

bestimmt wird. *F. Laves* hat zahlreiche weitere Struktur-analoga (z. B. AgBe_2 , TiBe_2 , TiCo_2) gefunden und nachgewiesen, daß in allen Strukturen das Verhältnis der Atomradien der Bestandteile im wesentlichen gleich ist⁷⁾. Entsprechendes gilt auch für die Strukturtypen der Verbindungen Mg_2Ni und MgZn_2 .

Durch die vergleichende Betrachtung von Kristallstrukturen gelangte *Zintl* zu neuen wichtigen Aussagen für eine andere Gruppe von intermetallischen Verbindungen. Zunächst konnte er die Ergebnisse der Untersuchungen über polyanionige Salze in flüssigem Ammoniak in folgendem Satz zusammenfassen: In den großen Perioden des Periodischen Systems bilden nur diejenigen Elemente negative Ionen, die 1, 2, 3 oder 4 Stellen vor einem Edelgas stehen⁸⁾. *Zintl* hat jedoch weiter geschlossen, daß auch in Abwesenheit von Ammoniak die Verbindungen der Alkalimetalle sowie des Magnesiums mit Elementen, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen, im wesentlichen salzartig konstituiert sind, indem hier vorzugsweise gewisse einfache Strukturtypen gefunden werden, wie sie bei typischen Ionenverbindungen beobachtet werden. Diese Zusammenhänge wurden erstmalig 1933 formuliert⁹⁾ und in den folgenden Jahren durch zahlreiche Einzeluntersuchungen belegt. Z. B. wird CaF_2 -Struktur sowohl für Oxyde, Sulfide und Telluride der Alkalimetalle als auch für die Verbindungen des Magnesiums mit Silicium, Germanium, Zinn und Blei gefunden. In erster Näherung können daher die Formeln $\text{Mg}_2^2+\text{Si}^{4-}$, $\text{Mg}_2^2+\text{Ge}^{4-}$, $\text{Mg}_2^2+\text{Sn}^{4-}$ und $\text{Mg}_2^2+\text{Pb}^{4-}$ benutzt werden. Die Strukturen der Verbindungen Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2 entsprechen den Strukturen von Oxyden dreiwertiger Metalle (z. B. La_2O_3). Ebenso ist die Struktur von Na_3As , K_3As , Li_3Sb , Na_3Sb , K_3Sb , Na_3Bi und K_3Bi weitgehend ähnlich der LaF_3 -Struktur.

Weitere Überlegungen *Zintls* betreffen den Aufbau der NaTl-Strukturen¹⁰⁾. Hier wurde gefunden, daß die Abstände Na—Na, Na—Tl und Tl—Tl jeweils gleich sind, obwohl der

Abstand Na—Na im reinen Natrium wesentlich größer ist als der Abstand Tl—Tl im reinen Thallium. Dieser Befund zeigt zunächst, daß die Rechnung mit festen „Atomradien“ in metallischen Systemen nicht sinnvoll ist. *Zintl* stellte die Arbeitshypothese auf, daß die Tl-Atomschwerpunkte als „tragende Konstruktion“ des Gesamtgitters mit der Symmetrie eines Diamantgitters auch durch quasidiamantartige Elektronenbindungen miteinander verknüpft sind, wozu das Alkalimetall die dem Thallium noch fehlenden Elektronen liefert; die Alkaliionen sind in das Gesamtgitter in passender Weise eingelagert.

Vorstehende Beispiele mögen die wesentlichsten Punkte der *Zintls*chen Gedankengänge über die Beziehungen zwischen Gitterstruktur und Elektronenzuständen erläutern¹¹⁾. *Zintl* war sich durchaus bewußt, daß der Schluß von der Gitterstruktur auf die Elektronenzustände nur indirekt sein kann — wenn auch in gewissen Fällen (z. B. Na_3Bi , Mg_3Bi_2 , Mg_3Pb usw.) außerordentlich wahrscheinlich. Weitere Untersuchungen nach anderen Methoden sind notwendig. *Zintl* hat bereits die Ausführung magnetischer Messungen vorbereitet und in Veröffentlichungen wiederholt auf deren Bedeutung hingewiesen. Derartige Messungen führen zu Aussagen über den Elektronenzustand der einzelnen Atomrumpfhüllen, wie besonders *W. Klemm* und *E. Vogt* in einer großen Reihe von Arbeiten gezeigt haben. Nicht minder wichtig sind elektrische Messungen (z. B. Leitfähigkeit, Hall-Effekt), die zu unmittelbaren Aussagen über die jeweils vorhandenen Leitungselektronen führen.

Zintl ist die Fortführung dieser Arbeiten nicht mehr vergönnt gewesen. Die Herausstellung bestimmter Grundtypen intermetallischer Verbindungen ist aber ein wichtiger Ausgangspunkt für weitere Forschungen. Die weitgehende Durcharbeitung der Legierungssysteme mit Alkalimetallen und Erdalkalimetallen erscheint besonders wertvoll, da bei sehr unedlen Partner (= praktisch vollständige Kationbildung) gewisse Grenzfälle wie Bildung salzartiger Verbindungen (Na_3Bi , Mg_3Bi_2 , Mg_2Pb usw.) bevorzugt auftreten. Diese Systeme — ebenso wie die NaTl-Strukturen — sind daher für weitere Untersuchungen in physikalischer Richtung besonders lohnend.

[A. 78.]

Carl Wagner.

¹⁰⁾ Vgl. hierzu die ausführliche Darstellung von *F. Laves*, Eduard Zintls Arbeiten über die Chemie und Struktur der Legierungen, Naturwiss. 29, 228 [1941].

Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung*)

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS, T. H. Darmstadt, Mineralog. Institut

Inhaltsübersicht¹⁾.

- I. Beispiele und allgemeine Eigenschaften anomaler Mischkristalle.
- II. Gesetzmäßige Kristallabscheidung bzw. -verwachsung.
 1. Aufwachsung von isomorphen Mischkristallen aufeinander. — 2. Gesetzmäßige Abscheidung nicht isomorph mischbarer, aber noch strukturell ähnlicher Kristallgitter aufeinander. — 3. Gesetzmäßige Verwachsung völlig fremdartiger Substanzen miteinander. — 4. Gesetzmäßige Verwachsungen in der Mineralwelt. — 5. Gesetzmäßige Abscheidung von organischen Substanzen. — 6. Bindungsart und orientierte Abscheidung bzw. gesetzmäßige Verwachsung.
- III. Neue Ergebnisse an anomalen Mischsystemen.
 1. System Phthalsäure—Methylrot. — 2. System Phthalsäure—Methylenblau. — 3. Gemischt anorganisch-organische Systeme.
- IV. Zur Deutung der anomalen Mischsysteme.
 1. Geometrische Gesetzmäßigkeiten. — 2. Energetische Bedingungen. — 3. Bildungsmechanismus und Aufbau.
- V. Zusammenfassung.

I. Beispiele und allgemeine Eigenschaften der anomalen Mischkristalle.

Definieren wir normale Mischkristalle nach *H. G. Grimm* und *V. M. Goldschmidt* als physikalisch homogene Mischsysteme, deren Komponenten

1. analogen chemischen Formeltypus
2. analoge Kristallstruktur²⁾
3. hinreichende Ähnlichkeit entsprechender Bausteinradien und
4. genügend übereinstimmende Zustände der Elektronen, insbes. der Bindungselektronen (Bindungsart)

¹⁾ Nachschrift eines Vortrags, gehalten auf der gemeinsamen Sitzung des „Bezirksvereins Südbayern des Vereins Deutscher Chemiker“ und der „Münchener Chemischen Gesellschaft“ am 20. Februar 1941, München, Technische Hochschule.

²⁾ Zusammenfassende Arbeiten:

I. *A. Johnsen*, Die anomalen Mischkristalle, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1903 (II. Bd.) 97.

II. *O. Mügge*, ebenda, Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A, 16, 335 [1903].

III. *L. Royer*, Recherches expérimentales sur l'épitaixie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, Bull. Soc. franc. Mineral. 51, 7 [1928].

IV. *Spangenberg-Neuhaus*, Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sog. anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung, Chem. d. Erde 5, 437 [1930].

V. *A. Neuhaus*, Über anomale kristallisierte Mischsysteme mit nur organischen Komponenten sowie mit einer anorganischen Wirt- und einer organischen Gastkomponente.

VI. *H. Seifert*, Die anomalen Mischkristalle, I—III, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 19, 103 [1935], 20, 324 [1936], 22, 185 [1937].

³⁾ Es ist also nicht streng identische Kristallstruktur erforderlich! D. h. Gleichheit der Raumgruppe od. Symmetrieklasse werden nicht verlangt. Wohl aber ist es notwendig, daß die beiderseitigen Raumanordnungen durch mäßige Deformationen ineinander überführbar sind.

aufweisen, so bleibt noch eine ganze Anzahl von kristallisierten Mischphasen übrig, die die obigen Bedingungen nur teilweise erfüllen, die aber ohne Zweifel nicht zu den bloßen, d. h. von kristallstrukturellen Einflüssen des Adsorbers unabhängigen Adsorptionen (Mitfällungen) gerechnet werden können.

Nach dem Vorgang von *A. Johnsen*³⁾ faßt man solche Mischphasen unter der Sammelbezeichnung „Anomale Mischkristalle“ zusammen, wobei der Ausdruck „anomal“ lediglich besagt, daß allen Vertretern dieser im übrigen durchaus heterogenen Gruppe von Mischsystemen irgendwie „nicht-normal-isomorphes“ Verhalten eignet. Typische Beispiele bringt Tab. 1 auf S. 528.

Bei den anomalen Mischsystemen handelt es sich also um den Einbau einer Substanzart A (genannt Fremdschubstanz bzw. Gastsubstanz) in das Kristallgitter einer chemisch und strukturell von dieser verschiedenartigen, u. zw. meist sehr verschiedenartigen, Substanzart B (genannt Trägerkristall bzw. Wirtkristall). Einen derartigen Einbau wollen wir hinfort kurz als „artfremden Einbau“ bezeichnen. Einige allgemeine Eigenschaften mögen derartige anomale Systeme bzw. derartige Systeme mit artfremdem Einbau näher kennzeichnen:

1. Das Verhältnis von Trägergitter (Wirt) und Fremdschubstanz (Gast) der Tabelle 1 ist nicht umkehrbar, d. h. der Einbau gelingt allgemein nur einseitig bzw. er ist einseitig stark bevorzugt.
2. Die Menge an eingelagerter Fremdschubstanz ist bei den verschiedenen Beispielen sehr verschieden und ändert sich sehr mit den jeweiligen Versuchsbedingungen. So gelang es, Eisensalmiak mit maximal etwa 15%, Nickelsalmiak mit maximal etwa 7% Gastsubstanz herzustellen, während bei den diluten Färbungen (Gruppe 2) bisher nur Mengen von der Größenordnung $1/10$ — $1/1000$ % eingebaut werden konnten. Letzteres gilt zugleich für viele Vertreter der Gruppen 3 u. 4 b, deren Erkennung und Auffindung demgemäß sehr schwierig ist und bisher vielfach dem Zufall (z. B. durch Gefrierpunktsanomalien) überlassen blieb.

⁴⁾ Die anomalen Mischkristalle, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1903 (II. Bd.) 97.

Tabelle 1. Beispiele von „Anomalen Mischkristallen“.

	Trägergitter (Wirtgitter) Adsorbens	Fremdschubstanz (Gastsubstanz) Adsorptiv
1. Salzmischkristalle	NH_4Cl	FeCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 u. a.
2. Dilute Färbungen:	NaCl , KCl	Murexide $\text{OC} \begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{OC} \\ \text{HN} \cdot \text{OC} \end{array} \text{CH} = \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$
a) anorganisch-organische Mischsysteme	K_2SO_4	Kristallponceau $\text{SO}_3\text{K}(\text{Na})$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Methylenblau $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2$
b) rein organische Misch- systeme	Phthalsäure	Methylrot (analog: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$) Methylenblau bzw. Fuchsin $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$
3. Sog. massenisomorphe Substanzen	Benzol Naphthalin Diphenyl Anthracen Chrysen	Thiophen, Jod, Pyrrol u. a. Fluoren Naphthalen
4. Nichtmetallische und halbmetallische anor- ganische Systeme, z. B.	a) KCl AgCl LiCl Cu_2S PbS CaF_2 — SrF_2 b) ZnS CaCO_3 Al_2O_3 — Fe_2O_3	PbCl_2 bzw. $(\text{Pb}, \text{ThB})\text{Cl}_2$ CdCl_2 , PbCl_2 MgCl_2 CuS , Cu_2FeS_4 u. a. Ag_2S (?) YF_3 — LaF_3 FeS , MnS , CuFeS_2 PbCO_3 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Spinelle, z. B. Fe_3O_4 u. a.

