

**81. Conrad Weygand: Bemerkungen zur chemischen Morphologie überhaupt sowie zu einer Abhandlung von L. u. A. Kofler.**

(Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 23. März 1943.)

Seit fast 20 Jahren hat der Verfasser dieser Abhandlung mit verschiedenen Mitarbeitern Beobachtungen über den Polymorphismus bei organischen Substanzen mitgeteilt; ein großer Teil davon wurde seit der ersten Veröffentlichung<sup>1)</sup> in diesen Berichten niedergelegt. Im Dezemberheft des 75. Jahrgangs findet sich nun eine Arbeit von L. und A. Kofler<sup>2)</sup>: „Isomorphie, Impferwandtschaft und Korrespondenz“, die Anlaß und Gelegenheit gibt, zusammenfassend und in gewisser Weise abschließend noch einmal an dieser Stelle auf einige ganz grundsätzliche Fragen einzugehen.

Seitdem E. Mitscherlich im Jahre 1821 auf den Rat von J. J. Berzelius das Wort Isomorphismus zuerst in die Fachsprache eingeführt hatte, sind Klagen über die Mängel dieses Begriffes nicht mehr verstummt. Wenn Häuy noch im selben Jahr<sup>3)</sup> diejenige Wissenschaft erbarlungswürdig nennt, die ihn verwendet, so kann das im ersten Augenblick verwundern. Der französische Forscher mag aber mit sicherem Instinkt hier eine Betrachtungsweise erwittert haben, die dem Rationalitäts- und Sekuritätsbedürfnis westlicher Wissenschaftshaltung fremd, ja bedenklich erscheinen mußte.

Der letzte Grund aller Mißverständnisse und Meinungsverschiedenheiten um diese Vokabel liegt aber darin, daß die Erkenntnishaltung, aus der heraus „Isomorphiebetrachtungen“ überhaupt entspringen und aus der heraus sie fruchtbar werden können, diejenige ist, welche man nach ihrem Begründer Goethe die morphologische nennt<sup>4)</sup>. Isomorphismus, morphologisch verstanden, ist daher kein im Eigensinn rational, d. i. zahlenmäßig zu definierender Begriff, sondern vielmehr ein typologisch erschaubarer — deswegen freilich durchaus kein vager, ungewisser — Sachverhalt.

Verfasser hat in einer zusammenfassenden Darstellung<sup>5)</sup> versucht, dieses Moment klar hervorzuheben. Will man morphologisch-chemische Verwandtschaftsforschung treiben, so hat man sich zu vergewissern, was man miteinander vergleiche. Solche Krystallformen nun, die bei zwei miteinander zu vergleichenden Substanzen im Eigensinn Verwandte sind, sollen korrespondierende heißen. Substanzen, die nicht wenigstens ein Paar von korrespondierenden Modifikationen aufweisen, sind morphologisch miteinander nicht direkt vergleichbar.

Man muß also, um vergleichen zu können, nicht die (zufälligen) stabilen Modifikationen allein berücksichtigen, sondern „man muß<sup>6)</sup> die Vorfrage stellen, ob die beiden Formen überhaupt im Eigensinn vergleichbar, ob sie korrespondierende Modifikationen sind.

<sup>1)</sup> C. Weygand, B. 57, 413 [1924].

<sup>2)</sup> B. 75, 1649 [1942].

<sup>3)</sup> G. Rose, Ztschr. dtsh. geol. Ges. 16, 27 [1864].

<sup>4)</sup> L. Wolf u. W. Troll, in der Schriftenreihe Die Gestalt, Goethes morphologischer Auftrag, Halle, 1942; ebenda: C. Weygand, Deutsche Chemie als Lehre vom Stoff, 1942.

<sup>5)</sup> C. Weygand in Hand- u. Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 2, III C, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941.

<sup>6)</sup> Fußn. 5, S. 100/101.

