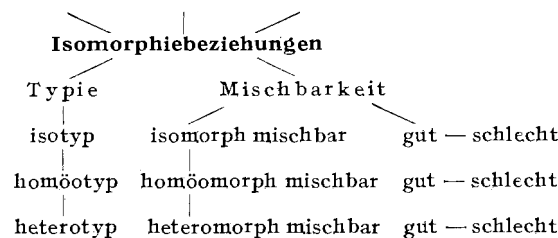


## Ergebnis der Aussprache

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 „isomorph“ 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 Kristallitbereiche. 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.

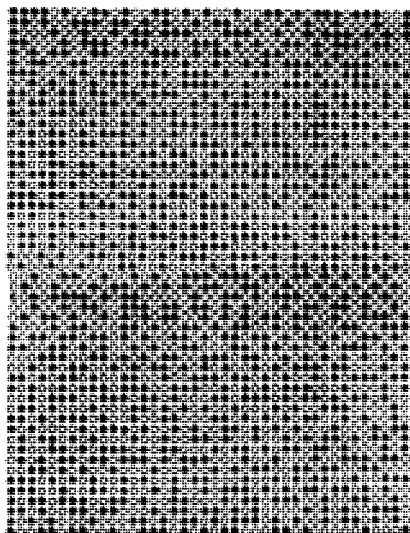


Abb. 1a.

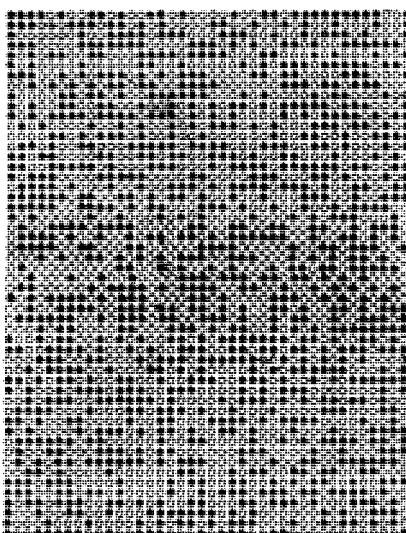


Abb. 1b.

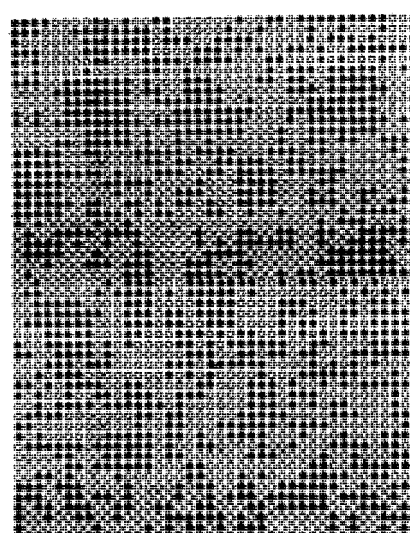


Abb. 1c.

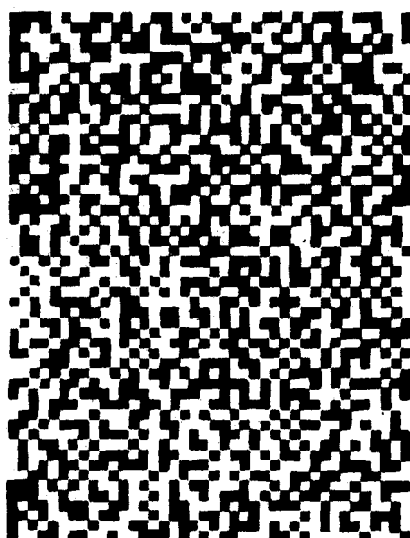


Abb. 2a.

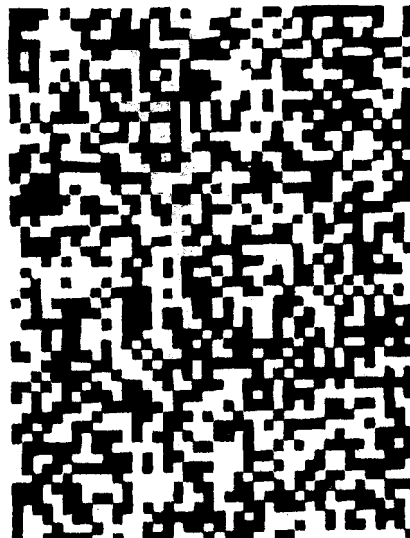


Abb. 2b.



