

Dasselbe Gestein wird nach ihm, den wechselnden Bedingungen der Tiefenlage entsprechend, zu einem dreifach verschiedenen Erzeugnis werden je nach der Teufe, in der es seine Wandlung erfährt. Ein Diabas mag sich in den höheren Horizonten durch Chloritisierung des Augits und Epidotisierung seines Feldspats zu einem Epidotchloritschiefer verändern, in der mittleren Zone durch Umwandlung des Augits in Hornblende und teilweises Bestehenbleiben des Plagioklas zu einem Plagioklasamphibolit verwandeln, in der tieferen Region ist der Augit beständig, Granat bildet sich neu, so daß sich ein Eklogit entwickelt.

Anhangsweise sei noch einer Metamorphose gedacht, die zuerst der Verfasser erwog und die Svante Arrhenius bei den Kalisalzlagern Deutschlands voraussetzt. Auch diese, einst im Lichte der Dyassonne aus einem Salzsumpfe abgeschiedenen, oft wasserhaltigen Mineralien sind durch Überlagerung in tiefere also heißere Zonen der Erdkruste gerückt. Es ist daher nicht unmöglich, daß mancherlei chemische Änderungen nachträglich im Salzbestande vor sich gingen, daß gewisse Salze verschwanden und neue entstanden, insbesondere auch, daß die sedimentäre Lagenstruktur zufolge des wäßrigen Erweichens und des Zusammensackens der Massen sich verwischte.

Metamorphose
der Salzlager.

Beziehungen zwischen dem chemischen und dem physikalischen sowie geometrischen Wesen der Kristalle.

Die Auffassung, jeder Stoff sei durch eine ihm zugehörige kristallographische Form gekennzeichnet, soweit nicht das isometrische System mit seiner Einheitlichkeit der Winkelverhältnisse in Betracht komme, ist mit R. J. Haüy zu Grabe getragen. Die großen Entdeckungen F. E. Mitscherlichs (1794—1863) lenkten die Ausblicke weit über diesen Vorstellungskreis hinaus. Und immer noch sind die von dem berühmten Forscher in den ersten Jahren seiner wissenschaftlichen Betätigung aufgestellten Thesen über Polymorphismus und Isomorphismus die Grundlagen von Erwägungen über die Verknüpfung der chemischen Verhältnisse mit den physikalischen und geometrischen Eigenschaften der kristallisierten Materie.

I. Polymorphismus. Die Lehre von der Polymorphie knüpft an die überraschende Erkenntnis M. H. Klaproths (1788) an, daß der orthotrimetrische Aragonit und der rhomboedrisch-hemiedrische Kalkspat derselben chemischen Art, nämlich Calciumkarbonat seien. Haüys Meinung darüber war: „Si c'était là le dernier mot de la chimie, il foudrait en conclure que la difference d'environ $11\frac{1}{2}^{\circ}$, qui existe entre les angles primitifs des deux substances, est un effet sans cause, ce que la saine raison désavoue“. Er hoffte, daß doch noch chemische Verschiedenheiten der beiden Substanzen gefunden würden. In der Tat schien die Erklärung durch den Befund Stromeyers (1813), daß Aragonit auch Strontiumkarbonat enthalte, gegeben zu sein; das Strontiumsalz sollte eine so große Kristallisationskraft besitzen, daß es auch die mit ihm verbundenen großen

Aragonit und
Kalkspat sowie
andere Beispiele.

Mengen von Kalksalz in seine Form banne, ähnlich wie der sog. kristallisierte Sandstein von Fontainebleau in der Tat seine Gestalt von der verhältnismäßig geringen Menge Kalkspat hat, die eine Unzahl von Sandkörnchen umschließt. In Wirklichkeit handelt es sich aber beim Strontiumgehalt der Aragonite gar nicht um Wesentliches, sondern um Gelegentliches. Kalkspat und Aragonit sind trotz verschiedener Gestalt und verschiedenem physikalischen Wesen von gleicher allgemeiner chemischer Art. Und wie das Calciumkarbonat, so haben viele andere Stoffe die Eigenschaft des Dimorphismus. Sei an den Schwefel erinnert, dessen aus Lösung in Schwefelkohlenstoff erhaltene Kristalle orthotrimetrisch sind, während das Erstarrungsprodukt der Schmelze dem monoklinen System angehört, an den Kohlenstoff mit seinen Modifikationen als Graphit und Diamant, an das Eisenbisulfid, das in der Natur als Eisenkies und als Markasit vorkommt. Trimorph ist das Titandioxyd, es erscheint als Rutil, als Anatas und als Brookit, sogar hexamorph das Siliciumdioxyd (α -Quarz, β -Quarz, α -Tridymit und β -Tridymit, α -Cristobalit und β -Cristobalit), vom Schwefel schließlich kennt man jetzt fünf kristalline Modifikationen. Sei noch vermerkt, daß polymorphe Arten, sogar bis zu vier, auch bei den flüssigen Kristallen angetroffen wurden. Jeder von ihnen, wie allen polymorphen Sorten eines Stoffes, muß man eine besondere Kristallstruktur zuschreiben.

Vergleich der Modifikationen.

Natürlich interessierte es, die Eigenschaften solcher wechselnder Ausbildungen desselben Stoffes zu vergleichen. Da fiel dann gelegentlich wohl auf, daß bei der Verschiedenheit der Formen doch auch ein Anklang in geometrischer Hinsicht herrscht. Ist der Kalkspat hexagonal, so ist der Aragonit mit seinem Prismenwinkel von $116^{\circ}12'$ pseudohexagonal, und Drillinge des Minerals kommen Kalkspat sogar sehr nahe. α -Quarz und β -Quarz unterscheiden sich um nur ein paar Minuten in den Winkeln, beim Übergang des orthotrimetrischen verzwillingten β -Borazits in den isometrischen α -Borazit ist gar keine geometrische Änderung wahrzunehmen. In anderen Fällen des Polymorphismus aber ließ sich eine solche enge geometrische Beziehung nicht auffinden. Die Kristallstrukturen, deren geometrischer Ausdruck ja in den Winkelverhältnissen liegt, weichen ersichtlich dann stark voneinander ab.