5. Ferner sehr wahrscheinlich zahlreiche Systeme aus der hinsichtlich des Mischungsmechanismus durchaus heterogenen und z. T. ungeklärten Gruppe der metallischen bzw. halbmetallischen „festen Lösungen“ (z. B. das System Eisen-Kohlenstoff und andere Haggische Systeme), sowie manche hartnäckigen „Mitfällungen“, z. B. vermutlich BaCl_2 in BaSO_4 bei der Schwefelsäurefällung.

3. Anomale Mischsysteme sind innerhalb der Grenzen der optischen Auflösbarkeit völlig homogen. Röntgenographisch ist es merkwürdigerweise selbst am Eisensalmiak nicht gelungen, eine sichere Beeinflussung des Wirtgitters (Linienverschiebungen bzw. Intensitätsänderungen) bzw. ein zweites Gitter festzustellen (vgl. z. B. ^{4, 5}).

4. Soweit die Fremdkomponente (Gastkomponente) eigen gefärbt ist, wie z. B. bei den Gliedern der Eisensalmiakgruppe bzw. bei den Systemen der Gruppe 2 der Tabelle 1, weist das Mischsystem auch bei kubischer Symmetrie des Wirtgitters ausgeprägten Pleochroismus und Doppelbrechung auf, ersterer ein sicheres Zeichen für streng orientierten Einbau der Fremdkomponente (Gastkomponente), letztere zweifelsohne nicht als Spannungserscheinung, sondern als Eigendoppelbrechung einer eingelagerten anisotropen Gastkomponente zu deuten (z. B. ⁴).

5. Für die Eisensalmiakgruppe wurde festgestellt, daß die Mischsysteme deutlich andere Festigkeitseigenschaften besaßen als die Wirtkomponente (Trägerkristall) bzw. die Gastkomponente (Fremdkomponente) allein. So wandelt sich die ausgeprägte Plastizität des reinen NH_4Cl bei Einbau von FeCl_3 bzw. NiCl_2 bzw. CoCl_2 zu einem mehr spröden System, dessen Ritzhärte und Spaltfähigkeit merkbar erhöht sind, ein Verhalten, das der Stahlhärtung offenbar recht verwandt ist (z. B. ^{4, 6, 7}).

6. Alle anomalen Mischsysteme sind, trotz meist guter Haltbarkeit, thermodynamisch mehr oder weniger instabil.

Wie in vorstehendem der zweifelsohne ungewöhnliche Mischungsmechanismus allerdings zu denken ist, wie er sich insbes. von der normalen Mischbarkeit einerseits und von bloßen, strukturgleichgültigen Mitfällungen andererseits unterscheidet, ist noch wenig geklärt. Die Gründe hierfür sind im wesentlichen die folgenden:

1. Ihre Bildungsfaktoren sind noch komplexer als die der normalen Mischkristalle und im einzelnen selbst qualitativ noch nicht hinreichend erkannt. Die erhaltenen Produkte fallen demgemäß, trotz vergleichbar erscheinender Bildungsumstände, oft recht verschieden aus.

⁴) A. Neuhaus, Über anomale kristallisierte Mischsysteme vom Typus des sog. Eisensalmiaks, Chem. d. Erde 5, 554 [1930].

⁵) E. Gruner u. H. Sieg, Z. anorg. allg. Chem. 229, 175 [1936].

⁶) A. Neuhaus, Verwachsungsgesetz und Mischungsmechanismus der anomalen Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, 97, 28 [1937].

⁷) A. Neuhaus, Über die anomale Mischbarkeit organischer Substanzen, ebenda 103, 297 [1941].

2. Die Gastkomponenten gerade der klassischen anomalen Systeme (Tabelle 1, Nr. 1—3) sind sämtlich recht komplexe organische bzw. wenig stabile Verbindungen, die zudem ganz überwiegend nur in sehr geringen Mengen in den Trägerkristall eingebaut werden. Ihre Isolierung und Identifizierung nach Chemismus und Kristallstruktur ist demgemäß ungewöhnlich schwierig.

Das alles hatte zur Folge, daß es bisher nur in einem einzigen Fall gelungen ist, beide Partner eines typisch anomalen Mischsystems nach Chemismus und Kristallstruktur so weit aufzuklären, daß ein direkter Vergleich der Gitter durchgeführt und die Art ihrer Verwachsung aufgezeigt werden konnte^{6, 8}). Inzwischen ist es nun gelungen, die Kristallstrukturen der Partner weiterer typisch anomaler Mischsysteme so weit zu bestimmen, daß auch für sie ein direkter Vergleich mit den Kristallstrukturen der zugehörigen Trägergitter ermöglicht und damit das Verwachsungsgesetz in allgemeinerer Form festgelegt werden konnte. Bevor auf diese Ergebnisse eingegangen wird, ist jedoch zweckmäßig zunächst eine natürliche genetische Vorstufe der anomalen Mischbarkeit, die „gesetzmäßige Kristallabscheidung“ bzw. „gesetzmäßige Auf- und Verwachsung“ kristallisierter Substanzen, zu behandeln.

II. Gesetzmäßige Kristallabscheidung bzw. -verwachsung.

1. Aufwachsung von isomorphen Mischkristallen aufeinander.

Läßt man auf einer frischen Spaltfläche von Steinsalz einen Tropfen NaBr - bzw. KCl -Lösung auskristallisieren, so bildet sich bei geeigneter Versuchsausführung kein regelloses Kristallinat, sondern die kleinen NaBr - bzw. KCl -Würfelchen setzen sich orientiert auf dem Trägerkristall ab (Allg. Beispiel s. Abb. 1a und 1b, nach Sloat u. Menzies⁹).

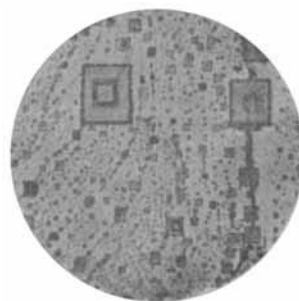


Abb. 1a.
NaCl auf PbS.

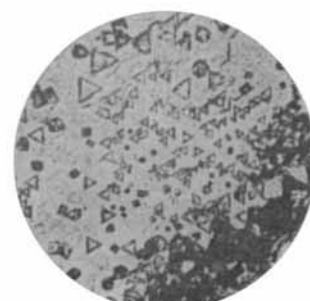


Abb. 1b.
KJ auf Glimmer.

Die Orientierung erfolgt im vorstehenden Fall gemäß Abb. 2, d. h. das Kristallinat wächst kantenparallel auf dem Trägerkristall auf. Die Oberfläche des letzteren kann also richtende Kräfte auf die sich absetzende Substanz ausüben. Und sie tut es gemäß unseren bisherigen Erfahrungen an künstlichen und natürlichen Systemen dann, wenn die auskristallisierende Substanz eine Strukturnetzebene besitzt, die der oberflächennetzebene des Trägerkristalls genügend analog gebaut ist. Unter genügend analog ist hierbei zu verstehen, daß sowohl Form und Größe der Netzmaschen (geometrische Analogie bzw. Verwandtschaft) als auch die Natur der in den einzelnen Gitterpunkten befindlichen Bausteine (Atome, Ionen, Komplexe usw.) innerhalb gewisser erlaubter Grenzen (Toleranzgrenze) vergleichbar sind. Wir wollen erstere Toleranz als geometrische und letztere, die den Einfluß des verschiedenartigen Elektronenbaus der sich entsprechenden Bausteine wiedergibt, als energetische Toleranz oder Toleranzintervall der Bindungsart bezeichnen. Wir definieren

⁸) A. Neuhaus, Über die Gastkomponenten der Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 97, 112 [1937].

⁹) J. phys. Chem. 35, 2005 [1931].

dann: Gemeinsame Netzebenen der obigen Art, die innerhalb der „geometrischen Toleranz“ verbleiben, sind „affine“ Netzebenen (Fußnote 7, S. 304); und „affine“ Netzebenen, deren Gitterpunkte mit identischen Bausteinen besetzt sind, heißen „simultane“ Netzebenen¹⁰⁾. Als Beispiel diene Abb. 2, a—c

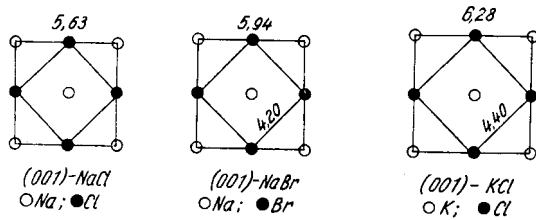


Abb. 2a bis c.

Die drei abgebildeten (001)-Gitternetze sind „affine“ Netzebenen, aber sie sind keine „Simultanebenen“, da in Abb. 2a die Gitterpunkte durch Na und Cl, in Abb. 2b bzw. 2c hingegen von Na und Br bzw. K und Cl besetzt sind. Da es sich im vorstehenden Fall um zwei isomorphe und z. T. mischbare Substanzen handelt, so sind natürlich nicht nur die zwei gewählten Netzebenen beider Partner analog, sondern alle überhaupt vorhandenen. Sämtliche Netzebenen können also als „affine“ Netzebenen fungieren und als Trägerkristallnetzebene den Partner entsprechend gerichtet auf sich zum Absatz bringen. Da die isomorphe Mischbarkeit zweier Partner zudem genügende Analogie der Bindekräfte beider verwachsenden Kristallgitter verbürgt, so ist im vorstehenden

Fall die Güte der Aufwachsung, wie überhaupt ihr Zustandekommen, vornehmlich vom Grad der geometrischen Verwandtschaft der verwachsenden Netzebenen abhängig. Die nebenstehende Abbildung nach Royer¹¹⁾ möge das verdeutlichen (Abb. 3).

Sie zeigt, daß das Toleranzintervall für NaCl und KCl als Trägerkristall recht beachtlich und praktisch gleich groß ist, während es für Bleiglanz als Trägerkristall gegenüber denselben Gastsubstanzen, wie vorher, wesentlich kleiner ist. Da die geometrischen Voraussetzungen in allen drei Fällen aber die gleichen sind, so kann dieses abweichende Verhalten von PbS als Trägerkristall offenbar nur als Einfluß der Bindungsart angesehen werden.

Abb. 3: Toleranzintervalle für orientierte Aufwachsungen von Halogeniden auf NaCl, KCl u. PbS (nach Royer-Friedel).

werden. In der Tat sprechen ja auch sonstige Erfahrungen dafür, daß PbS zwar ionogenen Bindungscharakter besitzt, aber zweifelsohne nicht in jenem idealen Maße wie NaCl und KCl (Näheres siehe weiter unten).

Neuere Untersuchungen von Sloat u. Menzies⁹⁾ ergaben übrigens bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels (möglichst geringe Dielektrizitätskonstante) noch etwas größere Toleranzintervalle für alle drei Trägersubstanzen.

2. Gesetzmäßige Abscheidung nicht isomorph mischbarer aber noch strukturell ähnlicher Kristallgitter aufeinander.

Im Falle der Aufwachsung von NaBr oder anderen isostrukturellen Alkalihalogeniden auf NaCl entsprachen vollständig besetzte Netzebenen beider Strukturen einander.

¹⁰⁾ Spangenberg-Neuhaus, Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sog. anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung, Chem. d. Erde 5, 437 [1920].
¹¹⁾ Recherches expérimentales sur l'épitaix ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, Bull. Soc. franc. Mineral. 51, 7 [1928].

