

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zum Feinbau isomorpher Stoffe.

Von **F. Rinne** in Leipzig.

Mit 5 Textfiguren.

1.

Vor gerade 100 Jahren bot F. E. MITSCHERLICH der wissenschaftlichen Welt die Grundzüge der Lehre vom Isomorphismus dar¹. Sein „allgemeines Gesetz für den Zusammenhang der Kristallographie mit der chemischen Zusammensetzung“ lautet²: „eine gleiche Anzahl Atome, wenn sie in gleicher Weise verbunden sind, bringen gleiche Kristallform hervor“: mit anderen Worten: „die Kristallform beruht nicht auf der Natur der Atome, sondern auf deren Anzahl und Verbindungsweise“.

Diese Leitsätze wurden den Verhältnissen allerdings nicht voll gerecht. Abgesehen von der nicht völlig, sondern nur fast gleichen Kristallform bei nichtkubischen isomorphen Substanzen bedurfte die Definition in Ansehung der schon von J. N. FUCHS³ betonten und auch MITSCHERLICH bekannten, isomorphen Vertretung von Atomen durch Atomgruppen einer entsprechenden Erweiterung. Auch konnte der von MITSCHERLICH bekundeten Ausschaltung der Atomnatur als Isomorphiefaktor nicht beigeprüft werden. Eine Atomart ist nicht jeder beliebigen ihrer 86 jetzt bekannten Genossen isomorphäquivalent, vielmehr spielt in der Hinsicht deren chemische Natur, insbesondere ihre Wertigkeit, eine bedeutsame Rolle⁴. Weiterhin erfuhr die Erläuterung des Isomorphismus insofern eine Vertiefung, als für die Glieder einer isomorphen Gruppe der Nachweis, Mischkristalle bilden zu können, als gewissermaßen physiologisches Dokument der kristallographisch-chemischen Verwandtschaft gefordert wurde.

Damit waren ähnliche Kristallform, chemische Analogie und die Fähigkeit zusammenzukristallisieren, als die drei grundlegenden Umstände des Isomorphismus aufgestellt. In der Annahme enger

¹ Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin f. 1818 19.

² Abhandl. d. Stockholmer Akad. v. 1821.

³ J. N. FUCHS, Ges. Schriften. Über den Gehlenit (1815). „Das Ammonium kann hier (im Alaun) die Stelle des Kali ganz oder zum Teil vertreten, und umgekehrt.“

⁴ Das besagt im Grunde auch schon die von MITSCHERLICH gestellte Forderung gleichen Verbandes, den er aber, nicht mit Recht, in seiner obigen Erklärung als ein von der Atomnatur unabhängiges Moment hinstellt.

Strukturverwandtschaft isomorpher Stoffe erhielten die Verhältnisse ihr erläuterndes feinbauliches Bild und durch Angabe des Molekularevolumens als Summe der Kubikzentimeter eines Mols und durch Berechnung der topischen Achsen eine zahlenmäßige Kennzeichnung.

Röntgenogrammetrische Untersuchungen stellten solche Dimensionierungen auf experimentelle Grundlage. Es wurden die Elementarkörper isomorpher Stoffe ausgemessen und die jeweilige Zahl der rechnerisch in ihm enthaltenen Molekeln festgestellt. Unter Verwertung der erkannten Isomorphie ist es auch möglich, durch Analogieberechnung für röntgenographisch noch nicht erkundete Glieder einer Gruppe die entsprechenden Dimensionierungen der Elementarkörper festzustellen. In dem Sinne seien hier Tabellen einiger Gruppen gegeben, die weiter unten anderweit verwertet werden sollen¹.

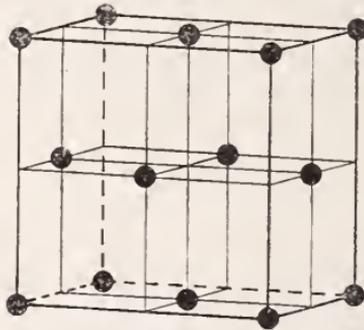


Fig. 1. Schema der Elementarkörper von Kupfer, Silber, Gold, Blei und Aluminium.

1. Al: Cu, Ag, Au; Pb.

Einem jeden dieser Metalle liegt nach röntgenogrammetrischer Erkundung ein flächenzentriertes würfeliges Raumgitter zugrunde (Fig. 1). Es sei a die Länge der Kante des Elementarkörpers; dann ist a^3 sein Volumen und $\frac{1}{4}a^3$ der Raum, welcher einem der vier im Ausschnitt der Fig. 1 voll enthaltenen Atome als Interessenbezirk zur Verfügung steht. Z ist die Atomordnungszahl.