Auch im übrigen Verhalten polymorpher Körper, sei es hinsichtlich der spezifischen Wärme der Modifikationen, ihrer Dichte, Optik oder sonstigen physikalischen Verhältnisse, ist es noch nicht gelungen, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden; immerhin sind viele interessante Einzelheiten bezüglich solcher Umstände bekannt geworden. Die Einleitung in die chemische Kristallographie von P. v. Groth (1904) gewährt in der Hinsicht einen sehr wertvollen Überblick.

Enantiotropie und Monotropie.

Eine Gruppierung der Verhältnisse versuchte O. Lehmann, dem eine Fülle von Erfahrungen auf diesem Gebiete zur Verfügung steht. Er teilte die polymorphen Körper in enantiotrope und monotrope, je nachdem die Umwandlung der einen in die andere Modifikation umkehrbar ist oder nicht. Beispiele sind einerseits Schwefel, Jodsilber, Borazit, Leuzit, andererseits Benzophenon. In der Tat ist aber ein solcher Unterschied nicht so wesentlich, wie es erscheinen

möchte, was schon O. Lehmann vermutete und W. Ostwald und K. Schaum näher kennzeichneten. Wird in Fig. 50 auf der Horizontalen die Temperatur t , auf der Vertikalen der Dampfdruck p aufgetragen, so mag αUS_α die Tensionskurve für die Modifikation α , βUS_β die für β und $\gamma S_\beta S_\alpha$ die der Schmelze desselben chemischen Stoffes darstellen. U ist der Umwandlungspunkt, S_α und S_β geben die Schmelzpunkte für α und β an. Stabil ist jeweils die Modifikation mit niedrigerem Dampfdruck, die mit höherer Tension stellt einen instabilen oder besser gesagt metastabilen Zustand dar. Und so ist bei Verhältnissen wie in Fig. 50 die umkehrbare Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ gegeben, denn bei Temperaturen unter der von U ist β stabiler, α bei solchen über U . Die Linie der größeren Stabilität, welcher der Stoff bei Erhöhung seiner Temperatur folgt, ist mithin der gebrochene Kurvenzug βUS_α , beim Absinken des Wärmegrades ist es $S_\beta U \beta$. Solche Enantiotropie kann sich natürlich aber nur dann verwirklichen, wenn S_α und S_β bei höheren Wärmegraden liegen als U . Sehr wohl mag unter Umständen aber der Temperaturpunkt von U jenseits der Kurve $\gamma S_\beta S_\alpha$ sich befinden (Fig. 51).

Dann ist im ganzen Existenzbereich des festen Stoffes β die stabilere Modifikation; α kann in β verwandelt werden; der umgekehrte Vorgang ist nicht möglich, denn der Übergang von β in α wird durch vorzeitiges Schmelzen vereitelt. Wie wenig verschieden aber Enantiotropie und Monotropie im Grunde sind, zeigt die Überlegung, daß der Druck die Lage der in Rede stehenden Kurven beeinflusst. Ersichtlich würde ein Herunterdrücken der Kurve $\gamma S_\beta S_\alpha$ unter die Höhe von U einen enantiotropen Körper zu einem monotropen stempeln. Es sind also nur äußere Umstände, nicht Verschiedenheiten des inneren Wesens, die den Gegensatz der Umkehrbarkeit und des nur einseitigen Verlaufes der Modifikationsänderung mit sich bringen.

Für die allgemeine Auffassung all dieser merkwürdigen Verhältnisse des Kristallpolymorphismus war die Betonung noch eines anderen Gegensatzes, nämlich des zwischen chemischer und physikalischer Isomerie, von hoher Bedeutung. Besonders die Darlegungen von W. Ostwald und K. Schaum haben in der Hinsicht aufklärend gewirkt. Es handelt sich wesentlich um folgendes. Bezeichnet man mit J. Berzelius Stoffe beliebigen Aggregatzustandes, die gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften haben, als isomer, so ist im besonderen der Unterfall chemischer Isomerie durch die Verschiedenheit, der Fall physikalischer Isomerie hingegen durch Identität der chemischen Einzelmolekeln der betreffenden Körper gekennzeichnet. Chemische Isomerie ist nicht an einen besonderen Aggregatzustand gebunden, im allgemeinen tritt

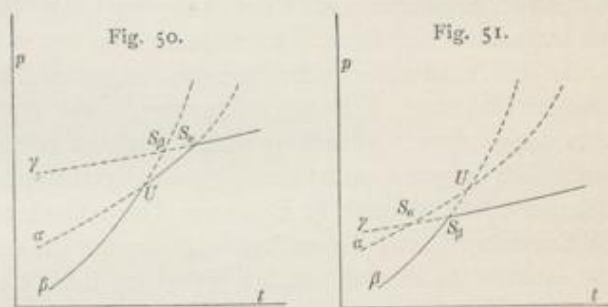


Fig. 50 und 51. Erläuterung der Verwandtschaft von Enantiotropie und Monotropie.

Chemische und physikalische Isomerie.

vielmehr die Gegensätzlichkeit der Isomeren sowohl im festen als auch flüssigen und gasigen Zustande der Stoffe auf. Es wächst dann natürlich eine kristalline Modifikation einer isomeren Substanz im unterkühlten Schmelzfluß, bzw. in der übersättigten Lösung oder im unterkühlten Dampf der zweiten Modifikation nicht weiter, so wenig wie chemisch ganz und gar verschiedene Körper, etwa Schwefel und Kochsalz. Eine Ausnahme machen gewisse chemisch isomere Stoffe, die sich in Schmelzen, Lösungen und Dämpfen teilweise ineinander umwandeln, nämlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren bilden. Es ist das der Fall der

Tautomerie.

sog. Tautomerie. Physikalisch isomere Stoffe liefern vollständig gleichartige Schmelzflüsse, Lösungen oder Dämpfe. Die Eigenschaft physikalischer Isomerie erlischt beim Übergang des kristallinen in den amorphen Zustand, sie ist an den Kristallcharakter gebunden. Daher kann jede Modifikation in der Lösung, der Schmelze oder dem Dampfe der anderen wachsen.

