



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

§. 149. Isomorphie

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84232](#)

ferner ebenfalls geeignet, den Kreis heteromorpher Substanzen in eigenthümlicher Weise zu erweitern: nach S. 250 wird angenommen werden müssen, dass die Boracitsubstanz gleichfalls dimorph ist; die eine Modification bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen genau würfelförmigen Complex doppeltbrechender (rhombischer) Zwillingslamellen, die andere ist jene isotrope reguläre, in welche bei höherer Temperatur der Krystall versetzt wird. Aehnlich verhält sich Tridymit, Leucit, Cristobalit.

§ 149. Isomorphie. So bezeichnet man die Fähigkeit zweier oder mehrer (einfacher oder zusammengesetzter) verschiedener Substanzen von ähnlicher chemischer Constitution, in den Formen eines und desselben Formencomplexes zu krystallisiren oder ähnliche, und in ihren Grunddimensionen sehr nahe stehende Krystallformen zu bilden. Mit dieser Identität oder Aehnlichkeit der morphologischen Verhältnisse pflegt nun auch zugleich eine Aehnlichkeit derjenigen physischen Eigenschaften gegeben zu sein, welche von der Krystallform abhängen. *Mitscherlich* war es, welcher 1819 durch seine Beobachtungen an phosphorsauren und arsensauren Salzen die Lehre von der Isomorphie oder vom Isomorphismus zuerst begründete und den Satz aufstellte, dass analog zusammengesetzte Substanzen gleiche Krystallform besitzen. Die Zusammengehörigkeit ähnlicher Mineralien wird dadurch anschaulich gemacht und in ihren Ursachen erfasst.

Die Isomorphie findet zuvörderst für sehr viele regulär krystallisirende Substanzen statt, welche unter Erfüllung der übrigen Bedingungen in der That als isomorph gelten können, sobald nur der Charakter des Krystalsystems derselbe ist, d. h. sobald sie entweder holœdrisch, oder in gleicher Weise hemiœdrisch ausgebildet sind (z. B. viele gediegene Metalle; Spinell, Chromit und Magnetit; Pyrit und Glanzkobalt). Da jedoch für alle regulären Mineralien die Dimensionen der Grundformen identisch sind, so ist die Isomorphie zwar vollständig vorhanden, aber grossentheils von geringerem Interesse. — Weit wichtiger wird die Erscheinung in den übrigen Krystalsystemen, deren Formencomplexe durch eine Dimensionsverschiedenheit der Grundform getrennt werden, und nur dann als wirklich isomorph (im engeren Sinne) zu betrachten sind, wenn die Grunddimensionen, wo nicht völlig, so doch sehr nahe dasselbe Verhältniss zeigen. In diesen Systemen findet nämlich grösstentheils keine wirkliche Isomorphie, d. h. keine absolute Identität der Form mit völlig gleichen Dimensionen, sondern nur Homœomorphie, d. h. eine sehr grosse Aehnlichkeit der Form mit beinahe gleichen Dimensionen statt.

Die wichtigsten Fälle der Isomorphie bei den nicht-regulären Mineralien bilden folgende Gruppen, deren einzelne Glieder analog zusammengesetzt sind:

Zirkon, Rutil, Polianit, Zinnstein; tetragonal, holœdrisch;

Zirkon	$ZrSiO_4$	$a : c = 1 : 0,6404$	Spaltb. nach ∞P mehr oder weniger vollkommen.
Rutil	$TiTiO_4$	$> = 1 : 0,6442$	
Polianit	$MnMnO_4$	$> = 1 : 0,6647$	
Zinnstein	$SnSnO_4$	$> = 1 : 0,6724$	

Scheelite, Scheelbleierz, Wulfenit; tetragonal, pyram.-hemiœdr.; hemim.

Kupferuranit und Zeunerit; tetragonal.

Wurtzit und Greenockit; hexagonal.

Arsennickel und Antimonnickel; hexagonal.

Korund und Eisenglanz (auch künstliches Cr^2O_3); hexagonal, rhomboœdr.

Kalkspath¹⁾, Manganspath, Eisenspath, Magnesitspath, Zinkspath; hexagonal, rhomboëdrisch;

Kalkspath	CaCO_3	Polkantenw. von R = $105^\circ 5'$	Spalth. nach R.
Manganspath	MnCO_3	* * = $106^\circ 56'$	
Eisenspath	FeCO_3	* * = $107^\circ 0'$	
Magnesitspath	MgCO_3	* * = $107^\circ 22'$	
Zinkspath	ZnCO_3	* * = $107^\circ 40'$	

Apatit, Pyromorphit, Mimetesit, Vanadinit; hexagonal, pyramidal-hemiëdrisch.

Arsen, Tellur, Antimon, Wismut; hexagonal, rhomboëdrisch.

Willemit, Phenakit und Troostit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonsilberblende und Arsen-silberblende; hexagonal, rhomboëdrisch; hemim.

Alunit und Jarosit; hexagonal, rhomboëdrisch.

Antimonglanz, Wismutglanz und Selenwismut; rhombisch.

Skleroklas, Zinckenit, Emplektit und Wolfsbergit; rhombisch.

Arsenkies und Wolfachit; rhombisch.

Enargit und Famatinit; rhombisch.

Aragonit, Cerussit, Strontianit, Witherit; rhombisch mit Zwillingsbildung.