	Z	Absolutes Atomgew. in 10^{-24} g	Spez. G.	a in 10^{-8} cm	a^3 in 10^{-24} ccm	$\frac{1}{4}a^3$ in 10^{-24} ccm
Al . .	13	44,22	2,60	4,07	67,42	16,85
Cu . .	29	103,75	8,93	3,61	47,05	11,76
Ag . .	47	174,84	10,50	4,06	66,92	16,73
Au . .	79	321,82	19,32	4,07	67,42	16,85
Pb . .	82	338,14	11,37	4,91	118,37	29,59

¹ Sie sind auf meinen Wunsch von Assistent Dr. SCHEBOLD aufgestellt.

2. Trigonale Carbonate.

Ihr rhomboedrischer Elementarkörper (Fig. 2) kennzeichnet sich nach röntgenogrammetrischen Forschungen durch die Lage der Metallatome an seinen Ecken und auf den Flächenmitten; die C-Atome nehmen die Kantenmitten und das Zentrum der Fig. 2 a ein. Die drei O-Atome der Gruppen CO_3 sind jeweils in trigonischer Lage um die C-Atome in der Endflächenebene zu denken (Fig. 2 b).

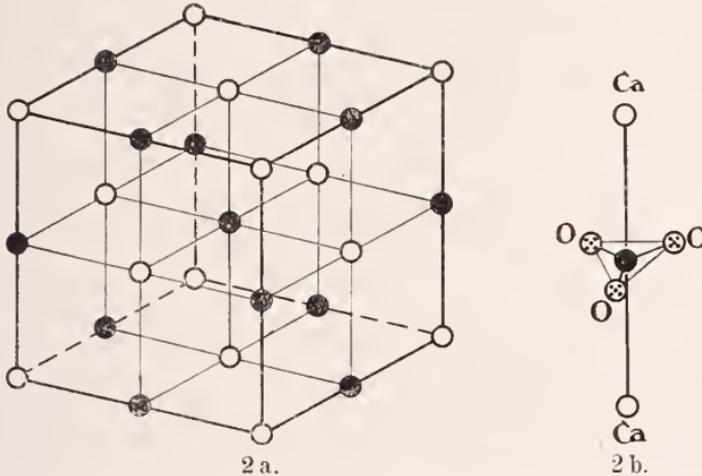


Fig. 2. Schema der Elementarkörper trigonaler Carbonate.
2a. Anordnung von M und C. 2b. Anordnung von O.

Es sei a die Länge der Rhomboederkanten, α ihr Winkel; das Elementarvolumen sei V und v der Raum, der jedem der vier MCO_3 im Elementarkörper zur Verfügung steht. Z_M ist die Ordnungszahl der Metallatome.

	Z_M	Absolutes Mol.-Gew. in 10^{-24} g	Spez. Gew.	α	a in 10^{-8} cm		V in 10^{-24} ccm		v in 10^{-24} ccm	
					gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
MgCO_3	12	137,62	3,037	$103^\circ 21,5'$	—	5,86	—	181,26	—	45,32
CaCO_3	20	163,31	2,750	$101^\circ 55'$	6,42	6,36	244,73	237,56	61,18	59,39
MnCO_3	25	187,57	3,660	$102^\circ 50'$	5,97	6,08	194,03	205,0	48,51	51,25
FeCO_3	26	189,06	3,880	$103^\circ 41,5'$	5,94	5,99	190,46	194,90	47,62	48,75
ZnCO_3	30	204,61	4,450	$103^\circ 28'$	—	5,89	—	183,12	—	45,98
CdCO_3	48	287,91	4,960	$102^\circ 30'$	—	6,23	—	226,90	—	56,75

3. Alkalihalogenide.

Es liegt ihnen nach röntgenogrammetrischen Erfahrungen ein Raumgitter nach Art der Fig. 3 zugrunde mit Metallatomen an den

Ecken und auf den Flächenmitten des Würfels sowie mit Halogenatomen auf den Mitten der Kanten und im Zentrum des Elementarkörpers. Seine Beziehung zu dem der Kalkspatgruppe ist beim Vergleich von Fig. 2 und 3 unmittelbar ersichtlich. In der Tabelle p. 165 bedeutet a wieder die Würfelkante und entsprechend a^3

