

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1917. Heft I

Januar- bis Märzszung

München 1917

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Kohäsion, Leitvermögen und Kristallstruktur.

Von A. Johnsen in Kiel.

Mit zwei Textfiguren.

Vorgelegt von P. v. Groth in der Sitzung am 3. März 1917.

Inhalt: Einleitung. Spaltung und Struktur. Translation und Struktur. Leitvermögen und Struktur. Schlußfolgerungen. Zusammenfassung.

Einleitung.

Bravais' Vermutung, daß die Spaltungsflächen ein Maximum der Netzdichte $\frac{1}{F}$ aufweisen, trifft nach den röntgenometrischen Ergebnissen nur in 50% der Fälle zu. So liegen in Diamant, Flußspat, Kalkspat, Natronsalpeter und Dolomit parallel den Spaltungsebenen diejenigen primitiven Parallelogramme, deren Inhalt F ein Minimum ist; dagegen gilt solches nicht für Steinsalz, Sylvin, Bleiglanz, Zinkblende und Rotkupfererz. Überdies enthält eine Atomgitterebene der Schar (hkl) im allgemeinen mehrere Atomnetze sowie eine andere Anzahl von Atomnetzen als eine andere Atomgitterebene der gleichen Schar. Danach scheint Spaltbarkeit durch die Qualitäten und die gegenseitige Orientierung der Atome derart bedingt zu sein, daß Spaltung parallel (hkl) nicht zwischen zwei beliebigen, sondern nur zwischen zwei bestimmten Atomgitterebenen der Schar (hkl) eintreten kann. Ähnliches dürfte für Translation gelten.

Mit derartigen Erwägungen ist die Deutung im Einklang, welche J. Stark¹⁾ der Spaltbarkeit und der Translations-

¹⁾ J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 12, 279, 1915.

fähigkeit des Steinsalzes gegeben hat, indem er *Na*- und *Cl*-Ionen annahm und die Änderung ihrer elektrostatischen Kräfte während sehr kleiner Kristalldeformationen erörterte.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß Starks Auffassung der Kohäsion des Steinsalzes auf alle strukturell bekannten Kristallarten erfolgreich ausgedehnt werden kann, soweit man diese als aus Ionen aufgebaut zu betrachten vermag.

Zugleich werden sich hierbei für Translation und elektrolytische Leitung Beziehungen ergeben, die an Starks elektrisch-mechanische „Schubebenen“ der Metalle erinnern.

Spaltung und Struktur.

J. Stark (l. c.) betrachtet die *Na*-Atome und die *Cl*-Atome des Steinsalzes als entgegengesetzt elektrisch geladen und erklärt dessen Spaltbarkeit folgendermaßen. Setzt man auf (001) eine Messerschneide $\parallel$ (010) senkrecht auf und führt einen Schlag

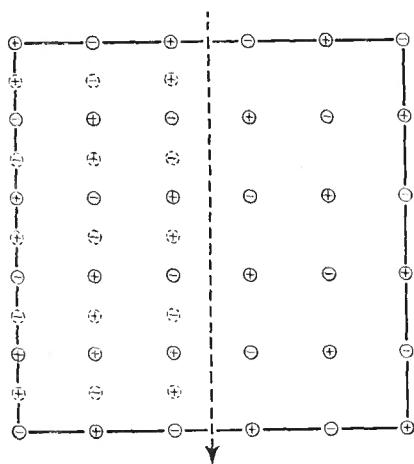


Fig. 1.

gegen den Rücken der Klinge aus, so bewegen sich die unter ihr befindlichen Ionen senkrecht abwärts. Fig. 1 zeigt eine $\parallel$ (100) liegende Ionen-Schicht, deren *Na*-Ionen durch $\oplus$ und deren *Cl*-Ionen durch $\ominus$ gekennzeichnet sind, während der Pfeil die Schlagrichtung andeutet. Die unterhalb der Schneide befindlichen Ionen (links vom Pfeil) werden also durch den Schlag nach unten geschleudert; sobald sie hierbei die punktierten

Lagen überschreiten, kommt jedes Ion in die Nähe eines gleichartigen, welches in Ruhe geblieben ist (rechts vom Pfeil). Daher werden nunmehr die *Na*-Ionen einander abstoßen und ebenso die *Cl*-Ionen, d. h. es tritt Spaltung $\parallel$ (010) ein.

