

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte instabiler Modifikationen organischer Stoffe*.

Von A. und L. Kofler (Innsbruck).

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Mai 1947.)

Während sich bei einem Teil der instabilen Modifikationen organischer Stoffe der Schmelzpunkt ohne weiteres nicht nur mit Mikromethoden, sondern auch mit Makromethoden feststellen läßt, begegnet man bei der Schmelzpunktbestimmung vieler anderer instabiler Formen großen, manchmal unüberwindlichen Schwierigkeiten. Im folgenden wird eine Reihe von Versuchsanordnungen angegeben, die es in vielen Fällen ermöglichen, direkt oder indirekt den Schmelzpunkt auch an sehr unbeständigen Modifikationen festzustellen.

Zur *Herstellung instabiler Modifikationen* für mikroskopische Untersuchungen sind im allgemeinen zwei Verfahren in Verwendung, und zwar: 1. die Kristallisation aus der Schmelze; 2. die Sublimation. Im ersten Fall werden filmartige, zusammenhängende Kristallaggregate gebildet; im zweiten Fall vorzugsweise Einzelkristalle, Kristalldrüsen oder auch Aggregate aus Skelettkristallen. Lösungsmittel eignen sich wohl hin und wieder gut zur Verfolgung bestimmter Modifikationen, zur Erzeugung sehr instabiler oder möglichst vieler Modifikationen jedoch nicht. Besonders gute Dienste leisten Lösungsmittel für die Untersuchung enantiotroper Modifikationen¹.

Entsprechend den beiden Herstellungsarten und deren verschiedenen Ergebnissen werden zur weiteren Untersuchung z. T. verschiedene Eigenschaften herangezogen. Zur Kennzeichnung und Identifizierung instabiler Formen ist bei den filmartigen Aggregaten aus Schmelzen neben der Schmelzpunktbestimmung die Verfolgung des Phasencharakters, daher die thermodynamische Untersuchung besonders geeignet, während bei den durch Sublimation erhaltenen Einzelkristallen außer der Schmelzpunktbestimmung kristallographische und kristalloptische Beobachtungen im Vordergrund stehen.

* Anmerkung. Diese Arbeit wurde im März 1945 bei den „Ber. dtsh. chem. Ges.“ eingereicht und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

¹ O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888.

Die stabile und die instabile Modifikation lassen sich bei einer bestimmten Temperatur dadurch unterscheiden, daß letztere *leichter verdampft* und die *größere Löslichkeit* besitzt. In einem durch Sublimation erhaltenen mikroskopischen Präparat kann man z. B. beim Erwärmen oft an der Reihenfolge der Verflüchtigung die Stabilitätsgrade der vorliegenden Modifikationen erkennen. In ähnlicher Weise läßt sich der Stabilitätsgrad einer Kristallart bei Behandlung mit Lösungsmittel feststellen, da instabile Formen in Lösung gehen, während sich stabilere Kristallarten abscheiden.

Der Dampfdruck steigt mit zunehmender Temperatur; er kann für einen bestimmten Druck durch eine Kurve dargestellt werden^{2, 3}. Wenn sich die *Dampfdruckkurven* zweier fester Phasen unterhalb der Dampfdruckkurve der flüssigen Phase $f-f$ schneiden, entsteht ein Umwandlungspunkt (u der Abb. 1); die beiden Phasen sind reversibel ineinander umwandelbar (enantiotrop¹). Unterhalb der Temperatur von u wandelt sich I in II um, oberhalb von u II in I. Liegt der Schnittpunkt der beiden Kurven aber

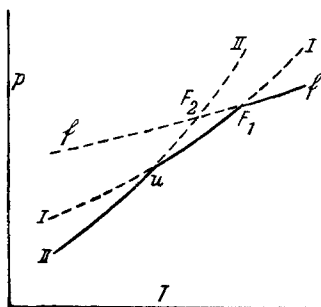


Abb. 1.
Dampfdruckkurven bei Enantiotropie.

