

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 Atomprozente Li auf, Li nimmt 70 Atomprozente 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 inmischbar.

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—AgCd₃; NaCl—KCl; CaCO₃—MgCO₃.

Homöotyp und mischbar):

- Unterschiede bezgl. Parametern
Mg—Cd;
- Unterschiede bezgl. Symmetrie
Cu—γ-Mn; Pb—In;
- Unterschiede bezgl. Ordnung
α-Fe—NiAl; Cu—AuCu₃;
- Unterschiede bezgl. Zellinhalt und Punktlagenbesetzung
β-PbF₂—α-BiF₃ (Flußspattyp mit Auffüllung bzw. BiF₃-Typ mit Lücken);
NiTe—NiTe₂ (NiAs-Typ—CdI₂-Typ);
Periklas (MgO)—Spinell (MgAl₂O₄)—γ-Korund (Al₂O₃);
Triphylin (LiFePO₄)—Heterosit (FePO₄);
- Unterschiede bezgl. Topologie bei gleichen Koordinationszahlen
MgCu₂—MgZn₂; Al—Mg
γ-Fe (kub. flz.)—Co (hex. d. K.P.)
Ir—Os (Osmiridium);
- Kombinationen von a—
Cu—Zn (e und a)
Fe₃O₄ (Magnetit)—FeTiO₃ (Ilmenit) (d und e)
(Titanomagnetit einerseits, Magnetoilmenit andererseits).

Heterotyp und mischbar:

| | |
|--|---|
| Mg—I ₄ | praktisch vollständig mischbar |
| KCl—TlCl | praktisch vollständig mischbar |
| LiF—MgF ₂ | 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 ₂ Al ₂ Si ₂ O ₈ —CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | (Nephelin—Anorthit) |
| NaAlSiO ₄ —SiSiO ₄ | (Nephelin—Quarz, einseitig mischbar auf Nephelin-Seite) |
| Zn ₂ SiO ₄ —Mn ₂ SiO ₄ | (Willemit, Troostit—Roeperit, Tephroit) |
| Mg ₃ Sb ₂ —Zn ₃ Sb ₂ | (einseitig weitgehend mischbar auf Mg-Seite). |

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

²⁾ Die Mischbarkeit braucht nicht immer vollständig zu sein.

Über Isomorphie und Mischbarkeit typisch organischer Substanzen (Molekulgitter)*)

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

Inhalt: A. Einführung — B. Wichtige Einzelerkenntnisse: 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 Molekulgitterbildnern 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 Röntgentechniken als recht spröde erwies, so daß die Strukturforschritte 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 Molekulgitter 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 allgemeine Erkenntnisstand scheint mit dem erheblichen Zuwachs an wichtigen Einzelerkenntnissen 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 werden¹⁾. Nach ihnen beinhaltet der Isomorphiebegriff stets sowohl metrische als auch energetische Faktoren, wobei für den Kristallzustand²⁾ erstere durch den Isotypiebegriff (analoges Schwerpunktsgitter), letztere, allerdings nur mittelbar³⁾, durch den empirischen Sachverhalt der homogenen Mischbarkeit (oder eines anderen, den energetischen Einfluß wiedergebenden Sachverhalts, z. B. orientierte Aufwachstung bzw. physiologischer Test) erfaßt

¹⁾ Vgl. Referat C. W. Correns, erscheint demnächst.

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

³⁾ Über ihre unmittelbare Erfassung vgl. 35a bei S. 212 usf.

* Nach einem Vortrag anlässlich der Isomorphiearbeitstagung in Göttingen, 9. Oktober 1943.

werden. Selbst beste geometrische Kristallanalogien allein, d.h. Isotypie allein oder lückenlose Mischbarkeit allein bilden also noch keinen ausreichenden Isomorphienachweis.

Wenn im folgenden dennoch in erheblichem Maße insbes. auf bloße Mischbarkeitsbefunde als Isomorphiekriterium zurückgegriffen wird, so geschieht das lediglich aus Mangel an morphologisch-strukturellen Unterlagen. Einordnung und Deutung der im folgenden behandelten Systeme können also nicht in allen Fällen als endgültig angesehen werden und lassen insbes. mit der fortschreitenden morphologischen (phänomenologischen und strukturellen) Forschung Korrekturen erwarten.

B. Wichtige Einzelerkenntnisse.

I. Älterer Forschungsabschnitt (bis 1912).

Bei dem bereits gekennzeichneten ungewöhnlich spröden Verhalten der organischen Materie konnte es nicht verwundern, daß es trotz intensiver Bemühungen namhafter Forscherpersönlichkeiten, wie *P. v. Groth*, vor Einführung der modernen Röntgen- und sonstigen Strukturbestimmungsmethoden kaum gelang, nennenswerte allgemeinere Erkenntnisse über den Fragenkomplex der Isomorphie wie der isomorphen Mischbarkeit typisch organischer Substanzen zu gewinnen. Immerhin wurden doch einige prinzipiell wichtige Erfahrungsregeln aufgefunden.

a) Nach *P. v. Groth* (1) gilt:

1. Die Atome *F*, *Cl*, *Br* und *J* vermögen sich i. allg. auch in typisch organischen Substanzen, d. h. also in unpolarer Bindung, unter weitgehender Wahrung der Kristallgestalt zu ersetzen, d. h. sie sind isomorph austauschbar und somit selber isomorph⁴⁾. Dies gilt sowohl für aliphatische als auch für aromatische Verbindungen sowie in kleinen, mittleren und großen Molekülen (Beispiele Tab. 3a).

2. Auch der Austausch von *Cl*, *Br* und *J* durch die *Atomgruppe CH₃* führt in aliphatischen wie aromatischen Verbindungen i. allg. zu isomorphen, d. i. gemäß zugrunde gelegter Definition, zu „isotypen“ und homogen mischbaren Varianten (Beispiele Tab. 3a).

b) *G. Bruni* (2) stellte für offene Ketten den folgenden Satz auf: „Gesättigte Verbindungen liefern feste Lösungen mit den zugehörigen doppelt bzw. dreifach gebundenen trans-Abkömmlingen, nicht aber mit den entsprechenden cis-Verbindungen.“ Beispiel:

C6H5-CH2-CH2-C6H5 Dibenzyl C6H5-CH=CH-C6H5 trans-Stilben C6H5-C≡C-C6H5 Tolan

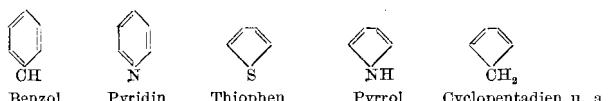
Neue Versuche von *G. Viseur* (3) schränken die Gültigkeit dieser Regel, jedenfalls für gesättigte und Äthylen-Abkömmlinge, jedoch stark und vorläufig unkontrollierbar ein (weiteres s. B IIb).

G. Bruni verdanken wir ferner die Erkenntnis, daß in Ketten mit Doppelbindung eine oder beide *CH*-Gruppen durch *N*-Atome ersetzt werden können, ohne daß die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, erlischt. Beispiele:

C6H5-CH=CH-C6H5 trans-Stilben C6H5-CH=N-C6H5 Benzalanilin C6H5-N=N-C6H5 trans-Azobenzol

c) Für Ringsysteme fand *F. Garelli* (4) folgende recht allgemeine Regelmäßigkeiten, die jedoch in ihrer wahren Bedeutung und Tragweite auch heute noch wenig erkannt sind und demgemäß gänzlich unmotiviert erscheinende Ausnahmen erleiden:

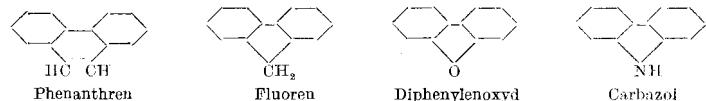
1. Cyclische Grundstoffe derselben Ordnung (d. h. mit gleich viel Ringen) können miteinander zusammen kristallisieren. Hierbei scheint es bis zu einem gewissen Grade ohne Bedeutung zu sein, ob es sich um isocyclische oder heterocyclische, aromatische oder hydrierte Ringsysteme handelt [(2), S. 56]. Beispiele:



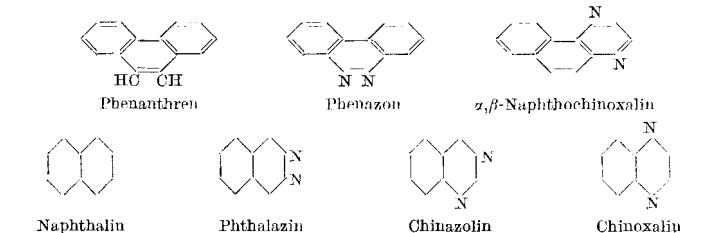
Vorstehende Beziehungen sind i. allg. bei den monocyclischen Systemen am geringsten, deutlicher bei den dicyclischen und am ausgeprägtesten bei noch höhercyclischen Verbindungen. So fällt Furan aus obiger Reihe

⁴⁾ Die *Niggische Bezeichnung „diadoch“* erscheint für unbestimmte Austauschmechanismen richtig und nützlich. Sie bedeutet für den Austausch in isomorphen Kristallgebäuden aber keinen vollwertigen Ersatz für die Bezeichnung „isomorph“, da ihr ein morphologischer Inhalt nicht innewohnt. Auch die isomorph austauschbaren Bausteine selber sollen daher mit *Mitscherlich* u. *Groth* als „isomorph“ bezeichnet werden.

gänzlich heraus (vgl. auch Tab. 3b), und auch die Beziehungen zwischen den übrigen Gliedern der obigen Reihe sind, das Paar Benzol/Thiophen ausgenommen, recht mäßig, während in der Reihe der folgenden tricyclischen Abkömmlinge bereits sehr nahe morphologische und Mischbarkeitsbeziehungen bestehen:



2. Die Fähigkeit cyclischer Systeme zum Zusammenkristallisieren erlischt, wenn mehr als 1 Stickstoff-Atom im gleichen Ring vorhanden ist. So bilden die folgenden Substanzen nach *Garelli* keine Mischkristalle:



Nach neueren Untersuchungen von *Pascal* (5) sind zwischen Benzol-Ring, 1,3-Diazin-Ring und 1,3,5-Triazin-Ring aber sehr wohl kristallographische Beziehungen zu erwarten, während andererseits Aromate und Hydroaromate vielfach keinerlei Mischbarkeits- oder sonstige Isomorphiebeziehungen aufweisen. Gültigkeit und Ausnahmen dieser *Garellischen Regeln* sind vorläufig also mit großer Vorsicht anzusehen. Das gilt um so mehr, als insbesondere *Garellis* Ergebnisse fast nur aus kryoskopischen Anomalien erschlossen worden sind [(2, 4b), dort alle weitere Literatur].

d) Außer den genannten Pionieren und ihren Mitarbeitern haben sich zwar noch viele andere Forscher mit der Kristallchemie der organischen Substanzen befaßt, doch geschah dies meist in Verfolg andersartiger Fragestellungen bzw. ohne größere Gesichtspunkte. Zu allgemeineren Erkenntnissen oder entwicklungsfähigen Gedanken sind sie demgemäß auch nicht gelangt [z. B. *B. W. Muthmann* (6), *F. Küster* (7), *O. Lehmann* (8), *L. Vignon* (9), *G. Bodländer* (10)].

II. Neuerer Forschungsabschnitt (seit 1912).

a) Pseudoatome und Hydrid-Verschiebungssatz.

Eine wirklich Erfolg versprechende Bearbeitung der Kristallchemie der organischen Substanzen und damit auch ihrer Isomorphieprobleme wurde erst möglich mit der Einführung der modernen Röntgen- und sonstigen Strukturbestimmungsmethoden sowie mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse über Bau- und Bindungsweise der Atome und Atomgruppen in der Moleköl und der Molekeln im Kristall. Erst hiermit eröffnete sich auch ein wirkliches Verständnis für die von *Groth*, *Bruni*, *Garelli* u. a. gefundenen empirischen Beziehungen. Der erste grundlegende Erkenntnisfortschritt, der auf dieser Basis gelang, war die Schaffung des Begriffes der Pseudoatomie und ihrer Systematik (Tab. 1) durch

Tabelle 1.
Grimmscher Hydrid-Verschiebungssatz.

| IV | V | VI | VII | O | I |
|---------|---------|----------------------------|---|---|-----------------------------|
| C | N CH | O NH OH ₂ | F OH NH ₂ CH ₃ | Ne PH OH ₂ NH ₂ CH ₄ | Na ⁺ -- -- |
| | | | | | |
| P As | S Se | Cl Br | Ar | K ⁺ Rb ⁺ | |

H. G. Grimm (11). Diese Systematik besagt, daß Atome und Pseudoatome derselben Spalte des Periodischen Systems (homologe Atome und Pseudoatome) vergleichbaren Elektronenaufbau besitzen und demgemäß nahe chemische und kristallchemische Analogien erwarten lassen sollten. Insbes. ist, wie bei homologen Atomen, i. allg. isomorpher Austausch im Kristallverband anzunehmen. Gänzlich neuartig sind diese Gedankengänge zwar keineswegs, wie die längst bekannten „isomorphen“ Atomionen und „Pseudoatomionen“ $F^{-1}-OH^{-1}$ und $K^{+1}-NH_4^{+1}$ zeigen. Allerdings sind dies freie Ionen und nicht, wie bei typisch organischen Substanzen stets der Fall, aufgeladene oder nicht aufgeladene unpolare gebundene Atome bzw. Pseudoatome.

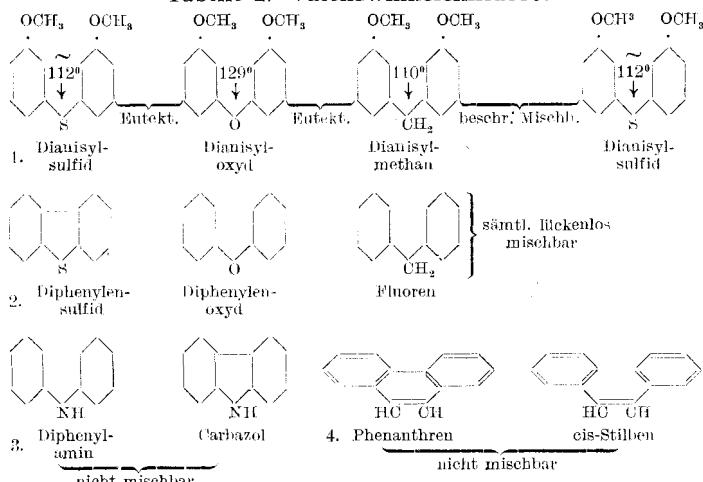
Schon die erste Nachprüfung der Konsequenzen der Pseudoatomvorstellung durch *H. G. Grimm* selber u. Mitarb. (11b) bestätigte die Erwartungen in zahlreichen Fällen und erhärtete damit die grundsätzliche Bedeutung und Fruchtbarkeit der Pseudoatomvorstellung für die Kristallchemie der organischen Substanzen und damit auch für das Isomorphieproblem. Von *H. G. Grimm* selber und anderen Autoren aufgefundene Unstimmigkeiten und Widersprüche besagen demgegenüber nichts Wesentliches gegen die Pseudoatomvorstellung an sich, sondern nur gegen ihre zu schematische Handhabung [z. B. Nichtberücksichtigung der Ladungszustände, insbes. des Ladungssinnes (12)] und seine zu unentwickelte Form. Es fehlt offensichtlich noch an jenen Erkenntnissen, die in der Kristallchemie der anorganischen Substanzen durch den Begriff der Kommensurabilität (13) gekennzeichnet werden, wie *H. Steinmetz* (14) schon sehr frühzeitig erkannte.

b) Valenzwinkel und Isomorphie.

Von ähnlich allgemeiner Bedeutung für Isomorphie und Mischbarkeit der organischen Substanzen, wie Erkenntnis und Systematik der Pseudoatome, ist weiterhin das Problem der Valenzwinkelung, denn Atome + Pseudoatome als eigentliche Grundbausteine der typisch organischen Substanzen und Valenzwinkelgerüst bestimmen letztlich nicht nur alle Molekulargestaltung, sondern damit zugleich auch Kristallgestalt und Isomorphie. Dieses zweite allgemeine Problem der organischen Kristallgebäude und ihrer Isomorphiebeziehungen ist zwar schon von *Ciamician* und *Garelli* [(4b), S. 3/4] aufgegriffen worden. Wirkliche Erkenntnisse gelangen jedoch erst in jüngster Zeit und mit Einsatz modernster Strukturbestimmungsmethoden. Wir verdanken sie insbes. *A. Lüttringhaus* u. Mitarb. (15). Im folgenden seien einige Beispiele, die zugleich als Detailbetrachtung für Tab. 3b gelten können, angeführt (Tab. 2).

1. Ringoffene und ringgeschlossene Formen.

Tabelle 2. Valenzwinkeleinflüsse.



Nach dem Hydrid-Verschiebungssatz sollten die Beispiele der Reihen 1 und 2 der vorstehenden Tabelle isomorph und mischbar sein. Wenn das bei Reihe 1 nicht bzw. kaum der Fall ist, so hat das, wie *Lüttringhaus* u. Mitarb. (15) zeigen konnten, seinen Grund zunächst in der Verschiedenheit des Valenzwinkels am S bzw. O bzw. CH_2 (s. Tabelle), zum andern darin, daß die Benzol-Ringe ihre freie Drehbarkeit betätigen und in der einzelnen Molekel daher i. allg. nicht in derselben Ebene liegen (das gilt insbes. für Dianisylmethan). Schließt man jedoch diese „offenen“ Konfigurationen zu Ringsystemen, so werden einmal die Valenzwinkel hinreichend angeglichen, zum andern aber auch die Benzol-Ebenen in eine Ebene gebracht (Reihe 2). Die geschlossenen Ringsysteme haben also praktisch gleiches Valenzwinkelgerüst und unterscheiden sich nur noch durch einfachen Atom- bzw. Pseudoatomaustausch. In dieser Verknüpfung sind die Atome und Pseudoatome O, S, CH_2 (dgl. NH) also offensichtlich kommensurabel und im Kristallverband demgemäß isomorph austauschbar.

Nach vorstehendem ist nun auch verständlich, warum die von Ciamician u. Garelli diskutierten Substanzpaare Diphenylamin/Carbazol und Phenanthren/cis-Stilben (s. Tabelle 2) nicht mischbar sein können, obwohl in beiden Fällen

nicht einmal Atom- oder Pseudoatomaustausch vorliegt. Es ist der grundsätzliche Unterschied einer „ringoffenen“⁽⁵⁾ Konfiguration gegenüber dem geschlossenen Ringsystem, der sich hier auswirkt und zwei nicht kommensurabile Zustände des Pseudoatoms NH bzw. der Gruppe CH=CH bedingt (tatsächlich sind Äthylen-Doppelbindung und aromatische „Doppel“-Bindung wohl niemals kommensurabel, wie die Beispiele unter C zeigen werden).