Abb. 2c.

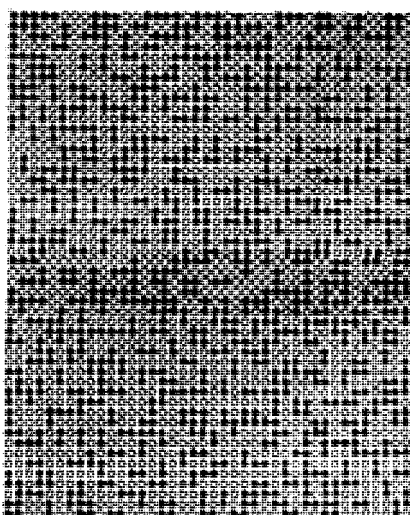


Abb. 3a.

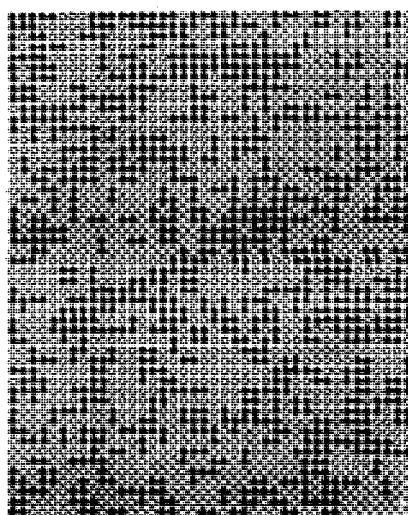


Abb. 3b.

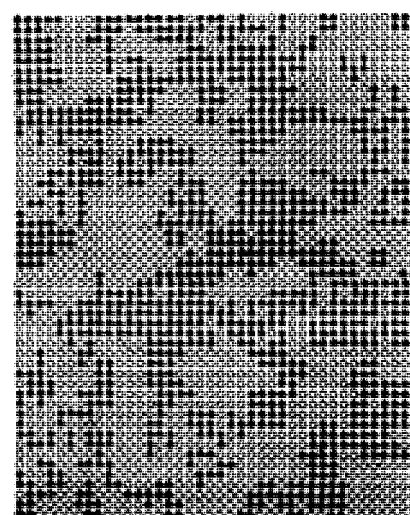


Abb. 3c.

### Abb. 1—3. Verschiedene Schemata von Mischkristallen, die aus 50 % A (weiß) und 50 % B (schwarz) bestehen.

Vorbemerkung: Die Abb. 1 und 2 unterscheiden sich lediglich durch die Art der Darstellung, nicht durch die Anordnung. Den Abb. 3 wurden keine der Darstellungsart von Abb. 2 entsprechenden Abbildungen beigegeben, weil sich diese Darstellungsart nicht zur Eintragung der Atompaarbindungen geeignet hätte.

Abb. 1b (2b). Statistische Verteilung. Die Abbildung zeigt, wie sich 1000 schwarze Teilchen, rein zufällig, auf 2000 Gitterpunkte verteilen.

Abb. 1a (2a). Abweichung (5%) von der statistischen Verteilung in Richtung stärkerer Dispergierung. Die Abbildung wurde auf folgende Weise aus Abb. 1b erhalten: 100 schwarze Punkte (also 5% der Gesamtpunkte) wurden willkürlich derart auf andere Plätze gesetzt, daß ein Eindruck stärkerer Dispergierung erzeugt wurde.

Abb. 1c (2c). Abweichung (5%) von der statistischen Verteilung in Richtung stärkerer Koagulation. Die Abbildung wurde auf folgende Weise aus Abb. 1b

erhalten: 100 schwarze Punkte (also 5% der Gesamtpunkte) wurden willkürlich derart auf andere Plätze gesetzt, daß ein Eindruck stärkerer Koagulation erzeugt wurde.

