

Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft in Bern
Band: 2 (1945)

Artikel: Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen
Autor: Nowacki, Werner
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-319423>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 31.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Werner Nowacki

Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen

III. Zur Kristallchemie organischer Verbindungen*)

Die Kristallchemie organischer Verbindungen, d. h. die Lehre von den Beziehungen zwischen der Kristallstruktur organischer Stoffe und ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften steht ganz im Anfang ihrer Entwicklung. Dies hat seinen Grund u. a. in der relativen Kompliziertheit des Bestimmens von Strukturen organischer Substanzen (niedrige Symmetrie; viele Atome in der Elementarzelle, geringes Streuvermögen derselben). Die Kristallchemie organischer Verbindungen beansprucht aber besondere Beachtung, steht sie doch zwischen der reinen Molekularchemie und der Chemie der eigentlichen Kristallverbindungen (P. Niggli¹⁾).

Drei Bezirke im Felde der physikalischen Chemie kristallisierter organischer Verbindungen sollen hier etwas besprochen werden: 1. ihre allgemeinen Bauprinzipien, 2. über Beziehungen zwischen der Kristallstruktur und den thermischen Eigenschaften (Schmelztemperatur, Schmelzwärme) und 3. das Problem der Isomorphie, Isotypie und Mischkristallbildung.

1. Allgemeine Bauprinzipien

Man vergleiche W. Nowacki^{2), 3)}, wo gezeigt wird, wie es auf Grund allgemeiner theoretischer Ueberlegungen möglich ist,

*) Vortrag, gehalten in der Bernischen Chem. Ges. am 27. Januar 1944 und in der Naturforschenden Ges. in Basel am 14. Juni 1944.

¹⁾ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. A. Berlin, Borntraeger, 1941.

²⁾ W. Nowacki, Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. II. Die allgemeinen Bauprinzipien organischer Verbindungen. *Helv. chim. Acta* **26** (1943) 459—462; I. Die Verteilung der Kristallstrukturen über die 219 Raumgruppen. *ib.* **25** (1942) 863—878.

³⁾ W. Nowacki, Wasserstoffbindung und Kristallstruktur. *Technik-Industrie und Schweiz. Chem. Ztg.* **26** (1943) 33—40.

die von den kristallisierten, organischen Verbindungen bevorzugten Symmetriefälle a priori abzuleiten. Die Deduktion ergibt die Raumgruppen C_2^2 — $P2_1$, C_{2h}^5 — $P2_1/a$ und D_2^4 — $P2_1 2_1 2_1$, genau wie es der Erfahrung entspricht, indem C_2^2 mit 12 %, C_{2h}^5 mit 22 % und D_2^4 mit 10,5 % realisiert sind.

Das Reich der organischen Substanzen mit seiner riesigen Breite und Komplexheit erweist sich somit bezüglich seiner kristallstrukturellen Grundprinzipien als von einer erstaunlichen Einfachheit und Durchsichtigkeit; denn wir vermuten, dass diese Prinzipien, welche sich an einer relativ kleinen Anzahl (zirka 900) von Verbindungen offenbart haben, allgemein gültig sind, also auch den Kristallbau der übrigen rund 450 000 organischen Stoffe beherrschen.

2. Kristallstruktur und thermische Eigenschaften

Nachdem man dergestalt einen gewissen allgemeinen Einblick in den Bau der organischen Kristallverbindungen erhalten hat, taucht die Frage auf, ob es möglich ist, direkte Beziehungen zwischen der Struktur und den strukturabhängigen Eigenschaften zu finden: Als Beispiel seien die thermischen Eigenschaften Schmelztemperatur (T_e) und Schmelzwärme (Q_e) diskutiert. — Während man über den Siedepunkt organischer Verbindungen eine Reihe von Regeln und Gesetzmässigkeiten gefunden hat⁴⁾, steht man der T_e in grossem und ganzem etwas ratlos gegenüber. Das Schmelzen als ein Phasenübergang ist natürlich komplex und man muss mit einfachen Dingen beginnen, will man hier zu etwas Greifbarem gelangen. Eine Frage wie: „Gegeben ein organisches Molekül. Wie gross sind numerisch T_e und Q_e ?“ zu beantworten, liegt in weiter Ferne! Das Problem ist noch deswegen im Augenblick schwierig zu behandeln, weil die genaue Kristallstruktur, deren Kenntnis naturgemäss Grundvoraussetzung aller Ueberlegungen sein muss, nur von sehr wenigen organischen Verbindungen bekannt ist. Die Röntgenographen haben sich aus an sich verständlichen Gründen in der letzten Zeit eher den kompliziertesten, biochemisch wichtigen,

⁴⁾ Zum Beispiel W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 181—215. 4. A. Leipzig 1943. Akad. Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges.

organischen Stoffen (Hormone, Proteine, Virus) zugewandt und die einfachen ein bisschen stiefmütterlich behandelt. Nur an diesen einfachen Stoffen aber ist es möglich, eine kristallstrukturell fundierte physikalische Chemie der festen, organischen Materie zu entwickeln, und es ist deshalb sehr zu wünschen, dass von möglichst vielen einfachen organischen Verbindungen die vollständige Kristallstruktur ermittelt wird.