Das ist für das Zustandekommen einer Aufwachsung bzw. orientierten Abscheidung aber keineswegs notwendig, wie die folgenden Beispiele, Abb. 4 a—d, zeigen mögen.

Auf einer frischen Spaltebene von Bleiglanz läßt sich NaBr, wie auch NH₄Br, nicht aber MgO orientiert zur Abscheidung bringen. Die orientierte Abscheidung von NaBr ist gemäß den beiderseitigen, in Abb. 4a und 4b wiedergegebenen „affinen“ Netzebenen ohne weiteres klar. NH₄Br kristallisiert aber kubisch-raumzentriert und hat demgemäß ein anders gebautes (001)-Netz als der kubisch-flächenzentrierte Bleiglanz. Doch läßt sich durch Drehung um 45° eine Anordnung erhalten, die nach Form und Größe der Maschen dem (001)-Netz des Bleiglanzes sehr nahe entspricht (Abb. 4a und 4d). Lediglich der gegensinnig geladene, maschenzentrierende Baustein des Pb-Netzes fehlt. Beide Netzebenen sind also „affin“ aber nicht gleich vollständig besetzt. Soweit sie jedoch übereinstimmen, ist der Ladungssinn korrespondierender Bausteine

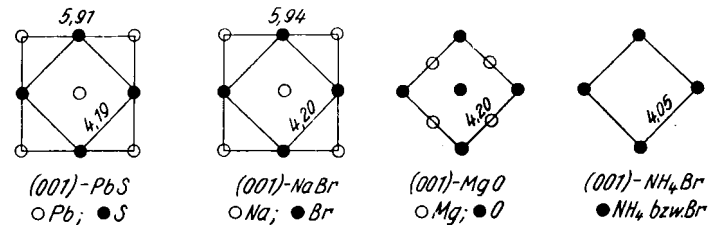


Abb. 4a bis d.

der gleiche. Tatsächlich erfolgt die Aufwachsung von NaBr auch kantenparallel, die von NH₄Br hingegen in 45° verdrehter Stellung, wie die Struktur verlangt. Anders MgO! Es kristallisiert zwar kubisch-flächenzentriert, wie PbS und hat demgemäß auch das gleiche Netzebenenmuster für (001). Um aber hinreichende Übereinstimmung auch der Dimensionen mit PbS zu erhalten, müßte man es ebenfalls um 45° drehen. Dann weisen die beiderseitigen maschenzentrierenden Bausteine aber entgegengesetzten Ladungssinn auf. D. h. 50% der Bausteine würden sich anziehen, aber ebenso viele würden sich abstoßen (Abb. 4c, energetische Hinderung). Tatsächlich erfolgt auch keine Verwachsung. Hieraus ergibt sich:

a) Unvollständige Besetzung von „affinen“ Netzebenen unterbindet die gesetzmäßige Abscheidung bzw. Verwachsung nicht, sofern nur die vorhandenen korrespondierenden Netzebenen beider Partner von gleichsinnig aufgeladenen Bausteinen eingenommen werden. (Über die mannigfachen Möglichkeiten unvollständig besetzter „affiner“ Netzebenen vgl. ¹⁰⁾.)

b) Das Vorhandensein von gegensinnig aufgeladenen Bausteinen in korrespondierenden Netzebenen bewirkt energetische Hindernisse und damit i. allg. Verhinderung der Orientierung.

3. Gesetzmäßige Verwachsung völlig fremdartiger Substanzen miteinander.

Bestanden bei vorstehenden Beispielen immer noch gewisse chemische und Symmetriebeziehungen zwischen den verwachsenden Partnern, so mögen folgende Beispiele zeigen, daß auch chemisch und strukturell gänzlich verschiedenartige Substanzen orientierte Abscheidungen bzw. gesetzmäßige Verwachsungen zu erzeugen vermögen, wenn sie nur eine einzige hinreichend ähnlich gebaute Gitterebene besitzen und wenn die Bindungsart beider Gitter genügend verwandt ist.

So vermögen die Mineralien der Glimmergruppe Alkalihalogenide, NaNO₃, K₂Zn(CN)₄ u. a. Cyanide, ja selbst komplizierte organische Substanzen, z. B. Pseudoisocyaninchlorid¹²⁾ gerichtet auf sich zur Abscheidung zu bringen. Die Glimmer kristallisieren monoklin, Natriumnitrat trigonal, die Alkalihalogenide kubisch und Pseudoisocyaninchlorid rhombisch-pseudomonoklin¹³⁾. Räumlich-strukturelle Beziehungen wie auch chemische Beziehungen fallen bei diesen Beispielen also weitgehend fort. Daß sie dennoch gesetzmäßige Verwachsungen bilden, hat seinen Grund ausschließlich in der Existenz je einer „affinen“ Netzebene und in genügend analoger Bindungsart

¹²⁾ G. Scheibe, „Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe“ usw., diese Ztschr. 52, 631 [1939]; T. Skerlak, Adsorption des Pseudoisocyanin-N-N'-diäthyl-chlorids am Glimmer, Kolloid-Z. 95, 265 [1941]; desgl. G. Scheibe, R. Müller u. R. Schiffmann [Z. physik. Chem., Abt. B 49, 324 [1941].

¹³⁾ Noch unveröffentlichte Untersuchung des Verfassers.

bei allen in Frage kommenden Substanzpaaren. In Abb. 5 a—c sind die korrespondierenden Netzebenen abgebildet (s. auch Abb. 1 b).

Sie bedürfen in geometrischer Hinsicht nach vorstehendem keiner weiteren Erläuterung. In energetischer Hinsicht kann aus der Tatsache der erfolgten Verwachsung gefolgert werden,

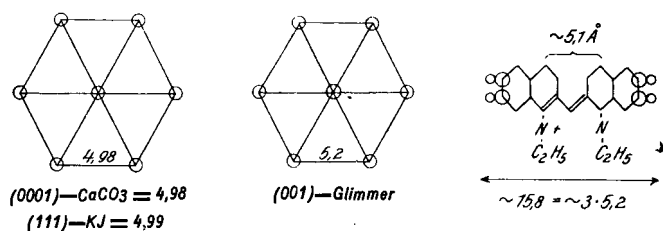


Abb. 5a bis c.

daß in allen diesen Fällen paarweise hinreichende Verwandtschaft der Verwachsungskräfte, also der Bindungsart, bestehen muß. Und zwar dürfte im Hinblick auf unsere sonstigen Erfahrungen wohl ionogene bzw. ionenartige Bindung in Frage kommen. (Weiteres s. weiter unten).

4. Gesetzmäßige Verwachsungen in der Mineralwelt.

Bisher wurden nur künstliche Aufwachsungen herangezogen. Dem Mineralogen sind derartige orientierte Abscheidungen aber seit langem und in großer Zahl als sog. „gesetzmäßige Verwachsungen“ von Mineralien bekannt¹⁴⁾. So findet sich PbS in der Natur gelegentlich mit folgenden, chemisch und kristallstrukturell völlig andersartigen Mineralien in streng gittermäßig orientiertem Verwachsungsverband:

Arsen kies FeAsS (rhombisch)	Bornit Cu ₅ FeS ₄ (kubisch)
Bournonit PbCuSbS ₃ (rhombisch)	Fahlerze, z. B. Cu ₃ SbS ₃ (kubisch)
Kupferglanz Cu ₂ S (rhombisch)	Silberglanz Ag ₂ S (rhombisch)
Kupferindig CuS (hexagonal)	Kupferkies CuFeS ₂ (tetragonal)
Magnetkies FeS (hexagonal)	Pyrit FeS ₂ (kubisch)
Wismutglanz Bi ₂ S ₃ (rhombisch)	

Desgleichen findet sich Glimmer in der Natur gelegentlich mit folgenden Mineralien gesetzmäßig verwachsen:

Augit, z. B. CaMgSi ₂ O ₆ (monoklin)	Eisenglanz Fe ₂ O ₃ (hexagonal)
Magnetit Fe ₃ O ₄ (kubisch)	Titaneisen FeTiO ₃ (hexagonal)
Rutil TiO ₂ (tetragonal)	Turmalin (kompl. Silicat) (hexagonal)

Beispiele dieser Art lassen sich in großer Zahl anführen. Sie alle sind durch das Vorhandensein einer bzw. gelegentlich auch mehrerer „affiner“ Netzebenen gekennzeichnet und ihr Verwachsungsgesetz ist, bis auf wenige Ausnahmen, geometrisch befriedigend aufgeklärt¹⁰⁾.

5. Gesetzmäßige Abscheidung von organischen Substanzen.

In den vorstehenden Abschnitten finden sich bereits Verwachsungsbeispiele aus recht verschiedenartigen Stoffklassen. So vermochte Bleiglanz einerseits mit extremen Ionengittern, andererseits mit zahlreichen Vertretern halbmolekularer Substanzen gesetzmäßig zu verwachsen. Ferner ließen sich auf Glimmer sowohl ausgesprochene Ionensubstanzen als auch organische Dipolsubstanzen als auch Kristallgitter, die bindungsmäßig zwischen den Ionengittern und der Atombindung stehen dürften, wie Titaneisen, Rutil u. a., orientiert zur Abscheidung bringen. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht erste, tastende Ergebnisse mit organischen Substanzen:

a) Zinkblende vermag Thioharnstoff orientiert auf sich zur Abscheidung zu bringen¹⁵⁾. Verwachsene Ebenen s. Abb. 6a u. 6b

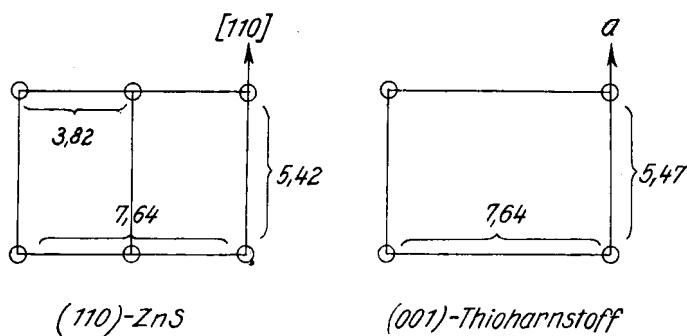


Abb. 6a und b.

b) NaNO₃, Kalkspat (CaCO₃) und andere rhomboedrische Carbonate scheiden Hydrochinon und z. T. auch p,p'-Dioxy-diphenyl bzw. Oxydiphenyl orientiert ab¹⁶⁻¹⁷⁾. Verwachsene Ebenen s. Abb. 7a u. 7b.

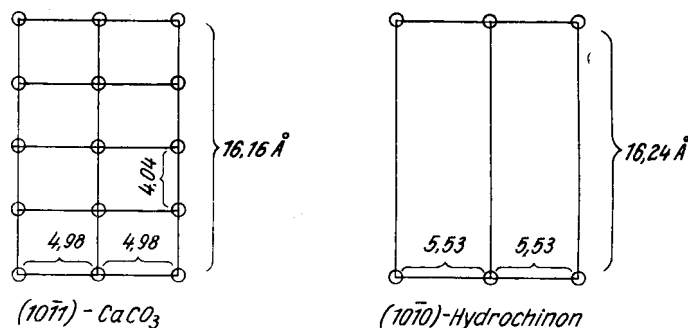


Abb. 7a und b.

c) Glimmer scheidet Pseudoisocyaninchlorid kristalloid und molekular gesetzmäßig ab. Verwachsungsgesetz s. Abb. 5a u. 5c.

Dieses System bildet damit ein interessantes, erstes Beispiel für die orientierte Adsorption einzelner chemischer Moleküle bzw. monomolekularer Schichten bzw. kristallin-flüssiger Phasen (weitere Beispiele s. S. 534).

