

Ist ein wesentlicher Unterschied anzunehmen zwischen anorganischen und organischen Verbindungen rücksichtlich der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution?¹⁾

Von

Dr. C. Hintze in Bonn.

Der französische Mineraloge Hauy hat für seine glänzendste Entdeckung den Satz gehalten, dass jedem Körper von eigenthümlicher chemischer Zusammensetzung auch eine eigenthümliche Krystallform zukommt, und dass eine Ausnahme davon höchstens die im regulären System krystallisirenden Körper machen.

Diesen Satz wesentlich zu modificiren, musste eine neue Lehre berufen erscheinen, die begründet wurde durch eine Arbeit, welche Eilhard Mitscherlich am 9. Dec. 1819 der Berliner Akademie vorlegte.

Gelegentlich der Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze, die Mitscherlich zunächst nur vom rein chemischen Standpunkte aus interessirten, fiel ihm die unerwartete Thatsache auf, dass die entsprechenden Salze beider Säuren, so weit es der Augenschein beurtheilen liess, oft eine gleiche Form hatten. Da Mitscherlich selbst sich noch fast gar nicht mit Krystallographie be-

1) Vorlesung, gehalten behufs Habilitation vor der philosophischen Facultät der Königl. Universität zu Bonn, am 5. August 1884.

schäftigt hatte, suchte und fand er einen belehrenden und fördernden Mitarbeiter an Gustav Rose. Gemeinschaftlich untersuchten beide die Kalium- und Ammoniums Salze der Phosphorsäure und Arsensäure, und fanden in der That ihre Form gleich.

Die vier Salze haben eine analoge chemische Formel, wenn man Phosphor mit Arsen und Kalium mit Ammonium gleichwerthig setzt, und die Gleichheit der Krystallform deutete auf das Gesetz: dass von der Gleichheit der chemischen Formel die Gleichheit der Krystallform abhängt.

Geprüft und bestätigt wurde diese Gesetzmässigkeit durch die Untersuchung einer Reihe schwefelsaurer Salze, wobei sich ferner herausstellte, dass nur die Salze mit gleichem Gehalt an Krystallwasser gleiche, die mit verschiedenem Wassergehalt verschiedene Krystallform hatten.

Einen eigenen Namen der neu entdeckten Eigenschaft der Körper zu geben, dazu wurde Mitscherlich erst von Berzelius gedrängt, als er bei diesem in Stockholm seine Untersuchungen fortsetzte; es ist der Name der Isomorphie.

Es ist einleuchtend, welcher neue Gesichtspunkt für die Betrachtung der Mineralien mit der Aufstellung des Gesetzes der Isomorphie gewonnen wurde.

Weiter fand Mitscherlich, dass Körper bei analoger chemischer Formel und gleicher Krystallform, isomorphe Körper, ausserdem auch noch die Eigenschaft besitzen, in beliebigen relativen Mengen zusammen zu krystallisiren, isomorphe Mischungen zu bilden, und in Krystallen zu erscheinen, deren Form derjenigen der componirenden Verbindungen gleicht.

Schon vorher war es den älteren Mineralogen bekannt gewesen, dass sich in Mineralien gewisse Bestandtheile gegenseitig vertreten können, ohne die äussere Krystallform merklich zu ändern. Joh. Nep. Fuchs hatte solche Bestandtheile als vicariirende bezeichnet. Nun war es klar, dass die Mineralien, welche solche vicariirende Bestandtheile aufweisen, vollkommen entsprechend anzusehen sind den künstlich dargestellten isomorphen Mischungen.

Mitscherlich selbst fand übrigens bald, dass Krystallmessungen, angestellt mit vervollkommenen Instrumenten, den Beweis lieferten, wie die Krystallwinkel bei isomorphen Körpern keineswegs absolut gleich, sondern nur ähnlich sind.

Hierdurch wurde der Vergleichung von Körpern mit ähnlichen Krystallwinkeln schon ein gewisser Spielraum geschaffen.

Dazu kam, dass auch in chemischer Beziehung sich schwer abgrenzen liess, was man zur Begründung einer Isomorphie als analoge Zusammensetzung aufzufassen hätte.

Dass es nicht die gleiche Anzahl der Atome ausmacht, hatte sich schon bei den arsensauren und phosphorsauren Salzen gezeigt: durch die Isomorphie der Kalium- und Ammoniumsalze. Da die Ammoniumgruppe einwerthig wie das Kalium ist, glaubte man annehmen zu müssen, dass die Werthigkeit die Hauptsache wäre. Die im Arsenkies erwiesene isomorphe Mischung von Arseneisen und Schwefel-eisen, ebenso die Isomorphie und Mischbarkeit der überchlorsauren und übermangansauren Salze (von Wöhler 1833 nachgewiesen) zeigte aber die isomorphe Vertretung von S und As, von Cl und Mn, so dass die Gleichwerthigkeit auch kein Kriterium abgeben konnte.

