ZEITSCHRIFT

FÜR

KRISTALLOGRAPHIE

(KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK, KRISTALLCHEMIE)

BEGRÜNDET VON P. GROTH

HERAUSGEBER UND SCHRIFTLEITER

PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI
ZÜRICH

*

NEUNUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 152 TEXTFIGUREN, 1 TAFEL
UND 1 KARTENSKIZZE

UNIVERSITY OF ARIZONA
LIBRARY

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

I. Zur Kristallographie von Anatas und Rutil.

(II. Teil. Die Anatasstruktur.)

Von

Robert L. Parker in Zürich.

(Mit 8 Textfiguren.)

B. Die Struktur des Anatas.

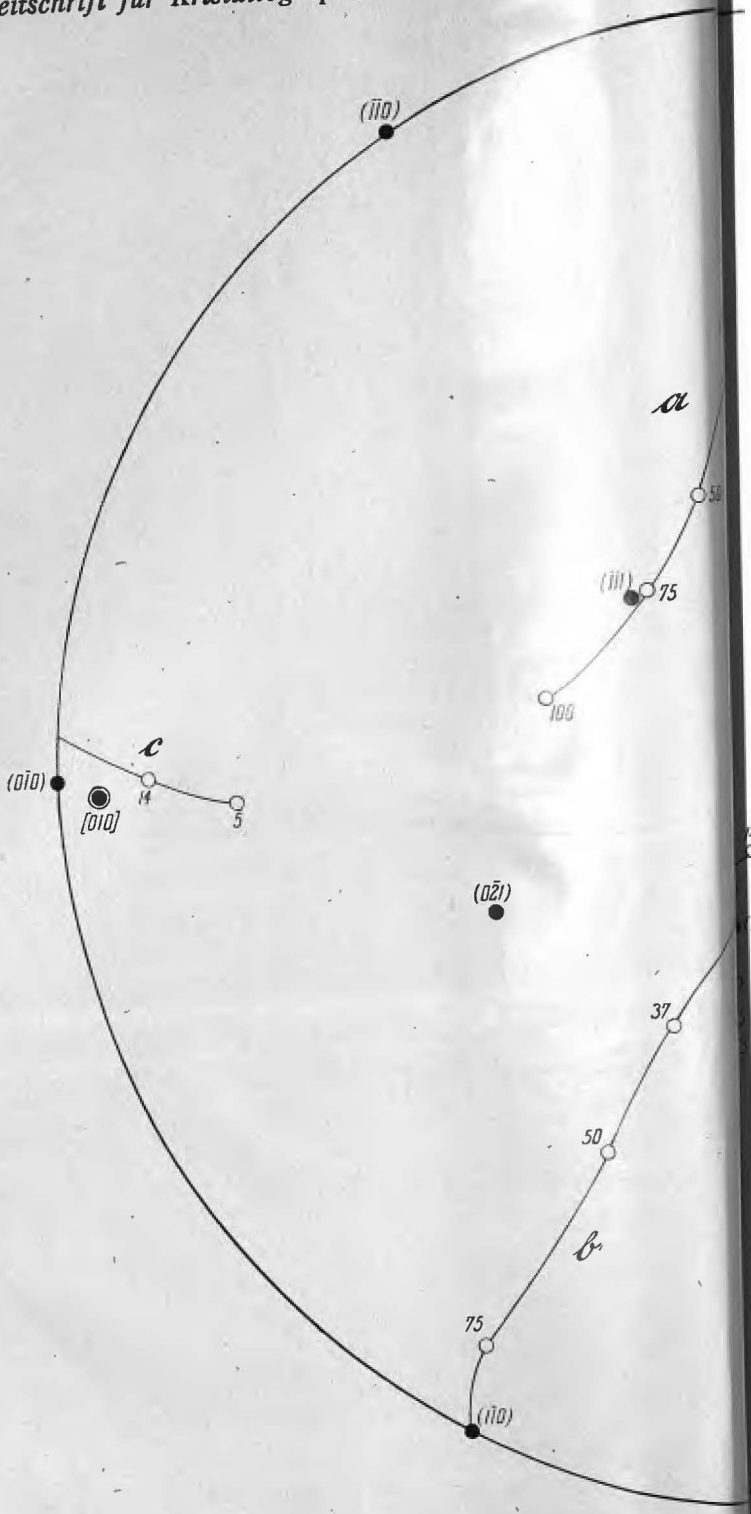
Wie bereits im ersten Teile dieser Arbeit erwähnt, war es L. Vegard, der die experimentelle Bestimmung der Anatasstruktur durchführte. Er arbeitete nach der Braggschen Methode, und erhielt an den Flächen (110), (100), (001), (111), (112) die Intensitätsmaxima nachstehender Tabelle, die seiner diesbezüglichen Abhandlung[1]) entnommen ist. Beigegeben sind jeweilens die für die Strukturbestimmung außerordentlich wichtigen Neigungswinkel der Röntgenstrahlen (Θ). Die Ordnung der Reflexionen wird durch die Zahlen unter »n« angegeben.

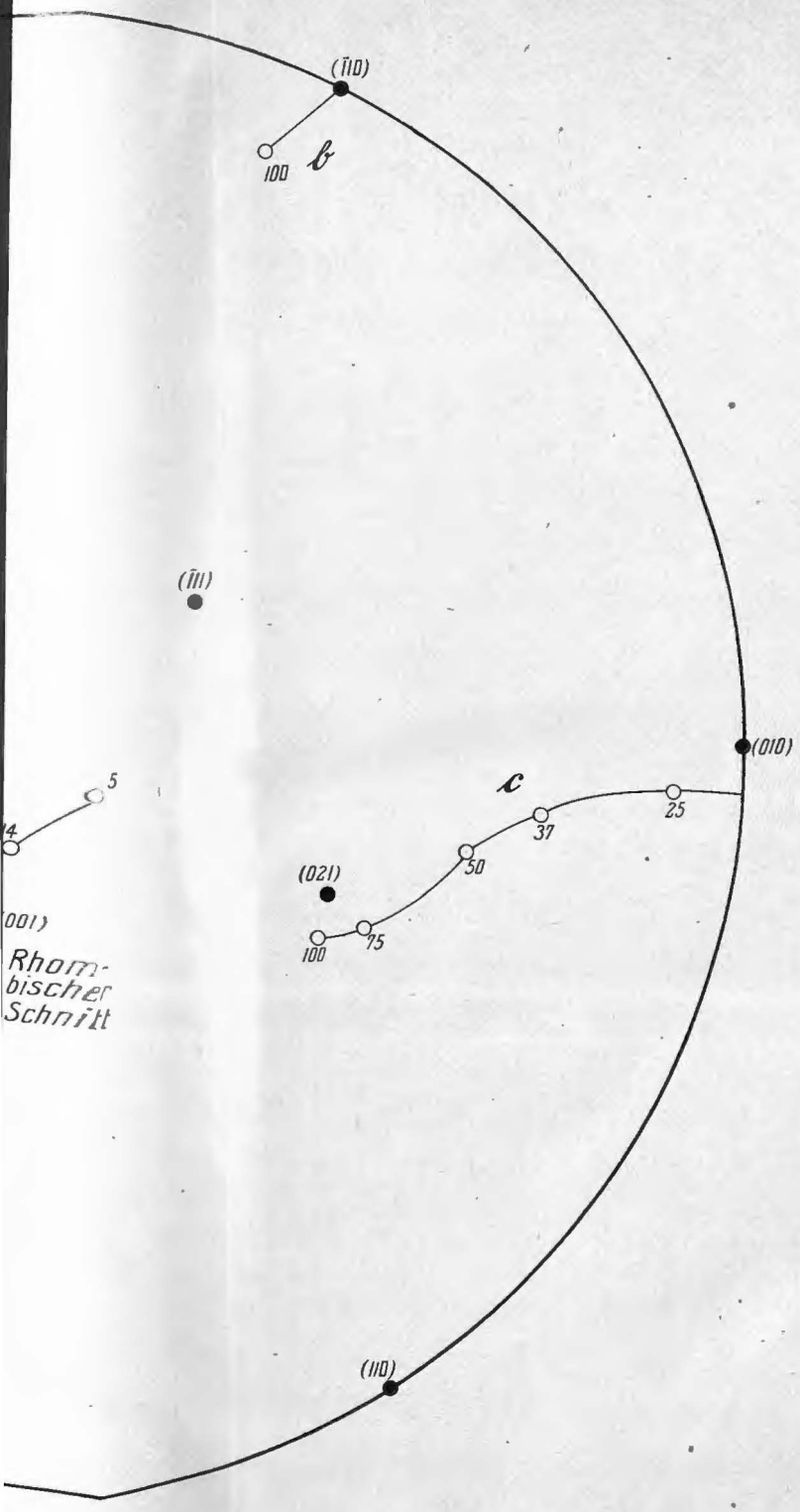
Tabelle 28.

n	(001)		(100)		(110)		(111)		(112)	
	Θ	I	Θ	I	Θ	I	Θ	I	Θ	I
1	7° 30′	10,0	13° 19′	5,8	9° 21′	3,2	5° 0′	4,6	11° 48′	1,5
2	15 08	0,6	27 26	1,4	18 58	0,8	10 2	0,0	—	—
3	23 03	0,15	—	—	—	—	15 9	0,3		
4	32 50	0,14	—	—	—	—	20 24	0,5		

Im folgenden wird kurz dargetan, wie aus diesen Daten die Einzelheiten der Struktur abgeleitet werden können, wobei ein etwas anderer Weg eingeschlagen wird als der von Vegard angegebene; in prinzipieller Hinsicht besteht ein Unterschied zwischen den beiden Berechnungsarten nicht.

1) Philosophical Magazine 32 (1916, 2) p. 512.


(1̄10)
a
50
(1̄01)
75
100
c
(0 1̄ 0)
14
[010]
5
(0 2̄ 1)
37
50
b
75
(1̄10)



Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Werden Schichtabstand mit δ, Wellenlänge der Strahlen mit λ, Reflexionswinkel mit Θ, und die Ordnung der Reflexion mit n bezeichnet, so gestattet die Braggsche Fundamentalformel (1)

$$n\lambda = 2\delta \sin \Theta \qquad (1)$$

sowohl den absoluten Wert des Schichtabstandes einer Flächenschar gegebener Lage zu berechnen, wie auch das Verhältnis der Schichtabstände verschiedener Flächenlagen zu ermitteln, indem diese sich verhalten wie die reziproken Werte der Sinus der Reflexionswinkel. Ausgerechnet für die Flächenlagen (100) und (001) ergeben sich folgende Werte (λ wird von Vegard zu $0{,}607 \times 10^{-8}$ angegeben):

$$\delta_{(100)} = 1{,}317$$
$$\delta_{(001)} = 2{,}342.$$

Von diesen Werten, die sich verhalten wie 1 : 1,77 in Übereinstimmung mit dem üblichen Achsenverhältnis des Anatas, darf von vornherein nicht angenommen werden, daß sie die primitiven Translationen a und c des tetragonalen Elementarparallelepipeds darstellen; jedoch müssen diese primitiven Translationen ein m-faches ($m = 1, 2, 3$ usw.) dieser Werte sein. Es seien $d(100)$ und $d(001)$ mit a' und c' bezeichnet, so daß

$$a = m_1 a'$$
$$c = m_2 c'. \qquad (2)$$

Der Vergleich der Schichtabstände der fünf untersuchten Flächen gestaltet sich folgendermaßen:

$$d(100) : d(110) : d(111) : d(001) : d(112) = 1 : 1{,}418 : 2{,}643 : 1{,}765 : 1{,}126$$

oder annäherungsweise:

$$1 : \sqrt{2} : \frac{4}{\sqrt{2 + \left(\frac{a'}{c'}\right)^2}} : \frac{c'}{a'} : \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{a'}{c'}\right)^2 + \frac{1}{2}}},$$

was auch geschrieben werden kann:

$$a' : a'\sqrt{2} : \frac{4a'}{\sqrt{2 + \left(\frac{a'}{c'}\right)^2}} : c' : \frac{a'}{\sqrt{\left(\frac{a'}{c'}\right)^2 + \frac{1}{2}}}.$$

Es wird nunmehr notwendig sein diese Verhältnisse mit denjenigen eines einfachen tetragonalen Elementarparallelepipeds zu vergleichen. Zu diesem Zwecke können aus der Gleichung

$$\delta = \frac{a^2 c}{I} \qquad (3)$$

für tetragonale Verhältnisse

$$I = a\sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2}$$

die Schichtabstände der entsprechenden Flächen bei einfachem Parallelepiped berechnet werden. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\delta(100):\delta(110):\delta(111):\delta(001):\delta(112)=a:\frac{a}{\sqrt{2}}:\frac{a}{\sqrt{2+\left(\frac{a}{c}\right)^2}}:c:\frac{a}{2\sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2+\frac{1}{2}}}.$$

Somit ist ersichtlich, daß wenn in den Gleichungen (2) m_1 und m_2 zu 1 angenommen werden:

$\delta(100)$	von Anatas	$=$	$\delta(100)$	vom einfachen Parallelepiped.	
$\delta(110)$	»	$= 2\,\delta(110)$	»	»	
$\delta(111)$	»	$= 4\,\delta(111)$	»	»	
$\delta(001)$	»	$=\ \delta(001)$	»	»	
$\delta(112)$	»	$= 2\,\delta(112)$	»	»	

Da jedoch unter keinen Umständen die Schichtabstände einer Flächenschar größer sein können als im einfachen Elementarparallelepiped, ist man gezwungen für m_1 und m_2 in Gleichung (2) andere Werte einzusetzen, und zwar mit Rücksicht auf die Flächenschar (111) den Wert 4. Als elementare Translationen des Anatas-Elementarparallelepipeds ergeben sich somit

$$\begin{aligned} a &= 4a' = 5{,}27 \\ c &= 4c' = 9{,}37\,. \end{aligned} \qquad (4)$$

Werden die Werte $a' = \frac{1}{4}a$ und $c' = \frac{1}{4}c$ in die Gleichung der Verhältnisse der Schichtabstände eingesetzt, so ergeben sich jetzt folgende Werte:

$$\delta_{(100)}:\delta_{(110)}:\delta_{(111)}:\delta_{(001)}:\delta_{(112)}=\tfrac{1}{4}a:\frac{a}{2\sqrt{2}}:\frac{a}{\sqrt{2+\left(\frac{a}{c}\right)^2}}:\tfrac{1}{4}c:\frac{a}{4\sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2+\frac{1}{2}}}.$$

Es ist also

$\delta(100)$	von Anatas	$=\ \frac{1}{4}\delta(100)$	des einfachen Parallelepipeds.		
$\delta(110)$	»	»	$=\ \frac{1}{2}\delta(110)$	»	»
$\delta(111)$	»	»	$=\ \delta(111)$	»	»
$\delta(001)$	»	»	$=\ \frac{1}{4}\delta(001)$	»	»
$\delta(112)$	»	»	$=\ \frac{1}{2}\delta(112)$	»	»

Diese Angaben genügen, um die genaue Raumgruppe des Anatas festzustellen. Am einfachsten geschieht dies unter Benutzung der Nigglischen Bestimmungstabellen[1]). Aus diesen geht hervor, daß als tetragonal holoedrisch kristallisierende Substanz der Anatas nur den Raumgruppen

$$D_{4h}^{1} \text{ bis } D_{4h}^{20}$$

angehören kann; von diesen aber kommen nur die beiden Gruppen

$$D_{4h}^{19} \text{ und } D_{4h}^{20}$$

1) Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919.

in Betracht, da diese die einzigen sind, welche für die Flächenlage (00 Schichtabstände von $\frac{1}{4}c$ aufweisen. Zunächst stimmen die weiteren Verhältnisse mit den Angaben keiner der beiden Gruppen überein, doch ist Übereinstimmung mit den Verhältnissen D_{4h}^{19} dann zu verzeichnen, wenn man den Anatas entgegen der üblichen Konvention aufstellt, also Formen erster und zweiter Stellung vertauscht.

An Stelle der Form

$$(100) \text{ käme dann } (110)^1) \text{ mit } \delta(110) = \tfrac{1}{4}a$$

$$(110) \text{ » » } (100) \text{ » } \delta(100) = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$(111) \text{ » » } (101) \text{ » } \delta(101) = \frac{a}{\sqrt{2+\left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

$$(112) \text{ » » } (102) \text{ » } \delta(102) = \frac{a}{4\sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2+\frac{1}{2}}}.$$

Als Vergleichsparallelepiped muß jetzt ein einfaches Tetragonales von morphologischer Orientierung (110) mit Kantenlänge also von $\frac{a}{\sqrt{2}}$ angewandt werden, daß für die in Betracht kommenden Flächenlagen folgende Verhältnisse für die Schichtabstände aufweist:

$$\delta(100):\delta(110):\delta(101):\delta(102):\delta(001) = \frac{a}{\sqrt{2}}:\frac{a}{2}:\frac{a}{\sqrt{2+\left(\frac{a}{c}\right)^2}}:\frac{a}{2\sqrt{\left(\frac{a}{c}\right)^2+\frac{1}{2}}}:\frac{a}{2}$$

so daß

$d(100)$ von Anatas $= \frac{1}{2}d(100)$ des Parallelepipeds.
$d(110)$ » » $= \frac{1}{2}d(110)$ » »
$d(101)$ » » $= d(101)$ » »
$d(102)$ » » $= \frac{1}{2}d(102)$ » »

Es finden also tatsächlich die Angaben der Tabelle (die sich ebenfalls auf ein gewendetes Elementarparallelepiped beziehen) für den vorliegenden Fall ohne weiteres Anwendung:

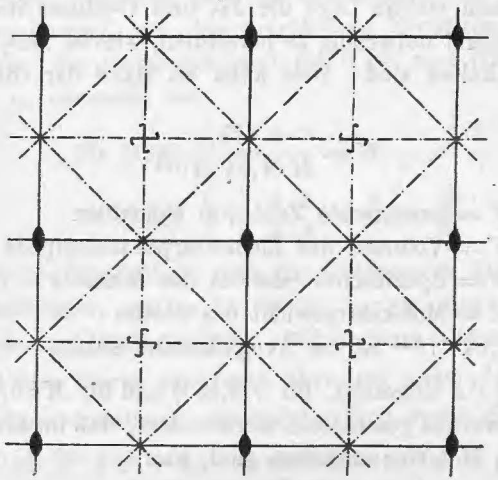
»Basis mit $R = \frac{c}{4}$ und vierfacher Belastung, Deuteroprisma mit $R = \frac{a}{2}$ und vierfacher Belastung.

Deuteropyramiden mit $R = d$ und vierfacher Belastung, wenn Indizessumme $= 2i$, sonst mit $R = \frac{a}{2}$ und doppelter Belastung ...«

1) Indizes, die sich auf diese neuen Verhältnisse beziehen, werden im weiteren fett gedruckt.

Als Elementarparallelepiped der Raumgruppe D_{4h}^{19} kommt entweder ein Innenzentriertes oder ein Allseitigflächenzentriertes in Betracht. Die Berechnungen gestalten sich bei Ersterem wesentlich einfacher, so daß sich seine Anwendung vorläufig empfiehlt. Das innenzentrierte Elementarparallelepiped ist das morphologisch nach (110) orientierte, so daß bei den Berechnungen die transformierten Indizes angewendet werden müssen.

Fig. 8.



Spiegelebenen
Gleitspiegelebenen
tetragonale Schraubenachsen (RH.)
digonale Drehungsachsen

Symmetrieelemente der Raumgruppe D_{4h}^{19} auf (001) projiziert.

Die Symmetrieverhältnisse der Raumgruppe sind bei Niggli (a. a. O.) ausführlich dargelegt, auch gibt die Figur 8 die gegenseitige Lage der auf der Fläche (001) senkrecht stehenden Symmetrieelemente in schematischer Darstellung wieder. Für die Bestimmung der Lage der Atome im Elementarparallelepiped sind die verschiedenen Punktzähligkeiten von besonderer Bedeutung, weshalb die diesbezüglichen Angaben bei Niggli ausführlich wiedergegeben sein mögen.

»Punktlagen ohne Freiheitsgrad.

1. $[[0\ 0\ 0]]$ $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]]$ $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$
2. $[[0\ 0\ \frac{1}{2}]]$ $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]]$ $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$ . . . . . Zähligkeiten jeweils $= 4$; Symmetriebedingung $= V_d$
3. Symmetriezentren I. $[[0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{8}]]$ $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{8}]]$ $[[0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{8}]]$ $[[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{7}{8}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{5}{8}]]$ $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{8}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{5}{8}]]$ $[[\frac{3}{4}\ 0\ \frac{7}{8}]]$
4. Symmetriezentren II. $[[\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{8}]]$ $[[0\ \frac{1}{4}\ \frac{5}{8}]]$ $[[\frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{8}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{8}]]$ $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{7}{8}]]$ $[[\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{8}]]$ $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{7}{8}]]$ $[[0\ \frac{3}{4}\ \frac{5}{8}]]$ — Zähligkeit $= 8$; Symmetriebedingung $= C_{2h}$

Punktlagen mit einem Freiheitsgrad. Achtzählig sind mit der Bedingung C_{2v} die Punkte auf den digonalen Drehungsachsen parallel (001). Sonst ist die Zähligkeit auf den digonalen Drehungsachsen 16.

Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden. Sie gehören den Spiegelebenen an und sind 16-zählig

Alle übrigen Punktlagen sind mit drei Freiheitsgraden 32-zählig.«

Um zu ermitteln welche Lage die *Ti*- und *O*-Atome im Parallelepiped innehaben, ist es zuerst notwendig zu berechnen, wieviel TiO_2 Moleküle überhaupt in ihm enthalten sind. Dies kann an Hand der Gleichung (5) geschehen:

$$N = \frac{Vs}{M \cdot 1{,}64 \cdot 10^{24}} \qquad (5)$$

N = gewünschte Zahl von Molekülen
V = Volumen des Elementarparallelepipeds
s = Spezifisches Gewicht des Minerals
M = Molekulargewicht des Stoffes
$1{,}64 \cdot 10^{24}$ ist die Avogadrosche Zahl.