Als Beispiel greifen wir die drei (o-, m-, p-) Dinitrobenzole (⁵⁻¹³) heraus. Von allen kennt man die Gitterkonstanten und die Raumgruppe; von der p-Verbindung die genaue Struktur (wenn auch einige Atomabstände, (z. B. die ungleichen N-O-) fraglich erscheinen). Ueber die m-Verbindung liegt ebenfalls eine genaue Untersuchung⁶⁾ vor, und von den Hauptzügen der Struktur von o-Dinitrobenzol kann man sich an Hand aller über diese Substanz vorliegenden Daten eine für unsere Zwecke hinreichend genaue Vorstellung machen. Es ist dabei zweckmässig, für Kristalle organischer Verbindungen die sog. „molekulare Bindungszahl“ (mBz.) einzuführen. Unter mBz. versteht man die Anzahl kürzester Verbindungsstrecken (von ungefähr gleicher Länge) zwischen einem Atom eines herausgegriffenen Moleküls zu den Atomen der benachbarten Moleküle, wobei der Wasser-

⁵⁾ K. Banerjee and J. Bhattacharjya, Magnetic anisotropy of crystals in relation to crystalline structure. *Science and Culture* 4 (1938) 60—61; *C. A.* 32, 8856⁸; *C. Z.* 1938, II, 3798 (o- und m-Dinitrobenzol).

⁶⁾ K. Banerjee and M. Ganguly, Determination of the structure of metadinitrobenzene by Patterson Fourier summation. *Indian J. Physics* 14 (1940) 231—236.

⁷⁾ S. Banerjee, The magnetic anisotropies of some organic crystals in relation to their structures. *Z. Krist.* 100 (1938) 316—355 (m-D.).

⁸⁾ W. H. Bragg, *J. chem. Soc.* 121 (1922) 2766—2787 (Gitterkonstanten von o-D.).

⁹⁾ P. M. Gross and J. H. Saylor, The solubilities of certain slightly soluble organic compounds in water. *J. Amer. chem. Soc.* 53 (1931) 1744—1751 (m-D.).

¹⁰⁾ St. B. Hendricks and G. E. Hilbert, *J. Amer. chem. Soc.* 53 (1931) 4280—4290 (Struktur von m-D.).

¹¹⁾ E. Hertel, *Z. physik. Chem. (B)* 7 (1930) 188—209 (Gitterkonstanten und Raumgruppe von o-, m- und p-D.).

¹²⁾ R. W. James, G. King and H. Horrocks, The crystal structure of paradinitrobenzene. *Proc. Roy. Soc. London (A)* 153 (1935) 225—246.

¹³⁾ Vgl. z. B. die Fig. 363, S. 677 im Bd. III des Strukturberichtes (S. B.) der *Z. Krist.*; Akad. Verlages. Leipzig. 1937.

stoff beim Vorliegen von Wasserstoffbindungen mit berücksichtigt werden soll. Da zwischen zwei Molekülen mehrere gleichgrosse kürzeste Bindungen vorhanden sein können, muss man die mBz. von der sog. „molekularen Koordinationszahl“ (mKz.) unterscheiden. Diese letztere ist als diejenige Zahl von Molekülen, welche durch die kürzesten Bindungsabstände mit dem herausgegriffenen Molekül in Beziehung gebracht werden können, definiert.

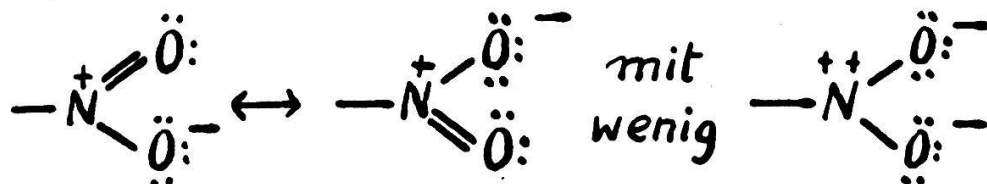
Im Kristall von p-Dinitrobenzol (p-D.), mit zwei Molekülen pro Elementarzelle, sind die Molekülschwerpunkte in deren Ecken und im Zentrum gelegen. Hingegen sind nur alle Moleküle in den Ecken unter sich und alle Moleküle in den Zentren unter sich je parallel gelagert, während die eine Sorte in die andere durch Gleitspiegelung übergeht, somit nicht mehr zueinander parallel sind. In der Struktur¹²⁾, ¹³⁾ soll jedes O-Atom über Wasserstoffbindungen mit drei C-Atomen von umgebenden Molekülen im Abstände $\leq 3.5 \text{ \AA}$ verknüpft sein; das würde heissen, dass von einem Molekül des p-D. $3 \times 4 (\text{O} \dots \text{H-C}) + 4 (\text{C-H} \dots \text{O})$ -Bindungen zu Nachbarmolekülen weisen, mithin die mBz. $= 4 \times 3 + 4 = 16$ ist. Die mKz. ist nicht 16, sondern 10, da obige 16 Bindungen nur zu 10 verschiedenen Molekülen weisen. Diese mBz. bzw. mKz. ist hoch. Das Molekül sitzt relativ fest im Gitterverband; die Härte des Kristalls ist demzufolge für eine organische Substanz gross; die Spaltbarkeit nach keiner Ebene besonders ausgezeichnet; die Dichte ist von den drei Dinitrobenzolen am höchsten, ebenso die Schmelztemperatur T_e wie auch die Schmelzwärme Q_e (Tab. 1). Die morphologischen und optischen Daten stehen mit der Struktur in Einklang.

