

Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Der Fall, dass zwei Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung verschieden sind, ist ungemein häufig. Sind die beiden Körper flüssig oder gasförmig, so nennt man sie isomer oder polymer, je nachdem ihr Moleculargewicht gleich oder verschieden ist. Soweit diese Fälle bisher genau untersucht sind, kann man den Isomeren immer verschiedene Strukturformeln zuschreiben, wobei die Strukturverschiedenheit auf Verschiedenheit der Bindungen oder der räumlichen Lagerung beruhen kann. Die Verschiedenheit gleich zusammengesetzter flüssiger oder gasförmiger Stoffe lässt sich daher im Sinne der Atomtheorie immer auf die Verschiedenheit der Molekeln (verschiedene Größe oder verschiedene Anordnung der Atome in gleich großen Molekeln) zurückführen.

Bei festen Körpern von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften unterscheidet man dagegen Isomerie, Polymerie und Polymorphie (früher auch als physikalische Isomerie bezeichnet). Im Sinne der Atomtheorie liegt bei Isomeren und Polymeren Verschiedenheit der Molekeln vor. Dagegen kann die Polymorphie als Verschiedenheit der Anordnung gleicher Molekeln betrachtet werden. Es erhebt

sich nun die Frage, wie die Polymorphie experimentell von der Isomerie, beziehungsweise Polymerie unterschieden werden kann.

Kennzeichen der Polymorphie.

Die Annahme der Polymorphie neben der Isomerie und Polymerie hat selbstverständlich nur dann Berechtigung, wenn es gelingt, Kennzeichen anzugeben, mittels deren polymorphe Formen von Isomeren und Polymeren experimentell unterschieden werden können.

Als ein derartiges Kennzeichen gilt der Umstand, dass bei polymorphen Formen die Verschiedenheit auf den festen Zustand beschränkt ist, dass also polymorphe Formen identische Schmelzen, Lösungen und Dämpfe geben.¹ Daher ist auch zu erwarten, dass aus den Lösungen oder Schmelzen polymorpher Formen beide feste Formen abscheidbar sein müssen, wenn es gelingt, die flüssige Phase in den übersättigten (überkalteten) Zustand überzuführen. Das ist in der That in vielen Fällen beobachtet worden.

Ein zweites Kennzeichen polymorpher Formen wird darin erblickt, dass sie identische Abkömmlinge liefern, während Isomere verschiedene Abkömmlinge geben.²

Die beiden erwähnten Kennzeichen stehen im Einklang mit der moleculartheoretischen Auffassung, nach welcher es sich bei Polymorphie um identische, bei Isomerie um verschiedene Molekeln handelt.

Unzulänglichkeit der vorstehenden Kennzeichen.

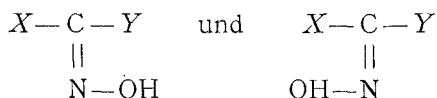
Es ist leicht einzusehen, dass das Zutreffen der beiden dargelegten Kennzeichen nicht immer genügt, um das Vorliegen von Isomerie auszuschließen, wenigstens so lange der Isomeriebegriff in seiner gegenwärtigen, aus der Wertigkeitslehre hervorgegangenen Bedeutung gebraucht wird.

Die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie haben zahlreiche Beispiele von Isomeren

¹ Vergl. Ostwald, Grundriss der allg. Chemie, 3. Aufl., S. 232.

² Vergl. Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. II², S. 402—403.

kennen gelehrt, welche sich leicht ineinander umwandeln lassen. Innerhalb einer Gruppe von Körpern, welche die gleiche umwandlungsfähige Atomgruppe enthalten, wird die Leichtigkeit der Umwandlung sehr wesentlich beeinflusst durch jene Radicale, welche mit der umwandlungsfähigen Gruppe verbunden sind. So wird beispielsweise die gegenseitige Umwandelbarkeit der stereoisomeren Oxime



durch die Natur der Reste X und Y in hohem Maße beeinflusst.¹ Die stereoisomeren Benzaldoxime sind im reinen Zustande verhältnismäßig recht beständige Körper;² es ist nicht allzu schwierig, aus ihnen isomere Abkömmlinge zu erhalten. Demgemäß ist es nicht zweifelhaft, dass es sich um Isomerie handelt. Von der β -Benzoylpropionsäure sind ebenfalls zwei Oxime (Phenylketoximpropionsäuren) bekannt.³ Hier lagert sich aber die labile (Anti-) Form im festen Zustande rasch in die stabile Form um; isomere Abkömmlinge sind nicht dargestellt. Man könnte daher in diesem Falle Polymorphie annehmen, wenn nicht durch die Leitfähigkeitsbestimmungen von Hantzsch und Miolati⁴ die Verschiedenheit der Lösungen nachgewiesen wäre.

Es ist aber wohl denkbar, dass bei Isomeren die Umlagerung auch in Lösung so rasch vor sich geht, dass die Verschiedenheit der Lösungen nicht mehr nachweisbar ist. So hat man entsprechend den Ausführungen von Hantzsch⁵ allen Grund, anzunehmen, dass das Dinitroäthankalium das Salz einer Säure $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{NO}_2\text{H}$, das freie Dinitroäthan dagegen ein wahrer Dinitrokörper ist. Beim Ansäuern der Lösung des Dinitroäthankaliums geht aber die frei werdende

¹ Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXV, 2164 [1892].

² Vergl. Beckmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXIII, 1686 [1890].

³ Dollfus, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXV, 1932 [1892].

⁴ Zeitschrift f. physikal. Chemie, X, 24 [1892].

⁵ Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXII, 575 [1899].

Säure so rasch in den Dinitrokörper über, dass die Verschiedenheit der Lösungen der beiden Isomeren kaum nachweisbar ist;¹ die schwachen Anzeichen der Verschiedenheit der Lösungen von Dinitroäthan und *i*-Dinitroäthan würden kaum als beweiskräftig gelten können, wenn nicht in ähnlichen Fällen das Vorliegen von Isomerie mit voller Sicherheit nachgewiesen wäre.