		$\infty P : \infty P$	$\tilde{\infty} : \tilde{\infty}$	Spalth.
Aragonit	CaCO_3	$116^\circ 12'$	$108^\circ 26'$	$\infty \tilde{\infty}$ deutl., ∞P unvollk.
Cerussit	PbCO_3	$117^\circ 14'$	$108^\circ 16'$	∞P zieml. deutl.
Strontianit	SrCO_3	$117^\circ 19'$	$108^\circ 12'$	∞P deutl.
Witherit	BaCO_3	$117^\circ 48'$	$107^\circ 44'$	∞P deutl., $\infty \tilde{\infty}$ unvollk.

Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol; rhombisch ohne Zwillingsbildung.

Manganit, Goethit und Diaspor; rhombisch.

Olivin, Forsterit, Fayalit, Tephroit, Monticellit, Glaukochroit; rhombisch.

Skorodit, Strengit und Reddingit; rhombisch.

Olivenit, Libethenit, Adamin; rhombisch.

Bittersalz und Zinkyvitriol; rhombisch (hierher auch der künstliche Nickelvitriol).

Glaserit und Mascagnin; rhombisch.

Eisenvitriol und Kobaltvitriol; monoklin (hierher auch der künstliche Manganvitriol).

Vivianit und Kobaltblüthe (Hörnesit, Symplesit, Cabrerit); monoklin.

Pikromerit und Cyanochrom; monoklin.

Vgl. noch: Jamesonit, Dufrenoysit und Cosalit. — Parosit und Cordylit. — Mossit und Tapiolit. — Tantalit und Columbit. — Childrenit und Eosphorit. — Erinit, Dihydrit und Mottramit. — Wagnerit und Triploidit. — Kalkuranit, Uranocircit und Urano-spinitt. — Epidot, Piemontit, Hancockit und Orthit. — Harmotom, Desmin und Phillipsit. — Datolith, Homilit (Euklas) und Gadolinit. — Kentrolith und Melanotekit.

Von künstlichen Salzen sei als Beispiel aufgeführt die monokline Gruppe:

	$a : b : c$	β
$\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]^2 + 6\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	$0,7420 : 1 : 0,5003 \dots \dots \dots$	$104^\circ 55'$
$\text{K}_2\text{Zn}[\text{SO}_4]^2 + \dots \dots \dots$	$0,7446 : 1 : 0,5098 \dots \dots \dots$	$105^\circ 27'$
$\text{K}_2\text{Fe}[\text{SO}_4]^2 + \dots \dots \dots$	$0,7512 : 1 : 0,5111 \dots \dots \dots$	$104^\circ 46'$
$\text{K}_2\text{Ni}[\text{SO}_4]^2 + \dots \dots \dots$	$0,7374 : 1 : 0,4965 \dots \dots \dots$	$105^\circ 3'$

1) Wie insbesondere *Tschermak* hervorhob, ist der Kalkspath mit den übrigen rhomboëdrischen Carbonaten eigentlich bloß in der Krystallform und in der groben Spaltbarkeit ähnlich, während sich in allen übrigen Cohäsionserscheinungen, wie in den Aetzeindrücken, der Hervorbringung von Gleitflächen und Schlagfiguren ein durchgreifender Unterschied geltend macht.

	$a : b : c$	β
$K^2Co[SO_4]^2 + 6H_2O$	0,7327 : 1 : 0,4705	$104^\circ 43'$
$K^2Cu[SO_4]^2 +$	0,7701 : 1 : 0,4932	$108^\circ 4'$
$[NH_4]^2Mg[SO_4]^2 +$	0,7376 : 1 : 0,4894	$107^\circ 6'$
$Tl^2Mg[SO_4]^2 +$	0,7422 : 1 : 0,5002	$105^\circ 52'$

Es gibt Elemente, mit deren Vorhandensein in bestimmten Verbindungen sehr häufig eine Isomorphie der letzteren Hand in Hand geht, wenn auch diese Elemente als solche untereinander keineswegs sämtlich isomorph sind. Reihen solcher Elemente sind:

Einwerthig: Cl, Br, J, auch F; ferner K, Na, Li; in einfachen Verbindungen auch $[NH_4]$ und K. — Zweiwerthig: S, Se, auch Te; weiterhin Be, Mg, Zn, Fe, Mn, Co, Ni; sodann Sr, Ba, Pb, bisweilen auch Ca. — Dreiwerthig: Al, Fe, Mn, Cr. — Vierwerthig: Zr, Ti, Sn, auch Si. — Fünfwerthig: P, As, V, Sb, auch Bi. — Sechswerthig: Mo, W, Cr. — Einwerthig und Zweiwerthig: Ag und Cu, Na und Ca. — Dreiwerthig und vierwerthig: Al und Si in mehren Silicaten.

Innerhalb eines und desselben (nicht-regulären) Krystalsystems können hemiédrische und tetartoëdrische Substanzen isomorph sein, wie das Beispiel des rhomboëdrisch-hemiédrischen Eisenglanzes (Polkantenwinkel von $R = 86^\circ$) und des die rhomboëdrische Tetartoëdrie zeigenden Titaneisens ($R = 85^\circ 55'$) erweist, deren Substanzen auch zweifellose Mischkrystalle bilden.

Bei der Abgrenzung der Erscheinungen der Isomorphie sind, da es sich nicht um Identitäten, sondern nur um Aehnlichkeiten handelt, zwei Fragen zu beantworten, erstens wie weit der Begriff der morphologischen Aehnlichkeit, zweitens wie weit derjenige der chemischen Analogie gefasst werden soll.