Man muß also Korrespondenzkriterien suchen, die, was nicht verschwiegen werden kann, im Grunde in nichts anderem zu finden sind, als wieder in derjenigen Beziehung aufeinander, die bewiesen werden soll, eben in der wechselseitigen Verwandtschaft.

Es kann also demnach ein unabhängiges Korrespondenzkriterium überhaupt nicht geben, nur die eigentlich morphologische Betrachtung vermag diesem schon von Groth gebrauchten Begriff einen inneren Sinn zu verleihen. Von der Morphologie aus gesehen sind korrespondierende Formen die Träger der morphochemischen Verwandtschaft und nichts anderes, sie werden nicht im noch so exakt durchgeführten Einzelversuch festgestellt, sondern innerhalb der Gestaltenordnung unmittelbar erkannt.

Selbstverständlich wird man sich jeder überhaupt dienlichen Methode zur vorläufigen Kennzeichnung morphochemischer Verwandtschaft jederzeit bedienen, also auch aller Isomorphiekriterien. Von diesen ist das sinnfälligste die Impfwirkung von isomorphen Formen aufeinander.“

Hier wurde also klar ausgesprochen, daß der schon von Groth gebrauchte Begriff der Korrespondenz vom Verfasser nicht in der ursprünglichen und historisch begründeten Enge „echter dreidimensionaler Gitteranalogie im geometrischen und energetischen Sinn“ gemeint wird.

L. Kofler und A. Kofler (im folgenden als K. u. K. bezeichnet) haben nun in den letzten Jahren mikroskopische Methoden zum Studium von Zweistoffgemischen ausgearbeitet, die es in vielen Fällen gestatten, den Roozeboom-Typus der isomorphen Mischbarkeit schnell und sicher zu bestimmen. Sie haben in sorgfältigen Untersuchungen neue polymorphe Modifikationen aufgefunden und dabei insbesondere das vom Verfasser<sup>7)</sup> im Jahre 1929 eingeführte Verfahren, polymorphe Modifikationen mit Hilfe der Impfwirkung von verwandten Substanzen aufeinander planmäßig zu erzeugen, aufgenommen und in gewisser Weise modifiziert, ohne indessen auf die diesbezüglichen Arbeiten von C. Weygand und Mitarbeitern bisher Bezug zu nehmen.

Jetzt wollen nun K. u. K. einen Widerspruch darin finden, daß C. Weygand einerseits erkläre: Der Krystallisationsanreger rufe von allen möglichen stets nur die die eigene oder die der eigenen korrespondierende Modifikation hervor, während andererseits gesagt werde, daß keineswegs alle impfverwandten Modifikationen im krystallographischen Sinne isomorph seien.

Der hierin allenfalls zu findende Widerspruch ist indessen kein anderer als der des Isomorphiebegriffs überhaupt bzw. es ist der Widerspruch, der immer dann auftreten muß, wenn ein morphologischer Sachverhalt begrifflich vergewaltigt wird. Inzwischen ist nun glücklicherweise von berufenster Seite, von der krystallographischen Morphologie her durch A. Neuhaus<sup>8)</sup> ein durchaus sauberer Nomenklaturvorschlag gemacht worden, dem man in jeder Weise folgen kann, und der nun gerade die Impfverwandtschaft als übergeordneten Sachverhalt, als den allgemeinsten und umfassendsten Ausdruck krystallochemischer Verwandtschaftsbeziehungen ansetzt. Da A. Neuhaus<sup>8a)</sup> seinerseits zu den Ausführungen von K. u. K. Stellung nimmt, erübrigt sich an dieser Stelle alles Weitere. Der Satz von K. u. K.: „Wenn

<sup>7)</sup> C. Weygand, A. **472**, 143 [1929].