Die angeführten Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, dass es Isomere gibt, die sich außerordentlich leicht ineinander umwandeln. Es kann daher auch die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, dass zwei Isomere in fester Form darstellbar sind, die wegen der Leichtigkeit der Umlagerung durchwegs identische Abkömmlinge liefern und bei denen auch der Nachweis der Verschiedenheit der Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe nicht gelingt.

Es ist daher vollkommen zulässig, Isomerie auch in Fällen anzunehmen, wo weder die Überführung in isomere Abkömmlinge, noch der Nachweis der Verschiedenheit von Schmelzen und Lösungen gelingt, wenn in anderen analogen Fällen das Vorliegen von Isomerie nachgewiesen ist. Demgemäß habe ich z. B. die beiden Formen des Protocatechualdehydphenylhydrazons als stereoisomer aufgefasst,² obwohl die Beobachtungen auch mit der Annahme von Polymorphie verträglich waren.

Man muss daher sagen: Es existiert keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie. In noch höherem Maße als bei organischen Körpern gilt das bei anorganischen. Die Zahl der Isomeren bei anorganischen Stoffen ist verhältnismäßig sehr klein. Man muss daher annehmen, dass anorganische Isomere in der Regel nicht existenzfähig sind, da die Umwandlung in die stabile Form zu rasch erfolgt. Demgemäß wird man nur in seltenen Fällen erwarten dürfen, aus anorganischen Isomeren isomere Abkömmlinge zu bekommen. Die Identität der Abkömmlinge ist also bei anorganischen Körpern kein Beweis gegen das Vorliegen von Isomerie. Man ist daher

¹ Hantzsch und Veit, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXII, 626 [1899].

² Monatshefte für Chemie, XIV, 386 [1893]; XVII, 250 [1896].

wesentlich auf die Untersuchung der Identität von Schmelzen und Lösungen angewiesen; auch da muss aber die Möglichkeit zugegeben werden, dass isomere Stoffe infolge Eintretens einer Umlagerung identische Schmelzen und Lösungen geben.

Berechtigung des Polymorphiebegriffes.

Angesichts der Unsicherheit der Abgrenzung zwischen Polymorphie und Isomerie muss die Frage aufgeworfen werden, ob denn die Abtrennung der Polymorphie von der Isomerie wissenschaftlich überhaupt von Nutzen ist. Das eine ist klar, dass der Nutzen der Abtrennung mit Recht bestritten werden kann, wenn sie nur darauf beruht, dass man sich für die Verschiedenheit zweier gleich zusammengesetzter fester Körper zwei verschiedene theoretische Anschauungen zurechtlegen kann (Verschiedenheit der Molekeln und Verschiedenheit der Anordnung der Molekeln), ohne dass die Thatsachen einen entsprechenden Unterschied erkennen lassen. Zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage ist es von Nutzen, sich klar zu machen, auf welchen Grundsätzen die Eintheilung der Stoffe überhaupt beruht.

Die Verschiedenheit der Körper wird durch die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften erkannt. Demgemäß unterscheidet man zunächst homogene und inhomogene Körper. Die Erfahrung ergibt ferner, dass die Eigenschaften homogener Körper durch Änderung der äußeren Bedingungen innerhalb gewisser Grenzen stetig verändert werden können, ohne dass dabei die Homogenität gestört wird oder die chemische Zusammensetzung sich ändert. Wir fassen nun Körper, welche unter denselben äußeren Bedingungen dieselben Eigenschaften annehmen und deren Eigenschaften ohne Störung der Homogenität und ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung ineinander übergeführt werden können, zu einer Art zusammen. So betrachten wir festes Silber bei 0° und bei 600° als denselben Körper, obwohl die Eigenschaften sehr wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Die so erhaltenen Arten von Körpern zerfallen wieder in Lösungen und chemische

Individuen.¹ Die weitere Eintheilung der chemischen Individuen erfolgt nach ihrer chemischen Zusammensetzung, d. h. nach den Elementen, aus denen sie bestehen, und weiter nach den Gewichtsverhältnissen, in denen sie die Elemente enthalten.

Nun gibt es aber zahlreiche Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung, die nicht in eine Art zusammengefasst werden können, entweder weil sie sich nicht in der erwähnten Weise stetig in einander überführen lassen, oder weil sie unter gleichen äußeren Bedingungen verschiedene Eigenschaften behalten. Eine weitere Eintheilung derartiger Körper. nehmen wir nun in folgender Weise vor. Wir fassen chemische Individuen von gleicher Zusammensetzung zu einem Stoffe zusammen, wenn sie verschiedene Formart (Aggregatzustand) haben, aber unter Änderung der Formart und entsprechender un stetiger Änderung der Eigenschaften ineinander überführbar sind; diese Zusammenfassung rechtfertigt sich dadurch, dass solche Körper verwandte chemische und auch physikalische Eigenschaften besitzen, soweit es die Verschiedenheit der Formart zulässt.

Die Zusammenfassung flüssiger und gasförmiger, in einander verwandelbarer chemischer Individuen von gleicher Zusammensetzung zu einem Stoffe lässt sich noch insbesondere dadurch begründen, dass in diesen Fällen auch eine Umwandlung unter stetiger Änderung der Eigenschaften (durch Überführung in den kritischen Zustand) möglich ist. Es wird also hier derselbe Gesichtspunkt benutzt, der dazu geführt hat, festes Silber von verschiedenen Temperaturen als einen Körper zu betrachten. Die Erfahrung lehrt nun, dass fast immer mit einem gasförmigen Körper nur ein flüssiger Körper zu einem Stoff zusammengefasst werden kann. In den wenigen Fällen, wo zu einem Gase mehrere Flüssigkeiten zu gehören scheinen, kann man immer annehmen, dass die Flüssigkeiten als verschiedene Stoffe zu betrachten sind. Die Identität der Dämpfe lässt sich dann so deuten, dass die zu den verschiedenen Flüssigkeiten gehörenden verschiedenen Dämpfe

¹ Bezüglich der Definition der chemischen Individuen siehe Ostwald Grundriss der allg. Chemie, 3. Aufl., S. 374.

ineinander umwandelbar sind, sei es, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, oder dass einer der beiden Dämpfe nicht existenzfähig ist. Durch die gemachten Annahmen ist man also in vereinzelt Fällen zur Annahme hypothetischer, nicht realisierbarer Dämpfe genöthigt; aber gegenüber der erzielten Vereinfachung der Eintheilung der Stoffe kommt dieser Nachtheil nicht in Betracht.