Abb. 3a bis c. Analog den Abb. 1a bis c. Für diese Abbildungen bestand aber als Zusatzbedingung, daß die schwarzen B-Teilchen nicht als Einzelteilchen dem statistischen Experiment zu unterwerfen seien, sondern als Teilchenpaare. (Die Abb. 3b wurde also dadurch erhalten, daß für 500 schwarze Punkte nacheinander statistisch festgestellt wurde, wohin sie zu placieren seien und ob der Teilchen-Nachbar nach oben, unten, rechts oder links einzutragen sei. In den relativ wenigen Fällen, wo ein derart statistisch ermitteltes Platz-Paar bereits teilweise besetzt war, wurde das nächst freie Platz-Paar belegt. In gleicher Weise wurde dann wie bei den Abb. 1a und c durch willkürliches Verlagern von 50 Paaren — also 5% der Gesamtpunkte — versucht, Verteilungen stärkerer Dispergion und Koagulation zu erhalten. Auffällig — wenn auch plausibel — ist, daß der bereits bei den Abb. 1b und 2b zu empfindende Eindruck „schlechter Durchmischung“ sich bei der statistischen Verteilung von Teilchenpaaren in Abb. 3b noch stärker aufdrängt.

Entsprechend vorstehend skizzierten zwei Typen der Verteilungsart der Gastkomponente im Wirt sollen

Mischkristalle I. Art  
Mischkristalle II. Art

unterschieden werden. (Man könnte vielleicht auch daran denken, den I. Typ einfach „Mischkristall“ und den II. Typ „Mischsystem“ zu nennen.)

Wenn im folgenden von Mischkristallen und Mischkristallbildung gesprochen wird, so seien damit immer Mischkristalle I. Art gemeint. Auch unter der als Kriterium für Isomorphie heranzuziehenden „Mischbarkeit“ sei stets eine solche Mischbarkeit verstanden, die zu Mischkristallen I. Art führt. Es bleiben also in diesem Bericht diejenigen Mischsysteme, deren Verteilungsart eher dem II. Typ entsprechen dürfte (Eisensalmiak,  $K_2SO_4$ -Ponceaurot usw.), unberücksichtigt.

Immerhin sei nicht verschwiegen, daß es gelegentlich schwer sein dürfte, bei einer Verteilung zu entscheiden, ob sie dem I. oder II. Typ zuzuordnen ist. Diese gelegentlich auftretenden Schwierigkeiten sind aber m. E. keine Gegenstände für die oben vorgeschlagene Einteilung; genau so wenig wie die Existenz von Orangefarbtönen die Zweckmäßigkeit der Begriffe Rot und Gelb in Frage stellt. — Von den vielen denkbaren auf der Grenze stehenden Verteilungen sei ein Beispiel in Abb. 2 gezeigt. Abb. 2 unterscheidet sich von Abb. 1 lediglich dadurch, daß als der Statistik unterworfenen Einheiten nicht Einzel-Atome, sondern zweiatomige Paare in Erscheinung treten (so etwas wäre vielleicht bei der Einlagerung von Gallium in Kupfer zu erwarten, welches ja auch in der Elementstruktur Atompaarbildung zeigt). Auch hier lassen sich Abweichungen von der Statistik nach den beiden Richtungen (I. Dispergierung, II. Koagulation) konstruieren. Siehe Abb. 2a und Abb. 2c. Im realen Kristall werden die Verhältnisse deswegen noch komplizierter sein, weil ja sicherlich nicht sämtliche Atome als Paare gekoppelt auftreten werden, sondern auch Einzelatome (und vielleicht in geringem Maße auch Gruppen von mehr als zwei Atomen) als der Statistik zu unterwerfende Einheiten in Rechnung zu setzen sind. Grundsätzlich sind derartige Fälle natürlich auch mathematisch erfaßbar; man braucht dann nur den Wahrscheinlichkeiten verschiedener Gruppenbildungen (Polymerisation!) verschiedene Gewichte beizulegen. In gleicher Weise könnten wir natürlich auch statistische Verteilungen von Gruppen zeichnen, die aus mehr als zwei Atomen bestehen (solche Fragen könnten etwa auftreten bei Mischkristallen, welche Verbindungen gelöst enthalten, z. B.  $MgZn_2$  in Al). Je mehr Atome aber die einzelnen Gruppen enthalten, desto mehr wird sich das Bild derartiger statistischer Verteilungen einem solchen Bild nähern, welches auch als Abweichung von der statistischen Verteilung in Richtung einer Koagulation (also als Bild des oben beschriebenen Typus II) deutbar wäre. Hier sind also wieder mancherlei Übergänge zu erwarten. Ob man eine Verteilung dann noch als eine statistische Verteilung polymerer Gruppen ansprechen muß oder als unstatistische Verteilung, die in Richtung einer Koagulation von der statistischen Verteilung abweicht, wird sich dann oft nur durch Zuhilfenahme anderer Eigenschaften des betreffenden Kristalles entscheiden lassen. Wichtig wird für eine solche Entscheidung sein, ob der betreffende Zustand einem (wenn auch nur metastabilen) Gleichgewicht entspricht oder nicht, d. h. ob die Art der Verteilung (von der Statistik aus gesehen) trotz Platzwechsel der Atome erhalten bleibt oder ob sie sich mit der Zeit in Richtung stärkerer Koagulation verändert. Auch wird man aus dem Umstand, ob die Gastkomponente die Gitterkonstante des Wirtes verändert oder nicht, diesbezügliche Schlüsse ziehen können.