6. Bindungsart und orientierte Abscheidung.

Der erste Schritt jeder gesetzmäßigen Abscheidung bzw. Verwachsung ist naturgemäß ein Adsorptionsvorgang. Da Trägerkristall (Adsorbens) und aufwachsende Komponente (Adsorptiv) nun, wie die angeführten Beispiele gezeigt haben dürften, Vertreter wohl aller Bindungstypen sein und auch wechselseitig durchaus verschiedene Bindungsart aufweisen können, so ergibt sich einmal, daß bei den gesetzmäßigen Aufwachsungen energetisch prinzipiell dieselbe Mannigfaltigkeit an Bindekräften ins Spiel kommen kann wie beim Adsorptionsproblem überhaupt¹⁸⁾, und zum anderen, daß die orientierte Anlagerung bewirkenden Kräfte nicht identisch sein müssen mit denen, die innerhalb des Trägerkristalls wirken. Dennoch sind die Bindekräfte beider Partner bzw. die, die zwischen ihnen wirksam sind, wie eine Durchsicht des zurzeit bekannten Materials nahelegt, offenbar verwandt. Wir werden also auch für sie ein notwendiges Mindestmaß an Verwandtschaft, ein „Toleranzintervall“, annehmen können, das dann zusammen mit der „geometrischen Toleranz“ erst die „wahre Toleranz“ einer solchen Auf- bzw. Verwachsung ergibt. Um dies zu zeigen und um eine Vorstellung für die Größe des Toleranzintervalls der Bindekräfte zu erhalten, sollen im folgenden die zurzeit näher bekannten natürlichen und künstlichen Unterlagen vom Blickpunkt der Grimm-Paulingschen Ansichten über Natur und Beziehungen der Bindungsarten^{19, 20, 21)} betrachtet werden. Hiernach stehen sich polare und metallische Bindung als extreme Elektronenzustände gegenüber, zwischen denen, stark nach der metallischen Seite neigend, die unpolare Bindung (Kovalenz) vermittelt. Die vierte der Grimmschen Hauptbindungsarten, die zwischenmolekulare (van der Waalssche) Bindung, wollen wir für die vorliegenden Zwecke nicht gesondert aufführen, da sie ihrem Wesen nach teils auf Coulombscher Anziehung (Dipolkräfte), teils auf Austauschkräften (Dispersionskräfte) beruht. Sie erscheint im folgenden demgemäß sowohl als Untergruppe der polaren als auch der unpolaren Bindung, je nachdem, welcher Bindungsanteil die Verknüpfung mit der verwachsenden anderen Komponente vermutlich besorgt (vgl. z. B. System NaNO₃—Hydrochinon). Außer diesen drei Grenztypen wollen wir, vorläufig unter Verzicht auf feinere Differenzierungen, ebenfalls roh qualitativ, die Mischbindungen (Übergangsbindingen) zwischen Ionen- und Atombindung bzw. Atom- und Metallbindung berücksichtigen. Abb. 8 möge diese Beziehungen als lineares Schema wiedergeben.

Erläuterungen zu Abb. 8.

a) Allgemeines: NaCl, Zinkblende und metallisches Kupfer können als ziemlich reine Vertreter der drei angeführten Hauptbindungsarten p, u und m angesehen werden. Zwischen ihnen

¹⁴⁾ J. Willems, Über regelmäßige Aufwachsungen von p,p'-Dioxydiphenyl auf Calcit und Natriumnitrat, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **100**, 272 [1938].

¹⁵⁾ J. Willems, Über orientierte Aufwachsungen von Somatoiden, Kolloid-Z. **90**, 298 [1940].

¹⁶⁾ G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

¹⁷⁾ H. G. Grimm u. H. Wolff, Handbuch der Physik Bd. **24**, S. 946 [1933].

¹⁸⁾ H. G. Grimm, „Wesen und Bedeutung der chemischen Bindung“, diese Ztschr. **53**, 288 [1940].

¹⁹⁾ L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1939, New York.

¹⁴⁾ O. Mügge, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **16**, 335 [1903].

¹⁵⁾ L. Royer, Sur l'orientation des cristaux de Substances organiques se déposant au contact d'un minéral à structure ionique, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **196**, 282 [1933], dazu Remarque von G. Friedel, S. 284.

wurden je zwei Mischtypen eingeschaltet und für jede der so entstehenden Gruppen eine Anzahl von vermutlichen Vertretern aufgeführt. Die Darstellungspunkte der Mischtypen bedeuten also jeweils einen Mischbereich; ihre Orte, sowie der Ort für u sind

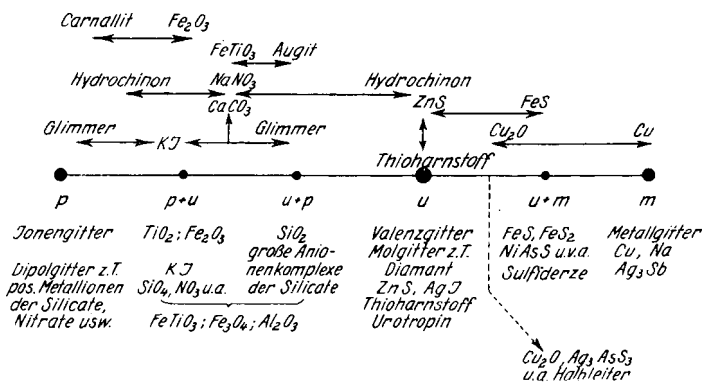


Abb. 8: Bindungsintervalle gesetzmäßiger Verwachsungen.

- p = Polare Bindung einschl. der elektrostatischen Anteile der van-der-Waalschen Kräfte (Dipolkräfte).
u = Unpolare Bindung (Valenzbindung) einschl. der auf Austauschkräften beruhenden Anteile der van-der-Waals-Bindung.
m = Metallische Bindung.
p + u bzw. u + p = Mischbindung mit vorherrschender p- bzw. u-Komponente.
u + m = Mischbindung aus u- und m-Anteilen.

demgemäß nicht im Sinne einer quantitativen Aussage zu werten, sondern lediglich roh qualitativ. Die Einordnung der Beispiele geschah nach folgenden Prinzipien:

a) Verwendung der neuen Ergebnisse der direkten Analyse der Bindungsarten^{22, 23}),

β) Verwendung geeigneter Eigenschaften, wie Bausteinabstände, Härte, Refraktion, Glanz, elektrische Leitfähigkeit usw.,

γ) Verwendung des vorliegenden Untersuchungsmaterials an gesetzmäßigen Auf- bzw. Verwachsungen, wobei von dem Gedanken ausgegangen wurde, daß nur Partner mit hinreichender Verwandtschaft der beiderseitigen Bindekräfte, selbstverständlich neben der hinreichenden geometrischen Netzebenenübereinstimmung, orientiert miteinander zu verwachsen vermögen.

b) Im einzelnen:

α) Für Quarz ist nunmehr²²) die schon länger angenommene up-Mischbindung mit stark überwiegendem u-Anteil nachgewiesen worden. Da die Si-O-Bindung der größeren Anionenkomplexe fast aller Silicatgitter aber sehr nahe vergleichbar der Si-O-Bindung im Quarz ist, so sind diese größeren Anionenkomplexe, d. h. solche mit mehreren Brückensauerstoffatomen, bindungsmäßig zum Quarz zu stellen, während die kleineren Si-O-Komplexe der Silicate, also insbes. die SiO₄-Gruppe der zahlreichen strukturellen Orthosilicate, in der keine Sauerstoffatome mit Brückencharakter auftreten, geringere u-Anteile aufweisen dürften. Eine ähnliche Stellung im Diagramm wie der SiO₄-Gruppe dürfte auch anderen Anionenkomplexen mit verkürztem Abstand: Zentralatom-Sauerstoff zukommen, wie NO₃, CO₃ u. a. In gewissem Gegensatz zu diesen Anionenkomplexen dürften die Kationen dieser Gitter (im bes. deren Na, Ca u. a.) praktisch noch unter p einzureihen sein. Al₂O₃ wäre auf Grund des Verwachsungstestes besser unter p + u statt gemäß (Grimm¹⁹) unter u + p einzuordnen. Vornehmlich aus gleichem Grunde erfolgte die Einordnung der Oxyde TiO₂ (als Anatas und Rutil) und Fe₂O₃ (desgl. vermutlich SnO₂) unter p + u, während FeTiO₃ und Fe₃O₄ wegen der häufigen Verwachsungen mit Ketten- und Netzsilicaten (Pyroxene, Glimmer u. a.), nicht aber mit Olivin, vielleicht schon besser zur Gruppe u + p zu stellen sind²⁴).

β) Die Zuordnung von FeS, FeSe, CuFeS₂, CoAs₂ und vielen anderen sulfidischen, ausgesprochen metallglänzenden Erzen zur (u-p)-Mischbindung bedarf keiner besonderen Begründung. Diese große und vielseitige Gruppe von Substanzen muß in sich bindungsmäßig offensichtlich sehr verwandt sein, wie die zahllosen Mischungs-glieder und gesetzmäßigen Verwachsungen zwischen ihnen anzeigen. Vermutlich ist diese gute wechselseitige Verwachsungsfähigkeit, die fast stets nach S-Netzebenen (S-Simultanebenen¹⁰) erfolgt, ebenso wie die häufige wechselseitige Verwachsungsfähigkeit der obigen Oxyde miteinander und mit den großen Anionenkomplexen der Silicate meist nach O-Ebenen (O-Simultanebenen¹⁰) erfolgt, im Sinne von H. G. Grimm¹⁰) damit zu deuten, daß der „Atomabau“, d. h. also hier das gemeinsame Schwefelatom, die Bindungsart der Ver-

wachsungsebene bereits weitgehend bestimmt. Hiernach würde das S-Atom an sich bereits starke Tendenzen zur u- bzw. (u + m)-Bindung aufweisen. Billigen wir demgemäß auch dem S im Thioharnstoff entsprechende Tendenzen zu, so wäre die orientierte Abscheidung dieser Substanz auf ZnS (sie müßte auch auf CuFeS₂ gelingen) energetisch recht zwanglos verständlich.

γ) Die Einordnung der organischen Molekül-gitter kann grundsätzlich an zwei Stellen des Schemas erfolgen, je nachdem, ob elektrostatische oder Dispersionskräfte als Bindekräfte überwiegen. Ersterer Fall kann für die ausgeprägten Dipolgitter, letzterer für alle übrigen organischen Molekül-gitter angenommen werden. Im Falle der Aufwachsung von Hydrochinon, pp'-Dioxy-diphenyl u. a. auf Natriumnitrat erhalten wir somit zwei mögliche Bindungsartenintervalle, je nachdem, ob wir mit J. Willems²⁵) eine Verknüpfung über eine H-Bindung (zwischen O der OH-Gruppen und O der Nitratgruppe), also Austauschkräfte, oder eine Dipolbindung (zwischen OH und Na), also elektrostatische Kräfte, annehmen.

Der Befund Royers²⁶), daß Hydrargillit dieselben (ionogenen) Substanzen zu orientieren vermag wie Muskowit, spricht interessanterweise für ersteren Bindungsmechanismus, also für Bindung durch Austauschkräfte. Analoge Probleme dieser Art knüpfen sich an die neuerdings bekanntgemachte „Iminobindung“ und „Hydroxylbindung“²⁷). Für eine Entscheidung über den jeweiligen Mechanismus der Bindung fehlt es zurzeit jedoch noch fast vollständig an Unterlagen.

