

nend völlig normale Schädel bis gegen 2000 ccm beobachtet. *Soweit* (!) die Bedingungen fortbestehen, welche die aufsteigende Entwicklung des Menschenschädels bisher geführt haben, dürfte dieselbe in gleicher Richtung langsam weitergehen; morphologisch kann sie dadurch gekennzeichnet werden, daß immer mehr die bei der heutigen Jugend bestehenden Verhältnisse zu definitiven werden. Es handelt sich also um eine wirkliche Evolution, deren Gegenstück, nämlich die zugehörige Involution, sich unserer Kenntnis leider noch völlig entzieht.

Fig. 14 kann uns eine Vorstellung geben, wie die *Normalschädelform* einer *zukünftigen Menschheit* unter Annahme einer derartig geradlinigen Weiterentwicklung auf eingeschlagenem Wege aussehen würde. Dabei müssen wir uns natürlich vorstellen, daß ausgesprochen unfertige Gebilde, wie der kindliche Unterkiefer, im Lauf des Heranwachstums noch immer (*mehr oder weniger*) der heutigen Norm zustreben würden, was einen steileren Gelenkast und ein schärfer hervortretendes Kinn ergäbe. Auch die Herstellung eines vollständigen Dauergebisses, wenn auch unter (relativer) Verkleinerung aller, und unter Ausbleiben der Weisheitszähne würde das Bild der Fig. 14 verändern. Daß die *Gesamtproportionen* derselben aber auch als definitive *möglich* wären, mögen schon unter heutigen Menschen gewisse „hochgeistige“ Typen veranschaulichen¹⁾, die durchaus nicht alle im

¹⁾ Ich möchte diesen meinen Standpunkt durchaus nicht verwechselt wissen mit einseitigen und extremen Lehren, wie sie vielfach in der Literatur anklingen und unter dem Titel „Fetalisationstheorie“ (BOLK 1915, 1922) bekannt geworden sind. Vgl. aber schon SNELL 1887, RANKE 1897, KOLLMANN 1905! Der Mensch ist durchaus kein „neotenischer Affenfötus“. — Allerdings stellt die ganz auffallende Ge-

verdacht stehen, Wasserköpfe und Degeneranten zu sein. — Eine solche Entwicklung müßte allerdings, um ein harmonisches Resultat zu ergeben, auch weiterhin mit entsprechender Steigerung der durchschnittlichen Körpergröße gepaart bleiben. —

Wenn es uns im vorstehenden gelungen ist, einige neue Einsichten zu gewinnen und Vorstellungen zu klären, die in ihrer gangbaren Form wenig geeignet sind, die Stellung des Menschen im Naturganzen richtig zu beleuchten, verdanken wir dies nicht so sehr eigenen Beobachtungen als der besonderen Art (Methode), die Tatsachen im vollen Zusammenhang zu sehen und zu betrachten. Die organischen Gestalten anschaulich in ihrem *lebendigen Fluß* zu erfassen, sie unter bestimmte, ihnen gemäße Begriffe zu zwingen und den Ausblick auf die Gesetzmäßigkeit ihres Zusammenhangs zu eröffnen, ist die Aufgabe systematischer Morphologie, von deren Lösung wir eine Probe zu geben versuchten. Sie setzt (ebensowohl wie die Kenntnis reiner Tatsachen) die Folgerichtigkeit eines spezifisch gebahnten und geschulten Denkens voraus, an der es trotz Beifall und Widerspruch der von ERNST HAECKEL geprägten Wissenschaft allzu lange gefehlt hat¹⁾.

radlinigkeit seiner ganzen und insbesondere seiner Schädelentwicklung ein besonderes und höchst bedeutsames Problem. — Darüber an späterer Stelle!

¹⁾ Der kritische Leser vgl. über diese prinzipielle Seite der Sache die folgenden Schriften des Verfassers (neben älteren von 1911, 1913): 1. Die individuelle Entwicklung organischer Formen als Urkunde ihrer Stammesgeschichte (Kritische Betrachtungen über das sog. „biogenetische Grundgesetz“). Jena 1917. 2. Idealistische Morphologie und Phylogenetik. Jena 1919. 3. Die Cephalopoden. Fauna und Flora des Golfes von Neapel. Berlin 1921 und 1923. — Vgl. auch Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich 1923, 1924, 1925 u. Biol. Zentralbl. 1925, 1926.

Die Gesetze der Krystallochemie.

Von V. M. GOLDSCHMIDT, Oslo.

Vorliegende Mitteilung bringt einen kurzen Auszug aus einer größeren Abhandlung¹⁾, welche ich in den Schriften der Norwegischen Akademie in Druck gegeben habe. Es ist mir gelungen, einige allgemeine Gesetze der chemischen Krystallographie klarzustellen, Gesetze, welche die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystalform der Stoffe weitgehend beherrschen.

Diese Gesetze sind durch Studien an umfassendem neuem krystallographischen und röntgenographischem Material gewonnen worden, welches von mir und meinen Mitarbeitern seit längerer Zeit systematisch gesammelt worden ist²⁾.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, Die Gesetze der Krystallochemie, nach Untersuchungen gemeinsam mit T. BARTH, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN.

²⁾ Zweck dieser Experimentalarbeiten war zunächst die systematische Erkundung der Isomorphie-

Unter vielen ausgezeichneten Mitarbeitern möchte ich vor allem 3 Herren hervorheben, deren unermüdete Arbeit die Beschaffung des Tatsachenmaterials in erster Linie möglich machte. Es sind dies: Herr Dr. G. LUNDE, welcher die meisten Verbindungen in oft sehr mühevoller Arbeit dargestellt hat, Herr T. BARTH, welcher die meisten (der insgesamt etwa 1300) Röntgendiagramme aufgenommen hat, und Herr W. ZACHARIASEN, dessen mathematische Fähigkeiten bei der Deutung und Berechnung einer sehr großen Anzahl Strukturen den Erfolg ermöglichten. Zahlreichen Fachgenossen des In- und Auslandes verdanke ich sehr wertvolles chemisches Material.

Das Problem, den gesetzmäßigen Zusammenbeziehungen, als Teilaufgabe meiner Arbeiten über die geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente. Wie ich zeigen und begründen konnte, wird die geochemische Verteilungsweise der Elemente weitgehend durch Isomorphiebeziehungen bestimmt.

hang zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung aufzudecken, ist das älteste und wichtigste Problem der Krystallographie, es ist das Ziel der Krystallochemie.

Im folgenden sollen einige der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten aufgezählt, und durch Beispiele erläutert werden. Es ist hierbei zu bemerken, daß in dieser kurzen Mitteilung nur ein ganz geringer Bruchteil des neuen Beobachtungsmaterials auch nur erwähnt werden kann. Bezüglich aller Einzelheiten und bezüglich der eingehenden Diskussion der neuen Gesetze muß auf die ausführliche Abhandlung verwiesen werden.

Als erster und allgemeiner Satz ist der folgende zu nennen:

1. Die Krystallstruktur eines Stoffes ist bedingt durch Größe und Polarisierbarkeit seiner Komponenten; als Komponenten sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.

Wir wollen diese beiden Eigenschaften der Komponenten der Krystallbausteine, nämlich die Größe und Polarisierbarkeit, definieren und einer Analyse unterwerfen.

