

VI. Auszüge.

Besprechungen von P. Niggli unter Mitwirkung von K. Faesy.

Elemente.

Literatur allgemeineren Inhaltes,
auf die im Text unter lit. 1—9 bezug genommen wird.

- lit. 1. W. H. Bragg and W. L. Bragg, X-rays and crystal structure. London 1915.
Zum großen Teil auch in: Zeitschr. f. anorg. Chemie **90** (1915) S. 153—296.
Kristallstrukturuntersuchungen nach der Braggschen Methode.
- lit. 2. A. W. Hull, Phys. Review vol. X (1917) S. 661—696. Ibid. vol. XIV S. 540—541.
Kristallstrukturbestimmungen nach einer mit der Debye-Scherrerschen Methode
identischen Versuchsanordnung.
- lit. 3. W. Guertler, M. Pirani, Zeitschr. f. Metallkunde XII (1920) S. 66—67. Zu-
sammenstellung der Schmelzpunkte der Elemente bezogen auf die Konstante
 $c_2 = 14300$ des Wienschen Strahlungsgesetzes.
- lit. 4. O. Ruff, B. Bergdahl, Zeitschr. f. anorg. Chemie **106** (1919) S. 76—94. Zu-
sammenstellung einiger Siedetemperaturen.
- lit. 5. L. H. Adams, E. D. Williamson, J. Johnston, Journal Amer. Chem. Soc.
vol. XLI (1919) S. 39 ff. Kompressibilität.
- lit. 6. A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London (A) **95** (1919) S. 429—437.
- lit. 7. L. Vegard, Phil. Mag. vol. **32** (1916) S. 65—95. Strukturbestimmungen nach der
Braggschen Methode.
- lit. 8. R. W. James, N. Tunstall, Phil. Mag. vol. **40** (1920) S. 233—239.
- lit. 9. P. Debye, P. Scherrer, Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1917.

Die Strukturen werden nach den Vorschlägen von P. Niggli (Geometrische Kri-
stallographie des Diskontinuums Leipzig 1919) beschrieben. Es bedeutet danach $[0]$ ein
einfaches Gitter, $[0]^I$ ein innenzentriertes Gitter, $[0]^{II}$ ein allseitig flächenzentriertes Gitter,
 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ein Gitter von der Art des Diamantes, $[0]_2^I$ = basisflächenzentriert usw.

Ein-, zwei-, dreiwertige Elemente und Schmelzpunkte.

Element	Struktur (kubisch)		Kürzester Atomabstand	Schmelzpunkt C°	Dichte für die Struktur- bestimmung
	Gitter	a in A.E.	lit. 2	lit. 3	
Li	$[0]^I$	3,50	3,02	186°	0,53
Na	$[0]^I$	4,30	3,72	97,5	0,97
K	—	—	—	62,4	—
Rb	—	—	—	38	—
Cs	—	—	—	26	—
Tl	—	—	—	304	—

a = Kantenlänge des »Elementarwürfels« mit 2 Atomen. Kürzeste Bindung in Richtung $[111]$.

Element	Struktur (kubisch) lit. 7		Kürzester Atomabstand	Schmelz- punkt lit. 3	Siedepunkt lit. 4	Dichte für die Struktur- bestimmung
	Gitter	a in A.E.				
<i>Cu</i>	0'''	3,64	2,55 A.E.	1083°	2305°	8,93
<i>Ag</i>	0'''	4,06	2,87 >	961°	1950°	10,50
<i>Au</i>	0'''	4,07	2,88 >	1063°	2600°	19,32
<i>Pb</i>	0'''	4,94	3,47 >	327°	1555°	11,37
<i>Al</i>	0'''	4,07	2,88 >	658°	—	2,60

a = Kantenlänge des Elementarwürfels mit 4 Atomen; kürzester Atomabstand in Richtung der Kanten [110].