Viel verwickelter sind die Beziehungen zwischen der flüssigen und der festen Formart. Man macht sehr häufig die Erfahrung, dass es mehrere feste Körper gibt, welche auf Grund der angegebenen Gesichtspunkte mit derselben Flüssigkeit zu einem Stoffe zusammengefasst werden können. Würde man nun wieder die Annahme machen, dass solche feste Körper verschiedene Stoffe sind, so müsste man eine große Zahl von hypothetischen, nicht realisierbaren Flüssigkeiten annehmen.

Dem kann man entgehen, wenn man die Zusammenfassung durch die Formart unterschiedener chemischer Individuen zu einem Stoffe, oder die damit zusammenfallende Annahme, dass jeder Stoff in drei Formarten existieren könne, aufgibt. Hiedurch würde man aber eine Vereinfachung der Systematik der Stoffe fallen lassen, welche sich als sehr nützlich erwiesen hat. Es ist daher viel sachgemäßer, anzunehmen, dass eine Flüssigkeit mit mehreren festen Körpern zu einem Stoffe zusammengefasst werden kann. Diese Annahme rechtfertigt sich auch dadurch, dass für Formartsänderungen und Umwandlungen fester Körper ineinander, die zur selben Flüssigkeit gehören, dieselben Gesetze gelten. Die verschiedenen festen Körper, welche zu einer und derselben Flüssigkeit gehören, können ebenfalls als verschiedene Formarten eines Stoffes betrachtet werden. Es ist also nur folgerichtig, derartige feste Körper zu einem Stoffe zusammenzuziehen, wenn man das bei zusammengehörigen Flüssigkeiten und Gasen thut.

Feste Körper, welche mit derselben Flüssigkeit zu einem Stoffe vereinigt werden können, nennt man nun polymorphe Formen. Die Berechtigung der Einführung des Polymorphiebegriffes ergibt sich aus dem Vorhergegangenen. Ebenso ergibt sich daraus das erste früher erwähnte Kennzeichen der Poly-

morphie, dass nämlich die Schmelzen, Lösungen und Dämpfe polymorpher Formen identisch sind.

Eine weitere Rechtfertigung des Begriffes der Polymorphie liegt darin, dass die ausgesprochenen Fälle von Polymorphie von den charakteristischen Beispielen von Isomerie wirklich auffällig verschieden sind. Als isomer im weitesten Sinne wird man Körper zu betrachten haben, welche trotz gleicher chemischer Zusammensetzung nicht zu einem Stoffe zusammengefasst werden können, weil sie im flüssigen oder gasförmigen Zustand unter gleichen äußeren Bedingungen verschiedene Eigenschaften haben. Betrachtet man nun einerseits die polymorphen Formen des Benzophenons, anderseits Methyläther und Äthylalkohol, so fällt auf, dass die polymorphen Formen identische Abkömmlinge geben, Isomere dagegen in der Regel verschiedene. Gerade dieser Unterschied berechtigt, polymorphe Formen als denselben Stoff im Sinne des Chemikers zu betrachten, Isomere dagegen als verschiedene Stoffe. Die Beschreibung der chemischen Eigenschaften der Körper wird durch diese Gruppierung sehr vereinfacht. Hieraus ergibt sich auch das zweite, früher erwähnte Kennzeichen zur Unterscheidung von Isomerie und Polymorphie. Beide eingangs erwähnten Kennzeichen hängen also mit dem Begriffe der Polymorphie innig zusammen.

Hienach ist die Einführung des Polymorphiebegriffes als zweckmäßig zu bezeichnen, obwohl die Grenzen zwischen Isomerie und Polymorphie nicht scharf sind. Die Zweckmäßigkeit beruht darauf, dass durch die Zusammenfassung von Körpern in verschiedenen Formarten zu einem Stoffe die Eintheilung der Körper und die Beschreibung ihrer Eigenschaften, insbesondere auch der chemischen, sehr vereinfacht wird und dass durch den Polymorphiebegriff die Annahme einer großen Anzahl rein hypothetischer Flüssigkeiten und Dämpfe erspart wird, wenn die ersterwähnte Zusammenfassung durchgeführt wird.

Diesen Gesichtspunkten trägt der radicale Standpunkt nicht Rechnung, den Lehmann¹ formuliert hat, indem er sagt:

¹ Molecularphysik II, 413, Leipzig, Engelmann, 1889.

»1. Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform, oder zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden...«

»2. Kein Körper besitzt mehr als einen Aggregatzustand; die sogenannten drei Aggregatzustände eines Körpers sind tatsächlich drei chemisch verschiedene Körper«.

Hiezu ist zu bemerken, dass polymorphe Formen und Körper in verschiedenen Formarten zweifellos verschiedene Energieinhalte haben und insofern als chemisch verschieden betrachtet werden können. Aber dasselbe gilt auch für Körper, die sich bei gleicher Krystallform oder gleicher Formart bloß durch die Temperatur unterscheiden; auch hier kann man chemische Verschiedenheit annehmen. Thut man das nicht, so ist es auch beim Übergange vom flüssigen zum gasförmigen Zustande nicht nothwendig, zumal dieser Übergang geradeso wie die bloße Temperaturänderung stetig erfolgen kann. Es liegt aber auch kein ausreichender Grund vor, die Beziehungen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten, oder zwischen polymorphen Formen anders zu behandeln, als die zwischen Flüssigkeiten und Gasen, zumal in keinem dieser Fälle stetige Übergänge als ausgeschlossen betrachtet werden können.