A. Gesetze über die Größe der Krystallbausteine.

Als Maß der Größe der Komponenten wählen wir den Radius, also den Abstand zwischen dem Zentrum und der Grenze gegen den nächsten Krystallbaustein. Wir denken uns mit anderen Worten den Krystall aus einander berührenden Wirkungssphären (respektive Wirkungskörpern höherer Ordnung) aufgebaut. Unser „Radius“ entspricht also der Vorstellung des BRAGGSchen „Atomradius“. In den folgenden Betrachtungen, welche sich auf Fragen der Raumerfüllung in Krystallgittern beziehen, werden wir nur diese „scheinbaren Größen“ der Krystallbausteine behandeln, bezüglich der Berechnung „wirklicher“ Ionenradien kann auf zahlreiche wichtige Arbeiten von H. G. GRIMM hingewiesen werden. Wir können die Wirkungssphäre zunächst, bei der Betrachtung von parameterlosen Koordinationsgittern kubischer Symmetrie, als kugelförmig betrachten.

Wir stellen folgenden Satz auf:

2. Der Radius eines Krystallbausteines ist bedingt durch Atomnummer (Ordnungszahl) und Zustand des betreffenden Atoms.

Beispielsweise seien einige Radien, gemessen in $\text{cm } 10^{-8}$, nach den uns vorliegenden Zahlen mitgeteilt, zunächst nur um den Einfluß der Ordnungszahl zu erläutern:

1^+ Li 0,78	1^+ Na 0,98	1^+ K 1,33	1^+ Rb 1,49	1^+ Cs 1,65
	2^+ Mg 0,78	2^+ Ca 1,06	2^+ Sr 1,27	2^+ Ba 1,43
	1^- F 1,33	1^- Cl 1,81	1^- Br 1,96	1^- J 2,20
	2^- O 1,32	2^- S 1,74	2^- Se 1,91	2^- Te 2,03

Sodann Radien ein und derselben Atomart in verschiedenem Ionisierungszustande, aber in nicht wesentlich polarisiertem Zustande:

4^+ Pb 0,84	2^+ Pb 1,32	0 Pb 1,74
4^+ Te 0,89	0 Te 1,43	2^- Te 2,03

Der Einfluß des Polarisationsgrades wird in einem späteren Abschnitt erörtert.

Ein und dieselbe Atomart kann somit mit ganz verschiedenem Radius auftreten, je nach dem Ionisierungszustande, und zwar stellen wir den Satz auf:

3. Der Radius steigt mit zunehmender negativer Ladung, sinkt mit zunehmender positiver Ladung. Das Steigen des „wirklichen“ Radius mit zunehmender negativer Ladung wird in gewissem Grade kompensiert durch zunehmende Coulombsche Attraktion zwischen den Krystallbausteinen, das Sinken des „wirklichen“ Radius mit zunehmender positiver Ladung wird durch die zunehmende Coulombsche Attraktion hingegen noch verschärft.

Die Frage nach der Konstanz oder Variabilität des „Atomradius“ ist folgendermaßen zu beantworten:

4. In Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl und gleichen Zustandes ist der „Atomradius“ in erster Annäherung konstant. In Krystallbausteinen gleicher Ordnungszahl, aber in verschiedenem Zustand, kann der „Atomradius“ sehr verschieden sein.

Der Zustand eines Krystallbausteines ist in erster Linie durch den Ionisierungsgrad des betreffenden Atoms bedingt.

Je nach dem Zustande der Krystallbausteine können wir schon bei den einfachsten Verbindungsarten eine Anzahl Gruppen von Gittertypen unterscheiden. Diese Gruppen können leicht durch Analyse der Atomabstände ermittelt werden. So gibt es eine Gittergruppe, welcher der Natriumchloridtypus der Ionengitter angehört, ebenso wie der Cäsiumchloridtypus und der Fluoridtypus.

Die Atomabstände in diesen Gittertypen sind untereinander „kommensurabel“. Eine zweite Gruppe wird von den Gittern des Zinkblendetypus, des Wurtzittypus, des Cuprittypus und den Gittern der meisten freien Elemente gebildet; auch diese Gitter sind in bezug auf Atomabstände untereinander kommensurabel. Hingegen sind Atomabstände beispielsweise des Zinkblendetypus „inkommensurabel“ mit Atomabständen beispielsweise des Cäsiumchloridtypus.

Ich stelle folgenden Satz auf:

5. Es gibt eine endliche Anzahl gegenseitig inkommensurabler Gruppen von Gittertypen, jede Gruppe charakterisiert durch einen gemeinsamen Zustand eines oder mehrerer Krystallbausteine.

Wahrscheinlich ist der Zinkblendetypus und die mit ihm kommensurablen Gittertypen charakterisiert dadurch, daß die Bausteine nicht in gewöhnlichem Sinne ionisiert sind. Der nicht-ionisierte Zustand der Bausteine im Berylliumoxyd wurde zuerst von W. ZACHARIASEN nachgewiesen, später wurde von H. GRIMM und A. SOMMERFELD die Annahme geäußert und begründet, daß alle Zink-

blende- und Wurtzit-Gitter nichtionisierte Atome enthalten. Meine und meiner Mitarbeiter Untersuchungen zeigen, daß Gitter der Typen „Zinkblende“, „Wurtzit“, „Cuprit“ und die meisten Gitter freier Elemente zu ein und derselben kommensurablen Gruppe gehören. Mein Ergebnis, daß der Radius des Atoms in Krystallgitter durch Ordnungszahl und Zustand des betreffenden Atoms *eindeutig* bestimmt ist, gilt indessen nur mit einem gewissen Grade der Annäherung, indem auch Einflüsse niedrigerer Größenordnung den Radius um relativ kleine Beträge ändern können (der sehr wesentliche Einfluß niedrigsymmetrischer Polarisation wird im nächsten Abschnitt erörtert). Drei Arten solcher beeinflussender Faktoren konnten unterschieden und in ihrer Wirkungsweise studiert werden. Es sind dies: a) Der Einfluß der Anordnungsweise umgebender Atome. So sind die effektiven Radien in sonst kommensurablen Gittern um geringe Beträge (wenige Prozente) systematisch verschieden, beispielsweise im Cäsiumchloridgitter und Natriumchloridgitter. b) Der Einfluß der speziellen Art der umgebenden Atome (bei konstantem Gittertypus). So zeigt die Summe der Atomradien Metall-Schwefel, Metall-Selen, Metall-Tellur eine kleine Abnahme (um einige Prozente) in der Reihe vom Cadmiumsulfid zum Quecksilbertellurid. c) Der Einfluß der thermodynamischen Zustandsgrößen. Dieser äußert sich in der thermischen Änderung der Atomabstände und in der Kompressibilität der Krystalle; um diesen Einfluß zu eliminieren, der sich in gewissem Grade auch in den Wirkungsweisen a) und b) mit manifestiert, sollten alle Messungen an Atomabständen eigentlich in genügender Nähe des absoluten Nullpunktes und ohne äußeres Druckfeld ausgeführt werden (letzterer Umstand dürfte praktisch fast immer bedeutungslos sein).

