Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 4 (1931)
Heft: I

Artikel: Ergänzungen zu meiner Arbeit "Zur Mosaikstruktur der Kristalle"
Autor: Zwicky, F.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110033

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 03.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Ergänzungen zu meiner Arbeit „Zur Mosaikstruktur der Kristalle"

von **F. Zwicky.**

(15. I. 31.)

Inhaltsangabe. Bei der in der ersten Arbeit[1]) gegebenen Berechnung der Energie eines Atoms in einer kontrahierten (001)-Ebene von NaCl blieben zwei Effekte unberücksichtigt, die im allgemeinen nicht vernachlässigt werden können. Die Neuberechnung zeigt, dass (001) bei NaCl keine ausgesprochene „Sekundärebene" sein kann. Dagegen ergeben sich bei der Kontraktion von (001) bei PbS und PbTe Energiegewinne. Anhand dieser Überlegungen wird für Ionenkristalle vom Typus NaCl das Auftreten von (001) und (011) als Gleitebenen diskutiert. Zum Schluss werden noch einige Überlegungen mitgeteilt, welche die allgemeinen Grundlagen der Theorie der Sekundärstruktur betreffen.

§ 1. Diskussion der Energieänderungen bei Kontraktion von (001)-Ebenen in kubisch-flächenzentrierten Ionengittern.

In der erwähnten ersten Arbeit habe ich eine kristallographisch unregelmässige Variation vom idealen Gitter angegeben, mit deren Hilfe bewiesen werden sollte, dass dasselbe im allgemeinen nicht eine Konfiguration tiefster Energie darstellt. Ich führe das dort vorgeschlagene Rezept hier noch einmal an. Dabei sei wieder d die Gitterkonstante des Raumgitters, d_E diejenige einer einzelnen Kristallebene im Gleichgewicht (bei NaCl ist $d_E \simeq 0{,}94\ d$). Die erwähnte Variation besteht dann im wesentlichen aus den folgenden drei Schritten.

α) „Kontrahiere" eine Ebene Π, z. B. (001) derart, dass ihre Gitterkonstante von d auf d_E reduziert wird.

β) Schliesse die Löcher, welche infolge von α) zwischen den durch Π getrennten Teilen I und II des Kristalls entstanden sind.

γ) Ändere die relative Lage von I und II in einer in jedem Einzelfalle speziell zu beschreibenden Weise ab. In unserem Fall besteht diese Variation in einer einfachen Vertauschung der Plätze von positiven und negativen Ionen im Kristallteil I. Die infolge von α), β), γ) auftretenden Energieänderungen sind dann die folgenden.

[1]) F. Zwicky, Helvetica Physica Acta, Vol. III, S. 269. Wird im folgenden als loc. cit. zitiert.

Als Ansatz für die gegenseitige Energie zweier Ionen i und k benutzen wir wieder den Ausdruck (1) loc. cit.

$$U_{ik} = \frac{e_i\, e_k}{r_{ik}} + \frac{A}{r_{ik}^p} \tag{1}$$

mit $p = 8$. Für die Oberflächenenergie ε_s pro Ion folgt dann nach den Gleichungen (9) und (11) von loc. cit.

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= 0{,}0657\, e^2/d - 168\, A/d^8 = \\ &= (0{,}0657 - 0{,}0413)\, e^2/d = \varepsilon_s' + \varepsilon_s'' \end{aligned} \tag{2}$$

wobei der erste Term ε_s' von den Coulomb'schen Kräften, der zweite ε_s'' von den Abstossungskräften (A/r^p) herrührt. Weiter ist die Oberflächenenergie σ/cm^2 gleich

$$\sigma = n\, \varepsilon_s = 4\, \varepsilon_s/d^2. \tag{3}$$

Es ist mir nun loc. cit. S. 284 ein übles Versehen unterlaufen, indem dort fälschlicherweise angegeben wird, dass der α) entsprechende Energieverlust pro cm^2 praktisch gleich $4\,\sigma$ sei. Das ist deshalb nicht richtig, weil durch die Variation α) nur die Wirkung der Coulomb'schen Kräfte zwischen der Π-Ebene und dem Rest des Kristalls ausgelöscht, der Beitrag der Abstossungskräfte (A/r^p) dagegen teilweise bestehen bleibt.[1]) Indem wir für einen Augenblick annehmen, dass der Beitrag der abstossenden Kräfte zur potentiellen Energie der kontrahierten Π-Ebene relativ zum Rest des Kristalls der gleiche ist, wie für die nicht kontrahierte Ebene, erhalten wir als sicher zu hoch gegriffenen Energieverlust pro cm^2

