

**80. A. Neuhaus: Bemerkungen und Ergänzungen zur Arbeit von L. Kofler und A. Kofler: „Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz“<sup>\*)</sup>.**

[Aus Darmstadt eingegangen am 22. März 1943.]

Gerade der Krystallkundler wird die von L. Kofler und Mitarbeitern geübte „morphochemische“ (C. Weygand<sup>1)</sup>) Untersuchungsmethode wärmstens begrüßen und ihr die gebührende Geltung wünschen. Dem Verfasser dieser Mitteilung als Krystallkundler und Anhänger der morphologischen Betrachtungsweise liegt daher nichts ferner als eine Schmälerung dieser Methode oder der mit ihr erhaltenen Ergebnisse an sich. Einer prinzipiellen Beleuchtung bedarf jedoch die von den Autoren geübte Art der Gegenüberstellung der morphochemischen Ergebnisse dieser (kurz als K. u. K. bezeichnet) und darin zitierter früherer Arbeiten<sup>2) 3)</sup> mit bereits vorliegenden Ergebnissen anderer Methoden:

1) Die Verfasser versuchen den Wert der morphologischen Untersuchungsmethode dadurch darzutun, daß sie die Beweiskraft anderer Methoden als nicht ausreichend bezeichnen. So sei nach ihnen sowohl im System Naphthalin— $\beta$ -Naphthol, wie im System Dibenzyl—Stilben (desgl. Dibenzyl—Azobenzol) die Dimorphie trotz Anwendung krystallographischer und röntgenographischer Methoden nicht erkannt worden<sup>4)</sup>. Von allen drei genannten Systemen sind bisher nun lediglich die bekannten stabilen Modifikationen röntgenographisch und teilweise auch krystallographisch untersucht und nachträglich vergleichend betrachtet worden. Systemuntersuchungen, also die Untersuchung von Mischphasen bzw. die Verfolgung auch nur einer einzigen Eigenschaft in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Komponenten sind bisher mit den üblichen krystallographisch-röntgenographischen Methoden nicht durchgeführt worden. Daß Teiluntersuchungen nach einer Methodik vollständigen Untersuchungen nach einer anderen Methodik aber unterlegen zu sein pflegen, beweist weder etwas für noch gegen die größere Leistungsfähigkeit einer der betrachteten Methoden. Trotz der bisherigen, für eine vollständige Systembetrachtung nicht ausreichenden und auch nicht gedachten Untersuchung gestattete die krystallographisch-röntgenographische Methode, hier kurz als „messende“ bezeichnet, doch bereits die folgenden, nicht unwesentlichen Erkenntnisse:

a) Für das System Naphthalin— $\beta$ -Naphthol wurde vor einigen Jahren<sup>5)</sup> bereits klar erkannt und ausgesprochen, daß  $\beta$ -Naphthol (Mod. II nach Kofler) und Naphthalin abweichende morphologische Tracht und abweichenden Zellenhabitus besitzen, daß sie sicher nicht isostrukturell sind, und daß zwischen den fünf Substanzen Naphthalin,  $\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Methyl-naphthalin und  $\beta$ -Chlor-naphthalin durch ganz bestimmte Molekülverlagerungen bedingte Polymorphiemöglichkeiten bestehen. Und zwar läßt sich in allen fünf Fällen die nach zwei Dimensionen ohnedies bereits enge Gitteranalogie durch geringfügige Veränderung des Neigungswinkels der Molekül-Längachsen zur c-Achse der Zellen noch er-

<sup>\*)</sup> B. **75**, 1649 [1942].

<sup>1)</sup> Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys. 2, III C, 1941; desgl. Angew. Chem. **49**, 243 [1936].

<sup>2)</sup> A. Kofler, B. **75**, 998 [1942].

<sup>3)</sup> A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] **191**, 241 [1942].

<sup>4)</sup> L. Kofler u. A. Kofler, B. **75**, 1655 unten [1942].

