

delten Aufgaben, auch die Reindarstellung des hellroten, im sog. Scheunckschen Phosphor enthaltenen Phosphors beschäftigen, welche sich augenscheinlich durch Einwirkung ultraviolett Lichtes auf farblosen Phosphor ermöglichen läßt.

Breslau, Technische Hochschule.

659. A. Fock: Über Isomerie und Polymorphie.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Das Studium der Zimtsäure-Isomeren¹⁾ hat zu der Frage nach dem Unterschied zwischen Isomerie und Polymorphie geführt, und da ich Gelegenheit hatte, die sämtlichen Isomeren kristallographisch zu untersuchen, möchte ich im Nachstehenden einen Beitrag zur Lösung dieser Frage liefern.

Für gewöhnlich wird die Bezeichnung »polymorph« im Gegensatz zu »isomer« nur auf den festen Zustand angewendet, und im übrigen der Unterschied — gleiche Molekulargröße vorausgesetzt — dahin charakterisiert, daß die Polymorphie einzig durch eine verschiedene Anordnung der chemischen Moleküle bedingt wird, die Isomerie dagegen durch eine verschiedene chemische Konstitution, d. i. durch eine verschiedene Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls. Dementsprechend wird dann von isomeren Körpern neben den verschiedenen physikalischen Eigenschaften auch ein verschiedenes chemisches Verhalten erwartet.

Indessen zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen besteht bekanntlich kein scharfer Gegensatz und keine bestimmte Grenze, und auch vom thermodynamischen Standpunkte aus kommt man in dieser Hinsicht nicht weiter. Die verschiedenen polymorphen Modifikationen eines Körpers stellen — ebenso wie die isomeren (allotropen) — im Sinne der Phasenlehre völlig selbständige Phasen dar; und seitdem die fließenden Krystalle bzw. anisotropen Flüssigkeiten aufgefunden wurden, hat schließlich auch der feste bzw. kristallisierte Zustand an unterscheidender Bedeutung verloren.

G. Brunni²⁾ hat zwar die folgenden Unterscheidungszeichen angegeben:

1. Von 2 polymorphen Substanzen besitzt nur eine einen konstanten Schmelzpunkt, von 2 isomeren dagegen jede.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182, 1027 [1909].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **33**, 1, 100—103 [1903].

2. Zusatz einer isomeren Substanz erniedrigt den Schmelzpunkt, Zusatz einer polymorphen dagegen nicht.

3. Polymorphe Substanzen geben keine eutektischen Gemische, sehr wohl dagegen isomere Substanzen.

Alle diese Kennzeichen aber können hinfällig werden, und G. Bruni deutet das auch gleichzeitig selbst an und sagt später an anderem Orte¹⁾: »Es kann schwierig sein, zwischen polymorphen Modifikationen und sehr rasch umwandelbaren Isomeren zu unterscheiden«. Den Gedanken aber, ob und wie weit jede Polymorphie zugleich eine Isomerie sein kann bezw. muß, zieht er nicht näher kritisch in Betracht. Zu diesem Gedanken aber wird man notwendig geführt durch den allgemeinen Grundsatz, nach dem die Atomtheorie keine fundamentalen Eigenschaften der Körper zu erklären vermag, die sie nicht vorher den Atomen selbst zugeschrieben hat. Und wenn es auch in der Wissenschaft selbst keine Autoritäten gibt, so ist doch wohl die Bemerkung am Platze, daß dieser Grundsatz von Lord Kelvin⁴⁾ und Helmholtz²⁾ in aller Strenge vertreten wurde. Im übrigen aber hat es noch zu allen Zeiten Forscher gegeben, welche die Polymorphie nur für eine Abart der Isomerie hielten, die so schwach ausgeprägt ist, daß sie bei den rein chemischen Vorgängen nicht mehr in Erscheinung tritt, und zu ihnen gehörten z. B. auch Haüy und Pasteur.

Im allgemeinen lassen sich von vornherein zweierlei Arten von Ursachen und Gründen für die verschiedene Krystallform bei polymorphen Modifikationen unterscheiden, nämlich äußere und innere.

Die äußeren Ursachen werden gegeben durch Druck, Temperatur und Volumen; und in Übereinstimmung hiermit finden wir, daß die verschiedenen polymorphen Krystallformen ihrer Existenzfähigkeit nach durch diese Größen allseitig scharf abgegrenzt werden.

Die inneren Ursachen werden dagegen geliefert durch die Konfiguration des Moleküls, d. i. durch die Anordnung, Lage und Bewegung der Atome und die darin ausgesprochenen Symmetrieanlagen.

