

142. L. u. A. Kofler: Zu den Bemerkungen C. Weygands*) zur chemischen Morphologie überhaupt sowie zu unserer Abhandlung**).

[Aus dem Pharmakogn. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 28. Mai 1943.)

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung*) erhebt Weygand Prioritätsansprüche gegen unsere Untersuchungen auf dem Gebiete der Polymorphie und der thermischen Analyse.

Bei unseren Polymorphie-Untersuchungen benutzten wir von Anfang an als wichtigstes, für uns unentbehrliches Instrument ein Heizmikroskop. Wir veröffentlichten im Jahre 1931 die Beschreibung eines neuen Heizmikroskopes¹⁾ und unmittelbar anschließend unsere erste damit ausgeführte Polymorphie-Untersuchung²⁾. Die früheren Polymorphie-Arbeiten Weygands sind ohne Heizmikroskop ausgeführt. Erst fast ein Jahr nach uns beschrieb Weygand in derselben Zeitschrift ein neues Heizmikroskop³⁾⁴⁾, das er dann in der Folgezeit bei seinen Polymorphie-Studien benutzte. Dabei zitiert er weder unsere Apparatur noch unsere Arbeiten. In seinem Buche⁵⁾ vom Jahre 1941 nennt er nur unsere späteren Veröffentlichungen. Durch diese Darstellung wird beim Leser der Eindruck erweckt, als ob wir unsere Apparatur nach der seinigen veröffentlicht hätten. Wir selbst haben die Polymorphie-Untersuchungen Weygands und zahlreicher anderer Autoren, wo es am Platze war, stets zitiert.

Als dann nach 10 Jahren A. Kofler mit der „thermischen Analyse im heizbaren Mikroskop“⁶⁾ begann, wurde Weygand von ihr nicht zitiert, weil er auf diesem Gebiete nichts veröffentlicht hatte.

Weygand*) beansprucht die Priorität für die von A. Kofler zur thermischen Analyse als ausgezeichnetes Hilfsmittel benutzte Kontaktmethode unter Hinweis auf seinen „Schmelz-Impf-Versuch“. Für diese Versuchsanordnung als solche gebührt Weygand nicht die Priorität, denn lange vor ihm hat O. Lehmann⁷⁾⁸⁾ eine ganz ähnliche Arbeitsweise beschrieben. Auch F. Bernauer⁹⁾ benutzte für seine Zwecke die gleiche Versuchsanordnung. Eine derartige Arbeitsweise, nämlich das Zusammenbringen, Schmelzen und Erstarrenlassen zweier Substanzen zwischen Objektträger und Deckglas, ist für jeden Mikroskopiker naheliegend. Lehmann wird von Weygand im Zusammenhang mit dem „Schmelz-Impf-Versuch“ nicht zitiert.

Nicht die äußerliche Ähnlichkeit der Versuchsanordnung ist wesentlich, sondern entscheidend sind die Art der mit einer bestimmten Anordnung geführten Untersuchungen und die dadurch erhaltenen Erkenntnisse. So ist ja auch bei dem von Weygand geübten Impfnadelverfahren die

*) B. 76, 535 [1943].

**) L. u. A. Kofler, B. 75, 1649 [1942].

1) L. Kofler u. H. Hilbeck, Mikrochemie 9, 38 [1931].

2) L. Kofler u. A. Kofler, Mikrochemie 9, 45 [1931].

3) C. Weygand u. W. Grüntzig, Mikrochemie 10, 1 [1931].

4) Unsere Arbeit (Fußn. 2) ist am 22. Juli 1930, die von Weygand u. Grüntzig (Fußn. 3) am 16. Juni 1931 bei der Redaktion der „Mikrochemie“ eingegangen.

5) C. Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle, Leipzig 1941, S. 72 u. S. 87.

6) A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] 187, 201, 363 [1941]; 188, 201 [1941]; 190, 287 [1942].

7) Molekularphysik 1888.

8) Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910, 3, 13.

9) Gedrillte Kristalle, Berlin 1929.