Wird für V $\frac{1}{2}a^2c$ eingesetzt, für s 3,95[1]) und für M 80,1, so berechnet sich N zu 4,003, woraus geschlossen werden darf, daß im Elementarparallelepiped vier TiO_2 Moleküle enthalten sind, also

4 *Ti*-Atome und 8 *O*-Atome.

Aus den oben angeführten Punktzähligkeiten geht hervor, daß im Elementarparallelepiped zweierlei 4-zählige Punktlagen vorhanden sind, die als beide als Lagen der *Ti*-Atome in Betracht kommen. Sie unterscheiden sich nicht was die Symmetriebedingung anbelangt, so daß nach Belieben zwischen beiden gewählt werden kann. Offenbar trägt es zur Einfachheit bei, wenn der 0-Punkt des Parallelepipeds mit einem *Ti*-Atom besetzt wird, weshalb den vier Atomen die Lagen

$$[[0\,0\,0]]\ [[0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}]]\ [[\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4}]]\ [[\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}]]$$

und die Atomsymmetrie V_d zugeschrieben werden. Selbstverständlich muß bei der Einordnung der *O*-Atome auf die so gewählte Plazierung Rücksicht genommen werden.

Als 8-zählige Punktlagen kommen für die *O*-Atome in Betracht die Symmetriezentren *I* und *II*, wie auch alle Punkte auf den vertikalen digonalen Drehungsachsen. Wären die *O*-Atome in den Symmetriezentren gelegen, so müßten sich für die Flächenlagen (100) und (110) Ebenen, die

[1]) Das spezifische Gewicht von Anatas wird z. T. auch viel tiefer angegeben bis 3,80. Das N nimmt dann natürlich auch tiefere Werte an. Die immer größer werdenden Abweichungen von der Zahl 4 sprechen gegen solche s-Werte.

nur mit *O*-Atomen besetzt sind, zwischen den mit *Ti*-Atomen besetzten Ebenen einschalten. Dies hätte zur Folge, daß das Verhältnis der Intensitäten der Reflexionen erster und zweiter Ordnung nicht normal wäre. Liegen dagegen die *O*-Atome auf den vertikalen digonalen Achsen, so würden lauter Ebenen mit *Ti*- und *O*-Atomen auftreten; Zwischenebenen anderer Besetzung wären keine vorhanden, und die Variation der Intensitäten mit der Ordnung wäre normal.

Nach Bragg verhalten sich die Intensitäten der Reflexionen zweier Ordnungen (annähernd) wie das umgekehrte Verhältnis der Quadrate der Ordnungszahlen. So betrachtet sind für (110) und (100) die Intensitäten normal, denn es verhalten sich

$$\text{für } (110)\ \frac{I_1}{I_2} = \frac{5 \cdot 8}{1 \cdot 4} = ca\,\frac{4}{1} = \frac{2^2}{1}$$

$$\text{» } (100)\ \frac{I_1}{I_2} = \frac{3 \cdot 2}{0 \cdot 8} = \frac{4}{1} = \frac{2^2}{1}$$

Somit ist die Möglichkeit, daß die *O*-Atome in den Symmetriezentren liegen, ausgeschlossen, und es ist für sie nur die Lage auf den vertikalen digonalen Drehungsachsen möglich. Mit anderen Worten:

Die *O*-Atome liegen senkrecht über und unter den *Ti*-Atomen

und müssen Lagen einnehmen, die gegeben sind durch die Koordinatenwerte

$$[[0\ 0\ p]][[0\ 0\ \bar{p}]],\ [[0 \cdot \tfrac{1}{2} \cdot p + \tfrac{1}{4}]][[0 \cdot \tfrac{1}{2} \cdot \bar{p} + \tfrac{1}{4}]],\ [[\tfrac{1}{2} \cdot 0 \cdot p + \tfrac{3}{4}]][[\tfrac{1}{2} \cdot 0 \cdot \bar{p} + \tfrac{3}{4}]],$$
$$[[\tfrac{1}{2} \cdot \tfrac{1}{2} \cdot p + \tfrac{1}{2}]][[\tfrac{1}{2} \cdot \tfrac{1}{2} \cdot \bar{p} + \tfrac{1}{2}]],$$

wo p noch zu bestimmen ist.

Infolge dieser Tatsache wird sich die Massenverteilung in den Ebenenserien (001) und (101) so gestalten, daß zwischen den Ebenen, die nur *Ti*-Atome führen, solche auftreten werden, die nur *O*-Atome haben. Dies hat seinerseits zur Folge, daß die Intensitätsänderungen von Ordnung zu Ordnung keine normalen sein können, und daß ferner die von den Intensitäten abhängigen Amplituden dementsprechende Werte aufweisen müssen. Die Gleichung (6) gibt an, wie nach Bragg die Amplituden mit den Intensitäten zusammenhängen. k_n ist ein Faktor, der für jede Ordnung einen bestimmten Wert hat und insbesondere für

$$n = 1 \text{ den Wert } 100,\ \text{für } n = 2 \text{ den Wert } 20$$

annimmt.

$$I_n = k_n A_n^2 \quad \text{oder} \quad A_n = \sqrt{\frac{I_n}{k_n}}. \tag{6}$$

Gleichung (7) zeigt wie die Amplituden aus der Lage der Zwischenebenen (hier der *O*-Atomebenen) innerhalb der Röntgenperiode für jede Ebenenschar zu ermitteln sind.

$$A_n = L + L' \cos n\frac{2\pi}{t'} + L'' \cos n\frac{2\pi}{t''} + L''' \cos n\frac{2\pi}{t'''}. \tag{7}$$

In dieser Gleichung bedeutet A_n die Amplitude der Reflexionen $n$ter Ordnung, wenn sich innerhalb einer durch zwei Ebenen der Belastung L definierten Röntgenperiode in $\frac{1}{t'}$, $\frac{1}{t''}$, $\frac{1}{t'''}$ dieser Periode weitere Massenebenen der Belastungen L', L'', L''' einschalten. Der Anfangspunkt muß so gewählt werden, daß die Massenebenenverteilung von ihm an symmetrisch ist, da sonst Sinusglieder zum obigen Ausdruck noch hinzutreten müßten.

Aus den so berechneten Amplituden sind theoretische Intensitätswerte nach (6) berechenbar, und es sind im vorliegenden Fall die Werte t', t'' u. s. w. so zu wählen, daß diese berechneten Intensitätswerte durchgehends möglichst gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Für die Ebenenserie (001) des Anatasparallelepipeds gestaltet sich, wenn man von der *Ti*-Atomebene $(001)_0$ ausgeht, die Gleichung folgendermaßen:

$$A_n = Ti + 2O\cos\frac{2\pi}{t} \tag{8}$$

ür *Ti* und *O* setzt Vegard die Ordnungszahlen ein, nämlich 22 bezw. 8; daraus ergibt sich, nachdem durch 16 gekürzt worden ist, was statthaft ist, da es sich nur um das Verhältnis der Amplituden handelt

$$A_n = 1 \cdot 375 + \cos n\frac{2\pi}{t}. \tag{8a}$$

Es zeigt sich, daß sich die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitätswerten ergibt, wenn

$$\frac{2\pi}{t} = \text{etwa } 60°, \quad \text{d. h. wenn} \quad t \text{ etwa} = 6.$$

Es bedeutet dies, daß der Abstand der *O*-Atomebenen von den *Ti*-Atomebenen $\frac{1}{6}$ resp. $\frac{5}{6}$ der Röntgenperiode beträgt.

Zur Feststellung, welcher dieser beiden Werte der zutreffende ist, muß die analoge Berechnung für die Ebenenserie (111) durchgeführt werden; sie deutet darauf hin, daß $\frac{5}{6}$ der gesuchte Wert ist.

Da die Röntgenperiode für die (001) Ebenenserie $\frac{1}{4}c$ beträgt, ist der Abstand eines jeden *Ti*-Atoms von den nächsten darüber bezw. darunter liegenden *O*-Atomen

$$p = \tfrac{5}{6} \cdot \tfrac{1}{4}c = \tfrac{5}{24}c.$$

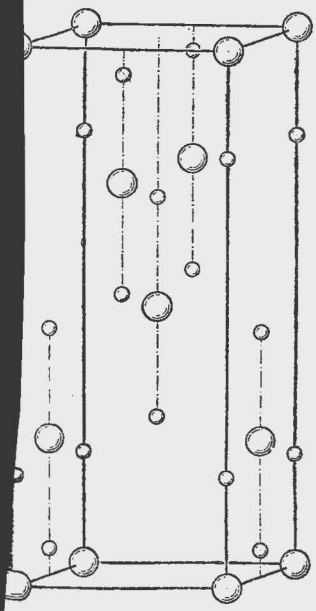
Der also bestimmte Wert von $p = (\frac{5}{24})$, kommt offenbar $\frac{1}{5}$ sehr nahe, so daß die *O*-Atome bis auf weniges folgende Punktkoordinaten besitzen:

$[[0\,0\,\tfrac{1}{5}]]$, $[[0\,0\,\tfrac{7}{5}]]$, $[[0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{9}{20}]]$, $[[0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{20}]]$, $[[\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{19}{20}]]$, $[[\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{11}{20}]]$, $[[\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{7}{10}]]$, $[[\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{10}]]$

und eine Atomsymmetrie $= C_{2v}$ aufweisen. Der Abstand zwischen jedem *Ti*-Atom und den darüber und darunter liegenden *O*-Atomen beträgt 1,95 A. E. Die Struktur von Anatas ist somit vollständig bestimmt, und es gibt die Fig. 9 dieselbe in schematischer Darstellung wieder.

Da im dritten Teil dieser Arbeit versucht wird, eventuelle Beziehungen zwischen der Morphologie und der Struktur von Anatas klarzulegen, wird es von Vorteil sein, die Indizes der Flächen in üblicher Aufstellung und die Koordinaten von Strukturflächen, -richtungen und -punkten auf dasselbe Achsenkreuz zu beziehen. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das innenzentrierte Elementarparallelepiped zu verlassen und auf das allseitigflächenzentrierte überzugehen. In welch einfacher Weise dies geschehen kann, zeigt die Fig. 10, aus welcher gleichzeitig leicht abgeleitet werden

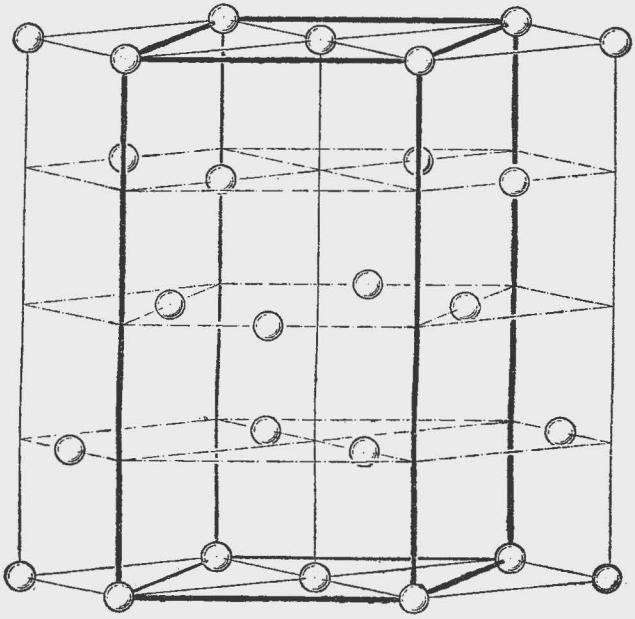
Fig. 9.



○ = *Ti*-Atome
○ = *O*-Atome

entarparallelepiped des Anatas.

Fig. 10.



Ableitung des allseitigflächenzentrierten Elementarparallelepipeds.

kann, daß die neuen Punktlagen der *Ti*-Atome bzw. der *O*-Atome die folgenden sind:

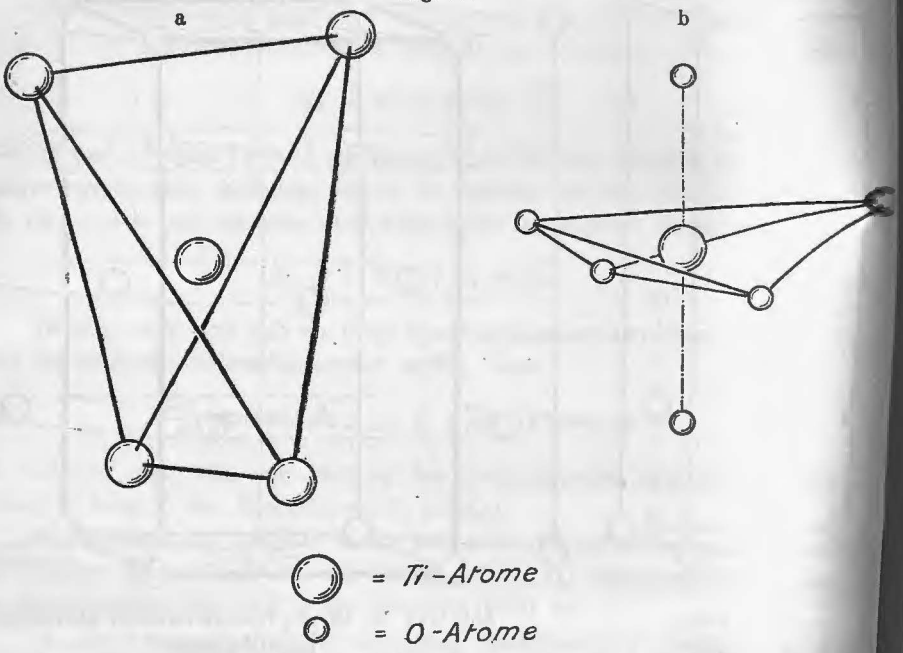
Ti-Atome: $[\![000]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]\!]$, $[\![0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]\!]$.

O-Atome: $[\![00\,\frac{1}{5}]\!]$, $[\![00\,\frac{4}{5}]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,0\,\frac{7}{10}]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{10}]\!]$, $[\![0\,\frac{1}{2}\,\frac{7}{10}]\!]$, $[\![0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{10}]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{5}]\!]$, $[\![\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{4}{5}]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{9}{20}]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{20}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{9}{20}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{20}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{19}{20}]\!]$, $[\![\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{11}{20}]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{19}{20}]\!]$, $[\![\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{11}{20}]\!]$.

In dem neuen Parallelepiped, dessen Kantenlängen naturgemäß die bereits (S. 3) abgeleiteten Werte $a = b = 5{,}27$ A.E.; $c = 9{,}37$ A.E. haben,

treten auch die gegenseitigen Beziehungen der Atome zu einander deutlicher hervor. So ist ersichtlich, daß jedes *Ti*-Atom regelmäßig von vier weiteren umgeben ist, wie das in der Fig. 11a noch besonders gezeich[net] ist. Offenbar liegt eine ins Tetragonale übertragene Diamantstruktur vor. Entsprechend dem tetraedrischen Bau des Diamants, hat man es hier mi[t] einem bisphenoidischen zu tun; dasselbe Baumotiv findet sich aber auch in der gegenseitigen Koordination der *Ti*-Atome und *O*-Atome wieder. Das Bisphenoid ist in diesem Fall ein bedeutend flacheres wie aus der Fig. 11 [b] ersichtlich ist. In letzterer sind auch die zwei *O*-Atome, welche über und

Fig. 11.



Baumotive des Anatas.

unter dem *Ti*-Atom liegen, eingezeichnet. Es ist leicht berechenbar, daß der Abstand des *Ti*-Atoms zu den beiden auf derselben vertikalen Achse liegenden *O*-Atomen größer ist als zu den vier in den Ecken des Bisphenoids gelegenen; der erste beträgt 1,95 A. E. (siehe oben) der zweite nur 1,90 A. E. Somit erscheint das *Ti*-Atom sechs *O*-Atome um sich zu koordinieren, zu vieren aber in besonders innigem Verhältnis zu stehen. Die Folgen, die aus dieser Erscheinung zu ziehen sind, werden noch im Abschnitt C. zu besprechen sein[1]).

1) Siehe S. 12.

Ist also zweifellos der bisphenoidische Bau das Maßgebende für die Anatasstruktur, so ist dennoch nicht die Möglichkeit außer Acht zu lassen, daß unter Umständen das Baumotiv in weiterem Sinne zu fassen wäre, indem neben den absolut nächst gelegenen Atomen auch andere nahe gelegene mit einem Zentralatom in Beziehung zu bringen wären. Das oben Gesagte illustriert den Fall für die *Ti*- und *O*-Atome, und es blieben noch die Zusammenhänge der *Ti*-Atome untereinander festzustellen. Im folgenden werden die Richtungen zwischen dem Atom [[0 0 0]] und den übrigen des Elementarparallelepipeds angegeben, sowie die absoluten Werte der Atomabstände in diesen Richtungen.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$]] hat die Richtung [111]; der Atomabstand beträgt zwischen [[000]] und [[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$]] 2,99 A. E., zwischen [[000]] und [[$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$]] (= Abstand [[111]] zu [[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$]]) ist der Atomabstand = 8,98 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$0]] hat die Richtung [110], der Atomabstand beträgt 3,73 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{2}$0$\frac{1}{2}$]] bzw. [[0$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$]] hat die Richtung [101] bzw., [011] und der Atomabstand beträgt 5,37 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[001]] hat die Richtung [001], der Atomabstand beträgt 9,37 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[100]] bzw. [[010]] hat die Richtung [100] bzw. [010], und der Atomabstand beträgt 5,27 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$]] hat die Richtung [331], der Atomabstand beträgt 6,06 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$]] bzw. [[$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$]] hat die Richtung [133] bzw. [313], der Atomabstand beträgt 8,17 A. E.

Ferner kommen in Betracht noch die folgenden:

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\bar{\frac{1}{4}}$]] mit der Richtung [13$\bar{1}$], (innerbalb des Elementarparallelepipeds hat die Verbindungsgerade [[101]] und [[$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$]] die Richtung [$\bar{1}3\bar{1}$]) und einen Atomabstand = 4,79 A. E.

Die Verbindungsgerade [[000]] und [[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\bar{\frac{3}{4}}$]] mit der Richtung [[11$\bar{3}$]] (innerhalb des Elementarparallelepipeds hat die Verbindungsgerade [[100]] und [$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$] die Richtung [$\bar{1}$13]) und einen Atomabstand = 7,27 A. E.

Diese letzgenannten Richtungen nämlich [331], [133], [131], [113] haben, wie die Richtung [111] auch, abwechselnd große und kleine Atomabstände. Die oben angebenen sind jeweils die kürzeren, und es ergibt die Betrachtung des Raumgitters ohne weiteres die Tatsache, daß das Verhältnis dieser kurzen Abstände zu den langen = 1 : 3 ist, wie bei [111]. Werden die Richtungen vom Punkte [[0 0 0]] aus verfolgt, so liegen die nächstfolgenden Atome im kurzen Abstand und diejenigen im größeren Abstand natürlich auf entgegengesetzten Seiten des Ausgangspunktes, so daß Sinn und Gegensinn ungleichwertig erscheinen. Alle diese Richtungen sind somit in gewissem Sinne als polar zu bezeichnen.

Zusammengefaßt ergibt sich also folgende Übersicht der Richtunge geordnet nach den mittleren Atomabständen der betreffenden Richtunge

Richtung	Mittlerer Atomabstand	Größter Atomabstand	Kleinster Atomabstand
[110]	3,73	3,73	3,73
[100]	5,27	5,27	5,27
[101]	5,37	5,37	5,37
[111]	5,98	8,98	2,99
[001]	9,37	9,37	9,37
[131]	9,58	14,37	4,79
[331]	12,12	18,18	6,06
[113]	14,54	21,81	7,27
[133]	16,34	24,51	8,17

C. Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur.

Auf Grund des jetzt zusammengetragenen Materiales, von dem geho werden darf, daß es die charakteristischen Eigenschaften des Anatas um faßt, kann nun zur Untersuchung der einleitend aufgeworfenen Frage über gegangen werden: bis zu welchem Grade sind die morphologischen Eigen schaften eine direkte Folge der strukturellen Verhältnisse. Hypothesenfr kann die Behandlung dieser Frage nur bei der zunächst notwendigen Fes stellung der strukturellen Eigenschaften von Zonen und Flächen gehalten werden, was ja lediglich eine kristallographische Aufgabe darstell Sobald man über diesen Punkt hinaus die Frage erhebt: inwiefern be dingen diese so festgestellten Eigenschaften die morphologische Wichtigkeit der fraglichen Kristallelemente, kann bei dem heutigen Stan der Kenntnisse von dem Gebrauch von Hypothesen nicht Abstand ge nommen werden. So mögen die Resultate der Untersuchung in manch Hinsicht nicht den gleichen objektiven Wert besitzen wie die bis jetzt ge sammelten. Es darf dennoch erwartet werden, daß sie beitragen werde die Vorstellungen über das Zustandekommen der Anataskristalle mit den ihnen eigentümlichen Charakteristika zu präzisieren. Die Reihenfolge der Erörterungen ist, gemäß der steigenden Spezialisierung, so vorgenomme worden, daß zuerst die Zonen und dann die darin auftretenden Forme behandelt werden.