m-Dinitrobenzol (m-D.) kristallisiert davon vollkommen verschieden. Während beim p-D. die Nitrogruppen etwas aus der Benzolebene herausgedreht sind, stehen sie hier zur Benzolebene normal. Alle C-, H- und N-Atome eines Moleküls liegen in einer Ebene und diese Ebene ist für alle Moleküle zu (001) parallel. Die Moleküle liegen nun derart übereinander, dass der (O-O)-Abstand im Molekül ($= 1,91 \text{ \AA}$.) gleich dem (O-O)-Abstand von Molekül zu Molekül werden soll, so dass -O-O-O-... Ketten parallel zur c-Achse entstehen, d. h. das m-D. ist im Kristall unendlich polymerisiert. Die gegenseitige Anordnung der Molekülketten ist in der Arbeit⁶⁾ bestimmt worden. Da⁶⁾ momentan

Tab. 1
Vergleich von o-, m- und p-Dinitrobenzol.

	o —	m —	p — Verbdg.
a, b, c, β a : b : c Symmetrie Z min.Mol.sym. Struktur	7.95, 13.0, 7.45, 112°7' 0.612 : 1 : 0.573 C_{2h}^5 — $P2_1/c$ 4 C_i — 1 ?	13.27, 14.06, 3.82, 90° 0.944 : 1 : 0.272 D_{2h}^{16} — $Pbnm$ 4 C_s — m Mol. assoz. // c, alle Mol. ebenen // (001) (Fig. 1)	11.05, 5.42, 5.65, 92° 18' 2.039 : 1 : 1.043 C_{2h}^5 — $P2_1/n$ 2 C_i — $\bar{1}$ Mol.zent. = 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (Fig. 363, S. 677, SB III) $4 \times 3(O \dots H-C) + 4(C-H \dots O)$ — Bdg.
mBz	? ←	4	→→ 16
mKz	> 2, ≤ 6 ←	2	→→ 10
μ	6.00×10^{-18}	3.79×10^{-18}	0
d	1.585 ←	1.570	→→ 1.64
MV	106	107	102.5
Spaltbarkeit	// (001) ziemlich deutl.	// (100) leicht	// (101), ($\bar{1}01$), (100) unvollkommen lange Prismen (Fig. 1573/4, S. 15, Bd. IV, Groth)
Habitus	tafelig // (010) (Fig. 1570, S. 13, Bd. IV, Groth)	Nadeln // [001] mit {100} = Hauptform Tafeln // (100) (Fig. 1571/2, S. 14, Bd. IV, Groth)	
Härte Optik	mittel —, AE = (010) für blau, ⊥ (010) für rot	klein (biegsam) —, AE = (010) c = 1. Mittellinie	gross AE = (010), β // b je in (010) um 38° gegen c geneigt, $\gamma \sim \perp (\bar{1}01)$ — Ebene
T _e	391° ←	364°	→→ 447° abs.
Q _e	5 460 ←	4 150	→→ 6 720 (cal/Mol)
$\eta_e = Q_e / T_e$	14.0 ←	11.4	→ 15.1 (cal/Mol grad)

schwer zugänglich ist, sei die dort angegebene Figur hier reproduziert (Fig. 1). Es sind vorläufig nur die x- und y-Koordinaten bestimmt worden. Weil die Benzolebene selbst Spiegelebene ist (was selten vorkommt), müssen beim m-D. die beiden N—O-Bindungen gleich lang sein, wie es dem Mesomerieschema¹⁴⁾ entspricht.



Die kürzesten (O—O)-Entfernungen von einer Kette zur andern sind grösser ($\sim 2.8 \text{ \AA.}$) als der kürzeste (O—O)-Abstand innerhalb einer Kette ($\sim 1.9 \text{ \AA.}$); die mBz. wird deshalb gleich 4 und die mKz. = 2, also wesentlich kleiner als beim p-D. Demzufolge ist m-D. weich und biegsam. Es hat von den drei Dinitrobenzolen die tiefste T_e , die kleinste Q_e und die kleinste Dichte (Tab. 1). Die leichte Spaltbarkeit // (100) ergibt sich aus der Struktur (Fig. 1) zwangsläufig, da in der Richtung [100] = a schwächere Bindungen (grössere zwischenmolekulare (N—O)-Distanzen) als z. B. // [010] = b vorhanden sind. Die morphologische Hauptzone ist [001]; parallel zu ihr finden wir die Hauptbindungsrichtungen vor. Die magnetischen Daten⁷⁾ sind mit der abgeleiteten Struktur nicht im Widerspruch (K_1, K_2 liegen nicht // a, b! $K_1, 2, 3$ = diamagnetische Hauptsuszeptibilitäten des Einzelmoleküls).

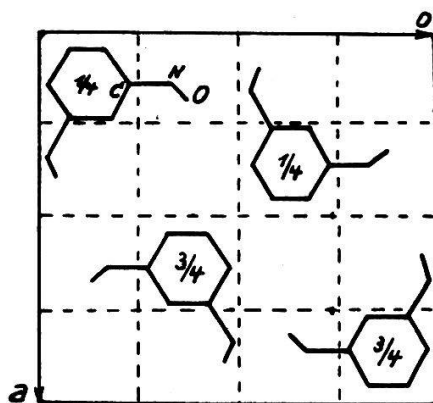


Fig. 1. Projektion von m-Dinitrobenzol auf die ab-Ebene
[nach K. Banerjee und M. Ganguly (6)]

¹⁴⁾ L. Pauling, The nature of the chemical bond. 1st ed., p. 186. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1939.