Die morphologische Aehnlichkeit wird zunächst überall da zugegeben werden, wo Formen vorliegen, welche demselben Krystalsystem angehören und direct einander sehr nahe kommende Winkeldimensionen besitzen. Wie gross in letzterer Hinsicht die Differenzen sein können, um noch das Vorhandensein einer Isomorphie anzuerkennen, muss von der speciellen Beurtheilung, namentlich der sonstigen übereinstimmenden Formentwicklung, von dem Gewicht der vorhandenen chemischen Analogie, von der Fähigkeit, sich an isomorphen Mischungen zu betheiligen, von der Auffassung verwandter Erscheinungen abhängen. So gelten Goethit und Manganit (rhombisch) noch als isomorph, obschon bei dem ersten $\infty P\ 94^\circ 53'$ und $P\infty\ 117^\circ 30'$, bei dem letzteren $\infty P\ 90^\circ 40'$ und $P\infty\ 122^\circ 50'$ misst (demnach nicht unbeträchtliche Abweichungen vorliegen), weil der erstere $FeO[OH]$, der letztere entsprechend $MnO[OH]$ ist, und Eisen- und Manganverbindungen sonst so oft zweifellos isomorph sind; ebenso werden Markasit (FeS^2) und Arsenkies ($FeSAs$) als isomorph betrachtet, trotzdem die Winkel der Grundprismen bei beiden um $5^\circ 7'$ differieren.

Anderseits hat man aber auch innerhalb desselben Krystalsystems Mineralien von analoger Zusammensetzung dann noch als isomorph bezeichnet, wenn sie zwar ganz verschiedene Formen besitzen, aber diese Formen, indem auch sonst der allgemeine Habitus ähnlich ist, wenigstens noch nach rationalen und einfachen Verhältnissen aus einander ableitbar sind. Von diesem Gesichtspunkt aus galten z. B. die nach der allgemeinen Formel $RSiO_3$ zusammengesetzten monoklinen Mineralien Augit und Hornblende als isomorph, weil das Axenverhältniss $a : b : c$ bei dem ersten $1,090 : 1 : 0,589$, bei der zweiten $0,532 : 1 : 0,294$ ist, somit sowohl die Axen a als auch die Axen c sich bei Augit und Hornblende wie ca. $2:1$ verhalten. Das Hornblendeprisma ($124^\circ 30'$) würde, am Augitprisma ($87^\circ 6'$) auftretend, den einfachen Ausdruck ∞P_2 gewinnen, das Augitprisma in Combination mit dem Hornblendeprisma als ∞P_2 erscheinen; auch in den anderen Zonen sind so Hornblendeälichen an

Augitkrystallen krystallonomisch möglich und umgekehrt. — Ja *Rammelsberg* nannte Topas (Axen-Verh. nach ihm 0,528:1:0,954) und Andalusit (A.-V. = 0,998:1:0,704), beide rhombisch krystallisirend, isomorph, weil die Axen *a* im Verhältniss 1:1,9, die *c* im Verhältniss 4:3 stehen. *G. Linck* geht auf diesem Gebiet noch weiter und setzt Eisenspath und Titaneisen mit gänzlich abweichender Spaltbarkeit und Grundform als isomorph, indem bei dem ersten der Winkel $8R:0R = 82^\circ 28'$, bei letzterem der Winkel $5R:0R = 82^\circ 52'$, auch $4R$ des einen und $\frac{5}{2}R$ des anderen beinahe gleiche Neigung zu $0R$ haben. Bei solchen gezwungenen Zusammenstellungen erhebt sich natürlich die Frage, weshalb die betreffenden Substanzen ihren Isomorphismus, sofern dieser faktisch und begründet existiren sollte, nicht in einer augenscheinlicheren Weise zum Ausdruck bringen, sondern ihn nur in solchen Winkelverhältnissen gewissermassen latent besitzen, die an den Formen selbst kaum je verkörpert erscheinen. In der Krystallreihe jeder Substanz wird sich am Ende ein Winkel finden oder als möglich berechnen lassen, der mit irgend einem anderen bei einer zweiten Substanz sich nahezu deckt. Die Rolle, welche die aus guten Gründen gewählte Grundform spielt, darf bei diesen Vergleichungen nicht aus dem Auge verloren werden.

Endlich aber hat man noch den Begriff der Isomorphie dahin zu erweitern versucht, dass dieselbe überhaupt nicht nothwendig eine Identität des Krystallsystems, sondern nur eine Gleichheit oder Annäherung der Dimensionen (gewisser Kantenwinkel) erfordere, wie dies zuerst 1843 von *Laurent* ausgesprochen wurde. Bei dieser Auffassung würden also die Schranken zwischen den Krystallsystemen kein Hinderniss für die Anerkennung der »Isomorphie« bilden. Sofern aber die eigentliche Isomorphie eine Gleichheit oder Aehnlichkeit des Krystallaufbaus in sich schliesst, müssen solche Fälle, wo bei chemisch mehr oder weniger analog constituirten Substanzen blos eine sehr grosse Aehnlichkeit der Kantenwinkel ohne Uebereinstimmung des Krystallsystems vorliegt, als aus ihrem Rahmen ausgeschlossen gelten. Letztere Erscheinung ist daher auch mit dem besonderen Namen des *Isogonismus* bezeichnet worden. Ein Beispiel desselben gibt sich darin kund, dass Substanzen, welche der allgemeinen Formel $RSiO_3$ entsprechen, mit einem Prismenwinkel von $86^\circ - 87^\circ$ in drei verschiedenen Systemen krystallisiren, als Enstatit und Hypersthen rhombisch, als Augit und seine Abarten monoklin, als Rhodonit triklin, und dass auch sonst, trotz der Abweichung des Systems gewisse einzelne Zonen überraschend ähnliche Winkelverhältnisse aufweisen¹⁾.