Die Untersuchungen von Lüttringhaus u. Mitarb. führten weiter zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Bindungsrichtungen des C-Atoms unabhängig von der Größe der anhängenden Liganden den idealen Tetraederwinkel erstaunlich genau innehalten (vgl. Tab. 2, Reihe 1). Entsprechende Stabilität besitzen ebenfalls die Valenzwinkel in aromatischen Ringen.

2. Gestreckte Molekelformen (trans-Formen)

Weit weniger empfindlich gegen einfachen oder gekoppelten homologen Atom- bzw. Pseudoatomtausch als „ringoffene“ Konfigurationen sind recht allgemein gestreckte Molekelformen, die in dieser Hinsicht also den geschlossenen Ringsystemen an die Seite zu stellen sind (Beispiele s. Tab. 4). Auch diese Unempfindlichkeit der gestreckten Formen ist nunmehr leicht erklärbar, denn bei ihnen spielt das Valenzwinkelproblem ersichtlich nur eine geringe Rolle, wie die Beispiele Abb. 1 (nach Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr., Abt. A, Strukturber.) zeigen, weil die Achsen der in trans-Stellung befindlichen Molekelflügel wegen der Zickzackwinkelung (bzw. allgemein der gestreckten Form) der zentralen Gruppe meist genügend parallel liegen, so daß aromatische Ringe als Flügelgruppen sich durch Betätigung der freien Drehbarkeit leicht parallel stellen können. Die Parallelorientierung aromatischer Ringebenen ist aber offensichtlich eine wichtige Voraussetzung für Isomorphie wie Mischbarkeit.

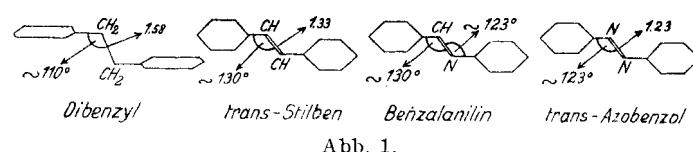


Abb. 1

Bei gleichartiger Besetzung der Kerne der zentralen Gruppe (z. B. Stilben) liegt offenbar strenge Parallelität der Benzol-Ringe vor, bei verschiedener Besetzung, z. B. Benzalanilin, nur ungefähre (s. Abb. 1). Mit letzterer Abweichung von der strengen Parallelstellung der Ringe derselben Moleköl würde das etwas abweichende Mischbarkeitsverhalten des Benzalanilins innerhalb der Gruppe Stilben/Azobenzol/Benzalanilin übrigens gut in Einklang stehen. Das Herausfallen des Mischbarkeitsverhaltens (17) von Dibenzyl aus der Gruppe Stilben/Tolan/Azobenzol hingegen hat andere Gründe. Es beruht offenbar auf dem planaren Bau der drei letzteren Molekölern, denn ein ausgesprochen nichtplanarer Bau (s. Abb. 1) der Dibenzyl-Moleköl in der stabilen Kristallart gegenübersteht. Im Mischverband mit z. B. Stilben ist also eine erzwungen planare Dibenzyl-Moleköl anzunehmen. Trans-Konfigurationen sind also i. allg. miteinander kommensurabel und gestatten demgemäß weitgehenden Austausch.

Mit Hinblick auf Valenzwinkelung bzw. Kommensurabilität können wir die organischen Substanzen also in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Gestreckte Formen.
 2. Ringoffene Formen.
 3. Geschlossene Ringe und Ringsysteme.

c) Isomorphie und Mischbarkeit bei Substanzen mit linearem Formtypus des einzelnen Kristallbausteines

Das in neuerer Zeit recht intensiv betriebene Studium der normalkettigen Paraffine, Paraffinalkohole, Paraffin-carbonsäuren u. a. n-Paraffin-Abkömmlinge hat ergeben, daß näher benachbarte Homologe dieser Substanzen im kristallin festen Zustand allgemein gut bis lückenlos mischbar sind, und zwar unabhängig davon, ob die Partner beiderseits geradzahlige oder ungeradzahlige oder gerad-ungeradzahlige Glieder sind [(18) bis (22)]. Beispiele:

⁵⁾ So sollen im Gegensatz zu den trans- bzw. gestreckten Formen alle cis- bzw. gleichsinnig gewinkelten Formen mit *Lettré* (16) genannt werden.

Hexadekan-Heptadekan-Oktadekan bilden MK. Typ I. (18). Hexadekanol-Heptadekanol-Oktadekanol bilden MK. Typ I bzw. III. (18). Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ bilden MK. Typ I.

Nach *Francis, Piper u. Malkin* (20) dürfen bei n-Paraffinen mit Kettenlängen von etwa C_{10} — C_{30} bis zu 3 Glieder überzählig sein, ohne daß die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, aufhört. Nach *Slagle u. E. Ott* (21) dürfen die Kettenlängen jedoch, insbes. bei Kristallisation aus der Schmelze, erheblich stärker differieren. Die der Molekellangachse zugeordnete Röntgenperiode verhält sich hierbei recht streng nach dem *Vegardschen Additivitätsgesetz*, so daß die verschiedenen Kettenlängen sich also ganz analog verhalten wie verschiedene große Ionen in einem Mischkristall. Bei Kristallisation aus Lösung finden jedoch auch letztere Autoren deutlich engere Toleranzgrenzen der Mischbarkeit. Trotz dieses an die Flüssigkeiten anklingenden Mischbarkeitsverhaltens der langkettigen Substanzen zeigen auch sie also noch deutlich auswählende Tendenz beim Zusamminkristallisieren. Bei sehr langen Ketten (ab etwa 130 Glieder) verschwindet jedoch die die Molekellänge messende Röntgenperiode, da die dann spärlichen Molekelenden keine hinreichenden Diskontinuitäten für die Röntgenstrahlen mehr bedeuten (22). Der Mischcharakter einer Phase ist in diesen Bereichen röntgenographisch also nicht mehr erfassbar.

Das Mischbarkeitsverhalten dieser langkettigen Substanzen erweckt also den Anschein, als ob sie, entsprechend ihren geringen Kristallbildungskräften, auch im kristallin festen Ordnungszustand noch deutliche Anklänge an das Flüssigkeitsverhalten bewahrt haben. Dennoch darf daraus nicht gefolgt werden, daß diese Mischbarkeit darum molekell- bzw. kristallstrukturell unspezifisch ist. Ganz das Gegenteil ist der Fall, wie insbesondere *C. Weygand* (23) gezeigt hat und wie im folgenden an einem Beispiel kurz angedeutet sei. [Da sehr viele normalkettige Paraffin-Abkömmlinge, wie Alkohole, Carbonsäuren, Amide, Anilide, Methylester, Methyl-Alkylketone, nicht hingegen Äthylester, Äthylalkylketone usw., nach dem bekannten Prinzip der Doppelmolekelpbildung gebaut sind (24, 25) und damit sämtlich eine Art Pseudokohlenwasserstoff bilden, soll als Beispiel eine besonders gut untersuchte Pseudokohlenwasserstoff-Gruppe gewählt werden.]

Gemäß den phänomenologisch-morphologischen Untersuchungen [in Anlehnung an *P. Niggli* (26) hinfertig kurz als „phänotyp“ bezeichnet] von *C. Weygand* u. Mitarb. (27) und den röntgenographischen Ergebnissen von *Ch. E. Clarkson* u. *Th. Malkin* (28) [hinfertig kurz als „genotyp“ oder „strukturell“ bezeichnet (26)] bilden die geradzahligen, normalkettigen einsäurigen Triglyceride C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} je 7 (*Weygand*) bzw. 4 (*Clarkson* u. *Malkin*), die dazwischenliegenden ungeradzahligen Verteiler je 4 kristallin feste polymorphe Modifikationen [Phänoestralen (26, 29)], von denen die meisten, teils unabhängig, teils bestätigend, auch röntgenographisch festgestellt worden sind. Ordnet man nun die jeweils stabilen Modifikationen nach steigender C-Zahl an, so erhält man die bekannte alternierende Schmelzpunktsreihe. Ordnet man jedoch nicht nach der Stabilität, sondern nach der morphologischen Verwandtschaft (also phänotyp), so ergibt sich eine Homologenreihe, die sich aus den stabilen Formen der ungeradzahligen und aus den instabilen Formen (II A nach *Weygand*; β -Formen *Malkins*) der geradzahligen Homologen zusammensetzt. Nur die Glieder dieser letzteren Reihe sind es, die als Nachbarhomologe mischbar sind, während dies für die erstere, die alternierende Reihe, nur für die geradzahligen oder nur für die ungeradzahligen Glieder gilt. Bei Mischbarkeit solcher langkettigen Molekülen sind also mischungsmechanisch zwei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden:

- Nur geradzahlige oder nur ungeradzahlige Homologe mischen sich.
- Geradzahlige und ungeradzahlige Homologe mischen sich.

Nach α wie β liegt für beide Mischpartner jeweils ein analoges Schwerpunktsgitter zugrunde mit nahe gleichgeformten (gleicher Formtypus) und gleichorientierten Einzelbausteinen in den Gitterpunkten (Isotypieforderung). Sofern dieser äußere Formtypus, der durch seine ausgesprochen lineare Gestalt und geringen Kristallbildungskräfte gekennzeichnet ist, nur erhalten bleibt, können, ohne wesentliche Beeinträchtigung der Mischbarkeit, gewisse überzählige Kettenglieder bei einem der Partner vorhanden sein (lineare

Toleranz). Man wird sich hiernach, entsprechend den anschließend zu behandelnden Bausteinen mit planarem und sphärischem Formtypus, also wohl vorstellen müssen, daß der einzelne molekulare Baustein sich trotz seiner diskontinuierlich-atomaren Struktur beim Aufbau von Kristall- bzw. Mischkristallverbänden als quasi-kontinuierliche, u. zw. hier zylinderförmige Kraftsphäre verhält. (Entsprechendes dürfte wohl auch für viele Ringsysteme anzunehmen sein.) Selbstverständlich gilt diese Auffassung eines quasi-kontinuierlichen, molekularen Kraftfeldes nicht für Moleküle, bzw. bei großen Molekülen für Molbereiche, mit ausgeprägt aktiven Gruppen bzw. Atomen.