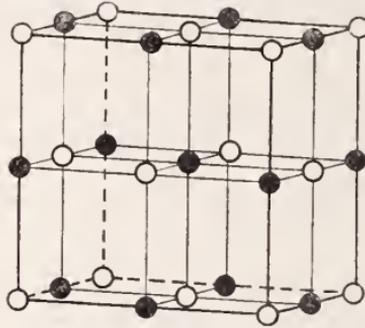


Fig. 3. Schema der Elementarkörper von Alkalihalogeniden.

das Volumen der Elementarkörper sowie $\frac{1}{4}a^3$ den Rauteil für ein Metallatom + ein Halogenatom, etwa Na + Cl (entsprechend einer freien Molekel Na Cl). Z_M und Z_H bedeuten die Ordnungszahlen für Metall und Halogen. Röntgenogrammetrisch festgelegt sind Li F, Na Cl, K Cl und K Br; die übrigen sind in Analogie berechnet.

2.

Bezüglich der feinbaulichen Aggregationsart isomorpher Mischkristalle bestehen, wie bekannt, zwei Anschauungen. Nach der einen handelt es sich um Verwachsungen submikroskopischer Kristallteilchen der reinen Komponenten. Leptonisch gedacht wären also mehr oder minder beträchtliche Ausschnitte aus dem Punktsystem der einen Substanz in die der anderen in kristallographischer Gesetzmäßigkeit gewissermaßen eingebaut.

Nach der anderen Anschauung liegt im Mischkristall ein einziges leptonisches System vor, in welchem die korrespondierenden Atome oder Atomgruppen der Komponenten vikariieren. Stellt beispielsweise Fig. 4 die Kristallstruktur des reinen Na Cl dar, so gibt Fig. 5 im Sinne des leptonischen Ersatzes den Feinbau einer isomorphen Mischung Na (Cl, Br) wieder, in dem einige Cl-Atome durch solche von Br ersetzt sind. Entsprechend würde (NH_4) als geometrisches Radikal z. B. mit K im Alaun baugruppenmäßig vikariieren. Gelegentlich findet in diesem Sinne ein verkoppelter Ersatz statt, so bei den Plagioklasen, wo der Platz eines Ca durch ein Na und stets zugleich der eines Al durch Si eingenommen werden mag entsprechend den Formeln $Ca Al Al (Si O_4)_2$ und $Na Al Si (Si O_4)_2$ ¹.

¹ Vgl. Fig. 15 u. f. in F. RINNE, Beiträge zur Kenntnis des Feinbaus der Kristalle. N. Jahrb. f. Min. etc. 1916. II. p. 77.

	Z_M	Z_H	Absolutes Mol.-Gew. in 10^{-21} g	Spez. Gew.	a		a^3		$ a^3$	
					in 10^{-8} cm gem.	ber.	in 10^{-21} cem gem.	ber.	in 10^{-21} cem gem.	ber.
Li F	3	9	42,33	2,601	4,08	4,02	67,92	65,10	16,98	16,28
Li Cl	3	17	69,19	2,068	—	5,11	—	133,84	—	33,46
Li Br	3	35	141,75	3,466	—	5,47	—	163,60	—	40,90
Li J	3	55	218,45	4,063	—	5,99	—	215,06	—	53,77
Na F	11	9	68,54	2,766	4,72	4,63	105,15	99,12	26,29	24,78
Na Cl	11	17	95,40	2,170	5,63	5,48	178,00	175,86	44,50	43,97
Na Br	11	35	167,96	3,014	—	6,06	—	222,90	—	55,75
Na J	11	53	244,67	3,550	—	6,51	—	275,67	—	68,92
K F	19	9	94,82	2,481	—	5,35	—	152,86	—	38,22
K Cl	19	17	121,76	1,990	6,27	6,26	246,70	244,76	61,68	61,19
K Br	19	35	194,74	2,756	6,47	6,56	271,14	281,90	67,79	70,48
K J	19	53	270,94	3,07	—	6,91	—	353,00	—	88,25
Rb F	37	9	170,46	—	—	—	—	—	—	—
Rb Cl	37	17	197,32	2,806	—	6,56	—	281,28	—	70,32
Rb Br	37	35	269,88	3,360	—	6,85	—	321,28	—	80,32
Rb J	37	53	346,58	3,560	—	7,30	—	389,41	—	97,35
Cs F	55	9	247,74	—	—	—	—	—	—	—
Cs Cl	55	17	274,60	3,990	—	6,51	—	275,30	—	68,83
Cs Br	55	35	347,17	4,450	—	6,78	—	312,08	—	78,02
Cs J	55	53	423,87	4,540	—	7,20	—	373,45	—	93,36

Ausschlaggebende Kriterien, ob bei isomorphen Mischungen eine feine mechanische Verwachsung kleiner Teilchen der reinen Komponenten oder ein leptonischer Vikariationsfeinbau vorliegt, hat man durch Ausnutzung der Phasenregel erhofft. Indes erstreckt sich ihre Anwendungsfähigkeit nicht in das Reich starker Dispersität: hier werden auf ihrer Grundlage gebaute Schlußfolgerungen unsicher.