Da also weder in Bezug auf die Winkelähnlichkeit, noch in Bezug darauf, was man analoge Zusammensetzung zu nennen hätte, feste Grenzen gezogen werden konnten, obendrein noch der Prüfstein isomorpher Mischungen gar oft unbeachtet blieb, so war bald der Willkür Thür und Thor geöffnet. Es ist dann auch nicht ausgeblieben, dass die seltsamsten Dinge zu Tage gefördert wurden, besonders aber als mit der Ausbildung der sogenannten organischen Chemie auch die Kohlenstoffverbindungen ein neues und ergiebiges Feld der Thätigkeit boten. Ja, es giebt kaum eine wissenschaftliche Theorie, mit der so viel Unfug getrieben worden ist, als mit der Isomorphie und den daraus hergeleiteten Consequenzen.

Es würde zu weit führen und schliesslich wenig Zweck haben, die Verirrungen herzuzählen, zu denen das Bestreben verleitet hat, einen Zusammenhang zwischen Krystallform

und chemischer Constitution auch bei den organischen Verbindungen aufzufinden. Die Isomorphie im ursprünglichen einfachen Sinne Mitscherlichs konnte sich hier nicht von der Tragweite bewähren, die man ihr analog wie bei den anorganischen Körpern zuzuschreiben sich für berechtigt hielt.

Ich will nur den Chemiker Laurent nennen, der bei allen Irrthümern, in die er sich verstrickte, doch auf dem richtigen Wege war. Da aber Laurent einerseits nur über mangelhafte Kenntnisse in der Krystallographie verfügte, in Folge dessen seine Bestimmungen und Berechnungen viele Fehler aufweisen, andererseits auch die wahre Constitution der von ihm untersuchten Verbindungen noch nicht in allen Fällen richtig erkannt war, so gelang es ihm nicht, allgemeine Resultate zu erzielen. Laurent erkannte sehr richtig, dass zwei chemische Verbindungen auch noch in krystallographischer Beziehung stehen können, wenn sie verschiedenen Krystalssystemen angehören. Aber er blieb trotzdem in den Anschauungen der Isomorphie befangen; er nannte die von ihm beobachtete Erscheinung: Isomorphie in verschiedenen Systemen. Der Name allein schon zeigt, dass Laurent das richtige ahnte.

Auch von Hiortdahl wurde auf gewisse Beziehungen homologer Körper, insbesondere die in gewissen Zonen auftretende Aehnlichkeit der Form hingewiesen. Aber erst Paul Groth gebührt das Verdienst, klar und deutlich den Weg zu einer fruchtbareren Betrachtung der Verhältnisse gezeigt zu haben, dass es nämlich vortheilhafter sei, statt nach isomorphen Körpern zu suchen, vielmehr die Verschiedenheiten chemisch verwandter Substanzen zu studiren. Er untersuchte zunächst die Veränderungen, welche die Krystallform von Benzolderivaten erleidet, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe substituiert werden.

Groth machte darauf aufmerksam, dass es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche für Wasserstoff in das Benzol oder dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform desselben nur in mässiger Weise alteriren, so dass man im

Stande ist, die Form des neuen Körpers mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Derart wirken die Hydroxyl- und die Nitrogruppe.

Das Benzol krystallisirt in rhombischen Pyramiden von dem Axen-Verhältniss

$$a : b : c = 0.891 : 1 : 0.799.$$

Das erste Hydroxylderivat, das Phenol, konnte Groth zwar nicht in messbaren Krystallen erhalten, indess zeigte die optische Untersuchung, dass die Substanz wie das Benzol rhombisch ist. Das Resorcin, d. i. Benzol, in welchem zwei Atome H durch HO vertreten sind, ist ebenfalls rhombisch, mit dem Axen-Verhältniss

$$a : b : c = 0.910 : 1 : 0.540$$

also $a : b$ fast so wie beim Benzol, c beträchtlich geändert.

Das Mononitrophenol ist rhombisch wie das Phenol und hat

$$a : b : c = 0.873 : 1 : 0.60.$$

Binitrophenol und Trinitrophenol sind ebenfalls rhombisch, mit den Axenverhältnissen

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.933 : 1 : 0.753 \\ &= 0.937 : 1 : 0.974. \end{aligned}$$

Man sieht, dass bei gleichbleibendem Krystallsystem und fast unverändertem Verhältniss $a : b$ der Eintritt einer neuen Nitrogruppe immer nur die dritte Axe, und zwar in demselben Sinne ändert.

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch Cl, Br, J, welche in der Regel zugleich eine Aenderung des Systems in ein weniger symmetrisches nach sich zieht. Trotzdem bleiben auch dann noch die Winkel einer Zone der entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich.