Silberkristalle (Haarsilber) wurden durch Zersetzung von Ag_2S von O. Mügge (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math.-phys. Kl., 1913) dargestellt. Sie treten in Haarform, als kleine Kugelchen oder in flachen Warzen auf. Ebenflächige Kristalle mit {111} und {100} erscheinen längs krummen, meist windschiefen Leitlinien treppenförmig aneinander gereiht.

Die thermische Ausdehnung von Gold wurde von A. Müller (Viertelj. d. Nat. Ges. Zürich 1916 Bd. 61, S. 107—119) nach der Fizeauschen Methode neu bestimmt. Die zwischen 0° und 520° gültige Formel für die Längenausdehnung lautet: $14,157 t + 0,002150 t^2 = 10^6 \cdot \frac{l - l_0}{l_0}$.

Element	λ lit. 6	k_1 k_2 b c lit. 5				Schmelz- punkt C° lit. 3
<i>Cu</i>	1,37	0,75	0,75	0,749	0	1083°
<i>Ag</i>	1,37	0,97	0,97	0,968	0	961
<i>Au</i>	1,32	0,57	0,57	0,568	0	1063
<i>Pb</i>	1,80	2,21	2,16	2,202	0,24	327
<i>Al</i>	1,44	1,32	1,32	1,324	0	658
<i>Mg</i>	1,57	—	—	—	—	654
<i>Fe</i>	1,27	0,60	0,60	—	—	1530
<i>Ni</i>	1,12	—	—	—	—	1450
<i>Cd</i>	2,50	2,24	1,70	2,134	2,52	321
<i>Zn</i>	2,00	1,74	1,43	1,677	1,52	419,4
<i>Pt</i>	1,27	—	—	—	—	1764
<i>Rh</i>	1,18	—	—	—	—	1970
<i>Pd</i>	1,27	—	—	—	—	1557
<i>Bi</i>	1,85	3,00	2,57	2,911	2,18	270
<i>Sn</i>	2,22	1,89	1,64	1,843	1,27	232

Es ist λ = das Verhältnis der Elastizitätsmoduln bei 0° und 273° absoluter Temperatur.

Es ist $k_1 = k \cdot 10^6$ bei 0 Atmosphären pro megabar, wobei k die Kompressibilität ist.

Es ist $k_2 = k \cdot 10^6$ bei 10 000 Atmosphären pro megabar, wobei k die Kompressibilität ist.

b und c sind die Konstanten der Gleichungen:

$$\Delta v = a + b(P - P_0) + c(P - P_0)^2,$$

die den Verlauf der Volumänderungen zwischen 0 und 10 000 Atmosphären in Übereinstimmung mit dem Experiment angeben.

Weitere Zusammenstellung von Schmelz- und Siedetemperaturen der Elemente (lit. 3 und 4):

a) Schmelztemperaturen: $Ar = -189,3^\circ$; As 830° ; B 2400° ; Ba 850° ; Be ? 1300° ; Br $-7,3^\circ$; $C > 4000^\circ$; Ca 808° ; Ce 700° ; Cl $-101,5^\circ$; Co 1480° ; Cr 1520° ; Cs 26° ; F -223° ; Ga 30° ; Ge 958° ; H -259° ; He $< -271,6^\circ$; Hg $-38,7^\circ$; J $113,5^\circ$; In 155° ; Ir 2400° ; Kr -169° ; La 810° ; Mn 1207° ; Mo 2430° ; N -210° ; Nb 1700° ; Nd 840° ; Ne -253° ; O -218° ; Os 2740° ; P $44,1^\circ$; Pr ? 940° ; Ra 700° ; Ru 2480° ; S $119,2^\circ$; Sa ? 1300° ; Sb 630° ; Se 220° ; Si 1420° ; Sm 1300° ; Ta 2830° ; Te 450° ; Th ? 1800° ; Ti ? 2200° ; U 1860° ; V 1800° ; W 3060° ; X -140° ; Y 1490° ; Zr ? 1700° .

b) Siedetemperaturen: Hg 357° ; Cd 785° ; Zn 930° ; As 568° ; Sb 1330° ; Bi 1490° ; Sn 2270° .