### III.

#### Typie.

Nach diesen vorbereitenden Bemerkungen sei jetzt an Hand einiger Beispiele versucht, die geometrischen Beziehungen von Kristallstrukturen zueinander nach folgendem Gesichtspunkt zu ordnen: Es soll versucht werden, zweckmäßige Bedingungen aufzustellen, denen Strukturen genügen müssen, wenn man sie als „gleich“ bzw. „ähnlich“ bzw. „verschieden“ bezeichnen will. Auch hier wird man, wie oben und wie bei jeder Einteilung, Grenzfällen begegnen, die eine gesonderte Diskussion erfordern, die aber für das Prinzipielle von untergeordneter Bedeutung sind.

**Isotypie.** [Beispiele:  $NaCl-PbS-TiCl-LaBi-NaSeH$  (Hoch-Modifikation);  $CaF_2-PbMg_2-AuIn_2$ ;  $Au-Ne$ ]. Zwei Kristalle A und B haben die gleiche Atomanordnung und werden isotyp genannt, wenn sie folgenden Bedingungen genügen:

1. A und B müssen die gleiche Symmetrie (Raumgruppe) besitzen.
2. Jedem mit Atom-, Ionen- oder (bei rotierenden Teilchen) Teilchenschwerpunkten besetzten Gitterkomplex von A muß ein etwa gleich stark besetzter Gitterkomplex von B entsprechen.
3. Die Achsenverhältnisse und die speziellen Parameterwerte der Gitterkomplexe von A und B müssen gleich sein bzw. dürfen nur derart wenig voneinander abweichen, daß die Bauzusammenhänge nicht wesentlich verschieden sind.

Die Bedingung 3 ist deswegen wichtig, weil ohne sie z. B.  $CO_2$  und  $FeS_2$  isotyp sein würden.

**Homöotypie<sup>1)</sup>.** Man kann mehrere Fälle von Ähnlichkeit unterscheiden, je nach den zwischen den Strukturen bestehenden Unterschieden.

a) Unterschiede bezgl. Parametern. Homöotypie liege dann vor, wenn die Bedingung 3 nur schlecht erfüllt ist. Beispiele:  $Mg-Zn$ ;  $Mg-Cd$ .

b) Unterschiede bezgl. Symmetrie. Homöotypie liege auch dann vor, wenn Bedingung 1 nicht erfüllt ist, sofern die Bauzusammenhänge, dargestellt durch das Gerüst der wichtigsten (i. allg. kürzesten) Bindungsrichtungen, topologisch betrachtet gleich sind. Beispiele:  $Cu-\gamma-Mn$ ;  $\alpha$ -Quarz— $\beta$ -Quarz.

c) Unterschiede bezgl. Ordnung. Homöotypie möge auch dann vorliegen, wenn die Bedingung 2 in folgender Weise nicht erfüllt wird: Nicht allen Gitterkomplexen von A sind gleichartige Gitterkomplexe von B zuzuordnen. Mindestens einem n-zähligen Gitterkomplex in A entsprechen mehrere chemisch verschieden besetzte Gitterkomplexe in B mit den Zähligkeiten p, q, ... derart, daß  $n = p + q + \dots$ . Beispiele: Quarz— $AlAsO_4$ ;  $Ag-AuCu_3$ ;  $Fe(CO_5)-MgCa(CO_3)_2$ ; Zinkblende—Diamant;  $\alpha-Fe-NiAl$ .