Gleichfalls kein untrügliches Kennzeichen gibt die Meinung, daß die mechanische Vereinigung kleiner Teile eine Additivität der Eigenschaften als Kriterium mit sich bringe. Auch bei Gemengen kommt es in Nahewirkung zu eventuell starken komplizierten Beeinflussungen, wie das z. B. die gegenseitige Herabsetzung der Schmelzbarkeit der Bestandteile eutektischer Gemenge und viele, insbesondere optische Umstände kolloidaler Mischungen erweisen.

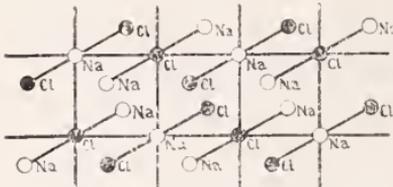


Fig. 4. Schema der Kristallstruktur des Chlornatriums.

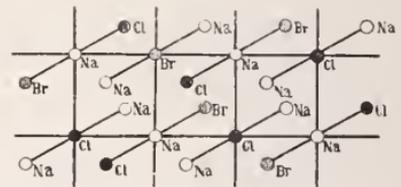


Fig. 5. Schema der Kristallstruktur eines Mischkristalls von Chlornatrium und Bromnatrium.

Als weiteres Mittel zur Erkundung des Feinbaus isomorph gemischter Stoffe steht dem Kristallographen die Röntgenstrahlung zur Verfügung; sie ist in ihrer Wellenlänge der Feinheit des Kristallmikrokosmos angepaßt. Da nun bei einem atomistisch vikariierenden Bau eine strenge Periodizität der Anordnung fehlt, insofern an den sich geometrisch entsprechenden Stellen des Punktsystems nicht überall stoffliche gleiche Teilchen sich befinden, so ist anzunehmen, daß diese Abweichungen von der Möglichkeit strenger Translation eine Störung im Beugungseffekt mit sich bringen. Nach M. v. LAUE'S Berechnungen¹ gibt eine solche Ungleichmäßigkeit im Kristallbau Anlaß für eine zerstreute Strahlung, die sich zum Beugungsmuster gesellt.

Andererseits wird die Regelmäßigkeit des Beugungsvorganges sicherlich aber auch durch feinkristalline Einlagerungen gestört, so daß hiernach bei Beobachtung von Anomalien in Lauediagrammen von Mischkristallen nicht mit Sicherheit zu bekunden ist, ob leptonische oder kristalline Fremdkörper den Mischbau kennzeichnen.

¹ M. v. LAUE, Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle. Ann. d. Physik. 4. Folge. 56. p. 497. 1918.

Indes darf man doch wohl annehmen, daß die Ungleichmäßigkeiten des Beugungseffektes mit der Größe dieser Fremdkörper in der Reihe von leptonischen zu kolloidalen Dispersitäten zunehmen.

So wäre also, niedere Temperatur vorausgesetzt¹, in dem Grade der Verwischung der Schärfe des Lauediagramms mikroskopisch einheitlich erscheinender Kristalle immerhin ein nicht zu verschmähender Anhalt dafür gegeben, ob die eine oder andere der obigen Annahmen über den Bau isomorpher Mischungen besser zutrifft.

Es war mir daher von Interesse, Lauediagramme von isomorphen Mischungen mit denen reiner Kristalle zu vergleichen. Im Laufe der letzten Jahre habe ich bei röntgenogrammetrischen Aufnahmen besonders an Mineralien oft Gelegenheit dazu gehabt. Sind doch viele anorganische Naturprodukte, so die Feldspate, Glimmer, Angite, Hornblenden, Olivine, Granate, Turmaline, Zeolithe, anhydrische Sulfate, Spinelle, mancherlei Erze, die ich in Lauediagrammen kennen lernte, solche Mischbauten. Ihren Beugungsbildern stehen gegenüber Aufnahmen an reinen mineralischen Stoffen, wie Quarz, Kalkspat, Gips, Eisenkies u. a. m. Ein durchgreifender Unterschied bezüglich zerstreuter Strahlung und sonstiger Störung ist mir beim Vergleich nicht aufgefallen.