Ebenso wie der Bau, d. h. also die Art eines Atoms bei anorganischer Verbindungsbildung bestimmenden Einfluß auf die resultierende Bindungsart ausübt, so daß wir z. B. in der Reihe KF → KJ von der ausgeprägten polaren Bindung schrittweise zu einem pu-Mischtyp, in der Reihe AgCl → AgJ von einer annähernd als polar zu bezeichnenden Bindung zur unpolaren gelangen, so werden wir auch für organische Molekül-gitter, je nach Art der die Gitterkohäsion bedingenden Atome bzw. Atomgruppen, die ganze Bindungsarten-skala von annähernd polarer bis zur unpolaren Bindung erwarten dürfen. Der metallartige Glanz vieler organischer Kristallgitter in einzelnen Gitterrichtungen scheint weiterhin auf metallartige Elektronenbeweglichkeit in diesen Richtungen (Graphit!) und damit auf Bindungsverwandtschaft auch mit anorganischen Halbmolekül-gittern hinzuweisen. Wir dürfen also, zum wenigsten theoretisch, die vielfältigsten Möglichkeiten wechselseitiger, gesetzmäßiger Verwachsung bzw. orientierter Abscheidungs-fähigkeit zwischen kristallisierten anorganischen und kristallisierten organischen Verbindungen aller Art erwarten. Das diesbezügliche Untersuchungsgut bestätigt diese Erwartung auch z. T., ist aber noch viel zu spärlich, um irgendwelche näheren Aussagen machen zu können. Hierzu sei noch auf eine prinzipielle Frage hingewiesen: Aufwachsungsversuche von Bernsteinsäure auf NaNO₃ bzw. Glimmer verliefen völlig negativ, obwohl eine ausgezeichnete „affine“ Netzebene vorhanden ist²⁸) (001-Bernsteinsäure = 5,06·8,90 Å²; 111-NaNO₃ = 5,07·8,67 Å²), und obwohl die beiderseitigen Gitterkräfte zweifelsohne hinreichend verwandt sind. Der Grund für dies unerwartete Verhalten des Systems dürfte hier, wie in einigen anderen Fällen, in der röntgenographisch gesicherten Doppelmolekülbildung infolge von Dipol-assoziation zu suchen sein, die die für eine Verwachsung geeigneten Dipolkräfte bereits verbraucht hat. In einem solchen Fall würde vermutlich auch ein anderes Lösungsmittel nicht zum Verwachsungs-erfolg führen, da es bei Verhinderung der Assoziation vermutlich das Gitter grundlegend verändert und damit die „affine Netzebene“ vernichtet.

δ) Über gesetzmäßige Verwachsungen von echten Metallen mit nichtmetallischen Verbindungen bzw. Elementen liegt wenig Material vor, obwohl sie für das Korrosionsproblem von großer Bedeutung wären. Als Beispiel mag die häufige Verwachsung von metallischem Kupfer mit Rotkupfererz (Cuprit) genannt werden, deren Bindungsspanne in Abb. 8 eingetragen worden ist. (Weitere Systeme Metall—Metalloxyde vgl. z. B. H. Seifert²⁹), S. 422). Hierbei wurde auf Grund der leichten Verwachsungsfähigkeit sowie auf Grund gewisser physikalischer Eigenschaften, wie Diamantglanz, sehr hohe Molrefraktion, leichte lichtelektrische Erregbarkeit u. a. für Cuprit Atombindung mit leicht metallischer Komponente angenommen. Die gleiche Stelle im vorliegenden Bindungsschema dürfte ferner für zahlreiche andere halbopake, diamant- bis deutlich metallglänzende, lichtelektrisch erregbare Mineralien, insbes. aus der großen Gruppe der komplexen Sulfarsenide und Sulfantimonide des Ag, Pb und Cu, wie die Gültigerze und viele andere Halbleiter (vgl. ³⁰) anzunehmen sein.

Zu dieser Gruppe wären auch das System Eisen—Kohlenstoff und andere Höggsche Systeme³¹) zu zählen, obwohl bisher gesetz-

²²) R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann u. Cl. Peters, Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung, Ann. Physik **24**, 393 [1939]; vgl. a. diese Ztschr. **51**, 189 [1938].

²³) R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse, Naturwiss., **28**, 676 [1939].

²⁴) Die weitere Behandlung derartiger Fragen führt hier zu weit; sie soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

²⁵) Naturwiss., **29**, 319 [1941].

²⁶) C. B. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 709 [1933].

²⁷) a) Frenel, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **94**, 211 [1936].

b) Bernal u. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 [1933]; desgl. Bernal u. Megaw, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **151**, 384 [1935].

²⁸) Die anomalen Mischkristalle III, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **22**, 185 [1937].

²⁹) Die anomalen Mischkristalle II, ebenda **20**, 324 [1936].

³⁰) L. Bergmann u. J. Häsler, Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern, Z. Physik **100**, 50 [1936].

³¹) G. Högg, Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 33 [1931].

mäßige Verwachsungen zwischen ihnen nicht bekannt sind. Geometrisch lägen für das System Eisen—Kohlenstoff z. B. außerordentlich günstige Voraussetzungen vor, sofern man als verwachsende Komponenten γ -Fe und Diamant annimmt (beide sind flächenzentriert-kubisch und haben sehr ähnliche Zellendimensionen; $a\text{-Fe}\gamma = 3,63 \text{ \AA}$; $a\text{-Diamant} = 3,56 \text{ \AA}$). Auch die Bindekräfte sind nicht allzu sehr verschieden (Spannweite u-m), so daß Aufwachsungsversuche von Fe auf Diamant nicht aussichtslos erscheinen. Ein diamantartiger Zustand der einzeln oder wenig aggregiert im γ -Fe-Gitter vorzustellenden C-Atome würde auch d. n. Härte- und magnetischen Eigenschaften des Systems, im Gegensatz zu α -Fe und Graphitform des C gut entsprechen!

Es ist bisher nur trotz mehrfacher Bemühungen zwar nicht gelungen, auf Diamant, dem Idealtyp des vollständig abgesättigten Hauptvalenzgitters, andere Substanzen (versucht wurden Ionen-gitter und organische Verbindungen) orientiert zur Abscheidung zu bringen. Die hieraus gezogene Folgerung, daß nur Ionengitter bzw. Ionenkräfte gesetzmäßige Verwachsungen erzeugen können¹⁵⁾, ist jedoch von H. Seifert²⁰⁾ unter Hinweis auf das Experiment bereits abgelehnt worden. Sie beruht im übrigen auf einer zu unbestimmten und zu wenig spezialisierten Auffassung von der Natur der Bindekräfte und dürfte sich mit vorstehendem von selbst erledigen.

e) Von großem Interesse wären ferner auch die gesetzmäßigen Verwachsungen reiner Metalle miteinander bzw. mit Legierungen. In diesem Sektor fehlt es jedoch noch gänzlich an systematischer Vorarbeit.

Betrachten wir nun die in Gestalt einiger repräsentativer Beispiele in Abb. 8 eingetragenen, beobachteten Bindungsspannen, so ergibt sich, daß unter den einige Hundert betragenden, gut bekannten natürlichen und künstlichen Verwachsungssystemen kaum Fälle vorkommen, bei denen das Bindungsintervall mehr als die halbe Spanne p-u bzw. die Spanne u-m überdeckt. Auch Fälle, die sich beiderseits über die unpolare Bindung hinaus erstrecken, sind außerordentlich selten, so daß das vorliegende Verwachsungsmaterial sowohl das gegensätzliche Verhalten von Ionen-Metallbindung als auch die vermittelnde Stellung der unpolaren Bindung gut zum Ausdruck bringt. Die große Masse der Verwachsungsbeispiele häuft sich bei p bzw. p + u und u + p bzw. u + m. In den weitaus meisten Fällen ist also die Spanne zwischen den Bindungsarten der orientiert verwachsenden Partner sehr klein, weit kleiner als bei den in Abb. 8 nach Schätzung eingetragenen extremen Beispielen.

Nur einige wenige Beispiele, auf die hier kurz eingegangen werden soll, fügen sich dem vorstehenden Rahmen nicht bzw. nicht ohne weiteres ein.

Bleiglanz verwächst, wie weiter vorn bereits mitgeteilt einerseits gut mit zahlreichen Alkalihalogeniden, andererseits aber auch mit vielen Vertretern der sulfidischen Erze. Aus diesem Verhalten kann also auf Ionenbindung mit merklicher metallischer Komponente geschlossen werden. Das vorstehende lineare Bindungsschema gestattet aber keinen direkten Übergang von der Ionenbindung bzw. einer pu-Mischbindung zur metallischen. Um dies zu ermöglichen, müßte das lineare zu einem Dreiecksschema von geeigneter Form erweitert werden. (Spitzes, gleichschenkliges Dreieck mit $u \leftrightarrow m$ als Basis und $p \leftrightarrow u$ und $p \leftrightarrow m$ als Katheten.) Da bisher außer PbS aber kaum Beispiele bekannt sind, die eine solche Felddarstellung notwendig erscheinen lassen, so sei vorläufig davon abgesehen. (Allg. hierzu: U. Dehlinger²²⁾, Zintl-Laves²³⁾.)

In einem Falle gelang es, auf einem metallischen Trägerkristall (ged. Silber) AgBr und AgJ gerichtet abzuscheiden¹¹⁾. Wenn hierbei tatsächlich die metallische Silberoberfläche die Orientierung bewirkt hat und nicht etwa eine u. U. monomolekulare Silberoxydhaut vorlag, so läge damit ein Intervall vor, das die Spanne m-u noch übertrifft. Da Versuche mit anderen Metallen bzw. mit zahlreichen weiteren, chemisch ähnlichen Abscheidungssubstanzen jedoch stets negativ verliefen, so ließe sich die vorstehende Verwachsung vielleicht auch durch die ungewöhnliche Schwerlöslichkeit von AgBr und AgJ erklären.

Vorstehende Betrachtung zeigt also, daß das Bindungsartenintervall bei gesetzmäßigen Verwachsungen bzw. orientierten Abscheidungen natürlicher wie künstlicher Entstehung in den weitaus meisten Fällen recht eng zu sein pflegt, so daß diese Erscheinung schon jetzt als qualitativer Test auf die Bindungsart angesehen werden kann. Hierbei ist noch zu bedenken, daß bei Auswertung der bisherigen Ergebnisse i. allg. lediglich von dem groben Effekt des Zustandekommens oder Nichtzustandekommens der Verwachsung ausgegangen werden konnte. Jegliche Feinheiten, z. B. Berücksichtigung der Verwachsungsgüte u. a., mußten wegen Fehlens von Unterlagen vorläufig unberücksichtigt bleiben. Ganz analoge Überlegungen gelten, wie weiter unten zu zeigen sein wird, auch für die anomalen Mischsysteme, allerdings mit verkleinerten Toleranzbereichen.

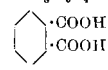
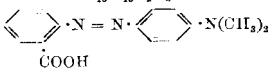
III. Neue Ergebnisse an anomalen Mischsystemen.

Im vorstehenden Abschnitt wurden die orientierten Aufwachsungen bzw. gesetzmäßigen Verwachsungen zweier beliebiger Kristallgitter und die strukturellen Voraussetzungen ihres Zustandekommens behandelt. Dabei hat sich ergeben, daß die verschiedenartigsten Kristallstrukturen beim Kristallisieren wechselseitig Orientierungseffekte aufeinander zu erzeugen vermögen. Ähnliche Orientierungseffekte wurden aber bereits als typische Eigenschaft der anomalen Mischkristalle angegeben. Es erhebt sich daher die Frage, ob und wie weit mit den Erkenntnissen über die gesetzmäßigen Aufwachsungen auch die anomalen Mischkristalle erklärt werden können. Zur Entscheidung dieser Frage wollen wir zunächst das vorhandene und neues Untersuchungsmaterial betrachten:

1. System Phthalsäure—Methylrot.

Die erstmalige kristallographisch-röntgenographische Untersuchung von Methylrot, sowie eine verbessernde und ergänzende Untersuchung der Phthalsäure lieferten die Werte der Tabelle 2a⁷⁾.

Tabelle 2a.
Phthalsäure—Methylrot.

	Phthalsäure (nkl)	Methylrot (tkl)
Summenformel	$C_8H_6O_4$	$C_{15}H_{10}O_2N_2$
Strukturformel		
V-Zelle	681 Å ³	668 Å ³
V-Mol	170 Å ³	334 Å ³
a	5,04 Å	8,45 Å
b	14,25 Å	11,6 Å
c	9,52 Å	9,3 Å
[110]	7,56 Å	11,3 Å
Winkel α	90°	115°
Winkel β	93 1/2°	125°
Winkel γ	90°	66°

Abgesehen von der guten Übereinstimmung der c-Achsen lassen die beiderseitigen Strukturen zunächst noch keine besonders engen Beziehungen erkennen. Erst eine intimere Betrachtung bringt diese ans Tageslicht, wie Tab. 2b und Abb. 9 zeigen:

Tabelle 2b.
Phthalsäure—Methylrot.