d) Unterschiede bezgl. Zellinhalt und Punktlagenbesetzung. A und B seien auch noch als homöotyp bezeichnet, wenn nur Teile der Bauzusammenhänge in A und B topologisch betrachtet gleich sind, sofern diese Teilbauzusammenhänge durch das Gerüst derjenigen Bindungsrichtungen dargestellt werden, welche für die Struktur als wichtigste angesehen werden. Beispiele:  $Li_3PO_4-Mg_2SiO_4-FePO_4$ ;  $NiTe-NiTe_2$ ;  $Na(AlSiO_4)$ , Carnegieit— $(SiSiO_4)$ , Cristobalit.

e) Unterschiede bezgl. Topologie des Bauzusammenhanges bei gleichen Koordinationszahlen. Homöotypie liege auch dann vor, wenn die Bauzusammenhänge in A und in B gleiche Koordinationszahlen haben, jedoch topologisch betrachtet verschieden sind.

Beispiele: Kub. dichteste K.P. — Hexag. dichteste K.P.

Zinkblende	— Wurtzit
Cristobalit	— Tridymit
$MgCu_2$	— $MgZn_2$

f) Es können auch Kombinationen der verschiedenen vorstehend aufgezählten Unterschiede auftreten.

Beispiele: Spinell,  $MgAl_2O_4$  — Korund,  $Al_2O_3$  (d und e)  
 $BPO_4$  — Tridymit ( $SiO_2$ ) (c und e).

**Heterotypie.** Was nicht unter die Begriffe der Isotypie und Homöotypie fällt, wird heterotyp genannt.

Beispiele: Kupfer — Diamant.

<sup>1)</sup> Eine gewisse Meinungsverschiedenheit besteht noch bezüglich der Lage der Grenze, welche Isotypie von Homöotypie trennen soll. Ich selbst war ursprünglich der Meinung, die Gruppen a—d noch zur Isotypie (u. bei Vorliegen von Mischbarkeit sinngemäß zur Isomorphie) zu stellen, u. zw. als „Isotypie (bzw. Isomorphie) im weiteren Sinne“. In dieser Weise habe ich auch den bei der Diskussionsstagung verteilten Entwurf zusammengestellt. Als Homöotypie figurierten dann lediglich die hier unter e genannten Fälle. In der Diskussion verfocht dann O'Daniel die Ansicht, die Fälle a—d zur Homöotypie zu stellen in Anlehnung an eine frühere Arbeit (O'Daniel u. Tschewschwilli, Z. Krist. 104, 124 [1942]). Ich bin nun dem Wunsche von O'Daniel nachgekommen und habe die Fälle a—d aus der Isotypie herausgenommen und zu der Homöotypie gesellt. Herr Neuhaus teilt mir jedoch jetzt brieflich mit, daß er die Zusammenfassung von a—d und e zur Homöotypie ungeschön finde und mehr meiner ursprünglichen (in Göttingen vorgeschlagenen) Einteilung zuneige. Vielleicht ergibt sich bei der geplanten nächsten Diskussionsstagung die Gelegenheit, zu einem von allen gebilligten Beschluß zu gelangen.

#### IV.

##### Mischbarkeit.

Man kennt gute und schlechte Mischbarkeit. Ob zwei Kristalle A und B gut oder schlecht mischbar sind, hängt davon ab, ob sich die Baueinheiten der betreffenden Kristalle A und B ähnlich verhalten können oder nicht. Ob die Kristallstruktur von A und B gleich, ähnlich oder verschieden ist, ist hierfür nicht von entscheidender Bedeutung. Es beteiligen sich also an dem Isomorphiebegriff eigentlich recht heterogene Komponenten: Einmal die Typie, eine Eigenschaft des Kristallinen, also eines unbegrenzt zu denkenden Gebildes; zum anderen die Mischbarkeit, eine Eigenschaft des Atomaren bzw. Molekularen, also eines durchaus begrenzt zu denkenden Gebildes. Von den weiteren, besonders von K. L. Wolf angedeuteten Komponenten sei hier noch nicht die Rede.