Es spricht dies für die Annahme, daß die Verteilung der Beimengung in isomorphen Mischkristallen in jedenfalls sehr großer Dispersität vor sich geht, die sich der leptonischen stark annähert, wahrscheinlich ihr gleichkommt.

Letzteres angenommen, handelt es sich bei isomorphen Mischkristallen also nicht um kristallographisch regelmäßige Einpflanzungen eines submikroskopischen Punktsystempackens einer Komponente in den Kristallbau einer anderen. Der Kernpunkt des Mischungsvorganges liegt vielmehr in der Möglichkeit, die geometrischen Baugruppen, also Atome oder Atomgruppen, einer Komponente an den korrespondierenden Stellen der anderen unterzubringen. Man wird also hiermit auf die Bedeutsamkeit der Struktur der Atome bzw. Atomgruppen für die Mischkristallbildung geführt; die dafür als das in erster Linie wirksame Moment erscheint, wie ja schon immer in den Vordergrund getreten ist, daß die chemische Natur, insbesondere die Wertigkeit der vikariierenden Atome bzw. Atomgruppen eine bedeutsame Rolle beim Isomorphismus spielt. Der Hinweis auf die Wichtigkeit der Atomstruktur bezüglich isomorpher Mischbarkeit ist aber in der Tat nichts anderes als der strukturell geformte Parallelausdruck für die Wichtigkeit der chemischen Art und insbesondere der Wertig-

¹ Hoher Wärmegrad als Ausdruck für erhöhte innere Beweglichkeit der Teilchen läßt die Lauediagramme verblassen und schließlich nicht mehr zustande kommen.

keit bei isomorpher Äquivalenz, denn die chemische Natur der Atome beruht nach üblicher Auffassung auf der Besetzungsweise des äußersten Elektronenringes im Atomsystem¹.

Erst in zweiter Linie findet die Isomorphie ihren strukturellen Ausdruck in der Dimensionierung der Elementarkörper bzw. des Molekularvolumens. Es bedingen aber gleiche Elementarkörper noch nicht eine isomorphe Mischbarkeit. Auch kann eine nicht unbeträchtliche Verschiedenheit der erwähnten Volumina dennoch mit Mischungsfähigkeit verbunden sein.

In der Hinsicht ist ein Blick auf die Tabelle p. 162 von Interesse. Die Gitterkonstanten von Al, Ag und Au stehen sich sehr nahe, die von Cu und Pb weichen erheblich davon ab. Käme es für den Grad der kristallinen Mischbarkeit nur auf die Abmessungen der Raumgitter an, so wäre zu erwarten, daß Al, Ag, Au (mit $a = 4,07, 4,06$ und $4,07 \cdot 10^{-8}$ cm) ein durchgehendes Vikariieren zeigen und Cu ($a = 3,61$) zu Ag und zu Au im gleichen Verhältnis der Mischbarkeitsbreite stehen würde.

In Wirklichkeit sind zwar Ag und Au durchgehend mischbar, die übrigen aber nur in beschränktem Maße, also auch Au und Al trotz völlig gleich befundenen Gitterkonstanten. Bereits P. SCHERRER wies nach Erforschung des Raumgitters vom Aluminium² auf die Gittergleichheit dieser beiden Metalle hin zum Beweis, daß chemische Umstände für die Weite der feinbaulichen Mischung eine große Rolle spielen. Außer an der Wertigkeitsdifferenz ist das am Auftreten chemischer Verbindungen von Al und Au ersichtlich³.

Neben der Dimensionierung der Gitter spielen also noch andere Faktoren eine Rolle, die im Grundmoment auf der Atomstruktur beruhen. Auch bei den trigonalen Carbonaten, deren wesentliche kristallstrukturelle Umstände in Tabelle p. 163 vereinigt sind, aus der eine weitgehende feinbauliche Ähnlichkeit der Glieder dieser Gruppe hervorgeht, werden bezüglich der Mischbarkeit atomstrukturelle Momente wichtig sein. Insbesondere deutet die in der Hinsicht etwas isolierte Stellung des Magnesits darauf hin. Jedoch fehlt es zur vollen Einsicht noch an einer geschlossenen Kenntnis der Mischungsverhältnisse dieser Substanzen.

Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Atomstruktur für die kristalline Mischbarkeit liegt in der Abhängigkeit letzterer von der Temperatur. Es wirkt letztere zwar auch auf die

¹ Voraussichtlich wird die Elektronenschar von Atomen, die kristallstrukturell eingebaut sind, sich nicht ringförmig, sondern nach Gesetzen der Kristallsymmetrie verteilen.