Daß n-Paraffine und n-Paraffin-Abkömmlinge mit Kettenlängen von etwa C_{10} — C_{30} homogene Mischkristalle mit Homologen mit bis zu 3 (bei Schmelzbildung noch mehr) überzähligen Kettengliedern zu bilden vermögen, erscheint bei der vorstehenden Kontinuumsauffassung des molekularen Kraftfeldes im Gitterverband sowie weiterhin auch mit Hinblick auf die deutlich erweiterte Toleranzgrenze bei Systemen mit 1- bis 2-dimensionalen Gitterbeziehungen [„partielle Isomorphie“ (35)] durchaus plausibel. Aus vorstehendem dürfte aber auch deutlich geworden sein, daß der Mischbarkeitstest bei derartigen Substanzen mit linearem (desgl. planarem bzw. sphärischem) Formtypus über Chemie, Kristallchemie und Morphologie der Partner nur wenig auszusagen vermag. Hierzu sind „phänotyp“ (23, 26, 27) und strukturelle Untersuchungen notwendig, wobei es scheint, daß erstere Methoden für manche Fragen der Kristallchemie organischer Substanzen mehr zu leisten vermögen als letztere.

d) Isomorphie und Mischbarkeit bei Substanzen mit sphärischem Formtypus des einzelnen Kristallbausteins.

1. Allgemeine Beispiele.

Noch deutlicher zeigt sich die Unzulänglichkeit rein thermodynamischer Aussagen für Isomorphiefragen bei gewissen von *J. Pirsch* studierten Substanzen mit ausgesprochen kugeligem Bau (30). So sind z. B. Camphan, Campher, Camphoroxim u. v. a. meist bicyclische Verbindungen aus der Terpen- und Campher-Reihe, aber auch einfacher gebaute Moleküle, wie Cyclooctanon, Hexachlorbenzol u. a., meist ausgezeichnet mischbar (i. allg. Typ I nach *Roozeboom*), obwohl die Partner sich durch ein oder gar mehrere, auch aktive Zentren bzw. durch Änderungen des sterischen Molekelpbaues deutlich unterscheiden (Beispiele s. Tab. 6). Alle diese Substanzen sind nun, wie *Pirsch* gezeigt hat, durch ausgesprochen kugelige Molekelform und besonders geringe Gitterkräfte ausgezeichnet, so daß Anklänge an das Flüssigkeitsverhalten nicht nur nach einer Dimension, wie bei den linearen Bausteinen, sondern nach allen Raumrichtungen erhalten blieben. Hierbei dürften Rotationen bzw. Pulsationen die Isotropie und Angleichung des Bausteines an die ideale Kugelgestalt noch erhöhen. „Nicht die molekulare strukturelle Ähnlichkeit, sondern die ähnliche äußere Form der Moleküle ist hier das eigentlich Entscheidende für Isomorphie und Mischbarkeit“ (*Pirsch*).

2. Optisch aktive Substanzen.

Optisch antipodische Moleküle sind molekulare Gestalten mit spiegelbildlich gleichem Bau und nach Absolutbetrag gleichem, aber entgegengesetzt gerichtetem Gesamtmoment. Sie sollten daher normalerweise nicht Mischkristalle, sondern, je nach den strukturellen und energetischen Wechselbeziehungen, Eutektika oder Racemate bzw. Pseudoracemate bilden. Im Schrifttum finden sich im Gegensatz zu dieser Erwartung jedoch merkwürdig viel Fälle vorzüglicher Mischbarkeit zwischen d- und l-Formen sowie ebenfalls zwischen d- bzw. l- und r-Formen. Durchmustert man diese Beispiele, so fällt sofort auf, daß sie nahezu sämtlich zum kugeligen Formtypus gehören, z. B.: d- und l-Borneol; d- und l-Camphen; d- und r-Campher; d-Borneol und r-Camphor; d- und l-Carboxim u. v. a. Bezeichnenderweise bilden letztere Antipoden nur bei höherer Temperatur Mischkristalle, während bei tieferer erwartungsgemäß Racematbildung eintritt. Da all diese Substanzen also durch ausgesprochen schwache Gitterkräfte ausgezeichnet sind, so können sie auch nur mit kleinem Gesamtmoment ausgestattet sein, das bei Temperatursteigerung infolge lebhafterer Pulsation der Moleküle übrigens noch mehr zurückgedrängt wird und dann die Mischbarkeit offenbar nicht mehr zu verhindern vermag.

Zu den Beispielen dieser Gruppe gehören weiter die vielen Möglichkeiten der Mischkristallbildung zwischen Aktivformen bzw. echten Racematen und den partiellen Racematen *Lettres* (16) sowie der partiellen Racemate unter sich (vgl. auch Tab. 6/7).

Bei allen diesen Substanzen fehlt es bisher leider noch fast vollständig an morphologischen (phänotypen oder strukturellen) Untersuchungen, so daß über die Isomorphiefrage selber nichts Endgültiges ausgesagt werden kann.

e) Isomorphie und Mischbarkeit auf Grund von Übermolekelnbildung.

Mit den Systemen: Paraffine/Paraffinalkohole wurde bereits ein besonderer Mischtypus angedeutet, der insbes. bei den aromatischen Substanzen weiter verbreitet zu sein scheint und am Mischsystem Naphthalin/β-Naphthol genauer dargelegt worden ist (12, 31). Hier nach ist β-Naphthol im reinen Naphthol-Gitter, wie im Mischsystem, in Gestalt von dimeren Übermolekülen der Abb. 2 vorhanden⁶⁾, wobei eine

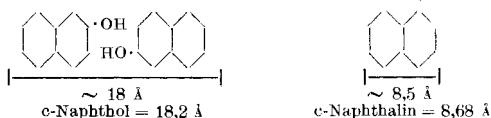


Abb. 2. Gitterbeziehungen zwischen β-Naphthol und Naphthalin.

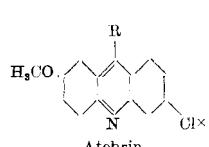
Naphthol-Übermolekeln, sowohl im reinen Naphthol-Gitter als auch im Mischverband mit Naphthalin, recht nahe die Gitterposition von zwei einander in Richtung der kristallographischen c-Achse folgenden translatorisch gleichwertigen Naphthalin-Einzelmolekülen einnimmt. Der Mischkristall nimmt dabei, ausweislich von Pulverdiagrammen, unter kontinuierlicher Zellenänderung, zum wenigsten bis 90% Naphthol-Gehalt, und in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Kofler* u. *Brandstätter* (32), Naphthalin-Struktur an⁷⁾. Da diese und die stabile β-Naphthol-Modifikation aber sicher nicht im strengen Sinn isostrukturrell sind (12), so besitzen die Naphthol-Übermoleküle im Mischverband eine, allerdings recht geringfügig, andere Anordnung als im reinen Naphthol-Gitter.

Diese höchst ungewöhnliche Mischbarkeit zwischen einem Kohlenwasserstoff und seinem Hydroxyl-Abkömmling beruht also auf einem sehr speziellen Austauschmechanismus, bei dem die polaren OH-Gruppen durch Übermolekelnbildung (33) verbraucht (31) und so als Kristallbildungskräfte vernichtet werden. Von einem wirklichen Austausch von H durch OH im Mischkristall kann also keine Rede sein, wie überhaupt Kohlenwasserstoffe mit ihren Hydroxyl-Abkömmlingen im allgemeinen weder mischbar noch isomorph sind. Es kann daher nicht wundernehmen, daß z. B. schon α-Naphthol keine Mischbarkeitsbeziehungen zu Naphthalin aufweist. Entsprechendes, wie für das System Naphthalin/β-Naphthol ausgeführt, gilt ebenfalls für das System Naphthalin/β-Naphthylamin (12, 31) u. a. β-Abkömmlinge (analog offenbar Anthracen/2-Oxyanthracen usw.). Weitere Beispiele s. Tab. 7).

f) Kristallographische Isomorphie und physiologische⁸⁾ Isomorphie.

In allen bisherigen Fällen beruhte der Isomorphienachweis, soweit er vollständig möglich war, jeweils auf einer energetischen (meist thermodynamischen⁹⁾) und einer kristallmorphologischen (phänotypen- oder genotyp-strukturellen) Aussage. Außer dieser gibt es aber noch eine prinzipiell andersartige Möglichkeit des Isomorphienachweises, nämlich den physiologischen Test, der dann, da er die funktionelle Gleichwertigkeit im Rahmen eines biologisch gegebenen Morphologischen feststellt, im allgemeinen eine morphologische und energetische Aussage zugleich beinhaltet. Beispiele:

1. In Atebrin (s. Formel) läßt sich Cl durch CH_3 , nicht aber durch H bzw. NO_2 ohne Wirkungseinbuße ersetzen (36).
2. In Cocain läßt sich entsprechend der Benzoesäure-Komplex durch den Thiophenecarbonsäure-Komplex ersetzen (37). Weitere Beispiele s. (16) und (38).



⁶⁾ Schon *Küster* (7) glaubte, aus kryoskopischen Untersuchungen auf dimolaren Charakter des β-Naphthols im festen Zustand schließen zu können. Nach ihm soll allerdings auch Naphthalin dimolar sein, und im Mischkristall Naphthalin-Naphthol soll ein Assoziat 1:1 Naphthalin-Naphthol am wahrscheinlichsten sein. Daß diese alten (1895) Vermutungen *Küsters* jedoch erst mit dem erfolgten Röntgennachweis wieder Interesse erwecken, bedarf wohl kaum eines Hinweises.