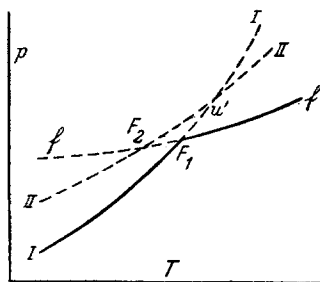


Abb. 2.
Dampfdruckkurven bei Monotropie.

oberhalb der der flüssigen Phase (u' der Abb. 2), so ist der Umwandlungspunkt nicht reell und die Umwandlung kann während des Erwärmens bis zum Schmelzpunkt (gleichbleibender Druck vorausgesetzt) nur in einer Richtung vor sich gehen, das ist in Abb. 2 nur die Umwandlung von II in I (monotrop¹). Der Umwandlungspunkt kann in bezug auf die Schmelzpunkte der entsprechenden Phasen alle möglichen Lagen haben. Verhältnismäßig tief liegt er z. B. bei *s*-Trinitrobenzol, dessen Modifikationen II (Schmp. 110°) und IV (Schmp. 106°) einen Umwandlungspunkt bei 85° ⁴ besitzen. Die bei 146° schmelzende Molekülverbindung Pikrinsäure + Phenanthren wandelt sich bei 106° reversibel um⁵. Der Umwandlungspunkt kann aber auch ganz nahe dem Schmelzpunkt liegen

² W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie I, Leipzig 1855, S. 695; Z. physik. Chem. 22, 313 (1879).

³ P. Groth, Elemente d. physik.-chem. Kristallographie, München und Berlin 1921.

⁴ A. Kofler, Z. physik. Chem. 188, 201 (1941).

⁵ A. Kofler, Z. Elektrochemie 50, 200 (1944).

(Voluntal⁶) oder in seltenen Fällen mit ihm zusammenfallen (β -Naphthol⁷).

Die *Haltbarkeit instabiler Formen* kann alle möglichen Grade besitzen: zwischen Formen, die man direkt auch bei der mikroskopischen Beobachtung nie zu Gesicht bekommt, sondern nur aus dem Sekundärgefüge des entstandenen Kristallisates erschließen kann, und solchen, die sich auch in Gegenwart der stabilen Modifikation kaum oder gar nicht umwandeln, gibt es alle Übergänge. Die Haltbarkeit einer instabilen Form hängt mit ihrem Umwandlungsvermögen in eine stabilere Form zusammen, das einerseits von spontanem Keimbildungsvermögen (s. K. V.) der stabileren Form, andererseits von ihrer linearen Umwandlungsgeschwindigkeit (I. U. G.) bedingt ist. Beide Eigenschaften sind temperaturabhängig; erstere wird außerdem von dem gitterstrukturellen Verwandtschaftsgrad der betreffenden Phasen, Grenzflächenvorgängen⁸, mechanischen Deformationen^{9,10} usw. beeinflusst, letztere von der Art der Umwandlung.

Die I. U. G. steigt mit der Temperatur und nimmt mit Sinken der Temperatur wegen der verminderten Platzwechselforgänge ab, so daß sie oft bei einem „Indifferenzpunkt“ Null werden kann³. Die Temperaturabhängigkeit wird beeinflusst von der Art der Umwandlung, d. h. davon, ob sich die beiden Modifikationen reversibel oder irreversibel ineinander umwandeln. Reversibel umwandelbare Modifikationen befinden sich im Umwandlungspunkt im Gleichgewicht; dementsprechend wird sich die I. U. G. mit Annäherung an den Umwandlungspunkt verringern bzw. die Tendenz zur Umwandlung mit Entfernung von diesem Gleichgewichtspunkt steigen. Entfernt man sich vom Umwandlungspunkt aber weiter zu tieferen Temperaturen, so nimmt die I. U. G. wegen der verminderten Platzwechselforgänge wieder ab; die Kurve besitzt daher ein Maximum, wie beim Schwefel von *Gernez*¹¹, bei organischen Stoffen von *Lautz*¹² gezeigt wurde. Bei Annäherung an den Umwandlungspunkt sinkt daher die I. U. G. mit zunehmender Temperatur, um bei Überschreitung desselben wieder zu steigen.

Bei monotropen Stoffen steigt die I. U. G. kontinuierlich mit zunehmender Temperatur an. Unter bestimmten Bedingungen ist dies nicht der Fall, und zwar dann, wenn der virtuelle Umwandlungspunkt u' in Abb. 2 nahe der Dampfdruckkurve der flüssigen Phase $f-f$ liegt und daher bereits die Abnahme der I. U. G. als Ausdruck der Annäherung an den Umwandlungspunkt überwiegt. Diese Überlegung ist deshalb wichtig, weil es hier von der Art des Erwärmens abhängig sein kann, ob man die instabile Form vor der Umwandlung zum Schmelzen bringen kann oder nicht. Erwärmt man in solchen Fällen sehr rasch bis zu Temperaturen

⁶ *A. Kofler*, Arch. Pharm. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 281, 8 (1942).