Es fragt sich aber nicht nur, wie weit der Begriff der morphologischen Zusammengehörigkeit, sondern auch, wie weit derjenige der Constitutions-Analogie im chemischen Sinne gefasst werden soll. Zunächst wird eine Verbindung mit einer anderen als analog constituit gelten müssen, in welcher ein oder mehrere Elemente durch ein oder mehrere gleichwerthige völlig übereinstimmend ersetzt werden, so dass auch die Atomzahl beider Verbindungen dieselbe ist; z. B. Al_2O_3 (Korund) und Fe^2O_3 (Eisenglanz); $FeCO_3$ (Eisenspath) und $MnCO_3$ (Manganspath); SnO_2 (Zinnstein) und TiO_2 (Rutil); auch $Ca^5P^3O^{12}Cl$ (Apatit) und $Pb^5As^3O^{12}Cl$ (Mimetesit); in der That sind die betreffenden Mineralien vollkommen isomorph. Mit Recht wird aber eine Analogie in der chemischen Zusammensetzung auch da noch erblickt, wo ungleichwerthige Elemente sich z. B. in der Weise vertreten, dass in der einen Verbindung 1 Atom eines zweiwerthigen Elements an der Stelle von 2 Atomen eines einwerthigen

1) Ein anderes ausgezeichnetes Beispiel dieser Erscheinung liefern die beiden künstlichen Salze jodsaurer Kalium KJO_3 und jodsaurer Ammonium $[NH_4]JO_3$, beide analog constituit; das erstere krystallisiert im Oktaeder des regulären Systems, welches Kantenwinkel von $109^\circ 28'$ besitzt; das letztere weist als Grundform eine tetragonale Pyramide auf, deren Polkantenwinkel $109^\circ 7'$, deren Randkantenwinkel $110^\circ 42'$ messen, also nur außerordentlich wenig von jenem erstenen Werth abweichen. In einem ähnlichen Verhältniss stehen das wirklich hexagonale schwefelsaure Kali-Lithion (K, Li, SO_4) und das analog constituirte, geometrisch beinahe hexagonale ($\infty P = 119^\circ 57'$) rhombische schwefelsaure Ammoniak-Lithion (NH_4, Li, SO_4).

Elements in der anderen steht, überhaupt sich so ersetzen, dass, unabhängig von der Atomzahl, der chemische Wirkungswert derselbe bleibt; demnach wäre z. B. $\text{Pb}^{\text{II}}\text{S}$ (Bleiglanz) analog constituit mit $\text{Ag}^{\text{I}}\text{S}$ (Silberglanz); ferner $\text{Be}(\text{Al})^{\text{2}}\text{O}^{\text{4}}$ (Chrysoberyll)

mit $\text{H}^{\text{2}}(\text{Al}^{\text{2}})^{\text{O}^{\text{4}}}$ (Diaspor); das Mol. hat zwar bei ersterem 7, bei letzterem 8 Atome, die Summe der chemischen Werthe (16) ist aber bei beiden gleich. Ein anderes Beispiel einer unmittelbaren Isomorphie, wie sie bei atomistisch ungleichartigen und nur vermöge der Äquivalenz relativ-analog zusammengesetzten Verbindungen zu Stande kommt, bietet diejenige zwischen KCl und $[\text{NH}^{\text{4}}]\text{Cl}$ (worin die Gruppe $[\text{NH}^{\text{4}}]$ einwertig wie K ist), oder die zwischen den künstlichen Salzen $\text{K}^{\text{2}}\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{4}} + 6\text{H}^{\text{2}}\text{O}$ und $[\text{NH}^{\text{4}}]^{\text{2}}\text{Mg} \cdot 2\text{SO}^{\text{4}} + 6\text{H}^{\text{2}}\text{O}$. Eine Analogie derselben Art existirt ferner z. B. zwischen dem Salz zwei- und vierwertiger Elemente und einem Sesquioxid, z. B. zwischen den beiden vollkommen isomorphen FeTiO^{3} (Titaneisen) und $(\text{Fe}^{\text{2}})^{\text{O}^{\text{3}}}$ (Eisenglanz); oder zwischen $\text{Be}(\text{Al}^{\text{2}})^{\text{O}^{\text{4}}}$ (Chrysoberyll) und $\text{R}^{\text{2}}\text{SiO}^{\text{4}}$ (Olivin). — $\text{CaW}^{\text{O}^{\text{4}}}$ (Scheelit, tetragonal mit dem Axenverhältniss $a:c = 1:1,537$) ist absolut isomorph mit der künstlich dargestellten Verbindung $[\text{NH}^{\text{4}}]\text{JO}^{\text{4}}$ (tetragonal, $A\text{-V.} = 1:1,537$). — Hierher gehört auch die vollkommene Isomorphie der beiden triklinen Feldspathe Albit ($\text{NaAlSi}^{\text{3}}\text{O}^{\text{8}}$) und Anorthit ($\text{CaAl}^{\text{2}}\text{Si}^{\text{2}}\text{O}^{\text{8}}$); die Valenzensumme für $\text{Na} + \text{Al} + 3\text{Si} = 46$, die für $\text{Ca} + 2\text{Al} + 2\text{Si}$ ebenfalls 46. In ähnlicher Weise kann wohl in Verbindungen Na^{2} durch die zweiwertige Gruppe $[\text{AlCl}]$ gewissermassen ersetzt werden¹⁾.

Einige Beispiele im Mineralreich lassen die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von Fluor (und Chlor) durch Hydroxyl erkennen und erst durch diese Annahme haben sich einfache Formeln ergeben; so sind isomorph $\text{Mg}[\text{MgF}]\text{PO}^{\text{4}}$ Wagnerit und $(\text{Mn}, \text{Fe})[(\text{Mn}, \text{Fe})\text{OH}]\text{PO}^{\text{4}}$ Triploidit; dieselbe Ersetzung zeigt sich auch bei Topas, Apatit, Prosopit, der Gruppe des Humits. Sie kommt zum Ausdruck sowohl in chemischer Hinsicht durch das wechselnde Quantitätsverhältniss von F, Cl und OH, als in krystallographischer durch das sich demgemäß ändernde Axenverhältniss²⁾.