1. Die Zonenentwicklung am Anatas.

Der Anatas zeigt, wie auch die meisten anderen formenreichen Mine ralien, eine streng selektive Zonenentwicklung. Die ganz überwiegend Mehrzahl der Formen läßt sich in drei Hauptzonen zusammenfassen, und neue Formen, die dank fortgesetzter Beobachtung immer wieder zutag treten, erweisen sich meistens als diesen selben Zonen angehörig. Im ersten

Teile dieser Arbeit sind solche Zonen als »Entwicklungszonen« bezeichnet worden, als Ausdruck dafür, daß sie über ihre mathematische Bedeutung hinaus, eine genetische Funktion besitzen, in dem Sinne, daß sie während des ganzen Zustandekommens des Kristalles als Zonen hervortreten. Es kann die Sachlage in etwas drastischer Weise so charakterisiert werden: Entwicklungszonen werden nicht einfach durch das Vorhandensein gewisser Formen bedingt; sie selber bedingen im Gegenteil die räumliche Verteilung der Formen am Kristall.

Es ist klar, daß diese Eigenschaft nicht jeder kristallographisch aufstellbaren Zone zukommt; am Anatas ist z. B. die Zone [001] entschieden keine Entwicklungszone, wenn sie auch am Kristall vorhanden sein mag. Hingegen wird es, insofern nur die Formenentwicklung ins Auge gefaßt wird, in manchen Fällen schwer zu entscheiden sein und auch vom subjektiven Ermessen abhängen, ob die Bezeichnung auf eine gegebene Zone anwendbar ist oder nicht. Zonen, deren Formen nur diesem einen flächenreichen Verband angehören, werden eindeutiger als Entwicklungszonen anzusprechen sein, als solche, deren Formen eine mehrfache zonale Beziehung aufweisen. Am Anatas steht es ganz außer Zweifel, daß [110] eine Entwicklungszone darstellt, sie mag sogar als Prototyp einer solchen gelten; viel weniger sicher läßt sich dies von den Zonen [010] oder gar von [*uuw*] und [111] oder [011] sagen. Die Gründe, die gegen eine solche Annahme sprechen, ergeben sich von selbst beim Vergleich der Formenentwicklung der drei letztgenannten Zonen mit derjenigen von [110]. Wenn sie trotzdem als Entwicklungszonen ins Auge gefaßt werden, so geschieht dies aus folgenden Gründen.

Von der Zone [010] wurde gezeigt, daß sie in der Entwicklung auch frei von [110] sein kann; die Formen {*h0l*} sind nicht nur als Stellvertreter der Kanten von Formen {*hhl*} aufzufassen. Somit fällt die Möglichkeit, die Formen {*h0l*}, als genetisch an Querzonen [*l0h*] gebunden, zu deuten, weg. Die Zone ist überdies noch als Ganzes eine recht persistente (siehe I. Teil Tabelle 4 und 6).

Die Zone [*uuw*], die sensu stricto am Anatas gar nicht vorhanden ist, führt in dem bereits erläuterten Sinne (I. Teil S. 539) eine Reihe höchst komplizierter Formen, die in keinem andern wichtigen Verbande stehen. Die sehr auffällige Beziehung zueinander, wie auch die starke Persistenz von {1.5.19} (ein Grund für das besondere Hervortreten gerade dieser Form ist, vom Standpunkte des Vorhandenseins der Zone [*uuw*] bereits angedeutet worden) lassen auf eine eigenartige, artcharakteristische Nebenentwicklung von schwankender Orientierung schließen.

Die Zone [111] kann (abgesehen von den wichtigen Formen {110}, {112}, {011}, die aber den Zonen [110] bzw. [010] angehören) lediglich auf Grund der Form {352} aufrecht erhalten werden. Soll hier wirklich

von Entwicklungszone gesprochen werden, so muß der Wegfall vieler augenfälliger morphologischer Kennzeichen (I. Teil Fußnote S. 535) erklärt werden (siehe unten S. 16). Die rein morphologische Beurteilung würde sich in diesem Fall als gänzlich unzulänglich erweisen. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Zone [011]. Die neben {010}, {111} und {011} nur {133} führt.

Sollen »Entwicklungszonen« tatsächlich eine tiefere Bedeutung mit Bezug auf Wachstumserscheinungen besitzen, wie dies angenommen wurde, so wird es nicht erstaunen, wenn die rein morphologische Betrachtung keine hinreichende Kriteria zu liefern im Stande ist. Denn es steht zu erwarten, daß, wenn Kristallstruktur und Wachstum sich überhaupt koordinieren lassen, sich auch in den **strukturellen Eigenschaften der Entwicklungszonen** irgend welche grundlegenden Züge erkennen lassen müssen, ohne welche die Definition einer Entwicklungszone gar nicht möglich wäre. Es muß darum untersucht werden, ob die Formenverbände, wie sie die Zonen [110], [010], [*uuw*], [111], [011] darstellen, gemeinsame Beziehungen zur Anatasstruktur aufweisen.

Am nächsten liegt es, die Frage zu stellen, ob schon in der fundamentalen Grundbedingung für die Zugehörigkeit einer Form zu einer Zone, nämlich in dem Parallelsein mit bestimmten Richtungen im Kristall, irgend eine Eigenschaft von Bedeutung erkannt werden kann. Die Fragestellung lautet also dahin, ob den Achsen der Entwicklungszonen strukturell irgend eine besondere Eigenschaft zukommt. Der Vergleich mit dem Teil IIB dieser Arbeit zeigt sofort, daß die fraglichen Richtungen, [110], [010], [111], [011], und ein [*uuw*] zwischen [551] und [331] tatsächlich eine Eigenschaft gemeinsam haben, die darin besteht, daß sie alle unter denjenigen Richtungen zu finden sind, die bei der Analyse der Struktur als die Verbindungsgeraden nächstgelegener Atome im Elementarparallelepiped festgestellt wurden. Die Richtung [551] stellt eine Verbindungsgerade zwischen *Ti*- und *O*-Atomen dar, alle übrigen solche zwischen *Ti*- und *Ti*-Atomen.

Der Vergleich mit den im Teil IIB angegebenen Zahlenwerten zeigt ferner die Tatsache, daß unter den verschiedenen in Betracht kommenden Richtungen, es diejenigen sind, längs welchen die Atomabstände am kürzesten sind, die hier besonders als Achsen von Entwicklungszonen am Kristall eine Rolle spielen. Es besteht sogar ein auffallender Parallelismus zwischen der morphologischen Wichtigkeit der Zone und der Größe des Atomabstandes längs der betreffenden Zonenachse. So ordnen sich (siehe S. 12) die nicht polaren Richtungen nach der Reihenfolge [110], [100], [101], die genau mit der Ordnung übereinstimmt, die auf Grund ihrer Wichtigkeit den Zonen zugeschrieben werden muß. Diesen Zonen schließt sich noch [111] an, mit einer ähnlichen Bedeutung wie [101]. Der Mittelwert der beiden Atomabstände längs dieser Geraden ist auch von ganz ähnlicher Größe wie diejenige längs [101]. Von den beiden übrigen polaren Richtungen mit kür-

zerem Atomabstand, nämlich [131] und [331] spielt nur letztere eine Rolle als Achse einer Entwicklungszone; diese ist, wie aus dem I. Teil bekannt, in engster Weise verknüpft mit der Zone [551], deren Achse ihrerseits dem kürzesten Abstand zwischen *Ti*- und *O*-Atomen entspricht, so daß auch für die Verbindungsgeraden letzterer Art sich der Atomabstand als maßgebender Faktor hervorhebt.

Zusammenfassend läßt sich also die auffallende Tatsache festhalten, daß beim Anatas von allen Zonen, welche auf Grund der allgemeinen morphologischen Betrachtug als Entwicklungszonen oder wenigstens als wahrscheinliche Entwicklungszonen bezeichnet wurden, die Achsen in ihren Richtungen mit den kürzesten Verbindungsgeraden nächst gelegener Atome im Elementarparallelepiped zusammenfallen.

Soweit die den Entwicklungszonen zugrunde liegenden Struktureigentümlichkeiten; es mag jetzt versucht werden, an der Hand derselben die hervorstechende Bedeutung der Zonen zu erklären. Dies gelingt auf Grund einer einzigen Annahme über das Zustandekommen eines raumgitterartig struierten Kristalles.

Es wird postuliert, daß die einzelnen Bausteine des Raumgitters mit Kräften versehen sind, welche neue Teilchen (Atome, Moleküle) anzuziehen im Stande sind, und in räumlich genau fixierten Lagen festzuhalten vermögen. Eine solche Hypothese scheint unumgänglich notwendig zu sein, wenn man zu einer irgendwie anschaulichen Vorstellung des Wachstums eines Raumgitters gelangen will. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß eine solche Annahme in keiner Weise etwas über die Natur dieser wirksamen Kräfte voraussetzt. In ihrem Endeffekt nämlich wirken die Kräfte, als ob sie gerichtet wären und zwar gerichtet nach den Verbindungsgeraden nächst gelegener Bausteine des Raumgitters. Die Folgen einer solchen Annahme lassen sich zunächst ganz allgemein verfolgen.

Unter der Voraussetzung, daß nur eine solche Kraft wirksam sei, ist es selbstverständlich, daß es auch nur eine Fläche geben kann, deren Normale parallel der Kraftrichtung liegt und welcher infolgedessen die von der Kraft bewirkten Stoffanlagerung in vollem Umfang zugute kommt. Diese Fläche wird eine Wachstumsgeschwindigkeit besitzen, welche größer ist als diejenige irgend einer anderen Fläche, und wird demzufolge als Begrenzungselement des Kristalls verschwinden. Eine Fläche, deren Normalenrichtung senkrecht zur Kraft gerichtet ist, wird von dem angezogenen Stoff gar nichts erhalten und besizt aus diesem Grunde absolut langsames Wachstum, womit ihr auch eine wichtige Rolle als Kristallumgrenzungselement gesichert ist. Absolut langsam wachsende Flächen dieser Art gibt es bei einer wirksamen Kraft unendlich viele; sie ordnen sich zu einer Zone, deren Achse eben die Richtung der anziehenden Kraft ist. Es erscheint höchst wahrscheinlich,

daß diese Zone alle Eigenschaften einer Entwicklungszone aufweisen müßte. Von Flächen, deren Normalen schief zur Kraft stehen, wird unten noch die Rede sein.

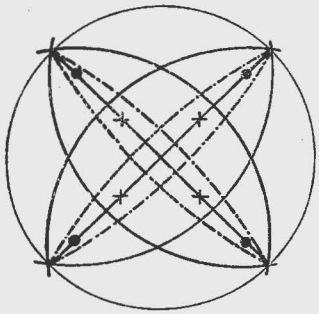
Sobald mehr als eine wirksame Kraft vorausgesetzt wird, werden die Verhältnisse sehr viel komplizierter, und es erscheint müßig, rein spekulativ denselben nachzugehen. Nur so viel sei gesagt: denkt man sich zwei Kräfte als am Kristall tätig, so muß die isolierte, rasch wachsende Fläche in Wegfall kommen, da es offenbar unmöglich ist, daß eine Flächennormale gleichzeitig parallel beiden Kraftrichtungen gelegen ist, insofern sich diese schneiden. Hingegen schneiden sich die zwei Zonen, deren Achsen die zwei Kraftrichtungen sind, in einer Fläche, welche in Bezug auf beide Kräfte absolut langsames Wachstum aufweisen wird, da ihre Normalenrichtung auf beiden Kräften senkrecht steht. Unter allen Formen der beiden Entwicklungszonen, die ja nach dem Gesagten gegenüber allen anderen bevorzugt sein müssen, erhält jetzt diese Schnittfläche ganz besonders hervorstechende Wichtigkeit. Die oftmals hervorgehobene Bedeutung der Schnittflächen zweier Zonen erhält so, unter der Voraussetzung wenigstens, daß es sich um Entwicklungszonen handelt, einen genetisch leicht faßbaren Hintergrund.

Allgemein wird die Beziehung wohl bestehen bleiben, daß bei komplizierteren Verhältnissen des Aufbaus, die Hauptzonen der Entwicklung am Kristall sich möglichst dem idealen Fall nähern werden, der darin besteht, daß die betreffenden Zonenachsen parallel zu den Kraftrichtungen stehen.

Bei der Auswahl einer dieser Anforderung entsprechenden Lage mag noch ein weiteres Prinzip sich geltend machen, nämlich das Streben nach symmetrischer Lage zu den Kraftrichtungen. Im erwähnten Fall des Vorhandenseins zweier Kräfte ist es wohl denkbar, daß nicht die zwei Entwicklungszonen selber zur Ausgestaltung kommen werden, sondern eine Zone, die eben symmetrisch zu beiden Kräften liegen würde, und die sozusagen eine abgeleitete Entwicklungszone darstellen würde. Mutmaßlich würde diese Zone neben der zweifach bevorzugten Fläche noch diejenigen enthalten, deren Normalenrichtungen gleiche kleinste Winkel gegen beide Kraftrichtungen einschließen. Die Entwicklung wäre in ihrem Endeffekt dann so, als ob die Achse der abgeleiteten Entwicklungszone Kraftrichtung wäre; sie kann dies natürlich noch obendrein sein, so daß die Zone dann zugleich primäre wie auch abgeleitete Entwicklungszone wäre, was ihre Wichtigkeit nur erhöhen müßte. Endlich ist noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß von einem und demselben Kraftsystem, sowohl primäre wie auch abgeleitete Entwicklungszonen zur Ausbildung gelangen, wobei je nach Umständen die eine oder die anderen die wichtigeren sein könnten und voller zur Ausbildung gelangen würden.

Auf den konkreten Fall des Anatas übertragen folgt aus dieser Betrachtungsweise, daß die bereits erwähnten Verbindungsgeraden nächst gelegener Atome, nämlich [001], [101], [010], [110], [111], ferner auch [*uuw*] ([551] — [331]) alle oder zum Teil als Richtungen wirksamer Anziehungs- und Bindungskräfte anzusprechen sein werden. Nach dem aufgestellten allgemeinen Prinzip ist dies namentlich von [110], [111], [010], [011], [*uuw*] zu erwarten, welche ja, wie schon erwähnt, Achsenrichtungen von Entwicklungszonen sind. Es seien die verschiedenen Möglichkeiten einzeln besprochen, zunächst unter der Annahme, daß jeweils nur eine wirksame Kraft vorhanden ist.

Fig. 12.



Kraftrichtungen und zugehörige Zonen am Anatas.
• = Ausstichpunkte der Richtungen [551].
× = Ausstichpunkte der Richtungen [111].

Wird die Richtung [110] als Kraftrichtung angesprochen, so gilt dies auch für die Richtungen [1$\bar{1}$0], [$\bar{1}$10], [$\bar{1}\bar{1}$0], von welchen aber je zwei sich nur durch den Sinn unterscheiden. Die Flächen der Zone [110] haben naturgemäß alle Normalenrichtungen senkrecht zu [110] und weisen infolgedessen absolut langsames Wachstum gegenüber dieser Kraft auf. Hingegen ist nur die Normale von {001}, der Basis gleichzeitig senkrecht auf [1$\bar{1}$0]. Die Normalen aller übrigen Flächen stehen schief zu [1$\bar{1}$0], und zwar ist der Winkel umso kleiner, je spitzer die Form, bis sie für {110} gleich 0 wird. Die Bedeutung dieser Tatsache für die einzelnen Formen wird weiter unten noch quantitativ zu verfolgen sein, es genügt an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß, da eine immer größer werdende Komponente der Kraft den Flächen zukommt, zunehmend günstige Wachstumsbedingungen geschaffen werden, infolgedessen fortwährend schlechtere für die Entwicklung. So haben alle Formen der Zone [110] gegenüber einer Kraftrichtung besonders günstige Entwicklungsbedingungen, gegenüber der anderen nur solche, insofern die Form eine stumpfe ist.

Die Formen der Zone [010] haben sämtlich Normalenrichtungen, die schief zu den Richtungen [110] [1$\bar{1}$0] stehen und sind deshalb gegenüber den Formen der Zone [110] benachteiligt. Zu bemerken ist jedoch, daß die von dieser Zone bedingte Lage keine ganz willkürliche ist. Die Zone selbst ist nämlich symmetrisch mit Bezug auf die Kraftrichtungen [110] [1$\bar{1}$0], so daß die Formen der Zone [010] derartige sind, daß sie Normalenrichtungen haben, die gleiche Winkel mit beiden Kraftrichtungen einschließen. Die Zone [010] wäre somit eine abgeleitete Entwicklungszone für Kräfte [110] was zweifellos eine bevorzugte Entwicklung gegenüber den ditetra-

gonalen Formen bedeutet, die ja ungleiche und willkürliche Lage gegenüber den beiden Kraftrichtungen aufweisen. Am ehesten sind solche ditetragonale Formen als Vizinalen zu Formen einer der Hauptzonen zu erwarten und namentlich dort, wo die Entwicklungsbedingungen am wenigsten gut und scharf definiert sind, da unter diesen Umständen am leichtesten eine Verschiebung aus der Zone heraus zu gewärtigen wäre. In Betracht kommen daher vor allem die spitzen Formen der Zone [010], in erster Linie natürlich auch das Prisma II. Stellung; denn für diese Formen haben die Winkel zwischen Normalenrichtung und Kraftrichtung schon stark abgenommen und somit die allgemeinen Entwicklungsbedingungen sich verschlechtert. Beim Prisma ist der Winkel von 90° bereits auf 45° gesunken.

Eine wirksame Kraft in der Richtung [111] bedingt weitere solche in Richtungen [1$\bar{1}$1], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}\bar{1}$1], sowie nach den Richtungen der unteren Quadranten. Sie ist polar, was ihre Stellung im System unsicher macht. Diese Mannigfaltigkeit erschwert die Beurteilung der Verhältnisse in den zugehörigen Entwicklungszonen, indem die Normalenrichtungen der Formen aus diesen Zonen zwar jeweils senkrecht auf einer dieser Kräfte stehen, dagegen aber verschieden schiefe Winkel zu den anderen dreien bilden. Unter diesen Umständen ist es eine reine Spekulationsfrage, zu deren Lösung kaum genügend Unterlage vorhanden ist, wie der Gesamteffekt sich am Kristall äußern müßte. So viel scheint sicher: bevorzugte Formen müssen sein {110} und {011} indem diese beiden die Eigenschaft haben, auf jeweils zwei Kraftrichtungen senkrechte Normalen zu besitzen. Im übrigen ist ein markantes Hervortreten der Zone bei diesen etwas unbestimmten Verhältnissen gar nicht zu erwarten, da ceteris paribus das Wachstum aller Formen der Zone wohl ein rascheres sein müßte, als bei Vorhandensein von Kräften [110] in der Entwicklungszone [110]. Auch heben sich die Formen weniger stark ab von denjenigen allgemeiner Lage.

Es muß da an eine andere Möglichkeit gedacht werden, nämlich daran, daß die Formenentwicklung eine zu allen Kräfterichtungen mehr symmetrisch gelegene Zone, eine abgeleitete Entwicklungszone bevorzugen wird. Eine in dieser Beziehung begünstigte Zone wäre [110]. Die Formen dieser Zone liegen mit Bezug auf zwei Kräfte [111] vollkommen symmetrisch, und zwar so, daß sich ihre Normalen gegenüber beiden Kraftrichtungen möglichst der 90° Lage nähern. Es liegt also der Fall vor von einer Zone, die zugleich primäre Entwicklungszone ist (für Kräfte nach [110]) wie auch eine abgeleitete (für zwei Kräfte nach Richtungen [111]). Namentlich die spitzen Formen der Zone und das Prisma müssen auf Grund der zwei [111] Kräfte günstige Entwicklungsmöglichkeiten aufweisen, da die Normalenrichtungen dieser Formen gegen beide Kraftrichtungen Winkel einschließen, die immer mehr gegen 90° hintendieren, was in der Prismenlage erreicht wird. Die stumpfen Formen sind gegenüber diesen zwei Kräften ungünstiger gestellt,

doch wird das Verhältnis zu einer dritten Kraft [111], deren Zone die [110]-Zone durchquert, auch hier die Entwicklungsmöglichkeiten verbessern. Die Form {112} hat eine Normalenrichtung, die senkrecht auf dieser dritten Richtung steht, und auch Formen, die wenig von {112} abweichen, werden von dieser Lage bevorzugt werden. Eine quantitative Behandlung dieser Verhältnisse erfolgt weiter unten.

Die Stellung der Zone [010] ist gegenüber den Kräften [111] ebenfalls eine symmetrische; auch hier liegen die Verhältnisse einer abgeleiteten Entwicklungszone vor. Die Lage der Flächennormalen gegenüber den Kraftrichtungen ist im Mittel der 90° Lage weit weniger angenähert als im letzten Fall; insofern nur die zwei nächstliegenden Kraftrichtungen berücksichtigt werden, nehmen die Entwicklungsmöglichkeiten von der Basis bis zur Form {011}, die eine auf beiden Kräften senkrechte Normale hat, andauernd zu, um dann gegen das Prisma hin wieder abzunehmen.

Die Diskussion der Verhältnisse bei Vorhandensein von wirksamen Kräften nach [010] und [100] gestaltet sich im wesentlichen ähnlich wie bei den Kräften [110]. Was dort von den beiden Zonen [110] und [010] gesagt wurde, kann hier wiederholt werden, wobei allerdings die Rolle der beiden Zonen vertauscht werden muß. Alle Formen von [010] sind jetzt in der Entwicklung bevorzugt (unter besonderer Betonung der stumpfen Formen), die Zone [110] wäre hier die abgeleitete Entwicklungszone. Die Annahme von Kräften nach [011], was das Vorhandensein von solchen nach [0$\bar{1}$1], [101], [$\bar{1}$01] mit sich bringt, ähnelt dann ihrerseits dem für [111] besprochenen Fall. Hier wie dort ganz schwaches Hervortreten der eigentlichen Entwicklungszonen, so daß die Hauptwirkung der Kräfte in der Herausbildung von abgeleiteten Entwicklungszonen erblickt werden muß. Auch hier sind es die Zonen [110] und [010], die als solche in Betracht kommen, doch steht jetzt die Zone [010] weit günstiger da als [110].