Versuchsordnung, nämlich das Animpfen von Schmelzen mit artverwandten Stoffen, alt¹⁰⁾. Wir haben, ebenso wie Weygand, bekannte Versuchsordnungen benutzt und nicht, wie Weygand¹¹⁾ schreibt, ein von ihm eingeführtes Verfahren „aufgenommen und in gewisser Weise modifiziert“.

Daß Weygand vor Veröffentlichung unserer Kontaktmethode auf seinen „Schmelz-Impf-Versuch“ keinen besonderen Wert gelegt hat, geht daraus hervor, daß er diese Versuchsordnung zwar schon im Jahre 1929¹²⁾ verwendet, sie aber in der Folge in keiner Weise weiter ausgebaut hat. Dies ist durchaus verständlich, da eine Entwicklung dieser Versuchsordnung nur in Verbindung mit der thermischen Analyse möglich war.

Das Wesentliche der Kontaktmethode besteht darin, daß die Vorgänge und Krystallisate der Mischzone eingehend beobachtet werden, da aus diesen, in wechselseitiger Verbindung mit der thermoanalytischen Untersuchung, wichtige Schlüsse auf die innerhalb der verschiedenen Mischungen zweier Stoffe auftretenden Krystallphasen gezogen werden können.

Es bestand nach dem Gesagten für uns vorerst keine Veranlassung, Weygand zu zitieren. Erst als die beiden verschiedenen Arbeitsrichtungen an den Ergebnissen eines Stoffpaares, nämlich an *trans*-Zimtsäure und Hydrozimtsäure**), aneinanderprallten, war es notwendig, zu den Untersuchungen Weygands Stellung zu nehmen. Die Angaben von Weygand¹³⁾, daß *trans*-Zimtsäure eine spezifische Impfwirkung auf Hydrozimtsäure ausübt, erwiesen sich als falsch; die beobachtete Krystallisationsanregung beruht auf Unterkühlung der beim Impfen entstehenden Mischphase**). Dieses Beispiel impfverwandter Stoffe muß also in Zukunft ausscheiden.

Weygand definiert in seinen „Bemerkungen“*) unter Berufung auf Neuhaus zum ersten Male klar: „Impfverwandte Formen sind untereinander entweder total oder partiell isomorph.“ Zweifellos werden Formen mit diesen Merkmalen an den mit dem Weygandschen Verfahren festgestellten impfverwandten Gruppen beteiligt sein, aber es können auch noch andere oder auch weniger Formen enthalten sein. Die Fehlerquellen für die Einordnung liegen einerseits in dem vollständigen Nichtbeachten der jeweiligen Zustandsdiagramme (z. B. *trans*-Zimtsäure:Hydrozimtsäure), andererseits in der Art der Feststellung der nach Weygand „korrespondierenden“ Formen. Der Begriff „korrespondierend“ wurde von Groth für die zu lückenloser Mischkrystallbildung befähigten Modifikationen eingeführt. Weygands¹⁴⁾ Darstellung, nach welcher die Isomorphiebeziehung korrespondierender Formen von ihm an einem Grundversuch bei *p'*-Äthyl- und *p'*-Methyl-chalkon aufgefunden wurde, ist daher nicht zutreffend. Anfangs versteht auch Weygand¹⁵⁾ unter „korrespondierenden“ Formen jeweils ein Stoffpaar, das aus 2 Reihen von Modifikationen zweier Stoffe auf Grund bestimmter Kriterien für zusammengehörig erkannt wurde. Die

¹⁰⁾ P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München u. Berlin 1921. Hier heißt es auf S. 315 unten: „Ist die Lösung dagegen für beide Modifikationen übersättigt, so wird, ebenso wie in einer unterkühlten Schmelze, die Kristallisation der einen oder der anderen Modifikation durch Einbringung eines Kriställchens oder Kristallbruchstückes derselben (oder der entsprechenden Modifikation einer isomorphen Substanz, s. S. 293) hervorgerufen.“

¹¹⁾ Fußn. *, S. 536. ¹²⁾ C. Weygand, A. 472, 150 [1929]. ¹³⁾ Fußn. 5, S. 120.