Das Benzol leitet sich von einem rhombischen Prisma von $96\frac{1}{2}^{\circ}$ ab. Das Bichlorbenzol ist monosymmetrisch geworden, sein Prisma ist aber $98^{\circ} 40'$. Tetrochlorbenzol ist ebenfalls monosymmetrisch mit einem Prisma von $96^{\circ} 17'$.

Aehnlich ist die Einwirkung substituierenden Broms bei den Benzolderivaten. Ich habe hier nur einige wenige Beispiele aufgeführt, die eine gewisse Classicität dadurch erlangt haben, dass sie gerade von Groth in seiner epoche-

machenden Arbeit¹⁾ als Belege seiner neuen Theorie aufgeführt worden sind, die er mit dem Namen der Morphotropie bezeichnete.

Im letzten Decennium ist eine ganz beträchtliche Anzahl neuer Untersuchungen an Krystallen organischer Verbindungen ausgeführt worden, von verschiedenen Forschern, besonders aber von Groth'schen Schülern, und die Zahl der Beispiele für Morphotropie erheblich vermehrt worden.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass ein bestimmtes Atom oder eine Atomgruppe nicht die gleiche morphotropische Wirkung auf die Krystallform jedes Körpers ausübt. Um nur ein Beispiel anzuführen, so übt das Brom, welches beim Eintritt in den Benzolkern einer Verbindung die Symmetrie des Krystallsystems zu vermindern pflegt, zuweilen die entgegengesetzte Wirkung aus beim Eintritt in den Rest eines Fettkohlenwasserstoffs²⁾. Triphenylmethan ist rhombisch, und Triphenylbrommethan ist hexagonal, ebenso wie Triphenylcarbinol; Brom und die Hydroxylgruppe haben hier eine nahezu gleiche morphotropische Wirkung ausgeübt, und die im rhombischen Triphenylmethan in manchen Zonen schon durch die Winkel angedeutete hexagonale Symmetrie zu einer thatsächlichen erhöht.

Groth hat auch bereits in seiner, die Morphotropie begründenden Arbeit an die morphotropische Kraft von Metallen gedacht, sowohl bei organischen wie bei anorganischen Salzen, sich aber auf die Verhältnisse der Wasserstoff-Substitution beschränkt, von der Annahme ausgehend, dass an und für sich entsprechende Metalle sich isomorph vertreten.

Es scheint mir psychologisch erklärlich, dass Groth nach dem ersten bedeutenden Schritt vom Standpunkt der Isomorphie zu dem der Morphotropie eben noch beide Er-

1) Mon.-Ber. der Berl. Acad. d. Wiss. 1870, 247.

Poggend. Ann. CXLI, 31.

2) Vergl. C. Hintze, Beiträge zur krystallographischen Kenntniss organischer Verbindungen. Groth's Zeitschrift für Krystallographie, Band IX, Heft 5.

scheinungen im Princip für ganz verschiedene zu halten geneigt war, und daher zunächst nicht dazu überging zu fragen, ob und mit welchem Erfolg man überhaupt bei anorganischen Verbindungen, speciell auch Mineralien, gestaltändernde, morphotropische Einflüsse und Beziehungen verfolgen und studiren könne statt der Isomorphismen, d. h. der Sache auf den Grund zu gehen, ob überhaupt ein wesentlicher Unterschied besteht resp. angenommen werden darf zwischen anorganischen und organischen Verbindungen, rücksichtlich der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution; ein Unterschied, wie er eben noch im Allgemeinen von Groth statuirt wurde durch die Annahme des Standpunktes der Isomorphie für die anorganischen, der Morphotropie für die organischen Verbindungen.

Vereinzelt begegnet man jetzt wohl in der Literatur der Neigung, auch bei Mineralien morphotropische Beziehungen anzunehmen, namentlich in Fällen, wo die Isomorphie im stricten Sinne Mitscherlichs nicht mehr zur befriedigenden Erklärung der Thatsachen ausreicht; aber es ist noch von keiner consequenten Durchführung die Rede, und man lässt zumeist die Isomorphie neben der Morphotropie in voller Selbständigkeit bestehen.

Uebrigens muss daran erinnert werden, dass sich schon Gustav Rose im Jahre 1864 gelegentlich seiner Gedächtnissrede auf Mitscherlich wörtlich wie folgt aussprach:

„Die Ausnahmen von dem Gesetze Mitscherlichs haben sich in der neueren Zeit noch gemehrt, und sind besonders bei den unter den Mineralien sich findenden Silicaten vorgekommen. Wie dieser Umstand zu erklären ist, das muss noch weiteren Forschungen vorbehalten bleiben. Wahrscheinlich ist das Gesetz von Mitscherlich nur ein bestimmter specieller Fall eines noch allgemeineren Gesetzes, dessen Fassung noch nicht gefunden ist.“

Sechs Jahre später stellte Groth die Morphotropie auf.