$$\mathcal{E}_a^{(1)} = 16\, \varepsilon_s'/d^2 = 16 \times 0{,}0657\, e^2/d^3, \tag{4}$$

oder für Steinsalz mit $d = 5{,}628$ Å numerisch

$$\mathcal{E}_a^{(1)} = 1340\ \mathrm{erg/cm}^2. \tag{4'}$$

Wir werden nachher zeigen, dass dieser Betrag um ca. 200 erg/cm^2 zu hoch gegriffen ist. Immerhin ist ersichtlich, dass mit den loc. cit. angegebenen Energiegewinnen für die Variationen α), β), γ) bei NaCl der Verlust $\mathcal{E}_a^{(1)}$ nicht kompensiert werden kann. Die

[1]) Dieser Umstand wurde auch von Herrn Prof. L. Pauling unabhängigerweise bemerkt. Herr Pauling machte mich auch als erster darauf aufmerksam, dass bei einer exakten quantitativen Durchrechnung die (001)-Ebenen bei NaCl wohl kaum mehr als kontrahierbare Ebenen sich ergeben würden, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

verschiedenen Energiegewinne sind in der Tat nach loc. cit. S. 284 ff. gegeben durch

$$\mathcal{E}_a^{(2)} = -82 \text{ erg/cm}^2,$$

herrührend von der Kontraktionsenergie

$$\mathcal{E}_\beta = -28 \text{ erg/cm}^2,$$

herrührend vom Ausfüllen der entstandenen Lücken durch Oberflächenionen, und

$$\mathcal{E}_\gamma = -457 \text{ erg/cm}^2 \; (\sim n\,\alpha\, e^2/d^4) \tag{5}$$

herrührend von der elektrischen Polarisation der Ionen. Falls man, wie loc. cit. erwähnt, zwei Ebenen gleichzeitig auf ihren gegenseitigen Gleichgewichtsabstand kontrahiert, würde sich ergeben

$$\mathcal{E}_\gamma' \sim -600 \text{ erg/cm}^2.$$

Da die Summe dieser negativen Beträge unter allen Umständen kleiner ist als $\mathcal{E}_a^{(1)}$, folgt, dass (001) bei NaCl keine kontrahierte Π-Ebene, also kein Element der Sekundärstruktur sein kann. Da, wie früher angedeutet worden ist[1]), die Π-Ebenen mit Gleitebenen zu identifizieren sind, stimmt dieses Resultat insofern mit der Erfahrung überein, als die Gleitebenen bei NaCl nicht zu (001), sondern zu (011) parallel sind. Wir wollen jetzt zeigen, dass die angegebenen Variationen α), β), γ), ausgeführt an einer (001)-Ebene eines geeignet gewählten Kristalls wirklich zu Energiegewinnen führt. Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit vorläufig nur mit der Frage, unter welchen Umständen eine (001)-Ebene als Π-Ebene erscheint. Dies tritt offenbar dann ein, wenn $\mathcal{E}_\gamma$ ungefähr gleich oder grösser als $\mathcal{E}_a^{(1)}$ wird. Nun bestehen, wie leicht ersichtlich ist, die folgenden Abhängigkeiten

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_a^{(1)} &= \text{konst} \times e^2/d^3 \\ \mathcal{E}_\gamma &= \text{konst} \times \alpha\, e^2/d^6, \end{aligned} \tag{6}$$

wobei α die mittlere Polarisierbarkeit der in Frage stehenden Ionen ist. Es wird also

$$\mathcal{E}_a^{(1)}/\mathcal{E}_\gamma = \text{konst} \times d^3/\alpha \sim a^3/2\,\alpha = \Gamma, \tag{7}$$

wobei $a = d/2$ gesetzt ist.

[1]) F. Zwicky, Proc. of the Nat. Acad. 1929, Vol. 15, p. 821.