Man würde den Erscheinungen in der Natur wenig gerecht, würde man bei einer Diskussion des Isomorphiebegriffes solche Kristalle, bei denen gleicher Strukturtyp und eine gewisse Mischbarkeit vorliegt, als besonders ausgezeichnete Fälle der Ähnlichkeit hervorheben. Eine Frage mag dies verdeutlichen: KCl und NaCl mischen sich bei Zimmertemperatur nur wenig, haben aber gleiche Struktur; Mg und Li mischen sich bei Zimmertemperatur erheblich (Mg nimmt 16 Atomprozent Li auf, Li nimmt 70 Atomprozent Mg auf), haben aber sehr verschiedene Struktur (Mg hat die Koordinationszahl 12, Li hat die Koordinationszahl 8). Welche Stoffe sind nun ähnlicher, KCl—NaCl oder Mg—Li?

Es erscheint daher zweckmäßig, die Bezeichnungen der Isomorphiebeziehungen so zu wählen, daß daraus die Art der jeweiligen Ähnlichkeit zum Ausdruck gebracht werden kann. Also:

isotyp und mischbar  
homöotyp und mischbar  
heterotyp und mischbar.

Weitere Zusätze wie: nicht — schlecht — gut — lückenlos ermöglichen weitere Kennzeichnung. Daß auch Temperatur- und Druckangaben erwünscht sind, versteht sich von selbst.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung von Mischkristallen gegeben, geordnet nach den vorgeschlagenen Prinzipien:

Isotyp und mischbar:)

Au—Ag; Mg—AgCd<sub>3</sub>; NaCl—KCl; CaCO<sub>3</sub>—MgCO<sub>3</sub>.

Homöotyp und mischbar):

- Unterschiede bezgl. Parametern  
Mg—Cd;
- Unterschiede bezgl. Symmetrie  
Cu—γ-Mn; Pb—Jn;
- Unterschiede bezgl. Ordnung  
α-Fe—NiAl; Cu—AuCu<sub>3</sub>;
- Unterschiede bezgl. Zellinhalt und Punktlagenbesetzung  
β-PbF<sub>2</sub>—α-BiF<sub>3</sub> (Flußspattyp mit Auffüllung bzw. BiF<sub>3</sub>-Typ mit Lücken)  
NiTe—NiTe<sub>2</sub> (NiAs-Typ—CdI<sub>2</sub>-Typ);  
Periklas (MgO)—Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)—γ-Korund (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
Triphylin (LiFePO<sub>4</sub>)—Heterosit (FePO<sub>4</sub>);
- Unterschiede bezgl. Topologie bei gleichen Koordinationszahlen  
MgCu<sub>2</sub>—MgZn<sub>2</sub>; Al—Mg  
γ-Fe (kub. flz.)—Co (hex. d. K.P.)  
Ir—Os (Osmiridium);
- Kombinationen von a—e  
Cu—Zn (e und a)  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit)—FeTiO<sub>3</sub> (Ilmenit) (d und e)  
(Titanomagnetit einerseits, Magnetitilmenit andererseits).

Heterotyp und mischbar:

Mg—Li	praktisch vollständig mischbar
KCl—TiCl	praktisch vollständig mischbar
LiF—MgF <sub>2</sub>	praktisch vollständig mischbar
ε-Co—α-Fe	praktisch vollständig mischbar
ZnS—FeS	(einseitig mischbar auf Zn-Seite)
Cu—Si	(einseitig mischbar auf Cu-Seite)
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> —CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	(Nephelin—Anorthit)
NaAlSiO <sub>4</sub> —SiSiO <sub>4</sub>	(Nephelin—Quarz, einseitig mischbar auf Nephelin-Seite)
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> —Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	(Willemite, Troostit—Roeperit, Tephroite)
Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> —Zn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	(einseitig weitgehend mischbar auf Mg-Seite).

Eingeg. 21. Dezember 1943. [A. 53]

\*) Die Mischbarkeit braucht nicht immer vollständig zu sein.