Man erkennt, daß physikalisch isomere Körper nur durch ihre Kristallstruktur unterschieden sind. Natürlich haben ihre Modifikationen verschiedene Stabilität, abgesehen vom Umwandlungspunkte, bei welchem sie gleichrechtlich nebeneinander bestehen. Der metastabilen Art wohnt das Bestreben inne, sich in die stabile zu verwandeln, wie man es an unterkühltem monoklinen Schwefel beobachten kann, der sich freiwillig in die stabile orthotrimetrische Form paramorphosiert. Allerdings vollziehen sich solche Vorgänge zuweilen außerordentlich langsam, selbst beim gegenseitigen Berühren der Arten. Ein hübsches Beispiel dafür ist nach K. Schaum Hexachlorketodihydrobenzol. Kühlt man ein Schmelzpräparat dieses Stoffes an einer Stelle sehr rasch, im übrigen langsam ab, so entsteht dort die stabile Form, in ihrer Umgebung hingegen die metastabile, die bei gewöhnlicher Temperatur neben der anderen bestehen bleibt.

Vielleicht Entsprechendes weist die Natur in Kalkspat und Aragonit auf. Beide sind Calciumkarbonat. Bei der Absonderung dieser Verbindung aus Lösungen ist vielfach Aragonit entstanden, der aber dann im langen Laufe geologischer Zeiten in Kalkspat umgestanden ist. In Schnelle läßt sich die Modifikationsänderung Aragonit \rightarrow Kalkspat bei etwa 425° vollziehen.

Natürlich ist in solchen Fällen der Indifferenz von Modifikationen der physikalischen Isomerie zueinander es auch möglich, daß beide Arten sich gleichzeitig im bunten Gemisch miteinander bilden. Das findet man z. B. nach O. Pauli beim sauren Phenylacridoniumsulfat, von welchem grüne trikline und rote monokline Formen existieren. Die bevorzugte Bildung der einen oder der anderen Art kann man durch den wechselnden Gehalt der Lösung an Wasser, Alkohol und Schwefelsäure beeinflussen.

In mineralogischer Praxis übliche Nachweise des Polymorphismus.

Der Nachweis des Polymorphismus wurde wechselnd mit den Substanzen in mannigfacher Art geführt. Außer den bislang berührten Verhältnissen der Verschiedenheit in der Kristallform bei Identität der prozentischen chemischen Zusammensetzung kommen die Diskontinuitäten in Betracht, die sich in den Eigenschaften der Materie beim Übergang der Modifikationen vollziehen; sie sind z. T. von packender Art, so die Farbenänderung mancher dimorpher Stoffe. Am Jodsilber z. B. wurde durch W. Wernicke (1871) bekannt, daß beim

Erhitzen des Salzes seine Farbe von Gelb in Orange und umgekehrt beim Abkühlen umschlägt. Der Wendepunkt liegt bei 138° . O. Lehmann wies nach, daß dabei hexagonale und isometrische Bauarten miteinander wechseln.

Ein hübsches Demonstrationsobjekt für kräftigen Farbenumschlag bei der Modifikationsänderung wurde auch im Quecksilberjodid entdeckt, dessen rote, tetragonale β -Modifikation beim Erwärmen über 126° in die gelbe orthotrimetrische α -Art übergeht. Von Interesse sind dabei Erscheinungen der Unterkühlung; die rückwärtige Wandlung $\alpha \rightarrow \beta$ verzögert sich; auch bei niedriger Wärme verbleibt dem Salze dann die gelbe Farbe. Indes rückt ein mechanischer Anstoß, etwa das Drücken mit einem Glasstab, die Teilchen alsbald in ihre stabile Lage: der Umschlag von Gelb in Rot tritt ein. Auch bei flüssigen Kristallen ließ sich der Übergang der Modifikationen öfter an Farbenabtönungen erkennen.

In schöner Deutlichkeit zeigt sich die Wandlung der Kristallstruktur beim Übergang einer Modifikation in eine andere oft im polarisierten Lichte. Erhitzt man z. B. eine zwischen gekreuzten Nicols in hellen Interferenzfarben strahlende Borazitplatte, so zieht sich bei 265° die Dunkelheit der Isotropie wie ein tief-schwarzer wandernder Schatten über sie hin, das Zeichen des Überganges orthotrimetrisch \rightarrow isometrisch; beim Sinken der Wärme läuft er wieder zurück. Von Interesse ist es, zu vermerken, daß ein Eisengehalt der Borazite den Umwandlungspunkt erhöht. Beim Quarz ist der Übergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ an der Änderung der Zirkularpolarisation und Doppelbrechung, sowie insbesondere deutlich bei der Beobachtung der beiden Spaltbilder erkannt, die ein Prisma entwirft. Um 575° springen sie plötzlich in eine andere Lage.

Ein magnetischer Nachweis der Modifikationsänderung wurde mit einfachsten Hilfsmitteln am Eisen ausgeführt. Es weist drei Modifikationen auf, den α -, β - und γ -Ferrit der Metallographen; die Umschlagstemperaturen liegen bei etwa 800° und 900° . Wie allgemein bekannt, ist α -Eisen magnetisch; der β - und γ -Art geht dieses Merkmal ab. Erhitzt man also ein Stück reinen Eisens über 800° , so folgt es dem Magneten nicht mehr. Von höchstem, auch praktischem Interesse ist es, daß Beimengungen diese Umschlagstemperatur kräftig beeinflussen. In der Tat gelang es, ein Nickeleisen herzustellen, das auch bei gewöhnlichen Wärmegraden unmagnetisch ist und z. B. den Kompaß nicht erregt, ein für den Schiffbau wichtiger Umstand.