Die genaue Struktur von o-Dinitrobenzol (o-D.) ist unbekannt. Aus magnetischen Messungen folgt eine zu (001) parallele Lagerung aller Molekülebenen. Zusammen mit den bekannten Gitterkonstanten, der gefundenen Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ und sterischen Ueberlegungen gelangt man zum Schluss, dass die mKz. grösser als 2 und wahrscheinlich ≤ 6 ist. o-D. muss demnach, was die unmittelbar und in erster Linie strukturbedingten Eigenschaften betrifft, zwischen m- und p-D. stehen, was die Beobachtung bestätigt (Tab. 1: d, T_e , Q_e , Härte).

Zusammenfassend lässt sich folglich erkennen, dass Schmelztemperatur, Schmelzwärme, Dichte und Härte, zumindest in betrachtetem Beispiel, den molekularen Bindungs- bzw. Koordinationszahlen symbat verlaufen.

Natürlich sind es nicht allein die Koordinationszahlen, welche, allgemein gesprochen, die Höhe der T_e bestimmen. Diese sind ceteris paribus nur ein Ausdruck für die Stärke der zwischenmolekularen Bindung. Als solche kristallaufbauenden Kräfte kommen bei organischen Substanzen van der Waal'sche und elektrostatische (besonders Wasserstoffbindungen, W. Nowacki³⁾) in Frage. Als Beispiel wählen wir die Verbindungen Phosgen $OC(=O)Cl_2$, Harnstoff $OC(=O)(NH_2)_2$ und Thioharnstoff $SC(=O)(NH_2)_2$.

Phosgen $OC(=O)Cl_2$ hat $T_e = 155^\circ$. Diese niedrige Schmelztemperatur ist durch die schwachen van der Waals'schen Kräfte, welche hier in der Hauptsache den Zusammenhalt des Kristallgitters bewirken, bedingt. Ersetzt man Cl (MG = 35.46) durch NH_2 (MG = 16.02), so steigt T_e trotz Abnahme der van der Waals'schen Kräfte auf 406° . Dies rührt von der Bildung von (N—H... O)-Bindungen im Harnstoffmolekül her (vgl. Fig. 269, S. 618, Strukturbericht I). Von jedem O gehen zwei (O... H—N)-Bindungen f der Länge 2.97 Å., welche in der Molekülebene liegen, und zwei (O... H—N)-Bindungen f' der Länge 3.03 Å., welche zur Molekülebene normal stehen, aus; und jedes N ist durch eine f- und eine f'-Bindung mit zwei O verknüpft. Es ergibt sich mBz. = 8 und mKz. = 4 (Tab. 2). — Wird der Sauerstoff durch den weniger elektronegativen Schwefel ersetzt — Thioharnstoff —, so nehmen die H-Bindungskräfte ganz wesentlich ab (N—H... S = 3.45 Å.); trotzdem steigt T_e auf 453° (Tab. 2)! Gleichzeitig wächst die Dichte, aber auch das Molekularvolumen, so dass die grössere Dichte nicht

durch eine dichtere Packung der Moleküle, sondern durch den erheblichen Massenzuwachs $O \rightarrow S$ hervorgerufen wird. Dies hat auch ein Anwachsen der van der Waals'schen Kräfte zur Folge, und zwar offenbar in einem solchen Masse, dass die Abnahme der Stärke der H-Bindungen durch die Zunahme der van der Waals'schen Bindungen mehr als kompensiert wird, so dass die Schmelztemperatur um 47° steigt. Die elektrostatischen Kräfte (exklusive H-Bindungen), welche infolge der Mesomeriekonstitution (Tab. 2) der Moleküle wirksam sein mögen, werden in beiden Fällen wohl von ähnlicher Grösse sein. [Die Existenz von Mesomerie folgt z. B. aus dem Vergleich zwischen beobachteten und berechenbaren innermolekularen Atomabständen; vgl. L. Pauling, ¹⁴⁾ p. 197; W. Hückel¹⁴⁾, II, S. 374 ff.] Trotz Verschiedenheit der Struktur sind die mBz. und mKz. in beiden Verbindungen dieselben (8; 4).

