellung, so erscheint er als Rhomboeder und das vorhin erwähnte Tetraeder als trigonale Pyramide mit der Grundfläche (Fig. 4 links). Den Graphitbau erhält man nach Debye und Scherrer durch Dilatation des Diamantmodells in Richtung der besagten Körperdiagonale von $6,12 \cdot 10^{-8}$ auf $10,23 \cdot 10^{-8}$ cm. Die horizontalen Ausmaße bleiben dieselben. Wie am Elementarwürfel des Diamanten liegen die C-Atome des Graphits an den Ecken und auf den Flächenmitten des nun schlank rhomboedrischen Elementarparallelepipeds; die innere, beim Diamanten tetraedrisch-trigonale Pyramide ist zu einer steileren trigonalen Pyramide geworden, und ihre Grundfläche und Spitze lagern

Fig. 3. Elementarkörper des Diamanten.

Fig. 4. Vergleich des Feinbaus von Diamant und Graphit.

runmehr in den Ebenen, die man durch die Atome auf den Flächenmitten legen kann. In Fig. 4 sind eine Anzahl von Ausmaßen für den näherinteressierten Leser eingetragen.

4. Stereochemie der Kohlenstoffmodifikationen.

Wie Debye und Scherrer bereits heraushoben, liegen im Diamant- und Graphitbau die Grundlagen der chemischen Verkettung von C-Atomen vor. Auch diese Umstände in Zeichnungen in besonders einfacher Weise herauszuheben, sei hier gestattet. Fig. 5 stellt einen (mit Fig. 3 und 4 nicht zusammenfallenden) Ausschnitt der Diamantstruktur vor. Man erkennt in der Mitte ein C-Atom, um welches herum sich vier

¹⁾ P. Debye und P. Scherrer, Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. Physikalische Zeitschr. Bd. 18, S. 291, 1917.

andere Atome an die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders gestellt haben. Jede dieser Ecken ist wiederum der Mittelpunkt eines Tetraeders, und so sprossen gewissermaßen die chemischen Tensoren durch das ganze Bausystem des Diamanten gleichmäßig fort. Ist also ein Diamantkristall der Repräsentant der aliphatischen Verknüpfung, so tritt nach *Debye* und *Scherrer* im Graphit die aromatische Ringbildung deutlich hervor. Er besteht aus Tafeln mit Sechseringen, die, wie Fig. 6 zeigt, gegeneinander verschoben sind. Damit ergeben sich Bindungen von $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm

Fig. 5. Stereochemie des Diamanten.

Fig. 6. Stereochemie des Graphits.

Länge in der Tafelebene und solche mit $3,41 \cdot 10^{-8}$ cm nach oben und unten in abwechselnder Orientierung.

Es ist von Interesse, daß man die Bautypen von Diamant und Graphit noch in anderer Beziehung verwandtschaftlich nebeneinander stellen kann, wie ich es in Fig. 7 und 8 zeigen möchte. Sowohl Diamant als auch Graphit läßt sich aus parallelen Sechserringen aufbauen, die jeweils die obere und untere Fläche eines hexagonalen Prismas ausmachen. Die Höhe dieser Prismen beträgt

beim Diamanten nur $1,53$, beim Graphit $3,41 \cdot 10^{-8}$ cm; sie sind beidemal mit ihrer Achse gegeneinander um $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm entsprechend den Figuren verschoben. Beim Diamanten haben sie einen Abstand von $0,51 \cdot 10^{-8}$ cm, während sie beim Graphit aufeinander liegen, so daß also die Oberseite eines unteren Prismas mit der Unterseite des nächst höheren in eine Ebene kommt.

Fig. 7. Feinbau des Diamanten.

Fig. 8. Feinbau des Graphits.

Als Modell mit nach den Vertikalen verschiebbaren Sechserringen gebaut, kann dies einfache Strukturschema des Diamanten in das des Graphits und umgekehrt leicht übergeführt werden. Wie in Fig. 4 heben sich die Beziehungen der Bauart von Diamant und Graphit in den Fig. 7/8 anschaulich heraus, insbesondere auch beim

Volumvergleich die Verschiedenheit der „Konzentration“ des Kohlenstoffs in den beiden Modifikationen. Die Richtungsbeziehung der Fig. 7/8 zu den Abbildungen Fig. 4 ergibt sich bei Betrachtung der eingezeichneten Tetraeder bzw. trigonalen Pyramiden ohne weiteres.