Sehr bemerkenswerth ist es übrigens, dass es auch gewisse Mineralien gibt, welche zu zweien oder dreien in ihrer ganzen Formentwickelung überaus nahe übereinstimmen, ohne dass bei ihnen weder die engere noch die weitere, weder die

¹⁾ Hier mag auch das vielbesprochene Verhältniss von CaCO^{3} (Kalkspath) und NaNO^{3} (Natronalsalpeter) erwähnt werden. Die beiden Mineralien sind überaus genähert in der rhomboedrischen Form ($R = 405^\circ 5'$ und $406^\circ 33'$), beide mit starker negativer Doppelbrechung, spaltbar nach R; auch die übrigen Cohäsionsverhältnisse des Natronalsalpeters stimmen zufolge Tschermak ganz mit denen des Kalkspaths überein: durch Pressung entstehen Gleitflächen nach $-\frac{1}{2}R$, durch Eindrücken einer Messerklinge Zwillinge nach $-\frac{1}{2}R$, ferner sind die Schlagfiguren und Aetz-eindrücke ganz ident. Außerdem erkannten G. Rose und Sénarmont, dass ein rhomboedrisches Spaltungsstück von Kalkspath innerhalb einer gesättigten Lösung von Natronalsalpeter wie in seiner eigenen Substanz rhomboedrisch fortwächst. Alle diese Beziehungen sprechen für die Thatsächlichkeit einer Isomorphie. Doch ist dieselbe auch bezweifelt worden. Groth will dieselbe nicht anerkennen, da von der Möglichkeit, dass salpetersaure und kohlensaure Salze isomorphe Mischungen bilden würden, keine Rede sein könne; Frankenheim betrachtete jenes Fortwachsen nur als ein scheinbares, da es sich in Wirklichkeit bloß um eine anfängliche gesetzmässige und dann weiter fortgesetzte Verwachung verschiedener Mineralien handle, wie etwa zwischen Staurolith und Cyanit. Nimmt man übrigens den Stickstoff mit Kopp als fünfwertig an, so besitzen CaCO^{3} und NaNO^{3} nicht nur gleiche Atomzahl (5) sondern auch gleiche Summe der Wertigkeiten (12). Nicht ohne Belang für die Wirklichkeit einer Isomorphie wären die beiden ferneren Thatsachen, dass der künstliche Natronalsalpeter auch eine rhombische Form hat, welche mit dem anderen Calciumcarbonat, dem rhombischen Aragonit, gleiche Gestalt besitzt und dass nach G. Rose ein Aragonitkristall in einer Lösung rhombischen Kalisalpeters weiterwächst.

²⁾ Bei den künstlich krystallisierten Benzolderivaten konnte jedoch G. Fels eine wirklich isomorphe Ersetzung wenigstens von Cl, Br oder J durch OH nicht constatiren (Z. f. Kryst. XXXII. 1900. 359).

absolute noch die relative Analogie in der Constitution vorläge. So wären z. B. ihrer Form nach isomorph: Aragonit, Bournonit und Kalisalpeter; Augit, Borax und Glaubersalz; Anatas und Chlorquecksilber; Schwefel und Skorodit — alles Mineralien, deren chemische Natur gar keinen gegenseitigen Vergleich gestattet. Hier ist daher mit analoger Krystallform keine chemische Beziehung verknüpft, also auch keine Isomorphie vorhanden.

Das entscheidende Merkmal für die wirkliche Isomorphie zweier analog zusammengesetzter Substanzen besteht darin, dass sie die Fähigkeit besitzen, zusammen zu krystallisiren, und sowohl (als »isomorphe Mischungen«) gemeinschaftlich in variirenden Verhältnissen einen homogenen Krystall aufzubauen, welcher nicht etwa ein mechanisches Gemenge ist, als auch anderseits einzeln aus der gegentheiligen Lösung wie aus der eigenen weiter zu wachsen.

Kopp definiert daher isomorphe Verbindungen als »solche, deren Substanzen in der Art mit gleichem Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen, mit gleichem Erfolg zu der Bildung eines Krystals beitragen können«. *Retgers* stellt an die wirkliche Isomorphie noch das Erforderniss, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle *continuirliche Functionen* ihrer chemischen Zusammensetzung bilden (vgl. S. 343 f.)⁴⁾.

So mischen sich CaCO_3 und MgCO_3 in variablen Proportionen und erzeugen homogene Individuen. — Hängt man einen Krystall von dunkel weinrothem Chromalaun in eine gesättigte Lösung von farblosem Kalialaun, so wächst er darin, wie in seiner eigenen Substanz fort. Doch hat *Klocke* darauf aufmerksam gemacht, dass ein Alaun in isomorpher Lösung anfänglich niemals direct so weiterwächst, wie in seiner eigenen Lösung, indem er sich zunächst mit einzelnen getrennten, scharf begrenzten Fortwachstungen bedeckt, und erst wenn diese seitlich an einander geschlossen sind, der Krystall sich also nun in seiner eigenen Lösung befindet, geht der Weiterabsatz geschlossen und glattflächig vor sich.