Eine wirksame Kraft nach [001] würde das starke Hervortreten der Zone [001] als Entwicklungszone bedingen. Da es sich um eine singuläre Kraftrichtung handelt, käme eine Herausbildung von abgeleiteten Entwicklungszonen nicht in Betracht.

Kräfte nach den zusammengehörigen Richtungen von [551] und von [331] werden in ihrer Wirkungsweise ganz analog den [111] Kräften sein. Einerseits können sie eine eigentliche Entwicklungszone [551] bzw. [331] hervorrufen, daneben aber auch solche abgeleiteter Natur. Als solche kommen in Betracht wiederum [110] und [010] mit sehr starker Bevorzugung der Zone [110]. Diese liegt wieder in vollkommen symmetrischer Lage zu zwei der Kraftrichtungen, und zwar so, daß wenn auch die spitzen Formen innerhalb der Zone die bevorzugtesten sind, so doch die Normalenrichtungen aller Formen nur um weniges aus der 90° Lage gegenüber den Kraftrichtungen wegstehen. Eine dritte Kraft [551] oder [331] ist so orien-

tiert, daß ihre Entwicklungszone die Zone [110] in ihrem inneren Teile durchquert, nämlich in der Form {1.1.10} bzw. {116}, die dann analog {112} als Schnittfläche der abgeleiteten Entwicklungszone mit der primären Entwicklungszone besonders bevorzugt sein müsste.

Gilt es nun aus den so zusammengestellten Tatsachen das Fazit zu ziehen, so muß zunächst festgestellt werden, daß es nicht zulässig erscheint, eine wirksame Kraft nach [001] postulieren zu wollen. Das vollständige Fehlen der Zone [001] am Anatas ist, wie aus den Untersuchungen vom ersten Teile hervorgeht, eine durchaus charakteristische Erscheinung, während dem die Stellvertretung durch eine abgeleitete Entwicklungszone in diesem Falle nicht möglich ist. Es wird später am Rutil dargetan werden, wie markant die Prismenzone in Erscheinung tritt, sobald eine singuläre Kraft nach [001] orientiert ist.

Bezüglich der an erster Stelle behandelten Kräfte ist zusammenfassend zu betonen:

a) Die Kräfte nach [010], [110], [111], [011] bevorzugen alle die Zonen [110] und [010] gegenüber allen anderen Zonen am Kristall; sie stellen sich also diesbezüglich gleichwertig.

b) Bevorzugt wird die Zone [110] gegenüber der Zone [010] (wie es die morphologische Untersuchung des ersten Teiles unzweideutig fordert) nur von den zwei Kräften [110] und [111]. Von der Kraft [110] geschieht dies, weil die Zone [110] die Entwicklungszone selber der Kraft ist; von der Kraft [111], weil die Zone [110] die abgeleitete Entwicklungszone darstellt, welche der eigentlichen Entwicklungszone [111] am nächsten verwandt ist. Kräfte nach [010], [101] würden Erscheinungen hervorrufen, die zu den genannten als reziprok zu bezeichnen wären, und die Bevorzugung von der Zone [010] gegenüber [110] zur Folge hätten.

So bleibt bei der Beurteilung der Frage, welche Kräfte für das Zustandekommen der Anatasstruktur als möglich und notwendig erscheinen, die Wahl nur zwischen drei Fällen übrig:

1. Kräfte nach [110]
2. » » [111]
3. » » [110] + [111]

} sind die einzig vorhandenen, oder wenigstens die einzigen, die sich Geltung verschaffen[1]).

Ad 1. Die Verhältnisse, wie die Kräfte nach [110], als einzige Kraftrichtung hervorrufen, (Bevorzugung stumpfer Formen sowohl in der Zone [110] wie in der Zone [010], bei starker allgemeiner Hervorhebung der ersteren Zone), stellen im Grunde nichts anderes dar, als die allgemeinen Charakteristika der »rein pyramidalen« Kombinationsgruppen, wie sie aus der durchgeführten Statistik hervorgingen. Auch dort war die Entwicklung in der [110]-Zone ausschließlich auf Formen zwischen {111} und Basis

1) Betreffs dieser Alternative siehe unten.

beschränkt und in der Zone der Bipyramiden II. Stellung auf Formen zwischen {031} und Basis. Die vollständige Parallelisierung wird erst versucht werden können, nachdem die Entwicklungsverhältnisse auch für die einzelnen Formen quantitativ verfolgt worden sind (siehe unten), doch ist die bereits betonte auffällig genug, um die Vermutung auszusprechen, daß

Die »rein pyramidalen« Kombinationen das Erzeugnis von Wachstums- und Entwicklungsverhältnissen sind, die vorwiegend aus der Tätigkeit von wirksamen Kräften nach [110] hervorgehen.

Ad 2. Eine der obigen gleichzusetzende Übereinstimmung zwischen Morphologie und den aus der Anwesenheit von Kräften nach [111] gefolgerten Entwicklungserscheinungen ist nicht zu konstatieren. Eine Gruppe von Kombinationen, in welchen spitze Formen stark über alle anderen vorherrschen, ist nicht zu verzeichnen gewesen. Einzig die ganz seltenen Kristalle von langprismatischem Habitus und vorherrschendem {110} könnten als solche gelten, indem das Prisma I. Stellung, wie bereits erwähnt, über allen anderen Formen das voraus hat, daß sie eine Normalenrichtung hat, die auf zwei Kräften [111] senkrecht steht. Es wäre dieser Umstand ein plausibler Grund für das Vorherrschen dieser Form am Kristall.

Alles in allem scheint es, daß eine Tätigkeit von [111]-Kräften für sich allein keine besondere Bedeutung erlangt.

Ad 3. In dem Fall, daß nach den zwei Richtungen [110] [111] Kräfte gleichzeitig und nahezu gleichwertig wirksam wären, ergeben sich Entwicklungsmöglichkeiten, welche die bis jetzt besprochenen an Vielseitigkeit beträchtlich übersteigen. Die Hervorhebung der beiden Hauptzonen und ganz besonders von [110] bleibt bestehen, doch dehnen sich die Gelegenheiten zur Entwicklung bis zu den spitzen Enden der Zonen aus. So kann beispielsweise in der Zone [110] das Auftreten von stumpfen Formen auf Grund der [110]-Kräfte wie bis jetzt vor sich gehen; das Hinzutreten derjenigen nach [111] wird aber das Ungünstige in der Lage der spitzen Formen (und speziell von {110}, deren Normale parallel einer [110]-Kraft steht) zum Teil oder ganz aufheben, ({110} hat eine Normale, die senkrecht auf zwei [111]-Kräften steht) und so das Zustandekommen auch dieser Formen gestatten. Damit ist die Möglichkeit geschaffen, daß in der Zone [110] die Formenentwicklung jetzt von der Basis bis hinunter zum Prisma spannt. Ganz ähnlich verhält es sich in der Zone [010]. Man ersieht, daß diese Verhältnisse in vollständiger Übereinstimmung stehen mit denjenigen, die sich auf Grund der statistischen Untersuchung für die Gruppe der »prismatischen« Kombinationen aufstellen ließen. Die Analogie geht aber noch weiter. Gedenkt man nämlich noch der Möglichkeit des Auftretens der eigentlichen Entwicklungszone [111], die ja durch das Vorhandensein der Kräfte nach diesen Richtungen gegeben ist, so erhöht sich die Entwicklungs-

möglichkeit um ein weiteres. Nun hat aber gerade die Form {352}, an die das Hervortreten der [111]-Zone gebunden ist, die Eigenschaft, daß sie durchaus auf prismatische Kombinationen beschränkt ist.

So läßt sich auf Grund der Annahme des Zusammenwirkens von Kräften nach [110] und [111] die Charakterisierung der »prismatischen« Kombinationen bis in Einzelheiten verfolgen.

Das Auftreten der Formen der Zone [*uuw*] muß noch in Betracht gezogen werden; es erfolgt sowohl an »rein pyramidalen« Kombinationen wie an »prismatischen«. Die Entwicklung findet statt um die Basis herum innerhalb eines Gürtels zwischen der Zone [551] und [331] (siehe erster Teil S. 539, 540), so daß die Formen sich dort scharen, wo die Zonenkreise der Entwicklungszonen am engsten beieinander sind. Das heißt aber, daß sich solche Formen einstellen, deren Normalenrichtung möglichst senkrecht auf zwei Kräfte [*uuw*] = [551], [331] stehen, was nach den gewonnenen Anschauungen auch die günstigste Lage bedeutet. So dürfte es erscheinen, daß diese wirksamen Kräfte bei beiden Hauptkombinationsgruppen sich einstellen und die Wirkung der sonst vorhandenen Kräfte ergänzen können. Die »schwankende« Natur dieser »Zone« und ihre Ausgestaltung zu einem etwas unregelmäßig besetzten Kranz oder Gürtel ließe sich auch so erklären, daß bald die eine, bald die andere Kraft vorwiegend würde, oder dann auch beide zusammen gleichmäßig wirksam wären.

Um noch einmal zusammenzufassen: Die beiden Hauptgruppen von Kombinationen, welche als »rein pyramidale« und »prismatische« unterschieden wurden, sind als Produkt von unterschiedlichen Anziehungs- und Bindungskräften welche beim Wachstum des Kristalles in Erscheinung treten, anzusehen. Erstere sind das Produkt von Kräften vorwiegend nach [110], letztere von zusammenwirkenden Kräften [110] und [111]. In beiden Fällen können noch Kräfte nach [*uuw*] hinzukommen.

Die obige Schlußfolgerung wirft zwei Fragen auf, deren eine dahin autet, ob die so postulierten Kräfte die einzig vorhandenen seien oder nur diejenigen, welche sich in ihrer Wirkungsweise Geltung verschaffen. Da die Kräfte, an deren Anwesenheit jetzt endgültig festgehalten werden muß, einerseits den absolut kürzesten[1]) *Ti*-*Ti*-Abständen entsprechen,

1) Von der Richtung [111] ist bekannt, daß sie einerseits den kürzesten Abstand überhaupt zwischen *Ti*- und *Ti*-Atom umfaßt, andrerseits aber auch einen bedeutend größeren. Der Mittelwert hat annähernd gleiche Größe wie der Atomabstand längs [011]. Da [111] eine größere Rolle spielt als [011] ist anzunehmen, daß der einfache Mittelwert keine Rolle spielt, sondern daß der ganz kleine Abstand ein ausschlaggebendes Moment ist und bei der Mittelwertbildung mit einem Gewicht versehen werden müsste. Das Vorwiegen der [111]-Richtungen hat ein strukturelles Gegenstück in dem augenfälligen Hervortreten der bisphenoidischen Anordnung der *Ti*-Atome (s. Teil II B).

andrerseits aber auch dem kürzesten *Ti-O*-Abstand, so könnte es erscheinen, daß diese Kräfte die einzigen seien, welche eine stärkere Annäherung der Atome zu bewerkstelligen imstande sind. Wenn dies zutrifft, so könnte von Kräften in den übrigen Richtungen vermutet werden, daß sie in Tat und Wahrheit vorhanden sind, aber zu schwach sind (was sich in den größeren Atomabständen kundtut), um sich größere Geltung zu verschaffen. Von Kräften nach [010] wäre im speziellen anzunehmen, daß entsprechend dem Atomabstand in dieser Richtung, welcher der Größe nach zunächst auf denjenigen nach [110] folgt, sie eine nur teilweise voll entwickelte Zone hervorzurufen imstande sind. Auch die Kräfte nach [011] verursachen das schwache Hervortreten einer Zone ([011]) als Entwicklungszone. Namentlich bei prismatischen Kombinationen mit {010} ist dies der Fall (I. Teil Tabelle 2). Demnach würden solche Kräfte die auch sonst konstatierte Mannigfaltigkeit dieser Gruppe erhöhen. Auch die Kristalle mit langprismatischem Habitus mögen Erzeugnisse solcher Kräfte sein. Bei der Kraft nach [001] ist die Wirkung bereits so schwach, (sehr großer Atomabstand), daß eine Entwicklungszone die ihr entspricht, gar nicht mehr in Erscheinung tritt. Auch für Kräfte entsprechend den Verbindungsgeraden *Ti-O*, läßt sich ein ähnlicher Standpunkt einnehmen.

Die Kräfte [110] liegen alle in einer Ebene, nämlich (001), und in dieser liegen auch diejenigen nach [010], insofern solche überhaupt anzunehmen sind. Ferner sind aber auch die Kräfte nach den Richtungen [551] nur um wenige Grad aus dieser Ebene verschoben. Es hat also den Anschein, als ob die Basisebene in bezug auf diese wirksamen Kräfte eine ganz spezielle Rolle spielt. Es äußert sich diese besonders darin, daß der Kristall die Tendenz zur Polymerisation nach der Ebene (001) aufweist (P. Niggli, diese Zeitschrift **56**, S. 121) das heißt einen fortwährenden Drang zum Stoffansatz nach in der Polymerisationsebene liegenden Richtungen. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß Formen, deren Normalenrichtungen in diese Polymerisationsebene fallen, einen starken Stoffansatz aufweisen werden und deshalb nicht zur Entwicklung kommen werden. Deshalb auch das Ausbleiben einer richtig entwickelten Prismenzone am Anatas. Im Gegensatz zu einer solchen Anordnung der Dinge steht die singuläre Polymerisationsrichtung gewisser Mineralien (z. B. [001] beim Rutil), bei denen dann die Prismenzone stark entwickelt ist.

Es erhebt sich zweitens noch die Frage, warum die Kräfte, deren Anwesenheit für die Erklärung des Zustandekommens des Kristallgebäudes mit charakteristischer Formenführung und Zonenentwicklung notwendig erscheint, nicht in allen Fällen die gleich intensiven sind, warum eine Kraft vorwiegend vorhanden sein kann oder nur untergeordnet. Die Beantwortung dieser Frage soll hier nicht versucht werden, sondern verschoben werden, bis die geplanten paragenetischen Studien eine Untersuchung auf

breiterer Grundlage gestatten werden. Nur kurz sei über die vorläufig gehegten Vorstellungen betreffend einer Lösung folgendes mitgeteilt.

Die Annahme einer Kraft nach einer kristallographisch definierten Richtung ist gleichzeitig eine Annahme von chemisch ganz bestimmtem Charakter. So sind die Geraden [110], [111], wie schon erwähnt, Verbindungen zwischen *Ti*- und *Ti*-Atom. Stellen diese Richtungen die einzigen Kraftrichtungen dar, so hat dies chemisch zu bedeuten, daß nicht *Ti*- und *O*-Atome sich anziehen, sondern Moleküle von mindestens der Zusammensetzung TiO_2. Schon die Konstellation von *O*-Atomen um ein zentrales *Ti*-Atom herum, wie die Strukturbetrachtung sie ergab (siehe Fig. 11), läßt vermuten, daß in Wirklichkeit die Moleküle viel komplexer gebaut sein können. So ließen sich z. B. Moleküle wie TiO_4-*Ti*, oder TiO_6-Ti_2 leicht herauslesen. Demgegenüber ist die Gerade [551] eine Verbindungsgerade zwischen *Ti*- und *O*-Atom, so daß im Gegensatz zum letzteren Fall, in welchem eine Ionisation der Lösung nicht angenommen werden braucht, jetzt die Möglichkeit des Hineinspielens von Ionen gegeben erscheint. Da aber eine erhebliche Ionisation von TiO_2 aus anderen Gründen wohl abzulehnen sein wird, ist eher an eine Hydrolyse von $TiCl_4$ zu denken, die in Analogie mit der Zinnsteinbildung viel Wahrscheinlichkeit hat.

Diese Andeutungen werden genügen um folgende Punkte klarzumachen.

Beim Prozeß des Gitteraufbaues braucht durchaus nicht eine Einordnung der einzelnen und einfachsten Massenteilchen stattzufinden. Diese Erscheinung, die an gewissen Strukturen (z. B. am Pyrit und den isomorphen Nickel- und Cobaltverbindungen) viel mehr auf der Hand liegt, ja sogar selbstverständlich erscheinen mag, hat aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei einfacheren Strukturen Gültigkeit. Es braucht somit nicht jedes am Aufbau eines Raumgitters beteiligte Massenteilchen ein Gitterbaustein im eigentlichen Sinne des Wortes zu sein. Diese Bausteine können viel komplizierterer Art sein; ihre Natur muß wesentlich bedingt sein durch die in der Lösung vorgebildeten chemischen Komplexe, die dann als solche zu höheren Koordinationen — den Kristallen, zusammentreten. Ein solch komplexer Baustein kann in der endgültigen Aggregierung als solcher sichtbar bleiben, (die »Hanteln« am Pyrit z. B.) oder verloren gehen, indem zur Herstellung einer definitiven Gleichgewichtslage ein Ausgleich der »Motive« der Bausteine statthat.

Betrachtet man ein fertiges Raumgitter, so mögen die Verbindungsgeraden zwischen den einzelnen Massenteilchen alle als Kraftrichtungen gleichberechtigt erscheinen; jedenfalls kann das Hervorheben der einen und die Vernachlässigung der anderen als willkürlich bezeichnet werden. In der Tat sind zweifellos Kräfte längs allen in Betracht kommenden Richtungen tätig; ihre Funktion besteht in dem Zusammenhalten des Raumgitters als statisches Gebilde. Dagegen fallen für die Betrachtung des Gitter-

aufbaues alle solchen Kräfte in Wegfall, welche Massenteilchen aneinander ketten, die vor dem Einsetzen des Kristallwachstums zusammengetreten waren, also alle solchen Kräfte, die bereits innerhalb der eigentlichen Gitterbausteine tätig sind.

Denkt man sich chemische Valenzkräfte und Kristallbindungskräfte als nur graduell von einander verschieden und im fertigen Raumgitter überhaupt nicht voneinander zu unterscheiden, so muß man doch insofern scharf zwischen beiden differenzieren, als es nur die letzten sind, die der Kristallentwicklung das Gepräge aufsetzen.

Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, daß die äußeren Bildungsbedingungen, besonders der Zustand der Lösungen, die Temperatur, die Konstitution der molekulardispersen Phase usw., die zweifellos die Beschaffenheit der chemichen Komplexe beeinflussen und modifizieren können, auch Wechsel in der Betätigung der spezifischen Kristallbindungskräfte mit sich bringen müssen. Paragenetische Studien müssen dazu verhelfen, einigermaßen gesicherte Begriffe über die bei der Bildung waltenden Zustände zu erlangen. Um nur ein Beispiel zu zitieren, wäre es von größter Wichtigkeit zu wissen, ob das Erscheinen von Formen der »Zone« [551] von irgendwelchen Anzeichen für das Vorhandensein von Halogen (wie das paragenetische Auftreten von halogenführenden Mineralien, Apatit, Flußspath u. dgl.) konstanterweise oder wenigstens häufiger nachzuweisen wäre. So greifen die Fragen nach Kristallmorphologie, Kristallstruktur und Mineralparagenese unzertrennlich ineinander und werden richtig koordiniert Lösungen zu Fragen bieten, die wegen ihrer Subtilität bis jetzt nur wenig zum Gegenstand genauer Forschung gemacht worden sind.

2. Die Formenentwicklung am Anatas.

Die einzige Beziehung zwischen den Kräften und den Entwicklungsbedingungen, die bis jetzt in Betracht gezogen wurde, ist diejenige der räumlichen Lage der Kraftrichtung gegenüber der Flächennormale. Nach den Betrachtungen von S. 15 ff. handelt es sich dabei um eine Beziehung, welche tatsächlich von fundamentaler Bedeutung ist, und zugleich geeignet, dem Vergleich der Entwicklungsmöglichkeiten verschiedener Zonen, oder verschiedener Teile derselben Zone, als Grundlage zu dienen. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eine mit der Flächenlage ganz unstetig variierende Größe ist, und daß zwei Flächen, welche eng benachbart sind, also praktisch dieselbe Lage gegenüber einer gegebenen Kraftrichtung haben, total verschiedene Wachstums- und Entwicklungsbedingungen aufweisen können. Muß also der Winkel zwischen Flächennormale und Kraftrichtung als maßgebender Grundfaktor betrachtet werden, so spielt doch die individuelle Einstellung einer jeden Fläche gegenüber diesem Faktor eine sehr wichtige Rolle, die eine Berücksichtigung verlangt,

wenn versucht werden soll, dem Einfluß der Anziehungs- und Bindungskräfte auf die Entwicklung der Formen näher nachzugehen. Die in der Einleitung (Erster Teil, S. 524) erwähnten Arbeit P. Nigglis bietet eine Grundlage zu Untersuchungen dieser Art, so daß der Hauptgedankengang dieses Autors hier zunächst kurz wiedergegeben werden mag, um dann als Ausgangspunkt der weiteren Betrachtung zu dienen.

Die Analyse einer Kristallstruktur ergibt die Tatsache, daß ein jedes Massenteilchen im Innern des Kristalls von weiteren Massenteilchen (gleicher oder verschiedener Art) nach ganz bestimmtem Motiv umgeben ist. Die Wiederholung dieses Motivs um jedes gleichartige Massenteilchen bedingt die Eigentümlichkeit der gegebenen Struktur, und gerade aus der konstanten Wiederhohlung des Baumotivs wurde die Berechtigung zur Annahme von gerichteten Kräften im Kristall gezogen. Offenbar kann das Motiv weiter oder enger umschrieben werden, jenachdem ob mehr oder weniger der umliegenden Massenteilchen in Betracht gezogen werden. Je größer man das Baumotiv faßt, umsomehr gerichtete Kräfte wird man logischerweise annehmen müssen. Es hat sich bereits gezeigt, daß gar keine Anhaltspunkte vorhanden sind, andere Kräfte in Rechnung zu setzen, als diejenigen die nach den kürzesten Verbindungsgeraden nächst gelegener Massenteilchen orientiert sind, so daß es statthaft erscheinen mag, nur diejenigen Massenteilchen zum Baumotiv zu zählen, welche die geringsten Abstände vom Ausgangsteilchen aufweisen.