5. Modifikationsisotypie.

Sei es nun gestattet, in Ansehung des jetzt so außerordentlich anschaulichen Vorganges der Verwandlung des Diamanten in Graphit einige Betrachtungen allgemeinerer Art anzustellen.

Die naturkundliche Bedeutung der Erscheinung liegt wesentlich darin, daß sie ein experimentell gefestigtes Beispiel für die Anschauung ist, nach der die verschiedene Konstellation der nämlichen *Atome* auch in dem Kristall genannten chemischen System bedeutende Wandlungen in geometrischer, physikalischer und chemischer Hinsicht mit sich bringt. In der Erkenntnis wird man also nun weiter versuchen, die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten solcher Wandlungen herauszuarbeiten. Dabei liegt es wohl am nächsten, die *morphologischen Motive* zu erfassen, wie es in folgender Überlegung angestrebt sei.

Anschaulich entwickelt sich durch die Schemata der Fig. 4 die Deformation der Diamant- zur Graphitform. Man wird sich vorstellen müssen, daß beide Architekturen standhafte *Bau-typen* präsentieren. Natürlich werden die Architekturen bis zu einem gewissen Maße von der besonderen stofflichen Art der Substanz, im vorliegenden Beispiel des Kohlenstoffs, abhängen. Von vornherein ist es aber wahrscheinlich, daß sich in ihnen und entsprechend bei den Modifikationen anderer Stoffe *geometrische Stabilitätstypen* kenntlich machen. Hält man in dem Sinne Umschau unter den Kristallformen sonst bekannt gewordener Fälle, so heben sich in der Tat beim Überblick besonders der chemisch einfach aufgebauten Stoffe, solche Typen stabiler Bauart deutlich heraus, eine Erscheinung, die ich bereits früher *Isotypie* genannt habe. Ein weitverbreiteter Modifikationstypus ist der isometrische; ihm gehört auch der Diamant an. Stellt man ihn trigonal wie in Fig. 4 auf, so kennzeichnet sich seine bei allen isometrischen Stoffen gleiche Winkelart durch das Achsenverhältnis $a:c=1:1,23$. Äußerst verbreitet, und zwar gleichfalls unabhängig von der jeweiligen Zusammensetzung, ist weiterhin ein hexagonaler Modifikationsbautypus mit $a:c=1:1,64$. Dazu gesellt sich nun der Graphitbau mit $a:c=1:2,03$. Man erkennt, daß sich bei diesen drei Typen die Abschnitte auf der vertikalen Bau- richtung c wie 3:4:5 verhalten, ein einfaches, in sich harmonisierendes Maßverhältnis, das diese drei Typenformen chemisch einfach zusammengesetzter Stoffe miteinander verknüpft. Die von der jeweiligen chemischen Art abhängigen spezifischen Abweichungen, wie sie sich beim hexagonalen Typus zufolge der großen Zahl seiner

Glieder verfolgen lassen, ist gering. Z. B. sind kennzeichnende Kristallwinkel für einige seiner Angehörigen folgende: Mg $62^\circ 9'$; (Ir, Os) $62^\circ 0'$; ZnO $61^\circ 54'$; ZnS $61^\circ 35'$; AgJ $62^\circ 9'$; CSi $62^\circ 9'$; H₂O $61^\circ 50'$; SiO₂ (Tridymit) $62^\circ 21'$ usw. Die Ähnlichkeit bei chemischer starker Verschiedenheit ist nicht zu verkennen¹⁾.

6. Atomvolumverhältnisse der Modifikation.

Bezüglich der morphologischen Verhältnisse der Modifikationen kristalliner Aggregationen ist weiterhin von Interesse, die *Atomvolumina* zu verfolgen. Zwar läßt sich die Dimensionierung der Atome mit ihrem Atomkern und elektronischen Trabanten in den verschiedenen Richtungen aus den röntgenogrammetrischen Ergebnissen an Kristallen noch nicht erkennen, nimmt man indes vorerst die Atomvolumina als kugelförmig an, so wäre ihr Maximalradius q gegeben durch den kleinsten Abstand zweier gleicher Atome im Kristallbau. Es interessiert, zu wissen, ob diese Distanz bei den Modifikationen eines Stoffes gleich ist oder nicht. In der Hinsicht findet man beim Diamant $q=1,53 \cdot 10^{-8}$ cm, beim Graphit $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm, also ähnliche Maße. Daß aber der unterschiedliche Wert kennzeichnend ist, ersieht man aus den entsprechenden Zahlen für Titan. Aus den von Vegard für Rutil und Anatas (beide TiO₂) gegebenen Daten findet man für q des Titanatoms $3,51$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm, also deutliche Differenzen²⁾.