Als ein nützliches Instrument für die einschlägige kristallographische Praxis erwies sich weiter noch das Dilatometer, das aus einer Kapillare und unten anschließendem Behälter zusammengesetzt ist und plötzliche Volumänderungen, wie sie mit den in Rede stehenden Umschlägen in mehr oder minder hohem Grade verbunden sind, anzeigt. Die Probe ruht im Behälter, umgeben von der Flüssigkeit, die sich in die Kapillare fortsetzt. Beim Erhitzen steigt das Fädchen im Haarröhrchen zunächst stetig an; es ändert seinen Stand aber plötzlich beim Umschlage der Probe.

Da die polymorphen Zustände durch wechselnden Wärmeschatz sich unterscheiden, läßt sich die Wandlung einer Art in die andere auch an der

Farbenumschlag.

Veränderung
der Polarisations-
wirkung und
Brechung.Magnetische
Veränderungen.

Volumänderung.

Wärmetönung.

begleitenden Wärmetönung erkennen. Sie ist im allgemeinen kräftig genug, daß auf den Abkühlungs- oder Erhitzungskurven sich in festem Zustande polymorph umbauender Substanzen deutliche Knicke auftreten, gerade wie beim Übergang Flüssig \rightleftharpoons Fest. Bei vielen Studien an künstlichen Salzschnmelzen wurde diese vortreffliche Methode verwertet.

II. Isomorphie. Die Lehre der Isomorphie ist in genialer Abrundung bereits von F. E. Mitscherlich begründet (1819). Vorläufer in der Entdeckungsgeschichte waren J. B. Romé de l'Isle, der die Bildung von gemischten Kristallen aus Lösungen von Kupfer- und Eisensulfat beobachtete, auch N. Fuchs, der, wie man jetzt weiß, mit vollem Recht, bei gewissen Mineralien ein Vikariieren bestimmter Bestandteile annahm. „Die schwefelsaure Tonerde liefert mit Ammonium so gut wie mit Kali, oder mit diesen beiden Alkalien zugleich Alaun. Das Ammonium kann hier die Stelle des Kali ganz oder zum Teil vertreten und umgekehrt.“

Kennzeichen des
Isomorphismus.

Aber erst F. E. Mitscherlich faßte die ausschlaggebenden Umstände kurzerhand zusammen, indem er als Charakteristikum des Isomorphismus folgende Merkmale aufstellte: Chemische Analogie, gleiche Kristallform und die Fähigkeit der betreffenden Stoffe, zu einheitlichen Gebilden zusammenzukristallisieren.

Die nähere Prüfung dieser Umstände erweist zunächst, daß die chemische Analogie als isomorph hingestellter Stoffe in der Tat zumeist deutlich ist, so bei der Reihe rhomboedrischer Karbonate: CaCO_3 Kalkspat, MgCO_3 Magnesit, FeCO_3 Eisenspat, MnCO_3 Manganspat, ZnCO_3 Zinkspat, oder bei der Folge der orthotrimetrischen isomorphen Stoffe BaSO_4 Schwerspat, SrSO_4 Coelestin, PbSO_4 Anglesit. In anderen Fällen ist aber die Analogie doch nicht so ganz glatt ausgeprägt, selbst bei Reihen, die im Hinblick auf Kristallgestalt und Mischkristallbildung für ganz ausgezeichnete Beispiele des Isomorphismus gelten, so bei der Gruppe trikliner Feldspate, deren chemische Verwandtschaftsverhältnisse durch G. Tschermak (1860) unabhängig von seinem lange vergessenen Vorläufer J. F. Ch. Hessel (1826) in einer für immer klassischen Darlegung erörtert wurden; er stellte fest, daß in diesen Mineralien eine fortlaufende chemische Reihe vorliegt, deren Endglieder durch den Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und den Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) vorgestellt werden. Es läßt sich aber nicht verkennen, daß hier chemisch doch wesentlich verschiedene Typen durch das genetische Band des in allen Verhältnissen Zusammenkristallisierens verknüpft sind.

Daß es sich weiterhin bei isomorphen Körpern nicht, wie Mitscherlich anfangs meinte, um gleiche Kristallgestalten, sondern um nur ähnliche Formen handelt, erkannte der Entdecker des Isomorphismus bald selbst. Die Winkel in der Reihe rhomboedrischer Karbonate mögen das hier zeigen. Die Polkante der Spaltgestalt mißt bei Kalkspat $74^{\circ}55'$, bei Magnesit $72^{\circ}38'$, Eisenspat zeigt $73^{\circ}0'$, Manganspat $72^{\circ}38'$, Zinkspat $72^{\circ}20'$. Und so erhob sich gleich die noch immer unbeantwortete Frage, wie weit Abweichungen der Form bei isomorphen Körpern gehen dürfen.

Hinsichtlich des Zusammenkristallisierens von Stoffen aus gemischten Lösungen haben sich die Ausblicke gleichfalls recht sehr erweitert, insbesondere durch die Darlegungen des großen Forschers in physikalischer Chemie H. W. Bakhuis Roozeboom. Es ist hier der Ort, die Typen der Kristallisationsdiagramme zu mehrern, von denen schon S. 620 die Rede war.

Sie beziehen sich auf Schmelzen und ihre kristalline Erstarrung. Im Vergleich mit den Zuständen im festen Material ist es nicht uninteressant, vorerst auch die Löslichkeit der flüssigen Stoffe ineinander in Betracht zu ziehen. Es tritt dann in außerordentlich vielen Fällen homogene Mischbarkeit in allen Verhältnissen heraus. Von Wichtigkeit ist es, daß aber manchmal bereits im flüssigen Zustande begrenzte oder auch praktisch gar keine molekulare Durchdringbarkeit waltet, und weiterhin, daß diese Fähigkeit wesentlich von der Temperatur abhängt. Beispiel vollkommener Mischbarkeit sind die chemisch analogen Stoffe Wasser und Alkohol, solche für begrenzte Mischbarkeit Äther und Wasser, Blei und Zink, für fehlende Mischbarkeit Eisen und Blei. Bezüglich der natürlichen Vorkommnisse ist es wichtig, daß Silikate sich anscheinend in jedem Verhältnis als Schmelze molekulare durchdringen, während Sulfide und Silikate Schichten übereinander bilden.