Nach dieser Erklärung darf die Spaltung nicht stattfinden, wenn die Schneide $\parallel (010) \perp (101)$ statt $\perp (001)$ aufgesetzt wird. Es spielen also bei der Spaltung ähnlich wie bekanntermaßen bei der Translation außer Ebenen auch Richtungen eine Rolle. Als Spaltungsrichtung wollen wir die Richtung jedes geradlinigen parallel einer Spaltungsebene liegenden Weges bezeichnen, auf welchem ein Ion diesseits der Spaltungsebene in die größte Nähe eines gleichen Ions jenseits der Spaltungsebene gelangt. Ist dieser Weg ein Minimum, so heiße seine Richtung Hauptspaltungsrichtung. Beispielsweise liegen im Steinsalz parallel einer Spaltungsebene (010) die Hauptspaltungsrichtungen $[001]$ und $[100]$ sowie die Spaltungsrichtungen $[102]$, $[10\bar{2}]$, $[201]$, $[20\bar{1}]$ u. a., während $[101]$ und $[10\bar{1}]$ keine Spaltungsrichtungen sind.

Nunmehr sei festgestellt, daß Starks Hypothese sich mit allen denjenigen spaltbaren Kristallarten verträgt, die strukturell erforscht sind und ionisiert gedacht werden können. Bleiglanz und Sylvin verhalten sich in bezug auf Spaltbarkeit und Struktur genau wie Steinsalz. In der Zinkblende enthält jede $\parallel (100)$ oder $\parallel (111)$ liegende Ionenschicht ausschließlich gleichartige Ionen und zwar wechselt immer eine *Zn*-Ebene mit einer *S*-Ebene; daher kann Zinkblende weder $\parallel (100)$ noch $\parallel (111)$ spalten. Dagegen birgt jede $\parallel (110)$ orientierte Ionenschicht beiderlei Ionen; Spaltung $\parallel (110)$ ist möglich und besitzt die Hauptspaltungsrichtungen $[111]$. Im Flußspat liegen zwischen je zwei benachbarten nur *Ca* führenden Ebenen (111) zwei ausschließlich mit *F* besetzte. Daher muß die Spaltung sich zwischen je zwei benachbarten *F*-Ebenen vollziehen; die Hauptspaltungsrichtungen innerhalb (111) sind $[112]$; übrigens ist jede *F*-Ebene (111) von der nächsten *F*-Ebene doppelt so weit entfernt als von der nächsten *Ca*-Ebene. Im Rotkupfererz liegen zwischen zwei benachbarten *Cu*-Ebenen (111), von diesen symmetrisch eingeschlossen, zwei *O*-Ebenen; zwischen den beiden letzteren erfolgt Spaltung mit den Hauptspaltungsrichtungen $[112]$. Im Kalkspat ist jede Ebene (100), welche *Ca*-Ionen enthält, mit ebenso vielen CO_3 -Ionen besetzt und umgekehrt.

Spaltung vollzieht sich zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Ionenschichten (100); Hauptsplattungsrichtungen sind $[010]$ und $[001]$. Analoges gilt für Natronsalpeter und für Dolomit.

Hiermit ist Starks Auffassung auf alle bis jetzt in Betracht kommenden Fälle erfolgreich übertragen worden. Drei Fragen aber bleiben vorläufig unbeantwortet.

1. Warum erfolgt Spaltung stets nur nach wenigen Flächenarten, obwohl unendlich viele Flächenarten der Starkschen Forderung gehorchen?

2. Warum zeigen Natriumchlorat, Bariumnitrat, die Alaune und andere Kristallarten, die als ionisiert betrachtet werden können, keine deutliche Spaltbarkeit?

3. Wie erklärt sich die Spaltbarkeit gewisser, fraglos nicht elektrolytischer Verbindungen wie Rohrzucker sowie chemischer Elemente wie Diamant und Wismut?

Translation und Struktur.

Translation soll nach J. Stark (l. c.) in elektrolytischen Kristallarten so erfolgen, daß im Gegensatz zur Spaltung keine Annäherung gleichgeladener Ionen eintritt, weil sonst die Trans-

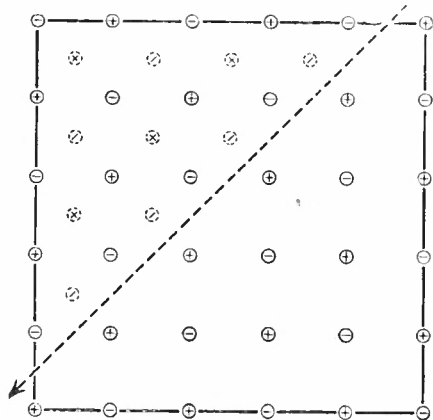


Fig. 2.

lation lange bevor sie merkliche Beträge annimmt, zu Spaltung führen und somit aufhören müßte. J. Stark erläutert das wieder am Steinsalz, dessen Translationsebenen $T = \{110\}$ und Translationsrichtungen $t = [110]$ sind. Fig. 2 zeigt wie Fig. 1 die Na- und Cl-Ionen innerhalb einer (100) gelegenen Schicht.