Wir werden also, die Gültigkeit unserer allgemeinen Überlegungen vorausgesetzt, (001)-Ebenen als Π-Ebenen eines Ionengitters X vom NaCl-Typus dann mit Sicherheit erwarten dürfen, falls etwa

$$\Gamma_X < 0{,}4\, \Gamma_{NaCl}$$

oder ungefähr (8)

$$\Gamma_X < 2{,}7.$$

Im folgenden § 2 berechnen wir die Γ-Werte für eine Reihe von Kristallen vom Typus NaCl, die von M. J. Buerger[1]) auf plastische Eigenschaften hin untersucht worden sind.

§ 2. Diskussion des Auftretens von (001)-Ebenen als Gleitebenen bei Ionenkristallen vom Typus NaCl.

Wir reproduzieren hier eine von M. J. Buerger[1]) gegebene Zusammenstellung mit Einbeziehung der für unsere Zwecke wesentlichen Γ-Werte.

Tabelle 1.

Kristall	$a \times 10^3$	$2\alpha \times 10^{24}$	Γ	Beobachtete Gleitebenen
PbTe	3,17 cm	12,7 cm³	2,51	(001)
PbS	2,97 ,,	10,3 ,,	2,54	(001)
KI	3,52 ,,	7,13 ,,	6,10	(001) und (110)
NaI	3,23 ,,	6,49 ,,	5,18	(001) ,, (110)
KBr	3,28 ,,	5,02 ,,	7,01	(001) ,, (110)
RbCl	3,27 ,,	4,86 ,,	7,18	? ,, (110)
NaBr	2,97 ,,	4,38 ,,	5,96	(001) ,, (110)
KCl	3,14 ,,	3,90 ,,	7,92	(001) ,, (110)
NaCl	2,81 ,,	3,26 ,,	6,81	praktisch nur (110)
MgO	2,1 ,,	3,2 ,,	2,89	,, ,, (110)
↓ NaF	2,31 ,,	1,20 ,,	10,2	,, ,, (110)

Die Richtung des Pfeiles gibt an

a) Zunahme der Gleitfestigkeit entlang (001).

b) Abnehmende allgemeine Plastizität.

c) Zunehmende relative Leichtigkeit des Gleitens entlang (110).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Ungleichung (8) für PbTe und PbS erfüllt ist. Die Tatsache, dass gerade bei diesen

[1]) M. J. Buerger, American Mineralogist, Vol. 15, No. 2—5—6, 1930.

Kristallen (001) allein als Gleitebene auftritt, ist wohl als eine Bestätigung der Theorie aufzufassen. Es ist noch zu bemerken, dass bei der obigen einfachen Überlegung nur die Coulomb'schen Kräfte zwischen den Ionen, sowie deren dielektrische Eigenschaften haben in Rechnung gesetzt werden müssen, wogegen man von den etwas weniger gut zu fassenden abstossenden Zusatzkräften (A/r^p) in erster Näherung wenigstens ganz absehen kann.

Weiter müsste nun die Frage behandelt werden, warum bei den übrigen Kristallen der Tabelle die Hauptgleitebenen durch (011) charakterisiert sind. Ich vermute, dass der Grund dafür darin liegt, dass, erstens, die Energieverluste bei einer Variation von (011) kleiner sind als bei einer solchen von (001), und dass zweitens die zu erzielenden elektrischen Felder zwischen (011) kleiner sind, als diejenigen zwischen (001)-Ebenen. Ein strenger Beweis für diese Vermutung, welche ein vollständiges Verständnis der Plastizitätseigenschaften von Ionenkristallen vom NaCl-Typus vermitteln würde, steht vorläufig noch aus.