⁷ *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 998 (1942).

⁸ *M. Volmer*, Kinetik d. Phasenbildung, Dresden u. Leipzig 1939.

⁹ *W. G. Burgers*, Z. Physik 67, 605 (1931); 81, 143 (1933).

¹⁰ *E. Cohen* und *Lieshout*, Z. physik. Chem. (A) 173, 1 (1935).

¹¹ *Gernez*, J. Phys. Chim. (2) 2, 159 (1883); (2) 3, 58 u. 286 (1884); (2) 4, 349 (1885), zit. n. *Lautz*¹².

¹² *H. Lautz*, Z. physik. Chem. 84, 611 (1913).

in der Nähe des Schmelzpunktes, so kann es gelingen, die instabile Modifikation zum Schmelzen zu bringen, während sie sich bei langsamerem Erhitzen restlos umwandelt. Beispiele für dieses Verhalten sind Zimtsäure^{13, 14}, Diphenylamin¹⁵. Auch bei β -Naphthol, das einen Grenzfall zwischen monotropen und enantiotropen Stoffen darstellt, da der Schmelzpunkt mit dem Umwandlungspunkt zusammenfällt⁷, läßt sich die gleiche Erscheinung beobachten. Im allgemeinen wird ein Sinken der Umwandlungsgeschwindigkeit wegen Annäherung an den virtuellen Umwandlungspunkt dann zu erwarten sein, wenn der Schmelzpunkt der instabilen Form sehr nahe dem der stabilen Form liegt.

Für die Schmelzpunktbestimmung an instabilen Formen bestehen folgende Möglichkeiten.

I. Die direkte Bestimmung

1. an Kristallisaten aus der Schmelze,
2. an Sublimaten.

II. Die indirekte Bestimmung

1. auf Grund der Schmelzkurve im Zweistoffsystem,
2. mittels der eutektischen Temperatur mit geeigneten Testsubstanzen.

Bei der *Kristallisation aus der Schmelze* ist im allgemeinen für die Ausbildung instabiler Modifikationen eine starke und rasche Unterkühlung vorteilhaft. Sehr starke Unterkühlungen können aber in vielen Fällen wieder die Ausbildung der stabilen Form begünstigen. Das Vorgehen bei der Schmelzpunktbestimmung richtet sich danach, ob bei der Kristallisation aus der Schmelze *nur* eine instabile Form entstanden ist oder ob mehrere Formen mit oder ohne die stabile Form gebildet werden. Entsteht nur *eine* instabile Modifikation, so kann in vielen Fällen der Schmelzpunkt derselben bestimmt werden wie z. B. bei Acetamid¹⁶.

In manchen Fällen kann aber die Schmelzpunktbestimmung wegen regelmäßig auftretender Keime einer stabileren bzw. der stabilen Form schwierig sein. Man hat dann zwei Möglichkeiten, um die Schmelzpunktbestimmung trotzdem durchführen zu können. Erstens legt man das entstandene instabile Kristallinat erst auf den auf Temperaturen in der Nähe des zu erwartenden Schmelzpunktes vorgewärmten Heitzisch und erwärmt sofort weiter. Zweitens wartet man bei der Kristallisation nicht ab, bis die Schmelze vollständig zur instabilen Form erstarrt ist, sondern beobachtet auf einem kalten Mikroskop das Auftreten der ersten Keime und überträgt dann sofort auf den entsprechend vorgewärmten Heitzisch. Letzteres Verfahren muß man auch einhalten, wenn mehrere instabile Modifikationen nebeneinander entstehen. Auf diese Weise kann man z. B. Modifikation V des Pikrylchlorids¹⁷ zum Schmelzen bringen oder die verschiedenen Modifikationen des Nikotinsäureamids¹⁸ auseinanderhalten.

¹³ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 71 (1943).

¹⁴ A. und L. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 1649 (1942).

¹⁵ A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 871 (1943).

¹⁶ R. Müller, Z. physik. Chem. **86**, 191 (1914).