Für die Auffassung der Isomorphie ist die Thatsache bemerkenswerth, dass in einer übersättigten Salzlösung hineingebrachte Krystalle eines isomorphen Salzes, aber auch nur diese, eine sofortige Krystallisation hervorbringen; so z. B. krystallisiert aus einer übersättigten Lösung von $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ das Salz heraus durch Einbringen fester Theile von $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; *inactiv*, d. h. die Ausscheidung nicht bewirkend, verhalten sich z. B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Das letztere Salz wird alsdann seinerseits zum Krystallisiren gebracht durch $\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, nicht durch $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gewöhnlicher Alaun gelangt unter solchen Umständen zum Krystallisiren durch Chromalaun, Eisenalaun, nicht aber durch andere reguläre Krystalle, wie Chlornatrium, ein Hinweis darauf, dass es, abgesehen von der Form, auch auf die Aehnlichkeit der Constitution ankommt.

Die nähere Ursache der Isomorphie muss in dem analogen Aufbau des Krystallmoleküls, in der völligen oder doch nahezu völligen Congruenz der Structurformen erblickt werden.

⁴⁾ Bei Annahme dieses Satzes würde allerdings für das Mineralreich die Anzahl der als isomorph wirklich nachweisbaren Substanzen sehr gering bleiben, theils weil natürlich vorkommende Mischkrystalle nicht bekannt sind, oder wo sie auftreten, die Mischungsreihe für solche Feststellungen zu klein ist, theils weil die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften auf Schwierigkeiten stösst (z. B. des spec. Gewichts wegen vorhandener Verunreinigungen, der optischen wegen Impellucidität). — Es ist sehr fraglich, ob es gerechtfertigt ist, dann die Isomorphie zu bezweifeln, wenn trotz aller sonstigen Uebereinstimmung von Substanzen keine Mischungen derselben vorzukommen pflegen. So kennt man allerdings bis jetzt keine Mischungen der Substanzen von Rutil, Zinnstein, Zirkon, obschon für diese durchaus analog zusammengesetzte Gruppe Axenverhältniss, Formausbildung, Zwillingsverwachsung auf die vollendete Isomorphie hinweisen. Eine sehr geringe Neigung zur Mischung ist auch bei den offenbar isomorphen beiden Roth-gültigerzen vorhanden.

Verschieden beantwortet wird die namentlich bei den regulären Mineralien zur Geltung kommende Frage, ob auch Identität der Spaltbarkeit zu den Erfordernissen der Isomorphie gehört; bei der Bejahung derselben könnte dann Steinsalz und Flusspath, oder Chlorsilber und Steinsalz nicht als isomorph betrachtet werden, was allerdings in beiden Fällen annehmbar erscheint; anderseits spricht aber für die Verneinung jener Frage, dass es unangemessen wäre, die Isomorphie von Spinell (mit mangelnder) und Automolit (mit vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit) oder diejenige der tetraëdrischen Zinkblende ZnS (mit dodekaëdrischer) und der tetraëdrischen Manganblende MnS (mit hexaëdrischer Spaltbarkeit) läugnen zu müssen. Vgl. auch die S. 304 aufgeführten Unterschiede in der Spaltbarkeit bei den zweifellos isomorphen Witherit, Aragonit, Cerussit.

Isomorphe Körper pflegen hinsichtlich der auf ihren Flächen hervorgerufenen Aetzfiguren nahe übereinzustimmen, doch können sie aber auch Verschiedenheiten zeigen, wenigstens was die Lage der Aetzindrücke betrifft. So lässt der Kalkspath nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche dreiseitige gleichschenkelige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze der Polecke des Rhomboëders zuwenden. Umgekehrt (mit der Basis nach der Polecke) liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsflächen des isomorphen Eisenpath erzeugten, etwas langgedehnten dreiseitigen gleichschenkeligen Vertiefungen. Dies lässt auf eine entsprechende Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Structur und der Molecularformen dieser Körper schliessen (vgl. dazu die Anmerk. auf S. 304). — Aehnliche Abweichungen kommen nach Jannettax bezüglich des thermischen Verhaltens isomorpher Krystalle vor; beim Kalkspath fällt das Maximum der Wärmeleitung mit der Hauptaxe zusammen, während es beim Dolomit und Magnesitspath normal zur Hauptaxe geht; beim Baryt und Cölestin ist das Wärmeleitungs-Minimum zwar normal zur Hauptspaltungsfläche $\infty\bar{\rho}\infty$, die beiden anderen Axen sind aber mit einander vertauscht, indem das Maximum beim Baryt die Brachydiagonale, beim Cölestin die verticale Axe ist. — Aragonit und Strontianit einerseits, Cerussit und Witherit anderseits, alle formell isomorph, optisch negativ und die spitze Bisectrix parallel der Verticalaxe besitzend, unterscheiden sich dadurch, dass in den beiden ersten die optische Axenebene parallel $\infty\bar{\rho}\infty$ und $\rho < \nu$, in den letzteren jene Ebene parallel $\infty\bar{\rho}\infty$ und $\rho > \nu$ ist. Künstliches Kaliumchromat K^2CrO_4 hat positiven und Kaliumsulfat K^2SO_4 negativen Charakter der Doppelbrechung.

Isodimorphie herrscht zwischen zwei oder mehreren Substanzen, wenn von ihnen eine jede zwei dimorphe Modificationen aufweist, und diese wiederum unter sich zu je zwei in gleicher Weise isomorph sind: die eine Substanz besitzt die beiden Dimorphieen A und B, die andere diejenigen A' und B', und A ist dann mit A', B mit B' isomorph. So sind Kalisalpeter und Natronsalpeter isomorph sowohl im Bereich des hexagonal-rhomboëdrischen als des rhombischen Systems; die Sulfate von Mg, Zn, Ni, Co, Fe, je mit 7 Mol. H^2O (entweder natürlich vorkommend oder künstlich dargestellt) sämmtlich einerseits rhombisch-, anderseits monoklin-isomorph. Eine isodimorphe Gruppe bilden auch TiO_2 (tetragonal als Rutil, rhombisch als Brookit) und SnO_2 (tetragonal als Zinnstein, rhombisch künstlich erhalten). Ferner das Eisenmetaniobat $FeNb_2O_6$ (tetragonal als Mossit, rhombisch als Columbit) und das Eisenmetatantalat $FeTa_2O_6$ (tetragonal als Tapiolit, rhombisch als Tantalit).