Wie man die chemische Verschiedenheit definieren soll, ist eine Zweckmäßigskeitsfrage, sobald man von dem grundsätzlich gewiss richtigen Standpunkte abgeht, dass nur Körper von in jeder Beziehung gleichen Eigenschaften chemisch identisch sind. Jedenfalls ist die chemische Verschiedenheit bei Isomeren in der Regel von ganz anderer Art als bei Körpern, die sich durch die Temperatur, die Krystallform oder den Aggregatzustand unterscheiden.

Die Beziehungen der Polymerie zur Isomerie und Polymorphie.

Ein im vorhergehenden nicht berücksichtigtes Eintheilungsprincip für Körper von gleicher Zusammensetzung liefert das Moleculargewicht. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass chemische Verschiedenheit auf Verschiedenheit der Molekeln beruht, so muss man Polymere als chemisch verschieden ansehen. Es ist kein Zweifel, dass diese Auffassung

bei der Benützung der Formeln der chemischen Dynamik notwendig ist.

Bei der chemischen Eintheilung der Körper stellt man sich dagegen keineswegs immer auf diesen Standpunkt. Man betrachtet allerdings Polymere, wie Äthylen und Butylen, als verschiedene Stoffe, also Polymere, die sich chemisch verschieden verhalten und bei denen die Polymerie auch unter gleichen äußeren Bedingungen und bei gleicher Formart erhalten bleibt. Dagegen betrachtet man flüssiges Wasser und Wasserdampf trotz der Verschiedenheit des Moleculargewichtes als denselben Stoff, ebenso gasförmige und flüssige oder gelöste Essigsäure, obwohl das Moleculargewicht im Gaszustande veränderlich und in Lösung von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Man unterscheidet also, obwohl es vielleicht nie ausdrücklich ausgesprochen worden ist, zwei Arten von Polymerie, eine, welche die Annahme chemischer Verschiedenheit begründet (also zur chemischen Isomerie im weitesten Sinne gehört), und eine, welche mit der Annahme identischer Stoffe verträglich ist. Es ist nicht schwer, sich atomistische Vorstellungen über diese zwei Arten von Polymerie zu machen. Ich gehe darauf nicht ein, sondern will nur hervorheben, dass nach den herrschenden Anschauungen das Vorliegen von Polymerie die Annahme desselben Stoffes und daher auch die Annahme von Polymorphie nicht ausschließt. Stoffe, die zugleich polymorph und polymer sind, sind vielleicht die polymorphen Formen der Nitrate von Kalium und Ammonium.¹

Weitere Kennzeichen zur Unterscheidung von Isomerie und Polymorphie.

Die Erörterungen des vorletzten Abschnittes haben die Beibehaltung des Begriffes der Polymorphie als zweckmäßig erscheinen lassen. Andererseits ist aber gezeigt worden, dass die bisher erwähnten Kennzeichen zur Unterscheidung von Polymorphie und Isomerie keine scharfe Abgrenzung geben. Es ist daher wünschenswert, noch andere derartige Kennzeichen ins Auge zu fassen.

¹ Wolf Müller, Zeitschrift f. physikal. Chemie, XXXI, 354 [1899].

Ein derartiges Kennzeichen hat Schaum¹ hervorgehoben, indem er sagt: »Das Charakteristische für die Polymorphie krystallisierter Phasen ist die Umwandlungsfähigkeit derselben im krystallisierten Zustande«. Ich kann jedoch die Bedeutung dieses Kennzeichens nicht so hoch veranschlagen wie Schaum. Man wird ihm vielleicht mit einigem Vorbehalt zustimmen können, wenn er sagt: »Diejenigen Fälle, welche eine solche Umwandlung unter keinen Umständen zeigen, wird man zur chemischen Isomerie rechnen müssen«. Dagegen scheint es mir zu weit zu gehen, wenn Schaum in der Einleitung der erwähnten Abhandlung² sagt: »Bei genauer Betrachtung des Wesens der beiden Isomeriearten« (der physikalischen und chemischen) »lässt sich jedoch ein sicheres Kriterium ausfindig machen, welches in allen Fällen eine directe Entscheidung ermöglicht«. Welches Kennzeichen damit gemeint ist, ergibt sich aus der zuerst angeführten Stelle und insbesondere aus folgendem Satze:³ »Von diesen« (den polymorphen Formen) »unterscheiden sich aber die gleichgewichtsisomeren« (tautomeren) »Körper durch die Unmöglichkeit der Umwandlung im krystallisierten Zustande bei Ausschluss jeglicher Spur eines Lösungsmittels«.

Ich glaube nicht, dass die Umwandlungsfähigkeit im festen Zustande bei Ausschluss jeder Spur von Lösungsmitteln eine charakteristische Eigenschaft der polymorphen Formen ist. In der Literatur findet sich eine nicht unerhebliche Anzahl von Angaben über Umlagerungen von unzweifelhaften Isomeren ineinander im festen Zustande. Es ist schwer anzunehmen, dass da immer etwas Lösungsmittel im Spiele gewesen ist. Das α -Acetyldibenzoylmethan z. B. lagert sich nach Claisen⁴ auch in reinem Zustande in die β -Form um. Bei dem bereits erwähnten labilen Oxim der β -Benzoylpropionsäure⁵ wird ausdrücklich angegeben, dass die Umwandlung auch im Exsiccator erfolgt, wenn auch etwas langsamer als an der Luft. Beim

¹ Liebig's Ann., 300, 218 [1898].

² S. 206.

³ S. 223.

⁴ Liebig's Ann., 291, 74, 83 [1896].

⁵ Dollfus, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXV, 1934 [1892].

p-Bromphenylnitromethan scheint die Umlagerung an der Luft und im Exsiccator sogar gleich schnell zu erfolgen;¹ in diesem Falle liegt wahrscheinlich nicht nur Strukturverschiedenheit, sondern außerdem Polymerie vor. Ich glaube daher, dass die Umwandlung im festen Zustande bei Ausschluss von Lösungsmitteln auch bei Isomeren vorkommt. Der Umstand, dass Schaum² in einem Falle (beim *m*-Nitro-*p*-Acetoluid) nachgewiesen hat, dass die Umlagerung der beiden Formen nicht im trockenen Zustande, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol eintritt, scheint mir kein genügender Beweis dafür, dass bei isomeren Stoffen Umlagerung im trockenen Zustande nie eintreten kann.