Hat sich der Aufbau des Motivs um ein Teilchen herum vollständig vollzogen, so darf geschlossen werden, daß die anziehende Wirkung der Kräfte, welche vom Teilchen ausstrahlen, vollendet ist, und daß diese nur mehr festhaltende oder bindende Tätigkeit ausüben. Das Teilchen ist gleichsam abgesättigt. Von einem Massenteilchen, das im Gegenteil nur von einem Teil der ihm zukommenden weiteren Massenteilchen umgeben ist, derart, daß das Baumotiv noch unvollständig ist, muß angenommen werden, daß seine anziehende Kraft noch nicht erschöpft ist; es wird das Bestreben haben die noch fehlenden Glieder um sich herum zu koordinieren. Das Teilchen ist noch unabgesättigt.

Unabgesättigt müssen demnach alle Teilchen auf der äußersten Grenzschicht einer Kristallfläche sein, da sie offenbar nur einseitig von weiteren Teilchen umgeben sein können. Aber es zeigt die Überlegung weiterhin, daß auch Teilchen, die Schichten angehören, denen bereits andere schon vorgelagert sind, ebenfalls unabgesättigt sein können, dann nämlich, wenn ihnen nicht genügend weitere Massenebenen vorgelagert sind.

Nur wenn dies der Fall ist, d. h. wenn die eigene Massenebene genügend weit im Innern des Kristalls gelegen ist, wird ein Teilchen abgesättigt sein.

Es führt diese Überlegung dazu, das Wachsen (d. h. den Stoffansatz) eines Kristalls aufzufassen als die Äußerung des unab-

gesättigten Zustandes der Massenteilchen der extremen Grenzschicht (eventuell auch noch anderer Schichten), demzufolge die Teilchen bestrebt sind, noch weitere solche an sich zu binden.

Es ist ersichtlich, daß die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche am Kristall abhängig sein muß außer von

a) der Neigung der Flächennormale zur wirksamen Kraft, die um so stärker wirkt, je mehr sie sich in ihrer Richtung der Flächennormale nähert;

noch von

b) der Schichtdicke, die noch unabgesättigte Teilchen führt (innere Übergangsschicht oder Δ-Schicht nach P. Niggli).

Von Wichtigkeit wird noch sein

c) die Zahl der nach außen wirksamen Anziehungskräfte pro Flächeneinheit.

Es wird nötig sein, diese drei Bedingungen mathematisch zu fassen, um dann an Hand von ihnen die nähere Untersuchung der Formenentwicklung zu unternehmen.

a) Sind $[uvw]$ die Koordinaten einer Kraftrichtung, so ist der Cosinus des Winkels zwischen dieser Richtung und der Flächennormale einer Fläche (hkl) gegeben durch den Ausdruck

$$\cos \frac{[uvw]}{N(hkl)} = (uh + vk + wl) \cdot \frac{a^2 c}{a\sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2}\sqrt{a^2u^2 + a^2v^2 + c^2w^2}}$$

tetragonale Verhältnisse vorausgesetzt. Dieser Cosinus ist im Weiteren direkt verwendbar.

b) Eine Formulierung der Schichtdicke mit noch unabgesättigten Massenteilchen ergibt sich aus folgender Überlegung. Ist der Abstand zweier nächst gelegener Massenteilchen in der Richtung einer Kraft $[uvw]$ gegeben durch den Wert D, dann ist die Entfernung zwischen den zwei Ebenen E_0 E_1 einer Serie (hkl), in welchen diese Teilchen liegen, gegeben durch

$$d = D\left(\cos \measuredangle \frac{[uvw]}{N(hkl)}\right).$$

Weil D der kürzeste Teilchenabstand in Richtung der Kraft ist, und ist beispielsweise E_0 äußerste Grenzschicht, so folgt

1. daß alle Teilchen, welche auf Ebenen E_2 E_3 usw. liegen, welche mehr gegen das Innere des Kristalls gelegen sind als E_1, abgesättigt sein müssen.

2. daß im Gegenteil alle Teilchen, welche auf Ebenen E_{II} E_{III} liegen, die zwischen E_1 und E_0 liegen, z. T. unabgesättigt sein müssen, da noch Teilchen, die ihrem Baumotiv angehören, über E_0 hinaus liegen müßten,

aber noch gar nicht angelagert sind (E_0-Grenzschicht). Daraus folgt, daß die erste Ebene mit noch unabgesättigten Massenteilchen in einer Entfernung $= \frac{\delta}{r}$ (Schichtabstand, bzw. Unterteil desselben bei komplexen Gittern) gegen E_0 hin von der Fläche E_1 abstehen muß, so daß die gesamte Dicke der Schicht mit noch unabgesättigten Teilchen gegeben ist durch den Ausdruck

$$\Delta = d - \frac{\delta}{r}$$

Da dieser Ausdruck von der Kraftrichtung $[uvw]$, in welcher D gemessen wurde, abhängig ist, ist das betreffende $[uvw]$ jeweilens anzugeben, etwa als Δ_{uvw}.

c) Das letzte Verhältnis ergibt sich offenbar einfach zu

$$Z = \frac{n}{I}$$

wo n die Zahl der noch unabgesättigten Bindungskräfte ist und I den Inhalt des Elementarparallelogramms der betreffenden Fläche darstellt, seinerseits gegeben durch den Ausdruck

$$I = a\sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2}$$

Es mögen nun an erster Stelle die Verhältnisse für die Hauptentwicklungszone $[1\,1\,0]$ untersucht werden.

Kolonnen 1—7 der Tabelle 29 enthalten die Cosinuse der Winkel der bekannten Kraftrichtungen gegen die Flächennormalen aller Formen der Zone $[1\,1\,0]$ mit Indizes zwischen 1 und 9, also die verschiedenen Werte des Ausdrucks $\cos \measuredangle \frac{[uvw]}{N(hkl)}$. Die Winkel, welche diesen Cosinuswerten entsprechen, sind diejenigen, die bei der Zonenableitung (qualitativ) in Betracht gezogen wurden. Wie aus dem kontinuierlichen Verlauf der Cosinuse ersichtlich, handelt es sich um Winkel, die innerhalb der Zonenerstreckung stetig wachsen oder abnehmen, weshalb sich das Gesamtverhalten in der bereits durchgeführten Weise, aus der stereographischen Projektion leicht überblicken läßt. Besonders sind die Werte zu beachten unter $\cos \measuredangle \frac{[1\bar{1}0]}{N(hhl)}$ und unter $\cos \measuredangle \frac{[1\bar{1}1]}{N(hhl)}$ mit $\cos \measuredangle \frac{[\bar{1}11]}{N(hhl)}$. Erstere sind durchgehends $= 0$ (Winkel $= 90°$), was der Ausdruck dafür ist, daß die Zone Hauptentwicklungszone der Kraft nach $[1\bar{1}0]$ ist; die Übereinstimmung der Cosinuse von $\measuredangle \frac{[1\bar{1}1]}{N(hhl)}$ und $\measuredangle \frac{[\bar{1}11]}{N(hhl)}$ zeigt, daß die Zone eine abgeleitete Entwicklungszone dieser beiden Kräfte ist.

Um von diesen Cosinuswerten zu den d-Werten (Tabelle 29, Kolonnen 8—12 zu gelangen, ist mit D_{110} bzw. D_{111} zn multiplizieren. Die beiden Größen ergeben sich aus dem Elementarparallelepiped zu

$$D_{110} = 3{,}73$$
$$D_{111} = 2{,}99$$

Bei der Berechnung der Δ-Werte aus den d-Werten sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

a) Die Anordnung der *Ti*-Atome im Elementarparallelepiped entspricht, wie bereits erwähnt, dem Diamantgitter, so daß der einfache Schichtabstand wie dort auch von Zwischenebenen unterteilt wird (s. P. Niggli, Kristallographie des Diskontinuums S. 470), wobei drei Fälle zu unterscheiden sind, die sich sofort ergeben, wenn in der Gleichung

$$hm + kn + lp = \frac{1}{r}$$

für mnp die verschiedenen Indizes der *Ti*-Atomlagen eingesetzt werden und $\frac{1}{r}$ die Unterteilung des einfachen Schichtabstandes δ bedeutet.

1. Sind die Indizes der Fläche (hkl) alle ungerade, treten in $\delta' = \frac{1}{4}\delta$ bzw. in $\delta' = \frac{3}{4}\delta$ Zwischenebenen auf.

2. Bei ungerader Summe der Indizes (hkl), aber mit Vorkommen eines geraden Indexes (in der vorliegenden Zone $h = k =$ gerade) treten in $\delta_1' = \frac{1}{4}\delta$, $\delta_2' = \frac{1}{2}\delta$, $\delta_3' = \frac{3}{4}\delta$ Zwischenebenen auf.

3. Bei gerader Summe der Indizes (hkl) tritt in $\delta' = \frac{1}{2}\delta$ eine Zwischenebene auf.

Die Werte des einfachen δ finden sich in Kolonne 13 der Tabelle.

b) Die Kräfte der Richtungen [110], [1$\bar{1}$0] kommen allen *Ti*-Atomen gleichmäßig zu. Um von d_{110} zu Δ_{110} zu gelangen, ist

im Fall 1 $d - \frac{1}{4}\delta$ bzw. $d - \frac{3}{4}\delta$ einzusetzen, je nachdem ob die Zwischenebene in $\frac{3}{4}\delta$ oder in $\frac{1}{4}\delta$ liegt und ob die Ebene des Punktes [[000]] oder die Zwischenebene Grenzebene ist (Fig. 13 (1)),

im Fall 2 stets $d - \frac{1}{4}\delta$ einzusetzen (Fig. 13 (2)),

im Fall 3 stets $d - \frac{1}{2}\delta$ einzusetzen (Fig. 13 (3)).

c) Die Kräfte der Richtungen [111] ergeben sich aus dem bereits dargestellten bisphenoidischen Aufbau der *Ti*-Atome im Elementarparallelepiped. Denkt man sich eines der Atome [[$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$]], [[$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$]], [[$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$]], [[$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$]] im Zentrum des Bisphenoids, so sind es die Kräfte [11$\bar{1}$], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], die in Betracht kommen (Fig. 11). Ist hingegen eines der Atome [[0 0 0]], [[$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$0]], [[$\frac{1}{2}$0$\frac{1}{2}$]], [[0$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$]] im Zentrum, so sind die vier übrigen [111]-Kräfte, nämlich [111], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}$1], [1$\bar{1}\bar{1}$] einzusetzen. Es ist also für die Berechnung der Δ-Schichtwerte zu unterscheiden, ob Atome des Typus [[0 0 0]] oder solche

Tabelle 29.

(*hhl*)	$\cos \sphericalangle \frac{[1\bar{1}0]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[110]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[111]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[\bar{1}11]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[11\bar{1}]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[\bar{1}\bar{1}1]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[\bar{1}1\bar{1}]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[1\bar{1}\bar{1}]}{N(hhl)}$	$\cos \sphericalangle \frac{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}{N(hhl)}$
001		0,000	0,783	0,783		0,783			
119		0,268	0,920	0,585		0,753			
118		0,300	0,933	0,562		0,749			
117		0,338	0,943	0,525		0,726			
116		0,384	0,960	0,479		0,713			
115		0,448	0,980	0,418		0,686			
229		0,488	0,987	0,378		0,682			
114		0,531	0,994	0,331		0,662			
227		0,580	0,999	0,256		0,636			
113		0,641	1,000	0,201		0,599			
338		0,684	0,997	0,136		0,569			
225		0,708	0,994	0,104		0,552			
337		0,735	0,990	0,077		0,535			
449		0,740	0,989	0,057		0,526			
112		0,780	0,974	0,000	0,000	0,485			
559		0,812	0,966		0,038	0,459			
447		0,821	0,960		0,064	0,448			
335		0,834	0,953		0,087	0,432			
558		0,842	0,947		0,104	0,422			
223		0,858	0,937		0,134	0,402			
557		0,874	0,926		0,164	0,382			
334		0,882	0,916		0,184	0,368			
779		0,890	0,910		0,197	0,355			
445		0,893	0,907		0,206	0,348			
556		0,901	0,900		0,224	0,338			
667		0,906	0,896		0,234	0,331			
778		0,909	0,889		0,241	0,324			
889		0,914	0,886		0,247	0,318			
111		0,928	0,846		0,281	0,281			
998		0,941	0,846		0,324	0,261			
887		0,944	0,846		0,331	0,257			
776		0,946	0,843		0,338	0,251			
665		0,949	0,836		0,345	0,244			
554		0,951	0,829		0,355	0,237			
997		0,952	0,829		0,365	0,231			
443		0,957	0,820		0,372	0,224			
775		0,963	0,813		0,385	0,214			
332		0,965	0,803		0,402	0,201			
885		0,968	0,793		0,415	0,187			
553		0,974	0,790		0,425	0,184			
774		0,975	0,783		0,435	0,174			
995		0,976	0,780		0,438	0,167			
221		0,982	0,763		0,459	0,154			
994		0,984	0,749		0,479	0,137			
773		0,986	0,746		0,482	0,130			
552		0,987	0,739		0,492	0,124			
883		0,989	0,733		0,499	0,114			
331		0,992	0,723		0,515	0,104			
772		0,995	0,709		0,532	0,087			
441		0,999	0,699		0,542	0,077			
992		0,999	0,689		0,552	0,070			
551		0,999	0,686		0,559	0,064			
661		1,000	0,676		0,569	0,050			
771		1,000	0,669		0,579	0,044			
881		1,000	0,659		0,582	0,040			
991		1,000	0,656		0,586	0,033			
110		1,000	0,622		0,622	0,000			

Cosinuswert für alle Formen = 0·000

Cosinuswerte negativ

Cosinuswerte negativ

Alle Cosinuswerte negativ

Tabelle 29.

d [440]	d [444]	d [$\bar{4}\bar{4}4$]	d [$44\bar{4}$]	d [$4\bar{4}4$] / [$\bar{4}44$]	δ	Δ[440]		Δ[444] usw.			
						A	B	A		B	
								α	β	α	β
0,00	2,34	2,34		2,34	9,370	0,00	0,00	0,00	—	—	0,00
1,00	2,75	1,75		2,25	1,002	0,25	0,75	2,00	1,25	1,75	2,00
1,12	2,79	1,68		2,24	1,118	0,56	0,56	2,23	1,68	2,23	1,68
1,26	2,83	1,57		2,17	1,261	0,94	0,32	2,52	0,91	1,57	1,23
1,43	2,87	1,43		2,13	1,435	0,71	0,71	2,15	1,41	2,15	1,41
1,67	2,93	1,25		2,05	1,674	0,42	1,25	1,68	0,38	1,26	1,63
1,82	2,95	1,13		2,04	0,910	1,59	1,59	2,72	1,58	2,49	1,81
1,98	2,97	0,99		1,98	1,982	0,99	0,99	1,98	0,99	1,98	0,99
2,16	2,99	0,81		1,90	1,087	1,89	1,89	2,72	1,36	2,45	1,63
2,39	2,99	0,60		1,79	2,392	1,79	0,60	2,39	—	0,60	0,00
2,55	2,98	0,43		1,70	0,853	2,12	2,12	2,55	1,27	2,55	1,27
2,64	2,97	0,33		1,65	1,322	2,31	2,31	2,64	0,99	2,31	1,32
2,73	2,96	0,23		1,60	0,911	2,56	2,05	2,73	0,69	2,05	0,92
2,76	2,96	0,17		1,57	0,695	2,59	2,59	2,79	1,22	2,61	1,60
2,91	2,91	0,00	0,00	1,45	2,911	1,46	1,46	1,46	0,00	1,46	0,00
3,03	2,89		0,15	1,37	0,607	2,57	2,88	2,43	0,76	2,28	1,22
3,06	2,87		0,19	1,34	0,766	2,87	2,87	2,68	0,96	2,49	1,15
3,11	2,85		0,26	1,29	1,036	2,33	2,85	2,07	0,25	1,81	1,03
3,14	2,83		0,31	1,26	0,629	2,83	2,83	2,52	0,95	2,52	0,95
3,20	2,80		0,40	1,20	1,600	2,80	2,80	2,40	0,40	2,00	0,80
3,26	2,77		0,49	1,14	0,652	3,10	2,77	2,64	0,49	2,12	0,65
3,29	2,74		0,55	1,10	1,098	2,74	2,74	2,19	0,55	2,19	0,55
3,32	2,72		0,59	1,06	0,474	2,97	3,20	2,37	0,59	2,25	0,94
3,33	2,71		0,62	1,04	0,835	3,12	3,12	2,50	0,62	2,29	0,83
3,36	2,69		0,67	1,01	0,673	3,02	3,02	2,35	0,67	2,35	0,67
3,38	2,68		0,70	0,99	0,564	3,24	3,24	2,54	0,71	2,40	0,85
3,39	2,66		0,72	0,97	0,485	3,15	3,15	2,42	0,73	2,42	0,73
3,40	2,65		0,74	0,95	0,425	3,29	3,29	2,54	0,74	2,44	0,84
3,46	2,58		0,86	0,86	3,462	0,86	2,60	0,00	—	—	0,00
3,51	2,53		0,97	0,78	0,390	3,32	3,32	2,34	0,78	2,34	0,78
3,52	2,53		0,99	0,77	0,440	3,41	3,41	2,42	0,77	2,31	0,88
3,53	2,52		1,01	0,75	0,504	3,29	3,29	2,27	0,76	2,27	0,76
3,54	2,50		1,03	0,73	0,590	3,39	3,39	2,35	0,74	2,21	0,88
3,55	2,48		1,06	0,71	0,711	3,20	3,20	2,13	0,71	2,13	0,71
3,55	2,48		1,09	0,69	0,395	3,45	3,25	2,38	0,70	2,09	0,79
3,57	2,45		1,11	0,67	0,893	3,35	3,35	2,23	0,66	2,00	0,89
3,59	2,43		1,15	0,64	0,513	3,21	3,46	2,05	0,64	1,92	1,02
3,60	2,40		1,20	0,60	1,200	3,00	3,00	1,80	0,60	1,80	0,60
3,61	2,37		1,24	0,56	0,452	3,50	3,50	2,26	1,02	2,15	1,13
3,63	2,36		1,27	0,54	0,726	3,45	3,09	2,18	0,55	1,64	0,73
3,64	2,34		1,30	0,52	0,520	3,38	3,38	2,08	1,04	2,08	1,04
3,64	2,33		1,31	0,50	0,404	3,34	3,54	2,03	0,91	1,93	1,21
3,66	2,28		1,37	0,46	1,828	3,20	3,20	1,82	0,46	1,37	0,91
3,67	2,24		1,43	0,41	0,408	3,47	3,47	2,04	1,23	2,04	1,23
3,68	2,23		1,44	0,39	0,526	3,55	3,29	2,10	0,92	1,71	1,05
3,68	2,21		1,47	0,37	0,737	3,31	3,31	1,84	1,10	1,84	1,10
3,69	2,19		1,49	0,34	0,461	3,58	3,58	2,08	1,26	1,96	1,38
3,70	2,16		1,54	0,31	1,233	2,78	3,39	1,24	0,31	0,93	1,23
3,71	2,12		1,59	0,26	0,530	3,45	3,45	1,86	1,33	1,86	1,33
3,72	2,09		1,62	0,23	0,929	3,49	3,49	1,86	1,16	1,63	1,39
3,72	2,06		1,65	0,21	0,413	3,51	3,51	1,85	1,44	1,85	1,44
3,72	2,05		1,67	0,19	0,744	3,16	3,53	1,49	0,93	1,31	1,48
3,73	2,02		1,70	0,15	0,621	3,58	3,58	1,87	1,39	1,71	1,55
3,73	2,00		1,73	0,13	0,532	3,33	3,60	1,60	1,20	1,47	1,60
3,73	1,97		1,74	0,12	0,465	3,61	3,61	1,85	1,51	1,74	1,62
3,73	1,96		1,75	0,10	0,414	3,42	3,63	1,65	1,34	1,55	1,65
3,73	1,86		1,86	0,00	3,730	1,87	1,87	0,00	0,00	0,00	0,00

des Typus $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$ oder beide zusammen die Grenzschicht bilden. In Verbindung mit den unter a) aufgeführten Möglichkeiten ergeben sich jetzt folgende für die Berechnung der Δ-Schichtwerte zu unterscheidende Fälle[1]):

1a. Zwischenebene in $\frac{1}{4}\delta$	Grenzschicht = 0-Ebene	für Kräfte	$[111]$	$\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \delta$
	Grenzschicht = Zw-Ebene	» »	$[111]$	$\Delta = d - \delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \frac{3}{4}\delta$
1b. Zwischenebene in $\frac{3}{4}\delta$	Grenzschicht = 0-Ebene	» »	$[111]$	$\Delta = d - \frac{3}{4}\delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \delta$
	Grenzschicht = Zw-Ebene	» »	$[111]$	$\Delta = d - \delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$
2. Zwischenebenen in $\frac{1}{4}\delta$, $\frac{1}{2}\delta$, $\frac{3}{4}\delta$	Grenzschicht = 0-Ebene	» »	$[111]$	$\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$
	Grenzschicht = Zw-Ebene	» »	$[111]$	$\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$
		» »	$[11\bar{1}]$	$\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$
3. Zwischenebene in $\frac{1}{2}\delta$	Grenzschicht gleichgültig	für alle Kräfte		$\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$

Die Begründung dieser Angaben ist am einfachsten aus der Reihe der Fig. 13 (1—3) zu ersehen[2]).