Tab. 2. Vergleich von Harnstoff mit Thioharnstoff

Harnstoff		Thioharnstoff
OC (NH ₂) ₂		SC (NH ₂) ₂
Te = 406° abs	→	453°
d = 1.335 g/cm ³	→	1.406 g/cm ³
MG (O) = 16.0	→	(S) = 32.0
MG = 60.06	→	76.12
MV = 45.2	→	54.2
Koval. Radius von O:		von S:
einf. Bdg. = 0.66 Å	→	1.04 Å
dopp. „ = 0.55 Å	→	0.94 Å
van der Waal'sche von O = 1.40 Å	→	1.85 Å
m Bz. = 8	→	8
m Kz. = 4	→	4
Elektronegativität von O	←	von S
x = 3.5		x = 2.5
N—H...O = 2.97, 3.03	→	N—H...S = 3.45
elektrostat. K.		elektrostat. K.
Mesomeriekonstitution:		
$\left\{ :\ddot{O}=\overset{\cdot\cdot}{C}\begin{matrix} \nearrow \ddot{N}H_2 \\ \searrow \ddot{N}H_2 \end{matrix} \left \begin{matrix} \ddot{O}^- \\ \vdots \end{matrix} \right. - \overset{\cdot\cdot}{C}=\overset{+}{N}H_2 \right \begin{matrix} \ddot{O}^- \\ \vdots \end{matrix} - \overset{\cdot\cdot}{C}\begin{matrix} \nearrow \ddot{N}H_2 \\ \searrow \ddot{N}H_2 \end{matrix} \right\}; \text{ analog mit S}$		
van der Waals'sche Kräfte	→	van der Waals'sche Kräfte (wegen grösserer Masse von S gegenüber O).
Symmetrie = D _{2d} — C _{4v}		D _{2h} — Pbnm

Lehrreich ist noch ein Vergleich von Harnstoff $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ mit Acetamid OCNH_2CH_3 . Die rhomboedrische Kristallstruktur¹⁵⁾ (Raumgruppe = $\text{C}_{3v}^6 - \text{R3c}$) weist folgende charakteristische

Züge auf: ebenes Molekül in Ketoform $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, N—H-

Bindung in Molekülebene, $\text{C}-\text{CH}_3 = 1.51$, $\text{C}-\text{NH}_2 = 1.38$, $\text{C}-\text{O} = 1.28$ Å.; Methyl-C, N und O bilden die Ecken eines Dreiecks (Fig. 7 in¹⁵⁾), 6 solcher Dreiecke durch (N—H...O)-Bindungen der Länge 2.86 Å. zu einem Ring verknüpft, diese Ringe wiederum durch Wasserstoffbindungen (N—H...O) untereinander verbunden; von einem N jedes Moleküls weisen zwei (N—H...O)-Bindungen zu zwei verschiedenen Nachbarmolekülen, ebenso von einem O; deshalb ist mBz. = 4 und mKz. = 4. Das Molekularvolumen wird $59.06/1.157 = 51.0$, etwas grösser als dasjenige des Harnstoffs (45.2); die van der Waals'schen Kräfte werden, da $\text{MG}(\text{NH}_2) = 16.02 \sim \text{MG}(\text{CH}_3) = 15.03$ ist, sich kaum wesentlich unterscheiden, ebenso die elektrostatischen. Wegen der kleineren mBz. = 4 (bei allerdings etwas kürzeren, das ist stärkeren (N—H...O)-Bindungen) gegenüber 8 bei Harnstoff werden wir demnach ein Sinken der T_e erwarten; in der Tat ist für Acetamid $T_e = 355^\circ$ gegenüber 406° beim Harnstoff.

Aceton $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ ohne Möglichkeit der Bildung von H-Brücken von wesentlicher Stärke (höchstens $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) muss nach unseren Ueberlegungen bei einer wesentlich tieferen Temperatur kristallisieren: $T_e = 179^\circ$. — Leider sind die Strukturen von Monomethylharnstoff $\text{OCNH}_2\cdot\text{NHCH}_3$ ¹⁶⁾ und von s-Dimethylharnstoff $\text{OC}(\text{NHCH}_3)_2$ ¹⁷⁾ nicht genügend genau bekannt [$\text{C}-\text{O} = 1.55$ Å. in¹⁶⁾ ist sicher zu gross], um darauf fussend Voraussagen bzw. Erklärungen für die Höhe der T_e machen zu können.

Bei den Kettenmolekülen (Paraffine, Fettsäuren) tritt als Folge der verschiedenen Orientierung ihrer Enden das Alternieren

¹⁵⁾ F. Senti and D. Harker, The crystal structure of rhombohedral acetamide. J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 2008—2019.

¹⁶⁾ R. B. Corey and R. W. G. Wyckoff, On the structure of methyl urea. Z. Krist. 85 (1933) 132—142.

¹⁷⁾ K. Meisel, Röntgenographische Bestimmung des Methylharnstoffs und des s-Dimethylharnstoffs. Diss. Hannover 1925; H. Mark, Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924) 1824) 1820—1827; Strukturbericht I, S. 655.

im Anstieg der T_e und Q_e mit wachsender C-Anzahl auf¹⁸⁾, ¹⁹⁾. Da diese Erscheinungen ziemlich bekannt sind, wollen wir nicht weiter darauf eingehen.