Bewirkt man Translation

längs $T = (011)$ in der Pfeilrichtung $t = [011]$ derart, daß die oberhalb des Pfeiles befindlichen Ionen nach links abwärts

gleiten, so tritt, wie Fig. 2 zeigt, folgendes ein. Die Ionen gelangen durch die punktierten Lagen hindurch an neue Orte, die den ursprünglichen gleichwertig sind, und es findet während dieser Translation keine Annäherung gleichgeladener Ionen und somit auch keine Abstößung, also keine Spaltung statt.

Diese Vorstellungen sind nun wieder im Einklang mit allen strukturell erforschten Kristallarten, soweit sie ionisiert gedacht werden können. Es sind dies außer Steinsalz noch folgende. Sylvin, $T = (110)$, $t = [110]$; Bleiglanz, $T = (001)$, $t = [110]$; Salmiak, $T = (110)$, $t = [001]$; Flußspat,¹⁾ $T = (001)$, $t = [110]$; Zinkblende,¹⁾ $T = (111)$, $t = [112]$; Magnesit, $T = (111)$, $t = [110]$; Dolomit, $T = (111)$, $t = [110]$; Korund,¹⁾ (?) $T = (111)$, $t = [121]$; hierbei ist für Korund Dissoziation in Al_2 und O_3 angenommen worden.

Starks Translationshypothese läßt folgende Fragen vorläufig unbeantwortet.

1. Warum vollzieht sich Translation stets nur parallel wenigen Flächenarten, obwohl doch unendlich viele verschiedene Stellungen Starks Forderung befriedigen?

2. Warum herrschen im Bleiglanz andere Translations-ebenen als in dem strukturell völlig analogen Steinsalz?

Liegen Spaltungsebenen und Translationsebenen einander parallel wie im Gips, wo $T = (010)$, so müssen entweder innerhalb T die Spaltungsrichtungen von den Translationsrichtungen abweichen oder aber es müssen sich Spaltung und Gleitung in verschiedenen Nivos vollziehen.

Leitvermögen und Struktur.

Da die Translationsrichtungen t offenbar diejenigen Richtungen darstellen, in denen sich die hypothetischen Ionen am leichtesten verschieben lassen, so werden sie mit den Richtungen des größten Leitvermögens identisch sein. Tatsächlich herrscht in den zwei bisher untersuchten Fällen das größte Leitvermögen

¹⁾ Die Translationen von Flußspat, Zinkblende und (?) Korund hat Herr stud. Kurt Veit im hiesigen Mineralog. Institut bewirkt und festgestellt, jedoch infolge des Krieges noch nicht zu veröffentlichen vermocht.

parallel den Translationsebenen T . So liegen Maxima nach H. Bäckström¹⁾ im Eisenglanz und nach J. Curie²⁾ im Kalkspat $\parallel (111)$; da nun (111) im (?) Korund sowie im Magnesit als Translationsebene nachgewiesen ist, so darf auch für den isomorphen Eisenglanz bzw. Kalkspat $T \parallel (111)$ angenommen werden. Überdies hat das Leitvermögen von Eisenglanz¹⁾ und von Kalkspat³⁾ elektrolytischen Charakter.

Liegen in den Translationsrichtungen t , wie bereits wahrscheinlich gemacht, Maxima des elektrolytischen Leitvermögens, so werden Anionen und Kationen beim Stromdurchgang $\parallel t$ nicht aufeinander treffen dürfen, weil hierdurch die Leitung gestört würde. Diese Forderung bedeutet aber, daß in der Struktur längs t nicht entgegengesetzt geladene Ionen aufeinanderfolgen dürfen. Diese Bedingung wird nun tatsächlich von allen in Betracht kommenden Kristallarten erfüllt, die bisher geprüft werden konnten; es sind dies Steinsalz, Sylvin, Bleiglanz, Salmiak, Flußspat, Zinkblende, Magnesit, Dolomit und (?) Korund. Bei der Translation dieser Kristallarten passiert also kein Ion einen Ort, an welchem sich zuvor ein entgegengesetzt geladenes Ion befand. Für Atome dagegen würde dieser Satz nicht durchweg gelten, da im Magnesit und im Dolomit die O -Atome Orte passieren, an denen sich vorher C -Atome befanden und umgekehrt.

Diese Beziehungen zwischen Translation und Leitvermögen kristallisierter Elektrolyte erinnern an Starks⁴⁾ „Schubebenen“ der Metalle. Hierunter versteht Stark rationale Ebenen (hkl) eines Metallkristalles, in denen Valenzelektronen netzartig angeordnet, aber keine Metallionen enthalten sind. Solche Elektronen-Netze sollen unter dem Einfluß einer beliebig kleinen

¹⁾ H. Bäckström, Oefvers. Kongl. Vet. Förh. 45, 533. Stockholm 1888.

²⁾ J. Curie, Ann. chim. et phys. (6) 17, 385, 1889 und 18, 203, 1889.