Die Werte der Δ-Schichten, und zwar sowohl für die Kräfte $[110]$ wie für diejenigen nach $[111]$ sind für die Flächen der Zone $[110]$ in Tabelle 29 Kolonnen 14—19 enthalten. Von den verschiedenen Kräften des Typus $[111]$ einerseits und $[11\bar{1}]$ andererseits wurde zur Berechnung stets die größte in Betracht kommende gewählt.

---

1) Die Ebenen, die mit Atomen vom Typus $[\![000]\!]$ besetzt sind, werden kurz als 0-Ebenen bezeichnet.

2) Für die Anatas-(Diamant-)Struktur ist D_{110} gegeben durch $\frac{1}{2}a\sqrt{2}$, so daß d_{110} geschrieben werden kann $\frac{(h+k)\cdot a^2c\cdot\frac{1}{2}a\sqrt{2}}{a\sqrt{h^2c^2+k^2c^2+l^2a^2}\sqrt{2a^2}} = \frac{a^2c}{I}\cdot\frac{(h+k)}{2} = \delta_{hkl}\frac{(h+l)}{2}$. Es ergeben sich so für die Δ_{110}-Werte, je nachdem die Form erster, zweiter oder dritter Kategorie ist, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k}{2}-\frac{3}{4}\right)$, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k}{2}-\frac{1}{2}\right)$, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k}{2}-\frac{1}{4}\right)$. Indem man für D_{111} den Wert $\frac{1}{4}\sqrt{2a^2+c^2}$ einsetzt, gelangt man in gleicher Weise für Δ_{111} zu den Werten $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k+l}{4}-1\right)$, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k+l}{4}-\frac{3}{4}\right)$, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k+l}{4}-\frac{1}{2}\right)$, $\delta_{hkl}\left(\frac{h+k+l}{4}-\frac{1}{4}\right)$, je nachdem die Form erster, zweiter oder dritter Kategorie ist und welche der $[111]$-Kräfte als tätig angenommen wird. In den obigen Formeln können h, k, l entsprechend den Indizes der Kraftrichtungen mit negativen Vorzeichen auftreten. Die Berechnung der Δ-Werte nach der allgemeinen Formel, sowie natürlich auch nach den obigen spezialisierten ergibt manchmal negative Werte. Die Überlegung zeigt sofort, daß diese mit 0-Werten gleichbedeutend sind.

Fig. 13.

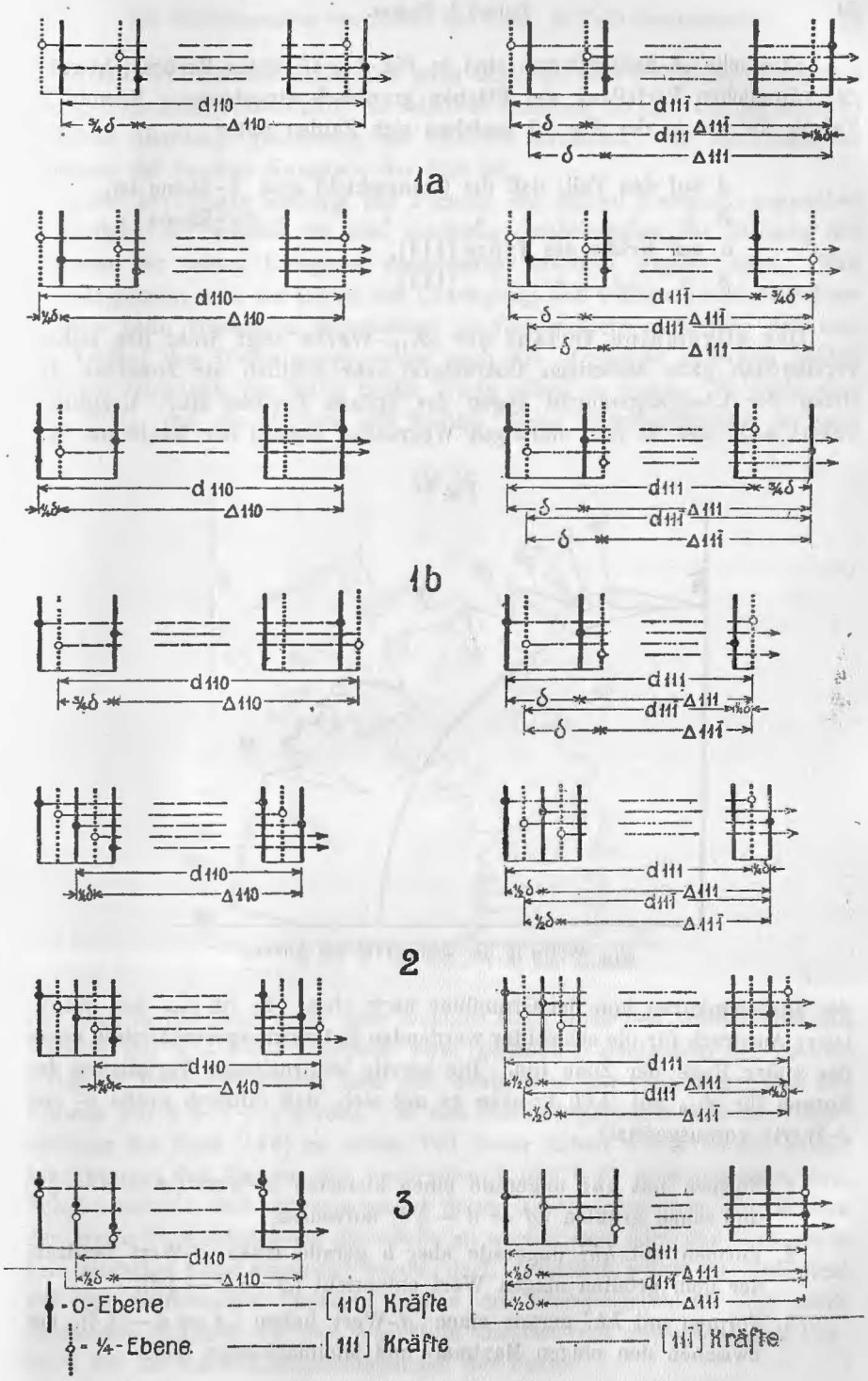


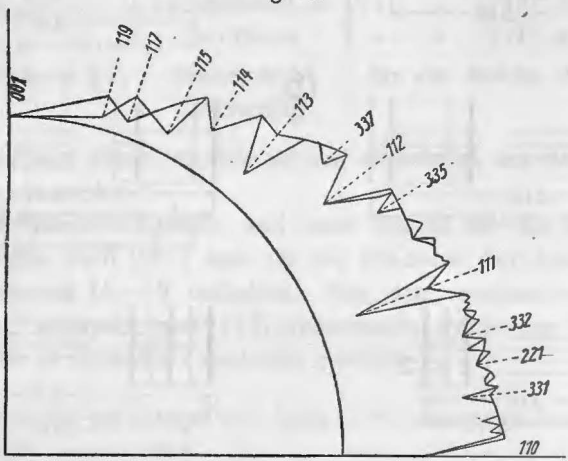
Fig. 13. Δ-Schichten verschiedener Flächenkategorien am Anatas.

Sämtliche Δ-Schichtwerte sind in Fig. 14, 15 unter Berücksichtigung der räumlichen Verteilung der Flächen graphisch eingetragen. Sowohl in Tabelle 29 wie in der Fig. 15 beziehen sich Zahlen unter

A auf den Fall, daß die Grenzschicht eine 0-Ebene ist,
B » » » » » » » Zw-Ebene »
α auf Kräfte des Typus [111],
β » » » » [11$\bar{1}$].

Der allgemeine Verlauf der Δ_{110}-Werte zeigt (trotz des selbstverständlich ganz unstetigen Charakters) sehr deutlich die Zunahme der Dicke der Übergangsschicht gegen die spitzen Formen hin. Graphisch äußert sich dies in dem ständigen Wegrücken sowohl der Maximum- wie

Fig. 14.



Δ_{110}-Werte in der Zone [110] am Anatas.

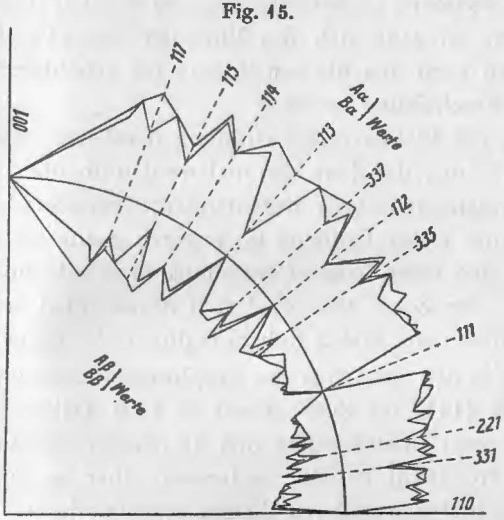
der Minimumkurve von der Grundlinie nach oben. Es ist dies der quantitative Ausdruck für die schlechter werdenden Entwicklungsverhältnisse gegen das spitze Ende der Zone hin. Die bereits besprochenen Variationen der Formel für Δ_{110} mit (hkl) bringen es mit sich, daß (ähnlich große d- und δ-Werte vorausgesetzt)

1. Formen mit hhl ungerade einen kleinsten Δ-Wert ($\Delta = d - \frac{3}{4}\delta$) und einen größten ($\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$) aufweisen,
2. Formen mit hhl ungerade aber h gerade einen Δ-Wert besitzen, der dem größten obigen Wert entspricht ($\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$),
3. Formen mit hhl gerade einen Δ-Wert haben ($\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$), der zwischen den obigen Maximal- und Minimalwerten fällt.

Diese Verhältnisse rufen also stets dort, wo eine Form der ersten und der letzten Kategorie auftritt, ein relatives Minimum hervor; bei der ersteren entsteht allerdings gleichzeitig ein relatives Maximum, was auch stets bei Formen der zweiten Kategorie der Fall ist.

Die bevorzugte Stellung der Formen der letzten Kategorie gegenüber denjenigen der zweiten ist also eindeutig, währenddem die Stellung der Formen der ersten Kategorie verschieden bewertet werden kann. Man könnte geneigt sein, auf Grund der Überlegung, daß 0-Ebenen und Zwischenebenen beim Wachstum alternierend als Grenzschicht auftreten, daß also im Verlauf des Wachstumsprozesses auch die Δ-Schicht zwischen beiden Werten schwankt, das Mittel beider Werte gelten zu lassen. Es hätte dies zur Folge, daß die Maxima und Minima dieser Formenkategorie je nach

Fig. 15.



Δ_{111}-Werte in der Zone [110] am Anatas.

der Lage in der Zone mehr oder weniger stark abflachen würden und daß Formen mit $h + h + l$ ungerade zwar gegenüber denjenigen der zweiten Kategorie bevorzugt wären, aber nur wenig oder gar nicht gegenüber den Formen mit $h + h + l$ gerade. In den Schlußfolgerungen aus der Untersuchung der Zone [110] im ersten Teil dieser Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß Formen mit ungeradem h und l die persistentesten sind. Somit erscheint, daß entgegengesetzt dieser Anschauungsweise, die Minima der ersten Formenkategorie als solche zu werten sind oder daß wenigstens kein einfaches Mittel eingesetzt werden darf. Genetisch würde dies bedeuten, daß die auftretenden kleinsten Dicken der Übergangsschicht eine stark hemmende Wirkung auf das Wachstum ausüben, mit entsprechenden Vorteilen für die Entwicklungsbedingungen der Form.

Bei der Betrachtung des speziellen Verlaufes der Δ_{110}-Werte wird zu unterscheiden sein zwischen

Minima erster Ordnung, das sind Werte, die sowohl relative wie auch absolute Minima darstellen. Als absolutes Minimum tritt der 0-Wert auf, doch mögen ihm auch kleine von 0 verschiedene Werte, an die Seite gestellt werden. So schließen sich an die Minima erster Ordnung an die am stärksten ausgeprägten

Minima zweiter Ordnung, das sind Werte, die in bezug auf angrenzende Werte also relative Minima darstellen.

Als Minima erster Ordnung treten scharf hervor (001), ($\Delta = 0$) und (111) und ferner die Minimalwerte von (119), (117), (115), (113). Etwas undeutlich zeigt sich das Verhältnis zwischen (119) und (001), da keine weiteren Formen zwischen beiden aufgenommen worden sind; würden solche noch hinzugefügt, so ließe sich das Minimum bei (119) scharf erkennen. Überhaupt würden auch alle übrigen Minima bei erhöhter Formenzahl noch ausgeprägter in Erscheinung treten.

Die Formen, die Minima erster Ordnung darstellen, müssen theoretisch die wichtigsten Formen der Zone sein und werden überdies auch im Gesamtrahmen der Formenentwicklung hervortreten, besonders dann, wenn die Form ein Minimum erster Ordnung im engeren Sinne ist. Wie sofort ersichtlich enthält die obige Zusammenstellung auch alle höchst persistenten Glieder ($P > 15$) der Zone, was wiederum darauf hindeutet, daß die Minimalwerte der Formen der ersten Kategorie direkt als solche verwertbar sind.

Besonders deutlich geht aus der graphischen Darstellung hervor, wie das Minimum für (111) die Zone scharf in zwei Teilstücke trennt, in ein unteres, das bis zum Prisma reicht und als einziges Minimum erster Ordnung dasjenige von (110) enthält, andrerseits aber in ein oberes, das bis zur Basis reicht, und alle anderen Minima erster Ordnung umfaßt. Im übrigen ist auch ersichtlich, wie die Reihe dieser Minimumswerte auf einer von (001) zu (110) ziemlich stetig aufsteigenden Kurve liegen, die natürlich darauf hindeutet, daß die Minima immer weniger eindeutig als solche erster Ordnung zu werten sind.

Ganz zweifellos muß deshalb das Zonenstück (001)—(111) das weitaus wichtigste sein.

Über die Einzelminima wäre noch folgendes zu bemerken.

Die große Wichtigkeit von (001) ist auf Grund seines 0-Wertes ohne weiteres ersichtlich. Die Form ist eine absolute Wachstumsfläche im Sinne P. Nigglis (a. a. O.).

(119) (117) (115) ähneln sich sowohl als relative, wie als absolute Minima aufgefaßt, sehr stark. Eine Unterscheidung in bezug auf Entwicklung zwischen den dreien ist rein auf Grund der Δ_{110}-Werte nicht möglich.

Das Minimum (113) ist absolut bereits bedeutend gestiegen (etwa zweimal größer als bei (117), hingegen relativ etwas stärker ausgeprägt als die Letzten. Solange der Einfluß dieser beiden Faktoren gegeneinander nur rein qualitativ einzuschätzen ist, mag geschlossen werden, daß die Form etwa die gleiche Rolle spielt wie die drei vorhergehenden.

Die Form (111) hat ein Minimum, das zwar absolut etwa dreimal größer ist als dasjenige von (117), aber indem es trotz seiner Lage in der Zone den Wert 1 noch nicht erreicht, ein außerordentlich starkes Relativminimum darstellt. Das Minimum hat überdies noch die Eigentümlichkeit, daß es ganz allein steht, also von keinem anderen irgendwie vergleichbaren umgeben ist. In dieser Hinsicht kontrastiert es mit den oben genannten Minima, die alle dicht beieinander liegen, und zu denen sich andere stärkere Minima zweiter Ordnung gesellen (siehe unten). So wird auch die Rolle von (111) eine andere sein, als die der anderen Formen. Es ist anzunehmen, daß, wenn das mittlere Zonenstück, (vielleicht auch die Zone als solche) überhaupt zur Entwicklung gelangt, stets mit dem Auftreten dieser Form als isoliertem und stark bevorzugtem Element zu rechnen sein wird. Daß die absolut langsam wachsende Basis sich ihr anschließt, ist selbstverständlich. Von den übrigen Formen aber, mit Minima erster Ordnung, die zwischen diesen beiden liegen, wird es a priori und ohne Berücksichtigung weiterer Verhältnisse nicht zu sagen sein, welche zur Entwicklung gelangen werden. Alle sind gegenüber den weiteren Formen der Zone in der Entwicklung bevorzugt; bei flächenreicher Entwicklung werden sie zusammen, sonst aber allein und stellvertretend für die anderen auftreten.

Das Minimum (110) schließt sich demjenigen von (111) an, indem es auch ganz isoliert erscheint. In der kurzen Spanne des unteren Zonenstückes hat sich aber der absolute Wert verdoppelt, so daß (110) durchaus nicht die Wichtigkeit von (111) aufweisen kann.

Von den Minima zweiter Ordnung fallen zunächst diejenigen von (114) und (112) auf. Absolut ist (114) das tiefere von beiden, doch ist es in seiner relativen Lage weit ungünstiger gestellt, indem es zwischen (115) und (113), die beide zu den Minima erster Ordnung gezählt wurden, nur wenig zur Geltung kommt. Dahingegen ist (112) das einzige tiefere Minimum auf der beträchtlichen Spanne zwischen (113) und (111), so daß es mit aller Deutlichkeit hervortritt, und wie ohne weiteres angenommen werden darf, für dieses Teilstück eine ganz ähnliche Rolle spielen muß wie die starken Minima des oberen Zonenstückes.

Weiterhin sind es (335) und (337) die mit deutlichen Minima hervortreten. Letztere Form stellt absolut das weniger tiefe Minimum dar, ist aber insofern günstiger gestellt, als es sich nur einseitig an ein wichtigeres Minimum anschließt, und in der Spanne von (112)—(111) das einzige aus-

geprägtere Minimum ist. (337) ist seinerseits zwischen zwei tiefen Minima (113) und (112) eingeklemmt.

Im übrigen tritt nur noch (331) hervor. In dem unteren Zonenstück ist die Formendifferenzierung sehr wenig ausgeprägt, und die absoluten Werte groß, so daß, wie oben schon gesagt, hier keine günstigen Entwicklungsverhältnisse herrschen können; selbst bei diesem Minimum wird sich nichts an der Sachlage ändern.

Die so durchgeführte quantitative Untersuchung der durch die [110] Kräfte hervorgerufenen Formenentwicklung in der Zone [110] erhöht in sehr bemerkenswerter Weise die Übereinstimmung mit den statistisch festgestellten Eigenschaften der »rein pyramidalen« Kombinationsgruppen. Das Abschneiden der Entwicklung gerade an der Form {111} erhält nunmehr eine klare Begründung, und auch die Rangfolge der Minima im oberen Zonenstück entspricht durchaus der beobachteten, wie aus den Persistenzwerten für die »rein pyramidalen« Kombinationen der nach obigen Gesichtspunkten geordneten Formen hervorgeht. (Tabelle 30.)

Tabelle 30.

Form	Rang nach Δ_{110} Wert	Persistenzw. für »rein pyramidale« Kombinationen
111	1	53,8
001		35,3
119	2	0,6
117		24,5
115		13,9
113		10,7
112	3	8,8
335	4	1,9
114		1,9
337	5	1,9

Aber auch die den einzelnen Formen zukommende Rolle innerhalb der Kombinationen tritt klar hervor, indem die generelle Verbreitung in allen Kombinationen von {111} und {001} eine Erklärung erfährt, und demgegenüber auch das häufige getrennte Auftreten der übrigen Hauptformen, was zur Unterlage für die Einteilung der Kombinationstypen verwertet werden konnte. Interessant ist es wie entsprechend den festgestellten Tatsachen {112} sich als einzige Form mit $h + h + l$ gerade herausstellt, die ganz natürlich die Rolle der wichtigen Formen mit $h + h + l$ ungerade übernimmt (gemeint ist die Funktion als Leitform in besonderen Kombinationsgruppen).

Einzig {119} scheint etwas aus der Rolle zu fallen. Das liegt an zwei Umständen; einerseits darf wohl angenommen werden, daß wenn {119} auch in bezug auf {118} und auf die komplizierten Formen gegen die Basis hin als Minimum auftritt, so wird doch das Verhältnis zur Basis (illustriert etwa durch den Kurvenverlauf in Figur 14) so sein, daß {119} eher als Maximum funktioniert. Andrerseits sind es aber die eigentümlichen Streuungsverhältnisse des mehrfach erwähnten Formengürtels um die Basis, welche die viel stärkere Bevorzugung von {117} gegenüber {119} hervorrufen.

Es braucht wohl kaum noch einmal daran erinnert zu werden, daß alle Formen der Zone für die Kraft $[1\bar{1}0]$, $\Delta = 0$ haben, so daß auch solche Formen, die nicht durch die Kraft nach [110] besonders bevorzugt werden, neben den oben erwähnten jederzeit zur Entwicklung gelangen können.

Die Beurteilung der Δ_{111}-Werte hängt wesentlich ab von der Einschätzung der Rolle der verschiedenen Werte, die mit- oder nebeneinander Gültigkeit haben. In der Tabelle sind nur die größten d-Werte zur Berechnung von Δ-Werten herangezogen worden, aus der Überlegung heraus, daß die aus den kleineren d-Werten hervorgehenden Δ-Werte sich diesen wohl unterordnen werden. Aber auch so resultieren für jede Form vier Werte (unter A, B, α, β), die in ihrer Gesamtbedeutung zu verwerten sind. Die Wertepaare $A_\alpha B_\alpha$ einerseits, und $A\beta B\beta$ andrerseits stellen jeweils Δ-Werte derselben Kraft dar, bei wechselnder Grenzschicht, (0-Ebene oder Zwischenebene), stehen also zueinander wie die Wertepaare der [110]-Kräfte. Dort zeigten sich die Minimalwerte als die ausschlaggebenden, und es darf vermutet werden, daß dies auch hier der Fall sein wird. Anders verhalten sich die $\alpha\beta$-Werte zueinander. Sie alternieren nicht, sondern treten bei gegebener Grenzschicht gleichzeitig auf und weisen darauf hin, daß innerhalb der unabgesättigten Übergangsschicht eine Teilschicht stärker unabgesättigt ist als der Rest. Als Fortsetzung des auf S. 26 bereits skizzierten Gedankenganges ist anzunehmen, daß bei gleich großer Gesamtschicht die Formen mit kleinster Teilschicbt für die Entwicklung am günstigsten gestellt sein müssen[1]). Insgesamt wird also der Verlauf der minimalen α- und β-Werte zu verfolgen sein, und wo diese sich gleichzeitig dem 0-Punkte nähern, werden die stärksten Entwicklungstendenzen zu vermuten sein.