¹⁷ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 60 (1943).

¹⁸ A. und L. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 718 (1943).

In manchen Fällen entsteht sofort neben der instabilen Form die stabile, welche zwar häufig bei Raumtemperatur die instabile Form nur langsam zum Verschwinden bringt, beim Erhitzen jedoch die restlose Umwandlung der instabilen Modifikation verursacht. In diesen Fällen kann ein einfacher Kunstgriff zum Ziel führen. Man stellt sich einen dünnen Kristallfilm der betreffenden Substanz her und reißt dann das Deckglas vom Objektträger ab. Dabei werden Teile der instabilen Form aus dem allgemeinen Verband gerissen. Man wählt eine Stelle mit isoliert liegenden Bruchstücken instabiler Kristalle aus, bedeckt den Objektträger mit einem neuen Deckglas und überträgt auf den entsprechend vorgewärmten Heiztisch. Bei größerer Flüchtigkeit verwendet man für die Schmelzpunktbestimmung besser das abgerissene Deckglas und legt es auf einen neuen Objektträger auf. Beim Erwärmen wandelt sich jetzt oft noch der größte Teil des Kristallisates um; an isoliert liegenden Bruchstücken der instabilen Form gelingt aber die Schmelzpunktbestimmung, ehe die Umwandlung eintritt. Mit dieser „Abreißmethode“ läßt sich z. B. der Schmelzpunkt der instabilen, stets neben der stabilen Form entstehenden Modifikation II bei Chlor- oder Bromacetanilid bestimmen. Die Dimorphie der beiden Stoffe ist im Schrifttum¹⁹ bekannt, jedoch ohne Angabe der Schmelzpunkte der instabilen Modifikationen. Bei der mikroskopischen Bestimmung findet man für die Form II des Chloracetanilids 157⁰, beim Bromacetanilid 162⁰.

Häufig ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der entstehenden instabilen Form sehr groß, so daß ein Übertragen des Präparates auf den vorgewärmten Heiztisch erst nach vollständiger Erstarrung möglich ist. Auch in diesen Fällen ist es besser, an dem eben erstarrten Präparat sofort die Schmelzpunktbestimmung anzuschließen und nicht die Abkühlung so weit zu treiben, bis sich in dem Kristallinat infolge der Kontraktion Sprünge ausgebildet haben, da die Keimbildung an solchen Grenzstellen im allgemeinen stark gesteigert ist.

Nicht selten ist die beim Erwärmen auftretende Umwandlung in eine stabilere bzw. in die stabile Form darauf zurückzuführen, daß die Keimbildung derselben auf Grund einer gitterstrukturellen Verwandtschaft erfolgt. Ein Abhalten der Keime von außen nützt dann nichts, wie z. B. bei Dibenzyl²⁰ oder bei β -Naphthol⁷. In solchen Fällen können mitunter Beimengungen, die die instabile Form stabilisieren, zum Ziele führen. In anderen Fällen tritt die Kristallisation durch stabile Impfkeime ein, die von außen auf die Schmelze oder Kristallisate wirken und sich bei aller Vorsicht nicht vermeiden lassen. Impfwirkung ist dann zu vermuten, wenn die Umwandlung immer vom Deckglasrand ausgeht. In solchen Fällen ist das Abdichten des mikroskopischen Präparates durch eine zähe Flüssigkeit (Kartoffelsirup, Deckglaskitt, Kanadabalsam usw.) von Vorteil. Auch die Schmelze eines zweiten Stoffes kann wirksam abschließen. So wurden z. B. die beiden instabilen Modifikationen des Brenzkatechins zuerst in einem Kontaktpräparat mit Nikotinsäureamid, welches letzteres das Brenzkatechin vollständig einschloß, beobachtet¹⁵.

¹⁹ L. Deffet, Repertoire des composés organiques polymorphes, Liège 1942.

²⁰ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. (A) **160**, 341 (1942).