Element	Struktur (kubisch) lit. 2		Kürzester Atomabstand in A.E.	Bindungs- richtungen	Dichte für die Struktur- bestimmung
	Gitter	a in A.E.			
Cr	$[0]^\frac{1}{2}$	2,94	2,52	$[111]$	—
Co	$[0]^\frac{1}{2}$	3,57	2,52	$[110]$	—
Fe	$[0]^\frac{1}{2}$	2,86	2,47	$[111]$	7,86
Ni {	$[0]^\frac{1}{2}$	3,52 bzw. 3,54	2,48—2,50	$[110]$	9,00
	$[0]^\frac{1}{2}$	2,76	2,39	$[111]$	

a = Kantenlänge des Elementarparallelepipedes, es enthält 2 Atome ($[0]^\frac{1}{2}$) oder 4 Atome ($[0]^\frac{1}{2}$).

Nickelfreies Eisen mit geringem C-Gehalt von W. Irmer (Senckenbergiana I. 1919) im Basalt des Bühls bei Kassel nachgewiesen und untersucht. Habitus dendritisch bis körnig.

Die Struktur des hexagonalen Magnesiums wurde von A. W. Hull (lit. 2) nach seinem Verfahren bestimmt. Es ist die Struktur nach dem Schema der sogenannten dichtesten Packung. Zwei hexagonale Gitter sind so ineinander gestellt, daß das eine die einen trigonalen Säulen des anderen zentriert. Orthohexagonal lautet der Gitterkomplex $[0 \frac{1}{3} 0 \frac{1}{3}]^\frac{1}{2}$. Orthohexagonal b = hexagonal $a = 3,22$ A.E., $c = 5,23$ A.E. entsprechend dem Achsenverhältnis 1:1,6242. Die Punktanordnung ist im Raumsystem \mathcal{D}_{6h}^4 möglich, der Gitterkomplex entspricht dem Punkt $\frac{1}{3}0\frac{1}{3}$ in der Nigglichschen Darstellung. Symmetriebedingung D_{3h} . Der kürzeste Atomabstand ist der parallel den Horizontalachsen = 3,22 A.E. Außerdem gehören zu jedem Mg-Atom im Abstand 3,8 A.E. je 3 Atome der nächst höheren und je 3 Atome der nächst tieferen (0001)-Ebene.

Gleiche Struktur wie Magnesium hat nach A. C. Hull (Phys. Review vol. XIV 1919 S. 539) die eine Modifikation von Kobalt mit $a = 2,52$, die also ebenfalls hexagonal kristallisieren müßte. Wie aus der obenstehenden Tabelle ersichtlich ist, glaubt A. W. Hull auch 2 kubische Modifikationen von Ni nachgewiesen zu

haben. Mit den magnetischen Eigenschaften haben aber diese Modifikationen nichts zu tun. Aus der Notiz von A. C. Hull stammen auch die Angaben über die Struktur von *Cr*.

Element	Struktur (rhomboedrisch)				Kürzester Atomabstand in A.E.	Benutzte Dichte
	bezogen auf Einheitsrhomboeder Gitter	a in A.E.	bezogen auf $\{02\bar{2}1\}$ bzw. $\{11\bar{1}\}$ Gitter	a in A.E.		
<i>Sb</i>	$[0 0,463; 0,163; 0,463]'''$	6,20	$[0 0,463; 0,463; 0,463]$	4,30	2,87	6,70
<i>As</i>	$[0 mmm]'''$	—	$[0 mmm]$	4,14	?	5,17
<i>Bi</i>	$[0 mmm]'''$	—	$[0 mmm]$	4,72	?	9,78