B. Gesetze über die Polarisierbarkeit der Krystallbausteine.

1. Polarisation.

Die Bedeutung der Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen für das Verständnis chemischer und krystallophysikalischer Erscheinungen ist schon von mehreren Seiten hervorgehoben worden, es sei an die Darlegungen von K. FAJANS über die „Deformation“ der Ionen erinnert, sowie an F. HUNDS Untersuchungen über den Einfluß der Polarisationserscheinungen auf den Gittertypus von Verbindungen der Formel RX_2 .

Erst die Untersuchung einer sehr großen Anzahl von Krystallstrukturen, wie sie von mir und meinen Mitarbeitern systematisch durchgeführt worden ist, ermöglichte es, den Einfluß der Polarisationserscheinungen auf krystallochemische Erscheinungen weitergehend zu überblicken, und erlaubte darüber hinaus noch die Erkennung allgemeiner chemischer Gesetzmäßigkeiten.

Der Polarisationszustand eines Krystallbausteines ist von mehreren Faktoren abhängig. Diese

sind teils in den Eigenschaften des Krystallbausteines *selbst* begründet, teils in der speziellen Art der Einwirkungen von seiten der *umgebenden* Krystallbausteine, der „Nachbarbausteine“.

Die Polarisierbarkeit eines einzelnen Krystallbausteines ist in erster Linie abhängig von dessen Radius und Ladungszustand. Die Polarisierbarkeit *steigt* mit *zunehmendem* Radius des Krystallbausteines, *sinkt* hingegen mit *zunehmender positiver* Ionenladung, wie es in der bekannten Untersuchung von M. BORN und W. HEISENBERG 1924 dargelegt worden ist.

Der Einfluß der Nachbarbausteine auf den Polarisationszustand ist abhängig von *Anordnung* und *Art* dieser Nachbarbausteine. *Hohe* Symmetrie der Umgebung wirkt *vermindernd* auf die Polarisation des Krystallbausteines, *niedrige* Symmetrie der Umgebung hingegen *erhöhend*. Die spezielle Art der umgebenden Krystallbausteine ist ebenfalls von großem Einflusse auf den Polarisationszustand des Krystallbausteines; man kann in diesem Sinne von *schwach polarisierenden* und *stark polarisierenden* Nachbarbausteinen sprechen. Die polarisierende Einwirkung eines Nachbarbausteines *steigt* mit *zunehmender Ionenladung* desselben, *sinkt* mit *zunehmendem Radius* desselben.

Einige Beispiele mögen diese Beziehungen erläutern. Stark polarisierbar sind die Ionen Se^{2-} , Te^{2-} , schwach polarisierbar sind Li^{1+} , Al^{3+} . Starke Polarisation zeigt sich vor allem in Gittern vom Typus der sog. Schichtengitter, wie etwa dem Gitter des CdJ_2 , in welchem die Ionen J eine unsymmetrische Umgebung aufweisen und stark polarisiert sind, wie zuerst F. HUND dargetan hat. Stark polarisierende Ionen sind beispielsweise Li^{1+} , Be^{2+} (bedingt durch den kleinen Radius), Zr^{4+} , W^{6+} (bedingt durch hohe positive Ionenladung) und in noch höherem Maße etwa Si^{4+} , S^{6+} (bei denen kleiner Radius und hohe Ionenladung zusammenwirken).

Die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und Polarisationszustand der Krystallbausteine kommen zunächst in folgendem Satze zum Ausdruck:

6. *Grenzt ein polarisierbarer Krystallbaustein einseitig an einen polarisierenden Krystallbaustein, so wird der Abstand der beiden Krystallbausteine (die Summe der Radien) verkleinert, verglichen mit der Summe der normalen Radien beider Krystallbausteine.*

So beträgt der Abstand zwischen Pb^{2+} und O^{2-} im tetragonalen Schichtengitter des PbO 2,33 Å, während die normale Radiensumme von Pb^{2+} und O^{2-} 2,64 Å betragen würde, oder es kann der Abstand zwischen Cd^{2+} und J^{1-} im Schichtengitter des CdJ_2 genannt werden, der 2,98 Å beträgt, gegenüber der Summe 3,23 Å der normalen Ionenradien.

Bei besonders stark polarisierenden Krystallbausteinen kann die Verminderung der Radiensumme ein solches Ausmaß erreichen, daß inniger verbundene „Radikalbausteine“ gebildet werden, in denen von der Regel der „konstanten Atomradien“ nicht mehr viel spürbar ist. Solche Radikalbausteine sind beispielsweise $\overset{1-}{\text{NO}_3}$, $\overset{2-}{\text{SO}_4}$, $\overset{1-}{\text{ClO}_4}$. Die direkten Messungen der Atomabstände in solchen Gruppen führen stets zu Werten, welche niedriger sind, als es nach der Regel der konstanten Atomradien erwartet werden sollte, und die vor allem von Krystallart zu Krystallart wechseln. je nach der Stärke der „Polarisationswirkung“. Nur in gewissen speziellen Fällen beobachtet man „normale Atomabstände“ innerhalb solcher Radikale, diese Fälle werden in dem Abschnitte über Kontrapolarisation ihre Erklärung finden. In einigen Gittertypen werden alle Gitterabstände im Krystall beherrscht durch anomal niedrige gegenseitige Abstände der Krystallbausteine, bedingt durch Erscheinungen der „Polarisation“, ein Beispiel hierfür bietet die kubische Form des Siliciumdioxides, der Cristobalit, nach WYCKOFF mit dem Abstände $\text{Si} - \text{O} = 1,54 \text{ \AA}$, gegenüber einer normalen Radiensumme $1,71 \text{ \AA}$. Als Beispiele von Radikalen mit „innerer“ Polarisation sei CO_3 mit einem Abstände $\text{C} - \text{O} = 1,25 \text{ \AA}$ genannt, nach W. H. BRAGG's Untersuchung des Kalkspats.

2. Kontrapolarisation.

Im vorigen Abschnitte wurde erörtert, daß durch „innere Polarisation“ abgeschlossene Bausteingruppen oder Radikale im Krystallgitter bedingt werden können, und es wurden die Ionen $\overset{2-}{\text{CO}_3}$, $\overset{1-}{\text{NO}_3}$, $\overset{2-}{\text{SO}_4}$, $\overset{1-}{\text{ClO}_4}$ als Beispiele solcher Radikale genannt.

Werden solche „Radikale“ im Krystallgitter von stark polarisierenden Krystallbausteinen umgeben, so äußert sich die Einwirkung dieser Nachbarbausteine¹⁾ auf die Radikale auf eine Weise, die ich „Kontrapolarisation“ nenne. Die Kontrapolarisation äußert sich geometrisch derart, daß die Atomabstände innerhalb des „Radikals“ vergrößert werden. So wirken insbesondere die stark polarisierenden positiven Ionen mit kleinem Radius, wie $\overset{1+}{\text{Li}}$, $\overset{2+}{\text{Be}}$ oder die hoch geladenen positiven Ionen, wie $\overset{4+}{\text{Zr}}$, kontrapolarisierend auf komplexe negative Ionen, wie $\overset{1-}{\text{NO}_3}$, $\overset{2-}{\text{SO}_4}$, $\overset{3-}{\text{PO}_4}$, wie in den folgenden Abschnitten an Beispielen erläutert werden soll.

Die kontrapolarisierende Wirkung äußert sich darin, daß die verschiedenartigen Anteile des „Radikals“ räumlich mehr und mehr voneinander getrennt werden, bis im Grenzfall eine geometrisch vollständige „Aufspaltung“ des Radikals durch Kontrapolarisation erreicht wird.