Zur Identifizierung der verschiedenen aus der Schmelze entstandenen instabilen Modifikationen reichen in vielen Fällen rein äußerliche morphologische Merkmale aus. In anderen Fällen aber ist die rein morphologische Betrachtung, die Interferenzfarben sowie die Verfolgung der Wachstumserscheinungen²¹ unzuverlässig, weil diese Eigenschaften stark von der kristallographischen Lage der betreffenden Kristalle abhängen. Häufig zeigt sich, daß bei der Herstellung der Kristallisate zwischen Deckglas und Objektträger ganz bestimmte Lagen so bevorzugt sind, daß die Kristalle immer dieselben morphologischen Merkmale tragen. In anderen Fällen aber treten verschiedene kristallographische Lagen nebeneinander auf. So entstehen bei der instabilen Modifikation des Acetanilids neben langen, rasch wachsenden Stengeln auch rautenförmige Kristalle, die nur langsam wachsen und dem Querschnitt der Stengel entsprechen. Manche „Unterarten“ von Modifikationen, die bei gleichem Schmelzpunkt verschiedenes Verhalten bezüglich der Morphologie und des Wachstumsmechanismus zeigen, sind nur auf verschiedene kristallographische Lagen zurückzuführen.

Kommt man mit der Schmelzpunktbestimmung instabiler Kristallisate aus Schmelzen nicht zum Ziele, so ist die *Sublimation* heranzuziehen. Die Herstellung instabiler Modifikationen organischer Stoffe mittels Sublimation wurde wiederholt beschrieben^{22, 23}. Wegen des höheren Dampfdruckes instabiler Formen werden zur Erzeugung derselben verhältnismäßig niedrige Temperaturen und im allgemeinen normaler Druck verwendet.

Auch bei den Einzelkristallen oder kleinen Kristallaggregaten, wie sie bei der Sublimation entstehen, sind in vielen Fällen morphologische Merkmale für die Identifizierung gut verwendbar. Jedoch ist hier die Mannigfaltigkeit bezüglich der kristallographischen Lage weitaus größer als bei der Herstellung der Kristalle aus der Schmelze und daher noch viel größere Vorsicht bei der Beurteilung der einzelnen Kristalle notwendig. Liegen mehrere Modifikationen nebeneinander vor, so kann man besonders bei langsamem Erwärmen schon an der Reihenfolge der Flüchtigkeit die Stabilitätsverhältnisse erkennen. Häufig verdampfen instabile Formen, bevor sie zum Schmelzen gebracht werden können, z. B. Chloracetanilid, Veronal usw. Hier kann wieder durch verschiedene Kunstgriffe, wie rasches Erwärmen oder Auflegen auf den entsprechend vorgewärmten Heiẗtisch, eine Schmelzpunktbestimmung ermöglicht werden. Bei der Untersuchung von Sublimaten ist immer darauf zu achten, daß diese oben am Deckglas haften und nicht am Objektträger. Durch die isolierte Lage der Einzelkristalle besteht bei Sublimaten eher die Möglichkeit, sie unverwandelt zum Schmelzen zu bringen als bei jeder anderen Herstellungsart. Sie führt daher (vorausgesetzt, daß die Substanz in befriedigender Weise zu sublimieren vermag) oft dann zum Ziel, wenn bei der Kristallisation aus der Schmelze immer Umwandlung erfolgt. So läßt sich z. B. bei Acetanilid durch Sublimation ohne weiteres die instabile Form herstellen und ihr Schmelzpunkt mit 100⁰ bestimmen, während sich die instabile Form bei Kristallisation aus der

²¹ C. Weygand, Chem. Morphologie, Leipzig 1941.

²² L. und A. Köfler, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, Wien und Leipzig 1936.

²³ L. Köfler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Ver. Dtsch. Chemiker, Beiheft 46, 1942. A. Köfler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1947.

Schmelze immer vor ihrem Schmelzen in die stabile umwandelt. Im Schrifttum^{1, 16, 19} finden sich zwar verschiedene Angaben über die Existenz und Kristallographie der instabilen Form des Acetanilids, jedoch keine über den Schmelzpunkt. Offenbar wurde die Sublimation bisher nicht versucht.

Es gibt jedoch instabile Modifikationen, deren Schmelzpunkte sich trotz aller Kunstgriffe nicht direkt bestimmen lassen. Hier kann man mitunter auf *indirektem* Wege zu recht guten Ergebnissen über die Lage des Schmelzpunktes gelangen. Wie oben erwähnt, kommen zwei Möglichkeiten in Frage: 1. die thermodynamische Untersuchung der instabilen Form des betreffenden Stoffes in Mischungen mit einer isomorphen oder auch nicht isomorphen Substanz, 2. die Bestimmung der eutektischen Temperatur mit geeigneten Testsubstanzen.