Die Strukturen der Sprödmetalle wurden zuerst von Bragg (lit. 4) untersucht. Es wurde festgestellt, daß einem dem morphologischen Einheitsrhomboeder entsprechenden Rhomboeder je 8 Atome zugehören, die zwei ineinander gestellte flächenzentrierte Rhomboedergitter bilden. Verschiebung des einen gegenüber dem anderen Gitter parallel der trigonalen Achse. Die einfachen, nicht flächenzentrierten Elementarrhomboeder sind somit $\{02\bar{2}1\}$ bzw. $\{11\bar{1}\}$. James und Tunstall (lit. 8) haben neuerdings die Struktur von *Sb* näher untersucht. Die Verschiebung des einen Gitters gegenüber dem anderen beträgt 0,463 Teile der Länge der trigonalen Achse des Rhomboeders. Genügen die Atome der Symmetriebedingung C_{3v} , so ist die Gittersymmetrie \mathfrak{D}_{3d}^5 . Beide Gitter gehören einem Punktsystem an, mit der Punktlage $[[0,231; 0,231; 0,231]]$, bezogen auf das Elementarrhomboeder (morphologisch = $\{11\bar{1}\}$) in der von Niggli angenommenen Nullpunktlage für \mathfrak{D}_{3d}^5 . Jedes Atom ist in 3 gleichen Abständen von 2,87 A.E. von 3 anderen Atomen umgeben. Diese 3 Abstände bilden gleiche Winkel mit der Richtung der trigonalen Achse und liegen auf der gleichen Seite von der zugehörigen Basisebene aus. Auf der anderen Seite der Basisebene besitzt jedes Atom von 3 anderen Atomen die Abstände 3,37 A.E., die ihrerseits gleiche Neigung mit der *C*-Achse aufweisen. Baugruppe $[Sb_3 Sb]$.

Phosphor. Untersuchungen von P. W. Bridgeman [Journ. Am. Chem. Soc. 38 (1916), S. 609—612] zeigten, daß:

- bei 200° und Drucken über 4000 kg (vielleicht schon bei niedr. Drucken) schwarzer Phosphor stabiler als weißer ist,
- bei Temperaturen etwas unterhalb 200° und Drucken von 40 000 kg violetter Phosphor stabiler als weißer ist,
- bei 200° und Drucken zwischen 8000 kg und 12 000 kg violetter Phosphor stabiler als roter ist.

Von J. Bergengren [Z. f. Phys. 3 (1920), S. 247—250] wurden die Absorptionsgrenzen für schwarzen und violetten Phosphor bestimmt.

Sie liegen für schwarzen Phosphor bei $\lambda = 5,767$ A.E. Der violette Phosphor weist 2 Grenzen auf, von denen die eine um 0,017 A.E. tiefer liegt als beim schwarzen Phosphor. Der violette Phosphor enthält also wahrscheinlich die Elemente des weißen und schwarzen Phosphors. (Mischkristall? nach der Theorie von A. Smits.)

C Diamant. Struktur nach lit. 4 (Braggsche Methode).

Gitter = $[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]'''$ kubisch. Zwei flächenzentrierte Würfelgitter um $\frac{1}{4}$ -Länge der Würfeldiagonale verschoben. Kantenlänge des Würfels $a = 3,53$

bzw. 3,55 A.E. Jedes C -Atom ist im gleichen Abstände von 4,53 A.E. von 4 C -Atomen umgeben. Es befindet sich also im Zentrum eines Tetraeders von der Kantenlänge 2,5 A.E. Die Länge der Würfeldiagonale ist 3,06 A.E., die Länge der Entfernungen zweier C -Atome in Ebenen $\{111\}$ ist 2,50 A.E. Die Bindungsrichtungen entsprechen $[111]$. Bei Erfüllung der Symmetriebedingung T_d und inverser Stellung zweier benachbarter C -Atome resultiert \mathfrak{D}_h^7 . Die C -Atome bilden dann ein Punktsystem mit den Koordinaten $\{000\}$ des Ausgangspunktes, bezogen auf den von Niggli für dieses Raumsystem gewählten Nullpunkt.