Ich möchte noch einen Schritt weiter gehen. Wir wissen, dass die als isomorph bezeichneten Körper keineswegs ganz gleiche Winkel resp. Axenverhältnisse besitzen,

sondern mehr oder weniger, oft bis zu mehreren Graden differiren.

Als typisches Beispiel der Isomorphie gelten die rhomboedrischen Carbonate. Der Kalkspath hat aber einen Rhomboederwinkel von etwa 105° , der Magnesit von mehr als 107° . Dadurch, dass in der Verbindung kohlenaures Calcium das Calcium durch Magnesium ersetzt ist, ist eine nachweisbare Veränderung in der Krystallform vor sich gegangen. Kurz, die beiden als isomorph bezeichneten Körper stehen gerade so gut in morphotropischer Beziehung zu einander, wie zwei organische Verbindungen, die ohne Schaden für den Vergleich in ihrer Constitution viel complicirter sein dürfen, beispielsweise Diphenyldibromaethan und Diphenyltribromaethan.

Die Verschiedenheiten bei den gewöhnlich als isomorph bezeichneten Körpern sind nur eben verhältnissmässig unbedeutend. Durch Vertauschung der sich vertretenden Elemente ist nur eine geringe morphotropische Wirkung hervorgebracht worden.

Es soll nun aber nicht bloss eine Namensänderung sein, die Isomorphie als eine Morphotropie schwächeren Grades zu bezeichnen, sondern es ist damit auch eine Veränderung des Standpunktes, die Sache zu betrachten, verbunden, die recht wohl für die weitere Forschung fruchtbar sein kann.

Der Unterschied ist eben der, dass wir bei der Vergleichung von zwei Körpern nicht fragen sollen, ist ihre Form gleich oder nicht gleich (nebenbei wissen wir ja, dass die Form nie ganz gleich ist), sondern fragen wollen, welche Veränderung ist bei nachweisbarem Zusammenhange vorgegangen durch Substitution eines Elements oder einer Gruppe durch ein anderes Element oder eine andere Gruppe?

Ich lasse einige Beispiele folgen.

Wenn wir vergleichen den Magnesia-Olivin, den sogen. Forsterit Mg^2SiO^4 , dessen Formen zu beziehen sind auf das Axen-Verhältniss

$$a : b : c = 0.466 : 1 : 0.587$$

mit dem Eisenolivin, der Frisch-schlacke, dem sogen. Fayalit Fe^2SiO_4 , mit dem Axen-Verhältniss

$$a : b : c = 0.4623 : 1 : 0.5813,$$

so sehen wir, welche sehr geringe Aenderung hervorgebracht wurde durch die Ersetzung des Mg durch Fe.

Eine bedeutendere Veränderung nehmen wir wahr bei Vergleichung der Krystallformen von

Manganit $\text{MnO} \cdot \text{HO}$

Goethit $\text{FeO} \cdot \text{HO}$

Diaspor $\text{AlO} \cdot \text{HO}$

die ihren Ausdruck in folgenden Axen-Verhältnissen finden:

$$a : b : c = 0.8439 : 1 : 0.5447$$

$$0.9182 : 1 : 0.6061$$

$$0.9372 : 1 : 0.6038.$$

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass bei diesem Axenverhältniss des Diaspor, der Isomorphie mit den andern beiden Mineralien zu lieb, eine Pyramide zur Grundform gewählt ist, die zwar häufig sich an den Krystallen zeigt, aber ohne ein zugehöriges Prisma, und dass eine Spaltbarkeit einem anderen Prisma entspricht; nimmt man dieses und die mit ihm auftretende Pyramide zu Primärformen, so würden a und c den halben Werth erhalten, also in demselben Verhältniss zu einander bleiben, und nur die dritte Axe b im Vergleich zu Manganit und Goethit eine wesentliche Aenderung erfahren. Beim Manganit ist in obiger Stellung das Spaltungsprisma ebenfalls als primäres genommen.

Doch sehen wir weiter. Eine gewisse Analogie der Formeln von

Datolith $\text{Ca}^2\text{B}^2[\text{HO}]^2[\text{SiO}^4]^2$

und Euklas $\text{Be}^2\text{Al}^2[\text{HO}]^2[\text{SiO}^4]^2$

hat zu dem Versuch Veranlassung gegeben, auch eine Gleichheit in der Krystallform, eine Isomorphie aufzufinden. Bei einer ungezwungenen, der natürlichen Ausbildung der Krystalle entsprechenden Aufstellung kommen den monosymmetrischen Mineralien folgende A.-V. zu:

$$\text{Dat. } a : b : c = 0.6329 : 1 : 0.6345 \quad \beta = 89^\circ 51'$$

$$\text{Eukl. } \quad \quad \quad 0.6474 : 1 : 0.6665 \quad \beta = 79^\circ 44'.$$