⁷⁾ Ältere, bisher noch nicht veröffentlichte Ergebnisse des Vf.

⁸⁾ Über die molekulartheoretische Möglichkeit vgl. A. Neuhaus (35).

3. Von R. Kuhn (34) wurde sogar die Frage aufgeworfen, ob nicht auch Vitamin und Antivitamin aus inneren Gründen in Isomorphiebeziehungen zueinander stehen. Und er fand, daß das z. B. für p-Amino-benzoësäure-Abkömmlinge (Vitamin) und p-Amino-benzolsulfousäure-Abkömmlinge (Antivitamin) zutrifft.

Die vorstehend angegebenen Beispiele für physiologische Isomorphie sind offensichtlich recht verschiedenartig. Insbes. für Beispiel 3 wird wohl noch grundsätzlich zu klären sein, wieweit es sich hier, wie überhaupt bei der physiologischen Isomorphie, wirklich um totale, d. h. dreidimensionale Isomorphie handelt bzw. wieweit lediglich zwei- bis eindimensional morphologisch gebundene biologische Reaktionen, also partielle Isomorphiebeziehungen (35) vorliegen. In jedem Fall eröffnet sich hier der Isomorphieforschung, sei es nun der totalen oder der partiellen, ein weites Arbeitsfeld.

C. Zusammenstellung von Isomorphiebeispielen aus dem Schrifttum.

Im folgenden soll nun versucht werden, das im Schrifttum¹⁰⁾ vorhandene und genügend gesichert erscheinende Untersuchungsgut über morphologische Verwandtschaftsbeziehungen und Mischbarkeit typisch organischer Substanzen mit Hilfe der im vorstehenden Kapitel dargelegten allgemeineren Erkenntnisse typenmäßig zu ordnen und in kurzem Überblick darzustellen. Hierbei wird keine Vollständigkeit hinsichtlich des einzelnen Falles, wohl aber der Typen angestrebt¹¹⁾.

I. Einfache Isomorphie.

a) Austausch von Atomen bzw. Pseudoatomen.

Eine erste große Gruppe von Substanzen mit engen morphologischen und Mischbarkeitsbeziehungen erhalten wir durch Austausch von Atomen bzw. Pseudoatomen gemäß Tab. 1. Hierbei ist nach Abschnitt B, II, b darauf zu achten, ob die ausgetauschten Atome bzw. Pseudoatome im jeweils vorliegenden Molekerverband auch kommensurabel sind, also insbes., ob Valenzrichtungen und Ladungszustand vergleichbar bleiben. Wir werden demgemäß also zwischen großen und kleinen Molekülen, sowie zwischen gestreckten, ringoffenen und ringgeschlossenen Formen sehr zu unterscheiden haben. Entsprechend ausgewählte Beispiele sind im folgenden zusammengestellt worden (Tab. 3 a—c). Am Kopf jeder Tabelle finden sich die bekannten oder geschätzten Wirkungsbereichsradien, am Ende die nach der Zahl der positiven Fälle und ihrer Vollkommenheit geschätzte Austauschgröße der isomorphen Bausteinpaare. Die lateinischen Ziffern der Spalte 4 bedeuten den Mischtyp nach *Roozeboom*; + bedeutet, daß merkliche Mischbarkeit beobachtet wurde, (+) daß sie wahrscheinlich ist.

Tabelle 3a.

Beispiele für Isomorphie bei Atom- bzw. Pseudoatomtausch nach Spalte VII des Periodischen Systems (s. Tab. 1).

| F | Cl | Br | J | OH | NH ₂ | CH ₃ | CN |
|----------------------------------|--|--|------|---------------------|-----------------|-----------------|-----|
| 0,64 | 0,99 | 1,14 | 1,33 | 0,7 | 0,85 | 1,05 | 1,0 |
| F/Cl | m-Fluor-nitrobenzol | | | m-Chlor-nitrobenzol | | | III |
| Cl/Br | Cl-Benzol | Br-Benzol | | | | | 1 |
| | sym. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | sym. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ | | | | | 1 |
| Br/J | d-Cl-Bernsteinsäure | d-Br-Bernsteinsäure | | | | | 1 |
| | Br-Benzol | J-Benzol | | | | | III |
| | CHBr ₃ | CHJ ₃ | | | | | + |
| OH/CH ₃ | | | | | | | — |
| NH ₂ /CH ₃ | Benzidin | pp'-Ditoly | | | | | III |
| | pp'-Amino-azobenzol | p-Azo-toluol | | | | | + |
| | Pikramid | Trinitrotoluol | | | | | + |
| OH/NH ₂ | pp-Dioxy-diphenyl | Benzidin | | | | | V |
| | Pikrinsäure | Pikramid | | | | | V |
| Cl/CH ₃ | pp-Dichlor-diphenyl | pp-Ditoly | | | | | III |
| | 1,4-Dichlor-benzol | 1,4-Dimethyl-benzol | | | | | + |
| | Deschlorid | Methyl-Desoxybenzoin | | | | | + |
| Br/Cl/CH ₃ | p-Brom-toluol | p-Dibrom-benzol | | | | | + |
| Cl/NH ₂ | pp-Dichlorbiphenyl | Benzidin | | | | | V |
| | p-Chlor-azobenzol | p-Amino-azobenzol | | | | | V |
| Cl/OH | Pikrylchlorid | Pikrinsäure | | | | | V |
| Cl/CN | Chlorbenzol | Benzonitril | | | | | V |
| Br/CN | Athylenbromid | Athylenecyanid | | | | | + |

Austauschgrößen:

Cl/Br > Br/J > Cl, Br/CH₃ > F/OH > Cl/F > Cl/NH₂ > Cl/OH > CH₃/OH > NH₂/OH

Zur Tabelle 3a: Vertreter mit nachgewiesener isomorpher Austausch von Cl/Br, Cl/CH₃ und Br/CH₃ sind naturgemäß relativ reichlich. Da dieser Ersatz aber genügend ge-

¹⁰⁾ Besonders: Tabellen von *Landolt-Börnstein*, IV. Aufl., Tab. 122, nebst allen Erg. Bänden; P. v. *Groth*: Chem. Kristallographie, Bde. 3—5; Strukturber. d. Z. Krist. Bde. 1—VII.

¹¹⁾ Eine ausführliche Bearbeitung, insbes. der morphologischen (phänotypen und strukturellen) Seite soll in den Fortschritten der Mineralogie folgen.

sichert und bekannt ist, so sind nur jeweils einige wenige Vertreter angeführt worden. Für das diadoche Paar OH/CH₃ hingegen sind überhaupt keine gesicherten Vertreter auffindbar gewesen (das Substanzpaar β -Naphthol/ β -Methyl-naphthalin ist anders zu deuten), für das Paar OH/NH₂ fand ich nur die zwei angeführten Beispiele, die bezeichnenderweise durch recht unvollkommen Mischbarkeit charakterisiert sind. Diesen geringen Isomorphiebeziehungen beider letzteren Pseudoatompaare entspricht es gut, daß ersteres Paar außer der abweichenen Gestalt (CH₃ ist kugelförmig und \pm neutral; OH ist permanenter Dipol) neben F/J die größten Volumendifferenzen innerhalb der Gruppe VII besitzt, während das Paar OH/NH₂ bei mittlerer Volumendifferenz die stärksten Ladungsgegensätze aufweist. Beide Fälle sind also dem ebenfalls sehr seltenen Austausch F/J gut vergleichbar. Im übrigen zeigt die Tabelle, daß Pseudoatome sich untereinander, wie auch mit echten Atomen, ähnlich allgemein und gut isomorph vertreten können, wie die echten Atome untereinander.

Tabelle 3b.

Beispiele für Isomorphie bei Atom- bzw. Pseudoatom-austausch nach Spalte VI des Periodischen Systems (s. Tab. 1).

| | O 0,66 | S 1,0 | NH 0,75 | CH ₂ 0,9 | |
|---------------------|---|----------|---|------------------------|-------|
| O/S | Furan (Harnstoff) Diphenylenoxyd Di-anisyl-oxyd | | Thiophen (Thioharnstoff) Diphenylsulfid (Ring) Dianisylsulfid (ringoffen) | | + |
| CH ₂ /NH | Cyclopentadien Fluoren | | Pyrrol (+ Abkömml.) Carbazol (Ring) | | + |
| nicht: | Beuzylaminium Diphenylmethan | | Hydrazobenzol (gestreckt) Diphenylamin (ringoffen) | | --- |
| NH/O | Pyrrol Carbazol Benzylanilin | | Furan | | --- |
| CH ₂ /O | Cyclopentadien Diphenylenoxyd | | Furan Fluoren (Ring) | | + |
| | Dibenzyl | | Benzylphenyläther (gestreckt) | | + |
| | Dianisylmethan | | Dianisyläther (ringoffen) | | --- |
| NH/S | Pyrrol + Abkömml. π -Dimethyl-pyrrol Carbazol | | Thiophen + Abkömml. π -Dimethyl-thiophen Diphenylsulfid (Ring) | | (+) |
| CH ₂ /S | Cyclopentadien Fluoren Dianisylmethan | | Thiophen + Abkömml. Diphenylsulfid (Ring) | | + |
| | | | Dianisylsulfid (ringoffen) | | \pm |

Austauschgüte: S/CH₂ > CH₂/NH > S/NH > NH/O > CH₂/O > S/O

Zur Tabelle 3b: Die Beispiele dieser Tabelle zeigen insbes. den beherrschenden Einfluß der ringgeschlossenen, der ringoffenen und der gestreckten Konfiguration auf Isomorphie und Mischbarkeit wie unter B II b näher ausgeführt wurde. Daß Sauerstoff als Austauschpartner auch in ringgeschlossenen Konfigurationen, insbes. bei kleineren Molekülen, jede Mischbarkeit vermissen läßt, hat seinen Grund lediglich in dem sehr geringen Raumbedürfnis von O gegenüber allen übrigen Austauschpartnern. So beträgt die Volumendifferenz zwischen Harnstoff und Thioharnstoff 44%; die Volumendifferenz zwischen Furan und Thiophen ist ähnlich groß.