¹⁾ Unter der Voraussetzung, daß diese Nachbarbausteine gleiches Ladungsvorzeichen besitzen wie das Zentralatom des Radikals.

Ich kann folgenden Satz aufstellen:

7. *Zusammengesetzte Bausteine (Radikale mit innerer Polarisation) können durch benachbarte stark polarisierende Bausteine mehr oder weniger räumlich gedehnt werden, diese Erscheinung wird als „Kontrapolarisation“ bezeichnet; im Grenzfall führt diese Kontrapolarisation zur vollständigen Aufspaltung des Radikalbausteines, in extremen Fällen wird sogar ein neuartiges Radikal durch Kontrapolarisation gebildet, mit dem kontrapolarisierenden Krystallbaustein als dem einen Bestandteil, und dem abgespaltenen Teile des ursprünglichen Radikales als dem andern Bestandteil.*

Einige Beispiele mögen diesen Satz erläutern. Die rhomboedrisch spaltbaren Nitrate der Alkalimetalle, wie LiNO_3 und NaNO_3 enthalten als Krystallbausteine einerseits das einwertig positive Ion des Alkalimetalls, andererseits das negative Radikation $\overset{1-}{\text{NO}_3}$. Das Ion des Alkalimetalles wirkt nun kontrapolarisierend auf das Radikation NO_3 , und zwar ist der kontrapolarisierende Einfluß des Alkalimetalles viel stärker bei Lithium als bei Natrium, da der Radius des Lithiumions nur $0,78 \text{ \AA}$ beträgt, gegenüber dem Radius $0,98 \text{ \AA}$ des Natriumions. Auf meine Veranlassung hat W. ZACHARIASEN die Lage der Atome in den Krystallen des LiNO_3 und NaNO_3 bestimmt, unter besonderer Berücksichtigung des Abstandes $\text{N} - \text{O}$ im Radikale NO_3 . Er fand, unter Benutzung neuer Messungen der optischen Konstanten aus unserm Institute die Werte

$$\begin{aligned} \text{N} - \text{O} &= 1,40 \text{ \AA} \text{ für } \text{LiNO}_3 \\ \text{N} - \text{O} &= 1,15 \text{ \AA} \text{ für } \text{NaNO}_3 \end{aligned}$$

Diese Zahlen lassen die beginnende Aufspaltung durch Kontrapolarisation deutlich erkennen.

Das zweite Beispiel, für einen Fall typischer Aufspaltung, sei der Reihe der Metatitanate entnommen. Die Verbindung CaTiO_3 enthält, wie aus T. BARTH'S Untersuchung hervorgeht, die Krystallbausteine Ca und TiO_3 . Wird Ca durch Mg , mit wesentlich kleinerem Radius, substituiert, so steigt die kontrapolarisierende Wirkung auf das Radikal TiO_3 , dieses wird aufgespalten, so daß die Krystallbausteine des Sauerstoffs sich zwischen strukturell fast äquivalenten Bausteinen Mg und Ti anordnen, analog der Lage der Sauerstoffatome im Korund Al_2O_3 .

Das dritte Beispiel mag den extremen Fall erläutern, daß durch besonders starke Kontrapolarisation ein ganz neuartiges Radikal im Krystallgitter entsteht; es mag hierfür der Spinell gewählt werden, in welchem durch Kontrapolarisation des Aluminatradikals in MgAl_2O_4 das neuartige Radikal MgO_4 gebildet worden ist.

C. Gesetze über die Isomorphie.

1. Gewöhnliche Isomorphie.

Eine große Anzahl isomorpher Reihen einfach zusammengesetzter Krystalle wurde untersucht, um die Gesetzmäßigkeiten der Isomorphie fest-

zustellen. Als Isomorphie bezeichne ich im folgenden die Erscheinung, daß Substanzen analoger chemischer Formel Analogie der Krystalstruktur aufweisen. Diese Definition erfordert auch eine Abgrenzung der Begriffe „analoge chemische Formel“ und „Analogie der Krystalstruktur“. Als Analogie der chemischen Formeln zweier Stoffe bezeichne ich diejenige Beziehung, daß beide Bruttoformeln analog sind, in bezug auf Gesamtanzahl der Atome und in bezug auf die Anzahl positiver und negativer Bausteine, wobei diese Bausteine entweder Atome oder Radikale sein können, und es erlaubt ist, Atome durch Radikale zu ersetzen. Als Analogie der Krystalstruktur zweier Stoffe bezeichne ich die Beziehung, daß beide Stoffe ein geometrisch ähnliches Elementärparallelepiped besitzen, in dem eine gleiche Anzahl Atome in geometrisch ähnlicher Weise angeordnet ist, derart, daß auch die Ladungsvorzeichen der einzelnen Krystalbausteine einander in beiden Gittern entsprechen. Auch hier ist es erlaubt, unter Beibehaltung der Isomorphie Einzelatome durch Radikale zu ersetzen, etwa Rb durch NH_4 .

Bisher galt das Auftreten von Isomorphie zwischen zwei Körpern für höchst launenhaft; es hieß, daß Isomorphie manchmal zwar auftritt, wo sie erwartet würde, andererseits aber anscheinend unmotiviert fehlen könnte. Es gelang mir, Regeln für das Auftreten von Isomorphie zu finden, derart, daß Verbindungen jedes gewünschten Krystalstypus in fast beliebiger Anzahl dargestellt werden konnten. Wie in meinem Satze 1 (vgl. S. 478) formuliert ist, wird die Krystalstruktur eines Stoffes durch Größe und Polarisierbarkeit seiner Komponenten bestimmt. Ich folgere hieraus und in Übereinstimmung mit meiner und meiner Mitarbeiter Erfahrung den folgenden Satz:

8. *Isomorphie tritt auf, wenn die relative Größe der Krystalbausteine und die relative Stärke ihrer Polarisierbarkeit innerhalb gewisser Grenzen bei zwei Körpern gleich sind, oder korrespondieren, vorausgesetzt, daß die chemischen Bruttoformeln beider Körper und auch der Sinn der Ladungsvorzeichen bei beiden Körpern analog sind.*

Das erste Beispiel, an welchem mittelst genauer und umfassender Untersuchungen die Gültigkeit dieses Satzes dargetan wurde, ist die lange Reihe der Strukturen vom Rutiltypus. Die Strukturen der Monorutile, der Verbindungen vom Typus TiO_2 oder ZnF_2 , sind an bestimmte relative Dimensionen der Krystalbausteine geknüpft, und zwar liegt die Grenze zwischen Rutiltypus und Fluorittypus bei einem Quotienten der Ionenradien von 0,67, die Grenze zwischen Rutiltypus und Schichtengittern (oder Molekülgittern) bei 0,4—0,5 [unter Voraussetzung nicht extrem stark polarisierbarer Bausteine¹⁾].