Die grosse Verschiedenheit der Axenschiefe ist aber

ersichtlich der Annahme einer Isomorphie im Wege. Nach Rammelsberg's Vorschlag giebt man daher beim Euklas dem Prisma und Klinodoma der ungezwungenen Aufstellung (von Schabus und Kokscharoff) die wenig einfachen Zeichen $-\frac{5}{6}P\frac{5}{4}$ und $+\frac{5}{6}P\frac{5}{4}$, daraus resultirt das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.6303 : 1 : 0.6318 \quad \beta = 88^{\circ}18'$$

Ich denke, hier ist wohl die Frage gerechtfertigt, ob man nicht, statt eine gezwungene Annäherung zur Gleichheit der Krystallformen beider Mineralien zu suchen, statt eine Isomorphie anzunehmen, lieber sich auf den Standpunkt der Morphotropie stellt, und constatirt: durch die Vertauschung von Ca mit Be und von B mit Al ist eine bestimmte Veränderung in der Krystallform vor sich gegangen, die sich hauptsächlich in der Verschiedenheit der Axenschiefe documentirt.

Nicht unvortheilhaft scheint mir ferner der Vergleich von Wagnerit $Mg^2F.PO^4$ und Triploidit $(Me, Fe) HO.Po^4$. Die Axenverhältnisse beider, ebenfalls monosymmetrischen Mineralien, sind bei ungezwungener Aufstellung

$$\text{Wagn. } a : b : c = 0.9569 : 1 : 0.7527 \quad \beta = 71^{\circ}53'$$

$$\text{Tripl. } \quad \quad \quad 1.8571 : 1 : 1.4944 \quad \quad \quad 71^{\circ}46'$$

$$\text{oder } 0.9285 : 2 : 0.7472.$$

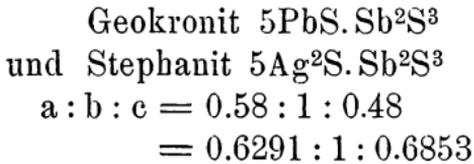
Der Isomorphie zu liebe ist aber vorgeschlagen, ohne Rücksicht auf die einfache Ausbildung der Krystalle des Triploidit noch Prisma, Basis und Klinodoma, als Grundform bei diesem eine nicht beobachtete Pyramide $(212)P2$ zu nehmen. Die natürliche Ausbildung der Krystalle weist so einfach darauf hin, dass durch die aus den Formeln ersichtliche Substitution hauptsächlich eine bedeutende Veränderung der Symmetrieaxe stattgefunden hat, bei sonst gleichen krystallographischen Verhältnissen.

Aus dem Umstande, dass sich Antimon und Arsen in vielen Verbindungen ohne bedeutende Veränderung der Krystallform vertreten, hat man den Schluss gezogen, dass auch ihre analogen Schwefelverbindungen, der Antimonglanz und das Aüripigment isomorph sind. Um die gesuchte Isomorphie zum Ausdruck zu bringen, ist man aber

genöthigt, dem Axenverhältniss des Auripigments ein ganz willkürlich gewähltes, an den Krystallen thatsächlich noch nicht beobachtetes Prisma zu Grunde zu legen.

An weiteren Beispielen ist leider kein Mangel, um zu zeigen, zu welchen Willkürlichkeiten das Bestreben geführt hat, möglichst viele Isomorphismen unter den Mineralien aufzufinden und alles zu nivelliren, statt auf die leitenden und warnenden Wegweiser zu achten, die uns durch die natürliche Ausbildung der Krystalle gegeben sind.

Ich will kurz nur noch ein paar Beispiele von Mineralien erwähnen, die gewiss nicht mehr in den Rahmen der Isomorphie passen, aber doch noch morphotropische Beziehungen unzweifelhaft aufweisen.



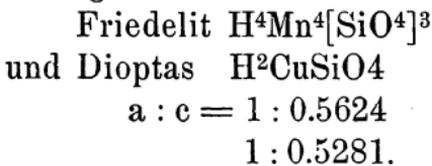
zeigen in ihren Axenverhältnissen, dass der Ersatz des Blei durch Silber eine wesentliche Aenderung nur in einer Richtung hervorgebracht hat.

Beim Vergleich von Kryolith $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}^3$ und Pachnolith $(\text{NaCa})\text{F}^3 \cdot \text{AlF}^3$

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.9662 : 1 : 1.3882 \quad \beta = 89^\circ 49' \\ & \quad 1.1626 : 1 : 1.5320 \quad 89^\circ 40' \end{aligned}$$

sehen wir, dass die Vertauschung von 2Na mit Ca die Axenschiefe und das Verhältniss zwischen Verticale und Klinodiagonale fast gar nicht, also nur die Symmetrieaxe erheblicher modificirt hat.