Zwischen beiden Arten von Ursachen aber wird natürlich eine Wechselwirkung — ein gesetzmäßiger Zusammenhang — bestehen derart, daß bestimmten Temperaturen und Drucken auch immer eine bestimmte Konfiguration entspricht.

Man gelangt also hiernach zur Folgerung, daß mit einer Änderung von Druck und Temperatur auch eine Veränderung der Konfiguration des Moleküls verknüpft sein muß, und fraglich bleibt es nur, ob diese parallelen Veränderungen kontinuierlich oder sprungweise

¹⁾ G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, S. 40. Leipzig 1908.

²⁾ Helmholtz, Vorträge und Reden. Bd. II, S. 45 (4. Aufl.)

verlaufen. Insofern nun der Übergang zwischen den verschiedenen polymorphen Formen stets diskontinuierlich unter plötzlicher Volumveränderung und Wärmetönung erfolgt, wird man zunächst geneigt sein, allgemein eine sprungweise Änderung der Konfiguration des chemischen Moleküls anzunehmen. Indessen notwendig ist diese Annahme wohl nur, soweit der feste — der kristallisierte — Zustand vorliegt und in Frage kommt.

Im flüssigen und Lösungszustande könnte diese parallele Änderung der Konfiguration mit Temperatur und Druck sehr wohl kontinuierlich erfolgen, und zwar um so mehr, als hier die gleichzeitige Existenz verschiedener Konfigurationen durchaus als möglich erscheint, ja selbst ein Schwanken um einen Mittelwert — eine mittlere Konfiguration — nicht unwahrscheinlich wird. Und in Übereinstimmung hiermit steht, daß die Eigenschaften der Dichte, der Reibung, der Lichtbrechung eine sprungweise Änderung im flüssigen und Lösungszustande niemals verraten, sondern immer nur im kristallisierten Zustande.

Dementsprechend würde dann die wirkliche Konstanz der Konfiguration eigentlich erst durch die regelmäßige Lagerung des kristallisierten Zustandes erzeugt bzw. festgehalten werden, und andererseits das Vorherrschen einer bestimmten regelmäßigen bzw. symmetrischen Konfiguration den Kristallisationsprozeß bedingen und begünstigen.

Eine solche Auffassung dürfte aber noch berechtigter erscheinen, wenn man bedenkt, daß die Größen Temperatur und Druck ihre Bedeutung bzw. Eindeutigkeit verlieren, wenn man sich molekularen Dimensionen nähert. Nach der kinetischen Theorie der Materie werden ja diese Größen bedingt durch die Geschwindigkeit der Moleküle, und in sofern sich diese nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung für jedes Molekül verschieden bestimmt und mit der Zeit ändert, kann demgemäß von bestimmten resp. konstanten Temperaturen und Drucken nur dann die Rede sein, wenn enorm viele Moleküle in Betracht kommen, nicht aber bei einem einzigen oder wenigen.

Analoger Weise aber darf von einer konstanten Konfiguration des Moleküls im flüssigen und Lösungszustand nur dann gesprochen werden, wenn man eine große Menge in Betracht zieht, und die Konstanz muß sich dann in gleicher Weise bestimmen als ein mittlerer bzw. wahrscheinlichster Wert. Eine wirkliche Konstanz aber würde überhaupt erst durch die Kristallisation in Erscheinung treten, indem sich die gleichen Individuen zusammenschließen und so ihre Konfiguration festlegen und festhalten.

Beim amorphen Erstarren würden dagegen alle vorhandenen Konfigurationen der Moleküle unverändert erhalten bleiben, und in Über-

einstimmung hiermit steht ja auch, daß der Übergang in den amorphen Zustand stets kontinuierlich erfolgt, ohne plötzliche Volumveränderung und Wärmetönung.

Bisher war es freilich üblich, den amorphen Zustand allein durch die regellose Lagerung der Moleküle zu erklären — die große Verbreitung der Polymorphie, d. i. die allgemeine Veränderlichkeit der Krystallform mit Druck und Temperatur führt aber wohl folgerichtig dazu, hier neben der regellosen Lagerung gleichzeitig auch eine begrenzte Verschiedenheit der Konfiguration in Betracht zu ziehen.

Überhaupt dürften die Methoden und Auffassungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, welche in der kinetischen Gastheorie so große Erfolge gezeitigt haben, sich auch auf dem Gebiet der Polymorphie als fruchtbar erweisen, indem sie nicht allein die Begriffe des Krystallisationsvermögens und der Krystallisationsgeschwindigkeit dem Verständnis näher bringen, sondern auch die Annahme eines Strebens nach höherer Symmetrie (Mallard) ebenso überflüssig machen, wie diejenige eines Strebens nach niederer Symmetrie (Karupitzky)¹⁾.