¹⁾ Man vergleiche: V. M. GOLDSCHMIDT: Geochem. Verteilungsges. d. Elemente Nr. VI, Über die Krystalstrukturen vom Rutiltypus, mit Bemerkungen zur Geochemie zweiwertiger und vierwertiger Elemente, nach Untersuchungen gemeinsam mit T. BARTH, D. HOLMSEN,

Ein zweites Beispiel bildet die Reihe der Perowskitstrukturen, welche sich bei Verbindungen der Formel ABX_3 findet. Diese Struktur wurde zuerst von T. BARTH bei Perowskit, Natriumniobat und Dysanalyt beschrieben. Unsere und anderer Untersuchungen ergaben dieselbe, teils kubische, teils pseudokubische Struktur für eine Reihe analog zusammengesetzter Körper, insgesamt: CaTiO_3 (BARTH), SrTiO_3 , BaTiO_3 , KJO_3 (BARTH), RbJO_3 (Barth), NaNbO_3 (BARTH), CaZrO_3 , CaSnO_3 , FeMnO_3 , KMgF_3 (VAN ARKEL), LaAlO_3 (ZACHARIASEN), LaGaO_3 . Allen diesen Körpern der Formel ABX_3 ist es gemeinsam, daß die Ionenradien ihrer Komponenten, wie sie aus Koordinationsgittern bestimmt werden können, in einem ganz bestimmten Größenverhältnis zueinander stehen, bestimmt durch die Formel:

$$R_A + R_X = \alpha \cdot \sqrt{2} (R_B + R_X),$$

worin der Koeffizient α zwischen 0,8 und 1,0 liegt. Sinkt der Koeffizient α unter 0,8, so tritt statt dessen ein Gitter vom Korundtypus auf, indem dann der Krystalbaustein A eine stärkere Kontrapolarisationswirkung ausübt. Steigt der Koeffizient α über 1,0, so treten andere Gittertypen auf, wie der des Kalkspats, bei weiterem Steigen des Koeffizienten der des Aragonites.

Weiter können einige Vertreter des kubischen Spinelltypus genannt werden, wie: Al_2MgO_4 , Mg_2TiO_4 ¹⁾, Li_2WO_4 , Ag_2MoO_4 , sowie bei erhöhter Temperatur Li_2CrO_4 , Li_2SO_4 , Li_2MoO_4 . Als Strukturen des Phenakittypus können genannt werden: Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Li_2MoO_4 (bei tieferer Temperatur an Stelle des Spinelltypus, ebenso bei Li_2WO_4 und Li_2SO_4), Li_2BeF_4 . Es zeigt sich bei diesem Typus A_2BX_4 , wie die kontrapolarisierende Wirkung der kleinen Ionen A, nämlich Li, Be, zur Aufspaltung des Komplexes BX_4 führt²⁾, so daß eine Art Koordinationsgitter entsteht.

Eine Reihe systematischer Studien über das Wesen der isomorphen Mischbarkeit wurden angestellt. Es zeigt sich, daß bei einfachen Verbindungen, wie etwa Verbindungen der Formel AX oder AX_2 in Form durchsichtiger Ionengitter das Eintreten isomorpher Mischbarkeit bei Temperaturen, welche nicht sehr nahe der Schmelzkurve liegen, an bestimmte Grade der Ähnlichkeit geknüpft ist, was die Dimensionen der Bausteine betrifft. Für derartige einfache Verbindungen konnte folgende empirische Regel aufgestellt werden:

9. *Isomorphe Mischbarkeit in erheblichem Aus-*
G. LUNDE, W. ZACHARIASEN. Skrifter utgitt av det Norske Videnskapsakademi, M.-N. Kl. 1926, Nr. 1.
¹⁾ Die Verbindung Mg_2TiO_4 ist besonders interessant für den Mineralogen, da die analoge Eisenverbindung, Fe_2TiO_4 offenbar eine primäre Komponente des Titanomagnetits bildet. Direkte Versuche ergaben, daß Mg_2TiO_4 und Al_2MgO_4 aus Schmelzfluß ausgezeichnete Mischkristalle bilden.

²⁾ Umgekehrt hat das Magnesium-Ion im Spinell sozusagen das Radikal Al_2O_4 aufgespalten.

maße und bei Temperaturen, welche nicht sehr nahe der Schmelzkurve liegen, tritt ein, wenn die Radien der betreffenden Bausteine um nicht mehr als etwa 15% (in Prozenten des kleinsten Radius) voneinander verschieden sind.

Von besonderem Interesse erschien mir die Frage, ob isomorphe Mischbarkeit in einfachsten Verbindungen auch eintritt, wenn Ionen ganz verschiedenen Baues¹⁾, aber mit ähnlichem Radius der Wirkungssphäre einander ersetzen sollen. Besonders für die Lösung einiger geochemischen Probleme erschien die Beantwortung dieser Frage sehr wichtig. Es ergab sich, daß Schmelzen der Paare CaF_2 — CdF_2 und SrF_2 — PbF_2 , beide dem Fluorittypus angehörig, ausgezeichnete Mischkrystalle lieferten, welche zudem durchaus isotrop waren, also nicht jene inneren Spannungen aufwiesen, welche sonst bei Mischkrystallen nicht selten sind.

Wir können daher den Satz formulieren:

10. Auch Ionen ganz verschiedenen Baues, wie zweiwertiges Cadmium und Calcium, zweiwertiges Blei und Strontium, können einander sogar in einfachsten Gittertypen isomorph ersetzen.

2. Antisomorphie.

Als *Antisomorphie* bezeichne ich eine Art von struktureller Verwandtschaft, welche sich von der gewöhnlichen Isomorphie dadurch unterscheidet, daß zwar der geometrische Bau beider Punktsysteme der gleiche ist, daß aber an *analogen Gitterorten* nicht gleichartig geladene Ionen auftreten, sondern *entgegengesetzt* geladene.

Als Beispiele von Antisomorphie können genannt werden:

ThO_2 und Li_2O , entsprechend Isofluoriten und Antifluoriten, ferner AgJ und $\text{NH}_4\text{F}^2)$, entsprechend Isowurtziten und Antiwurtziten, weiterhin gibt es Iso-Schichtengitter und Anti-Schichtengitter, wie schon in Geochem. Verteilungsges. VI dargelegt ist. Da es bei unserer heutigen Auffassung der Gitterkräfte ausgeschlossen erscheint, etwa ein positives Ion in einem Mischkrystallgitter durch ein negatives Ion zu ersetzen, können wir folgenden Satz aufstellen:

10. Bei antisomorphen Krystallen erscheint gegenseitige isomorphe Mischbarkeit ausgeschlossen.

Die Mischbarkeit von Mg_2TiO_4 und Al_2MgO_4 , die oben erwähnt wurde, steht nicht im Widerspruch zu diesem Satze, da durch die Kontrapolarisation in diesen Gittern sowohl Mg, Al wie Ti als selbständige positive Ionen auftreten.