<sup>8)</sup> Ztschr. physik. Chem. [A] **191**, 359 [1943]; ferner: Partiiell isomorphe Systeme, Ztschr. Kristallogr. (im Druck). <sup>8a)</sup> S. d. vorangehende **Mitteil.**

letzteres zutrifft“ (daß nämlich nicht alle impfverwandten Stoffe auch isomorph sind), „dann hat eine festgestellte Impfwirkung nichts mit der Erzeugung korrespondierender Formen zu tun usw.“ erledigt sich also in der einfachsten Weise. Sie wollen korrespondierend nur total-isomorphe Modifikationen nennen. Weygand nannte auch solche impfverwandte Modifikationen ausdrücklich korrespondierend, die nicht total, sondern nach der jetzigen Bezeichnungsweise von Neuhaus partiell isomorph sind. Weygand kann also jetzt, womit er sich früher vermutlich wieder anderen Mißverständnissen ausgesetzt hätte, mit Neuhaus sagen: Impfverwandte Formen sind untereinander entweder total oder partiell isomorph. Darüber hinaus hat er auch solche Modifikationen<sup>9)</sup>, die wie Benzalacetophenon 57<sup>o</sup> und Thienalacetothienon 75<sup>o</sup> überhaupt nicht impfverwandt sind, dennoch korrespondierend genannt, weil andere Indicien der Korrespondenz es fordern.

Läßt sich in diesem Fall ein Kofler-Koflersches Mißverständnis noch klären, so bleibt völlig unverständlich die Behauptung, Weygand hätte „bei den Triglyceriden mit Hilfe seiner Impfmethode korrespondierende Formen“ festgestellt. Ganz im Gegenteil dazu war aber gerade bei der betreffenden Untersuchung<sup>10)</sup> die Impfmethode einmal nicht anwendbar, um Korrespondenzen zu ermitteln. Es muß K. u. K. überlassen bleiben, sich an Hand der Texte von der Irrigkeit ihrer Behauptung selbst zu überzeugen.

Die Genannten beschäftigen sich weiter mit einer von Weygand erwähnten Impfwirkung<sup>11)</sup> der stabilen *trans*-Zimtsäure auf Dihydrozimtsäure, doch ist diese Angelegenheit zu unbedeutend, als daß sie noch besonders behandelt werden müßte.

K. u. K. schließen dann, daß die positive Impfwirkung nach Weygands Methode ein Vorgang sei, der von so vielen Faktoren abhängt, daß die eindeutige Entscheidung, ob es sich wirklich um eine spezifische Wirkung handle, „immer schwer zu treffen sein dürfte“. Wie sollten aber die von Weygand erarbeiteten Erkenntnisse überhaupt zu gewinnen, wie sollten Polymorphieprognosen auf Grund der (von K. u. K. in Anführungsstrichen zitierten) Polymorphen-Systeme möglich gewesen sein, wenn das wirklich zuträfe?

Allerdings, in der als morphochemische Reaktion bezeichneten Impfmethode ein Universalkriterium für jede besondere Abstufung der kristallchemischen Verwandtschaft im Sinne der kristallographisch-röntgenographischen Definition gefunden zu haben, war niemals Weygands Meinung. Das ist für jeden Einsichtigen klar genug mit den oben zitierten Worten: vorläufige Kennzeichnung ausgesprochen.

Daß aber korrespondierende Formen eindeutig überhaupt durch kein noch so sorgfältig ausgeführtes Einzelexperiment zu erfassen sind, daß der morphologische Sachverhalt der Korrespondenz vielmehr nur als Ordnung schaffendes und Ordnung verbürgendes Moment sinnvoll wird, das wurde

<sup>9)</sup> C. Weygand u. F. Strobel, B. **68**, 1839 [1935].

<sup>10)</sup> C. Weygand u. W. Grüntzig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 304 [1932]; W. Grüntzig, ebenda **240**, 313 [1939].

<sup>11)</sup> Fußn. 5, S. 120.

ebenfalls<sup>12)</sup> in der von K. u. K. vielfach zitierten Arbeit ganz klar gesagt. Beiläufig — worin läge denn der Sinn der Bezeichnung korrespondierend, wenn es sich um gar nichts anderes handelte, als um irgendeinen angebbaren Grad der Mischbarkeit im krystallinen Zustand? Wozu wäre dann überhaupt außer isomorph noch ein neuer Ausdruck nötig?