7. Physikalische und chemische Stereometrie der Modifikationen.

Für die physikalischen Verhältnisse der *Kohäsion* und die Umstände des *chemischen Zusammenhaltes* ist die Konstellation der Bauteilchen eines kristallinen Aggregats natürlich gleichfalls von Bedeutung. Es kommt dafür die Anordnung und Dimensionierung der geometrischen Radikale in Betracht, aus denen sich die Modifikationen zusammensetzen. Beim Diamant und Graphit reduzieren sich diese Baugruppen auf Atome. Die Affinitätstensenoren von einem zum anderen Kohlenstoffteilchen sind das Längenmaß und zugleich der Anhalt für die Stärke der Bindung; enge Nachbarschaft bedeutet starke physikalisch-chemische Verkettung, weitere Entfernung schwächere Verknüpfung. In dem Sinne erscheinen die Kohlenstoffatome des Diamanten untereinander gleich stark gebunden, nämlich

¹⁾ Auf andere noch bestehende Typen chemisch einfach zusammengesetzter Stoffe sei hier nicht weiter eingegangen. Auch sie werden durch die röntgenogrammetrischen Untersuchungen immer klarer herausgearbeitet.

²⁾ Die *Volumina der Elementarkörper* von Diamant und Graphit sind durch die Debye-Scherrerschen Zahlen natürlich ohne weiteres gegeben. Man findet für Diamant $44 \cdot 10^{-24}$ cm und für Graphit $74,9 \cdot 10^{-24}$ cm. Fernerhin hat das Tetraeder des Diamanten der Fig. 4 einen Inhalt von $1,84 \cdot 10^{-24}$ cm, die entsprechende trigonale Pyramide des Graphits $3,13 \cdot 10^{-24}$ cm.

durch Tensoren von $1,53 \cdot 10^{-8}$ cm Länge, die des Graphits verschieden stark, insofern hier der Atomabstand in der Endfläche der Prismen von Fig. 8 $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt, aber die Entfernung der C-Atome senkrecht dazu $3,41 \cdot 10^{-8}$ cm ausmacht, wie das schon *P. Debye* und *P. Scherrer* heraus hoben. Solche Umstände der physikalischen und zugleich chemischen Verschiedenheit der Bindungen machen sich nach den Erörterungen von *E. Schiebold* über Kalkspat (Dissertation, Leipzig 1919) deutlich geltend in der Eigenschaft der *Spaltbarkeit*; sie geht zusammen mit dem Vorhandensein, leptonistisch gedacht, weit klaffender planer Baulücken parallel den Spaltflächen, zugleich aber auch mit dem bedeutsamen Merkmal, daß dementsprechend keine eng zusammengehörigen Baugruppen als geometrisch-chemische Radikale, mithin keine starken chemischen Bindungen bei der Spaltung zerrissen werden. Die außerordentlich weitgehende Blättrigkeit des Graphits parallel den nur durch schwache chemische Bindung zusammengehaltenen Endflächen der hexagonalen Prismen in Fig. 8 erläutert diese Verhältnisse ganz vortrefflich. Durch die Spaltbarkeit werden die in sich fest gebundenen chemischen Bauteile aus der stereochemischen Formel herauspräpariert.

8. Allgemeine Morphologie des „Amorphen“ und Kristallinen.

Entsprechend wird man weitere Überlegungen anstellen müssen über alle sonstigen Eigenschaften der Modifikationen, um sie aus der Mechanik der kristallinen Systeme abzuleiten, im Falle des Diamanten und Graphits also z. B. über die große Härte, klare Durchsichtigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit des einen und über die, demgegenüber so auffällige, außerordentliche Milde, die völlige Lichtundurchlässigkeit und die Oxydierbarkeit des anderen Isomeren; ein noch weites Feld allgemein bedeutsamer Forschung.