3. Polymere Isomorphie.

Als polymere Isomorphie bezeichne ich eine Art der krystallochemischen Verwandtschaft zwi-

schen zwei Krystallarten, welche derart definiert ist, daß nicht je ein Elementärparallelepiped beider Krystallarten äquivalent ist, wie bei der gewöhnlichen Isomorphie, sondern daß *ganzzahlige Multipla* der Elementärzellen einander entsprechen. Typische Fälle von polymerer Isomorphie sind in der oben genannten Abhandlung über den Rutiltypus beschrieben. Es sei an die Unterscheidung der Monorutile, wie TiO_2 , MgF_2 und der Trirutile¹⁾ FeNb_2O_6 und FeTa_2O_6 erinnert. Trirutile nenne ich diese Krystallarten, da je eines ihrer Elementärparallelepiede je drei übereinandergestellten Rutilzellen entspricht. Weiter sei an den von VEGARD beschriebenen Polyrutil ZrSiO_4 erinnert. Zu den Polyrutilen gehören ferner ThSiO_4 (in ZrSiO_4 und

ThSiO_4 wird das Radikalion SiO_4^{4-} durch das vierwertige Kation Zr^{4+} oder Th^{4+} kontrapolarisiert und aufgespalten). Im Polyrutil YPO_4 wird die entsprechende Kontrapolarisation durch das dreiwertige Ion Y^{3+} ausgeübt. Analog kann man aus beliebigen Verbindungen der Formel ABX_4 durch Substitution Polyrutile darstellen, indem man an den Platz von A ein so stark polarisierendes Ion einsetzt, daß man hierdurch das Ion BX_4 genügend aufspaltet.

In manchen Fällen wurde Mischkrystallbildung zwischen polymer-isomorphen Körpern beobachtet, ein Beispiel bildet die Gruppe der Ilmenorutile und Strüverite, welche als Mischkrystalle des Monorutils TiO_2 und der Trirutile FeR_2O_6 aufgefaßt werden müssen. Wir erhalten den Satz:

11. Bei polymer-isomorphen Krystallarten ist Mischkrystallbildung nicht ausgeschlossen.

D. Gesetze über Polymorphie und Morphotropie.

Als Polymorphie bezeichnen wir, indem wir uns an P. v. GROTHS Definition anschließen, die von E. MITSCHERLICH entdeckte Fähigkeit vieler Stoffe, unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Krystallstruktur und somit auch verschiedene Krystallform anzunehmen.

Versucht man, wie meine Untersuchungen es erstreben, eine möglichst eindeutige gesetzmäßige Zuordnung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und ihrem Krystallbau klarzustellen, so verlangt das Problem der Polymorphie eine besonders eingehende Bearbeitung. Bereits im Teil V der „Geochemischen Verteilungsgesetze“ (1925) wiesen ich und meine Mitarbeiter auf die Wichtigkeit der Polymorphie hin und schlossen: „Die bunte Mannigfaltigkeit der Krystallarten, das scheinbar willkürliche Auftreten

¹⁾ Wie etwa Ionen der Hauptreihe und Nebenreihe.

²⁾ Daß Ammoniumfluorid, im Gegensatz zu allen anderen Halogeniden der Alkalimetalle und des Ammoniums, hexagonal ist, beruht auf Kontrapolarisation des Radikals NH_4 durch das Fluor.

¹⁾ Lange bevor es Möglichkeiten direkter Struktur-Ermittlung gab, hat W. C. BRÖGGER bereits auf die nahe kristallographische Verwandtschaft zwischen Rutil — TiO_2 —, und Mossit — $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ — hingewiesen.

und Fehlen von Isomorphie innerhalb ein und desselben Verbindungstypus, wird dann zu einem anschaulichen Bilde werden, welches uns ein regelmäßiges Ansteigen und Absinken der Stabilitätsfelder zeigt, bedingt im Grunde durch den Bau der beteiligten Atomarten.“

Der damals eingeschlagene Weg, die Probleme der Isomorphie und der Polymorphie in ihrem gegenseitigen Zusammenhange zu behandeln, und zwar mit Hilfe von Strukturuntersuchungen an möglichst zahlreichen einfachen Verbindungen, erwies sich als erfolgreich.

Um die Fragen der Polymorphie systematisch zu erörtern, müssen wir einen Rückblick auf Ergebnisse an isomorphen Reihen werfen. Nach Satz (8) (vgl. S. 481) tritt Isomorphie auf, wenn zwei chemisch analoge Körper sich nur durch solche Substitutionen unterscheiden, bei welcher die relative Größe der Krystallbausteine und die relative Stärke der Polarisierbarkeit nur *innerhalb gewisser Grenzen* verändert werden; diese Grenzen sind von Fall zu Fall zu bestimmen, gehorchen übrigens selbst gewissen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, wie andernorts gezeigt wird.

Ein Beispiel mag dies erläutern. Ersetzen wir in einem Gitter vom Perowskittypus, als Beispiel mögen wir den Perowskit selbst wählen, eine oder mehrere Atomarten innerhalb der genannten Grenzen, so wird die Perowskitstruktur nicht in ihrem Wesen geändert, die Isomorphie bleibt erhalten.

Beispielsweise können wir im CaTiO_3 , das Ca durch Sr oder Ba ersetzen, unter Beibehaltung des Strukturtypus. Ebenso können wir im CaTiO_3 das Ti durch Zr oder Sn ersetzen, ebenfalls unter Wahrung der Isomorphie. Ja wir können sogar, durch geeignete Wahl der Substituenten, *alle Atomarten* substituieren, ohne daß die Isomorphie verlorengeht, wie das Beispiel KMgF_3 zeigt. Überschreiten wir indessen die Grenzen isomorpher Ersetzbarkeit durch eine Substitution, welche Radius oder Polarisations-eigenschaften der Krystallbausteine zu stark ändert, so gelangen wir zu einem neuen Gittertypus, einer neuen Krystallstrukturart, *Morphotropie* tritt ein. Dies können wir erzielen, indem wir etwa im CaTiO_3 das Ca durch Mg ersetzen, dann ergibt sich die korundartige Krystallart des Mineralen Geikielith MgTiO_3 . Oder ersetzen wir im CaTiO_3 das Ti durch Si, so ist ebenfalls die Grenze isomorpher Vertretbarkeit im Perowskittypus überschritten, wir gelangen zu den verschiedenen Krystallarten des Calcium-metasilikates.

Jede isomorphe Reihe, jeder Strukturtypus hat derart sein bestimmtes Ende, seine bestimmte Grenze der Substituierungsmöglichkeit, welche durch Größe und Polarisations-eigenschaften der substituierenden Atomarten ebenso wie durch die eigenen Eigenschaften der betreffenden Strukturart festgelegt sind. Das Ende einer isomorphen Reihe, angrenzend an den Beginn einer neuen

Strukturart, erläutert uns nun das Wesen der Polymorphie. Polymorphie tritt ein, sobald bei ein und demselben Körper die *thermodynamischen* Faktoren ausreichen, um den Übergang einer solchen Reihe in die nächste Reihe zu ermöglichen. Nach meinen Erfahrungen sind es speziell die Änderungen der Polarisations- und Kontrapolarisationswirkungen mit der Temperatur, welche für das Auftreten der meisten Fälle von Polymorphie in diesem Sinne verantwortlich sind.

Eine Umschreibung mag diese Betrachtungsweise verdeutlichen. Wir mögen ein und denselben Körper mit ein und derselben Strukturart aber bei verschiedenen Temperaturen und Drucken mit sich selbst vergleichen. Wir können dann sagen, der Körper sei bei diesen verschiedenen Temperaturen und Drucken *mit sich selbst isomorph*. Wird aber durch Temperatur und Druck eine Änderung in den Eigenschaften der Krystallbausteine hervorgebracht, welche genügend stark ist, um die Grenzen der Isomorphie zu überschreiten, insbesondere eine Änderung der gegenseitigen Polarisationswirkungen, so wird das Ende der selbst-isomorphen Reihe erreicht, es tritt eine Selbst-Morphotropie ein, welche eben das *Wesen der Polymorphie* darstellt.