Viele Stoffe sind auch im festen Zustande ineinander löslich. Das Diagramm Fig. 52 bezieht sich darauf und erläutert einen Fall völliger Mischbarkeit; es kann nach A. L. Day und E. T. Allen als Typus für die kristallographische Reihe Anorthit — Albit gelten. Eine Schmelze, etwa dem Punkte I entsprechend, erkalte (Absinken von I auf der Vertikalen); sie fängt bei a an b auszuscheiden, d. h. Mischkristalle (A, B) zu bilden mit vorwaltendem B, dem höher schmelzenden Stoff. Wird die Temperatur der Linie c d erreicht, so sind Schmelze c und Mischkristalle d im Gleichgewicht. Ist also genügend Zeit vorhanden, so werden die b-Kristalle in solche der Zusammensetzung d verändert. Sinkt der Wärmegrad auf e f, so bilden sich f-Kristalle aus denen der d-Art, und da nunmehr Ausscheidungsprodukt und ursprüngliche Schmelze gleich zusammengesetzt sind, hat das Spiel der Pseudomorphosierung des Abgesonderten sein Ende erreicht. Die Schmelze wird fest zu homogenen Kristallen der Zusammensetzung $f = a$.

Nicht selten ist die Mischbarkeit im festen Zustande aber begrenzt. Dann kann ein Diagramm nach Art der Fig. 53 die Erstarrung beherrschen. Nach J. H. L. Vogt wird es für die Mischungen von Kalifeldspat und Natronfeldspat gelten. Bei Zusammensetzungen zwischen 100% A und F, z. B. bei Fall 1, ergibt sich gegenüber Fig. 52 nichts Neues, ebensowenig bei solchen zwischen 100% B und G. Schmelzen hingegen, die, wie 2, zwischen F und G fallen, erreichen stets einen eutektischen Punkt E. Der Überschuß über das E entsprechende Normal-

Roozeboomsche Diagramme der Bildung isomorpher Mischungen aus Schmelzen.

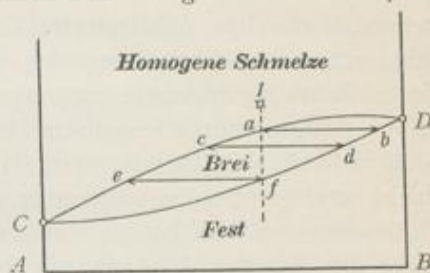


Fig. 52.

Diagramm der Bildung von Kristallen mit völliger Mischbarkeit der Endglieder.

gemisch wird beim Erkalten zunächst ausgeschieden: ist A im Übermaß also dieses, ist B im Überschuß natürlich B, jedesmal aber nicht reine Substanz, sondern mit etwas B, bzw. A in molekularer Mengung. Das wird dargestellt durch die eutektische Horizontale F E G; ist deren Temperatur erreicht, so hat

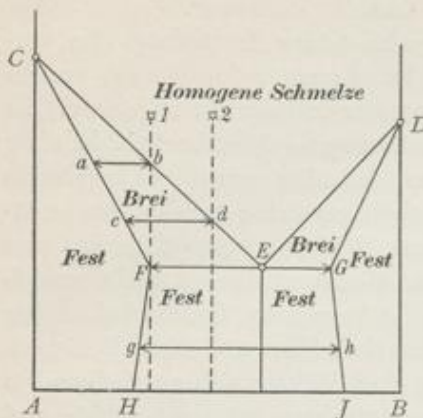


Fig. 53.

Diagramm der Bildung von Kristallen mit teilweiser Mischbarkeit der Endglieder.

wissenschaftlichen Arbeitsstätte G. Tammann's erforscht sind, haben ein überraschendes Ergebnis gehabt, nämlich daß die Fälle der Mischbarkeit im festen Zustande ungemein verbreitet sind, weit mehr, als man, etwas eingeengt durch die gewohnten Fesseln der Isomorphie, glauben möchte. Man weiß nun, daß vielfach weitgehende, feste, innige Durchdringungen auch bei chemisch nicht analogen Stoffen vorhanden sind. In der Hinsicht ist es vielleicht von Interesse, eine Ansicht des Verfassers zu reproduzieren, die er bereits 1894 über die Meinung A. Arzrunis äußerte, welcher die Fälle der Mischbarkeit bei chemisch analogen Stoffen als isomorphe Mischungen von denen der nicht analogen oder morphotropen Mischungen zu sondern vorschlug. „Man wird dabei bedenken müssen, daß man mehr einen formellen als sachlichen Unterschied hierbei macht, und nicht erwarten können, daß die Mischbarkeit sofort aufhört, oder sich wesentlich anders äußert, wenn eine minder vollkommene chemische Analogie zwischen den Endgliedern vorliegt. Nicht allein die chemische Konstitution, sondern auch die physikalische Molekularbeschaffenheit scheint für die Bildung von Mischungsreihen maßgebend zu sein.“

Nach G. Tammann hängt die Mischfähigkeit im festen Zustande auch von der Kristallisationstemperatur insofern ab, als bei höheren Wärmegraden im allgemeinen größere Neigung zur Bildung von Mischungen besteht als bei niederen. Nach ihm ist bestimmender als die chemische Analogie auf die Fähigkeit der Elemente, Mischkristalle zu bilden, die Temperatur der Kristallisation.

Die Folge ist, daß es auch noch im festen Zustande beim Abkühlen zu einem Zerfall der Mischung kommen kann. So weiß man es durch N. S. Kurnakow z. B. für das System Chlorkalium — Chlornatrium; die beiden Salze liefern bei

Zerfall von Mischungen im festen Zustande.

sich der jeweilige Überschuß vollständig ausgesondert, entweder also in Gestalt von G-Kristallen oder solchen der Zusammensetzung F, je nachdem B oder A gegenüber dem eutektischen Gemisch zuviel vorhanden war. Der Rest teilt sich bei konstanter Temperatur in F- und G-Kristalle auseinander. Hat die Schmelze von Anfang an die Zusammensetzung E, so bleibt sie bis zur Temperatur des eutektischen Punktes völlig flüssig und verfestigt sich erst dann zu F und G.