(110)-Phthalsäure	(110)-Methylrot	Abweichung von Phthalsäure
c = 9,52 Å	c = 9,30 Å	-2,3%
$a/2 \cdot [110] = 11,3 \text{ Å}$	$[110] = 11,3 \text{ Å}$	$\pm 0 \%$
$c/[110] = 89^\circ$	$c/[110] = 89 1/2^\circ$	$\pm 1/2 \%$
$1/2 \cdot d_{(110)} = 6,4 \text{ Å}$	$d_{(110)} = 6,45 \text{ Å}$	+0,8%

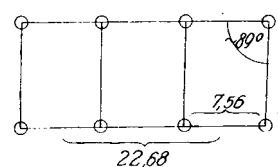


Abb. 9a: (110)-Phthalsäure

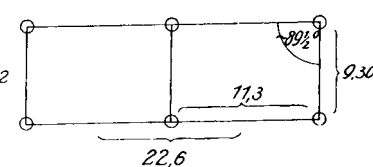


Abb. 9b: (110)-Methylrot.

Danach sind drei primitive Maschen von (110)-Phthalsäure sehr nahe kongruent zwei primitiven Maschen von (110)-Methylrot. Beide Netzebenen sind also „affin“. Damit sind die Gitterbeziehungen aber keineswegs erschöpft, denn diese „affinen“ Netzebenen folgen einander im Kristallraum in Normalenabständen, die wiederum durch Verhältnisse kleiner, praktisch ganzer Zahlen ausgedrückt werden können:

$$4 \cdot d(110)\text{-Phthalsäure} \sim 3 \cdot d(110)\text{-Methylrot} \sim 19,3 \text{ Å.}$$

Hieraus folgt wiederum, daß auch die Zellenräume beider Substanzen im Verhältnis kleiner, praktisch ganzer Zahlen stehen müssen:

$$2V\text{-Zelle (Phthalsäure)} : V\text{-Zelle (Methylrot)} \text{ fast genau } 1:2.$$

Ganz ähnliche, ungewöhnliche Beziehungen wurden aber bereits für die Partner der ersten strukturell näher aufgeklärten Gruppe „anomaler Mischkristalle“, der Eisensalmiakgruppe⁶⁾ aufgefunden. Die diesbezüglichen Daten geben Tab. 3 und Abb. 10a—d wieder.

²²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 627 [1940].

²³⁾ S. P. Laves, Naturwiss. 29, 244 [1941].

Tabelle 3. Eisensalmiakgruppe.

		$a \cdot \sin \beta$	b	c	V in Å ³ (n = 2)
4·NH ₄ Cl	kub.	$\frac{1}{2} \cdot 7,72$	$\frac{1}{2} \cdot 7,72$	3,86	230
MnCl ₂ ·2H ₂ O	ml.	7,24	8,75	3,68	233,1
FeCl ₂ ·2H ₂ O	ml.	—	—	—	225,1
CoCl ₂ ·2H ₂ O	ml.	7,20	8,52	3,58	219,6
NiCl ₂ ·2H ₂ O	rhb.	6,94	8,83	3,45	211,4
CuCl ₂ ·2H ₂ O	rhb.	7,39	8,05	3,73	221,9
FeCl ₃ ·H ₂ O	—	—	—	—	231

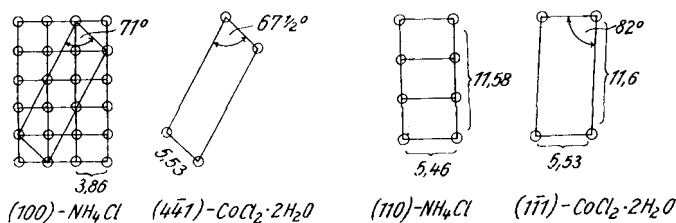
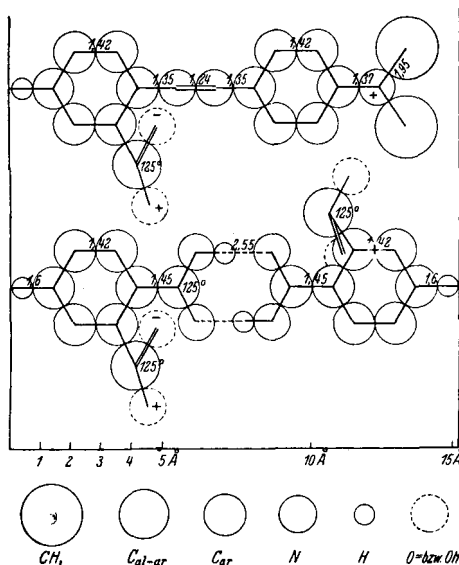


Abb. 10a bis d.

Nun sind gewisse geometrische Beziehungen zwischen zwei Kristallgittern zwar notwendige, zweifelsohne aber nicht hinreichende Voraussetzung für das Zustandekommen von Verwachsungsverbindungen. Hierzu bedarf es weiterhin des

Vorhandenseins geeigneter und geeigneter lokalisierter Kräfte zwischen den Bausteinen der beiderseitigen Gitter. Daß auch diese vorhanden sind, zeigt bereits ein kurzer Blick auf

Abb. 11, die ein Phthalsäuredoppelmolekül und Methylrot als Einfachmolekül, errechnet und dargestellt mit den derzeit gültigen Abstands- und Winkelgrößen für Molekülgitter wiedergibt. (Näheres, insbesondere zur Begründung der Doppelmolekülanordnung, s. 7).



b) K_2SO_4 -Kristallponceau.

Ist es vorstehend nur möglich gewesen, die Natur der Fremdkomponente und ihre „anormalen“ strukturellen Beziehungen mit dem Trägerkristall einigermaßen wahrscheinlich zu machen, so ist es inzwischen gelungen, ein weiteres, gemischt anorganisch-organisches System, u. zw. das klassische System K_2SO_4 -Kristallponceau, in den Grundzügen aufzuklären³⁵⁾. Als Gastkomponente wurde ein Salz von der Formel $C_{20}H_{12}O_7N_2S_2$ (K_2 ev. + etwas Na_2) + $7H_2O$ (Molekülstruktur s. Tab. 1) nachgewiesen.

Es kristallisiert rhombisch und ist makrokristallographisch und feinbaulich dem technischen Kristallponceau 6R (Tab. 1 sehr ähnlich. Beide Kristallarten scheinen zwar nicht im strengen Sinn isostrukturell zu sein, weisen nichtsdestoweniger aber unter sich und mit K_2SO_4 sehr gute Gitterbeziehungen auf, wie Tab. 7 erkennen läßt.

Tabelle 7.

	K_2SO_4 (rhh)	Kristallponceau Na-Salz (mkl)	Kristallponceau K-Salz (rhh)
a (Å)	5,76	8,1	7,5
b (Å)	10,05	20,8	22,4 = 3 · 7,47
c (Å)	7,46	14,9 = 2 · 7,45	15,8
Winkel β	90°	90°	90°
[201] (Å)	26,5	—	—
[210] (Å)	—	26,4	—
[101] (Å)	—	—	2 · 26,4
V-Zelle (Å ³)	432	2510	2654
V-Mol (Å ³)	108	627 = 6 · 104,5	662 = 6 · 110

Die geometrische Übereinstimmung zwischen den drei Substanzen der vorstehenden Tabelle ist also schon bei geeigneter achsenparalleler Aufstellung hervorragend. Bei den angegebenen Zellendimensionen muß es aber offensichtlich in der c-Zone des K_2SO_4 , in der c-Zone des Na-Ponceaus und in der a- und b-Zone des K-Ponceaus Netzebenen geben, die weit bessere Übereinstimmung der Netzebenenmuster sowohl innerhalb als

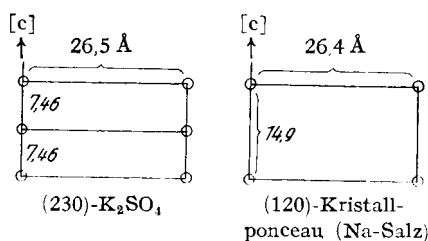


Abb. 13a und b.

auch senkrecht zu sich aufweisen. Solche „affinen“ Netzebenen sind in Abb. 13a und b wiedergegeben (s. auch Tab. 7). Für engste Gitterbeziehungen auch senkrecht zu diesen „affinen“ Netzebenen bürgt dann die sehr enge Volumenbeziehung zwischen den drei Substanzen. Die Gitterbeziehungen zwischen ihnen können rein geometrisch beurteilt als etwa gleich gut bezeichnet werden. Die Auswahl der wirklichen Gastkomponente und ihre tatsächliche Orientierung im Kaliumsulfatgitter ließ sich demgemäß erst durch Heranziehung der Eigenschaften des Mischsystems treffen. Auf diesem Wege ergab sich, daß nur das rhombische K-Ponceau, und zwar nur bei der Aufstellung b-Ponceau—c-Kaliumsulfat, allen Eigenschaften des Mischsystems wie der Komponenten gerecht wird, und zwar widerspruchlos und überzeugend. Wir dürfen das vorstehende K-Ponceau somit als Gastkomponente des anomalen Mischsystems ansehen.

IV. Zur Deutung der anomalen Mischsysteme.

1. Geometrische Gesetzmäßigkeiten.

Alle vorstehend bekanntgemachten anomalen Mischsysteme, und das waren sämtlich typische Vertreter gerade jener Gruppen, die die Erscheinung der anomalen Mischbarkeit am ausgeprägtesten und zuverlässigsten zeigen und darum von je als ihre klassischen Repräsentanten angesehen worden sind, weisen in geometrischer Hinsicht zwar ungewöhnliche, aber doch ganz erstaunlich enge und gleichartige Strukturbeziehungen auf, u. zw.:

- Die Anwesenheit eines (oder mehrerer) Paare „affiner“ Netzebenen.
- Einfache und sehr nahe ganzzahlige Längenverhältnisse der Normalabstände der „affinen“ Netzebenen und damit zugleich
- einfache und sehr nahe ganzzahlige Größenverhältnisse auch der korrespondierenden Zellen- und Molvolumina.

Damit stehen diese anomalen Mischkristalle hinsichtlich ihrer geometrischen Gitterbeziehungen also gerade zwischen

den gesetzmäßigen Verwachsungen einerseits und den echten isomorphen Mischkristallen andererseits. Sie verlangen weitergehende Gitterbeziehungen als die bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen, die lediglich zwei, u. U. sogar nur eindimensionale Strukturverwandtschaften voraussetzen, nämlich zusätzliche, enge Strukturbeziehungen auch senkrecht zu „der“ oder „den“ „affinen“ Netzebenen. Aber sie erfordern geringere Gitterbeziehungen als die echten isomorphen Mischkristalle, bei deren Partnern nicht nur eine oder einzelne, sondern alle Netzebenen „affin“ sind.

Quasidreidimensionale Strukturbeziehungen der vorstehenden Art, die sich nach einzelnen, den „affinen“ Netzebenen, also quasi wie echt isomorphe Mischkristalle aufbauen, wollen wir hinfert als „partiell-isomorph“ bezeichnen, im Gegensatz zur „totalen“ Isomorphie der echt-isomorphen Mischkristalle.

Da die Abstände der „affinen“ Netzebenen bei anomalen Mischkristallen also im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen sollen, so ist naturgemäß eine Güteskala denkbar, die vom Verhältnis 1:1 bis zu relativ großen Zahlen anwächst. Das bedeutet aber den allmählichen Übergang in die bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen. Die anomalen Mischkristalle werden also insbes. nach der Seite der gesetzmäßigen Verwachsungen hin durch alle Übergänge verbunden sein, kenntlich vermutlich durch die jeweilige Leichtigkeit der Bildung bzw. durch die jeweilige Menge der einbaufähigen Fremdschubstanz. Viele Substanzen der Gruppe 3, Tab. 1, dürften z. B. als solche weniger vollkommenen anomalen Mischkristalle anzusehen sein, während andere Beispiele dieser Gruppe umgekehrt zwischen den anomalen und normalen Mischkristallen stehen dürften, wie z. B. Teile der Naphthalingruppe³⁶⁾.