Die Verhältnisse der Isomorphie sind dazu angethan, allerhand Schlussfolgerungen betreffs der Heteromorphie aufzustellen, wodurch dem Kreise der heteromorphen Substanzen eine wesentliche Erweiterung zu Theil werden würde. Die rhomboëdrischen Carbonate von Mg, Fe, Mn, Zn sind mehr oder weniger isomorph mit $CaCO_3$ als Kalkspath; die rhombischen Carbonate von Ba, Sr, Pb sind isomorph mit $CaCO_3$ als Aragonit; wegen der Dimorphie von $CaCO_3$ ist es daher an sich wahrscheinlich, dass

die übrigen als rhomboëdrisch bekannten Carbonate auch in der rhombischen Aragonitform, und umgekehrt die bis jetzt nur als rhombisch bekannten auch in der rhomboëdrischen Kalkspathform krystallisiren können, wenngleich die wirkliche Zweigestaltigkeit bis jetzt sicher blos bei dem Kalkcarbonat angetroffen wurde. In der That hat auch der Plumboalcit, eine Mischung von CaCO_3 und PbCO_3 , die Form des Kalkspaths, zur Unterstützung jener Folgerung, dass das Bleicarbonat als solches rhomboëdrisch krystallisiren könnte; auch gibt es rhomboëdrische Kalkspathe mit einem Gehalt an SrCO_3 oder an BaCO_3 . In solchem Falle, wo es sich nicht um eine offbare Dimorphie reiner krystallirter Substanzen handelt, sondern die Dimorphie nur durch eine Beteiligung an Mischkrystallen realisirt und zu erschliessen wäre, redet Brauns von Kryptodimorphie; PbCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 wären also kryptodimorph, CaCO_3 offen dimorph. — Die Silicate Mg^2SiO_4 , Fe^2SiO_4 , Mn^2SiO_4 und deren Mischungen sind isomorph rhombisch (Forsterit, Fayalit, Olivin, Tephroit); die entsprechenden Zn^2SiO_4 (Willemit), Be^2SiO_4 (Phenakit) isomorph rhomboëdrisch. Da nun im Tephroit auch Zn^2SiO_4 vorkommt, und da es umgekehrt ein rhomboëdrisches, dem Willemit isomorphe Mineral gibt, der Troostit, in welchem neben Zn^2SiO_4 stets Mn^2SiO_4 (oft auch Mg^2SiO_4 und Fe^2SiO_4) vorkommt, so darf man glauben, die neutralen Silicate von Mg, Fe, Mn auch in der rhomboëdrischen Willemitsform, diejenigen von Be, Zn auch in der rhombischen Olivinform zu finden. — Das Kupfer krystallisiert regulär, das Zink künstlich hexagonal, gleichwohl sind die künstlichen Legirungen Cu^mZn^n (Messing, Rothguss) regulär; daraus würde folgen, dass auch das Zink regulär krystallisiren könne. Zinn ist nur tetragonal, Eisen nur regulär bekannt; dennoch sind die Legirungen Fe^mSn^n tetragonal. Sehr sonderbar ist, dass Goldamalgam Au^2Hg^3 tetragonal ist, da doch sowohl Gold als Quecksilber nur regulär krystallisiren und auch das Silberamalgam dem regulären System angehört.

Wenn überhaupt, wie dies häufig der Fall ist, analog constituirte Verbindungen wider Erwarten nicht isomorph sind, so liegt die begründete Vermuthung nahe, dass dies eine Folge ihrer Hetermorphie ist, und wir von den zwei Gestalten bis jetzt nur bei der einen Verbindung die eine, bei der anderen die andere kennen.

Mitunter hat sich die Richtigkeit derartiger Speculationen bestätigt. Ag^2S war bekannt als regulärer Silberglanz, das analog constituirte Cu^2S als rhombischer Kupferglanz, und ausserdem war Cu^2S künstlich in regulärer Form erhalten sowie im regulären Jalpait mit Ag^2S zusammenkrystallisiert gefunden worden; der Schluss lag somit nahe, dass auch umgekehrt Ag^2S rhombisch krystallisiren könnte, wie es in der That bei dem rhombischen Silberkupferglanz $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Ag}^2\text{S}$ der Fall ist. — Schwefelzink ZnS krystallisiert gewöhnlich regulär als Zinkblende, das so ähnliche Schwefelcadmium CdS hexagonal als Greenockit; diese Differenz musste Wunder nehmen, bis man ZnS auch in hexagonalen Krystallen künstlich darzustellen vermochte und natürlich als Wurtzit fand; es ist darnach kaum zweifelhaft, dass es auch umgekehrt reguläres CdS gibt. — Der für sich anfangs nur rhombisch bekannte Zinkvitriol krystallisiert mit monoklinem Eisenvitriol in monoklinen Mischkrystallen; schien er deshalb auch selbst monokliner Form fähig zu sein (wie der analog zusammengesetzte Magnesavitriol tatsächlich rhombisch und monoklin dimorph war), so wurde er später in monokliner Gestalt künstlich dargestellt.