Morphotropische Beziehungen liegen wohl auch vor zwischen den hexagonalen Mineralien



Eine morphotropische Reihe in gewissem Sinne scheinen zu bilden Skapolith, Sarkolith und Melilith. Unter Vernachlässigung des in der Formel kaum ausdrückbaren Chlorgehalts beim Skapolith, sind die Formeln und Axenverhältnisse

Skapolith $\text{Ca}^6\text{Al}^8[\text{SiO}_4]^9$	$a : c = 1 : 0.4398$
Sarkolith $\text{Na}^2\text{Ca}^8\text{Al}^6[\text{SiO}_4]^9$	$= 1 : 1.2549$
Melilith $(\text{Ca}, \text{Mg})^{12}\text{Al}^4[\text{SiO}_4]^9$	$= 1 : 0.6429.$

Von einer isomorphen Vertretung von Al durch Ca und Na kann wohl nicht gut die Rede sein; die morphotropische Wirkung des Ersatzes von Al durch Ca und Na andererseits aber ist nicht bedeutend genug gewesen, das Krystallsystem zu ändern, kommt aber in der Verschiedenheit der Axenverhältnisse zum Ausdruck.

In sämtlichen bisher angeführten Beispielen ist durch den Einfluss des neu eintretenden Elementes das Krystallsystem nicht geändert worden, was sich bei organischen Verbindungen nicht selten beobachten lässt. Indess analoge Beispiele finden sich auch bei den anorganischen Verbindungen. Nur weil man sich so fest an die Lehre der Isomorphie geklammert hat, so fühlte man sich veranlasst, den betreffenden Erscheinungen eben andere Erklärungen unterzuschieben. Thatsächlich liegt kein zwingender Grund vor, in dieser Beziehung einen Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen anzunehmen.

Ein ganz vorzügliches Beispiel scheint sich mir im Kupferuranit und Kalkuranit darzubieten.

Bei analoger chemischer Zusammensetzung krystallisieren beide in verschiedenen Krystallsystemen

$\text{Cu} [\text{UO}_2]^2[\text{PO}_4].28\text{H}_2\text{O}$ Tetragonal $= 1 : 1 : 2.9382,$

$\text{Ca} [\text{UO}_2]^2[\text{PO}_4].28\text{H}_2\text{O}$ Rhombisch $0.9876 : 1 : 2.8530,$

aber mit ganz ähnlichem Habitus und ähnlichen Axenverhältnissen. Früher wurden beide für tetragonal gehalten, bis Descloizeaux das rhombische System für den Kalkuranit nachwies, und so die Annahme einer Isomorphie unmöglich wurde. Der von Groth vorgeschlagene Ausweg, eine Isodimorphie anzunehmen, hat das gegen sich, dass die Existenz der tetragonalen Kalkverbindung eben so wenig nachgewiesen ist, wie die der rhombischen Kuperverbindung. Viel einfacher und ungezwungener erscheint es mir, auf diese Annahme einer Isodimorphie, die durch nichts gerechtfertigt ist, zu verzichten und nur zu constatiren, dass durch den Eintritt von Ca für Cu das System rhombisch

geworden ist, mit einer unverkennbaren Beibehaltung annähernd tetragonaler Dimensionen.

Mit demselben Recht könnte man ja bei allen organischen Körpern, wo durch Morphotropie eine Systemänderung stattgefunden hat, sich mit der Erklärung einer Isodimorphie helfen. Der Weg, der dort als der richtigere erkannt worden ist, wird es auch hier sein.

Weiter scheint es mir nicht unberechtigt, diese Betrachtung der Verhältnisse vom morphotropischen Standpunkte aus auch auszudehnen auf die Mineralien der sogen. Pyroxengruppe.

Die bekannte Darstellung derselben, wie sie am vollständigsten und systematischsten wohl von Groth in seiner „Tabellarischen Uebersicht der Mineralien“ durchgeführt ist, hat ja gewiss etwas geradezu Bestechendes. Die Annahme einer Trimorphie aber, wie sie sich in der Aufstellung einer rhombischen, monosymmetrischen und asymmetrischen Reihe documentirt, hat jedoch eben wieder denselben Mangel wie die oben erwähnte Isodimorphie von Kalk- und Kupferuranit. Im reinen Zustande kennen wir eben nur das rhombische Magnesia-Silicat $MgSiO_3$ den Enstatit, nur das monosymmetrische Kalksilicat $CaSiO_3$ den Wollastonit und das asymmetrische Mangansilicat $MnSiO_3$ den Rhodonit.

Niemand wird die Möglichkeit absolut bestreiten wollen, dass sich die fehlenden sechs Glieder noch in der Natur vorfinden oder künstlich darstellen lassen, das monosymmetrische und asymmetrische Mg-Silicat, das rhombische und asymmetrische Ca-Silicat und das rhombische und monosymmetrische Mn-Silicat, aber mir scheint doch eine Erklärungsweise, welche nur mit den vorhandenen Thatsachen rechnet, dieselbe Berechtigung zu verdienen wie eine solche, die sich stützt auf die Möglichkeit der Herbeischaffung von nicht gefundenen Dingen.