In ihrem Gesamtverlauf zeigen die α-Werte von $\Delta_{111}\Delta_{11\bar{1}}$ eine schwach abnehmende Tendenz von (001) gegen (110) hin, die β-Werte sehr deutliche Abnahme von (001) gegen (111), um dann etwas zu steigen. Der Gesamteffekt ist also der, daß Formenentwicklung über die ganze Zone zu erwarten ist, bei besonderer Bevorzugung der mittleren und unteren Zonenteile.

---

1) Die aus den kleineren d-Werten berechneten Δ-Werte lassen sich naturgemäß ganz ähnlich deuten.

Die Formel zur Berechnung der Δ_{111}-Werte ergeben für Kräfte eines gegebenen Typus ([111] oder [11$\bar{1}$] in der Tabelle unter α und β) bei ähnlich großen d- und δ-Werten folgende Verhältnisse.

1. Formen mit $h+h+l =$ ungerade weisen Minimalwerte ($\Delta = d - \delta$) neben Maximalwerten ($\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$ oder $\Delta = d - \frac{3}{4}\delta$) auf.
2. Formen mit $h+h+l$ ungerade aber $h =$ gerade weisen Maximalwerte ($\Delta = d - \frac{1}{4}\delta$) auf, aber gleiche Minimalwerte ($\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$), wie
3. Formen mit $h+h+l =$ gerade.

Demgemäß ist ersichtlich, daß, wenn nur Minimalwerte in Betracht gezogen werden, die Formen erster Kategorie auch hier gegenüber solchen der zweiten und dritten für die Entwicklung bevorzugt erscheinen, daß aber ceteris paribus die Formen der beiden letzten Kategorien sich gleich günstig stellen.

Der spezielle Verlauf der Δ_{111}-Werte wird von Minima erster Ordnung beherrscht, die für (001) mit $\Delta = 0$, (113) mit $\Delta B\beta = 0$, (111) mit $\Delta = 0$, (110) mit $\Delta = 0$ auftreten, und somit ein gegenüber den Verhältnissen für [110] wesentlich verändertes Bild der Entwicklung aufweisen. (001) behält auch hier die Eigenschaft einer absoluten Wachstumsfläche, und (111), das auch hier ein isoliertes Minimum darstellt, wird zu einer solchen. Die Rolle dieser beiden Formen ist also wesentlich die gleiche wie oben. Hingegen differenzieren sich die Minima der stumpfen Bipyramiden viel stärker von einander als im vorhergehenden Fall.

(113) ist unter ihnen die einzige, die als Minimum erster Ordnung hervorsticht, und ist deshalb als viel wichtigere Form einzuschätzen als die anderen. Sowohl

(117) wie (115) treten deutlich als Minima zweiter Ordnung hervor, doch ist zu bemerken, daß bei (115) sowohl $\Delta\alpha$ wie $\Delta\beta$ absolut bedeutend kleiner sind als bei (117), so daß letzterer Form auch nur die geringere Wichtigkeit zuzusprechen ist.

(119) tritt sehr schwach als Minimum zweiter Ordnung hervor. Was oben von dieser Form gesagt wurde, wird hier in noch erhöhtem Maße Gültigkeit haben.

Im Zonenstück (113)—(111) tritt (112) wieder sehr scharf hervor und erreicht in dem $\Delta\beta$-Wert sogar den 0-Punkt. Bei einem noch beträchtlichen $\Delta\alpha$-Wert darf ihr keine Rolle zugeschrieben werden, die sehr wesentlich verschieden wäre von derjenigen von (115), doch müßte sie immerhin etwas vorherrschen.

Bei etwas weniger scharf differenzierter Verteilung der Werte als im letzten Fall ist das Auftreten der übrigen Minima zweiter Ordnung wesentlich ähnlich wie vorher, wobei das fortwährende Sinken der $\Delta\beta$-Werte hier die Bevorzugung der Formen gegen (111) hin andeutet.

Da auch im ganzen unteren Teilzonenstück die $\Delta\alpha$- und $\Delta\beta$-Werte näher an den 0-Punkt liegen als im oberen, ist den hier auftretenden Minima viel mehr Wichtigkeit zuzuschreiben, als bei den Verhältnissen von den [110]-Kräften. Ganz besonders gilt dies natürlich von dem Minimum (110), das mit seinem 0-Wert hier als maßgebende Form anzusprechen ist und zur absoluten Wachstumsfläche geworden ist.

Die weiteren Minima, die in diesem Zonenstück hervortreten, sind (331), (221), (553), denen eine Rangordnung in bezug auf Entwicklung entsprechend dieser Reihenfolge beigeschrieben werden muß. Speziell in diesem Teil der Zone ist aber die Differenzierung eine wenig ausgeprägte.

Der Vergleich der Entwicklungsverhältnisse, wie sie sich auf Grund der Δ_{110}- und der Δ_{111}-Werte präzisieren lassen, ergibt somit wesentliche Unterschiede. In erster Linie sind die auch qualitativ bereits abgeleiteten gesteigerten Entwicklungsmöglichkeiten, bei Vorhandensein der Kräfte nach [111] zu unterstreichen, daneben aber besonders das stärkere Hervortreten der Form {113} gegenüber den anderen Bipyramiden im stumpfen Zonenteil. Die statistische Untersuchung ergab, daß tatsächlich {113} viel stärker an »prismatischen« Kombinationen beteiligt ist als an den »rein pyramidalen«, wie auch aus folgendem Auszuge aus Tabelle 2 des ersten Teiles ersehen werden kann.

117 ist zu 67,2 % in »rein pyramidalen» Kombinationen enthalten, also zu 32,8 % in »prismatischen» Kombinationen.

115 ist zu 78,6 % in »rein pyramidalen« Kombinationen enthalten, also zu 21,4 % in »prismatischen« Kombinationen.

113 ist zu 34,0 % in »rein pyramidalen« Kombinationen enthalten, also zu 66,0 % in »prismatischen« Kombinationen.

Die Prozente beziehen sich auf die allgemeinen Persistenzwerte.

Auch in diesem Fall ergeben die Δ-Werte eine Begründung der beobachteten Tatsachen, was in diesem Fall auch als Bestätigung der Annahme angesehen werden darf, daß beim Zustandekommen der »prismatischen« Kombinationen die Kräfte nach [111] neben denjenigen nach [110] tätig waren.

Zu bemerken ist, daß {221} in Abweichung der nach den Δ-Werten festgestellten Rangordnung, merklich persistenter ist, als {331}.

Bei der Beurteilung der innerhalb der Zone [010] durch die Hauptkräfte hervorgerufene Formenentwicklung ist den Δ-Minima eine etwas andere Bedeutung beizulegen als im eben besprochenen Fall. Innerhalb einer Zone, die primäre Entwicklungszone einer gegebenen Kraft ist, ist mit dem gelegentlichen Auftreten aller Formen auch der komplizierteren zu rechnen; alle haben sie ja gegenüber dieser Kraft $\Delta = 0$. Diejenigen Formen, welche gegenüber den weiteren Kräften Δ-Minima aufweisen, werden in der Entwicklungsreihe die wichtigsten und persistentesten sein. In einer abgeleiteten Entwicklungszone ist mit derselben, dem Wesen nach kontinuierliche Formen-

entwicklung nicht zu rechnen; die Entwicklung wird sich ganz überwiegend auf Formen beschränken, die Δ-Minima aufweisen. Zonenstücke, die durch wenig differenzierten Verlauf der Δ-Werte ausgezeichnet sind, werden in einer primären Entwicklungszone durch eine Reihe von tief persistenten Formen charakterisiert sein, in einer abgeleiteten Entwicklungszone dagegen durch das Ausbleiben von Formen überhaupt, eine Lücke in der Formenreihe der Zone hervorrufen.

Von den Δ-Werten der Formen $\{0hl\}$ läßt sich von vornherein sagen, daß sowohl für Kräfte [110] wie [111] eine weniger differenzierte Reihe zustande kommen wird, als das für Formen $\{hhl\}$ der Fall war, und zwar aus dem Grund, weil die Formen erster Kategorie mit h, k, l alle ungerade und Summe ungerade, denen die tiefsten Minima angehörten, hier wegfallen. Vorhanden sind nur Formen mit h, l ungerade also der Summe $0 + h + l$ gerade, das sind Formen dritter Kategorie, und solche mit h oder l gerade, also mit der Summe $0 + h + l$ ungerade, das sind Formen zweiter Kategorie. Unter den Δ_{110}-Werten, werden also die Formen dritter Kategorie mit $\Delta = d - \frac{1}{2}\delta$ die Minima innehaben, bei den Δ_{111}-Werten wird keine der beiden Formenkategorieen systematisch die Minima beanspruchen können.

Bei der Anwendung der spezialisierten Formel für Δ_{110} (S. 32) auf Formen $\{0hl\}$ vereinfacht sich dieselbe noch weiter, indem der erste Index jetzt auser Rechnung fällt. Es ergeben sich die zwei Möglichkeiten für Δ_{110}, nämlich

$$\text{für Formen der zweiten Kategorie } \Delta_{110} = \delta\left(\frac{h}{2} - \frac{1}{4}\right)$$

$$\text{für Formen der dritten Kategorie } \Delta_{110} = \delta\left(\frac{h}{2} - \frac{1}{2}\right)$$

Somit ist ersichtlich, daß für letztere Δ_{110} den 0-Wert annimmt für alle diejenigen Formen, bei denen $h = 1$ ist. Solche Formen sind $\{019\}$ $\{017\}$ $\{015\}$ $\{013\}$ und $\{011\}$. Die ersten befinden sich alle innerhalb einer kurzen Spanne des obersten Zonenstückes, wo sie als Minima erster Ordnung in Erscheinung treten. Die beträchtliche Spanne von $\{013\}$ zu $\{011\}$, wie auch von letzterer Form zum Prisma, sind frei von solchen Minima. Von den übrigen Formen dritter Kategorie haben nur die stumpfen Formen kleinere absolute Δ_{110}-Werte, was an Hand der Formel sich sofort daraus ergibt, daß bei gleichem h (z. B. $= 3$) bei kleiner werdendem l (z. B. $= 7$, $= 5$, $= 1$), also bei Vereinfachung des Gesamtsymbols, das δ immer größer wird.

Unter den Formen zweiter Kategorie werden nur $\{012\}$ und $\{010\}$ mit $\Delta_{110} = \delta\frac{1}{4}$ absolut tiefere Minima erreichen können, und deshalb auch als entwickelte Formen hervortreten. So ergibt sich als Gesamtbild der Entwicklung in der Zone [010] bei Anwesenheit von Kräften nach [110] die Erscheinung, daß die Formenentwicklung auf das oberste Zonenstück zwischen

Basis und {013} beschränkt bleiben muß; von diesem durch ein fast oder ganz unbesetztes Zonenstück getrennt tritt noch {011} als wichtige und ganz isolierte Form auf.

Die Übersicht der Verhältnisse bei Vorhandensein von Kräften nach [111] gibt die Formel

$$\Delta_{111} = \delta\left(\frac{h+l}{4} - \frac{1}{2}\right),$$

die bei Formen zweiter Kategorie die Minimalwerte, bei Formen dritter Kategorie alle Werte überhaupt liefert. In Betracht kommen die Kräfte $[111](\alpha)$ und $[\bar{1}11](\beta)$, die über die ganze Zonenerstreckung positive Cosinuswerte liefern, ferner $[\bar{1}\bar{1}1](\alpha)$, $[1\bar{1}1](\beta)$, deren Cosinuswerte nur in dem Zonenstück (001) — (011) positiv sind, und schließlich $[\bar{1}1\bar{1}](\alpha)$, $[11\bar{1}](\beta)$ mit positiven Cosinuswerte für die Spanne (011) — (010). Dieses ist bei der Bildung der Summe $h + l$ zu berücksichtigen, indem h und l mit entsprechenden Vorzeichen zu versehen sind.

Zunächst ergibt sich für die zwei Formen {011} und {010} ein Δ_{111}-Wert = 0, wodurch sie als Hauptformen gestempelt werden. Ferner haben auch die Formen {012}, {013}, {021}, {031}[1], als Minimalwerte $\Delta_{111} = 0$, indem für die zwei zuletzt genannten Kräftepaare, $\left(\frac{h+l}{4} - \frac{1}{2}\right) = 0$ oder negativ wird. Im allgemeinen werden bei gegebenen Indizes, die in der Formel den Ausdruck in der Klammer bestimmen, die spitzeren Formen kleineres Δ_{111} haben, da, wie aus den bereits gegebenen Formeln (s. S. 2) leicht ersichtlich, diese die kleineren δ-Werte ergeben. So wird die Entwicklung besonders im unteren Zonenstück vor sich gehen, wobei das Schwergewicht auf {021} und {031} fallen muß.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den statistischen Befunden weist auch hier Übereinstimmung auf, insofern als ein allgemein richtiges Bild der Verteilung der Formenentwicklung in der Zone, die in der Herausbildung seiner beiden äußeren Teilstücke besteht, mit {011} als wichtiger Form dazwischen, erhalten wird. Speziell die stumpfe Entwicklung entspricht genau der zu erwartenden, auch angesichts der Verhältnisse im Bereich des »Entwicklungsgürtels«. Doch ist hervorzuheben, daß die nähere Differenzierung der Formen bei der Detailverfolgung hier viel weniger gut gelingt als in der Hauptzone. So kann den Formen {019} (nicht bekannt, aber vielleicht zu Gunsten der Basis verschoben), {017} (die persistenteste unter den stumpfen Formen), {015}, {013} auf Grund der Δ_{110}-Werte keine Rangordnung zugeschrieben werden, und ferner bieten die Formen {021}, {031} das Merkwürdige, daß sie ausgesprochener Maßen zu den »rein py-

1) Diese Formen sind die wichtigsten Representanten eines allgemeineren Symbols $\{0.h.h \pm 1\}$ oder $\{0.h.h \pm 2\}$.

ramidalen« Kombinationen gehören, so daß der Abbruch der Entwicklung in diesen Kombinationen nicht bei {011} erfolgt, wie zu erwarten wäre.

Folgende Faktoren mögen zu den Ursachen dieser Abweichungen gezählt werden.

a) Der Einfluß der Bipyramiden erster Stellung, sowie auch gewisser ditetragonaler Bipyramiden kommt bei der einfachen Δ-Schicht-Berechnung nicht zur Geltung. Besonders bei {017}, der die kantenabstumpfende Form des überaus wichtigen {117} darstellt, mag hier die Ursache der erhöhten Persistenz zu suchen sein.

b) In einer Zone, die gegenüber allen wichtigen Kräften nur eine abgeleitete Entwicklungszone darstellt, werden die Einflüsse dieser verschiedenen Kräfte, viel weniger scharf voneinander getrennt werden können, als in einer primären Entwicklungszone, in welcher naturgemäß eine unter den Kräften sich ganz besonders Geltung zu verschaffen vermag. So bietet sich die Möglichkeit, daß in dieser Zone die [111]-Kräfte auch bei »rein pyramidalen« Kombinationen eine fühlbare Rolle spielen, und wenigstens ihre Haupteffekte auszulösen vermögen. ({021} und {031} entwickeln.) Durch diese Erkenntnis erfahren die aus der für Formen erster Stellung so auffälligen Scheidung von Kombinationen der Kräfte [110] (= rein pyramidale Kombinationen), und von Kombinationen der Kräfte [111] (= prismatische Kombinationen) gezogenen Schlüsse keine Beeinträchtigung. Auch hier fügen sich die ganz spitzen Formen und das Prisma, (als spezifische Erzeugnisse der Kräfte nach [111]) der allgemeinen Gesetzmäßigkeit ein.

Tabelle 31.

Δ-Werte der Zone [010].

Form	δ	$\Delta^{110}_{1\bar{1}0}$	$\Delta^{111}_{1\bar{1}1}$	$\Delta^{\bar{1}\bar{1}1\}}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}}$
001	9,365	0,00	0,00	0,00
019	1,021	0,00	2,04	1,53
018	1,143	0,26	2,00	1,43
017	1,296	0,65	1,94	1,30
016	1,490	0,74	1,86	1,11
015	1,765	0,00	1,76	0,88
029	0,966	0,73	2,17	1,20
014	2,139	0,53	1,60	0,53
027	1,193	0,89	2,09	0,89
013	2,686	0,00	1,34	0,00
038	0,974	1,22	2,19	0,73
025	1,527	1,15	1,90	0,38
037	1,064	1,06	2,13	0,53

Form	δ	$\measuredangle \begin{matrix}110\\1\bar{1}0\end{matrix}$	$\measuredangle \begin{matrix}111\\1\bar{1}1\end{matrix}$	$\measuredangle \begin{matrix}\bar{1}11\\1\bar{1}1\\\bar{1}1\bar{1}\\11\bar{1}\end{matrix}$
049	0,817	1,43	2,24	0,61
012	3,500	0,87	0,87	0,00
059	0,740	1,48	2,22	0,37
089	0,556	2,09	2,08	0,00
011	4,592	0,00	0,00	0,00
098	0,237	2,22	1,96	0,00
095	0,559	2,23	1,68	0,27
021	2,536	1,90	0,63	0,00
094	0,568	2,41	1,56	0,43
073	0,732	2,19	1,46	0,36
052	1,028	2,31	1,28	0,26
083	0,644	2,42	1,63	0,48
031	1,726	1,73	0,86	0,00
072	0,743	2,41	1,30	0,56
041	1,305	2,28	0,98	0,33
092	0,581	2,47	1,31	0,72
051	1,047	2,09	0,87	0,52
061	0,875	2,40	1,09	0,65
071	0,750	2,25	1,13	0,75
081	0,657	2,46	1,15	0,82
091	0,583	2,33	1,17	0,87
010	5,270	1,32	0,00	0,00

3. Belastung und Spaltbarkeit.

Ist n die Zahl der unabhängigen Punktlagen, die durch Massenteilchen einer selben Art besetzt sind, und die auf der gleichen Strukturebene der Schar (hkl) zu liegen kommen, und ist I das Elementarparallelogramm der Fläche, so bezeichnet man den Quotienten

$$L = \frac{n}{I}$$

als Belastung der Fläche. Seit Bravais wird diese Größe als das hauptsächlichste Kennzeichen der kristallographischen Wichtigkeit der Fläche betrachtet in dem Sinne, daß es hoch belastete Flächen sind, die am Kristall als Umgrenzungselemente auftreten, und unter diesen wieder die höchst belasteten, die außer als Entwicklungsflächen auch als Spaltflächen fungieren.

Es ist klar, daß innerhalb einer Serie von eng benachbarten Flächen, die eine oder die andere dadurch mit höherer Belastung hervortreten kann,

daß sie entweder ein größeres n besitzt als die umgebenden Flächen, oder aber ein kleineres I aufweist. In beiden Fällen bietet die hoch belastete Fläche das Bild von in einer Ebene eng zusammengedrängten Massenteilchen, und in dieser dichteren Packung ist das grundlegende Moment der erhöhten Bedeutung der Fläche zu erblicken.

Tabelle 32.

Belastungswerte der Formen.

a)

Form	L	P	Form	L	P	Form	L	P
001	0,0719	50,0	132	0,0241	—	235	0,0177	—
110	573	20,7	133	226	5,7	014	164	1,9
111	532	81,2	125	225	—	122	162	—
112	447	14,5	231	222	—	341	161	—
013	413	6,3	116	221	5,0	335	159	14,5
010	405	25,8	134	209	—	150	159	—
113	368	31,5	223	203	3,8	151	158	—
121	351	—	017	199	10,1	023	155	0,6
114	305	5,7	035	197	—	119	154	4,4
123	289	—	021	195	8,8	153	151	0,6
015	271	0,6	141	195	—	221	141	6,9
012	269	0,6	117	194	36,5	337	140	3,1
031	265	12,0	135	191	—	155	137	—
115	257	17,6	331	189	3,8	124	128	—
310	256	—	332	184	0,6	032	126	—
131	252	—	210	181	—	551	114	0,6

b)

Kategorie 1			Kategorie 2			Kategorie 3		
Form	L	P	Form	L	P	Form	L	P
111	0,0532	81,2	001	0,0719	50,0	110	0,0573	20,7
113	368	31,5	010	405	25,8	112	447	14,5
115	257	17,6	012	269	0,6	013	413	6,3
131	252	—	021	195	8,8	121	351	—
133	226	5,7	210	181	—	114	305	5,7
117	194	36,5	014	164	1,9	123	289	—
135	191	—	122	162	—	015	271	0,6
331	189	3,8	023	155	0,6	031	265	12,0
335	159	14,5	221	141	6,9	310	256	—
151	158	—	124	128	—	132	241	—
119	154	4,4	032	126	—	125	225	—

Kategorie 1			Kategorie 2			Kategorie 3		
Form	L	P	Form	L	P	Form	L	P
153	151	0,6				231	222	—
337	140	3,1				116	221	5,0
155	137	—				134	209	—
551	114	0,6				223	203	—
						017	199	10,1
						035	197	—
						141	195	—
						332	184	0,6
						235	177	—
						341	161	—
						150	159	—

Die in Tabelle 32a angegebene Serie von Formen des Anatas, mit beigefügten Belastungswerten, die für die *Ti*-Atome berechnet wurden, zeigt, daß in der Tat die höchst[1]) belasteten Formen vielfach auch solche sind, die am Kristall die persistentesten Elemente darstellen. Es fällt jedoch an der Liste auf,

a) daß sehr wichtige Formen der Zusammenstellung fehlen, so vor allem die Form {1.5.19}, die mit einem L-Wert = 0,0022 natürlich nicht in Betracht fällt, gleichwohl eine Persistenz von 15,7 aufweist,

b) daß demgegenüber Formen in die Liste hineingehören, die am Anatas (z. T. ganz charakteristischer Weise wie bei {210}, {310}, {510}) fehlen,

c) daß die Rangordnung nach Belastungen mit derjenigen nach Persistenzen im einzelnen nichts gemeinsam hat.