Kommensurabilität der Partnerkonfigurationen vorausgesetzt, zeigen also auch die Atome und Pseudoatome dieser Gruppe gute isomorphe Austauschbarkeit.

Tabelle 3c.

Beispiele für Isomorphie und Mischbarkeit bei Atom- bzw. Pseudoatom-austausch nach Spalte V des Periodischen Systems.

| | N 0,7 | P 1,1 | As 1,2 | CH 0,85 | |
|-------------|---|----------|-------------------------------------|------------|------------|
| N/P P/As | Triphenylamin Triphenylphosphin | | Triphenylphosphin Triphenylarsin | | III V |
| CH/N | Benzol—Pyridin—1,3-Diazin—syn. Triazin Naphthalin | | Chinolin, Isochinolin | | (+) + |
| | Anthracen | | Acridin | | III |
| | Stilben—Benzylanilin—Azobenzol (gestreckt) Triphenylmethan | | Triphenylamin (ringoffen) | | \pm + |
| CH/P | CH ₃ | | PF ₃ | | + |

Zur Tabelle 3c: Unter den Austauschmöglichkeiten der V. Spalte des durch den Hydrid-Verschiebungssatz erweiterten Periodischen Systems interessiert wegen seiner Häufigkeit vor allem der Austausch CH/N, der, wie die Tabelle zeigt, sowohl in geschlossenen Ringen als auch in ringoffenen und in gestreckten Konfigurationen beobachtet worden ist. Allerdings sind, wie unter B II bereits gesagt wurde, die Angaben über den CH/N-Austausch in geschlossenen Ringsystemen nicht nur spärlich, sondern vielfach auch recht unsicher und widersprechend. Das gilt insbesondere von allen Beispielen mit mehr als einem N-Atom im gleichen Ring. Systematische Untersuchungen hierüber wären besonders nötig, aber auch dankbar. Bei den Beispielen mit N/P- und P/As-Austausch sei angemerkt, daß es sich laut Strukturbestimmung nicht um planare, sondern pyramidale Konfigurationen handelt, also ringoffene Formen, deren Valenzwinkelung offenbar hinreichend übereinstimmt.

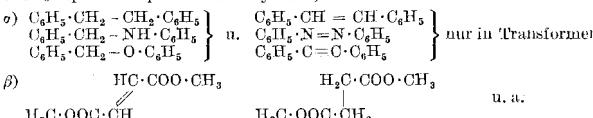
b) Austausch von Atom- bzw. Pseudoatomgruppen.

Die Tabellen 3a—c umfassen nur Beispiele mit Atom- bzw. Pseudoatom-austausch, also mit den einfachsten Austauschmöglichkeiten typisch organischer Substanzen. Im folgenden sollen weitere isomorphe Substanzpaare aufgeführt werden, die sich jeweils durch Austausch einer Gruppe zusammengehöriger Atome bzw. Pseudoatome innerhalb der im übrigen unverändert bleibenden chemischen Moleköl aus einander herleiten. Es handelt sich also um einen komplexeren Austausch, der etwa dem Komplexionenaustausch der Ionengitter an die Seite gestellt werden könnte.

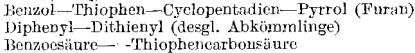
Tabelle 4.

Beispiele für Isomorphie bei Atom- bzw. Pseudoatom-gruppen-Austausch (isomorphe Gruppen).

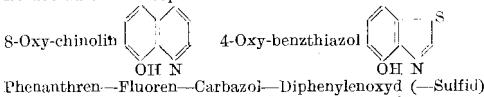
1. Abkömmlinge vom Bautyp R.X.X'.R (X,X' = Atome oder Pseudo-Atome der 4., 5. oder 6. Spalte des periodischen Systems):



2. In aromatischen Ringen ist die Gruppe $-\text{CH} = \text{CH}-$ allgemein isomorph austauschbar mit S, Cl₂, NH und O z. B.:



Benzosäure— $-\text{Thiophencarbonsäure}$



3. Gruppen mit sphärischem Bautypus ersetzen sich:

$\text{NO}_2 \sim \text{NO}$ in p-X-Dimethyl-anilin u. a. p-Abkömmlinge (X = NO_2 bzw. NO)
 AzO -Gruppe \sim Azoxy-Gruppe in p-X-Phenol u. a. p-Abkömmlinge
 $\text{COOH} \sim \text{SO}_3$ in p-Amino-benzoësäure-Abkömmlingen
Cl u. Br $\sim \text{NO}_2$ z. B. in 2,4,6-Trichlor-phenol u. a.

Zur Tabelle 4: 1. Der Austausch $-\text{X} \dots \text{X}'-$ gilt aus Gründen der Valenzwinkelung nur für trans-Formen und geschlossene Ringsysteme, nicht für ringoffene Formen, wie unter B, II, b ausführlicher dargelegt worden ist. 2. Die Austauschbarkeit der Gruppe $-\text{CH} = \text{CH}-$ mit S, CH₂, NH und O gilt nicht für die aliphatische Doppelbindung, sondern nur für die aromatische. Für z. B. cis-Stilben (entsprechend cis-Azobenzol) und Diphenylmethan ist also keine Isomorphie zu erwarten. 3. Der isomorphe Austausch der unter 3 angeführten Gruppen wurde insbes. an Molekülen mit ausgeprägt linearem Formtypus beobachtet. Er scheint in geringerem Maße aber auch in beliebigen Molekelformen realisierbar zu sein. Die Unterlagen hierüber sind jedoch noch recht dürftig.

c) Zur Nomenklatur.

Alle bisherigen Austausche einzelner oder mehrerer Element- oder Hydrid-Atome innerhalb eines sonst gleichbleibenden molekularen Strukturverbandes entsprechen nach Mechanismus und Erscheinung dem gewohnten Austausch einzelner oder gekoppelter Element- bzw. Hydrid-Ionen (NH_4^+) so nahe, daß keine Bedenken bestehen dürften, diesen Austauschtyp allgemein zur normalen Isomorphie zu zählen. Da es sich um die einfachsten Austauschmöglichkeiten handelt, so sollen sie kurz unter der Bezeichnung „einfache Isomorphie“ zusammengefaßt werden.

II. Polymere Isomorphie.

Die Röntgenuntersuchung des durch deutliche Mischbarkeitsbeziehungen gekennzeichneten Substanzpaars Dibenzyl/Stilben hat ergeben, daß die metrischen Beziehungen der beiderseitigen Zellen zwar recht eng sind, daß die c-Achse der Stilben-Zelle aber nahe doppelt so groß ist wie c-Dibenzyl (vgl. Tab. 5). Da entsprechende Verdopplung der c-Achse sich ebenfalls bei Azobenzol findet, so kann ihre Ursache wohl mit Sicherheit in der Assoziationsneigung der Doppelbindung gesucht werden. Im System Dibenzyl/Stilben ist also nicht ein Austausch von Einzelmolekeln durch Einzelmolekeln anzunehmen, sondern zwei Dibenzyl-Einzelmoleküle ersetzen ein dimeres Stilben-Assoziat (Entsprechendes gilt für die isomorphen Gruppen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}=\text{CH}-$). Hiernach liegt also ein von allen bisherigen Beispielen, in denen stets Einzelmolekeln einander ersetzen, abweichender Austauschmechanismus vor, für den allgemeinere Verbreitung bei Isomorphiebeziehungen zwischen gesättigten und ungesättigten Abkömmlingen gleichen molekularen Baues vermutet werden kann. Wir wollen diesen Austauschtypus in Anlehnung an die Rutil-Trirutil-Isomorphie (13) als „polymere Isomorphie“ bezeichnen. Die in Tab. 4 unter 1 aufgeführten isomorphen Gruppen sind also in zwei Untergruppen zu teilen, u. zw. in „einfach“ isomorphe (die einfach gebundenen bzw. mehrfach gebundenen Beispiele unter sich) und „polymere“ isomorphe (einfach und mehrfach gebundene Gruppen). Polymere Isomorphie dürfte insbesondere bei Isomorphiebeziehungen zwischen Äthylen- bzw. Acetylen-Abkömmlingen einerseits und gesättigten Abkömmlingen andererseits zu vermuten sein (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5.

Polymere Isomorphie (Monorutil—Di- bzw. Trirutil)

| | a | b | c | $\alpha \beta$ |
|----------------|-------|------|-------|----------------|
| Dibenzyl..... | 12,77 | 6,12 | 7,10 | 116° |
| Stilben..... | 12,35 | 5,70 | 15,92 | 114° |
| Azobenzol..... | 12,65 | 6,06 | 15,60 | 114° |

1. wahrscheinlich analog Abkömmlinge:
 $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R} \end{array}$ in-trans-Formen
2. Allgemein: Äthylen—gesättigte Abkömmlinge z. B.: Bernsteinäureanhydrid—Maleinsäureanhydrid (Ring) Bernsteinäuredimethyl/Fumarsäuredimethylester (gestreckt)

III. Einfache Massenisomorphie.

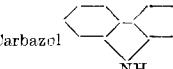
Sehen wir die Struktur der einzelnen unpolaren gebauten organisch-chemischen Moleküle mit ihrem Valenzwinkelgerüst und den die Molekeln aufbauenden selbständigen Atomen bzw. Pseudoatomen bzw. Gruppen als gegeben an, so gilt für alle bisherigen Isomorphiefälle:

1. Analogie des Valenzwinkelgerüsts der einander ersetzenen Moleküle.
2. Besetzung aller Valenzzentren der einzelnen Molekeln durch morphologisch und energetisch gleichwertige Atome bzw. Pseudoatome bzw. Gruppen.
3. Analoge Anordnung der Molekelschwerpunkte im Gitter.