Die Gitterfestigkeit kommt nun aber nicht nur im T_e -Wert sondern auch in der Grösse der Schmelzwärme Q_e (in cal/Mol angegeben) zum Ausdruck. Die gegenseitige Beziehung dieser beiden Grössen ist von besonderem Interesse. — Für nicht-assoziierende Flüssigkeiten soll als Folge des Theorems der übereinstimmenden Zustände die Regel von Pictet-Trouton gelten, nach der der Quotient aus molekularer Verdampfungswärme Q_s (in cal) und absoluter Siedetemperatur T_s (= Verdampfungs-entropie η_s) einen konstanten Wert (zirka 21) aufweist. Allgemein und exakt ist die Regel nicht gültig. Nach B. Bennewitz und F. Simon²⁰⁾ gewinnt sie durch Einführung der Nullpunktsenergie E_0 (cal/Mol) an Genauigkeit, indem z. B. für H_2 , D_2 , Ne, N_2 , Ar, O_2 , CH_4 die $(Q_s + E_0)/T_s$ -Werte gleich 25.5, 21.9, 20.4, 20.6, 19.9, 20.3, 19.1 werden. — Es ist versucht worden, diese Betrachtungen auch auf den Schmelzvorgang durch Bildung der molekularen Schmelzentropie $\eta_e = Q_e/T_e$ (cal/Mol.grad) zu übertragen. In den Kristallen der Edelgase haben wir Gitter vor uns, deren Zusammenhalt ausschliesslich durch van der Waals'sche, d. h. in der Hauptsache quantenmechanische Dispersionskräfte bewirkt wird. Sie stellen die einfachsten und theoretisch übersichtlichsten Molekül-gitter dar. Nach Lennard-Jones wählt man hier zweckmässig Sublimationswärme am abs. Nullpunkt L_0 (cal/Mol) und kritische Temperaturen T_k als Vergleichsgrössen und erhält für die Reihe Ne bis X die Tab. 3 (nach Clusius²⁰⁾), woraus hervorgeht, dass man nur unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie E_0 Uebereinstimmung zwischen Berechnung [theoretisch $(L_0 + E_0)/RT_k = 6.45$] und Beobachtung (6.78) erhält. $\eta_e = Q_e/T_e$ steigt von 3.26 auf 3.40, was auf eine kleine Aenderung der Nullpunktsenergie beim Schmelzen hinweist.

¹⁸⁾ A. Müller, Organische Kristalle von Kettenmolekülen. „Der feste Körper“, S. 55—64. S. Hirzel, Leipzig, 1938.

¹⁹⁾ A. W. Schmidt, Ueber die physikalischen Eigenschaften aliphatischer Verbindungen. Ber. deutsch. chem. Ges. 75 (1942) 1399—1424.

²⁰⁾ Z. Physik 16 (1923) 183; vgl. K. Clusius, Die Nullpunktsenergie. Die Chemie (Angew. Chem., N. F.) 56 (1943) 241—247.

Tab. 3. Nullpunktsenergie und Regel von P. Walden

	L_0	E_0	T_k	$\frac{L_0}{RT_k}$	$\frac{L_0 + E_0}{RT_k}$	Q_e	T_e	$\frac{Q_e}{T_e}$
Ne	448	141	44.7	5.07	6.63	80.1	24,5 ₇	3.26
Ar	1847	178	150.7	6.21	6.76	280.8	83.8 ₅	3.35
Kr	2678	141	209.4	6.48	6.78	390.7	115.9 ₅	3.36
X	3790	123	289.9	6.63	6.79	548.5	161.3 ₁	3.40

Bei den Molekülgittern der organischen nicht assoziierten Verbindungen soll die Schmelzentropie konstant und gleich 13.5 sein [Regel von P. Walden²¹⁾]. Bei „assozierten Stoffen“ soll $\eta_e = Q_e/T_e$ kleiner als 13.5 sein; $y = 13.5/\eta_e$ heisst der Assoziationsgrad bei der Schmelztemperatur. Es ist z. B. [nach R. Kreman²²⁾]:

Tab. 4. Assoziationsgrad (y) einiger organischen Verbindungen.

	Wasser	Ameisensäure	Essigsäure	Phenol	Aethylencyanid	Benzol
η_e	5.25	9.40	9.04	7.49	2.87	8.43
y	2.57	1.44	1.49	1.80	4.70	1.60

Es scheinen demnach Stoffe mit OH-Gruppen besonders von der Regel (nach unten) abzuweichen. Betrachten wir daraufhin Tab. 5, in der die η_e -Werte einiger disubstituierter Benzolderivate zusammengestellt sind, so erkennen wir folgendes: a) der η_e -Mittelwert für alle ortho-, meta-, bzw. para-Verbindungen ist 13.6, 12.8, 12.9; derjenige aller Verbindungen zusammen 13,1; b) vielfach hat die p-Verbindung den grössten η_e -Wert; c) diejenigen Stoffe, bei denen die Schmelzentropie der meta-Verbindung wesentlich von der der o- und p-Verbindung abweicht, sind in der Hauptsache diejenigen mit einer Nitrogruppe und umgekehrt ist bei allen obigen bis jetzt vollständig untersuchten Verbindungen mit einer NO₂-Gruppe η_e (meta-) wesentlich von η_e (o-, p-) verschieden; d) auch Substanzen mit OH-Gruppen zeigen η_e -Werte, die über 13.5 liegen. Es hängt dies von der Art, wie sich die H-Bindungen betätigen, ab. Der Grund für c) ist nicht ganz durchsichtig. Beim m-Dinitrobenzol kann man die kleine Q_e

²¹⁾ Z. Elektrochem. 14 (1908) 713.

²²⁾ R. Kreman und M. Pestemer, Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. 1937, S. 211.

aus der plausiblen Annahme verstehen, dass das Schmelzen in einem Zerfall des Kristallgitters in Molekülkettenstücke besteht, was weniger Wärme als ein Zerfall in Einzelmoleküle erfordert. Es ist sicher ohne genaue Kenntnis der Kristallstruktur unmöglich, das abweichende Verhalten der m-Verbindungen mit einer NO₂-Gruppe hinreichend zu erklären.