Im Zusammenhang mit der Tabelle ist noch folgendes interessant. Die Γ-Werte scheinen sich in drei Gruppen zu ordnen, nämlich $\Gamma_1 \simeq 2{,}5$; $\Gamma_2 \simeq 6$; $\Gamma_3 \simeq 10$. Diesen drei Gruppen entspricht nach der Tabelle das Auftreten von Gleitebenen, erstens entlang (001) allein, zweitens parallel zu (001) oder zu (011) gleichzeitig, und drittens parallel zu (011) allein. Die einzige Ausnahme scheint MgO zu bilden. Dies ist aber aus folgendem Grunde vielleicht nur ein scheinbarer Widerspruch. Die relative Wahrscheinlichkeit des Auftretens von kontrahierten oder veränderten (001) und (011)-Ebenen ist nämlich nach dem Boltzmann'schen Prinzip nicht durch die relativen Γ-Werte, sondern durch die Differenzen der absoluten Energien bestimmt. Da diese für die zweiwertigen Ionen unter sonst gleichen Umständen viermal so gross sind wie für die einwertigen, ist es sehr wohl möglich, dass bei MgO die (001)-Ebene zugunsten von (011) unterdrückt wird, während im Falle eines Kristalls mit einwertigen Ionen (NaI, KI etc.) beide Typen (001) und (011) als Π-Ebenen koexistieren.

Es erhebt sich auch noch die Frage, warum bei sonst ungefähr gleichen Γ-Werten die Gleitfestigkeit in der Richtung von KCl nach KI abnimmt. Eine Erklärung dafür ist wohl darin zu finden, dass bei sonst gleicher Wahrscheinlichkeit des Auftretens von (001)-Ebenen als Π-Ebenen die Gleitfestigkeit noch von verschiedenen Faktoren, wie der Gitterkonstanten d, von Ionenradien und besonders von der Polarisierbarkeit abhängt. Auf die zahlenmässige Diskussion der Gleitfestigkeit soll in einer nächsten Arbeit eingegangen werden.

§ 3. Verfeinerung der in § 1 gegebenen Betrachtungen.

A. Einfluss der Abstossungskräfte.

Die in § 1 durchgeführte Berechnung des Energieverlustes $\mathcal{E}_a^{(1)}$ erfordert noch einige zusätzliche Bemerkungen. Der wirkliche Energieverlust ist aus folgendem Grunde immer kleiner als $\mathcal{E}_a^{(1)}$. Seien in der Tat A, B, C etc. die Lagen der Ionen in der Π benachbarten, undeformierten Ebene des Kristallteiles I. Dann wird im allgemeinen die Normalprojektion eines Ions (P) der Π-Ebene nicht mit einem dieser Punkte zusammenfallen. Für ein solches