Ich sehe in der Krystallform des Wollastonit das morphotropische Resultat der Substitution von Ca für Mg, und in der Krystallform des Rhodonit das morphotropische Resultat des Eintritts von Mn. Die krystallographische Aehnlichkeit der in drei verschiedenen Systemen erschei-

nenden Substanzen ist unverkennbar und so zu deuten, dass eben bei der Vertretung des Mg durch Ca und Mn die Krystallform in einer gewissen, verfolgbaren Weise geändert worden ist.

Die Neigung zur Auffassung der Pyroxengruppe vom morphotropischen Standpunkte aus finden wir übrigens auch von Tschermak ausgesprochen. Tschermak sagt im propädeutischen Theil seines Lehrbuchs der Mineralogie (Wien 1884) nach Besprechung der Isomorphie (Seite 248):

„Andererseits erscheint der Versuch ganz gerechtfertigt, durch Vergleichung der analog zusammengesetzten Verbindungen, auch wenn dieselben in der Form stärker verschieden sind, den Einfluss eines Elementes oder einer Gruppe von Elementen auf die Krystallform zu ermitteln.“
 „In den Carbonaten, Silicaten, Sulfaten ändert sich die Form oft wenig oder gar nicht, wenn anstatt des Mg: Fe, Mn, Zn eintreten; dagegen wird die Krystallform in merklicher Weise verändert, wenn anstatt des Mg das Element Ca in die Verbindung tritt. So sind z. B. MgSiO_3 und FeSiO_3 rhombisch isomorph im Enstatit und Hypersthen, dagegen ist in der Form damit kaum ähnlich CaSiO_3 , der monokline Wollastonit.“

Im Verlauf des Buches verzichtet aber Tschermak auf weitere Consequenzen; es ist von Morphotropie kaum mehr die Rede, sondern er constatirt nur noch gelegentlich Isomorphismen, mit denen er übrigens viel sparsamer umgeht, als wir dies bei anderen Autoren finden.

Mit demselben Schritt aber, mit welchem wir dazu übergehen, die durch Substitution in einer Verbindung hervorgebrachte Veränderung nicht nur innerhalb der engsten Grenzen, innerhalb der Grenzen gewisser Gleichheit, innerhalb der Grenzen des Specialfalls der sogenannten Isomorphie, besonders innerhalb der Grenzen desselben Krystallsystems zu verfolgen, sondern, wie gesagt, dazu übergehen zu verfolgen und zu constatiren, wie durch eine solche Substitution das Krystallsystem geändert werden kann unter Erhaltung krystallographischer Verwandtschaft, — mit demselben Schritt sage ich, treten wir auch der Frage gegenüber, ob die Vereinigung zweier chemisch ana-

loger Verbindungen im Sinne der Mischung, der sogen. isomorphen Mischung, nur so lange möglich ist, als diese beiden Verbindungen noch in demselben System krystallisiren, oder auch dann, wenn die morphotropische Kraft des substituierenden Elementes den einen Körper bereits in ein anderes System übergeführt hat, mit Erhaltung krystallographischer Beziehungen. Ich glaube, dass diese Frage in der Natur entschieden ist zu Gunsten der Mischung von Verbindungen, die verschiedenen Systemen angehören dürfen, und dass in diesem Sinne auch die Mischungen bei den Mineralien der Pyroxengruppe zu verstehen sind.

Das Bild, welches Tschermak in seinem Lehrbuche der Mineralogie von dem inneren Wesen isomorpher Mischungen entwirft, können wir im grossen Ganzen zur Vorstellung dieser Verhältnisse beibehalten. Tschermak sagt (Seite 253):

„Die chemisch-analogen Molekel der isomorphen Krystalle sind kleine Planetensysteme, in welchen die Atome eine fast gleiche gegenseitige Stellung besitzen, und demzufolge nach aussen gleich oder fast gleich orientirte Anziehungen ausüben; derlei Molekel geben ähnliche Anordnungen, also Krystalle, deren Winkel oder Spaltbarkeit gleich oder wenig verschieden sind.