² Phys. Zeitschr. 19. p. 23. 1918.

³ Doch geht letzteres im übrigen mit dem Bestehen von Mischungslücken zwischen metallischen Komponenten nicht allgemein Hand in Hand, wie das am kristallin nur wenig mischbaren Metallpaar Cu—Ag ersichtlich ist.

Gitterdimensionen ein, indes in so geringem Maße, daß hierin nicht das wesentlichste Moment für den oft sehr starken Wechsel der Mischbarkeit mit dem Wärmegrad gesehen werden kann. Z. B. verändert sich (gleichmäßige Ausdehnung vorausgesetzt) der Abstand d der von Na- und Cl-Atomen besetzten Ebenen $\{100\}$ des Steinsalzes von $2,814 \cdot 10^{-8}$ cm bei 0° auf $2,884 \cdot 10^{-8}$ cm bei 500° , also um nur $0,070 \cdot 10^{-8}$ cm. Vielmehr ist die Temperatur ein Ausdruck der Struktur- und Bewegungsänderung im Komplex des Atoms.

In der Hinsicht ist der starke Wechsel der Mischbarkeit mit dem Wärmegrad bei Halogeniden von Interesse, die ich durch einen meiner Schüler ergänzend habe untersuchen lassen¹. NaCl und NaBr bilden danach gleichwie KCl und KBr aus Schmelze und Lösung, also bei hoher und niederer Temperatur, eine ganz oder fast lückenlose Reihe von Mischkristallen. NaBr und NaJ liefern gleichfalls bei hohen Wärmegraden eine durchgehende Mischungsreihe, deren Glieder sich indes bei gewöhnlicher Temperatur allmählich auseinander teilen; bei der Bildung aus einer Lösung von 68° weisen sie eine beträchtliche Mischungslücke auf. Auch KCl und NaCl kristallisieren beim Erstarren aus der Schmelze in beliebiger Mischung zusammen, gliedern sich aber beim Abkühlen, wie schon KURNAKOW und SNEFTSCHUSCHNY² zeigten, alsbald in die Komponenten; aus Lösungen kristallisieren sie als reine Salze. Schließlich ergibt bereits die Schmelze von NaCl und NaJ eine eutektische Kristallisation mit bedeutender Mischungslücke, und die Lösung der Salze liefert bei 60° die reinen Stoffe.

Die Verschiedenheit der Gitterkonstanten a wächst im großen ganzen im Sinne des allgemeinen Rückgangs der Mischbarkeit dieser Stoffe; sie wird (für gewöhnliche Temperatur) gefunden bei NaCl—NaBr zu $0,58 \cdot 10^{-8}$ cm, bei KCl—KBr zu $0,30 \cdot 10^{-8}$ cm, bei NaBr—NaJ zu $0,55 \cdot 10^{-8}$ cm, bei NaCl—KCl zu $0,78 \cdot 10^{-8}$ cm, bei NaCl—NaJ zu $1,03 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Mischungsmöglichkeit bei hohen Temperaturen kann aber, nach den Ausdehnungskoeffizienten zu urteilen, nicht lediglich auf einem wechselseitigen Ausgleich solcher am Ende der erwähnten Reihe sehr beträchtlichen Unterschiede der Gitterkonstanten beruhen; sie wird vielmehr durch Annäherungen in der Atomstruktur bei der Wärmeerhöhung als Mischungsförderung verursacht sein.

In dem Sinne erscheint also die Temperatur als ein wesentlicher Faktor der Isomorphie. Durch geeignete Wärmeerhöhung kann zwischen Stoffen, die wie NaCl und KCl bei gewöhnlicher Temperatur nicht isomorph sind, das Band des Isomorphismus geknüpft werden.

¹ E. SCHOBERT, Kristallisation von Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium aus Schmelzen und wäßrigen Lösungen, Dissert. Leipzig 1912.

² Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 1907. p. 186.

Dabei ist aber beachtenswert, daß die Mischbarkeit nicht für alle Konzentrationen mit einem Male eintritt. Es zeigt sich also der Einfluß noch eines Atomstruktur- und damit Isomorphiefaktors.