Man ist am Anfange des Weges. Jedoch eröffnen sich schon manche physikalisch-chemische Ausblicke in die Weite. Sei in der Hinsicht bei der vorliegenden Betrachtung an Hand des Beispiels Diamant und Graphit, zu denen sich noch die sogenannte amorphe Kohle gesellt, der Gedanke verfolgt, wie man sich im Sinne der Leptologie oder Feinbaulehre das *allgemeine Verhältnis der amorphen zu den kristallinen Stoffen*, die man ja als Modifikationen einer Substanz auffaßt, ausmalen kann. In der Hinsicht ist zunächst darauf zu verweisen, daß die Individuen des amorphen Zustandes, die Atome, Ionen und Molekeln, an sich ebensowenig „gestaltlos“ und ebensowenig innerlich regellos sind, wie die Einheit des dreidimensional periodischen Zustandes, der Kristall. Man kann auf sie die *Symmetrieforschungen* bezüglich Inversion, einfache und Schraubenachsen, gewöhnliche und Gleitspiegelebenen und der Kombination dieser Symmetrie-

Fig. 9. Symmetrieverhältnisse von Molekülen.

elemente¹⁾ mit demselben Rechte, wenn auch noch nicht mit derselben Leichtigkeit des Erfolges, anwenden, wie es bei den Kristallen hinsichtlich ihres Aussehens und Feinbaues geschieht²⁾. Die Fig. 9 gibt einige Beispiele. Das allgemeine Interesse bezüglich der Geometrie solcher Gebilde besteht darin, daß sie den *Generalfall der Feinbaustrukturen* vorstellen: die Beschränkung des Baurhythmus auf die 2-, 3-, 4- und 6-Zahl, wie sie durch das kristallographische Grundgesetz gegeben ist, fällt bei ihnen fort.

So können also die Symmetriestudien bei den leptonistischen Bildungen in erweiterter Form angesetzt werden; es ist zu erwarten, daß sich aus den bereits vorhandenen Ansätzen das Gegenstück zur Morphologie der Kristalle, eine Leptomorphologie, entwickeln läßt, welche insbesondere auch die Veränderungen behandelt, die sich in der chemischen Einheiten bei Substitutionen und Isomeriewandlungen einstellen (vergl. z. B. Fig. 9 d, e, f), und weiterhin bekundet, welche Beziehungen zwischen diesen beiden Kapiteln der allgemeinen Morphologie bestehen.

9. Eigenschaftswechsel der Molekeln mit der Richtung.

Auch darf man hinsichtlich der Beziehungen zwischen den molekularen Individuen und den Kristallen noch ein zweites Moment annehmen; es ist der manchmal mit Unrecht für den kristallinen Zustand reservierte gesetzmäßige *Eigenschaftswechsel mit der Richtung*. Er bekundet sich auch bei molekularen Gebilden ja schon in den morphologischen Schematen, und hinsichtlich der physikalischen Verhältnisse tritt er bei Gasen, Flüssigkeiten und Schmelzen nur deshalb nicht heraus, weil die Molekeln bei ihnen wirr durcheinanderliegen und als Gesamtheit nach allen Richtungen gleiche Mittelwerte, liefern. Im Falle der Parallelisierung einer Baurichtung der Individuen bekundet sich in günstigen Umständen der molekulare Richtungssinn in den optischen Eigenschaften, so ev. im Falle der Reibung beim Fließen des Stoffes und insbesondere unter dem Einflusse eines elektrischen oder chemischen Feldes. Für elektrische Zwangsstellung der Molekeln ist das Nitrobenzol ein bekanntes Demonstrationsobjekt; für den Fall gegenseitiger Molekelorientierung unter der Wirkung ihrer eigenen Kraftlinien sind „*flüssige Kristalle*“ bedeutsame Beispiele. In stofflicher Nahewirkung aufeinander gruppieren sich deren Moleküle mit einer ausgezeichneten Richtung auf größere Bezirke parallel³⁾, sie be-

kunden dann ihren molekularen optischen Richtungssinn nach Art optisch einachsiger Kristalle, ohne wahre Kristalle vorzustellen; es fehlt ihnen dazu die Raumgitterstruktur. Die allgemeine Eigenschaft der Molekeln, richtungsverschieden zu sein; die in optischer Hinsicht für gewöhnlich durch wirre Lagerung kompensiert ist, findet bei den „flüssigen Kristallen“ ihren Ausdruck zufolge der Leichtigkeit, mit der ihre Molekeln sich mehr oder minder vollkommen zueinander auf größere Strecken parallel richten. Die Besonderheit der flüssigen Kristalle gegenüber anderen Atomaggregaten liegt also nur in der extremen (nach *Vorländer* langgestreckten) einer Parallelrichtung günstigen Bauart ihrer molekularen Individuen begründet; sie gehören in ihren typischen Beispielen der Molekularchemie, nicht der Kristallchemie an, und sind als „Fastkristalle“ in ihrem selbständigen Bestreben zur Parallelisierung höchst interessante Übergangsformen zwischen amorpher und kristalliner Materie, und dann vom nämlichen Charakter wie das Nitrobenzol in seiner elektrischen Zwangsorientierung.