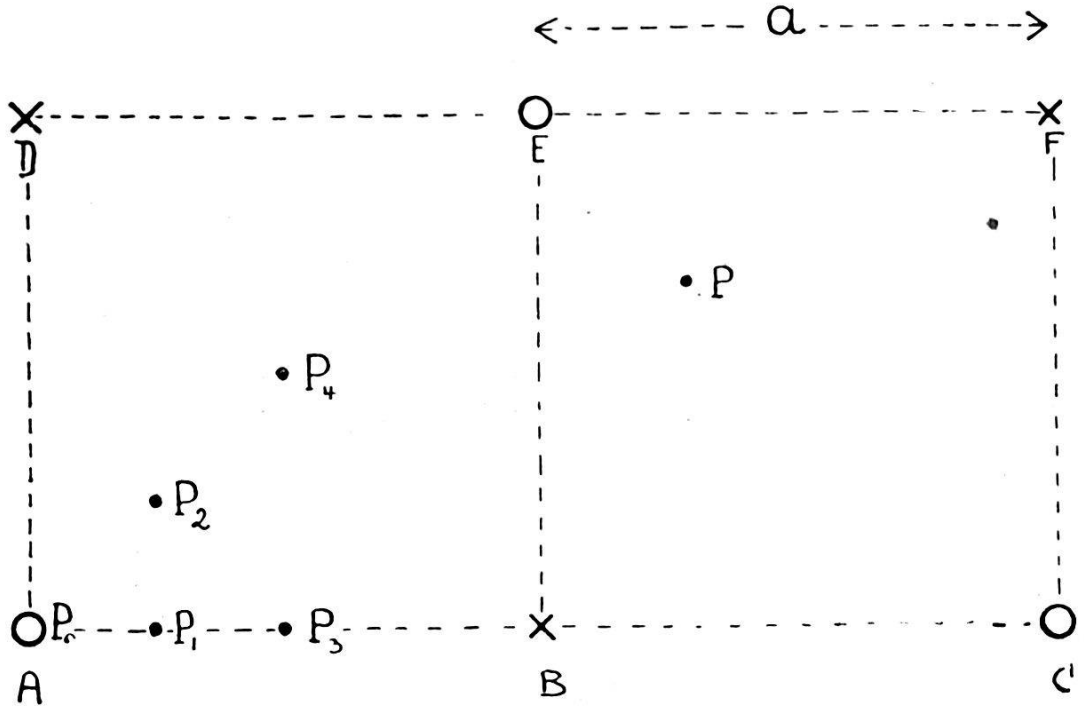

Fig. 1.

Ion P ist aber die von den abstossenden Kräften (A/r^p) herrührende Energie in Bezug auf den Kristallteil I kleiner als die korrespondierende Energie ε_s'' eines Ions in der noch nicht variierten Π-Ebene. Die in Frage stehenden relativen Energieanteile von Ionen der Π-Ebene in den Punkten $P_0\,(0,0,a)$, $P_1\,(a/4, 0, a)$, $P_2\,(a/4, a/4, a)$, $P_3\,(a/2, 0, a)$, $P_4\,(a/2, a/2, a)$ sind charakterisiert durch Zahlen 336, 290, 263, 251, 217. Dies für eine Potenz $p = 8$. Wir haben also ε_s' in (4) um einen Betrag von ca. ε_s''/λ mit $\lambda \simeq 4{,}5$ zu verkleinern. Das bedeutet, dass von $\mathcal{E}_a^{(1)}$ ein Betrag $16\ \varepsilon_s''/\lambda\, d^2 = 16 \times 0{,}0413\ e^2/\lambda\, d^3 = 812/\lambda$ erg/cm² abgezogen werden muss. Der wirkliche Energieverlust bei $p = 8$ ist dann ca. $1340 - 200 = 1140$ erg/cm².

B. Gegenseitige Energie der induzierten Dipole.

In loc. cit. ist weiterhin ein Effekt übersehen worden, der im allgemeinen einen Energiegewinn liefern wird. Es ist dies die Beeinflussung der auftretenden elektrischen Felder infolge der Rückwirkung der durch diese Felder erzeugten Dipole. Es wären allerdings ausgedehnte Rechnungen erforderlich, um diesen Effekt quantitativ genau zu erfassen. Man kann aber wenigstens seine Grössenordnung durch die folgenden beiden Abschätzungen bestimmen.

1) Falls das in der Π-Ebene vorliegende Feld homogen wäre, würde das durch die induzierten Dipole erzeugte zusätzliche Feld F' gegeben sein durch den Lorentz'schen Ausdruck

$$F' = \frac{4\pi}{3} P,$$

wobei P die induzierte Polarisation pro cm³ bedeutet. Nun ist $P = N\mu$, mit N Ionen pro cm³, die im Durchschnitt das elektrische Moment $\mu = \alpha F$ induziert erhalten haben. Also für ein kubisch-flächenzentriertes gemischtes Gitter

$$F' = \frac{4\pi}{3} \times \frac{8}{d^3} \alpha F = \frac{2\pi}{3} \times \frac{2\alpha}{a^3} F = \frac{2\pi}{3} F/\Gamma, \tag{9}$$

oder mit $\Gamma = 6{,}81$ (für NaCl)

$$F' \simeq 0{,}3\, F.$$

Da $\frac{\alpha}{2}(F + F')^2$ die endgültige dielektrische Energie pro Ion darstellen würde, ist also der erwähnte Effekt nach dieser Überlegung durchaus nicht vernachlässigbar.

2) Eine andere Abschätzung ist diese. Zwei gleichgerichtete in einer Geraden liegende Dipole μ haben im Abstand a eine gegenseitige potentielle Energie

$$\frac{2\mu^2}{a^3} = 4\frac{\alpha}{a^3} \times \frac{\alpha F^2}{2} = \frac{2}{\Gamma} \times \frac{\alpha F^2}{2}.$$

Mit $\Gamma = 6{,}81$ für NaCl folgt also wieder ein Betrag, der durchaus mit dem von uns loc. cit. in Rechnung gesetzten von $\frac{\alpha}{2} F^2$ vergleichbar ist.

