

## Über die Göttinger Isomorphie-Besprechung

Auf Anregung der Stelle für VDCh-Arbeitsgruppen wollten sich einige Chemiker und Mineralogen zusammenfinden, um die Begriffe der Isomorphie, der Mischbarkeit usw. durchzusprechen, deren Klärungsbedürftigkeit gerade in der letzten Zeit dringlich geworden war. Da stellte sich heraus, daß auch die Deutsche Mineralogische Gesellschaft die gleichen Absichten hatte, und so vereinigten sich unter der Leitung des Direktors des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Göttingen, Prof. Dr. Correns, am 7./8. Oktober 1943 in Göttingen folgende Teilnehmer zu einer anderthalb Tage dauernden Besprechung.

Correns, Göttingen  
v. Engelhardt, Göttingen  
Eucken, Göttingen  
Foerst, Berlin  
Grimm, Diessen

Hückel, Breslau  
L. und A. Kofler, Innsbruck  
Kratky, Prag  
Laves, Halle/S.  
Lettré, Göttingen

Lüttringhaus, Greifswald  
Neuhaus, Darmstadt  
Nowotny, Stuttgart  
O'Daniel, Berlin-Dahlem  
Pirsch, Wien

Ramdohr, Berlin  
Schumann, Göttingen  
Seifert, Münster  
Strunz, Berlin  
Weygand, Leipzig  
K. L. Wolf, Halle/S.

Zu längeren Ausführungen ergriffen das Wort die Teilnehmer A. und L. Kofler, Laves<sup>1)</sup>, Lettré, Lüttringhaus, Neuhaus<sup>1)</sup>, Pirsch und Weygand. Lebhafte Diskussionen schlossen sich daran an. Wir teilen im folgenden lediglich das Ergebnis der Aussprache mit, das uns Prof. Correns zur Verfügung stellte, bringen im Textteil einige der Vorträge<sup>2)</sup>, und leiten sie ein durch einen Beitrag, den uns auf unsere Bitte Prof. Dr. Grimm zur Verfügung stellte.

## Einleitung

Der vom Verein Deutscher Chemiker und der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im Herbst 1943 in Göttingen abgehaltenen „Isomorphie-Besprechung“ war zunächst nur die Aufgabe gestellt worden, durch Vorträge und Aussprachen gewisse Unklarheiten über Erscheinung und Begriff der Isomorphie zu beseitigen, die sich beim Fortschreiten der einschlägigen Forschung in den letzten Jahren herausgebildet hatten. Auf der Tagung ergab sich jedoch rasch, daß die erwähnten Unklarheiten nur den äußeren Anstoß gegeben hatten zur Erörterung eines Problems, das einerseits bis in die Grundlagen der Naturforschung hinabreicht, andererseits eine wissenschaftliche und praktische Bedeutung für viele Zweige der anorganischen Naturwissenschaften sowie der Technik und Wirtschaft besitzt, die weit hinausgreift über die Bedeutung dessen, was man sich bisher unter „Isomorphie“ vorzustellen pflegte.

Die Isomorphieerscheinung im Sinne E. Mitscherlichs, über die in der Einleitung des Vortrages von F. Laves Näheres steht, gehört zunächst unter die verschiedenen Erscheinungen „kristallchemischer Verwandtschaft“, zu denen die Erscheinungen der Mischkristallbildung, der orientierten Verwachsung, der Morphotropie, der Isotypie, der Polymorphie u. a. gerechnet werden. Darüber hinaus fällt die Isomorphieerscheinung jedoch unter den viel umfassenderen Begriff der Ähnlichkeit, der in der Chemie und vielen anderen Naturwissenschaften eine besonders große Rolle spielt. Um die Definition des Isomorphiebegriffes in seiner engen Verflechtung mit den Begriffen der Gleichheit, Ähnlichkeit, isomorphen Vertretbarkeit, Mischkristallbildung, Impfverwandtschaft und der Ähnlichkeit vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften ist seit seiner Aufstellung mehr diskutiert, ja geradezu gerungen worden, als um viele andere Begriffe der Naturwissenschaft, und es ist wohl richtig, wenn K. L. Wolf diesen Begriff in diesem Heft als echte Idee, als Urphänomen anspricht. Auch die Göttinger Tagung hat keine eindeutige Begriffsdefinition gebracht, wohl aber auf Grund der reichen Forschungsergebnisse der letzten Jahrzehnte eine weitere Klärung und Annäherung an eine Lösung. (Siehe S. 30.)