Nach B. Gudden und R. Pohl [Z. f. Physik 3 (1920), S. 123—129] weist wasserklarer Diamant bei etwa 600 $\mu\mu$ im hohen elektrischen Feld eine galvanisch meßbare Leitfähigkeit im Licht auf, die (bezogen auf die auffallende Lichtenergie) mit abnehmender Wellenlänge bis 250 $\mu\mu$ ansteigt.

C Graphit. Struktur nach lit. 9 (Debye-Scherrer-Methode).

Ein Rhomboeder $\{10\bar{1}0\}$ bzw. $\{100\}$ bezogen auf $a:c = 1:2,03$ enthält 8 C -Atome in 2 flächenzentrierten Rhomboedern, die auf der trigonalen Achse um $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ gegeneinander verschoben sind. Kantenlänge dieses Rhomboeders $a = 4,48$ A.E.; $\alpha = 68^\circ 26'$; $A = 105^\circ 23'$ Länge der trigonalen Achse 5,44 A.E. Das Elementarrhomboeder ist $\{02\bar{2}1\}$ bzw. $\{1\bar{1}1\}$ mit $a = 3,70$ A.E.; $\alpha = 39^\circ 45'$; $A = 115^\circ 46'$. Darauf bezogen ist die Struktur deuthar als bestehend aus 2 einfachen ineinandergestellten Rhomboedergittern mit $[0:\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}]$ als gesamtem Gitterkomplex. Jedes C -Atom ist in den (0001) -Ebenen von 3 C -Atomen im Abstand 4,45 A.E. umgeben. Die C -Atome bilden in diesen Ebenen Sechsecke. Abwechselnd nach oben und unten stehen diese Sechseringe mit anderen in Verbindung, wobei der Abstand von C zu C -Atom 3,44 A.E. beträgt. Benutzte Dichte 2,12.

Erfüllen die Atome die Symmetriebedingung C_{3v} , so resultiert \mathfrak{D}_{3d}^5 . Die Atome gehören dann einem Punktsystem an mit den Koordinaten $[\frac{1}{6}\frac{1}{6}\frac{1}{6}]$, bezogen auf die von Niggli für dieses Raumsystem vorgeschlagene Nullpunktswahl.

Si Struktur nach lit. 2.

Diamanttypus. Kantenlänge des Würfels mit 4 Si -Atomen = 5,43 A.E. (Dichte 2,34). Kürzester Atomabstand = 2,35 A.E.

Sn Struktur nach A. J. Bijl und N. H. Kolkmeier (Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam, vol. XXI, S. 406—408 und S. 494—504).

Graues Zinn kristallisiert kubisch in gleicher Struktur wie Diamant. Gitterkomplex $[0:\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]''$. Kantenlänge des Würfels $a = 6,46$ A.E. Kürzeste Entfernung der Sn -Atome in Richtung $[111] = 2,80$ A.E. Benutzte Dichte = 5,754.

Weißes Zinn kristallisiert tetragonal. Das Elementarparallelepiped ist seitenflächenzentriert. $[0'$ und $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ sind die Gitterkomplexe. Basis-kante des Elementarparallelepipeds $a = 5,84$ A.E. $c = 2,37$ A.E., daraus resultiert ein Achsenverhältnis 4:0,406. Miller hat morphologisch 4:0,3857 festgestellt. Es ist nach der neuen Aufstellung auf Grund der gefundenen Struktur

$$\begin{array}{ll} \{111\} & \text{Miller} = \{403\} \text{ Bijl} \\ \{110\} & = \{100\} \\ \{100\} & = \{110\} \\ \{101\} & = \{223\} \end{array}$$

Der kürzeste Atomabstand ist der in Richtung der c -Achse $= 2,37$ A.E. In den Richtungen $[101]$ ist außerdem jedes Atom im Abstand von etwa $3,15$ A.E. von 4 Atomen umgeben, ein Teil der Atome aber nicht nur von 4, sondern von 8 anderen. Die Struktur ist eigentümlich, sie besteht aus zweierlei Atomarten mit verschiedener Symmetrie, beispielsweise hätte in D_{4h}^1 Punkt $[000]$ die Symmetrie D_{4h} , die Punkte $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$ und $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ würden hingegen die Symmetrie V_h aufweisen. Das wäre der erste Fall dieser Art für Elemente. Die Methode beider Strukturbestimmungen war die Debye-Scherrersche.