Ich stelle den Satz auf:

12. Die *krystallochemischen Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie sind auf das innigste miteinander ursächlich verknüpft. Polymorphie ist die morphotrope Strukturänderung bei konstantem chemischen Bestande, bedingt durch den Einfluß der thermodynamischen Faktoren auf die Eigenschaften und die Wechselwirkung der Krystallbausteine; Polymorphie tritt ein, sobald die Grenzwerte der Selbst-Isomorphie überschritten werden.*

Ich möchte noch bemerken, daß die Herren BARTH und LUNDE als erste die Vermutung aussprachen, daß Polymorphie durch die verschiedene thermische Ausdehnung der einzelnen Krystallbausteine bedingt sein könne, ein Gedankengang, der als Vorläufer des hier aufgestellten Satzes aufgefaßt werden kann. Allerdings ist der Einfluß der thermodynamischen Zustandsgrößen in erster Linie durch Beeinflussung der gegenseitigen Polarisationserscheinungen zu deuten, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll. Mein Ergebnis über die ursächliche Verknüpfung von Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie kann nun angewandt werden, um nach Belieben polymorphe Körper darzustellen. Man braucht nur, anknüpfend an meine Darlegungen über Isomorphie, in einem gegebenen chemischen Stoffe solche Substitutionen vorzunehmen, daß man sich der *Grenze* der isomorphen Substitutionsmöglichkeit möglichst nähert. Bei jenen Körpern, welche dem Grenzgebiet beiderseits nahe stehen, gelingt es dann in der Regel, schon durch mäßige Temperaturänderungen die Morphotropie, den Umschlag der einen polymorphen Modifikation in die andere hervorzurufen, evtl. auch durch Anwendung von Druckänderungen.

Einige Beispiele, teilweise unter Wiederholung schon oben angeführter Stoffe, mögen das Prinzip erläutern.

Verbindungen ABX_3 .

Die Verbindungen ABX_3 bieten einige schöne Fälle morphotroper Reihen, welche mit Polymorphie verknüpft sind. Aus dem reichhaltigen, meist neuen Materiale an Nitraten, Chloraten, Bromaten, Jodaten, Niobaten, Carbonaten, Silikaten, Titanaten, Zirkonaten, Stannaten, Aluminaten, Gallaten, Fluorosalzzen usw. dieser Formel, welches an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht wird, seien hier nur einige bekanntere Beispiele genannt:

LiNO ₃	MgCO ₃	Kalkspattypus
NaNO ₃	CaCO ₃	
KNO ₃		
KNO ₃	CaCO ₃	Aragonittypus

Die Polymorphie, respektive Morphotropie ist durch kontrapolarisierende Einwirkung des Ions A auf das Ion BX_3 bedingt.

Bemerkenswert ist auch die Morphotropie in den Reihen:

MgTiO ₃	AlAlO ₃	GaGaO ₃	Korundtypus
CaTiO ₃	LaAlO ₃	LaGaO ₃	Perowskittypus

Die Aufspaltung des Radikals BX_3 in der Verbindung ABX_3 führt hier sozusagen beinahe bis zur strukturellen Gleichwertigkeit der positiven Ionen A und B, so daß Isomorphie mit Stoffen der Formel A_2X_3 erreicht wird. Bei noch stärkerer Kontrapolarisation würde gewissermaßen gegenseitiger Umtausch der Rollen von A und B eintreten.

Verbindungen A_2BX_4 .

Ganz besonders schön kommt der Einfluß der Kontrapolarisation in den Beziehungen der Isomorphie, Morphotropie und Polymorphie der Verbindungen des Typus A_2BX_4 zum Ausdruck. Meine Mitarbeiter und ich haben hier bisher drei Hauptkrystallarten studiert, welche in der Reihenfolge:

- Krystallart des Spinells, etwa Ag_2MoO_4 ,
- Krystallart des Phenakits, etwa Be_2SiO_4
- Krystallart des Olivins, etwa K_2SO_4

nach abnehmendem Einfluß der Kontrapolarisation auf das Radikal BX_4 geordnet sind. Hierzu kämen dann noch die Krystallarten des Ca_2SiO_4 . Es sei bemerkt, daß T. BARTH und G. LUNDE an einigen Krystallarten der Spinellgruppe zuerst einen Einfluß der Atomgrößen auf das Zustandekommen der einzelnen Krystallarten beobachtet hatten.

Ein besonders geeignetes Feld zum Studium der Polymorphie und zur planmäßigen Darstellung polymorpher Körper bieten ganz allgemein diejenigen Krystallarten, in welchen kontrapolarisierbare Radikale vorkommen. Die *Kontrapolarisation* ist nämlich, wie ich gefunden habe, *beson-*

ders leicht durch die *thermodynamischen Faktoren beeinflussbar*, und man findet dann oft den Fall, daß bei ein und demselben chemischen Körper innerhalb eines relativ kleinen Intervalles von Temperatur und Druck zwei oder mehr verschiedene Krystallstrukturarten darstellbar sind. Es sei hier an die Polymorphieerscheinungen der Sulfate, Silikate, Carbonate, Nitrate erinnert. Enthält ein Körper *mehrere* kontrapolarisierbare Radikale, so ist *besonders* reiche Mannigfaltigkeit der Polymorphie zu erwarten; es sei hier nur das Beispiel des Ammoniumnitrates genannt, mit den Radikalen NH_4 und NO_3 .

Die Wirkungen der Kontrapolarisation sind stark temperaturabhängig. Die Erfahrung zeigt, daß die aufspaltende Wirkung kontrapolarisierender Kationen auf komplexe Anionen mit steigender Temperatur zuzunehmen pflegt. Eine Zunahme der Kontrapolarisation kann aber auch durch chemische Substitution erzielt werden, indem man ein noch stärker polarisierendes Kation in den Krystall einführt. Für solche Fälle kann man die Regel aufstellen:

13. *Bei hoher Temperatur ist diejenige Krystallart stabil, welche mittels Substitution des kontrapolarisierenden Kations durch dessen niedriges Homologon erhalten werden könnte. Im umgekehrten Sinne wirkt dann eine Substitution des positiven Centralatoms im komplexen Anion.*

Bezüglich der Bestätigung dieser Sätze durch die Erfahrung muß ich auf die ausführliche Publikation verweisen.

Wir beherrschen demnach die Gesetze der Polymorphie und können die Erscheinungen der Polymorphie im Zusammenhang mit andern krystallochemischen Erscheinungen verstehen. Aus den genannten Sätzen und deren Verknüpfung mit der Energetik der polymorphen Umwandlung kann nun auch die Verschiebung der Zustandsfelder durch physikalische und chemische Beeinflussung verstanden werden. Beim Studium der Polymorphie sind wir nicht mehr auf empirische Feststellung zufällig dargebotener Umwandlungsercheinungen angewiesen, sondern wir können nach Belieben polymorphe Modifikationen gegebener Verbindungstypen planmäßig aufsuchen und studieren.

Nur in zwei Arten von Fällen kann es mißlingen, einen bestimmten Strukturtypus durch zielbewußte Substitution darzustellen, und zwar liegt in diesen beiden Arten von Fällen die Ursache des Mißerfolges nicht in einem Versagen des Prinzips, sondern in der nur beschränkten Anzahl von Atomarten, welche uns hier auf der Erde zur Verfügung stehen.