Die von der Generalidee der Roozeboomschen Diagramme geleiteten Untersuchungen besonders der Metallegierungen, wie sie in reicher Fülle besonders in der

hohen
Wärm
ponen

I
Kris
lich
misch
krista
wie si
der T
erst e
die g
Zweif

I

Bede
P. G

fester
mäßig

phisc
legun

durch
mitte

usw.
verhä

deutl
rung

durch
gefül

mitte
von

Fors

Dat
Stell

phys
Gew

mitt

Kris
sie s

gebe

herv
k

hohen Temperaturen eine lückenlose Mischungsreihe, beim Erniedrigen des Wärmegrades aber entmischen sie sich, schließlich bis zu den reinen Komponenten.

III. Morphotropie. Der Überblick dieser Verhältnisse ergab für die Kristallographen mehr und mehr die Gewißheit, daß alle drei von Mitscherlich aufgestellten Momente des Isomorphismus, sowohl das Merkmal der chemischen Analogie, als auch das der Formähnlichkeit und des Zusammenkristallisierens, nicht scharf genommen werden können. Die einfache Klarheit, wie sie beim ersten Erkennen der Isomorphie zu herrschen schien, ist also in der Tat nicht mehr vorhanden, sie muß in anderer Auffassung der Tatsachen erst erreicht werden. Daher ist es von Interesse, die Überlegungen zu verfolgen, die gemacht sind, um zur neuen Gruppierung und Deutung der hier ohne Zweifel vorliegenden Gesetzmäßigkeiten zu gelangen.

In der Hinsicht ist die Lehre von der Morphotropie in erster Linie von hoher Bedeutung; es ist nicht zu verkennen, daß durch den Begründer dieser Lehre, P. Groth (1870), die Betrachtungen über Isomorphie auf eine breitere und weit festere Grundlage gestellt wurden. Der genannte Forscher bestimmte planmäßig die Veränderungen, welche chemische Substitutionen im kristallographischen Bau hervorrufen, und zwar betrafen seine Untersuchungen und Überlegungen zunächst das Benzol und die Derivate, welche man von diesem Stoff durch einfache und wiederholte Hydroxylierung, Nitrierung, Amidierung, sowie mittels Austauschs von Wasserstoff durch die Methylgruppe oder durch Chlor usw. gewinnen kann. Unverkennbar hoben sich in der Veränderung des Achsenverhältnisses, ev. auch des Kristallsystems der Glieder solcher Reihen recht deutliche Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und der Änderung des Kristallgebäudes heraus.

Erste Untersuchungen.

Einen noch besseren Ausdruck fanden diese geometrischen Wandlungen durch Anwendung der von F. Becke (1893) und W. Muthmann (1894) eingeführten topischen Achsen. In der Tat, wenn man dies ausgezeichnete Hilfsmittel handhabt und die Ergebnisse mit P. v. Groth in Beziehung setzt zur Lehre von der Kristallstruktur, so scheint es, als öffne sich wohl der Weg, der die Forschung auf diesem wichtigen Felde der Kristallographie vorwärts bringt.

Topische Achsen.

Natürlich erfordert sein Begehen die Kenntnis der kristallographischen Daten zahlreicher Stoffe. Leider mangelt es aber in der Hinsicht noch an vielen Stellen, sei es an goniometrischen Bestimmungen, sei es an der Ermittlung physikalischer Konstanten, insbesondere des hier unentbehrlichen spezifischen Gewichtes.

Die topischen Achsen χ , ψ , ω eines kristallisierten Körpers lassen sich ermitteln auf Grund der Überlegung, daß die Volumina der Raumeinheiten der Kristallstruktur den Quotienten Molekulargewicht durch Dichte entsprechen; sie seien Äquivalentvolumina (V) genannt. χ , ψ , ω der Elementarkörper ergeben sich durch eine einfache Rechnung.

Drei solche Zahlen χ , ψ , ω besagen aber nun, wie V. M. Goldschmidt hervorhob, weit mehr als das Achsenverhältnis. In ihm handelt es sich lediglich

um eine Proportion $a : b : c$, in der $b = 1$ gesetzt wird. Im Gegensatz dazu sind χ , ψ und ω bestimmte cm-Größen.

Morphotropische
Wirkungen.

Mit Hilfe solcher topischen Achsen gelang es, die Änderungen der Kristallstrukturen bei morphotropischen Wandlungen vortrefflich zu überblicken. Einige Beispiele seien nach P. v. Groth angeführt.

| NH_4J | $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ | $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ | $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$ |
|-----------------------|-----------------------------------|--|--|
| $V = 57,51$ | 108,70 | 162,91 | 235,95 |
| Isometrisch | Tetragonal | Tetragonal | orthotrimetrisch |
| $\chi = 3,860$ | 5,319 | 6,648 | 6,093 |
| $\psi = 3,860$ | 5,319 | 6,648 | 7,851 |
| $\omega = 3,860$ | 3,842 | 3,686 | 4,933. |

Die Einführung von $(\text{CH}_3)_4$ an Stelle von H_4 des NH_4J hat also das isometrische System in das tetragonale verwandelt; ω , entsprechend der Achse c , hat noch die Dimension der Würfelkante, die horizontalen Dimensionen sind vergrößert. Das zeigt sich fortschreitend auch beim $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$, während die Einführung der (C_3H_7) -Gruppen ein ungleiches Auseinanderrücken in den Richtungen hoch, längs und quer des Elementarkörpers, also das orthotrimetrische System bedingt.

Der Eintritt eines Halogenatoms für H bringt gleichfalls oft eine Verringerung der Symmetrie mit sich, während die Nitrogruppe vielfach morphotropisch schwächer als Cl, Br oder J wirkt, ebenso wie die Hydroxylierung. Wichtig ist bei all diesen Deformationen der Umstand, daß ihr Maß außer von der Art der Substitution und der Kristallstruktur noch abhängt von der Größe des chemischen Moleküls, insofern bei kompliziertem Aufbau die morphotropische Kraft des eingeführten Stoffes eine geringere ist als bei einfacheren Verbindungen und daß sie ferner bedingt wird durch die Stellung des ersetzten Wasserstoffs im chemischen Molekül.