Die künstliche Zwillingsbildung von tetragonalem Zinn wurde von J. Ganten und O. Mügge (Centralblatt für Min. usw. 1917, S. 233—239) studiert. Ein leichter Schlag auf kristallisierte Gußblöcke von Zinn bewirkt Bildung zahlreicher Lamellen nach $\{331\}$ in Millerscher Bezeichnung. In gleicher Bezeichnung ist $\{331\}$ Gleitfläche, $(11\bar{1})$ zweite Kreisschnittebene, $[112]$ Grundzone. Nach den Versuchen ist unwahrscheinlich, daß sich bei 161° bzw. 170° tetragonales Zinn in rhombisches umwandelt.

S Schwefel. Rhombischer Schwefel.

Die Braggsche Strukturanalyse (lit. 1) konnte nicht zu Ende geführt werden, da die Intensitäten zu schwach und nur für die erste Ordnung auffindbar waren. Das vorläufige Ergebnis ist folgendes: Bezogen auf das Achsenverhältnis $0,813 : 1 : 1,903$ sind 8 basisflächenzentrierte Gitter ineinandergestellt, die vermutlich die Höhe c 8fach unterteilen. Mit Hilfe des spezifischen Gewichtes $2,07$ berechnet sich, in Übereinstimmung mit der Lage der Reflexionsmaxima, b eines derartigen »Elementarparallelepipedes« zu $6,40$ A.E., also $a = 5,20$ A.E.; $c = 11,58$ A.E.

Die Translationsfähigkeit des Schwefels untersuchte O. Mügge [Neues Jahrb. f. Min. I (1920), S. 24—54]. An Schwefelkristallen wurde Pressung vorgenommen, indem diese, in einem stählernen Hohlzylinder in Pulver eingebettet, einem Druck bis zu $30\,000$ Atm. unterworfen wurden. Translationsfläche $T' = (111)$ $t ? = [110]$. Vollkommene Absonderung $\parallel (111)$.

An rhombischem Schwefel der Solfatara di Bellisio, Italien, bestimmte G. Aminoff (Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 7, No. 17, 1919) folgende Formen: $\{001\}$, $\{111\}$, $\{113\}$, $\{115\}$, $\{011\}$, $\{101\}$. Natürliche Ätzfiguren stimmten auf (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ mit rhombisch holodrischer Symmetrie überein. Ätzfiguren auf $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ zeigten bei gleicher Form anormale Orientierung.

W Wolfram.

Die Struktur von Wolfram wurde von P. Debye nach seiner eigenen Methode [Phys. Zeitschr. 18 (1917), S. 438 ff.] bestimmt. Zu den gleichen Resultaten kamen R. Gross und N. Blassmann (N. J. f. Mineral. usw. 1919, S. 728—753) auf Grund des Studiums von Lavediagrammen. Kubische, innen-zentrierte Würfelgitter von der Kantenlänge $3,18$ A.E. sind vorhanden. Der kürzeste Atomabstand beträgt $= 2,75$ A.E.

Gross und Blassmann stellten ferner an Wolframdrähten Streifungen fest, die parallel $\{112\}$ verlaufen. Die Hauptabplattungen der Lösungskörper näherten sich einerseits den $\{112\}$ -, andererseits den $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Flächen. Anzeichen von Hemiedrie oder Tetartodrie konnten nicht wahrgenommen werden.