¹⁴⁾ Fußn. 12, S. 143.

¹⁵⁾ B. 62, 563 [1929].

Kriterien sollten sein: der Schmelzpunkt, die Stabilität, eine entsprechende chemische Beziehung und die krystallographische Ähnlichkeit. Von diesen können die ersten zwei, nämlich Schmelzpunkt und Stabilität im allgemeinen nicht für die Erkennung „korrespondierender“ Formen herangezogen werden, da nicht selten, gerade bei der engsten Verwandtschaft, die sich in lückenloser Mischbarkeit ausdrückt, ein Partner sehr instabil ist und einen ganz abweichenden Schmelzpunkt besitzt. Bezüglich des letzten Punktes, d. i. der krystallographischen Ähnlichkeit, sagt Weygand¹⁶⁾: „Der krystallographische Vergleich geschah nicht durch Ausmessung einzelner Krystallindividuen, sondern in Beobachtung des Erstarrungsmechanismus der Schmelzen und durch qualitativen Vergleich der Polarisations-Töne.“ So werden z. B. die beiden „korrespondierenden“ Formen einer Äthyl- und Methylverbindung daran erkannt, daß bei jeder Verbindung je eine Modifikation „pilzähnliche Wachstumsformen“ bildet, ein anderes Paar hingegen flache, pilzunähnliche Aggregate. Derartige Kriterien sind bekanntlich für das Erkennen einer krystallographischen Ähnlichkeit von geringer Bedeutung. In einer späteren Arbeit¹⁷⁾ bildet Weygand den Begriff der Formtypen, die „2, 3 oder mehr Modifikationen verschiedener Glieder der homologen Reihen umfassen“ und durch „vielfache Impfakte enger miteinander verknüpft sind“. Da in der Folge der „Formtypus“ und „korrespondierend“ gleichgesetzt wird (Weygand¹⁸⁾) schreibt ausdrücklich: „korrespondierende Formen, also solche vom gleichen Formtypus“, wurde beim Lesen des Abschnittes über Triglyceride übersehen, daß die „korrespondierenden“ Formen hier nicht durch Impfakte festgestellt wurden, sondern auf die oben erwähnte Art mit Hilfe des Erstarrungsmechanismus usw.¹⁹⁾, deren Wert als Kriterien bereits oben kurz beleuchtet wurde.

Der Begriff der Isodimorphie ist von P. Groth²⁰⁾, G. Bruni²¹⁾, P. Niggli²²⁾ und anderen stets in demselben Sinn verwendet worden. Wir haben daran weder etwas geändert, noch ihn in einem anderen Sinn gebraucht. Die jeweiligen Mischungsglieder sind „korrespondierend“ nach Groth²⁰⁾, aber nicht im Weygandschen Sinn. Es ist daher nicht richtig, wenn Weygand die Bezeichnungen isodimorph und isotrimorph im Zusammenhang mit „korrespondierend“ in seinem Sinn oder mit impfverwandt benutzt, z. B.: „Es sind zwischen den 10 Modifikationen also 2 isotrimorphe Dreiergruppen und 4 isodimorphe miteinander verknüpfte Paare zu konstatieren, wenn man der Kürze halber isomorph mit impfverwandt gleichsetzt“²³⁾.

Bezüglich des Begriffes „korrespondierend“ ist zwischen Weygand und uns keine Einigung zu erwarten. Wir halten an dem Begriff „korrespondierend“ nach Groth in seiner „Enge“ fest. Weygands Definition: „Solche Krystallformen nun, die bei zwei miteinander zu vergleichenden Substanzen im Eigensinn Verwandte sind, sollen korrespondierende heißen“, kann keinen Anspruch auf Klarheit erheben. Wir sind der Meinung, daß in den

¹⁶⁾ Fußn. 15, S. 567.

¹⁷⁾ C. Weygand u. L. Mensdorf, B. **68**, 1826 [1935]; C. Weygand u. F. Strobel, B. **68**, 1840 [1939] u. a. ¹⁸⁾ Fußn. 5, S. 105.