Bei völligem Verlust der Strukturbeziehungen der dritten Dimension dürfte auch die anomale Mischbarkeit erloschen sein. Jedenfalls ist bisher kein Fall von orientierter Mischbarkeit zwischen lediglich zweidimensional strukturverwandten Substanzen bekanntgemacht worden. Wohl aber dürften auch in diesem Falle immer noch „Mitfällungen“ stark begünstigt und Reaktionskatalysen aller Art verursacht werden.

2. Energetische Bedingungen.

Neben hinreichenden geometrischen Beziehungen bedarf es für das Zustandekommen anomaler Mischkristalle, wie bei den gesetzmäßigen Verwachsungen, weiterhin noch des Vorhandenseins geeigneter Kräfte. Bei normalen Mischkristallen verbürgt nun die Forderung nach Strukturanalogie beider Partner i. allg. bereits Vergleichbarkeit sowohl der Dimensionen als auch der Bindungsarten. Man pflegte bei ihnen demgemäß der Natur der Gitterkräfte keine besondere Aufmerksamkeit mehr zu schenken und beschränkte sich bei ihrer Untersuchung meist stillschweigend auf den Nachweis geometrischer Beziehungen. Daß aber stärkere Abweichungen der Bindungsarten trotz guter Analogien zwischen den Schwerpunktsystemen bereits einem Mischsystem auch recht ungewöhnliche Eigenschaften erteilen können, mögen einige Beispiele zeigen:

- ZnS (Zinkblende) und FeS (Magnetkies) bilden Mischkristalle, die bei nur geometrischer Gitterbetrachtung als echt isomorph angesprochen zu werden pflegen. Die Eigenschaften der Partner wie der Mischsysteme sind aber durchaus ungewöhnlich: ZnS = Isolator; durchsichtig; diamantglänzend; FeS = Halbleiter, metallglänzend, völlig opak: Die Mischbarkeit ist nur einseitig und überdies trotz ausgezeichneter geometrischer Übereinstimmungen noch lückenhaft.
- Noch extremer ist das Beispiel Pyrit (FeS_2 ; Halbleiter, metallglänzend, völlig opak) — Hauerit ($MnSi_2$; Isolator, durchsichtig, diamantglänzend). Beide Partner kristallisieren kubisch und haben gleichen Strukturtypus. Zwar weichen die Zellendimensionen erheblich voneinander ab (a-Pyrit = 5,40 Å; a-Hauerit = 6,10 Å; Differenz = 13,7%, bezogen auf Pyrit). Dennoch müßte man, wenn keine sonstigen Gründe hinzukämen, erwarten, daß Mn wenigstens gelegentlich in Pyrit in merklichen Mengen eingebaut wird. Diesbezügliche sorgfältige spektroskopische Untersuchungen³⁷⁾ ergaben jedoch die praktisch völlige Unmischbarkeit der beiden Substanzen. Das ist durch die geometrischen Abweichungen ihrer Zellenlängen keineswegs hinreichend erklärt. Es muß zweifelsohne als weiterer wichtiger Grund die starke Abweichung der beiderseitigen Bindungsart herangezogen werden. Eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ergab dementsprechend, daß Mn im Haueritgitter eine Elektronenkonfigu-

³⁵⁾ Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, **104** [1941], im Druck.

³⁶⁾ A. Neuhaus, Über die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH₂, CH₃ und Cl im Kristallgitter des Naphthalins. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **101**, 177 [1939].
³⁷⁾ Fr. Heymann, Die isomorphen Beziehungen von Mn, Zn, Co, Ni und Cu in Pyrit und Magnetkies, ebenda **103**, 168 [1941].

ration besitzt, die der ionogenen sehr nahe kommt³⁸⁾, während Pyrit eine Bindungsart vom Typus u + m besitzen dürfte. (Weitere anomale Mischsysteme dieser Art s. Tabelle 1, Nr. 4b.)

Nicht nur zu geringe geometrische Analogien, sondern auch zu stark unterschiedliche Bindungsart zweier Partner eines Mischsystems werden also als „artfremd“ empfunden und vermögen diesem recht ungewöhnliche Eigenschaften zu erteilen. Wir wollen demgemäß auch Systeme mit solchen anomalen Bindungsverhältnissen zu den anomalen Mischsystemen zählen und sie als anomale Mischkristalle II. Art bezeichnen. Die anomalen Mischsysteme lassen sich demgemäß einteilen in folgende drei Hauptgruppen:

- I. Die Bindekräfte sind hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktschichten sind partiell isomorph. Beispiel: Phthalsäure—Methylrot (anomale Mischsysteme I. Art).
- II. Die Bindekräfte sind nicht hinreichend vergleichbar, die Schwerpunktschichten sind echt isomorph. Beispiel: ZnS—FeS (anomale Mischsysteme II. Art).
- III. Die Bindekräfte sind nicht hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktschichten sind partiell-isomorph. Beispiel: Eisensalmiakgruppe (anomale Mischsysteme I. Art).

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen den Bindungsarten gilt hierbei für die anomalen Mischsysteme naturgemäß im Prinzip alles das, was für die gesetzmäßigen Aufwachsungen bzw. Abscheidungen gesagt wurde (Abb. 8 nebst Erläuterungen). Doch dürfte die Toleranzgrenze in diesem Falle erheblich enger sein.

Alle bisherigen Betrachtungen gehen stillschweigend davon aus, daß die in das Trägergitter eingebaute „artfremde“ Substanz (Gast-Fremdschubstanz) im Trägergitter selbständige, von letzterem abweichend gebaute Gitterbereiche bildet. Diese Annahme dürfte i. allg. auch zutreffen, soweit sich die Gastsubstanzen aus Molekülen aufbauen. Diesen Fällen, zu denen alle bisherigen zählen, stehen aber andere Systeme mit „artfremdem“ Einbau gegenüber, bei denen vielfach atomarer Verteilungszustand der Fremdschubstanz im Trägergitter angenommen wird, wie z. B. im System Eisen—Kohlenstoff (desgl. Eisen—Stickstoff usw.). Derartige Fälle von sog. „festen Lösungen“ dürften grundsätzlich jedoch ebensowohl die Deutungsmöglichkeit zulassen, daß die Gastkomponente molekular, hier also in Form von Carbiddbereichen, im Trägergitter vorhanden ist (vgl. z. B. Wassermann³⁹⁾; desgl. Seifert²⁸⁾).

Bei molekularer Auffassung würden sich dann auch letztere Fälle zwanglos in die bisherigen Betrachtungen einfügen. Bei atomarer Deutung hingegen hätten wir einen zweiten Grenzfall der anomalen Mischbarkeit, nämlich jenen, bei dem der Gitterbereich des Gastes auf die Größe eines Atoms zusammengeschrumpft ist. (Erster Grenzfall war das Schwinden der Gitterübereinstimmung der dritten Dimension, also der Übergang zu den bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen.)

Gegen diese Auffassung des molekularen bzw. polymolekularen, statt atomaren Einbaus von Gastkomponenten in das Trägergitter scheinen die Untersuchungen von C. Wagner u. Mitarb.⁴⁰⁾ über die Platzwechselvorgänge in festen anomalen Mischkristallen (z. B. AgCl—CdCl₂ bzw. AgCl—PbCl₂) zu sprechen, aus denen hervorgeht, daß der Leitungs- und damit z. T. auch Stofftransport bei stark erhöhter Temperatur bevorzugt durch die kleinen Kationen besorgt wird. Diese für den Mechanismus des Strom- und Stofftransports im thermisch aufgelockerten System wichtigen Ergebnisse dürften aber weder maßgebend sein für den Aufbau solcher Systeme bei Raumtemperatur bzw. bei der Temperatur ihrer Bildung, noch besagen sie, daß auch der Einbau der Fremdkomponente atomar zu denken ist. Beide genannten anomalen Systeme sind kristallographisch zwar noch nicht aufgeklärt, dürften aber, ähnlich wie das geochemisch, wie für die Hahn'sche radioaktive Indikatormethode zur Untersuchung von Mitfällungen⁴¹⁾, wie auch für die Theorie der Phosphore²⁸⁾, S. 369) hochwertige anomale Mischsysteme KCl—PbCl₂ bzw. KCl—(Pb, ThB)Cl₂, im Sinne der Eisensalmiakgruppe zu deuten sein (vgl. ⁴²⁾ und ⁸⁾).

Systeme vom Typ CaF₂—YF₃ (Tab. 1, Nr. 4a) könnten ebenfalls schon als normale Mischsysteme bezeichnet werden. Sie interessieren hier weniger (ausführliche Besprechung

erfolgte unter dem Titel „Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen“ durch F. Laves⁴³⁾).

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich unter der gänzlich undefinierten und sehr vielfältig gebrauchten Bezeichnung „feste Lösungen“, insbes. im Bereich der metallischen und halbmolekularen Systeme, noch mancherlei „anomale“ im vorstehenden Sinne finden dürften. Eine systematische Bearbeitung wäre sehr notwendig.

3. Bildungsmechanismus und Aufbau.

Im folgenden soll nur der theoretisch einfachste Fall der Bildung anomaler Mischkristalle, nämlich die Bildung von anomalen Mischsystemen aus einer Mischlösung betrachtet werden. Andere Bildungsmöglichkeiten, wie z. B. die Bildung durch Reaktionen im festen Zustand bzw. die gerade für animale Mischsysteme wichtige Bildung durch Entmischung bzw. Instabilwerden einer ehemals homogenen, stabilen Phase bleiben hier unberücksichtigt.

Auf der Grundlage der molekulartheoretischen und wachstumskinetischen Theorien von Kossel⁴⁴⁾, Stranski^{45–48)}, Volmer⁴⁹⁾ und Spangenberg⁵⁰⁾ läßt sich die Bildung eines anomalen Mischsystems dann folgendermaßen vorstellen (Beispiel: Kobaltsalmiak): Ein Salmiakteilchen befindet sich in einer an Salmiak metastabil übersättigten, zugleich CoCl₂ (Gast; Fremdstoff) enthaltenden Lösung. Die Konzentration der unmittelbar am wachsenden Salmiakkeimchen (Wirt; Trägerkristall) befindlichen Lösungsschicht (Grenzschicht) sei derart, daß auf einen Baustein des Gastes etwa 10 Bausteine des Wirts (Trägerkristall) entfallen. Nehmen wir jetzt an, daß dieses System durch langsame Temperatursenkung oder Lösungsmittelentziehung innerhalb des metastabilen Bereiches instabiler wird, so kann eine Entspannung der Übersättigung nur durch Substanzablagerung auf dem vorhandenen Keim erfolgen. Diese Substanz wird natürlich der Grenzschicht entnommen, die sich ihrerseits wieder, je nach den Diffusionsbedingungen, mehr oder weniger schnell aus der Gesamtlösung ergänzt. Da der Kristall zunächst nur die arteigene Substanz einbaut, muß die Fremdstoffkomponente sich in der Grenzschicht anreichern, so daß die Konzentrationsverhältnisse unmittelbar vor der wachsenden Trägerkristallfläche i. allg. deutlich andere sein werden als in der übrigen Lösung. Bei hinreichender Bildungsgeschwindigkeit des Systems wird die Gastsubstanz vor der wachsenden Trägerkristallfläche also örtlich erhebliche Übersättigungen erreichen können. Da beide Substanzen nur, wie nachgewiesen, gewisse nahe Netzebenenverwandtschaften besitzen, so wird gemäß den Versuchen von Volmer u. Weber⁴⁹⁾ sowie von Stranski u. Mitarb. (s. o.) die Arbeit zur Bildung eines zweidimensionalen Keimes (Netzebenenkeimes) der Fremdschubstanz auf der „affinen“, wachsenden Trägerkristallebene stark verkleinert bzw. die frei werdende Energie bei Bildung eines solchen „Netzebenenkeimes“ der Fremdschubstanz auf dem Trägerkristall entsprechend vergrößert, u. zw. beides um so mehr, je vollkommener die Netzebenenbeziehungen (Längen- und Winkelnähe der Netzebenenmaschen) der „affinen“ Netzebenen und je ähnlicher die Bindungsarten sind. Bei hinreichender Übereinstimmung gelangt diese „Keimbildungsarbeit“ der Fremdschubstanz auf der „affinen“ Netzebene des Trägerkristalls schließlich in die Größenordnung derjenigen Energie, die zur Bildung eines Netzebenenkeimes der arteigenen Substanz selber erforderlich wäre. Um zur Abscheidung gelangen zu können, ist es also nur noch nötig, den geringen energetischen Vorsprung des Trägerkristalls durch eine entsprechend höhere Übersättigung des Fremdstoffs in der Grenzfläche zu kompensieren. Diese ist nach Stranski u. Mitarb. für den Fall der Bildung eines Netzebenenkeimes von NaNO₃ auf CaCO₃ zu etwa 3% gefunden worden.