Im folgenden sollen demgegenüber zahlreiche weitere Beispiele guter bis vorzüglicher Mischbarkeit organischer Substanzen aufgeführt werden, bei denen die Schwerpunktsgitter der beiderseitigen molekularen Bausteine zwar ebenfalls hinreichend analog sind, bei denen die einzelne Molekeln hinsichtlich Valenzwinkelung und Natur der die Valenzzentren besetzenden Bauelemente aber deutlich von der Austauschmolekeln abweicht. Lediglich der allgemeine äußere Formotypus der Moleküle und ihre allgemeine Orientierung im Zellerraum stimmen noch überein (Einzelheiten s. B, II, c). Diese Beziehungen genügen indes, um außer der Mischbarkeit ausgeprägte morphologische, u. zw. phänotypische wie strukturelle, Verwandtschaftsbeziehungen zu erzeugen. Innerhalb dieses allgemeinen Formotypus verhält sich die Molekeln dann mehr oder weniger deutlich wie eine undifferenzierte Masse. Wir wollen diesen Austauschtypus demgemäß kurz als Massenisomorphie (39) bezeichnen, u. zw. im Hinblick auf eine folgende weitere Komplizierung als „einfache“ Massenisomorphie. Beispiele s. Tab. 6.

Tabelle 6.

Einfache Massenisomorphie.

| Einzelmolekelaustausch. — Die einzelne Molekelle ist metrisch und energetisch unspezifisch. Die Gitterkräfte sind gering. | |
|---|------------|
| A. Lineare Moleküle (linearer Formotypus). | |
| 1) Nachbarhomologe der n-Paraffine und Abkömmlinge. | |
| 1. Hexadekan—Heptadekan—Oktadekan | I |
| 2. Hexadecanol—Oktadecanol—Heptadecanol | III bzw. I |
| 3. Carbonsäuren: $\text{C}_{10}-\text{C}_{11}$ desgl. $\text{C}_{10}-\text{C}_{12}$ desgl. $\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$ | + |
| Palmitinsäure—Margarinsäure ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ bzw. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$) | + |
| 4. Cholestanol—Ergostanol (desgl. d. K-W) | + |
| b) Transformen. | |
| 1. Azobenzol— α -Azo-toluol—Dimethoxystilben u. a. [partiell? (35)] | + |
| 2. Diphenyl—4,4'-Difluor-diphenyl | + |
| 3. Azobenzol—Benzol- α -Naphthalin (β -Azonaphthalin) [partiell? (35)] | + |
| c) Sonstige gestreckte Moleküle. | |
| 1. $\text{NO}_2 \sim \text{NO}$ in p-X-Dimethyl-anilin u. a. p-Anilin-Abkömml. | + |
| 2. Azo-Gruppe \sim Azoxy-Gruppe in p-X-Phenetol u. a. | + |
| B. Gewinkelte Moleküle mit nahe gleicher Valenzwinkelung. | |
| 1. Diphenylmethan—Dioxydiphenylmethan u. Abkömml. | + |
| 2. Aceton—Methylläthylketon (d. u. Ketone) | I |
| 3. Dianisylmethan—Dianisylsulfid | beschränkt |
| C. Kugelige Moleküle (sphärischer Formotypus). | |
| 1. Cyclooctan—Campher | + |
| 2. Camphan—Bornol—Bornylchlorid usw. | I |
| 3. Camphan—Campher—Campheroxin | I bis |
| 4. Camphan—Isocamphan; Bornol—Isoborneol u. a. | III |
| 5. d,l-Campher; d,l-Bornylchlorid; d-Campher/d-Borneol | I |
| D. Ebene Moleküle (planarer Formotypus). | |
| 1. Aromate—Hydroaromate (z. B. Naphthalin—Dihydronaphthalin) | + |
| 2. Anthracen—Phenanthren—Carbazol | I |
| 3. Acridin  Carbazol  | III |
| 4. Anthracen—Benzanthren—Chrysen [partiell? isomorph? (35)] | + |
| 5. Phenanthren—Reten (= Methylpropylphenanthren) | III |
| 6. Naphthalin— β -Methyl-naphthalin (Polymer?) | + |
| 7. stellungsisomere Di- und Tritrinonaphthaline z. B. $1,5 \sim 1,8 \sim 1,8$ (40) | + |

Zur Tabelle 6: Erläuterungen für die Beispiele A—C s. B, II, b—d. Von besonderem Interesse sind die merkwürdigen, meist sehr vollkommenen Mischbarkeitsbeziehungen zwischen vielen Molekülen mit ausgesprochen planarem Formotypus, über die indes noch keinerlei nähere Untersuchungen vorliegen.

IV. Polymere Massenisomorphie.

Als „einfache“ Massenisomorphie bezeichneten wir die Austauschbarkeit von Einzelmolekülen mit gleichem allgemeinem Formotypus (nicht Bautypus). Als polymere Massenisomorphie wollen wir jenen Austauschmechanismus bezeichnen, bei dem zwei oder n Einzelmoleküle der Substanz A durch eine assoziierte Molekelle der Substanz B ersetzt werden, also A + A durch BB. Als Assoziationsmöglichkeiten kommen in Frage: Übermolekelnbildung, MV-Bildung, echte Racematabildung und Bildung partieller Racemate. Die strukturelle Gleichwertigkeit von A + A mit BB gilt indessen nur für beide

Tabelle 7.

Polymere Massenisomorphie.

(Austausch von Einzelmolekülen und Polymolekülen.)

| | |
|---|--|
| A. Einzelmoleküle—Übermoleküle. | |
| a) Kohlenwasserstoffe—Oxy-Abkömmlinge. | |
| 1. Naphthalin (Anthracen) β -Naphthalin (2-Anthranol) | |
| 2. Azobenzol β -Oxy-azobenzol | |
| 3. Diphenyl β -Oxy-diphenyl | |
| 4. n-Paraffine n-Paraffinalkohole | |
| b) Kohlenwasserstoffe—Amino-Abkömmlinge. | |
| 1. Naphthalin (Anthracen) β -Naphthylamin (Anthramiu) | |
| 2. Diphenyl β -Amino-diphenyl | |
| c) Kohlenwasserstoffe—Halogen-Abkömmlinge. | |
| 1. Naphthalin β -Fluornaphthalin | |
| 2. Diphenyl 2,3,4-Fluor-diphenyl* | |
| 3. Naphthalin β -Chlor-naphthalin | |
| B. Einzelmoleküle—Molverbindungen. | |
| 1. Aktivformen echte bzw. partielle Racemate | |
| d-Borneol α -Campher (d,l-Bornylchlorid) | |
| 2. Naphthalin MV 1:1 β -Naphthalin/ β -Naphthylamin (?) | |
| C. Übermoleküle—Molverbindungen. | |
| —Naphthol MV 1:1 β -Naphthol/ β -Naphthylamin** | |
| D. Übermoleküle—Übermoleküle. | |
| 1. β -Naphthol β -Fluor-naphthalin | |
| 2. Phenol α -Kresol | |
| 3. Homologe Paraffinalkohole usw. | |

* A. Klemm u. Li Klemm, Z. physik. Chem., Abt. A 185, 879 (1933).

** A. Kofler u. M. Brandstätter, ebenda 191, 10 (1943).

Einzelmoleküle A + A zusammen und die Zweiermolekelle BB, nicht hingegen für eine Einzelmolekelle A und die entsprechende Teilmolekelle der Substanz B, da eben die Doppel'molekelnbildung energetisch erst die Voraussetzung für die beiderseitige strukturelle bzw. morphologische Gleichwertigkeit im Kristall schafft. Als Beispiel sei auf das System Naphthalin/ β -Naphthol verwiesen.

D. Zusammenfassung.

Im vorstehenden ist der Versuch gemacht worden, das im Schrifttum vorhandene Untersuchungsgut an Mischbarkeits- und morphologischen Verwandtschaftsbeziehungen typisch organischer Substanzen unter dem Begriff der Isomorphie zu verstehen und zu ordnen, wobei zunächst nur Vollständigkeit im Prinzipiellen nicht hinsichtlich des einzelnen Falles angestrebt wurde (eine ausführliche Behandlung soll in den Fortschritten der Mineralogie folgen).

- Zunächst wurden einige grundlegende allgemeinere Erkenntnisse und Ordnungsprinzipien herausgearbeitet und an Hand geeigneter Beispiele dargelegt. Als solche ergaben sich:
 - Pseudoatomvorstellung und Hydrid-Systematik,
 - Valenzwinkel-einflüsse und Valenzwinkelgerüst,
 - Bautypus und äußerer Formtypus der einzelnen chemischen Molekeln (Bautypus = Typus der molekularen Struktur; Formtypus = allgemeine äußere Form),
 - Molekellassoziate als Kristallbausteine.

Unter Berücksichtigung des Vorstehenden ergaben sich dann die folgenden vier Hauptgruppen der Isomorphie:

- Einfache Isomorphie,
- Polymere Isomorphie,
- Einfache Massenisomorphie,
- Polymere Massenisomorphie.