Dieser Faktor ist in der leptonischen Nahewirkung der Stoffe aufeinander gegeben; sie bilden in ihrer wechselseitigen Beeinflussung ein leptonisches Feld, unter dessen Wirkung jede Komponente strukturelle Änderung erfährt¹. So kann ein Stoffpaar bei gleichbleibender Temperatur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen im Einklange der Isomorphie stehen, bei anderen Stoffproportionen nicht. Bei überwiegendem A paßt sich die Feinststruktur des in geringerer Menge vorhandenen Stoffes B der von A an, so daß isomorphe Mischung gewährleistet wird; entsprechendes gilt, wenn B den Stoff A überwiegt. Beiderseits geht der strukturelle Ausgleich aber nur bis zu einem bestimmten Maße der Konzentration. Die Folge ist eine Mischungslücke, d. h. ein Bereich, in dem keine isomorphe Struktur zustande kommt.

Entsprechende Wirksamkeit können dritte Stoffe ausüben, indem sie, wie bekannt, z. B. Mischungslücken, die zwischen zweien bestehen, verkleinern u. dergl. m.

Der Isomorphismus hängt somit nicht lediglich mit der analytisch-chemischen Zusammensetzung der Stoffe zusammen, sondern auch mit der strukturellen Art ihrer feinbanlichen Bestandteile, die ihrerseits bedeutsam von den physikalischen Umständen beeinflusst wird, unter denen die Stoffe stehen, gleichwie von der chemischen Umgebung, dem stofflichen Felde, das sie in gegenseitiger Einwirkung bilden. Ein Stoffpaar ist nicht schlechtlin isomorph, sondern erst in Zuständen atomstruktureller Verwandtschaft; sie hängt von den physikalisch-chemischen Faktoren Temperatur (und Druck) sowie stofflicher Nahewirkung als den wirksamen Einflüssen auf den atomistischen Feinbau ab.

Erst nach Kenntnis dieser Strukturen wird einst das volle Verständnis der Erscheinungen des Isomorphismus nahegerückt sein. Schon jetzt ist zwar der Grund zur Lehre vom Bau und Umbau der Atome und Molekel gelegt, indes konnte die spezielle Figuration dieser „kleinen Planetensysteme“ erst für den einfachsten Fall des Wasserstoffes durch das BOHR'sche Modell entwickelt werden. Die Struktur kristallin eingebauter Atome ist noch völlig unbekannt.

¹ Zahlreiche Beispiele der physikalischen Chemie weisen, wie bekannt, auf solche strukturelle Nahewirkungen eines, mit GRANDJEAN zu sprechen, „champ moléculaire de contact“ hin, das sich in Änderungen des physikalischen und chemischen Verhaltens, z. B. der Zirkularpolarisation, selbst der eines Wechsels im Rahmen der Isomerie oder der Wertigkeit, bekundet. Vgl. P. WALDEN, Die Lösungstheorien, hinsichtlich kristalliner Umstände, besonders der Sammelkristallisation R. GROSS, Zeitschr. f. Elektronik. 1918. 270, auch F. RINNE, Allgem. Kristallographie (in Kultur der Gegenwart) 1913. p. 549.

So hat man also in der Frage nach den bedingenden Umständen der Isomorphie einen zwar ausgerichteten, aber noch weiten Weg bis zum Ziele vor sich.

3.

Zum Schluß sei gestattet, hier noch die allgemein bedeutsame Frage zu berühren, ob in den isomorphen Mischungen, wenn man sie, wie oben geschehen, als ein einziges leptonisches System auffaßt, physikalische Gemische oder chemische Verbindungen vorliegen mögen.

Legt man den Nachdruck der Formulierung für den Begriff chemische Verbindung, grammatikalisch der Bezeichnung entsprechend, lediglich auf das Bestehen gegenseitiger Verknüpfung durch Nahewirkung, so wären isomorphe Mischungen sicherlich chemische Verbindungen. Alle Atome im Mischkristall stehen durch Affinitätstensenoren in regelmäßiger chemischer Verknüpfung miteinander. Auch läßt sich keine standhafte Grenzscheide errichten, wenn man von einem reinen Kristall durch die Mischungsreihe hindurch zum anderen reinen Stoff geht. Im unvermischten CaCO_3 des Kalkspats (Fig. 2) z. B. liegt nach aller Meinung eine chemische Verbindung vor. Tritt nun an einer von den vielen korrespondierenden, durch Ca besetzten Stellen ein Mn ein, so wird keinesfalls das Wesen des Ganzen als chemische Verbindung schroff vernichtet. Und so kann man durch weitergehenden Ersatz, Atom für Atom einfügend, in unendlich kleiner „Quantelung“ im Kristall bis zum anderen Ende der Reihe $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$ gelangen; eine Grenze zu ziehen zwischen chemischer Verbindung und Gemenge ist in dem Falle unmöglich. Im selben Sinne wird man den Vorgang des chemischen Umbaus zeolithischer isomorpher Mischungen beurteilen. Man kann bei diesen Silikaten z. B. mehr und mehr Ca durch Na_2 ersetzen, wenn man auf einen Ca-führenden Kristall eine NaCl-haltige Lösung einwirken läßt; es vollzieht sich ein kristallographisch-chemischer Umbau nach dem Massenwirkungsgesetz, der in seinen Etappen eine volle Reihe isomorpher Mischungen vom Ca- zum Na_2 -Mineral vorstellt. Dabei stehen stets die Bauteile in chemischem Verbands miteinander.