„Da es in erster Linie auf die gegenseitige Stellung der Atome ankommt, nicht aber auf deren Qualität, so wird es auch gleichartige Anordnungen geben, in welchen Atome von verschiedener Valenz entsprechende Plätze einnehmen, wie Natriumsalpeter und Kalkspath. Es ist auch leicht begreiflich, dass eine Lösung, in der zwar verschiedenartige, aber solche Molekel enthalten sind, welche eine fast gleiche Orientirung ihrer Anziehungen besitzen, Krystalle liefern kann. In diesen Krystallen werden die verschiedenartigen Molekel in paralleler Stellung angeordnet sein, indem sie bald schichtenweise abwechseln, bald aber in solcher Art gemischt sind, dass die Krystalle gleichartig aussehen. Die Mischung des Krystalls kann von einem Punkte zum andern variiren, die Analyse giebt immer bloss das Durchschnittsverhältniss des untersuchten Stückes. Die isomor-

phen Mischungen sind überhaupt dadurch erklärt, dass man sie als innige parallele Verwachsungen bezeichnet.“

So weit Tschermak. Es scheint mir nöthig, ein besonderes Gewicht auf die Vorstellung zu legen, dass die Atome im Molecül einer Verbindung zwar specifisch angeordnet sind, derart dass die Molecüle ein gewisses Gefüge, aber dass sie keine bestimmte Gestalt besitzen. Tschermaks Bild vom Planetensystem unterstützt diese Vorstellung ganz vorzüglich. Den specifisch orientirten Anziehungen der Molecüle wird bei der Vereinigung zum Krystall eine bestimmte Gleichgewichtslage und Anordnung entsprechen, diese aber erst die Gestalt bestimmen.

Eine Substanz, die von der anderen sich nur durch Substitution eines Elements unterscheidet, wird unter Umständen eine ähnliche Stellung der Atome im Molecül haben, die Molecüle werden daher bei der fast gleich orientirten Anziehung sich zu einer ähnlichen, aber doch etwas anderen Krystallform vereinigen, die unter Umständen eben schon einem anderen Krystallsystem angehören wird. Wir können uns aber recht gut vorstellen, dass eine Anzahl solcher Molecüle, die für sich allein, bei vollem zur Geltungkommen ihrer specifischen Anziehungskräfte beispielsweise sich monosymmetrisch gruppieren würden, mit anderen Molecülen in Verbindung treten können, die sich bei ähnlicher Orientirung der Anziehungskräfte aber rhombisch gruppieren. Die einen können am Aufbau der anderen theilnehmen bei genügend gleich orientirten Anziehungskräften, so lange sie sich eben sozusagen der Hausordnung fügen. Die Molecüle der einen Verbindung werden hierbei einen energischeren Einfluss auf die Formbildung ausüben, als die der anderen; wir kennen keinen kalkreichen Enstatit, aber magnesiumreiche monosymmetrische Pyroxene. Noch energischer zeigt sich das Mangansilicat, eine Augitschlacke von nur 12% Mn ist asymmetrisch.

Wie weit solche gemischte Gruppierungen möglich sind, können wir aber nur empirisch kennen lernen. Es ist jedoch anzunehmen, dass es doch Grenzen giebt, innerhalb welcher solche Mischungen möglich sind, und dass keineswegs, wie in neuester Zeit von einer Seite behauptet worden

ist, jeder Körper mit jedem Körper zusammenkrystallisiren kann.

Nachdem nun zu zeigen versucht worden ist, wie weit sich die Betrachtungsweise der Verhältnisse zwischen Krystallform und chemischer Constitution, die bisher eigentlich nur bei sogenannten organischen Verbindungen zur Anwendung gelangt ist, auch bei anorganischen Verbindungen durchführen lässt, also ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden in dieser Beziehung nicht anzunehmen ist, so bleibt noch ein Punkt der Vergleichung übrig, nämlich die Frage nach den sogenannten isomorphen Mischungen bei organischen Verbindungen.

Isomorphe Körper im alten Sinne kennen wir auch hier. Beispielsweise ist in vielen Fällen die morphotropische Wirkung von Chlor und Brom beim Eintritt in eine Kohlenstoffverbindung eine nahezu gleiche, es entstehen Körper, die man als isomorph bezeichnen kann. Es liegt nun absolut kein theoretisches Hinderniss vor, dass zwei solche isomorphe Körper durch Zusammenkrystallisiren auch Mischungen mit einander eingehen können. Es ist bloss, so viel mir bekannt, noch nicht versucht worden.

Das Bestreben des Chemikers geht ja in erster Linie darauf, durch Krystallisiren seine Substanzen zu reinigen und nicht zu mischen.

Es scheint mir aber in dem Aufsuchen der Möglichkeit und der Grenzen, innerhalb welcher ähnlich krystallisirende, verwandte organische Verbindungen Mischungen zu bilden im Stande sind, ein Weg zu interessanten Forschungen angedeutet, die für die Chemie selbst auch von grosser Bedeutung werden können.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1884

Band/Volume: [41](#)

Autor(en)/Author(s): Hintze C.

Artikel/Article: [Ist ein wesentlicher Unterschied anzunehmen zwischen anorganischen und organischen](#)

Verbindungen rücksichtlich der Beziehungen zwischen
Krystallform und chemischer Constitution? 261-277