10. Morphologische Übergänge vom Kristallinen zum Amorphen.

Weiterhin zeigen nun Röntgenuntersuchungen nach dem Verfahren von *Debye* und *Scherrer* gleichfalls, daß zwischen „amorphem“ und kristallinem Material geometrische Verwandtschaftsbeziehungen und Übergänge vorhanden sind. Für das einschlägige Experiment ist kennzeichnend, daß auch die kristallinen Partikel in wirrer Lagerung, nämlich als Teilchen eines sehr feinen Pulvers, benutzt werden. So kommen dann Reflexkegel durch Spiegelung an den feinbaulichen durch die Atome gelegten Ebenen rund um den

Fig. 10.

Primärstrahl zustande. Ein Molekelgemisch läßt hierbei nur verwaschene ineinander verklingende Strahlenkegel erkennen, wie das die Intensitätskurve für amorphen Kohlenstoff in Fig. 4 zeigt; seine reflektierenden Ebenen sind weit lockerer besetzt als im kristallinen Pulver des Graphits, dessen scharfe Reflexe auf der Wagerechten oben in Fig. 4 unter der Intensitätskurve der Beugung amorphen Kohlenstoffs nach *Debye* und *Scherrer* gezeichnet ist. Es herrschen, wie man unmittel-

schachtel. Um ihre Doppelbrechung zu bekunden, müssen sehr viele dieser Molekelschachteln mit einer Richtung parallelisiert werden.

¹⁾ Vergl. z. B. *F. Rinne*, Zur ältesten und neusten Kristallographie. Diese Zeitschr. 1916, Heft 17/18.

²⁾ Sei in der Hinsicht der Darlegungen von *F. M. Jaeger*, Lectures on the principle of symmetry, Amsterdam 1917, gedacht.

³⁾ Man muß bedenken, daß die Wellenlänge gewöhnlichen Lichtes gegenüber den Molekeldimensionen eine ungeschlachtete Größe ist, im Verhältnis etwa wie die Länge eines Hauses zu der einer Streichholz-

bar erkennt, hierbei im Grunde nur Unterschiede der Schärfe des Beugungsexperiments, nicht Wesensverschiedenheiten aufdeckende Gegensätze. Beim „amorphen“ Kohlenstoff wie bei anderen amorphen Substanzen verhalten sich die Molekeln wie feinbauliche Fetzen von Kristallen. In je feinere Teile letztere dispergiert sind, um so ähnlicher werden sie dem amorphen Material in ihren Beugungserscheinungen und ihren anderen Eigenschaften. Im Sinne der Kolloidchemie wird es auch hier *alle Übergänge im Zerteilungsvorgange der Materie* geben. Beim Aggregationsbestreben bilden die Atomkomplexe unter dem Einfluß ihrer Umgebung zunächst molekulare Vorformen, und beim Akte der Kristallisation selber fügen sich die Atome in gegenseitiger Nahewirkung durch das ganze neue System hindurch zum Punktsystem zusammen. Wenn auch starke Konstruktionslinien der Molekeln bei der Bildung und beim Wachsen der Keime übernommen werden, so machen sich doch dabei auch neue, durch die Einheit des Kristalls gleichmäßig sich erstreckende Affinitätsverknüpfungen geltend. Die Auffassung einer rein physikalischen Aneinanderlagerung paßt nicht recht in den Vorstellungskreis der Feinbaulehre.

11. Physikalische Isomerie.

Damit verändert sich auch die Erläuterung der „*physikalischen Isomerie*“, wonach es sich bei ihren Modifikationen um die verschiedene Gruppierung gleicher Molekel handeln sollte; in Wirklichkeit werden auch hier die isomeren Gegensätze auf stereochemischen Unterschieden beruhen. Man wird also bei der Unterscheidung von chemischer und physikalischer Isomerie auf ein anderes, schon immer herangezogenes Moment Nachdruck legen, nach welchem für physikalische Isomerie kennzeichnend ist, daß sie in der Kristallisation erstet und mit der Amorphisierung, als Zerteilung in die für beide Modifikationen gleichartigen Molekel, wieder vergeht, während chemische Isomerie aus dem molekularen, also gasigen oder flüssigen Zustande der Stoffe in den kristallinen Bau übernommen wird, und bei dessen Molekularisierung nicht verschwindet; die Isomerie besteht hier vielmehr in Form zweierlei Molekel fort, die genetisch je mit einer kristallinen Modifikation verbunden sind. Physikalische Isomerie ist also Kristallisationsisomerie, aber gleich chemischer Isomerie stereochemischer Art.