Zusammenfassend können wir also mit Bezug auf das Auftreten von (001)-Ebenen als kontrahierten Π-Ebenen bei NaCl folgendes aussagen. Der Nettoverlust für die vorgeschlagene Variation α), β), γ) des Gitters von NaCl ist auf ca. 1140 erg zu veran-

schlagen. Der hauptsächliche Energiegewinn, herrührend von der Polarisation der Ionen ist bei gleichzeitiger Kontraktion von zwei benachbarten Ebenen ca. 600 erg/cm² plus ein etwas kleinerer Betrag, herrührend von der gegenseitigen Beeinflussung der induzierten Dipole. Dazu kommen ca. 100 erg/cm², die $\mathcal{E}_a^{(2)}$ und $\mathcal{E}_\beta$ entsprechen. Wir sehen also, dass die Summe der Energiegewinne zwar den Verlust von 1140 erg/cm² nicht ganz erreicht, dass aber der Unterschied nur von der Ordnung von ca. 100 erg/cm² sein dürfte. Bei einer thermischen Energie von 155 erg/cm² bei Zimmertemperatur besteht also nach dem Boltzmann'schen Prinzip noch eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit, dass eine kontrahierte (001)-Ebene oder ein Teil einer solchen als metastabiler Zustand auftritt. Dies entspricht sehr wohl den beobachteten Verhältnissen und erklärt auch, warum NaCl verglichen mit LiF oder PbS besonders unvollkommene Kristalle bildet (Grosse „Rocking angles" für Röntgenreflexion, verwaschene Beugung von Atomstrahlen etc.).

Für Kristalle wie PbS, mit viel kleineren Werten von Γ als NaCl, wird dagegen, wie ausgeführt, zu erwarten sein, dass in periodischen Abständen kontrahierte (001)-Ebenen thermodynamisch stabil sind.

§ 4. Schlussbemerkungen betreffend die allgemeinen Grundlagen der Theorie der Sekundärstruktur.

Im § 1 loc. cit. haben wir auseinandergesetzt, warum geringe Aussicht besteht, die strukturabhängigen Eigenschaften der Kristalle auf Grund der Vorstellung idealer Gitter zu verstehen. Anderseits war aber auch klar, dass die Beschreibung durch ideale Gitter wenigstens in Hinsicht auf die rein geometrischen Verhältnisse sehr angenähert richtig sein muss. Wir stellten uns daher die Aufgabe, nach Effekten zu fragen, welche dahin wirken, den idealen Kristall in schwach asymmetrische Konfigurationen überzuführen. Als brauchbare Effekte erwiesen sich:

1. Die dielektrische Polarisierbarkeit der Bausteine des Gitters. Diese Eigenschaft führt immer zu Energiegewinnen, falls elektrische Felder eingeführt werden. Dass solche im allgemeinen in idealen Gitterpunkten nicht vorhanden sind, war der Grund, der mich veranlasste, es mit einer der Primärstruktur superponierten Sekundärstruktur zu versuchen.

2. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Bausteine von Gittern sind durch Tensoren (Skalare, Vektoren,

etc.) respektive durch Spinoren charakterisiert. Es ist nun denkbar, dass, symbolisch gesprochen, die Tensoren verschiedenen Ranges ein Bestreben haben, verschiedene Kristallsysteme zu bilden. Um einen gut bekannten Fall anzuführen, sehen wir z. B. beim Eisen, dass dessen Atome (bei Zimmertemperatur) das Bestreben haben, ein kubisch-raumzentriertes Gitter zu bilden. Dies ist aber nicht ganz richtig, indem diejenige Eigenschaft, welche für das Weiss'sche molekulare Feld verantwortlich ist, Tetragonalität anstrebt. Ihr zufolge ist in der Tat das Bestreben vorhanden, die magnetischen Dipole aufzureihen und durch Magnetostriktion den Kristall z. B. in der [001] Richtung zu verlängern. In Wirklichkeit kommt gewöhnlich ein Kompromiss zustande, indem der makroskopisch nicht magnetische Einkristall als ganzes genommen kubisch ist, mikroskopisch dagegen aus tetragonalen Elementen besteht, deren Dimensionen wahrscheinlich von beträchtlich grösseren Ausmassen sind als diejenigen des Elementarbereichs der Primärstruktur. Wir haben es also hier mit einer Sekundärstruktur zweiter Art zu tun. Es soll in einer andern Arbeit auseinandergesetzt werden wie es gelingt, solche Strukturen an dem plastischen Verhalten der betreffenden Einkristalle zu erkennen. Es sei hier nur noch erwähnt, dass F. Bitter auf Grund ähnlicher Vorstellungen eine neue Theorie der ferromagnetischen Phänomene entwickelt hat, die den Beobachtungen sehr gut zu entsprechen scheint (erscheint nächstens in Physical Review).

