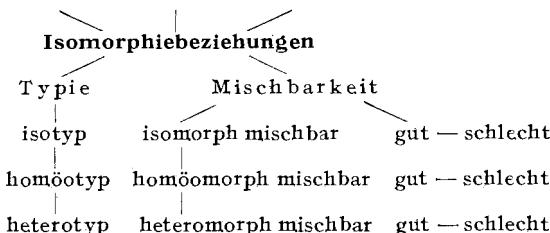


Ergebnis der Aussprache

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:

- in Richtung stärkerer Dispersion,
- 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.