Neben dieser theoretischen Frage, die durch den Vortrag von F. Laves für die anorganischen Kristalle ausführlich behandelt wird, hat die Isomorphieerscheinung, wie schon erwähnt, eine erhebliche wissenschaftliche und praktische Bedeutung,

über die hier für den Fernerstehenden noch einige Andeutungen gemacht werden sollen.

Die **wissenschaftliche Bedeutung** tritt zunächst in der Geo- und Mineralchemie hervor und spielt bei der Verteilung der Elemente, besonders auch der seltenen Elemente, auf Meteoritengesteine und Mineralien, eine hervorragende Rolle und gewinnt in der Lagerstättenkunde vielfach praktische Bedeutung. In der analytischen Chemie, in der Chemie der radioaktiven Substanzen sowie bei der technischen Gewinnung von reinen Salzen bereitet die „isomorphe Ähnlichkeit“ der Ionen vielfach infolge parallel gehender Ähnlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse besondere Schwierigkeiten oder auch Erleichterungen bei der Trennung der Stoffe. Praktische Bedeutung hat auf diesem Gebiet die Herstellung neuer Mischkristallfarben gewonnen. Von besonderer Bedeutung ist die Isomorphieerscheinung bekanntlich für die gesamte Metallchemie, insbesondere die Metallkunde, da ja sehr zahlreiche Zwei- und Mehrstoffsysteme von Metallen Mischkristallbildung zeigen und damit die Werkstoffeigenschaften mitbestimmen.

Die auf der Tagung von A. Neuhaus und J. Pirsch gehaltenen Referate zeigten weiterhin, daß die Isomorphieerscheinung auch im Reich der organischen Chemie von erheblicher Bedeutung ist, daß hier jedoch außer der Ähnlichkeit des Baues und der Größe der Atome und Pseudoatome, welche die Moleküle aufbauen, nach A. Lüttringhaus u. a., auch die Winkel zwischen den Atomen in der Molekel und die Formen der Gesamt molekel mitwirken.

Diese Forschungen gewinnen noch ein besonderes wissenschaftliches und praktisches Interesse dadurch, daß auch die physiologische Wirksamkeit von Stoffen, die sich durch isomorph vertretbare Atome und Pseudoatome unterscheiden, ähnlich sein kann. Hierüber unterrichtet das Referat von H. Lettré.

Im ganzen hat die Besprechung erkennen lassen, daß der Isomorphiebegriff trotz aller Fortschritte und Klärungen weiterer theoretischer und experimenteller Bearbeitung bedarf und daß hierfür zahlreiche Möglichkeiten gegeben sind, von denen zum Schluß noch die folgenden aufgeführt sein mögen: Ausbau der „chemischen Morphologie“ und der Kristallstrukturanalyse, Ausbau der Methoden zur Erforschung von Mehrstoffsystemen, z. B. der von A. Kofler, Anwendung des Elektronenmikroskops, insbesondere in der Metallkunde, Anwendung der Fourieranalyse der chemischen Bindung durch Ermittlung der Elektronendichteverteilung in Kristallen, Erforschung der „Kristallchemie“ der vier Bindungsarten.

Grimm-Diessen

<sup>1)</sup> Die Darlegungen von Laves und Neuhaus werden ausführlicher erscheinen in den „Fortschritten der Mineralogie“.

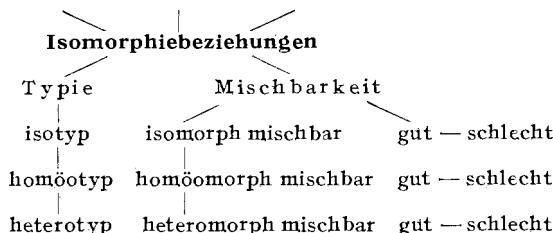
<sup>2)</sup> Ergänzt durch einen Aufsatz „Zur Morphologie der Flüssigkeiten“ von Prof. Dr. K. L. Wolf-Halle/S.