K. u. K. sprechen dann weiter von der „mechanischen Impfmethode Weygands“ und kritisieren diese verschiedentlich.

Man sollte also vermuten, K. u. K. verfügten an Stelle der „mechanischen Impfmethode Weygands“ über eine andere, vielleicht über eine nicht-mechanische. Die „mechanische Impfmethode Weygands“ besteht in der Herstellung eines wirksamen Kontakts (und das ist wohl das „mechanische“ daran) von Impfschmelze und Schmelze oder Lösung. Sie ist in der mehrfach geschilderten Ausführungsform verwendet worden, um vor allem metastabile Modifikationen in möglichst reicher Fülle herzustellen und sie hat diesen Dienst in solcher Vollendung geleistet, daß die Mitarbeiter des Verfassers neue Modifikationen schließlich nicht mehr mit der naiven Freude des Anfängers, sondern mit gelindem Seufzen begrüßten. Es ist dem Verfasser nie in den Sinn gekommen, mit diesem Impfverfahren eine eigentlich neue Methode geschaffen zu haben. Er ist allerdings der erste gewesen, der sich ihrer systematisch bedient hat. K. u. K. gehen nun mit ihrer sogen. Kontaktmethode wie folgt vor: Sie benutzen nicht die Impfnadel, sondern sie bringen Proben zweier Substanzen in geeigneter Weise unter das gleiche Deckglas; wird dann aufgeschmolzen, so stellt sich beim Wiedererstarren zwischen den beiden Krystallisationen eine Kontaktzone her, aus deren Eigentümlichkeiten sich interessante und wertvolle Schlüsse ziehen lassen.

K. u. K. schreiben dazu: „Durch die Kontaktmethode wird ein Impfen überflüssig, denn die Rolle des mechanisch eingebrachten Impfkerns übernimmt in viel verlässlicher Weise die Krystallisationsfront der zuerst krystallisierten Komponente.“

Verfasser<sup>13)</sup> hat aber schon im Jahre 1929 eine Abänderung des Impfnadelverfahrens wörtlich wie folgt beschrieben:

„Sehr instruktiv lassen sich diese und andere Impfversuche in folgender Weise ausführen: An eine Kante des Enolpräparates bringt man eine kleine Menge (0.2 mg) des *p*-Methyl-chalkons, schmilzt das Ganze vollkommen auf, wobei der Tropfen der Fremdschmelze sich ganz von allein an der Kante entlang und ein Stück ins Innere hineinzieht, und läßt nun abkühlen. Aus der Schmelze krystallisiert regelmäßig, wie man ohne weiteres am E.-M. (Erstarrungsmechanismus) beobachtet, die 91°-Form des *p*-Methyl-chalkons, und nachdem dessen Front zum Stillstand gekommen ist, strahlen sehr bald die Nadeln und sonstigen Aggregate des 42°-Enols davon aus. Ich bezeichne diese besonders einleuchtende Methode als Schmelz-Impf-Versuch.“

<sup>12)</sup> Fußn. 5. S. 101, unten: „Demgegenüber ist aber viel bedeutsamer, daß die auf Grund der Impfverwandtschaft aufgestellten Verwandtschaftsbeziehungen in sich widerspruchsfrei sind, daß sie Ordnung schaffen und nicht Verwirrung. Denn das einzige Kriterium dafür, daß man richtig zugeordnet hat, besteht eben nur darin, daß die Zuordnungen ordnende Natur haben“. — Hierin liegt auch die eigentliche Natur dessen, was Verfasser als erster die morphochemische Methode genannt hat; Kofler u. Kofler nehmen diesen Ausdruck (ohne Quellenangabe) zwar auf, verstehen aber offensichtlich darunter etwas anderes. So verwenden sie auch den Ausdruck Isodimorphismus in einem nichtüblichen Sinne.

<sup>13)</sup> A. 472, 150/151 [1929].