Nehmen wir also, entsprechend allen experimentellen Erfahrungen, eine nicht zu langsame Bildung des Misch-

³⁸⁾ J. Ellert, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1958 [1937].

³⁹⁾ Zur Frage der molekularen oder atomaren festen Lösung einer Metallverbindung im Grundmetall, Z. Metallkunde **22**, 158 [1930].

⁴⁰⁾ Platzwechselvorgänge in festen Stoffen und ihre modellmäßige Deutung, Ber. dtsch. keram. Ges. **19**, 207 [1938].

⁴¹⁾ O. Hahn, Radioaktivität und ihre Bedeutung für Fragen der Geochemie, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1932**, 2. **1930**, 547; Naturwiss. **20**, 86 [1932].

⁴²⁾ Mehmel u. Nespital, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **83**, 345 [1934].

⁴³⁾ Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **45**, 2 [1939].

⁴⁴⁾ Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, s. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Vorträge Leipziger Universitätswoche 1928.

⁴⁵⁾ Zur Theorie des Kristallwachstums, Z. physik. Chem., Abt. A **136**, 259 [1928]; Naturwiss. **19**, 689 [1931]; vgl. a. diese Ztschr. **51**, 751 [1938].

⁴⁶⁾ Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierter Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander, Z. physik. Chem., Abt. A **142**, 453 [1929].

⁴⁷⁾ I. N. Stranski u. K. Kulshrew, Beitrag zur isomorphen Fortwachsung von Ionenkristallen aufeinander, ebenda **142**, 467 [1929].

⁴⁸⁾ Beitrag zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander und zur Frage der Bildung von Grimschen Mischkristallen, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 230 [1931]; S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **146**, 797 [1938].

⁴⁹⁾ Keimbildung in übersättigten Gebilden, Z. physik. Chem., Abt. A **119**, 277 [1926].

⁵⁰⁾ Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums, Neues J. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **57**, 1197 [1928].

systems an, so wird die Grenzschicht nach obigen bald so weit an Wirtbausteinen verarmt sein, daß deren energetische Bevorzugung durch die nunmehr zahlenmäßige Überlegenheit (höhere Übersättigung) des Gastes gebrochen werden kann. Hat dieser aber auf der wachsenden Fläche erst Fuß gefaßt, so wird er so lange am Zuge sein, bis seine Übersättigung hinreichend zurückgeschraubt ist, womit die Reihe wieder am Trägerkristall wäre. Hierbei würde sich die Gastsubstanz gemäß *Stranski* wahrscheinlich unter Bildung vieler, kleiner, selbständiger Einzelkeimchen, nicht einer zusammenhängenden Fläche, absetzen. Das ergibt also ein oszillierendes, wechselseitiges Aufwachsen nach der „affinen Netzebene“ (Mischungsrythmus). Sind noch weitere „affine“ Netzebenen vorhanden, wie etwa im System Phthalsäure—Methylenblau nachgewiesen, so können auch diese nach Maßgabe ihrer Gitteranalogie die Keimbildungsarbeit wechselseitig herabsetzen und somit Ablagerung jeweils der anderen Substanzart begünstigen. Alle übrigen Flächen hingegen werden im metastabilen Gebiet nicht befähigt sein, Keimbildung der jeweils anderen Substanzart zu bewirken.

Betrachten wir nun noch den Anlagerungswechsel Gast—Wirt: Wenn beide Partner außer der notwendigen Netzebenenanalogie, von der bisher allein Gebrauch gemacht wurde, auch noch einfache oder polymere Übereinstimmung der Periode senkrecht zur „affinen“ Netzebene besitzen, wie für alle vorstehend behandelten anomalen Mischsysteme erwiesen, so lägen für das Wachstum nach solchen affinen Netzebenen Verhältnisse vor, die denen sehr nahe vergleichbar wären, die für echte Mischkristalle nach allen Kristallflächen bestehen. Wirt und Gast wären zwar nicht mit jeder Bausteinschicht wachstumsmäßig gewissermaßen „in Phase“, aber doch nach wenigen Vielfachen der elementaren Periode beider Partner, d. h. es wäre trotz heterogenen Aufbaus der wachsenden Fläche aus Wirt- und Gastbereichen wachstumsmechanisch ein homogenes Fortschreiten der Kristallfläche möglich. Im jeweiligen Zustand des „In-Phase-Seins“ wäre nun der Anlagerungswechsel von Wirt zu Gast und umgekehrt naturgemäß sehr erleichtert, so daß damit die strukturelle Voraussetzung für einen äußerst kurzperiodischen Wechsel gegeben wäre. Dieser wäre im System Phthalsäure—Methylrot z. B. nach 3 Elementarperioden des Methylrots = 4 Elementarperioden der Phthalsäure, das sind rd. 10 Å, gegeben. Nach je rd. 20 Å bilden also jene Bereiche der wachsenden Mischfläche, die „In-Phase“ sind, eine einheitliche Oberfläche. Ob der Anlagerungswechsel mit dieser kleinstmöglichen Periode auch eintritt, hängt dann noch von dem jeweiligen Übersättigungssprung beider Partner in der Grenzschicht ab. Vermutlich dürfte weder jede strukturelle Wechselmöglichkeit benutzt werden, noch anzunehmen sein, daß der Rhythmus während der ganzen Bildungsperiode überhaupt konstant ist. Es werden vielmehr feinere und größere Perioden nebeneinander vorkommen, je nach dem bereichsweise verschieden anzunehmenden An- und Abschwelen der Übersättigung von Wirt und Gast mit fortschreitendem Wachstum. Über den tatsächlichen Dispersitätsgrad des jeweiligen Gastes lassen sich demgemäß sichere Angaben nicht machen. Meiner Ansicht nach liegen jedoch i. allg. etwas größere als molekulare bzw. quasimolekulare Zerteilungen vor, so daß die Dicke der Gastblöckchen senkrecht zur Verwachsungsebene im Mittel auf etwa 50 Å angesetzt werden möge.

Bei einem derartigen Aufbau der vorstehenden anomalen Mischsysteme würden die auffallendsten ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften qualitativ gut verständlich werden. Die Gastblöckchen wären groß genug, um sich optisch im wesentlichen schon wie einheitliche und bereits kristalline Substanzen zu verhalten, womit der ausgeprägte Pleochroismus solcher Systeme, der qualitativ stets dem der reinen Gastkomponenten entspricht, verständlich würde. Der Verband wäre aber andererseits eng genug, daß auch die mehrfach beobachteten Änderungen gewisser mechanischer Eigenschaften des Wirtgitters^{7,15)}, wie Plastizität, Spaltgüte und Härte, roh erklärt wären. Alles Weitere muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

V. Zusammenfassung.

1. Anomale Mischkristalle sind solche physikalisch homogen erscheinenden kristallisierten Mischsysteme, deren Partner den strukturellen Bedingungen echt isomorpher Substanzen irgendwie nicht voll genügen, allgemeiner: Mischsysteme mit „artfremdem“ Einbau.
2. Die allgemeinen Eigenschaften der anomalen Mischkristalle werden angeführt und typische Gruppenvertreter in einer Tabelle zusammengestellt (Tab. 1).

3. Als Vorstufe zur anomalen Mischbarkeit wurde die Erscheinung der „orientierten Abscheidungen“ bzw. der „gesetzmäßigen Verwachsungen“ zweier kristallisierter Substanzen behandelt. Hierbei wurden

- a) die geometrischen Voraussetzungen und Bedingungen der orientierten Kristallabscheidung besprochen,
- b) der Versuch gemacht, auf der Grundlage der neueren Anschauungen über das Wesen der chemischen Bindung (*Brill, Grimm, Pauling*) das gesamte vorhandene, künstliche und natürliche Untersuchungsmaterial zu ordnen und zu verstehen.

4. Es werden zahlreiche neue Unterlagen mitgeteilt, die gestatten, erstmals die Strukturen der Partner einer größeren Anzahl verschiedenartiger typisch anomaler Mischsysteme direkt zu vergleichen und ihre Wechselbeziehungen abzuleiten. Hierbei ergab sich, daß die Anomalien sowohl geometrischer (anomale Mischkristalle I. Art) als auch energetischer Natur sein können (anomale Mischkristalle II. Art).

a) Die anomalen Mischkristalle I. Art, das sind die bisher meist allein als „anomal“ bezeichneten Systeme, wiesen in allen Fällen zwar ungewöhnliche, aber doch ganz erstaunlich enge und gleichartige geometrische Strukturbeziehungen ihrer Partner auf, nämlich:

- α) die Anwesenheit eines oder mehrerer Paare „affiner“ Netzebenen,
- β) einfache und sehr nahe ganzzahlige Längenverhältnisse der Normalenabstände dieser „affinen“ Netzebenen und damit zugleich
- γ) einfache und sehr nahe ganzzahlige Größenverhältnisse auch der korrespondierenden Zellen- und Molumina.

Solche „quasidreidimensionalen“ Strukturbeziehungen wurden als „partiell-isomorph“ bezeichnet im Gegensatz zur „totalen“ Isomorphie der normalen Mischkristalle.

b) Die Bedeutung der Bindungsart für diese größte Gruppe anomaler Mischkristalle wurde besprochen.

Die anomalen Mischkristalle I. Art stehen hinsichtlich der Strukturbeziehung ihrer Partner also wohldefiniert zwischen den bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen (ein- bis zweidimensionale Strukturanalogie) und den echt isomorphen Mischkristallen.

5. Die anomalen Mischkristalle II. Art wurden an Hand des Beispiels ZnS-FeS besprochen und einige typische Fälle zusammengestellt.

6. Auf Grund des Vorstehenden lassen sich die anomalen Mischkristalle I. und II. Art zusammenfassend folgendermaßen kennzeichnen und ordnen:

I. Die Elektronenzustände (Bindekräfte) sind hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktsgitter sind partiell-isomorph (anomale Mischkristalle I. Art).

Beispiele: Phthalsäure-Methylrot bzw. Methylenblau, desgl. vermutlich sehr viele gefärbte bzw. nicht gefärbte organische Mischsysteme. Hier wäre für systematische Forschungen noch ein großes, auch methodisch wenig berührtes Aufgabengebiet zu bearbeiten, das insbes. Aufklärung über mancherlei Schmelzpunktsanomalien, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen, Reaktionskatalysen aller Art und sonstige Eigenschaftsanomalien bringen dürfte.

II. Die Elektronenzustände (Bindekräfte) sind nicht hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktsgitter sind echt isomorph (anomale Mischkristalle II. Art).

Beispiele: ZnS-FeS bzw. CuFeS₂, Al₂O₃-Fe₂O₃-Fe₃O₄, CaCO₃-PbCO₃ u. v. a. Das durchaus ungewöhnliche Misch- und sonstige Verhalten derartiger Systeme stempeln sie weit mehr zu anomalen als zu normal-isomorphen Mischsystemen.

III. Die Elektronenzustände (Bindekräfte) sind nicht hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktsgitter sind partiell-isomorph (anomale Mischsysteme I. Art).

Beispiele: Die Eisensalmiakmischgruppe, KCl-PbCl₂, desgl. (Pb,ThB)Cl₂, AgCl-CdCl₂ bzw. PbCl₂, Blei- bzw. Bariumnitrat-Methylenblau, NaCl bzw. KCl-Murexid, K₂SO₄-Ponceaurot u. v. a. Auch hier wäre noch fast alle Grundarbeit zu leisten, ehe mögliche Bedeutung und Umfang solcher Systeme hinreichend beurteilt werden können.

Eingeg. 3. September 1941. [A. 80.]