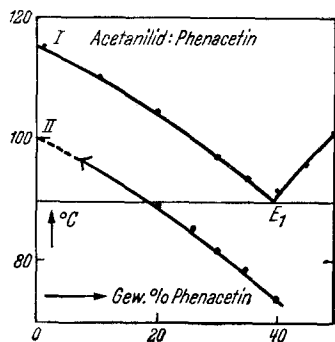


Abb. 3.

Der erste Weg ist deshalb gangbar, weil durch Beimengungen bekanntlich die Haltbarkeit instabiler Formen zunehmen bzw. die Umwandlungsgeschwindigkeit herabgesetzt werden kann und daher die Schmelzpunkte instabiler Formen in Mischungen erhalten werden können. So wird z. B. die instabile Modifikation von Acetanilid, die immer spontan aus der Schmelze entsteht, die sich aber beim Erwärmen rasch umwandelt, in Mischungen mit Phenacetin so stabilisiert, daß ihr Schmelzpunkt ohne weiteres bestimmt werden kann. Verbindet man die bei einer Reihe von Mischungen erhaltenen Punkte, so entsteht ein Kurvenast, der bei seiner Verlängerung die Ordinate für die reine Substanz bei 100° trifft (Abb. 3). Dieselbe Temperatur konnte, wie bereits oben erwähnt, für die instabile Form auch an Sublimaten festgestellt werden, woraus sich eine sehr befriedigende Genauigkeit der indirekten Bestimmung ergibt. Eine genauere Beschreibung des Systems Acetanilid: Phenacetin, in dem eine unbeständige Molekülverbindung gebildet wird, erfolgt an anderer Stelle.

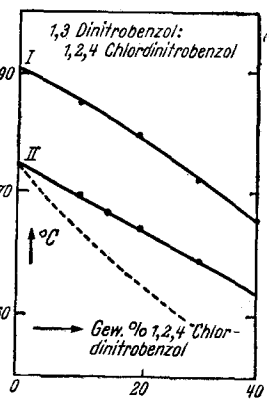


Abb. 4.

In ähnlicher Weise könnte für Modifikation II des 1,3-Dinitrobenzols von *Brandstätter*²⁴ ein Schmelzpunkt von 75° indirekt festgelegt werden. 1,3-Dinitrobenzol besitzt 3 Modifikationen, von denen III immer spontan bei stärkerer Unterkühlung entsteht, sich aber sofort von unzähligen Zentren aus (offenbar auf Grund gitterstruktureller Verwandtschaft) in I umwandelt, so daß ein feinkörniges Aggregat resultiert. II entsteht seltener und bildet

²⁴ M. Brandstätter, Mh. Chem. 76, 350 (1947).

strahlige Aggregate, die mit fortschreitender Umwandlungsfront, also in anderer Weise als III, von I rasch umgewandelt werden, so daß die Schmelzpunktbestimmung nicht gelingt. In Mischungen mit 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol erfolgt auf Grund von Mischkristallbildung eine Stabilisierung der Form II, so daß sich ihre Teilkurve festlegen läßt. Zunächst konnte als letzter Punkt der einer Mischung mit 20 % Chlordinitrobenzol²⁴ ermittelt werden. Verwendet man aber den Kunstgriff, daß man das Deckglas, wie oben beschrieben, nach erfolgter Kristallisation vom Präparat abreißt und nun die Schmelzpunktbestimmung an diesen Präparaten vornimmt, so lassen sich bei allen Mischungen bis zu 98 % 1,3-Dinitrobenzol die Schmelzpunkte der Form II feststellen. Man erhält bei 98 % einen Schmelzpunkt von 74⁰, woraus sich die Annahme von 75⁰ für den Schmelzpunkt der Form II als gut übereinstimmend ergibt (Abb. 4).

Der zweite Weg der indirekten Bestimmung des Schmelzpunktes instabiler Formen *mittels der eutektischen Temperatur* mit einer geeigneten Testsubstanz ist deshalb möglich, weil in vielen Fällen, in denen wegen rascher Umwandlung oder Verflüchtigung in der Nähe des Schmelzpunktes letzterer nicht mehr bestimmt werden kann, eutektische Temperaturen noch eindeutig festgestellt werden können. Dabei befindet sich die Testsubstanz in Form eines Mikrosublimates auf dem Objektträger, die polymorphe Substanz an der Unterseite des Deckglases^{25, 23}. Beim Erhitzen eines derartigen mikroskopischen Präparates sieht man nacheinander den eutektischen Schmelzbeginn der einzelnen Modifikationen.