Tab. 5
Schmelzentropie $\eta_e = Q_e/T_e$ (in cal/Mol. grad)
von o-, m- und p-Verbindungen
 (nach Landolt-Börnstein, 5. A. und EB.).

(o, p) — (o, p) dirigierende Substituenten

	o	m	p	
Xylol (CH ₃ , CH ₃)	{ 13.4 12.6	12.4	14.1	
Chlortoluol (CH ₃ , Cl)	9.7	—	11.0	
Bromtoluol (CH ₃ , Br)	9.3	—	11.6	
Jodtoluol (CH ₃ , J)	—	—	13.3	
Kresol (CH ₃ , OH)	—	—	9.3	
Toluidin (CH ₃ , NH ₂)	—	3.85(?)	i. M. 13.0	{ 12.7 13.4 12.9
Dichlorbenzol (Cl, Cl)	12.0	12.2	13.45	
Dibrombenzol (Br, Br)	11.0	11.9	13.5	{ 13.6 13.3
Dijodbenzol (J, J)	11.3	12.4	13.3	
Chlorbrombenzol (Cl, Br)	12.4	11.6	13.3	
Bromjodbenzol (Br, J)	12.6	10.9	13.0	
Bromphenol (Br, OH)	9.7	—	10.5	
Chlorformanilid (Cl, NH.CHO)	—	—	14.4	
Chloranilin (Cl, NH ₂)	—	—	13.9	
(o) Brenzkatechin	{ (OH, OH)	13.3	14.6	
(m) Resorcin				
(p) Hydrochinon				
Veratrol (OCH ₃ , OCH ₃)	}	—	—	
1, 2-Dimethoxy-Benzol				
	12.9			

(m) — (m) — dirigierende Substituenten

Phthalsäure (COOH, COOH)	26.8	—	—
Dinitrobenzol (NO ₂ , NO ₂)	14.0	11.4	15.1
Nitrobenzoesäure (NO ₂ , COOH)	16.0	11.2	17.2

(o, p) — (m) — dirigierend

Toluylsäure (CH ₃ , COOH)	12.8	9.8	12.0
Nitrotoluol (CH ₃ , NO ₂)	—	11.4	12.1

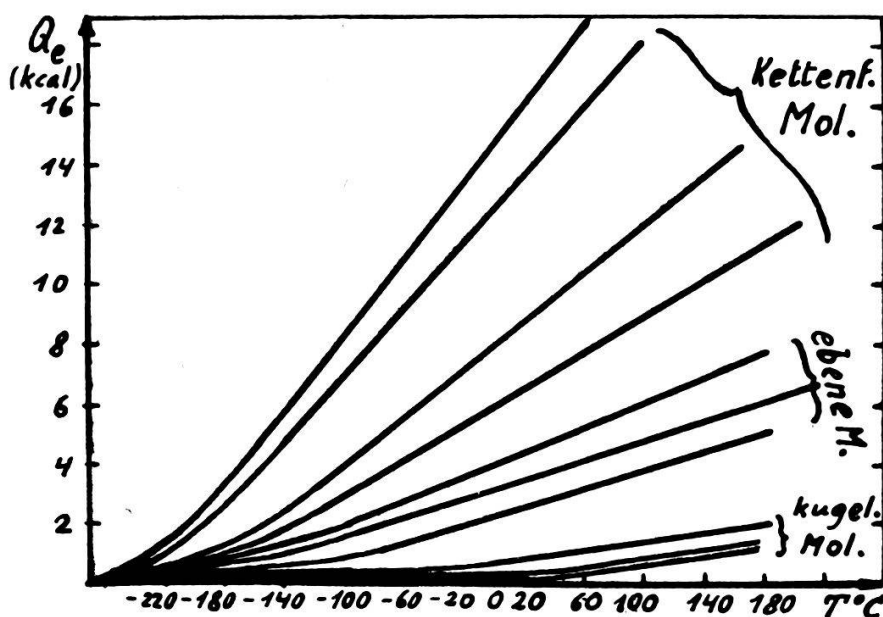
	^o	^m	^p
Chlorbenzoesäure (Cl, COOH)	14.9	13.3	15.0
Chlornitrobenzol (Cl, NO ₂)	—	i. M. 15.5	$\left\{ \begin{array}{l} 16.1 \\ 14.6 \\ 15.8 \end{array} \right.$ 9.5
Bromnitrobenzol (Br, NO ₂)	—	16.4	—
Jodnitrobenzol (J, NO ₂)	—	—	15.5
Nitrophenol (OH, NO ₂)	13.1	$\left\{ \begin{array}{l} 12.4 \\ 14.0 \end{array} \right.$	9.8
Salol (OH, COO.C ₆ H ₅)	14.8	—	—
Aminobenzoesäure (NH ₂ , COOH)	11.7	$\left\{ \begin{array}{l} 12.6 \\ 11.5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11.0 \\ 10.8 \end{array} \right.$
Nitranilin (NH ₂ , NO ₂)	11.4	14.4	11.4
Nitroformanilid (NH.CHO, NO ₂)	—	—	16.3
Nitroacetanilid (NH.C ₂ H ₃ O, NO ₂)	—	12.8	—
Chinon (O, O)	—	—	11.4
Nitrobenzylchlorid (NO ₂ , CH ₂ Cl)	15.3	—	15.0