12. Sammelkristallisation.

Ein besonders merkwürdiger hier noch zu erwähnender Fall der in Rede stehenden Aggregationsvorgänge ist die Vereinigung kleiner, bereits festkristalliner Partikel derselben Modifikation zu einheitlichen größeren Kristallen, eine Erscheinung isophaser Kristallisation, die sich in dem „*Einformen*“ bei Metallen, der Marmorisierung von Kalkstein, dem Körnigwerden von Eis, der Vereinheitlichung von

Wolframpulver zu viele Zentimeter langen Kristallen der Glühlampen und in anderen Fällen zeigt. Das Kennzeichnende dabei ist, daß es sich um einen besonderen Akt des Wachsens durch Kristallisieren, d. h. der gleichmäßigen Fortführung eines regelmäßigen Punktsystems handelt. Daher empfiehlt es sich, den anschaulichen Namen *Sammelkristallisation* zu gebrauchen. Das Kristallwachstum ist also nicht auf die Angliederung und den Einbau der Vorformen von Gasen, Lösungen oder Schmelzen beschränkt. Der Einfluß kristalliner Teilchen erstreckt sich über die Individuumsgrenze auf andere bereits kristalline Partikel, und die Kraftlinien, welche von den durch Größe bevorzugten Körpern ausgehen, drängen kristalline Nachbartheilchen „in Parallelstellung und ordnen deren Raumgitter um“⁴⁾.

Besprechungen.

Bloch, W., Einführung in die Relativitätstheorie. Aus Natur und Geisteswelt Bd. 618. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1918, 100 S. und 16. Fig. Preis M. 1,20.

In den 14 Jahren, die seit der Schöpfung der Relativitätstheorie durch *Albert Einstein* verflossen sind, ist eine beträchtliche Zahl von Vorträgen und Broschüren erschienen, die in mehr oder weniger populärer Darstellung den naturwissenschaftlich interessierten Laien und den Studierenden auf die Höhen der Einsteinschen Gedankenwelt führen sollen. Unter den mir bekannten „*Einführungen*“ dieser Art halte ich die vorliegende kleine Schrift von *Bloch* für die beste. Hier ist formell und inhaltlich die Klarheit erreicht, die zur Bewältigung eines so schwierigen und reizvollen Stoffes nötig ist. Ohne ein Zuviel an mathematischem Rüstzeug, aber auch ohne eine gar zu ängstliche Scheu vor der Formel, die ja für den, der sie zu lesen versteht, den prägnantesten Ausdruck gewisser Tatsachen darstellt, wird hier der Weg beschritten, der aus den Niederungen zu dem Gipfel der Relativitätserkenntnis führt.

Daß eine gute Darstellung der Relativitätstheorie selbst für den Kenner, und um so viel mehr eine belehrende Einführung für den Nichtwissenden keine leichte Aufgabe ist, das weiß jeder, der in mühsamem Ringen mit den zähen Vorurteilen der Tradition sich zu der Klarheit der Einsteinschen Raum-Zeit-Auffassung durchzuarbeiten versucht hat. Überall liegen Steine des Anstoßes am Wege, an denen sich der an überlieferte Formen gewöhnte Geist wundstößt. Auf Schritt und Tritt tauchen Einwände auf, denen begegnet werden muß, Zweifel, die zu zerstreuen sind. Es ist ein Dornenweg, aber der Ausblick von der Höhe ist weit und umfassend und belohnt die Mühen des Weges in reichem Maße.

Der Inhalt des kleinen Buches sei hier kurz skizziert:

Nach einem einleitenden Kapitel, in dem die Begriffe der üblichen Raum- und Zeitmessung auseinander gesetzt werden, wird der Leser mit dem Galileischen Relativitätsprinzip der Mechanik bekannt gemacht, das die mechanische Gleichwertigkeit aller gleichförmig geradlinig gegeneinander bewegten Be-

⁴⁾ Vergl. *F. Rinne*, Bd. Chemie der Kultur der Gegenwart, 1913.