Isomorphie als
isomorphotropie.

Unter diesen großen Gesichtspunkten ließ sich die Isomorphie als Morphotropie mit ähnlich wirkenden Substitutionen auffassen; in der rhomboedrischen isomorphen Reihe von CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , ZnCO_3 wären Ca, Mg, Fe, Mn, Zn isomorphotrop. Die Änderungen haben ähnliche Größe; der Rahmen des Kristallsystems wird nicht überschritten.

Einfluß der
Atomgewichte.

Sehr eingehende sorgfältige Untersuchungen stellte in der Hinsicht A. E. H. Tutton an Sulfaten und Selenaten der Alkalien, auch an sulfatischen und chromatischen Doppelsalzen von Alkalien und zweiwertigen Stoffen an. Die Größe der Atomgewichte von K (39), Rb (85), Cs (133) mit dem für Rb fast genau als Mittel der von K und Cs, machte es möglich, das morphotropische Moment des Atomgewichtes zu würdigen. Es ergab sich das höchst interessante Verhältnis, daß bei den erwähnten Stoffen die Veränderung der topischen Achsen mit dem Atomgewicht meist Parallele hält.

Entropie.

Auch G. Linck und seine Schüler haben sich in zahlreichen Studien der einschlägigen wichtigen Fragen angenommen. Für die im Zusammenhang mit dem Atomgewicht stehende reihenweise, gesetzmäßige Änderung der kristallo-

graphischen Eigenschaften prägte G. Linck den Namen katamere Eutropie oder Eutropie kurzweg.

Zwar machte F. M. Jäger bei der Besprechung der Tuttonschen Studien darauf aufmerksam, daß ein weiterer Ausblick, eine Übersicht nämlich über alle bezüglich der Salze von Kalium, Rubidium, Caesium bekannten kristallographischen Daten, zeigt, wieviel komplizierter das Problem liegt, als es nach den Ergebnissen an einigen Gruppen zu sein scheint. Indes muß man mit A. E. H. Tutton eben bedenken, daß es der Polymorphismus ist, der die Komplikation in das Thema hineinbringt. Es kommt darauf an, unter den Modifikationen die zusammengehörigen zum Vergleich herauszufinden. Sehr lehrreich sind in der Hinsicht die Erfahrungen über sogenannten Isodimorphismus.

IV. Isodimorphismus. Der Ausdruck besagt, daß zwei Stoffe in je zwei Modifikationen bestehen, die paarweise isomorph sind. Oft ist dabei eine der beiden Gleichgewichtslagen einer Substanz oder je eine von zweien nur in isomorpher Mischung mit dem andern Stoff, nicht frei für sich, bekannt. Das trifft z. B. beim Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ und dem Eisenvitriol $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ zu. Die Mischkristalle des Magnesiumsulfats mit einem Gehalt bis 19% Eisensulfat sind orthotrimetrisch, andererseits gibt es monokline Mischungen des Eisensulfats mit Magnesiumsulfat bis zu 54% des letzteren. Von 54—81% Bittersalz erstreckt sich eine Mischungslücke. Daraus ist zu erschließen, daß beide Salze dimorph und paarweise isomorph sind.

Höchst mannigfaltige Reihen isopolymorpher Art wurden durch A. Ries an den Chloro- und Bromoplatinaten sowie -stannaten der quaternären Ammoniumbasen bekannt. Nach seinen Untersuchungen ist anzunehmen, daß alle Salze, welche sich vom Platinsalmiak $NH_4ClPtCl_4$ durch Substitution von H des NH_4 durch Alkyl ableiten, in nicht weniger als sechs regulären und sechs zugehörigen pseudoregulären Modifikationen möglich sind, deren Existenzgebiete gewisse Intervalle der Temperatur begreifen. Bei den verschiedenen Salzen fallen die sich entsprechenden Modifikationen natürlich nicht in dieselben Wärmegradbereiche, vielmehr findet in der Hinsicht eine gesetzmäßige Verschiebung statt. Die wichtige Folgerung ist, daß man alle Vergleiche von isomorphen Stoffen, z. B. bezüglich der topischen Achsen, der Optik und anderer kristallischer Eigenschaften, nicht bei gleichen, sondern korrespondierenden Temperaturen machen sollte. Wie V. M. Goldschmidt hervorhebt, ist es in der Hinsicht eine bedeutsame Aufgabe der Kristallographie, umfassende Untersuchungen bei möglichst niedriger Temperatur, also gewissermaßen an thermisch fast ruhender Materie zu machen. Nach W. Nernst nimmt ja die spezifische Wärme fester Körper bei sehr tiefen Temperaturen außerordentlich stark ab. Die Eigenschaften des Kristallgebäudes werden dann also nur wenig durch Wärmebewegungen berührt.

V. Eigenschaften der Mischkristalle. Von größter Wichtigkeit bei den Bemühungen, die Verhältnisse des Isomorphismus zu klären, war und ist die Frage nach den Eigenschaften der Mischkristalle. Die Meinung, daß alle physikalischen Umstände von einem zum andern Endgliede rein additiv ver-

Isopolymorphismus.

Vergleichbare Temperaturbereiche.

