

Die Lactonsäuren wurden gemäß den Angaben Jönssons dargestellt und aus Benzol umkristallisiert. Ihre Schmelzpunkte waren

Lactonsäure I: 145°, Lactonsäure II: 137°, Lactonsäure IV: 108°, Lactonsäure V: 81°.

Ich versuchte, die Hydrolyse der Ionen der Lactonsäure I in einer Lösung mit  $a = 0.001$  und  $b = 0.01$  zu studieren. Die Geschwindigkeit war jedoch zu groß. Auch Messungen in einem Bicarbonat-Carbonat-Puffer gelangen nicht, vor allem wegen der großen Geschwindigkeit. In Tafel 1 ist daher  $k$  dieser Hydrolyse als groß angegeben.

Die obige Untersuchung wurde mit Mitteln von Chalmers Forskningsfond ausgeführt.

#### 140. L. u. A. Kofler: Zu den Bemerkungen und Ergänzungen zu unserer Arbeit über „Isomorphie, Impfverwandschaft und Korrespondenz“\*) von A. Neuhaus\*\*).

[Aus d. Pharmakogn. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 28. Mai 1943.)

Es war und ist naturgemäß das Bestreben A. Koflers, die Leistungsfähigkeit ihrer thermoanalytischen Mikromethoden<sup>1)</sup> zu beweisen. Hierzu benutzt sie Systeme, die im Schrifttum schon beschrieben sind, unter anderem solche, die als Beispiele für bestimmte Typen von Zustandsdiagrammen oder als Ausgangspunkt und Grundlage von Anschauungen über die Vertretbarkeit bestimmter Atome und Atomgruppen dienen. Dabei zeigte sich, daß zahlreiche Zustandsdiagramme des Schrifttums unvollständig oder unrichtig sind, daß man hingegen mit Hilfe unserer Methoden die wahren, oft recht komplizierten Beziehungen dieser Zweistoffsysteme erkennen kann.

Neuhaus\*\*) greift nun einige Beispiele aus unseren Veröffentlichungen heraus und sagt, daß bei diesen bisher lediglich die bekannten stabilen Modifikationen röntgenographisch und teilweise auch kristallographisch untersucht und verglichen worden seien. Systemuntersuchungen mit den üblichen kristallographisch-röntgenographischen Methoden seien bisher noch nicht durchgeführt worden. Aus Vergleichen unserer vollständigen Systemuntersuchungen mit Teiluntersuchungen nach anderen Methoden dürften wir daher keinen Beweis für die größere Leistungsfähigkeit unserer Methoden ableiten.

Dazu ist folgendes zu sagen: Wir konnten uns bei unseren Schlußfolgerungen nur an das halten, was im Schrifttum über die Beziehungen in den untersuchten Systemen ausgesagt war. Diesen Aussagen stellten wir unsere eigenen Befunde gegenüber.

Wir betonen dies, weil Neuhaus\*\*) beim System Dibenzyl—Azobenzol (1c) schreibt: „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.“ Wir haben in unserer Arbeit\*)<sup>2)</sup> nur geschrieben, daß im Schrifttum das Zustandsdiagramm als lückenlos mischbar galt, „welche Angaben durch Robertson auch röntgenographisch bestätigt wurden“. Diese Erwähnung Robertsons ist auch in Standardwerken der organischen Chemie zu finden<sup>3)</sup>.

\*) L. u. A. Kofler, B. **75**, 1649 [1942].   \*\*) A. Neuhaus, B. **76**, 531 [1943].

<sup>1)</sup> A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] **187**, 201, 363 [1941]; Ztschr. Elektrochem. **47**, 810 [1941].

<sup>2)</sup> A. Kofler u. M. Brandstätter, Ztschr. physik. Chem. **190**, 341 [1942].

<sup>3)</sup> W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1941, S. 277.