Die Verwendung der Testsubstanz als Mikrosublimat hat mehrere Vorteile. Die Kristalle sind gleichmäßig verteilt, haften bei nicht allzu großer Substanzmenge fest am Objektträger und sind in irgend einer Weise regelmäßig gestaltet, so daß sie sich von den Kristallen der zu untersuchenden Substanz leicht unterscheiden lassen. Diese befindet sich an der Unterseite des Deckglases, und zwar entweder ebenfalls als Mikrosublimat oder als erstarrte Schmelze. Letzteres erreicht man durch Abreißen des Deckglases von einer zwischen Objektträger und Deckglas erstarrten Schmelze. Das Deckglas wird, ohne es zu verschieben, leicht an den Objektträger angedrückt, um eine Berührung zwischen den beiden Substanzen herbeizuführen. Eine innigere Vermischung erfolgt dann beim Erhitzen des Präparates auf dem Mikroskop dadurch, daß die Testsubstanz vom Objektträger zum Deckglas zu sublimieren beginnt und sich dort auf den Kristallen der zu untersuchenden Substanz niederschlägt. Nicht jede Substanz ist in gleicher Weise als Testsubstanz geeignet; sie soll einen ähnlichen oder etwas tieferen Schmelzpunkt besitzen; leicht, aber nicht allzu leicht flüchtig sein und in den Mikrosublimaten nicht in verschiedenen Modifikationen auftreten. Das Aufsuchen geeigneter Testsubstanzen wird durch unsere Schmelzpunktstabellen²³, die die entsprechenden Daten enthalten, erleichtert.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Arbeitsweise ist, daß monotrope Modifikationen vorliegen, deren Dampfdruckkurven annähernd parallel verlaufen, ferner, daß die zu prüfende Substanz mit der Testsubstanz keine Mischkristalle bildet und der Zustand der Schmelze bei Unterkühlung nicht geändert wird. Treffen diese Forderungen zu, so verlaufen die Teilkurven der stabilen und der instabilen Form parallel zueinander. Abb. 5 zeigt den Verlauf der Teilkurven von 3 instabilen Formen des 1, 2, 4-Bromdinitrobenzols mit Methylacetanilid. Bei diesem System wurde das eutektische

²⁵ L. Kofler, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1096 (1943).

Mengenverhältnis der stabilen Formen festgestellt und ferner die drei eutektischen Temperaturen der instabilen Modifikationen des Bromdinitrobenzols

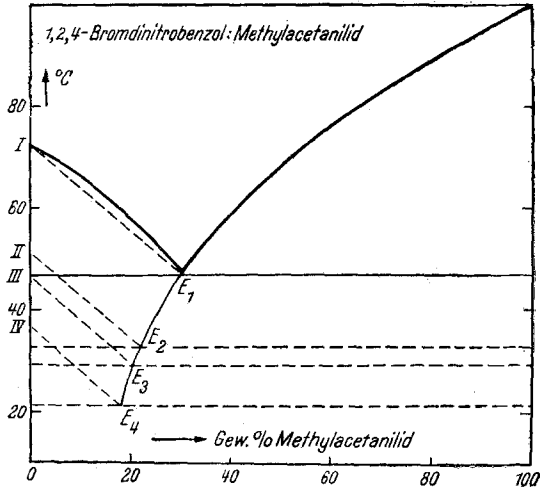


Abb. 5.

mit Methylacetanilid *direkt* im Kontraktpräparat²⁶ bestimmt. Die Schmelzpunkte der vier hier verwendeten Modifikationen sind nach *Brandstätter*²⁴

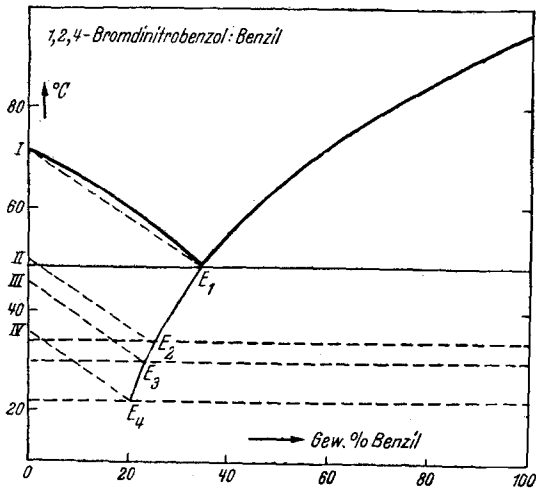


Abb. 6.