³⁾ E. Warburg und F. Tegetmeier, Wiedem. Ann. 32, 442, 1887 und 35, 462, 1888; J. Curie, l. c.; A. Joffe, Dissert., München 1905; W. C. Röntgen, Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss. 1, 113, 1907; K. Szlenker, Dissert., München 1913.

⁴⁾ J. Stark, Physikal. Zeitschr. 13, 585, 1912.

elektrischen Kraft längs den ihnen parallelen Metallionen-Netzen hingeleiten und so die elektrische Strömung metallischer Leiter bilden; andererseits sollen unter dem Einfluß einer beliebig kleinen mechanischen Kraft die Metallionen-Netze sich entlang den Elektronen-Netzen bewegen. Hiernach sind in Metallen mechanische Schubebenen oder Translationsebenen T einerseits und elektrische Schubebenen andererseits einander parallel, so daß auch in Metallkristallen — wie in kristallisierten Elektrolyten — Maxima des Leitvermögens $\parallel T$ liegen müssen.

Schlussfolgerungen.

Da Starks Vorstellungen von Spaltung und Translation kristallisierter Salze alle obigen Prüfungen bestanden haben, so dürfte die zugrunde liegende Annahme von Kristallionen berechtigt sein. Die Existenz der letzteren ist überdies bereits durch eine ziemlich große Anzahl verschiedenartiger Erfahrungen wahrscheinlich geworden.¹⁾ Viele Kristallarten, deren wässrige Lösungen elektrolytisch leiten, werden aus Ionen aufgebaut sein, die sich als solche aus der Mutterlauge an die wachsenden Kristalle anlagern. Von vornherein schon ist der Austritt von Ionen aus Flüssigkeiten, welche Molekeln und Ionen der kristallisierenden Verbindung nebeneinander enthalten, mindestens ebenso wahrscheinlich wie der Austritt von Molekeln. Im Einklang mit dieser Auffassung nimmt G. Tammanns²⁾ Theorie des Polymorphismus an, daß aus assoziierten Flüssigkeiten je nach den Bedingungen die eine oder die andere der Molekelarten kristallbildend sich ausscheidet. Unsere Annahme, daß mehratomige Ionen wie etwa CO_3 ihr Atomgefüge bei der Kristallisation annähernd bewahren, steht in Übereinstimmung mit P. Groths³⁾ Ergebnis, daß die Ringe mancher aromatischen und auch gewisser alifatischen Verbindungen bei der Kristallbildung sich wahrscheinlich erhalten.

¹⁾ Vgl. den Bericht im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 14, 52, 1917.

²⁾ G. Tammann, Physikal. Zeitschr. 14, 1087, 1913.

³⁾ P. Groth, Ber. d. Chem. Ges. 47, 2063, 1914.

Die Richtigkeit der oben geprüften Vorstellungen über eine Beziehung zwischen Translation und Leitvermögen salzartiger sowie metallischer Kristalle würde eine Änderung derjenigen Theorie erfordern, die hinsichtlich der Elektrizitätsleitung von Kristallen bisher in Geltung war und übrigens nur die Leiter erster Klasse berücksichtigte. Nicht nur die Ionenbewegung elektrolytischer Kristalle, sondern auch der Elektronentransport längs den Schubebenen der kristallisierten Metalle müßte Vektoren des Leitvermögens ergeben, die nicht wie bisher als Radienvektoren von Ellipsoiden betrachtet werden könnten. Eine mit Elektronenströmung operierende Theorie metallischer Leiter ist bis heute lediglich in Bezug auf isotrope Körper von P. Drude, E. Riecke und A. H. Lorentz in Angriff genommen worden;¹⁾ hinsichtlich elektrolytischer Kristalle fehlt vorläufig jegliche Theorie.

Zusammenfassung.

Die Vorstellungen von J. Stark über die Spaltbarkeit des Steinsalzes konnten auf Sylvin, Bleiglanz, Flußspat, Zinkblende, Rotkupfererz, Kalkspat, Natronsalpeter und Dolomit übertragen werden. Hierbei ergaben sich bestimmte Spaltungsnivos und bestimmte Spaltungsrichtungen.

Starks Auffassung von der Translationsfähigkeit des Steinsalzes wurde auf Sylvin, Bleiglanz, Salmiak, Flußspat, Zinkblende, Magnesit, Dolomit und (?) Korund ausgedehnt. Die Translationsrichtungen t dieser Kristallarten zeigten eine gemeinsame Struktureigentümlichkeit derart, daß $\parallel t$ Maxima eines elektrolytischen Leitvermögens zu erwarten sind; solche Maxima liegen im (?) Eisenglanz und im Kalkspat tatsächlich parallel den Translationsebenen.

¹⁾ Vgl. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik 340. Leipzig und Berlin 1910.