<sup>5)</sup> A. Neuhaus, Ztschr. Kristallogr. [A] **101**, 177 [1939].

heblich verbessern<sup>6)</sup>. Daraus folgt aber zum wenigsten, daß es recht unwahrscheinlich ist, daß die mit Naphthalin nicht isostrukturelle, stabile Modifikation II (nach Kofler) des  $\beta$ -Naphthols im Mischverband enthalten ist, daß es vielmehr wahrscheinlich ist, daß im Mischverband mit Naphthalin eine andere, dem Naphthalin verwandtere Modifikation des  $\beta$ -Naphthols vorliegt (sie würde also der Modifikation I nach Kofler entsprechen). Entsprechendes gilt naturgemäß auch für die drei anderen ungewöhnlichen Mischkomponenten des Naphthalins. Damit sind die diesbezüglichen Ergebnisse von A. Kofler<sup>7)</sup> also bereits weitgehend vorweggenommen worden, so daß der Unterzeichnete den Wert dieser Koflerschen Ergebnisse in erster Linie in der benutzten Methode erblickt. Die in der genannten Arbeit von A. Neuhaus<sup>5)</sup> angekündigte Systemuntersuchung nach der „messenden“ kristallographisch-röntgenographischen Methode ist lediglich wegen dessen Einberufung zum Waffendienst am 26. 9. 39 nicht mehr druckfertig geworden. Es besteht aber gar kein Zweifel, daß diese Untersuchung zur vollen Aufklärung des Systems geführt hätte.

b) Auch im System Dibenzyl—Stilben sind nur die zufällig bekannten stabilen Modifikationen der Grenzkomponenten röntgenographisch und sehr unvollständig auch kristallographisch untersucht und miteinander verglichen worden. Auch in diesem Falle hat A. Neuhaus bereits darauf hingewiesen, daß die Zelle des Dibenzyls nur halb so groß sei wie die des Stilbens<sup>8)</sup>, so daß mit Besonderheiten bei diesem System von vornherein gerechnet werden mußte. Wenn Kofler und Mitarbeiter dann durch eine Systemuntersuchung nach der morphochemischen Methode zu neuen Ergebnissen gelangen, so beweist das zweifelsohne die Leistungsfähigkeit der benutzten Methode, nicht aber die Unterlegenheit der üblichen kristallographisch-röntgenographischen.

c) Ganz analog, wie im vorstehenden Falle, liegen die Dinge auch für das System Dibenzyl—Azobenzol. Auch hier sind röntgenographisch bisher nur die reinen Komponenten untersucht worden, nicht aber, wie die Arbeit von K. u. K. ausdrücken zu wollen scheint, Mischglieder<sup>9)</sup>.

2) Kofler und Mitarbeiter erklären die Mischbarkeit im System Naphthalin— $\beta$ -Naphthol als normal isomorph, weil sie in der Kontaktzone (Impf-Schmelz-Bezirk C. Weygands<sup>10)</sup>) „fließende“ morphologische „Übergänge“ (C. Weygand<sup>10)</sup>) beobachten. Da die morphochemische Methode aber eine prinzipiell andersartige Betrachtungs- und Bewertungsweise ist als die übliche kristallographisch-röntgenographische (vergl. hierzu auch die Erwiderung von C. Weygand<sup>11)</sup>), so ist die Korrespondenz und damit die Beweiskraft morphochemischer Ergebnisse für einen Isomorphiebegriff, der ausschließlich auf chemisch-kristallographisch-röntgenographischer Grundlage entstanden und definiert ist, aber keineswegs ohne weiteres gegeben. Inwieweit die mit den beiderseitigen Methoden er-

<sup>6)</sup> Fußn. 5, S. 191.

<sup>7)</sup> Manche Diskrepanzen, besonders dieser letzteren Arbeit, mit dem Schrifttum erklären sich einfach dadurch, daß die Begriffe „isomorph“ und „mischbar“ nicht auseinander gehalten werden und daß Röntgendaten im Schrifttum nicht verstanden bzw. erheblich mißverstanden worden sind (s. a. Ztschr. phys. Chem. [A] **190**, 341 [1942]).

<sup>8)</sup> A. Neuhaus, 106. Jahresber. Schles. Ges. f. vaterl. Cultur, S. 77.

<sup>9)</sup> Fußn. 4, S. 1650 unten.

<sup>10)</sup> A. **472**, 150 [1929]; desgl. B. **65**, 70 [1932].