Dass bei einer durch solche Folgerungen supponirten Hetermorphie eine Substanz dennoch bis jetzt blos in der einen Form gefunden wurde, dies liegt möglicherweise daran, dass diese es ist, welche der stabileren Gleichgewichtslage der Moleküle entspricht, während die andere, bis jetzt nur vorauszusetzende Modification mit unbeständigerem Molecularzustande verknüpft ist (wie z. B. die monokline Form des Schwefels) und sie sich deshalb nur in Mischungen kundgibt, wo sie sich an eine andere stabile und eminent krystallisationsfähige isomorphe Substanz anlehnen kann. So scheint das Bleicarbonat nur da rhomboëdrisch krystallisiren zu können, wo es sich mit Kalkspathsubstanz an dem Aufbau eines Individuumis betheiligt.

Anm. 1. Als Morphotropie bezeichnete *Groth* diejenige Einwirkung auf die Form, welche bei einer krystallisirbaren Substanz vermöge der Substitution des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen in gesetzmässiger Weise hervorgerufen werde. Bei den von ihm zunächst an organischen Substanzen darüber angestellten Untersuchungen hat sich die Änderung theilweise derart herausgestellt, dass bei rhombisch krystallisierten Substanzen zwei Axen fast ihre Werthe behalten, und nur die dritte sich stärker verändert. Mit der Substitution von Cl gegen H im rhombischen Benzol stellt sich das monokline System ein; in der Derivatenreihe des Naphthalins bringen Br und Cl gleiche morphotropische Wirkung hervor, sind isomorphotrop.

Betrachtet man die Morphotropie als die aus der partiellen Änderung der Zusammensetzung resultirende gesetzmässige Änderung der Form, so würde dieselbe gewissermassen einen speciellen Fall der Isomorphie darstellen. Sie würde abhängen von der Art des neu eintretenden Atoms oder Atomcomplexes, von der Disposition der zum Ausgang gewählten Substanz, solche Veränderungen an sich zu erfahren, von dem Maass der Symmetrie-Eigenschaften, welche sie besitzt, wohl auch von der Grösse des Moleküls. Die morphotropische Wirkung könnte über die Schranken hinwegsetzen, welche die geometrischen und physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Krystallsystemen aufrichten. — Hauptsächlich haben diese Betrachtungen Bedeutung für die Krystallisation der organischen Kohlenstoffverbindungen und anderer künstlich erzeugter Substanzen. Immerhin hat sich herausgestellt, dass vielfach in den homologen Derivaten sich die morphotropische Kraft der eintretenden Gruppen nicht in derselben gleichsinnigen Weise geltend macht, also die Beziehungen nicht constant sind¹⁾.

Anm. 2. Eine Untersuchung der monoklinen Doppelsalze von der allgemeinen Form $\text{RR}[\text{SO}_4]^2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wobei R = K, Rb, Cs und R = Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, sowie der neutralen Sulfate und der Selenate von K, Rb, Cs, hat *Tutton* zu dem wichtigen Schluss geführt, dass hier die morphologischen und physikalischen Eigenschaften dieser isomorphen Substanzen Funktionen des Atomgewichts der unter einander vertauschbaren, derselben Gruppe des periodischen Systems angehörigen Elemente sind (Z. f. Kryst. XXI. 1893. 491; XXIV. 1895. 4; XXVII. 1897. 443; XXIX. 1898. 63; vgl. auch *Muthmann* über die Permanganate jener Alkalimetalle, ebendas. XXII. 1894. 527). Nach *G. Linck's* Annahme ist dies eine allgemein gesetzliche Thatsache, welche er als katamere Eutropie oder Eutropie schlechthin bezeichnet (ebendas. XXVI. 1896. 280).

§ 150. Isomorphe Mischungen. Eine für die Chemie wie für die Mineralogie äusserst wichtige (auch schon im vorigen Paragraph angedeutete) Thatsache ist es, dass isomorphe Elemente oder Verbindungen in schwankenden und unbestimmten (d. h. stöchiometrisch nicht abgemessenen) Verhältnissen zu einem homogen erscheinenden Individuum zusammenkrystallisiren können, welches dann vermöge seiner Form mit in die isomorphe Gruppe hineingehört. Hier finden

1) Auffallend ist das gegensätzliche Verhalten von Ca einerseits, Mg, Fe, Mn, Zn anderseits. Die Form der Carbonate, Sulfate, Silicate ändert sich oft nur in ganz geringfügiger Weise, wenn statt des Mg die entsprechenden Mengen von Fe, Mn, Zn eintreten. So sind z. B. MgSiO_3 und FeSiO_3 im rhombischen Enstatit und Hypersthen völlig isomorph. Dagegen verändert sich die Krystallform ganz erheblich, wenn anstatt des Mg das Ca in die Verbindung eintritt: das analoge CaSiO_3 ist als Wollastonit monoklin und auch sonst mit den vorigen formell nicht zu vergleichen. Ebenso sind Magnesitpath MgCO_3 und Eisenspath FeCO_3 durchaus isomorph, während Kalkspath CaCO_3 zwar auch morphologisch und in der Spaltbarkeit übereinstimmt, aber in anderen Cohäsionsverhältnissen (Schlagfigur, Aetzfigur) abweicht. Der Gegensatz zeigt sich auch

darin, dass in der Spinellgruppe $\text{RR}'\text{O}_4$ das zweierthige R aus Mg, Fe, Mn, Zn bestehen kann, aber Ca nie in diese Verbindungen eintritt. — Die Carbonate von Ca, Ba, Sr, Pb sind zwar alle völlig isomorph, aber das Sulfat von Ca (Anhydrit) kann nicht als isomorph mit den Sulfaten von Ba, Sr, Pb gelten.