Ähnlich verhält es sich bei dem System Naphthalin— $\beta$ -Naphthol. Dieses System galt im Schrifttum<sup>4)</sup> auf Grund des Zustandsdiagrammes als normal isomorph (Typus I nach Roozeboom), während Klein<sup>5)</sup> und Johnson<sup>6)</sup> seinerzeit und später Neuhaus<sup>7)</sup> dieses Stoffpaar als „massenisomorph“ den „anormalen Mischkrystallen“ zuordneten. Neuhaus unterzog sich der Aufgabe, mittels röntgenographischer Strukturbestimmungen dieses System aufzuklären. Durch Untersuchungen an den Reinsubstanzen fand er, daß Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol „nicht isostrukturell“ sind<sup>8)</sup> und schloß daraus, daß infolgedessen das Zustandsdiagramm nicht in allen Zügen richtig sein könne. Die weitere Diskussion der Frage nach Mischbarkeit und Mischungsmechanismus behielt er einer „unmittelbar nachfolgenden“ Arbeit vor. Diese im Jahre 1939 angekündigte Arbeit ist nicht erschienen. Inzwischen veröffentlichte er in den Jahren 1941 und 1942 drei weitere Arbeiten<sup>9)</sup> über anomale Mischkrystalle; in zweien von diesen wird Naphthalin— $\beta$ -Naphthol wieder unter den Sammelbegriff „anomale Mischkrystalle“ eingereiht. Wir waren daher der Meinung, daß für Neuhaus die Untersuchung über Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol im Sinne dieser Zuordnung abgeschlossen sei.

Den Widerspruch zwischen dem Zustandsdiagramm (Isomorphie Typus I) und der von Neuhaus<sup>8)</sup> gefundenen Strukturverschiedenheit beider Komponenten konnte A. Kofler<sup>10)</sup> durch Auffindung einer zweiten Modifikation (I) des  $\beta$ -Naphthols aufklären, die mit Naphthalin eine lückenlose Mischkrystallreihe bildet und denselben Schmelzpunkt besitzt wie die bei Raumtemperatur beständige Form (II). Infolge dieser besonderen Verhältnisse ist das Schmelzdiagramm des Schrifttums richtig. Die Bezweiflung desselben durch Neuhaus ist darauf zurückzuführen, daß die von ihm röntgenographisch untersuchte Form des  $\beta$ -Naphthols nicht die korrespondierende Modifikation I, sondern die bei Raumtemperatur beständige Form II betraf.

Neuhaus vertritt jetzt den Standpunkt, daß er die Ergebnisse von A. Kofler bereits weitgehend „vorweggenommen“ habe. Die von ihm angekündigte Systemuntersuchung nach der „messenden“ kristallographisch-röntgenographischen Methode sei lediglich wegen seiner Einberufung zum Waffendienst nicht mehr druckfertig geworden. Nach seiner Ansicht „besteht aber gar kein Zweifel, daß diese Untersuchung zur vollen Aufklärung des Systems geführt hätte“.

Aus diesen Worten geht nicht ganz deutlich hervor, ob Neuhaus mit seiner vollen Aufklärung des Systems eine volle Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen meint, nämlich: lückenlose Mischkrystallbildung des Naphthalins mit Modifikation I des  $\beta$ -Naphthols und Bestätigung des Zustandsdiagrammes des Schrifttums. Wir müssen jedoch Übereinstimmung annehmen, da Neuhaus in diesem Zusammenhang eine gegenteilige Meinung zweifellos geäußert hätte.

<sup>4)</sup> F. W. Küster, Ztschr. physik. Chem. **17**, 366 [1895]; G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908; L. Vignon, Bull. Soc. chim. France [3] **6**, 387 [1891]; H. Rheinbold u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 194 [1926]; Tittus, Dissertat. Würzburg 1927; E. Rudolphi, Ztschr. physik. Chem. **66**, 722 [1906].

<sup>5)</sup> A. Klein, Bull. Soc. franc. Minéral. **5**, 260 [1882].

<sup>6)</sup> A. Johnson, Neues Jahrb. Mineral., Geol. Paläont., Teil II 1903, S. 93.

<sup>7)</sup> A. Neuhaus, Chem. d. Erde **5**, 529 [1930]; Ztschr. Kristallogr. [A] **101**, 179 [1939].

<sup>8)</sup> A. Neuhaus, Ztschr. Kristallogr. [A] **101**, 183 [1939].

<sup>9)</sup> A. Neuhaus, Ztschr. Kristallogr. [A] **103**, 297 [1941]; Angew. Chem. **54**, 527 [1941]; Ztschr. Kristallogr. [A] **104**, 197 [1942].