<sup>11)</sup> Vergl. die folgende Mittel. von C. Weygand.

haltenen Ergebnisse also für Fragen der Bewertung der Isomorphie- und Mischbarkeitsgüte als gleichwertig betrachtet werden dürfen und einander demgemäß wechselseitig ersetzen können, wäre zunächst einmal prinzipiell festzustellen. Zurückhaltung erscheint aber ganz besonders notwendig für die Beurteilung eines ausgesprochenen Grenzfalles, wie es z. B. das System Naphthalin— $\beta$ -Naphthol ist. Was die beobachteten fließenden morphologischen Übergänge in diesem Falle also **bedeuten**, steht dahin<sup>12)</sup>. Ich halte daher den Schluß von Kofler und Mitarbeiter, daß letzteres System auf Grund ihrer Untersuchungen als normal-isomorph zu bezeichnen sei, keineswegs für berechtigt, noch fürbündig. Daß der gemachte prinzipielle Einwand gegen die **Ausdeutung** der Kontaktbeobachtungen von K. u. K. nicht nur theoretischer Natur, sondern gerade für das System Naphthalin—Naphthol von praktischer Bedeutung ist, soll im folgenden erhärtet werden:

Die Ergebnisse von Kofler und Mitarbeiter lassen, dem Wesen ihrer Methode gemäß, die Frage unbeantwortet, **wie** denn normale Mischbarkeit mischungsmechanisch und strukturell bei den vorliegenden, chemisch nicht im üblichen Sinne analogen Mischpartnern vorzustellen sei. Hierüber sagen die bisherigen kristallographisch-röntgenographischen Ergebnisse von A. Neuhaus folgerdes aus<sup>5)</sup>: In der stabilen Modifikation (II nach Kofler) des  $\beta$ -Naphthols sind Dimoleküle als Bausteine anzunehmen (Assoziation zweier Naphtholmoleküle über OH unter Bildung eines Dimoleküls mit etwa verdoppelter Längachse). Modellberechnungen zeigen, daß die Assoziation über beide OH-Gruppen wahrscheinlicher ist als jene über eine OH-Gruppe. Länge der Dimoleküle rd. 18 Å, d. i. recht genau das Doppelte der Längachse des Naphthalinmoleküls. Nimmt man gemäß allgemeinen chemischen und strukturellen Erfahrungen als sehr wahrscheinlich an, daß auch die im Mischverband mit Naphthalin vorhandene instabile Modifikation (I nach Kofler) aus derartigen Dimolekülen aufgebaut ist (die Annahme monomolekularer Bausteine würde die chemische und damit strukturelle Anomalie des Systems überdies weit stärker betonen und die Mischbarkeit weit weniger verständlich erscheinen lassen), so wäre die Mischbarkeit Naphthalin— $\beta$ -Naphthol als Austausch eines Naphtholdoppelmoleküls durch zwei Naphthalinmoleküle vorzustellen. Die an sich ungewöhnliche Mischbarkeit eines Kohlenwasserstoffs mit seinem Hydroxylabkömmling wäre also dadurch zu erklären, daß die Hydroxylgruppen (entsprechendes gilt sicher auch für  $\beta$ -Naphthylamin) in der Mitte des Dimoleküls quasi abgeschirmt sind, so daß letzteres als Pseudokohlenwasserstoff angesehen werden kann. Die erhebliche energetische Verschiedenheit des Feldes von OH (desgl. NH<sub>2</sub>) gegen H wird also auf diese Weise ausgeschaltet, so daß in Übereinstimmung mit der **normalen Nichtaustauschbarkeit** von H durch OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl in Krystallgittern organischer Verbindungen auch hier OH bzw. NH<sub>2</sub> gar nicht die Funktion des H im Gitter übernehmen, d. h. es liegt überhaupt kein Austausch von OH bzw. NH<sub>2</sub> gegen H im strukturellen Sinne vor. Die Verschlechterung der Mischbarkeit in der Reihe OH—NH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>—Cl läßt sich auf dieser Basis zwanglos als sterischer Effekt verstehen. Wir haben also zweifelsohne einen ungewöhnlichen und neuartigen Fall von Mischbarkeit zwischen organischen Verbindungen, der der Mischbarkeit der Monorutile—Trirutile nur entfernt an die Seite gestellt werden könnte. Er ist auch prinzipiell zu

<sup>12)</sup> Auf diese Fragen wird an anderer Stelle prinzipiell eingegangen werden.