¹⁹⁾ C. Weygand u. W. Grüntzig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 313 [1932].

²⁰⁾ Fußn. 10, S. 317.

²¹⁾ Über feste Lösungen. Stuttgart 1901, S. 22.

²²⁾ Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Berlin 1941, S. 654.

²³⁾ Fußn. 5, S. 123; s. a. Fußn. 12.

nach Weygands Methoden aufgestellten Gruppen korrespondierender Formen Heterogenes enthalten ist.

Wir betonen hier ausdrücklich, daß die Besonderheit unserer Arbeitsweise gerade darin besteht, daß wir mehrere Untersuchungsarten, wie Kontaktmethode, thermoanalytische Bestimmungen und Untersuchungen an Krystallisaten aus Mischungen, nebeneinander benutzen, weil dadurch am ehesten die Aussicht besteht, in die häufig recht kompliziert liegenden Beziehungen mancher Stoffpaare Einblick zu gewinnen. Uns kommt es vor allem auf richtige Ergebnisse an, auch in jedem Einzelfall. Wenn Weygand bezugnehmend auf unsere Berichtigung der spezifischen Impfwirkung von *trans*-Zimtsäure auf Hydrozimtsäure**) sagt, es sei „diese Angelegenheit zu unbedeutend, als daß sie noch besonders behandelt werden müßte“, so sind wir durchaus anderer Meinung. Denn nur feststehende Tatsachen können als Basis für theoretische Überlegungen verwendet werden.

143. C. Weygand: *Schlußbemerkung zu der obenstehenden Äußerung von L. u. A. Kofler.*

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 2. August 1943.)

Wenn L. und A. Kofler¹⁾ nunmehr den von ihnen aufgeworfenen Streitfall so darzustellen bemüht sind, als handele es sich wesentlich um einen von C. Weygand begonnenen Prioritätsstreit, so verkennen sie damit völlig die Intentionen des Verfassers, der nicht beabsichtigt, ihnen auf dieses Gebiet zu folgen. Auch das Hineinziehen solcher rein apparativer Gesichtspunkte, wie des der Mikroskopheiztische (nicht Heizmikroskope, wie die Autoren Kofler schreiben: Verfasser wenigstens erinnert sich nicht, jemals ein solches beschrieben zu haben) in die Diskussion ist nicht fruchtbar.

Indessen muß auf mehrere Punkte der genannten Äußerung von L. und A. Kofler doch noch eingegangen werden. So bestehen diese darauf, die vom Verfasser beobachtete Impfwirkung von *trans*-Zimtsäure auf Dihydrozimtsäure deshalb nochmals zu diskutieren, weil in diesem Falle „die beiden verschiedenen Arbeitsrichtungen an den Ergebnissen eines Stoffpaares . . . aneinanderprallten“. L. und A. Kofler meinen sicherlich, in diesem Falle seien die Auffassungen der verschiedenen Bearbeiter des gleichen Stoffpaares aneinandergeprallt, man sei zu verschiedenen Ergebnissen gelangt, wie sie denn auch schreiben: „Die Angaben von Weygand, daß *trans*-Zimtsäure eine spezifische Impfwirkung auf Hydrozimtsäure ausübt, erwiesen sich als falsch“ und „Dieses Beispiel impfverwandter Stoffe muß also in Zukunft ausscheiden“.

Tatsächlich zur Diskussion steht hier ein einziger Satz von C. Weygand²⁾: „In der Tat erzeugt *trans*-Zimtsäure in der Hydrozimtsäureschmelze glatt eine metastabile Modifikation, womit der Impfkakt jedenfalls als spezifisch gelten muß.“ Wenn, wie die Autoren Kofler jetzt sagen, die „beobachtete Krystallisationsanregung auf Unterkühlung der bei der Impfwirkung entstehenden Mischphase“ beruht, dann ist eben die Mischphase der Vermittler

¹⁾ B. 76, 919 [1943].

²⁾ C. Weygand, *Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle*, Leipzig 1941, S. 120.