## Ergebnis der Aussprache

1. Isomorphie im vollen Sinne gibt es nicht. Es können immer nur Annäherungen an diesen (urbildlichen) Begriff vorkommen.
2. Für Isomorphiebeziehungen, also für Isomorphie im weiteren Sinne, gibt es mehrere Kriterien, z. B. Mischbarkeit, kristallgeometrische Ähnlichkeit, Ähnlichkeit der molekularen Bausteine, Impfbeziehungen, physiologische Wirksamkeit u. a.

Die Aussprache beschränkte sich bewußt auf die Ordnung der kristallgeometrischen Beziehungen und der Mischbarkeit. Es herrschte Einigkeit, daß diese beiden Begriffe auseinandergehalten werden müssen. Die kristallgeometrischen Beziehungen wurden als Typiebeziehungen bezeichnet (Isotypie, Homöotypie, Heterotypie). Die Mischbarkeit kann vollkommen oder nur unvollkommen sein. Es kommt bei allen Arten von Typie praktisch vollständige Mischbarkeit vor.

Es ergibt sich also das folgende Schema für die Isomorphiebeziehungen:



Da es Isomorphie im vollen Sinne, wie oben erwähnt, nicht gibt, wird als übergeordneter Begriff der der „Isomorphiebeziehungen“ gewählt. Das Wort isomorph selbst soll nur noch in Zusammenhang mit einem Beiwort, z. B. mischbar, Impfisomorphie usw. verwendet werden.

Es wird dadurch vermieden, daß der eine Autor z. B. auf Grund von Impfbeobachtungen von Isomorphie spricht und ein anderer ihn angreift, weil für ihn nur Mischbarkeit als Kennzeichen für Isomorphie gilt. *Correns-Göttingen.*

## Ähnlichkeit und Mischbarkeit anorganischer Kristalle

Von Prof. Dr. F. LAVES, Mineralogisches Institut der Universität Halle

### I.

Das von *Mitscherlich* in die Kristallkunde eingeführte Wort „Isomorphie“ besagt zunächst nur folgendes: Es gibt (entgegen der früheren, insbesondere von *Haüy* vertretenen Auffassung) Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung, welche gleiche oder sehr ähnliche Kristallformen zeigen. Zwei chemische Elemente wurden von *Mitscherlich* dann isomorph genannt, wenn sie, mit gleichen Proportionen anderer Elemente kombiniert, gleiche oder sehr ähnliche Kristallformen zeigen (z. B. Phosphor und Arsen in vielen Phosphaten und Arsenaten). Damit wurde von ihm auch die Mischbarkeit erklärt.

Die im Laufe des vergangenen Jahrhunderts erfolgte kristallographische Vermessung sehr vieler Kristalle anorganischer und organischer Substanzen brachte es mit sich, daß viel über den Begriff Isomorphie und über verwandte Begriffe diskutiert und geschrieben wurde. Dabei unterlag der Begriff mannigfachen Wandlungen. Die unterschiedliche Auffassung von dem Begriffsinhalt des Wortes „Isomorphie“ wurde auch nicht beseitigt durch die seit 1912 möglich gewordene Ermittlung der Atomlagen in den Kristallstrukturen. Hierdurch wurde für diese Diskussion lediglich erreicht, daß die morphologischen Argumente anders und in mancher Hinsicht auch schärfer formuliert werden konnten. (Unter „Morphologie“ sei hier nicht nur die durch mannigfache Faktoren mehr oder weniger willkürlich beeinflußbare äußere Form verstanden, sondern es wird als wesentlichster Teil der Morphologie die Kristallstruktur angesehen, welche als das tragende innere Gerüst der äußeren Form gewertet wird.)

Bei den Bemühungen der letzten Jahre, den Begriffsinhalt der Isomorphie erneut zu fixieren, spielten besonders die Kriterien der Kristallstrukturgleichheit und der Mischbarkeit eine ausschlaggebende Rolle.