unterscheiden von dem Mischungsmechanismus zwischen Dibenzyl und Stilben (bzw. Azobenzol), der zwar auch durch Austausch von zwei Molekülen der einen Komponente (Dibenzyl) gegen ein Doppelmolekül der anderen Komponente (Stilben bzw. Azobenzol) gekennzeichnet ist<sup>8)</sup>, der aber dennoch weit weniger ungewöhnlich ist, weil hier wirklich ein Austausch unpolare gebundener Atomgruppen mit vergleichbarem energetischen Feld und demgemäß analoger Gitterfunktion vorliegt. Diesen letzteren Fall als normal-isomorph (etwa dimere Isomorphie) zu bezeichnen wird man keinen Anstand nehmen. Ob der dargelegte Mischungsmechanismus vom Typ Naphthalin— $\beta$ -Naphthol aber auch noch als normal-isomorph angesprochen werden kann oder nicht, ist hiernach Definitionssache und muß vorerst offen bleiben, weil unsere Erkenntnisse über „Isomorphie und Mischbarkeit“ organischer Substanzen für die Aufstellung rationeller Definitionen noch viel zu dürftig sind. Eben diese Tatsache war der Grund für die Eröffnung der von A. Neuhaus<sup>5)</sup> begonnenen Untersuchungsreihe über „Isomorphie und Mischbarkeit organischer Substanzen“. Letzterer hat deshalb eine Einordnung dieses Systems bewußt unterlassen<sup>13)</sup>. Hinsichtlich der gegenteiligen Behauptung von K. u. K.<sup>4)</sup> dürfte es genügen, auf die wichtigste diesbezügliche Arbeit und ihre Titelüberschrift<sup>5)</sup> sowie auf die in allen anschließenden Arbeiten getroffene Feststellung hinzuweisen, daß die Bezeichnung „anomal“ von A. Neuhaus lediglich als Sammelname gebraucht ist für z. Zt. noch nicht bzw. nicht einwandfrei geklärte Systeme, die den Bedingungen der echten Isomorphie irgendwie nicht genügen (s. insbesondere auch die von K. u. K. zitierte Arbeit<sup>14)</sup>).

3) Der vorstehend für Naphthalin— $\beta$ -Naphthol aufgezeigte Mischungstypus ist offenbar von allgemeinerer Bedeutung für die Mischbarkeit von organischen Substanzen. So finden sich im Schrifttum eine ganze Anzahl von Systemen, die durch eine OH-Gruppe bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppe bzw. CH<sub>3</sub>-Gruppe bzw. durch ein Cl u. a. differieren<sup>15)</sup>, z. B.:

1. Naphthalin— $\beta$ -Naphthol, nicht hingegen  $\alpha$ -Naphthol (desgl.  $\beta$ -Naphthylamin, nicht hingegen  $\alpha$ -Naphthylamin usw.);
2. Benzol—Phenol;
3. Phenol—*o*-Kresol (nicht hingegen *p*- und *m*-Kresol);
4. Nitrobenzol—*m*-Cl-Nitrobenzol;
5. *p*-NH<sub>2</sub>-Azobenzol—Stilben u. a.

Manche dieser zweifelsohne ebenfalls ungewöhnlichen, also nicht normalen Mischsysteme dürften im Sinne des Systems Naphthalin— $\beta$ -Naphthol als Übermolekülersatz (K. L. Wolf u. Mitarb.) zu verstehen sein. Diesbezügliche Untersuchungen laufen.

4) Bezeichnung und Begriff „partiell-isomorph“ finden sich nicht bei Spangenberg-Neuhaus<sup>16)</sup>, sondern bei Neuhaus<sup>17)</sup><sup>18)</sup>. Sie konnten in ersterer Arbeit gar nicht aufgestellt werden, da hierfür die Unterlagen noch fehlten.

<sup>13)</sup> Fußn. 5, S. 184, Z. 6.

<sup>14)</sup> A. Neuhaus, *Angew. Chem.* **54**, 527 [1941].

<sup>15)</sup> s. G. Bruni, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig 1908, desgl. Grimm, Günther u. Tittus, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **14**, 169 [1931]; desgl. Landolt-Börnstein, Tabellen nebst Ergänzungsbände Nr. 122.

<sup>16)</sup> *Chem. d. Erde* **5**, 437 [1930].

<sup>17)</sup> A. Neuhaus, *Ztschr. Kristallogr.* [A] **103**, 322 [1941].

<sup>18)</sup> A. Neuhaus, *Ztschr. physik. Chem.* [A] **191**, 359 [1943].