Wichtigkeit kristallographischer Bestimmungen bei niedrigster Temperatur.

laufen, ist von vornherein nicht wahrscheinlich und wurde auch von der Erfahrung widerlegt. Sie zeigt z. B. daß Erstarrungskurven von gemischten Kristallen z. T. ein ausgeprägtes Minimum besitzen. Andererseits fand man Maxima in isomorphen Reihen bezüglich der Härte von Metallegierungen und wiederum Minima hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit. Bezüglich der Gestalt hat man verschiedentlich die Mischkristalle zwischen den Formen der Endglieder befunden, so bei den Plagioklasen, bei anderen aber wieder nicht. Eine Gleichmäßigkeit in der Hinsicht ist auch gar nicht zu erwarten. Allgemein gedacht wird man mit P. v. Groth die durch Beimischung entstandene Formänderung als eine homogene Deformation auffassen, ähnlich wie sie sich beim Erhitzen vollzieht. Der Vergleich mit quellbaren Kristallen (S. 545) liegt dabei gleichfalls nahe. Bezüglich der optischen Verhältnisse isomorpher Mischungen ist der gesetzmäßige allmähliche Übergang der Eigenschaften von einem Endgliede zum anderen verschiedentlich in prächtiger Weise dokumentiert und zu einem ausgezeichneten Hilfsmittel der Diagnose geworden. So spielt bei der Bestimmung der Mischfeldspate in der Reihe vom Albit zum Anorthit der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Optik, insbesondere der Lage der Auslöschungsrichtungen eine bedeutende Rolle. In der nachstehenden Tabelle ist die Verknüpfung beider Eigenschaften nach dem Vorgange von Max Schuster (1879) versinnbildlicht, der mit bewunderungswürdiger Genauigkeit diese grundlegend wichtigen Umstände klarlegte.

| Mischung | Auslöschungsschiefe | Auslöschungsschiefe |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | zur Achse a auf c (Fig. 9 S. 559) | zur Achse a auf b (Fig. 9 S. 559) |
| Albit | + 4°30' | + 19° |
| Oligoklas | bis — 0°35' | bis — 2°15' |
| Andesin | „ — 2°58' | „ — 10°26' |
| Labrador | „ — 12°28' | „ — 26° |
| Bytownit | „ — 36°36' | „ — 35°30' |
| Anorthit | — 37° | — 36° |

Das schöne allgemeine Ergebnis der Untersuchungen M. Schusters war, „daß die Kalknatronfeldspate auch in optischer Beziehung eine analoge Reihe bilden wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften, und daß jedem bestimmten Mischungsverhältnisse der Grenzglie der auch ein bestimmtes optisches Verhalten zu entsprechen scheint“.

In gleicher Hinsicht verwertet man den Wandel der Brechungsexponenten von Feldspatmischlingen. Auch darüber mag eine Tabelle Aufschluß geben.

| | Anorthitgehalt in Molekularprozenten | α | β | γ |
|-----------------|--------------------------------------|----------|---------|----------|
| | | Albit | 0 | 1,529 |
| Oligoklas-Albit | 13 | 1,534 | 1,538 | 1,543 |
| Oligoklas | 22,5 | 1,540 | 1,544 | 1,547 |
| Labrador | 50 | 1,555 | 1,558 | 1,563 |
| Anorthit | 100 | 1,575 | 1,583 | 1,588 |

Weiterhin wurde die Größe des Winkels der optischen Achsen, die ja von dem Verhältnis der Brechungsexponenten abhängt, als ein guter Anhalt für die chemische Natur von Mischungen erkannt. Während z. B. bei Enstatit (MgSiO_3) Achse c erste Mittellinie ist, findet man beim Hypersthen (FeSiO_3) die optischen Achsen derart verlegt, daß a ihren spitzen Winkel hälftet. Die stofflichen Mittelglieder sind auch in optischer Hinsicht Übergänge. Beim Olivin haben verschiedene Forscher eine ähnliche Verknüpfung chemischer und optischer Umstände erkannt, und bei den Plagioklasen hat man gelernt, die wechselnde konoskopische Interferenzfigur auf den kennzeichnenden Schnitten bestens zur Ermittlung der Feldspatart auszunutzen.

VI. Isotypie. Zum Beschluß all dieser Überlegungen über die Verknüpfung des stofflichen und geometrischen wie physikalischen Wesens kristalliner Materie möge noch einer Betrachtung Raum gegeben werden, die von besonderer Seite aus ein Licht auf die gestaltliche Art der Kristalle wirft.

Eine Durchmusterung der Kristalle nach der Häufigkeit der von ihnen zur Schau gebrachten Kristallsysteme hatte Buys, Ballot gezeigt, daß bei chemisch einfach zusammengesetzten Körpern, also ein-, zwei- und dreiatomigen Substanzen, das isometrische und das hexagonale System bevorzugt sind. Nicht zu verkennen ist nach der Meinung des Verfassers weiterhin, daß sich innerhalb der hexagonalen Gruppe chemisch einfach aufgebauter Stoffe, bei der ja im Gegensatz zur winkelstarrten isometrischen Abteilung die Möglichkeit des Wechsels der Flächenneigung gegeben ist, drei und zwar nur drei bestimmte Typen der Kristallform geltend machen, unabhängig von der chemischen Natur der Stoffe. Architektonisch gedacht erscheinen somit isometrische und hexagonale Bauweise und innerhalb der letzteren drei Anordnungen der Teilchen besonders stabil zu sein. Dabei ist es charakteristisch, daß die drei Typen des hexagonalen Baus unter sich und zum isometrischen Typus in sehr einfacher Beziehung stehen.

Daß diese Verhältnisse, welche ganze Serien von Stoffen beherrschen, „zufällig“ seien, wäre eine unbefriedigende Deutung, vielmehr liegen hier wohl Fingerzeige dafür vor, daß außer den bekannten Gesetzen der Morphotropie und Isomorphie noch eine andere Bauregel in der kristallographischen Welt Gültigkeit hat, wie es scheint, das Gesetz der größten geometrischen Stabilität.

Schlußwort.

Am Ziele der Wanderung im anorganischen Reiche angelangt, die der Verfasser in Gemeinschaft mit den Lesern dieses Werkes unternahm, ist beim Abschiednehmen voneinander ein Überblick der Fahrt gewiß am Platze.

Es galt einem Gegenstande der Forschung, der das Hauptmaterial im Bau unserer Erde ausmacht, aber dennoch außerhalb des Kreises der Naturwissenschaftler nicht sehr vielen auch nur in den breitesten grundlegenden Umständen bekannt ist. Und so erklärt es sich, daß im Anblick der Fülle der für den Leser