Außerdem ist noch ein weiterer Gesichtspunkt in Betracht zu ziehen. Die Umlagerungsgeschwindigkeit hängt sowohl bei isomeren, als bei polymorphen Körpern von den Umständen (Spuren von Verunreinigungen u. dergl.) ab. Insbesondere kommt auch der Fall vor, dass die Umlagerung in trockenem Zustande leichter geht als bei Gegenwart eines Lösungsmittels. So lässt sich die niedrig schmelzende Form der α -Hemipin-methylestersäure im getrockneten Zustande ohne Schwierigkeit, durch Verreiben mit der hochschmelzenden Form in letztere umlagern. Dagegen trat keine erhebliche Umlagerung ein, als die niedrigschmelzende Form neben einem Krystall der hochschmelzenden Form eine Woche unter Benzol stand.³ Da somit die Umwandlungsgeschwindigkeit von Umständen, die man als Zufälligkeiten bezeichnen kann, in hohem Maße und in vorläufig regelloser Weise abhängt, glaube ich nicht, dass sich auf Unterschiede in der Umwandlungsgeschwindigkeit ein in allen Fällen sicheres Kennzeichen gründen lässt.

Auch der Fall ist denkbar, dass bei polymorphen Formen die Umwandlung im trockenen Zustande erst bei Temperaturen eintreten würde, bei denen die betreffenden Körper nicht mehr chemisch unzersetzt oder nicht mehr fest bleiben. Würde z. B.

¹ Hantzsch und Schultze, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXIX, 2255 [1896].

² S. 224.

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, XVIII, 591—593 [1897].

Calciumcarbonat schon bei 300° in Kalk und Kohlendioxyd zerfallen, so könnte der thatsächlich bei dieser Temperatur eintretende Übergang von Arragonit in Kalkspath nicht beobachtet werden. Man würde dann nach dem Schaum'schen Kriterium die beiden Körper als chemisch isomer aufzufassen haben, da Arragonit sich zwar im frisch gefällten feuchten Zustande, aber nicht im getrockneten Zustande bei niedrigen Temperaturen in Kalkspath verwandelt.¹ Und doch spricht gerade in diesem Falle die Gleichartigkeit des chemischen Verhaltens für Polymorphie.

Ich halte es wohl für möglich, dass das Schaum'sche Kennzeichen in vielen Fällen zutreffen wird. Aber es lässt vielleicht die Möglichkeit von Irrthümern nach beiden Richtungen zu, was bei anderen Kennzeichen nicht im gleichen Maße der Fall ist.

Bei dieser Sachlage ist es jedenfalls wünschenswert, noch nach anderen Kennzeichen zur Unterscheidung von Isomerie und Polymorphie zu suchen. Einige derartige Kennzeichen will ich im folgenden besprechen, und zwar die Schmelzpunkte, Löslichkeiten, Dampfspannungen, das chemische Verhalten und die Krystallisationsgeschwindigkeit der Schmelzen und Lösungen.

Schmelzpunkte isomerer und polymorpher Körper.

Es ist eine experimentell festgestellte und theoretisch begründete Thatsache, dass von zwei polymorphen Formen die in der Nähe des Schmelzpunktes stabile den höheren Schmelzpunkt hat.² Der theoretische Beweis ergibt sich aus nachstehender Figur 1, in der die Abscissen Temperaturen, die Ordinaten Drucke und die Curven I, II und III Dampfdruckcurven sind. I und II beziehen sich auf die beiden polymorphen Formen, III auf die dazugehörige Flüssigkeit. Da jene Körper

¹ Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., I, 946.

² Vergl. Lehmann, Molecularphysik, I, 688 (Leipzig, Engelmann, 1888); Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², S. 442; — derselbe, Grundriss der allg. Chemie, 3. Aufl., 184; Van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und phys. Chemie, 2. Heft, S. 126.

stabiler sind, welche bei der betreffenden Temperatur den kleineren Dampfdruck haben, sind die Schmelzpunkte die Schnittpunkte der Dampfdruckcurven der festen und flüssigen Körper. Die Dampfdruckcurven steigen nothwendig mit der Temperatur an. Daher muss die Dampfdruckcurve jener festen Modification, welche in der Nähe des Schmelzpunktes den höheren Dampfdruck hat und daher labil ist, mit der Dampfdruckcurve der Flüssigkeit bei niedrigerer Temperatur zum Schnitt kommen, als die Dampfdruckcurve der zweiten festen

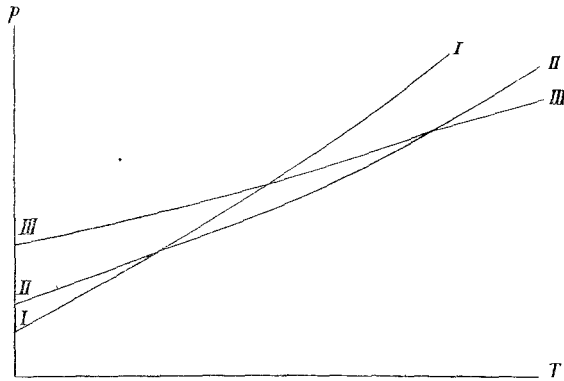


Fig. 1.

Modification. Daraus folgt der niedrigere Schmelzpunkt der in Nähe des Schmelzpunktes labilen Form.

Dieser Schluss lässt sich nur bei polymorphen Körpern durchführen. Als polymorphe Formen werden dabei feste Körper betrachtet, welche identische Flüssigkeiten und Dämpfe liefern. Dagegen ist der Schluss nicht mehr durchführbar, wenn man zwei feste Körper voraussetzt, welche verschiedene Schmelzen (wenn auch von gleicher Zusammensetzung) oder gar verschiedene Dämpfe geben, also isomer, nicht polymorph sind.

Wenn die Dämpfe verschieden sind, so kann überhaupt nicht aus dem größeren Dampfdruck auf die größere Labilität geschlossen werden.