Das Verhalten der Zimtsäure-Isomeren und zumal der Allo- und der beiden Isosäuren wird von solchem Standpunkt aus leicht verständlich, während sie in die bisher üblichen Auffassungsweisen der Polymorphie durchaus nicht passen. So gehören alle drei Säuren demselben — monoklinen — System an und zeigen genau die gleichen Symmetrieelemente. Dabei lassen die beiden Isosäuren in dem Maße ein gleiches Krystallnetz erkennen, daß die Umwandlung der Säure vom Schmp. 42° in diejenige vom Schmp. 57° erfolgen kann, ohne daß die Form zerstört wird und die Individuen die Meßbarkeit verlieren.

Desgleichen bestehen auch mancherlei Annäherungen an das Krystallnetz der Allosäure, die mich seinerzeit, als die Form nur unvollständig bekannt war, sogar veranlaßten, die Möglichkeit²⁾ einer Identität in Betracht zu ziehen.

Nun ist freilich die Übereinstimmung bzw. große Ähnlichkeit der Krystallnetze — nach Mallard — nur ein Hauptkennzeichen der Polymorphie; aber es fehlt hier bei den Zimtsäuren das daneben geforderte und damit in gesetzlichem Zusammenhang stehende Kennzeichen, nämlich die Verschiedenheit des Systems und der Symmetrie. Und wenn man demgegenüber einwenden wollte, daß eine Verschiedenheit des Systems und der Symmetrie nur bei sogenannten Grenznetzen auftreten kann, so sei hier nur bemerkt, daß das vorliegende Netz sogar in dem Grade ein Grenznetz ist, daß sich die Formen der

¹⁾ Ztschr. f. Krystallogr. **19**, 591. ²⁾ Diese Berichte **27**, 2050 [1894].

Isosäure, Schmp. 57°, als rhombisch (aus 2 Fundamentalwinkeln) berechnen lassen, ohne daß die auftretenden Differenzen die möglichen Beobachtungsfehler wesentlich überschreiten. Zudem kommt, daß die Lage der optischen Achsen mit einer solchen rhombischen Aufstellung völlig harmonisiert; aber die Symmetrie des rhombischen Systems tritt in der äußeren Form niemals in Erscheinung, auch wird sie nicht durch Zwillingsbildung angestrebt, wie das sonst für polymorphe Modifikationen charakteristisch ist.

Wenn man also nicht zur Annahme besonderer Krystallmoleküle greifen will, so bleibt wohl nur übrig, eine Änderung der Konfiguration des chemischen Moleküls selbst in Betracht zu ziehen. Für die reale Existenz und Bildung besonderer Krystallmoleküle liegt nun bei den Zimtsäuren keinerlei Anzeichen vor, und wenn man dem Begriff eine rein abstrakte Bedeutung gibt, derart, daß darunter nur benachbarte Moleküle von verschiedener Orientierung (Drehung) zusammengefaßt werden — und demgemäß bei der Umwandlung einzig die Annahme einer Drehung der Moleküle nötig wird —, so genügt das höchstens zur Erklärung der auftretenden Symmetrieänderungen. Diese kommen aber bei den Zimtsäure-Isomeren gar nicht vor. Andererseits aber findet sich hier eine weit stärkere Verschiedenheit des ganzen physikalischen Verhaltens und insonderheit der Kohäsion, als man sie sonst bei polymorphen Substanzen beobachtet. So bildet die Säure vom Schmp. 42° weiche, dehnbare Tafeln resp. biegsame Blättchen von vollkommener Spaltbarkeit, während die Prismen und Nadeln der Säure vom Schmp. 57° eher als spröde zu bezeichnen sind und keinerlei Spaltbarkeit aufweisen. Desgleichen ist auch das optische Verhalten und die Dispersion durchaus verschieden.

In Ansehung solcher Verhältnisse scheint mir deshalb der Schluß berechtigt, daß bei den Zimtsäuren mit der verschiedenen Krystallform zugleich eine Isomerie, d. i. eine — wenn auch zum Teil nur geringe — Verschiedenheit des chemischen Moleküls verknüpft ist — und zwar um so mehr, als überhaupt ein innerer Grund für den verschiedenen Zusammenschluß — sei es zu Krystallnetzen, sei es zu besonderen Krystallmolekülen und Orientierungen — doch letzten Endes immer nur in einer räumlichen Konfiguration des chemischen Moleküls gefunden werden kann.