## Über Isomorphie und Mischbarkeit typisch organischer Substanzen (Molekelgitter)\*)

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

Inhalt: A. Einführung — B. Wichtige Einzelkenntnisse: I. Älterer Forschungsabschnitt (bis 1912); II. Neuerer Forschungsabschnitt (seit 1912) — C. Zusammenstellung von Isomorphiebeispielen aus dem Schrifttum: I. Einfache Isomorphie; II. Polymere Isomorphie; III. Einfache Massenisomorphie; IV. Polymere Massenisomorphie — D. Zusammenfassung.

### A. Einführung.

Während eine Behandlung von Erscheinung und Begriff der Isomorphie und Mischbarkeit im Bereich der anorganischen Substanzwelt auf ein breites und gesichertes Untersuchungs- und Erkenntnisgut zurückgreifen kann, stößt das gleiche Unterfangen bei den typisch organischen Substanzen, d. h. den Molekelgitterbildnern unter den Vertretern der Kohlenstoff-Chemie, nach wie vor auf einen empfindlichen Mangel an brauchbaren, insbes. systematischen Unterlagen. Die Gründe für dieses Mißverhältnis sind einerseits darin zu suchen, daß die organische Materie sich auch gegenüber den modernen Röntgenmethoden als recht spröde erwies, so daß die Strukturfortschritte immer noch recht bescheiden sind, andererseits darin, daß die organische Materie sich nicht nur rein chemisch, sondern auch kristallchemisch als gänzlich inkommensurabel mit der anorganischen erwies, so daß die Übertragung typisch anorganischer kristallchemischer Erkenntnisse und Vorstellungen auf organische Molekelgitter i. allg. entweder überhaupt nicht möglich war oder doch ziemlich fruchtlos blieb. Die Entwicklung angemessener eigener Vorstellungen wiederum ging selbst nach Einführung der Röntgenmethoden wegen der besonderen Schwierigkeiten, die Kristallstrukturanalyse und Bindungszustände typisch organischer Substanzen boten und i. allg. auch heute noch bieten, nur langsam vor sich. So ist die Kristallchemie der typisch organischen Substanzen auch heute noch

fast eine terra incognita, und wichtigste ihrer Begriffe, wie insbes. der Isomorphiebegriff, sind weitgehend ungeklärt. Dieser geringe Erkenntnisstand scheint mit dem erheblichen Zuwachs an wichtigen Einzelkenntnissen jedoch nicht mehr vereinbar. Es soll im folgenden daher der Versuch unternommen werden, das gesamte gesichert erscheinende Untersuchungsgut an dreidimensional-morphologischen Kristallverwandtschaftsbeziehungen und dreidimensional-homogener Mischbarkeit typisch organischer Substanzen unter dem Begriff der Isomorphie zu ordnen und zu verstehen und damit zugleich eine planvollere künftige Behandlung dieses Fragenkomplexes vorzubereiten.

Hierbei sollen, soweit zurzeit möglich, die auf der Göttinger Zusammenkunft von Chemikern und Mineralogen gemeinsam erarbeiteten allgemeinen Begriffsbestimmungen für „Isomorphie“ und „isomorphe Mischbarkeit“ zugrunde gelegt werden<sup>1)</sup>. Nach ihnen beinhaltet der Isomorphiebegriff stets sowohl metrische als auch energetische Faktoren, wobei für den Kristallzustand<sup>2)</sup> erstere durch den Isotypiebegriff (analoges Schwerpunktsgitter), letztere, allerdings nur mittelbar<sup>3)</sup>, durch den empirischen Sachverhalt der homogenen Mischbarkeit (oder eines anderen, den energetischen Einfluß wiedergebenden Sachverhalts, z. B. orientierte Aufwachsung bzw. physiologischer Test) erfaßt

<sup>1)</sup> Vgl. Referat C. W. Correns, erscheint demnächst.

<sup>2)</sup> Über den allgemeinen Isomorphiebegriff vgl. Diskussionsbemerkungen von K. L. Wolf, erscheint demnächst.

<sup>3)</sup> Über ihre unmittelbare Erfassung vgl. 35a bei S. 212 u.s.f.

\*) Nach einem Vortrag anläßlich der Isomorphiearbeitstagung in Göttingen, 9. Oktober 1943.