An anderer Stelle<sup>14)</sup> wird sogar ein Vorzug dieses Verfahrens vor dem gewöhnlichen ausdrücklich vermerkt:

„Die Animpfung der Antipoden-Schmelzen mit der metastabilen Traubensäure-ester-Form vom Schmp. 84° zu den analogen 50°-Modifikationen ist etwas launisch, sie gelingt aber sicher wie folgt: An einen Deckglas-Rand des *d*- oder *l*-Präparates bringt man etwa 1 mg Traubensäure-ester, schmilzt erneut auf (Impf-Schmelz-Verfahren) und kühlt ab. Zunächst erscheint sehr bald im „Impf-Schmelz“-Bezirk die 84°-Form des Traubensäure-esters, allmählich bricht danach aus deren Krystallisations-Front die *d*- oder *l*-50°-Form hervor, dabei beobachtet man sehr schön den fließenden Übergang von Traubensäure-ester 84° zum Antipoden-ester 50°. Die 48°-Antipoden-Formen treten unter diesen Bedingungen nicht auf.“

Das sogenannte Kontaktverfahren von Kofler und Kofler ist also von Weygand längst vorweggenommen; sogar der Ausdruck „Kontaktzone“ findet sich als „Impf-Schmelz“-Bezirk wieder und wo die Genannten von „isomorphem Fortwachsen“ reden, sprach Weygand vom fließenden Übergang. Wie K. u. K. danach zwischen ihrer und des Verfassers Arbeitsweise einen Gegensatz finden wollen, ist unerfindlich.

Zusätzlich haben nun K. u. K. damit begonnen, die Eigenschaften der Kontaktzone zur Diagnose von gewissen Mischungsverhältnissen auszuwerten. Der Verfasser hatte wohl ganz analoge Untersuchungen zu Beginn des Krieges seinerseits bereits unternommen. Deren Veröffentlichung und Fortsetzung ist dann unterblieben und es besteht kein Anlaß, darauf zurückzukommen, da K. u. K. sich inzwischen dieser Aufgabe in begrüßenswerter Weise mit Erfolg angenommen haben.

Was nun das Impfnadelverfahren auszeichnet, das ist die Möglichkeit, Impfversuche planmäßig mit allen überhaupt praktisch herstellbaren, auch mit so kurzlebigen Modifikationen wie z. B. mit der vierten *cis*-Zimtsäure<sup>15)</sup> anzustellen. Hierin ist die „mechanische Impfmethode Weygands“ dem „Kontaktverfahren“ Kofler-Koflers ebenso wie dem damit praktisch identischen Schmelz-Impf-Verfahren des Verfassers überlegen.

K. u. K. können mit „ihrem“ Verfahren folgendes leisten:

- 1) Sie können die Impfwirkung einer stabilen Form auf die Schmelze einer verwandten Substanz untersuchen.
- 2) Sie können, wenn die Keimbildungsverhältnisse günstig liegen, auch die Impfwirkung der oder jener metastabilen Modifikation feststellen.
- 3) Sie können nun an solchen Fällen, die dem Verfahren zugänglich sind, aus dem Kontaktbild allgemeinere Erkenntnisse über die Mischbarkeit gewinnen, nicht aber Aussagen über deren spezielle Natur machen.

Was die Methode nicht leistet, ist aber das, worin das anfängliche morphologische Interesse gründet: Die Fülle der Erscheinungen und Verwandtschaftsverhältnisse überhaupt erst zu reproduzieren.

Ob im Einzelfall die eine oder die andere Methode den Vorzug verdient, ist eine Nebenfrage; hier war lediglich zu klären, was grundsätzlich ist, um künftigen Mißverständnissen auch beim Gebrauch solcher Ausdrücke wie Isomorphie, Impfverwandschaft und Korrespondenz nach Möglichkeit vorzubeugen.

<sup>14)</sup> C. Weygand u. Mitarbb., B. 65, 700/701 [1932].

<sup>15)</sup> C. Weygand u. H. Baumgärtel, B. 65, 693 [1932].