<sup>10)</sup> A. Kofler, B. **75**, 988 [1942].

Entgegen der Behauptung von Neuhaus, wir hätten uns über das „wie“ der Mischbarkeit im System Naphthalin —  $\beta$ -Naphthol keine Vorstellung gemacht, hat A. Kofler<sup>11)</sup> im Zusammenhang mit der Besprechung des Mischungsmechanismus von  $\beta$ -Naphthol mit der Molekülverbindung  $\beta$ -Naphthol +  $\beta$ -Naphthylamin auch die Mischkrystallbildung zwischen Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol behandelt. Ausgehend von der Feststellung<sup>12) 8)</sup>, daß die Krystallbausteine des  $\beta$ -Naphthols aus Doppelmolekülen bestehen, hat sie für die Mischkrystallbildung des Systems Naphthalin —  $\beta$ -Naphthol den Ersatz eines Doppelmoleküls  $\beta$ -Naphthol durch 2 Moleküle Naphthalin angenommen, „was man als den einfachsten Fall von ‚polymerer Isomorphie‘ betrachten kann“<sup>11)</sup>. In der Zusammenfassung seiner Arbeit<sup>8)</sup> sagte Neuhaus bezüglich des Ersatzes H, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl: „Für die Auswirkung dieses Ersatzes auf einzelne Gitterrichtungen, also etwa auf die drei Zellkanten, läßt sich hingegen mit Ausnahme des Substanzpaares  $\beta$ -Chlor-naphthalin— $\beta$ -Methylnaphthalin kein Gang erwarten, da die betreffenden Strukturen nicht isomorph und damit nicht ohne weiteres vergleichbar sind.“ Die in seinen jetzigen „Ergänzungen“<sup>\*\*)</sup> angeführte Meinung, nämlich, daß ein „Austausch eines Naphtholdoppelmoleküls durch zwei Naphthalinmoleküle“ anzunehmen sei (was mit unserer oben geäußerten Meinung übereinstimmt), wurde also von Neuhaus erst nach uns ausgesprochen.

Trotz unserer Klarstellung des Systems Naphthalin —  $\beta$ -Naphthol als eines Falles von Isomorphie nach Typus I Roozeboom (welches Ergebnis von Neuhaus nicht bezweifelt wird), kann sich Neuhaus nicht entschließen, unserer Auffassung beizustimmen. Er bezeichnet das System als „einen ungewöhnlichen und neuartigen Fall von Mischbarkeit“ und will die Frage, ob dieses System „noch als normal-isomorph bezeichnet werden kann oder nicht“, noch offenlassen\*).

Wir halten die mit Hilfe unserer Mikromethoden als isomorph bezeichneten Systeme für eindeutig und für richtig. Das isomorphe Fortwachsen in Verbindung mit dem thermoanalytischen Verhalten hat sich auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen als ein sehr feinfühliges Kriterium für das Erkennen der Zugehörigkeit zweier krystallisierter Phasen zu einer Krystallart erwiesen, womit der Beweis für das Vorliegen von Isomorphie auf thermodynamischer Grundlage erbracht wird. Wir würden es aber in unserem und im Interesse der Sache außerordentlich begrüßen, wenn unsere Ergebnisse auch durch krystallographisch-röntgenographische Versuche überprüft würden.

#### 141. A. Neuhaus: Zu der Erwiderung von L. und A. Kofler auf meine Bemerkungen und Ergänzungen zur Arbeit von L. und A. Kofler: „Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz“<sup>\*\*)</sup>.

(Aus Darmstadt eingegangen am 7. Juli 1943.)

Die vorstehende Entgegnung von L. und A. Kofler auf meine Ausführungen<sup>1)</sup> läßt die Kernfragen unberührt. Die von ihnen diskutierten Einzelfragen betrachte ich mit einem nochmaligen Hinweis auf meine Ausführungen als hinreichend beantwortet.

<sup>11)</sup> A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] **191**, 241 [1942].

<sup>12)</sup> F. W. Küster, Ztschr. physik. Chem. **17**, 357 [1895].

\* ) S. vorangehende Abhandlung. <sup>1)</sup> B. **76**, 531 [1943].