Nimmt man aber an, dass die Dämpfe identisch, die Flüssigkeiten jedoch verschieden sind, so bekommt man nachstehende

graphische Darstellung (Fig. 2). Sind I und II die Dampfdruckkurven der festen Körper, III und IV die der Flüssigkeiten, so sind zwei Fälle möglich. Beziehen sich die Curven I und III, ferner II und IV auf zusammengehörige Stoffe, so sind die Schmelztemperaturen die Abscissen der Punkte *B* und *D*. In diesem Falle hat die stabile feste Form I den tieferen Schmelzpunkt. Gehören dagegen die Curven II und III, ferner I und IV zusammen, so sind die Schmelztemperaturen die

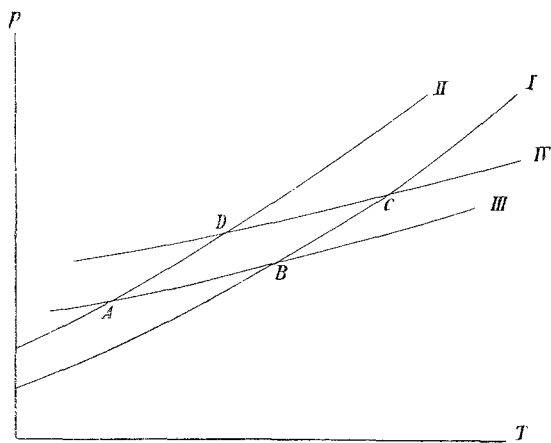


Fig. 2.

Abscissen der Schnittpunkte *A* und *C*. Dann hat von den beiden Isomeren die labile Form den tieferen Schmelzpunkt, geradeso wie bei polymorphen Formen.

Fälle, in denen die im festen Zustande labile Form den höheren Schmelzpunkt hat, sind in der That bekannt. Ich erinnere nur an die beiden Benzaloxime¹ und an die Phenylnitromethane und *p*-Bromphenylnitromethane.²

Man kann daher Folgendes sagen: Liegt der Schmelzpunkt der in der Nähe des Schmelzpunktes *labilen* Form *höher* als der Schmelzpunkt der unter gleichen Umständen stabilen Form, so handelt es sich sicher

¹ Beckmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXIII, 1680 [1890], und frühere Mittheilungen; F. K. Cameron, Journ. of Phys. Chem., 2, 409 [1898].

² Hantzsch und Schultze, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXIX, 699, 2251 [1896].

um Isomerie und nicht um Polymorphie. Liegt dagegen der Schmelzpunkt der in der Nähe des Schmelzpunktes labilen Form tiefer als der der stabilen, so kann Isomerie oder Polymorphie vorliegen.¹

Die Benützung dieses Kennzeichens kann bei enantiotropen Körpern dann schwierig werden, wenn der Umwandlungspunkt in der Nähe der Schmelzpunkte liegt. Wenn ein Umwandlungspunkt existiert, so kreuzen sich die Dampfdruckcurven der beiden festen Körper unterhalb der Dampfdruckcurven der Flüssigkeiten. Die Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Stabilität unterhalb des Umwandlungspunktes ist dann gerade umgekehrt wie die Beziehung zur Stabilität oberhalb des Umwandlungspunktes. Beispielsweise hat der monokline Schwefel einen höheren Schmelzpunkt (117°) als der rhombische (113°). Das ist mit Polymorphie verträglich, da in der Nähe des Schmelzpunktes der monokline Schwefel die stabile Form bildet. Unterhalb des Umwandlungspunktes (96°) ist der monokline Schwefel die labile Form. Würde nun das Stabilitätsverhältnis der beiden Schwefelformen nur unterhalb 96° untersucht und würde man annehmen, dass dieses Verhältnis sich bis zum Schmelzpunkte nicht umkehrt, so würde man zu einem irrigen Schlusse kommen.

Löslichkeit und Dampfdruck.

In ähnlicher Weise wie die Schmelzpunkte können auch die Löslichkeiten und Dampfspannungen fester Körper verwendet werden, um das Vorliegen von Polymorphie auszuschließen. Geben zwei feste Körper identische Lösungen und Dämpfe, so hat zufolge einer bekannten Schlussfolgerung der unter bestimmten Bedingungen labile Körper unter diesen Bedingungen größere Löslichkeit und größere Dampfspannung als der stabile. Sind dagegen die Lösungen oder Dämpfe verschieden, so muss diese Beziehung nicht zutreffen.

Man kann daher sagen: Wenn von zwei festen, ineinander verwandelbaren Körpern derjenige, welcher

¹ Dieser Satz ist in anderer Form bereits von W. D. Bancroft (Journ. of Phys. Chem., 2, 143 ff., insbesondere S. 148 [1898]) ausgesprochen und begründet worden.

unter bestimmten Umständen unbeständig ist, unter denselben Umständen die kleinere Löslichkeit oder die kleinere Dampfspannung hat, so liegt Isomerie vor. Polymorphie ist in diesem Falle ausgeschlossen. Hat dagegen der unbeständige feste Körper größere Löslichkeit oder Dampfspannung, so kann Isomerie oder Polymorphie vorliegen.

Auf Grund dieser Erwägungen scheint es mir auch (im Gegensatze zur Auffassung von Ostwald¹ möglich, dass der amorphe Schwefel in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist als die krystallisierten Formen, obwohl der amorphe Schwefel die unbeständigste Form ist. Dann ist gerade in diesem Löslichkeitsverhältnisse ein Beweis dafür zu erblicken, dass amorpher und krystallisierter Schwefel nicht im Verhältnisse der Polymorphie stehen, sondern chemisch verschiedene Stoffe (Isomere oder Polymere) sind. Diese Auffassung wäre selbst dann noch möglich, wenn sich entsprechend der Auffassung von Ostwald ein Lösungsgleichgewicht zwischen Schwefelkohlenstoff und amorphem Schwefel nicht in absehbarer Zeit einstellen sollte. Die Verhältnisse könnten nämlich dadurch verwickelt werden, dass in der Lösung eine langsame Umlagerung des amorphen Schwefels in krystallisierten eintritt; dann wäre die Löslichkeit des amorphen Schwefels überhaupt nicht direct bestimmbar. Die Auffassung, dass der zähe und der krystallisierte Schwefel, beziehungsweise der aus letzterem entstehende leichtflüssige Schwefel Isomere sind, ist übrigens von Ostwald selbst² und von Schaum³ ausgesprochen worden.