Für eine allgemeine Diskussion des gesamten Fragenkomplexes würde ich es jedoch für unzweckmäßig halten, sich auf den Vergleich von Kristallarten gleicher bzw. sehr ähnlicher Struktur zu beschränken. Mindestens ebenso interessant und wichtig erscheinen mir die Fälle, bei denen trotz großer kristallstruktureller Verschiedenheit weitgehende Mischbarkeit im festen Zustande zu beobachten ist. Ich sehe es daher als meine Aufgabe an, als Diskussionsgrundlage für die Tagung einen Überblick über das Gebiet der anorganischen Kristallwelt nach folgendem Gesichtspunkt zu geben: Es soll an Hand der bislang experimentell bestimmten Kristallstrukturen untersucht werden, inwieweit es sinnvoll und zweckmäßig und möglich erscheint, von „gleichen“, „ähnlichen“ und „verschiedenen“ Kristallstrukturtypen zu sprechen. Diese Beziehungen seien unter dem Begriff „Typie“ zusammengefaßt. Unabhängig von den Typie-Beziehungen und gewissermaßen ihnen koordiniert sind die Mischbarkeitsbeziehungen, die zwischen verschiedenen Kristallarten bestehen, in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Eine Durchsicht des bislang vorliegenden Materials läßt folgende beiden an sich längst bekannten Tatsachen deutlich erkennen: Zwei Verbindungen vom gleichen Kristallstrukturtyp brauchen nicht zur Mischkristallbildung befähigt

zu sein; andererseits gibt es Verbindungen mit ganz verschiedenem Kristallstrukturtyp, welche sehr weitgehende Mischbarkeit zeigen. „Gleichheit der Kristallstruktur“ (und damit weitgehend verknüpft Gleichheit der äußeren Form, also Gleichheit der Morphologie) und „gute Mischbarkeit“ sind demnach Dinge, die zunächst recht beziehungslos nebeneinander stehen. Erst wenn zwei Stoffe „iscmorph“ sind (um das noch nicht näher definierte Wort bereits jetzt schon mal zu gebrauchen), kann man außer gleicher Kristallstruktur weitgehende Mischbarkeit erwarten, sofern die Gitterkonstanten nicht zu verschieden voneinander sind.

### II.

Es scheint mir wichtig, mit einigen Worten darauf hinzuweisen, was ich für den zur Diskussion stehenden Fragenkomplex unter „Mischbarkeit“ verstehen will. Denn es ist ja so, daß die einem Kristall beigemischten Gastkomponenten in mannigfacher Weise eingelagert sein können. Früher verwendete Schlagworte wie „normale Mischkristalle“, „anomale Mischkristalle“ usw. beleuchten diese Tatsache. Wenn es auch zu weit führen würde, auf all diese Fragen im einzelnen einzugehen, so soll doch versucht werden, eine gewisse Begrenzung des Begriffes „Mischkristall“ zu geben:

(Echte) Mischkristallbildung liegt dann vor, wenn die Gastkomponente atom-, ionen- oder molekulardispers im Wirt eingelagert ist; und zwar mindestens so dispers, wie man es nach der Statistik erwarten sollte.

Einige Erläuterungen seien zu dieser Definition gegeben: Die Definition beziehe sich auf den insofern idealisiert gedachten Kristall, als Grenzflächenerscheinungen (auch auf den Mosaikblockgrenzen) unberücksichtigt bleiben. Sie bezieht sich also nur auf das Innere der ungestört anzusehenden Kristallbereiche. Nach der Definition wird der statistischen Verteilung eine besondere Bedeutung zugeschrieben. Nicht so sehr, weil man etwa erwarten darf, sie besonders häufig anzutreffen, sondern weil sie zur Abgrenzung der (echten) Mischkristalle von den anderen Mischsystemen geeignet zu sein scheint. Denn ich glaube, daß bei relativ hochprozentigem Einbau von Gastsubstanz nicht die statistische Verteilung die Regel sein wird, sondern eine gewisse Abweichung von der statistischen Verteilung. Und zwar kann die Abweichung nach zwei Richtungen erfolgen:

- I. in Richtung stärkerer Dispersion,
- II. in Richtung stärkerer Koagulierung.

Abb. 1 zeigt schematisch das Prinzipielle dessen, was zum Ausdruck gebracht werden soll: Abb. 1b nimmt als statistische Verteilung eine Mittelstellung ein. Abb. 1a zeigt eine stärkere Dispergierung und somit schematisch die Verteilung in einem (echten) Mischkristall. Abb. 1c zeigt die Abweichung von der statistischen Verteilung in Richtung stärkerer Koagulierung. Sie wird als Schema einer Verteilung angesehen, welche sich wesensmäßig von der Verteilung der Abb. 1a, nämlich derjenigen von (echten) Mischkristallen unterscheidet.