Diese drei Punkte genügen, um zu zeigen, daß der Parallelismus zwischen L-Werten und morphologischer Wichtigkeit, insofern sich diese durch Persistenzwerte ausdrücken läßt, nur ganz grosso modo besteht.

Ein Umstand blieb bis jetzt unberücksichtigt, von dem angenommen werden dürfte, daß er z. T. wenigstens, für diese Abweichungen verantwortlich sein dürfte, nämlich die Ungleichmäßigkeit der Ebenenfolge für die verschiedenen Flächen. Solange ein einfaches Raumgitter in Frage steht, ist der Schichtabstand δ umgekehrt proportional der Belastung und braucht deshalb weiter nicht in Betracht gezogen zu werden. Bei komplexen Gittern trifft dies nicht zu, und speziell ist für den Fall des Anatas hervorgehoben worden, daß drei Formenkategorien zu unterscheiden sind, von denen nur

---

1) Der Wert 0,0719 für (004) ist der Höchstwert überhaupt; daß die anderen Werte alle hohe Belastungen darstellen, geht daraus hervor, daß sie sich diesem Werte unmittelbar anschließen, und ferner etwa durch den Gegensatz zum Werte 0,0022 der Form {1.5.19}.

2 und 3 (s. oben) gleichmäßigen Schichtabstand besitzen. Bei der Kategorie 1 hingegen treten abwechselnd große und kleine Schichtabstände auf. Da der Einfluß dieses Faktors jedenfalls nicht ohne spezielle Annahmen in Rechnung gesetzt werden kann, empfiehlt es sich daher, die Formen nach den drei Kategorien zu trennen und den Vergleich nach Belastungen nur innerhalb jeder einzelnen vorzunehmen. Ausdrücklich ist dabei festzustellen, daß eine Gesamteinschätzung a priori der Anatasformen nach Belastungen demnach nicht möglich ist, da der Rang der einzelnen Kategorien unbekannt bleibt. Die Tabelle 32b zeigt diese neue Einteilung der Formen.

Die Einteilung nach Formenkategorien 1, 2, 3, entspricht auch einer Differenzierung nach n-Werten der Belastungsformel. Die Formen der Kategorie 2 besitzen alle ein $n = 2$ (für *Ti*-Atome), diejenigen der Kategorien 1 und 3 alle ein $n = 4$ (für *Ti*-Atome), was aus der Formel

$$hm + kn + lp = \frac{1}{r}$$

ohne weiteres hervorgeht, wenn für mnp die verschiedenen Indizes der Punktlagen der *Ti*-Atome eingesetzt werden. Somit ist klar, daß bei konstantem n innerhalb der Vertikalkolonnen, die höchst belasteten Flächen jeder Kolonne solche von einfachsten Indizes sein müssen, was auch aus der Tabelle leicht ersichtlich ist. Daß solche Formen häufig hoch persistent sind, ist hinlänglich bekannt; die statistische Untersuchung zeigt aber, daß gar keine absolute Gesetzmäßigkeit in dieser Hinsicht vorhanden ist, so daß auch bei dieser Einteilung keine Übereinstimmung zwischen Belastung und Persistenz erzielt wird. Innerhalb jeder Vertikalkolonne bestehen die Punkte a, b, c, von oben auch weiterhin zu Recht.

In Wirklichkeit ist trotzdem eine etwas bessere Übersicht über die höher persistenten Formen gewonnen worden, indem sich eine leichte Häufung solcher innerhalb der Kategorie 1 vollzogen hat.

Zusammenfassend ist also die Tatsache hervorzuheben, daß eine einigermaßen annehmbare Parallelität von Belastungsgröße und Persistenz nur auf Grund einer vorhergehenden Gliederung erreicht wird, welche (wie aus der Ähnlichkeit der L-Werte in den drei Vertikalkolonnen hervorgeht) direkt nichts mit der Belastungsgröße selber zu tun hat.

Diese Erscheinung läßt vermuten, daß Belastungsgröße selbst keine primär wichtige Eigenschaft darstellt, sondern nur mit einer solchen in Zusammenhang steht. Es wäre dies die Ursache der teilweisen Übereinstimmung zwischen Belastung und Persistenz; eine Gliederung nach der Eigenschaft, die als primär wichtig anzusehen wäre, müßte eine in die Einzelheiten besser zu verfolgende Übereinstimmung zeitigen. In welcher Weise dies zutreffen mag, geht aus folgender Überlegung hervor.

Flächen mit einfachen Indizes und kleinem Elementarparallelogramm vereinigen auf einer und derselben Strukturebene Massenteilchen, deren Abstand im Elementarparallelepiped niemals ein großer sein wird. Die Verbindungsgerade zwischen diesen Massenteilchen, zu welcher die betreffende Ebenenschar naturgemäß parallel liegt, wird also eine kurze sein, und ein verhältnismäßig einfaches Symbol haben. Die Fläche, welche von einer gegebenen Art von Massenteilchen die absolut benachbartesten auf einer Strukturebene vereinigt, infolgedessen auch der absolut kürzesten Verbindungsgeraden parallel läuft, wird häufig ebenfalls ein einfaches Symbol haben, durchaus nicht notwendiger Weise das einfachste. Freilich können, wenn die von den Massenteilchen besetzten Punktlagen komplizierte Indizes haben, auch die Indizes dieser den kürzesten Verbindungsgeraden parallel liegenden Fläche komplizierter sein.

Nachdem die Untersuchung über Formen- und Zonenentwicklung gezeigt hat, daß den Verbindungsgeraden nächst gelegener Massenteilchen, speziell auch den kürzesten, eine reale Bedeutung zukommt, die eine bis ins Detail sich erstreckende Ableitung von Zonen und Formenentwicklung gestattet, werden folgende Punkte sofort verständlich:

a) Hochbelastete Flächen haben stets einfache Indizes und liegen nach dem gesagten parallel[1]) zu Geraden, die entweder selber als Richtungen der von den Massenteilchen ausgehenden Anziehungs- und Bindungskräfte in Betracht kommen, oder zu solchen in einfacher Beziehung stehen. Das erklärt die Wichtigkeit solcher Flächen bei der Kristallentwicklung.

b) Die Flächen, die parallel[1]) den kürzesten Verbindungsgeraden liegen, also parallel den wichtigsten Anziehungs- und Bindungskräften im Kristall, brauchen nicht die einfachsten Indizes zu haben, deshalb auch nicht die höchste Belastung. Die Lage solcher wichtigster Flächen ist abhängig von den Punktlagen der integrierenden Massenteilchen, und ist deshalb ganz artcharakteristisch. Das erklärt die hervortretende Wichtigkeit bei der Entwicklung mancher schwächer belasteter Flächen, beziehungsweise umgekehrt das Zurücktreten gegenüber solcher von manchen stark belasteten Flächen.

Die durchgeführte Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur und Kristallentwicklung, auf Grund der Vorstellung von verschiedenen Kraftrichtungen schließt also die Untersuchung vom Standpunkt der Belastung in sich ein, und gestaltet sich weit mehr differenziiert als diese.

---

1) D. h. die Normalen solcher Flächen liegen senkrecht zu den betreffenden Geraden.

Die Anwendbarkeit der beiden Anschauungsweisen auf morphologische Fragen anderer Art möge an Hand einer kurzen Diskussion der Spaltbarkeitsverhältnisse am Anatas noch dargetan werden[1]).

Die drei höchst belasteten Flächen, die das Mineral aufweist, sind in der Reihenfolge ihrer L-Werte

$$(001), \quad (110), \quad (111),$$

---

1) Folgende dieser Zeitschrift entnommene Zitate erlauben ein Bild über die Spaltbarkeitsverhältnisse am Anatas zu gewinnen.

1881. Bd. **5**. W. E. Hidden, Oktaedrit (Anatas) von Burke Co. N. Carolina referiert von E. S. Dana.

Von Kristallen des Pilot Mountain N. Carolina wird berichtet:

»Die Kristalle sind gewöhnlich tafelförmig nach {001} OP, manchmal auch pyramidal durch {111} P. Letztere Form ist glänzend, erstere matt und nach ihren Seiten und Diagonalen gestreift. Die Spaltbarkeit nach $(110)\infty P$ ist oft erkennbar.«

1884. Bd. **8**. A. v. Lasaulx, Über Mikrostruktur, optisches Verhalten und Umwandlung des Rutil in Titaneisen.

Von Kristallen von Tavetsch, Brasilien und Vannes heißt es:

»Querschnitte parallel der Vertikalachse zeigen in zahlreichen Rissen deutlich die Spaltbarkeit nach der Grundpyramide.«

1895. Bd. **24**. Carl Vrba, Mineralogische Notizen VI.

In Hohlräumen des gelben und braunen Feldspates von Ober-Neusattel fanden sich »einige sehr kleine steile tetragonale Pyramiden von schwarzer Farbe und Diamantglanz ... die eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Endfläche erkennen ließen und sich als das erste böhmische Anatasvorkommnis erwiesen.«

1895. Bd. **24**. H. Baumhauer, Die Kristallstruktur des Anatas.

Der Autor faßt die Spaltbarkeitsverhältnisse am Anatas folgendermaßen zusammen: »Bekanntlich ist der Anatas nach OP und P deutlich spaltbar. Tschermak (Lehrb. d. Min.) sagt »spaltbar nach $p\{111\}$ und $c\{001\}$ vollkommen«. Naumann-Zirkel (Elem. d. Min.): »spaltbar basisch und pyramidal nach P, beides vollkommen«. Quenstedt (Handb. d. Min.) Oktaeder (Grundpyramide) deutlich blätterig, weniger deutlich die Geradenfläche. Klein beobachtete die Spaltbarkeit verschiedener Binnentaler Kristalle und spricht sich in seiner oben zitierten Anatasarbeit folgendermaßen aus: 1. Typus, Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach P, gelingt indessen selten gleich gut nach OP. 2. Typus, Die Spaltung ist vollkommen nach P und OP. 3. Typus, Vollkommener Blätterbruch nach P und namentlich auch nach OP. 4. Typus, Die Spaltung ist nach P vollkommen, nach OP etwas minder gut darstellbar.« Nach allen diesen Angaben ist es nicht möglich, das Verhältnis der Spaltbarkeit nach beiden Formen im allgemeinen festzustellen: es scheint etwas schwankend zu sein.

1896. Bd. **26**. E. Weinschenk, Die Minerallagerstätten des Großvenedigerstockes in den Hohen Tauern.

»Der hier [Abichlalpe im Untersulzbachtal] auftretende Anatas, welcher nach {111} höchst vollkommen spaltet ...«

1906. Bd. **41**. J. B. Scrivenor, Anatas von Mittelengland, referiert von B. Goßner.

»Die Formen sind anscheinend durchweg {111} und {001} bei pyramidalem oder tafeligem Habitus ... Spaltbarkeit nach (111) und (001) nicht deutlich zu sehen.«

sie kommen deshalb nach der Bravaisschen Auffassung eben in dieser Reihenfolge als wahrscheinlichste Spaltflächen in Betracht. Vergleicht man freilich die Schichtabstände, die für die drei Flächen folgende Werte aufweisen

$$2{,}34 \qquad 1{,}86 \begin{cases} 0{,}86 \\ 2{,}60 \end{cases}$$

(womit allerdings die einfache Belastungsbetrachtung schon verlassen wird!) so ist ersichtlich, daß auch die Reihenfolge

$$(111), \quad (001), \quad (110),$$

in Betracht käme. Eine dritte Reihenfolge würde sich beim Einsetzen eines Mittelwertes für (111) nicht ergeben, da in diesem Falle der Abstand (111) 1,73 wäre, so daß die erste Reihenfolge Gültigkeit hätte. Über die Feststellung dieser Alternative kommt man bei der Belastungsbetrachtung nicht hinweg, da kein Anhaltspunkt zu einer näheren Entscheidung geboten erscheint. Etwas weiter gelangt man bei der Zuhilfenahme einer Betrachtung der Verhältnisse gegenüber den früher angenommenen Hauptkraftrichtungen [110], [111], die folgendes Bild ergibt:

Die Fläche (001) ist parallel den Kräften nach [110] und schief zu denjenigen nach [111].

Die Fläche (110) ist parallel zu der Kraft nach [1$\bar{1}$0] und senkrecht zu derjenigen nach [110]; sie ist parallel den Kräften nach [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}$1$\bar{1}$] und schief zu den anderen.

Die Fläche (111) ist parallel zu der Kraft nach [1$\bar{1}$0] und schief zu allen anderen.

Man gelangt somit zu dem Schlusse, daß (001) von den dreien zweifellos die wahrscheinlichste Spaltfläche darstellt, zumal wenn die Kräfte [110] als wichtigste betrachtet werden, da keine dieser Kräfte zur Kohäsion der (001)-Fläche beitragen kann. Unter derselben Voraussetzung wäre (111) als nächst wichtige Spaltfläche anzunehmen, da sie wenigstens einer dieser Kräfte parallel gelegen ist und schief zur anderen. Bei (110) hingegen steht bei paralleler Lage zu [1$\bar{1}$0] die Kraft [110] senkrecht auf der Fläche, so daß sie mit ihrer vollen Wirkung zur Kohäsion beitragen müßte.

Werden die Kräfte [111] in ihrer Bedeutung den [110]-Kräften gleich gesetzt, so behauptet (001) zweifellos noch ihre Stellung als wahrscheinscheinlichste Spaltfläche, indem nach wie vor die eine Kraftgattung ganz ausgeschaltet bleibt. Zwischen den beiden übrigen Flächen eine Auswahl zu treffen, fällt jetzt schwerer; vielleicht würde auch jetzt (111) ihre vermittelnde Stellung beibehalten.

Auf Grund dieser Verhältnisse steht nicht zu erwarten, und zwar in dem zweiten Falle noch weniger als in dem ersten, daß die Spaltbarkeit sich als übermäßig gute erweisen dürfte, da stets gewisse bedeutsame

Kräfterichtungen durchbrochen werden müssen. Viel günstiger würden sich die Umstände gestalten, wenn nur die Kräfte nach [110] angenommen werden dürften (es würde sich dann vollkommenste Spaltbarkeit nach (001) ergeben!) oder wenn eine »intrakomplexare Baulücke« (nach P. Niggli) vorhanden wäre[1]). Es ist zu betonen, daß die Unterschiede in den Ergebnissen, wie sie aus dem Hervor- und Zurücktreten der Kräfte nach [111] resultieren, **nicht** als Grundlage für die Annahme verschiedener Spaltbarkeit bei verschiedenen Kristalltypen herangezogen werden dürfen. Denn mag auch beim Wachstum die Rolle dieser Kräfte eine variable sein, und es scheint dies tatsächlich aus den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchung hervorzugehen, so ist auf alle Fälle anzunehmen, daß im fertigen Raumgitter allgemein gültige Gleichgewichtszustände eingetreten sein müssen[2]).

Es ist schließlich noch hervorzuheben, daß die Wahl der Fläche (111) gegenüber anderen Flächen der Zone [110] als wahrscheinliche Spaltfläche rein auf Grund der Kräfte nach [110], [111] etwas willkürliches an sich hat, währenddem sie auf Grund der Scheidung nach *L*-Werten zwanglos erfolgt. Es zeigt dies, daß der Begriff der hohen Belastung (der dicht gescharten Massenteilchen), wie in der Einleitung bereits hervorgehoben wurde, für die Eigenschaften des fertigen Raumgitters, noch zu den übersichtlichsten und brauchbarsten gehört.

Als Gegenstück zu diesen spekulativen Erörterungen sind die in der Fußnote zu S. 50 zusammengestellten Angaben über Spaltbarkeit am Anatas zu studieren. Sie beweisen unzweideutig die hervorragende Bedeutung der beiden Flächen (111) und (001) als Spaltflächen am Anatas. Im übrigen ist an der Bemerkung Baumhauers festzuhalten. Es ist in diesem Zusammenhang interessant zu konstatieren, daß bei der Form {111} offenbar der maximale Schichtabstand der ausschlaggebende ist, eine Feststellung, die bereits bei der Beurteilung der *A*-Schichtminima gemacht werden konnte (S. 36).

Schlußwort.

Der vorausgegangene Vergleich von Struktur und Morphologie des Anatas läßt eine Tatsache mit besonderer Prägnanz hervortreten, die als positives Ergebnis zu werten ist. Es ist die Übereinstimmung der Hauptstrukturrichtungen mit den hauptsächlichsten morphologischen Zonenachsen. Eine einfache, fast selbstverständliche Hypothese (die der gerichteten atomaren Anziehungs- und Bindungskräfte), verleiht diesen Richtungen primäre Bedeutung und schafft eine Grundlage, welche das Zustandekommen sowohl des Raumgitters wie auch des (als Scheinkontinuum aufgefaßten) Kristalles

1) Siehe in diesem Zusammenhang auch Schiehold, Die Verwendung der Laue-diagramme zur Bestimmung der Struktur des Calcits. Leipzig, 1919.

2) Siehe S. 24.

mit seinen verschiedenen morphologischen Eigenschaften, gleichermaßen befriedigend zu erklären im Stande ist.

Die Untersuchung zeigt, daß die Annahme von Kräften nach den Richtungen kürzesten Atomabstandes im Raumgitter, notwendigerweise zur Herausbildung von Entwicklungszonen nach

[110], [010], [111], [101], [*uuw*]

führen muß, von denen die beiden erstgenannten und namentlich

[110]

das Schwergewicht der Entwicklung auf sich nehmen, und über ihre ganze Erstreckung Formenentwicklung aufweisen müssen. Diese selektive Zonenverteilung, sowie die Bevorzugung gewisser Formen, nämlich von

{111}, {001}, {011}, {117}, {118}, {010}, {110}, {115}, {1.5.19}, {112}

die ebenfalls aus der Annahme der genannten Kräfte gefolgert werden muß, vervollständigt das Bild der Entwicklungsmöglichkeiten in einer Weise, die ganz im Einklang mit den Ergebnissen der statistischen Untersuchung steht. Aber auch die Kombinationen dieser Zonen und Formen unter sich, welche durchaus eigenartigen Charakter zur Schau tragen, besonders auch der Kontrast zwischen »rein pyramidalen« und »prismatischen« Kombinationsgruppen finden zwanglos in den verschiedenen Möglichkeiten des Zusammenwirkens der Kräfte eine Begründung, wie auch die Spaltbarkeit aus ihnen abzuleiten ist.

Diese Übereinstimmung mag solange sie nur auf einfache Flächen Bezug nimmt, nicht als besonderer Fortschritt .der Erkenntnis auffallen; dagegen dürfte als solche die a priori Ableitung der Zonen entschieden aufzufassen sein, speziell auch dort, wo es sich um kompliziertere Zonen handelt, und die Tatsache, daß die Form {1.5.19} zwanglos in das allgemeine System hineinpaßt, spricht dafür, daß in dieser »Kristallographie der Richtungen« wirklich fundamental wichtige Eigenschaften des Anatas enthalten sind.

Erst kürzlich ist von M. H. Ungemach[1]) der Standpunkt vertreten worden, daß die komplizierten Indizes, welche manchen Formen anhaften, durch passende kristallographische Umstellungen aus der Welt zu schaffen seien. Unter den Formen, von denen dies nicht zutrifft, führt er {1.5.19} am Anatas an, und es mag diese Studie dazu verholfen haben, zu zeigen, daß durchaus nichts absonderliches in solchen Formen gefunden werden kann, sobald auch kompliziertere Strukturrichtungen in Rechnung gesetzt werden müssen, d. h. wenn ursprünglich atomare Kräfte komplizierter Richtung vorhanden sind.

1) Diese Zeitschr., Festband Groth, S. 150 ff.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen auch weiterhin, daß der Einfluß äußerer Faktoren, die insgesamt als »Lagerstättenfaktoren« zusammengefaßt werden können, ihrer Wirkung nach wesentlich selektiv sein müssen. Die Grundlagen und Vorbedingungen, nicht nur der Zonen- und Formenentwicklung, sondern auch der Kombinationsverhältnisse dieser liegen jedoch im Kristallgebäude selber und können durch die »Lagerstättenfaktoren« lediglich in der einen oder anderen Weise speziell bevorzugt werden. In welcher Weise dieses Eingreifen äußerer Faktoren gedacht werden kann, ist bereits angedeutet worden.

Die Anatasstruktur stellt das Kollektiv-Ergebnis, die Anatasmorphologie in ihrer ganzen Mannigfaltigkeit, das weiter spezialisierte Erzeugnis der nämlichen Wachstumsbestrebungen und Entwicklungsvorgänge dar. So erscheint die Morphologie unzertrennlich mit der Struktur verknüpft, und läßt sich durch geeignete Auswahl und Deutung der dem Raumgitter zugrundeliegenden Eigenschaften vollständig ableiten und erklären.

Die Ausarbeitung auch dieses Teiles wurde dem Autor durch die mannigfachen Ratschläge von Herrn Prof. Niggli wesentlich erleichtert, wofür ihm an dieser Stelle herzlich gedankt sei.