Zum Schluss gebe ich noch eine Betrachtung, die in diesem prosaischen Zusammenhang vielleicht etwas allzu metaphysisch und spekulativ anmuten dürfte. Wir fragen, was für einfache symmetrische Gebilde aus elementaren atomaren Bausteinen aufgebaut werden können. Betrachten wir z. B. der Einfachheit halber positive (Na^+) und negative (Cl^-) Ionen, dann sind die einfachsten Kombinationen etwa ein Na^+Cl^--Molekül, eine gemischte Gerade oder linearer Kristall, eine gemischte Ebene oder ein ebener Kristall und endlich das gewöhnliche räumliche Kristallgitter. Von diesen sind nur das Molekül und das Raumgitter stabil. Die Gerade und die Ebene können nicht als freie Gebilde existieren. Wir werden aber vermuten, dass, falls der ihnen zukommende Energieinhalt genügend gross ist, sie innerhalb des Raumgitters sich eine Art Schattenexistenz erzwingen und eine Sekundärstruktur bilden werden. Geometrisch gesprochen haben wir es also bei der Sekundärstruktur mit einem Gitter zu tun, dessen Elemente Geraden und Ebenen und nicht wie bei der Primärstruktur Punkte sind. Es erhebt sich dann die geometrisch interessante Frage nach den Durchdringungskombinationen von Punkt-, Linien- und

Flächengittern. Physikalisch hängt diese Frage zusammen mit derjenigen nach der Beziehung der möglichen Gleitflächen und Gleitlinien zum Primärsystem.

Das Sekundärgitter kann in gewisser Hinsicht als Kristall im Kristall aufgefasst werden, dessen physikalische Eigenschaften oft in weitgehendem Masse von denjenigen des Primärgitters sich unterscheiden. Mit Bezug auf die wirkliche Anordnung der Atome innerhalb der Sekundärstruktur ist es mir bis jetzt nicht gelungen, zu bestimmten Aussagen zu kommen. Interessant sind vielleicht in diesem Zusammenhang die Überlegungen von F. HUND[1]) betreffend das Auftreten von Atom- und Molekülgittern. Ihm zufolge wirkt die grosse Polarisierbarkeit kombiniert mit kleinem Radius eines der beiden Ionen dahin (z. B. HCl), dass ein Molekülgitter gebildet wird, eine Anordnung, bei der von der dielektrischen Polarisierbarkeit der Bausteine in ausgiebigem Masse Gebrauch gemacht wird. Ich verweise auch noch auf die HUND's Idee eines Schichtengitters, die eine Kompromisslösung zwischen dem Molekül- und dem Atomgitter anstrebt. Es ist sehr wohl möglich, dass die von mir vorgeschlagene Sekundärstruktur in speziellen Fällen einem partiellen Molekül- oder Schichtengitter entspricht. Doch ist noch eine grosse Zahl anderer Anordnungen denkbar, die von der Polarisierbarkeit der Atome wesentlich Gebrauch machen. Mir liegt vorläufig nur daran, zu zeigen dass von rein energetischen Gesichtspunkten aus der ideale Kristall wahrscheinlich nicht die stabilste Konfiguration darstellt, und dass die sich damit anbietende Vorstellung einer superponierten Sekundärstruktur in weitgehendem Masse den Erfahrungstatsachen gerecht wird.

Pasadena, den 4. Januar 1931.

Norman Bridge Laboratory of Physics,
California Institute of Technology.

---

[1]) F. HUND, Zeitschr. f. Physik, Bd. 34, S. 833, 1925.