Das chemische Verhalten isomerer und polymorpher Stoffe.

Die Möglichkeit, aus zwei gleich zusammengesetzten und ineinander umwandelbaren festen Stoffen verschiedene Abkömmlinge zu bekommen, ist ein Kennzeichen für das Vorliegen von Isomerie. Im vorhergehenden wurde bereits erwähnt, dass dieses Kennzeichen bei anorganischen Stoffen in der

¹ Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 460.

² Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 400 [1897]

³ Liebig's Ann., 300, 209 [1898].

Regel nicht mit Erfolg anwendbar ist. Es liegt nahe, auch Stoffe als verschieden (isomer) zu betrachten, welche zwar durchwegs identische Abkömmlinge liefern, bei denen aber die Reaktionsfähigkeit (die Geschwindigkeit der Überführung in Abkömmlinge) unter gleichen Bedingungen sehr verschieden ist. Die Aufstellung dieses Kennzeichens rechtfertigt sich durch zwei Gründe.

Erstens sind bei ausgesprochenen Beispielen von Polymorphie erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nachgewiesen, während sie bei Isomeren in der Regel vorhanden sind. Insbesondere liegen sehr bedeutende Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Bildung desselben Productes immer dann vor, wenn isomere Stoffe verschiedene Abkömmlinge geben; einer der beiden Abkömmlinge wird aus der einen Muttersubstanz mit erheblicher Geschwindigkeit gebildet, aus der anderen dagegen mit der Geschwindigkeit Null oder wenigstens mit kleinerer Geschwindigkeit, wenn eine nicht allzu rasch verlaufende Umlagerung ins Spiel kommt.

Der zweite Grund, der für die Aufstellung des erwähnten Kennzeichens spricht, folgt aus dem Begriffe der Polymorphie im Gegensatze zur Isomerie. Bei der Aufstellung des Polymorphiebegriffes liegt geradeso wie bei der Zusammenfassung von drei durch den Aggregatzustand unterschiedenen Körpern zu einem Stoffe die Absicht zugrunde, die Eintheilung der Stoffe möglichst zu vereinfachen, indem man verschiedene Körper, die sich zwar durch die Formart, aber nicht erheblich durch das chemische Verhalten unterscheiden, zu einem Stoffe zusammenfasst. Ähnliches chemisches Verhalten begründet also die Annahme von Polymorphie, verschiedenes chemisches Verhalten die Annahme von Isomerie. Bei anorganischen Körpern von gleicher Zusammensetzung drückt sich aber das verschiedene chemische Verhalten in der Regel überhaupt nur durch die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit aus, da in den meisten Fällen isomere Abkömmlinge nicht zu erhalten sind. Es entspricht daher durchaus den principiellen Gesichtspunkten, welche für die Aufstellung des Polymorphie-

begriffes maßgebend sind, wenn man insbesondere bei anorganischen Substanzen das im vorstehenden dargelegte Kennzeichen benützt.

Dass dieses Kennzeichen nur eine Wahrscheinlichkeit, aber keine Gewissheit begründen kann, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden.

Die Krystallisationsgeschwindigkeit der Schmelzen und Lösungen.

Polymorphe Formen geben, ihrem Begriffe entsprechend, identische Schmelzen, Lösungen und Dämpfe. Nun wird allgemein in übersättigten, beziehungsweise überkalteten Lösungen, Schmelzen und Dämpfen durch Einsaat der dazugehörigen festen Phasen die Übersättigung aufgehoben, also Ausscheidung in fester Form bewirkt. Diese Ausscheidung tritt, soweit bekannt, mit erheblicher Anfangsgeschwindigkeit ein, wenn auch die vollständige Aufhebung der Übersättigung bisweilen längere Zeit braucht; eine Ausnahme bilden höchstens sehr zähe Schmelzen und Lösungen (Syrupe). Wenn nun zwei oder mehrere feste Stoffe identische Lösungen, Schmelzen und Dämpfe geben, so ist zu erwarten, dass alle polymorphen Formen die Übersättigungszustände aufheben, und zwar mit Geschwindigkeiten von gleicher Größenordnung. In der That verhalten sich alle zweifellosen Formen von Polymorphie dementsprechend.

Ganz anders ist es bei Isomeren. Liefern zwei feste Körper, welche sich nicht leicht ineinander umwandeln, verschiedene Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe, so kann die Übersättigung mit Sicherheit nur durch jene feste Substanz aufgehoben werden, welche zu der betreffenden übersättigten Phase gehört; die isomere feste Substanz ist wirkungslos, wenn sie nicht etwa zugleich isomorph ist, oder sie wirkt wie beliebige andere Fremdkörper, insoferne Aufhebung der Übersättigung durch Schütteln u. dergl. möglich ist.

Nicht so ausgesprochen ist allerdings der Gegensatz von Isomerie und Polymorphie, wenn man Isomere in Betracht zieht, die sich leicht in einander verwandeln. Es ist denkbar, dass ein Körper eine übersättigte Phase, die aus seinem

Isomeren entstanden ist, zum Krystallisieren bringt, sei es, dass der feste Körper sich umwandelt und dadurch mit jenem Stoffe identisch wird, der in der übersättigten Phase vorhanden ist, sei es, dass in der übersättigten Phase sich ein Gleichgewicht einstellt; im letzteren Falle kann das Gleichgewicht durch die Einsaat einer festen Phase und die dadurch bewirkte Krystallisation gestört werden, derart, dass der auskrystallisierende Stoff immer wieder nachgebildet wird. Findet die Umwandlung in der übersättigten Phase mit großer Geschwindigkeit statt, so kann sich ein Fall von Isomerie wie ein Fall von Polymorphie verhalten, indem die Aufhebung der Übersättigung durch beide Formen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit bewirkt wird.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich der Schluss, dass Isomerie als wahrscheinlich zu erachten ist, wenn übersättigte Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe durch eine der beiden festen Formen rasch, durch die andere dagegen langsam zum Krystallisieren gebracht werden. Verhalten sich dagegen beide feste Formen ungefähr gleich, so ist Polymorphie wahrscheinlich, aber auch Isomerie möglich, wenn leichte Umwandelbarkeit der beiden Stoffe nicht ausgeschlossen ist.