Entsprechen somit die isomorphen Mischungen durch die regelmäßige chemische Verknüpfung ihrer Bauteile dem Wesen chemischer Verbindungen, so werden sie aber andererseits dem zweiten Charakterzug letzterer nicht gerecht. Wie bereits H. Kopp hervorhob, liegt dies Verbindungszeichen in der, unbekümmert um eine ausgiebige Änderung der Entstehungsbedingungen, sich dokumentierenden Konstanz der Atomproportionen vor; sie bekundet den Gegensatz zu typischen molaren Gemischen; deren Zusammensetzung folgt einem Wechsel der äußeren Umstände in stetiger Weise. Ersichtlich trifft dies bei isomorphen Mischkristallen zu.

Indes erkennt man gerade bei ihnen anschaulichst und in allgemein bedeutsamer Weise eine Überbrückung des in Rede stehenden Gegensatzes in dem Umstande, daß die kontinuierlich wechselnden Änderungen ihrer chemischen Zusammensetzung in Wirklichkeit ja auch unstetig ist; es liegt nur an den atomistischen, also analytisch sehr kleinen Sprüngen in einer leptonisch großen Einheit, dem Kristall, daß praktische Kontinuität vorliegt.

So haben die isomorphen Mischungen also ein ganz besonders bedeutsames allgemein chemisches Interesse durch ihren ausgeprägten Charakter als Bindeglied zwischen chemischer Verbindung und physikalischem Gemisch.

Sie stehen in der Hinsicht nicht allein. Physikalisch-chemische Verkettungen treten bei einer leptonischen Nahelage der Teilchen immer ins Spiel; völlig entzieht sich ihnen keine kleindimensional genäherte Stoffgruppierung. Kommen Substanzen, etwa in Lösung, aber auch als feste Körper, in sehr enge Berührung miteinander, so bildet sich ein leptonisches Feld aus, insofern sich physikalisch-chemische Kraftlinien von einem zum anderen Stoff schlingen. In vielen Fällen bekunden sie sich in drastischen Effekten, so bei den gesetzmäßigen Verwachsungen stofflich ungleicher Kristalle, etwa Jodkalium und Muscovit. Es setzt sich das Salz, wie bekannt, in gesetzmäßiger Orientierung zu seiner Unterlage, und zwar in nach $\{111\}$ plattigen Kristallen ab, im Gegensatz zur Würfelform frei gebildeter und daher zum Glimmer nicht gerichteter Individuen. Man kann nicht umhin, hier mit GRANDJEAN ein „champ moléculaire de contact“ anzunehmen, durch dessen Kraftlinien die Glimmer und Jodidatome regelmäßig miteinander verkettet werden.

Im selben Sinne haben bekanntermaßen viele Chemiker und Physiker wie BOERHAVE, BERTHOLLET, BIOT, POGGENDORFF, KOPP, GULDBERG und WAAGE, MENDELEJEFF, VAN'T HOFF u. a. über das Wesen der Lösungen gedacht, und im Verfolg anschließender Überlegungen bezeichnete HORSTMANN die isomorphen Mischungen als chemische Verbindungen mit kontinuierlich wechselnder Zusammensetzung. Man wird die isomorphen Mischkristalle mit ihrer im Sinne der Feinbaulehre ausgeprägten Äquivalenz der Baugruppen aber am ehesten weder zu den chemischen Verbindungen noch zu den mechanischen Gemengen rechnen; vielmehr sind sie als Glied in die theoretisch bedeutungsvolle Übergangsreihe zu ordnen, die sich von den Gemengen über die Kolloide hinweg zu den Verbindungen erstreckt, und zwar finden sie ihren Platz im engen Anschluß an diese.

Institut f. Mineralogie u. Petrographie d. Universität Leipzig.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1919.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1919

Band/Volume: [1919](#)

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: [Zum Feinbau isomorpher Stoffe. 161-172](#)