I 72°, II 51°, III 46°, IV 41°. Der parallele Verlauf kann am besten durch Verschiebung der durch den Schmelzpunkt der stabilen Form und durch den

²⁶ A. Kofler. Z. physik. Chem. **187**, 201 (1940); **187**, 363 (1941); Naturwiss. **31**, 553 (1943).

eutektischen Punkt (30 % Methylacetanilid) gelegten Geraden (Richtungsgeraden) erkannt werden. So treffen in Abb. 5 die zur Richtungsgeraden I - E_1 gelegten Parallelen durch II - E_2 , III - E_3 und IV - E_4 mit der Verlängerung der von rechts abfallenden Teilkurve der Testsubstanz gut in einem Punkt, dem jeweiligen Eutektikum ($E_1 = 47^\circ$, $E_2 = 32^\circ$, $E_3 = 29^\circ$, $E_4 = 21^\circ$), zusammen.

Ganz analog verlaufen die Teilkurven der Modifikationen im System Bromdinitrobenzol : Benzil (Abb. 6). Das Eutektikum der stabilen Form liegt bei 35 % Benzilgehalt und 49° ; die instabilen Modifikationen geben folgende Werte: $E_2 = 34^\circ$, $E_3 = 30^\circ$, $E_4 = 22^\circ$.

Auch im System Acetamid : m-Dinitrobenzol, Abb. 7, in dem die Konzentration des Eutektikums der instabilen Form mikroskopisch direkt festgestellt werden konnte, findet man gute Übereinstimmung der Parallelität.

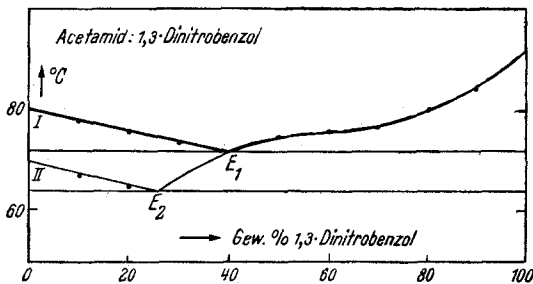


Abb. 7.

E_1 liegt bei 40 % m-Dinitrobenzol und 72° , E_2 bei 26 % und 64° . Die Form der rechten Teilkurve des Zustandsdiagrammes läßt in diesem Fall auf die Nähe einer Mischungslücke der flüssigen Phasen schließen; Acetamid zeigt eine solche mit einer Reihe von aromatischen Stoffen, wie Azobenzol, Benzil, Naphthalin, Benzamid, Acetanilid und Acenaphthen, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die von Müller¹⁶ an einigen Zweistoffsystemen bestimmten Schmelzkurven der stabilen und instabilen Formen zeigen im allgemeinen ebenfalls parallelen Verlauf.

Aus den Diagrammen ist abzulesen, daß die Differenz der Eutektika geringer sein muß als die der Schmelzpunkte. Für die indirekte Bestimmung des Schmelzpunktes einer instabilen Form wird der parallele Verlauf der Teilkurven ausgenützt. Zunächst wird das Diagramm der stabilen Formen festgestellt, dann der Kurvenast der nicht polymorphen Substanz nach unten verlängert und in diesen die gefundenen Eutektika mit den instabilen Modifikationen der zweiten Substanz eingetragen. Die durch diese Eutektika zur Richtungsgeraden (I - E_1) gezogenen Parallelen geben in ihren Schnittpunkten mit der Ordinate die gesuchten Schmelzpunkte. Natürlicherweise steht die Genauigkeit dieser indirekten Bestimmung hinter der oben beschriebenen, in der die Schmelzkurven der instabilen Form festgestellt werden, zurück. Es sind aber größenordnungsgemäß recht gute Werte zu erwarten, die sich durch Versuche mit mehreren Testsubstanzen weitgehend verbessern lassen.