Die erste Art von Fällen beruht darauf, daß zur betreffenden erfolgreichen Substitution so große oder so kleine Atomarten angefordert werden müßten, daß es die Variationsgrenzen unseres Elementensystems überschritte. Wollen wir zum Beispiel durch Vergrößerung des Erdalkaliums von Perowskittypus der Titanate zum nächstfolgenden

Strukturtypus ABX_3 gelangen, so genügt es nicht, das Ca durch Sr oder Ba zu ersetzen (vgl. oben), sondern es müßte ein noch größeres Erdalkalium angewandt werden, vielleicht ein noch größeres als das Radiumatom. Ebenso kann ein gewisser Polymorphiefall der Metasilikate nicht realisiert werden, weil wir kein kleineres zweiwertiges Metallatom als jenes des Berylliums besitzen.

Die zweite Art von Fällen beruht darauf, daß mitunter die Eigenschaftsänderung durch Substitution gerade in einem Intervall erfolgt, in welchem keine substituierende Atomart geeigneter Eigenschaften vorliegt, so daß wir nicht Polymorphie, sondern nur Morphotropie beobachten. So ist der Sprung zwischen den Verbindungen des Bors und des Aluminiums so groß, daß die Erscheinung der Isopolymorphie meist nicht zur Beobachtung gelangt und auch nicht durch Vermittelung einer dazwischenliegenden positiv dreiwertigen Atomart studiert werden kann.

Die organische Kristallochemie mit ihren so mannigfaltigen Substitutionsmöglichkeiten wird

indessen reichen Ersatz für diese naturgegebenen Lücken der anorganischen Kristallochemie bieten.

Ich glaube, in dieser Mitteilung den Weg gezeigt zu haben, durch welchen die Kristallochemie aus einer rein deskriptiven zu einer exakten Wissenschaft wird. Die neuen Prinzipien und Arbeitsweisen, die von jetzt an die Forschung auf kristallochemischem Gebiete kennzeichnen werden, dürften gewiß auch auf andern Feldern der chemisch-physikalischen Wissenschaften und auch in der Technik nützliche Anwendung finden. Unter anderm eröffnet sich ein Ausblick auf die schon naheliegende Möglichkeit, Vorgänge der chemischen Katalyse durch Erscheinungen der Kontrapolarisation zu erklären, indem die Kontrapolarisation die Fähigkeit besitzt, das sonst in sich abgeschlossene Innere reaktionsträger Radikale durch Aufspaltung zu öffnen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität, April 1926.

Besprechungen.

ARRHENIUS, SVANTE, *Erde und Weltall*. Aus dem Schwedischen übersetzt von Dr. FINKELSTEIN. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1926. VII, 342 S., 68 Abbildungen im Text und 2 Tafeln 14×21 cm. Preis 12,— Reichsmark.

Das vorliegende Werk ist eine Vereinigung der beiden früheren schon in vielen Auflagen erschienenen Schriften: „Der Lebenslauf der Planeten“ und „das Werden der Welten“. Obwohl auf dem Titelblatt nichts davon zu ersehen ist, scheint das Buch nur einen ersten Teil vorzustellen, und wir dürfen also offenbar noch einen zweiten erwarten, welcher die neuesten Anschauungen über das Wesen der Fixsterne und des Milchstraßensystems bringen soll, während der erste Teil sich hauptsächlich mit den Verhältnissen der Erde und der Planeten beschäftigt.

In den ersten Kapiteln die sich mit dem Ursprung der Astronomie und der Entwicklung der Chronologie befassen, werden auch die modernen Vorschläge über die Kalenderreform besprochen. Diese Gelegenheit möchte der Referent dazu benützen, auch einmal ein paar Worte gegen die Reform zu sprechen. Man kann wohl nicht leugnen, daß das Fixieren der beweglichen Feste eine wirtschaftliche Bedeutung hat, allerdings in um so geringerem Maße, je mehr die Bestrebungen die kirchlichen Feste überhaupt abzuschaffen an Boden gewinnen. Auch gegen den Beginn des Jahres mit dem Weihnachtstage wäre nichts einzuwenden; man folgte hier nur einem in früheren Jahrhunderten vielfach geübten Brauche. Dagegen scheint mir der Vorschlag die Woche aufzugeben, einen 7tägigen Zyklus, der nun schon seit vielen Jahrhunderten ununterbrochen läuft, nicht nur zu unterbrechen und mit einem neuen Anfangspunkt zu beginnen, sondern durch Einschalten eines außerhalb der Woche stehenden Tages gänzlich zu zerstören, für schlecht.

Es geht der praktische Wert, der mit einer doppelten Datierung verbunden ist, verloren, wenn alle Wochentage immer mit dem gleichen Datum zusammenfallen. Aus Datum und Wochentag kann man heute innerhalb gewisser Grenzen die Jahreszahl berechnen, ein Vorteil, der dann wegfällt. Es ver-

schwindet damit auch ein wichtiges Hilfsmittel der Erinnerung, was z. B. bei Zeugenaussagen nicht unwichtig sein kann. Endlich muß man sich die Frage erlauben, ob es wirklich wünschenswert ist, das tägliche Leben noch in einem Punkte einförmiger und grauer zu machen.

Im übrigen reiht sich das Buch in seiner glänzenden und fesselnden Darstellung würdig an die anderen Bücher des Verf. an. A. PREY, Prag.

U. S. Coast and Geodetic Survey. Annual report of the director, U. S. C. a. G. S. to the Secretary of Commerce for the fiscal year ended June 30, 1924. 8°. 80 S. mit 20 Karten und einer Abbildung (Vermessungsschiff „Discoverer“). Washington 1924, Government Printing Office.

Der vorliegende „Annual report“ ist in seinem Umfange gegen den vorjährigen (Besprechung siehe diese Zeitschr. 13. Jg., S. 174) erheblich verringert worden (80 S. gegen 149, 20 Karten gegen 38); er enthält außer einer Einleitung noch 3 Abschnitte (The Bureau's greatest needs, The Washington office, In the field). Ein 4. Abschnitt, wie er im vorjährigen Berichte mit eingehenden statistischen und Personalangaben für die geleisteten Feldarbeiten enthalten war, ist dem gegenwärtigen nicht mehr beigefügt worden. Da die allgemeinen und laufenden Arbeiten des Survey in der obengenannten Besprechung angegeben sind, so genügt es, aus dem vorliegenden Report die Fortschritte und besonderen Ergebnisse des Berichtsjahres zu erwähnen.

Wie in der Einleitung bemerkt wird, ist dieses 108. Jahr des Bestehens des C. a. G. S. als erfolgreich zu bezeichnen, besonders wegen der Ersetzung alter unbrauchbarer Vermessungsschiffe durch moderne, wodurch mit einem gutgeschulten Personal Beachtenswertes geleistet wurde. Anschließend werden dann gleich die Wünsche zur Verbesserung der Besoldungen, im besonderen zur Regelung der Ruhestandsgehälter, lebhaft zum Ausdruck gebracht. Weiter wird darauf hingewiesen, wie notwendig die schnelle Bekanntgabe der Vermessungsergebnisse zur Benutzung für die Feldmesser in den einzelnen Staaten ist; dann wird das Zusammenarbeiten (und die Fortschritte dabei) mit