Einfache und polymere Isomorphie sind gekennzeichnet durch Analogie von Molekelschwerpunktsgitter und molekularem Bautypus, wobei im erstenen Falle Einzelmolekeln A durch Einzelmolekeln B, im letzteren Falle zwei (oder n) Einzelmolekeln A+A durch eine Zweiermolekeln BB ausgetauscht werden. Im Gegensatz zu dieser strengen kristall- und molekularstrukturellen Isomorphie verlangt die Massenisomorphie außer der Analogie der Schwerpunktsgitter nur noch gleichen äußeren Formtypus, nicht hingegen strenge strukturelle Analogie der diadochen chemischen Molekeln. Wiederum können Einzelmolekeln A durch

Einzelmolekeln B ersetzt werden (einfache Massenisomorphie) oder zwei Einzelmolekeln A+A durch eine Doppelmolekeln BB.

Schrifttum.

- P. v. Groth: *Chem. Kristallographie*, Einführung, u. Bde. III-V.
- P. v. Groth: *Elemente d. phys. chem. Krist.* München 1921.
- G. Bruni: *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, Leipzig 1908.
- G. Viseur, *Bull. Soc. chim. Belgique* **35**, 233 (1924); 427 (1926).
- F. Garelli, s. G. Bruni (2).
- F. Garelli u. G. Ciamician, *Z. physik. Chem.* **13**, 1 (1894); **18**, 51 (1895).
- G. Pascal, *Bull. Chim.*, 4. Ser., **15**, 451 (1914); **37**, 1 (1925).
- W. Muthmann, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **15**, 390 (1889); **17**, 460 (1890); **19**, 357 (1891).
- F. Küster, *Z. physik. Chem.* **17**, 357 (1895).
- O. Lehmann: *Molekularphysik* I, S. 473.
- L. Vignon, *Bull. Soc. Chim.* [3] **6**, 387 (1891).
- G. Bodländer, *Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont.*, Beil.-Bd. [Abb.] **12**, 89 (1899).
- H. G. Grimm: *Handbuch d. Physik v. Geiger-Scheel* **24**, 519 (1927).
- Grimm, Günther u. Titus, *Z. physik. Chem., Abt. B* **14**, 169 (1931).
- A. Neuhaus, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* Abt. A **101**, 177 (1939).
- F. M. Goldschmidt, *Geochem. Vert. Ges. z. B.* VII.
- H. Steinmetz, *Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr.* **12**, 193 (1927).
- A. Lütringhaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 888 (1939); **73**, 134 (1940), 73, 145 (1940); *Naturwiss.* **1942**, S. 40.
- R. Kohlhaus u. A. Lütringhaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 897 (1939).
- H. Lettré, *Ergebn. Enzymforsch.* **9**, 1 (1943).
- A. Kofler u. M. Brandstätter, *Z. physik. Chem. (A)* **19C**, 341 (1942).
- P. C. Carey u. J. C. Smith, *J. chem. Soc.* **2**, 1348 (1933).
- S. H. Piper u. Mitarb., ebenda **127**, 2194 (1925), dersel. **129**, 2310 (1926).
- F. Francis, S. H. Piper u. Th. Malkin, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **126**, 21 (1930).
- P. B. Stagle u. E. Ott, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 111, 4404 (1933).
- W. C. Bunn, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 (1939).
- C. Weygand: *Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik* Bd. 2, 111 C.
- Strukturber. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. I, ab S. 691.
- J. B. Guy u. J. C. Smith, *J. chem. Soc.* **1**, 615 (1939).
- P. Niggli: *Lehrb. d. Min. u. Kristallchemie*, 3. Aufl., T. I.
- P. Niggli: *Die Gestalt. Abhandlungen z. allg. Morph.* H. 4. Leipzig 1941.
- C. Weygand u. W. Grünitzig, *Z. anorg. allg. Chem.* **206**, 313 (1932); **240**, 313 (1939).
- Ch. E. Clarkson u. Th. Malkin, *J. Chem. Soc.* **1934**, 666.
- Die Gestalt. Abhandlungen z. allg. Morph., H. 1. Leipzig 1940.
- J. Pirsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 1329 (1936).
- A. Neuhaus, ebenda **76**, 531 (1943).
- A. Kofler u. M. Brandstätter, ebenda **75**, 998 (1942).
- Dunkan, Judenberg u. Wolf, *Z. physik. Chem., Abt. B* **49**, 43 (1941).
- R. Kuhn, *diese Ztschr.* **55**, 1 (1942).
- A. Neuhaus, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* Abt. A **105**, 162 (1943); *diese Ztschr.* **54**, 525 (1941).
- Mietzsch, *Med. u. Chem.* **3**, 348 (1936).
- Steinkopf u. Ohse, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 14 (1924).
- H. Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta* **20** (1937), **21** (1938), **22** (1939); **25** (1942).
- D. Klein, *Bull. Soc. Min. France* **5**, 260 (1882).
- Bull. Soc. Chim. France **27**, 388 (1920). *Eingeg. 5. November 1943.* [A. 47.]

Mischkristallbildung und Raumbau organischer Verbindungen

Totale Isomorphie*)

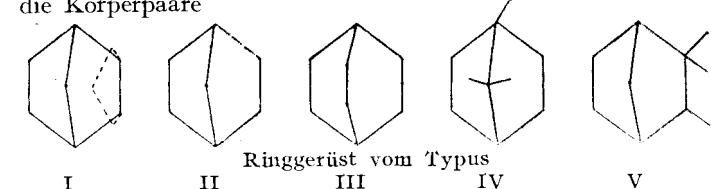
Von Doz. Dr. JOSEF PIRSCH, Wien, Pharmaz.-chem. Univ.-Institut

Bei den anorganischen polaren Verbindungen hat H. G. Grimm die Vorbedingungen für das Auftreten von Isomorphie festgelegt. Demnach sind der Molekelschwerpunkt der Komponenten, der Typus und die Dimensionen der Elementar-epipede jene Faktoren, die den Isomorphismus bedingen.

In der organischen Chemie waren bisher die Voraussetzungen für die Isomorphie durch keine ähnlichen, allgemein gültigen Regeln zu erkennen. Als hinweisender Befund wurde um 1930 folgender Satz aufgestellt: „Nach allen bisherigen Erfahrungen verlangt das Zusammenkristallisieren verschiedener organischer Molekeln besonders enge Strukturbeziehungen zum Molekelnbau. Schon geringe Änderungen selbst großer organischer Molekeln haben demgemäß meist völligen Verlust der Mischbarkeit zur Folge.“ Diese Einschränkung für die Mischbarkeit ist jedoch durch die weiteren Untersuchungsergebnisse der letzten 14 Jahre hinfällig geworden. Um das Referat kurz zu halten, seien hier nur Teilbefunde aus dem eigenen Arbeitsgebiet wiedergegeben.

In Anlehnung raumchemischer Vorstellung gelang es, eine stattliche Anzahl organischer Verbindungen mit überaus hohen molaren Schmelzpunkts-erniedrigungen aufzufinden. Alle diese Stoffe nähern sich in ihrem Molekelnbau stark der Kugelform. Bei der Bestimmung der Molardepressionen wurde nebenher die auffällige Beobachtung gemacht, daß alle Verbindungen mit betont sphärischem Molekelnbau untereinander durchweg Mischkristalle bilden. So zeigen z. B. 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibrom-camphan, beides Verbindungen von fast demselben Schmelzpunkt, in allen Verhältnissen gemischt, Additivität der Schmelzpunkte, also keine Schmelzpunkts-Depression, obgleich die molaren Schmelzpunkts-erniedrigungen beider Verbindungen sehr hoch sind und dementsprechend nach der Raoultischen Beziehung ein starker Abfall der Schmelzpunkte zu erwarten gewesen wäre ($E = 56,8$ u. $80,9$, vgl. Benzol mit $E = 5,0$).

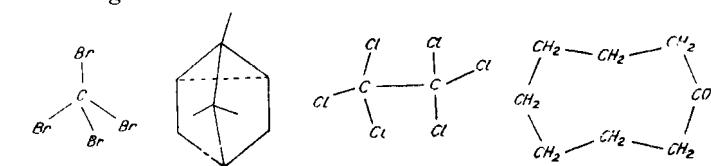
Ebenso bilden, um nur einige Beispiele herauszugreifen, die Körperpaare



- | | |
|---------------------------------------|---|
| Dihydro- α -dicyclopentadien I | Camphan IV |
| Dihydro- α -dicyclopentadien I | Isocamphan V |
| Dihydro- α -dicyclopentadien I | 2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III |
| Dihydro- α -dicyclopentadien I | Norcumphene II |
| Camphenilon V | Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I |
| Camphenilon V | Camphan IV |
| Camphenilon V | 1,4-endo-Methylen-dehydro-piperidin II |
| Camphenilon V | 2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III |
| Tricyclen IV | Bornylen IV |
| Tricyclen IV | Tetrahydro- α -dicyclopentadien I |
| Tricyclen IV | 2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III |

Mischkristalle, in zahlreichen Fällen ist dabei Additivität der Schmelzpunkte zu beobachten. Die Aufzählung könnte man durch viele Beispiele weiter fortsetzen.

Einmal aufmerksam geworden, wurde im weiteren festgestellt, daß nicht nur kondensierte Ringsysteme mit fast kugeligem Molekelnbau untereinander, sondern auch mit aliphatischen Verbindungen von annähernd sphärischer Raumfüllung Mischkristalle bilden.



*) Vortragen im Rahmen der „Isomorphiebesprechung“ in Göttingen am 9. Oktober 1943.