Diese Betrachtung kann noch durch eine andere Gedankenreihe gestützt werden.

In jenen Fällen, wo wir die verschiedenen Aggregatzustände als Formen eines und desselben Stoffes ansehen, stellt sich das Gleichgewicht zwischen zwei Aggregatzuständen in der Regel mit großer Geschwindigkeit ein; z. B. stellt sich über einer Flüssigkeit in kurzer Zeit der richtige Dampfdruck ein. Das Schmelzen tritt sofort ein, wenn der Schmelzpunkt erreicht ist und die nöthige Wärme zugeführt wird. Ebenso bewirkt die Einsaat eines Krystalles der betreffenden Verbindung rasch die Erstarrung einer unterkühlten Schmelze oder den Beginn des Auskrystallisierens einer übersättigten Lösung; die vollständige Aufhebung der Übersättigung kann allerdings längere Zeit dauern.

Wenn dagegen mit der Aggregatzustandsänderung zugleich eine chemische Änderung verbunden ist, stellt sich das Gleichgewicht zwischen zwei Aggregatzuständen häufig mit

geringerer Geschwindigkeit ein. So stellt sich das Gleichgewicht zwischen Calciumcarbonat, Kalk und Kohlendioxyd langsamer ein als ein gewöhnlicher Sublimationsdruck.¹ Ähnliches zeigt sich bei der Verdampfung von Ammoncarbonat.² Auch die Gleichgewichtsspannung des Wasserdampfes neben Krystallwasserverbindungen stellt sich nicht selten langsamer ein als ein gewöhnlicher Dampfdruck. Während Überschreitungserscheinungen beim Schmelzen von Stoffen, die hiebei keine chemische Veränderung erleiden, nicht bekannt sind, sind solche Überschreitungserscheinungen beim Schmelzen von Krystallwasserverbindungen unschwer zu erhalten.³

Macht man sich die Anschauungen von Van t'Hoff⁴ über die Natur der hemmenden Wirkungen bei Zustandsänderungen zu eigen, so wird man ebenfalls zur Ansicht geführt, dass Zustandsänderungen, welche mit chemischen Änderungen verbunden sind, durchschnittlich langsamer verlaufen, als vergleichbare gewöhnliche Aggregatzustandsänderungen. Denn zu jenen Hemmungen, welche beiden Vorgängen gemeinsam sind, kommen bei chemischen Vorgängen noch besondere Hemmungen.⁵

Es entspricht den nunmehr entwickelten Gesichtspunkten, wenn man auch eine abnorm geringe Lösungs- oder Verdampfungsgeschwindigkeit als ein Anzeichen dafür betrachtet, dass bei diesen Vorgängen eine chemische Umwandlung eintritt. Dieses Kennzeichen ist aber unzuverlässig, weil bei festen Körpern die Lösungs- und Verdampfungsgeschwindigkeit in hohem Maße von ihrer Vertheilung u. s. w. abhängt.

Es ergibt sich somit aus der Geschwindigkeit, mit welcher zwei feste Körper die Übersättigung der zugehörigen Schmelzen, Lösungen und Dämpfe aufheben, und vielleicht auch aus der Geschwindigkeit, mit der sie gesättigte Lösungen und Dämpfe liefern, ebenfalls ein Kennzeichen zur Unterscheidung von Isomerie und Polymorphie; große

¹ Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 525.

² Naumann, Handbuch der allg. und physikal. Chemie, S. 385 [1877].

³ Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., I., 994; II², 379.

⁴ Vorl. über theor. und physikal. Chemie, 1. Heft, S. 202.

⁵ A. o. O., S. 204.

Geschwindigkeitsunterschiede deuten auf Isomerie. Identität der Lösungen und Dämpfe ist hierbei natürlich vorausgesetzt. Auch dieses Kennzeichen liefert nur Wahrscheinlichkeitsgründe. Die Anwendung dieses Kennzeichens auf die Allotropie des Phosphors wird in einer besonderen Mittheilung erörtert.

Zusammenfassung.

- I. Die Unterscheidung von Isomerie und Polymorphie ist trotz der unscharfen Grenzen zweckmäßig.
 - II. Polymerie kann sowohl bei Polymorphie, als auch bei chemischer Verschiedenheit auftreten.
 - III. Zur Unterscheidung von Polymorphie und Isomerie können folgende Kennzeichen dienen:
 1. Isomerie wird bewiesen durch die Verschiedenheit der zu festen Körpern von gleicher Zusammensetzung gehörigen Schmelzen, Lösungen oder Dämpfe.
 2. Isomerie ist bewiesen, wenn zwei feste Körper von gleicher Zusammensetzung verschiedene Abkömmlinge liefern.
 3. Die Umwandelbarkeit fester Formen bei Ausschluss von Lösungsmitteln kommt überwiegend bei Polymorphie, aber auch bei Isomerie vor.
 4. Isomerie liegt vor, wenn die in der Nähe des Schmelzpunktes stabile Form den niedrigeren Schmelzpunkt hat.
 5. Isomerie liegt vor, wenn der unter den Versuchsbedingungen stabilere feste Körper die größere Löslichkeit oder Dampfspannung hat.
 6. Isomerie ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, wenn die beiden festen Formen mit sehr verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit dieselben Abkömmlinge liefern.
 7. Isomerie liegt wahrscheinlich vor, wenn in übersättigten Lösungen, überkalteten Schmelzen und Dämpfen die Übersättigung durch die beiden zugehörigen festen Formen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit aufgehoben wird. Auch eine abnorm geringe Verdampfungs- oder Lösungsgeschwindigkeit der einen festen Form kann vielleicht als Kennzeichen für Isomerie dienen.
-