J. Pirsch²³⁾,²⁴⁾ hat die Regel von Walden für viele, auch komplizierte Verbindungen systematisch geprüft und sie in der Form $\eta_e = Q_e / T_e = 13.5$ nicht allgemein bestätigt gefunden, vielmehr ergab sich — in graphischer Darstellung — folgendes Resultat (Fig. 2):

Unabhängig von der Grösse (Durchmesser) und weitgehend unabhängig von der besonderen Konstitution und dem speziellen Charakter des Moleküls und seiner in ihm enthaltenen Atome und Atomgruppen haben die Mehrzahl der kugelförmigen Moleküle (bei gegebener T_e) eine sehr kleine Q_e ; nähert sich die Molekülform mehr einem tafeligen Typus, so nimmt die Q_e zu und die grössten Q_e -Werte weisen Stoffe mit kettenförmigen oder unregelmässig gebauten Molekülen auf. Innerhalb jeder dieser drei Klassen liegen die Darstellungspunkte von zu einer Substanzgruppe gehörenden Verbindungen zum Teil ziemlich genau auf Geraden, mit anderen Worten, es besteht die Beziehung $\eta_e = Q_e / T_e =$

²³⁾ Die Form der Raumfüllung organischer Moleküle als entscheidender Faktor für die Grösse der molaren Schmelzwärme. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 12—23.

²⁴⁾ Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunktniedrigung und ihre theoretischen Voraussetzungen. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Grösse der Gitterkräfte bei organischen Verbindungen. Angew. Chem. **51** (1938) 73—77; dort weitere Literaturangaben.

Fig. 2. Q_e - T_e -Diagramm [nach J. Pirsch (23)]

konst. = k zurecht; aber der Wert von k variiert von zirka 3 für die kugeligen, über 13 für die ebenen bis zu 20–58 für die kettenförmigen Moleküle. Auch gehen die Geraden im allgemeinen nicht durch den Nullpunkt, so dass man die Regel von Walden in der Form $Q_e = k'T_e + b$ zu schreiben hat. Entsprechend Fig. 2 scheint es so, wie wenn einzig die Form der Moleküle das für die Grösse der Schmelzwärme Ausschlaggebende sei.

Pirsch berechnet die Q_e gemäss der Beziehung $Q_e = \frac{MRT_e^2}{1000 E}$ (M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante in cal) aus der molekularen Schmelzpunktserniedrigung E . Neben Stoffen mit bekannten sehr kleinen Q_e , wie z. B. Cyclohexan ($Q_e = 620$ cal/Mol), Cyclohexanol (406), Campher (1550), Methan (224), Tetrachlorkohlenstoff (577), Tetrabromkohlenstoff (1030), Hexachloräthan (2110), Hexamethyläthan (1700), Trimethylessigsäure (810), Trichloressigsäure (1410) ist es J. Pirsch gelungen, in campherähnlichen Verbindungen wie Bicyclo-[1.2.2]-heptan, Bicyclo-[2.2.2]-octan und deren Derivaten, sowie in α -Dicyclopentadien und dessen Derivaten eine grosse Anzahl von Verbindungen mit sehr kleiner Q_e , bzw. grosser mol. Schmelzpunktserniedrigung E (= 30–92, Benzol = 5) zu finden.

Zur Erklärung der in Fig. 2 veranschaulichten Ergebnisse schreibt Pirsch [23], S. 74]: „Moleküle, deren Bau der Kugel-

form sehr nahe kommt, besitzen eine geringe Kontaktmöglichkeit, wodurch eine leichte Verschiebbarkeit der Moleküle zueinander gegeben ist, während mehr flächenhaft oder gar fadenförmig gebaute Moleküle einer stärkeren gegenseitigen Beeinflussung ausgesetzt sind. Der sphärische Bau grösserer Moleküle bringt es weiter mit sich, dass ein grosser Teil der eng begrenzten Kraftfelder der Atome (Wirkungsradius 2.5—4.0 Å.) bei dem eigenartigen strukturellen Aufbau besonders bei [2.2.2]- und [1.2.2]-Bicyclen einschliesslich der α -Bicyclopentadien-Verbindungen gegen das Innere desselben Moleküls gerichtet noch innerhalb des Moleküls seine Wirksamkeit verliert. Es gelangt mithin nur ein Teil der Kraftlinien nach aussen, die dann intermolekular sich betätigen. Dementsprechend klein sind daher die molaren Schmelzwärmen. Am stärksten kommen beide Effekte nach dem bisher vorliegenden Material beim α -Dicyclopentadien und seinen Derivaten zur Auswirkung.“ — Ausnahmen, die sich nicht in Fig. 2 einfügen lassen, existieren ebenfalls. Pirsch ^[23], S. 20] schreibt: „Dagegen weisen die bisher untersuchten alicyclischen Kohlenwasserstoffe mit 5 und 6 Ringgliedern, Cyclopentan, Cyclohexan, dann das Cyclohexanol, sowie die Monoketone der Polymethylenverbindungen von C₈ bis C₁₇ sechs- bis zehnfach kleinere molare Schmelzwärmen auf im Vergleich zu Molekülen von fast flächigem Raumbau. — Bei dem nach der klassischen stereochemischen Vorstellung und nach interferometrischer Untersuchung zweifellos plan gebauten Cyclopentan und den ziemlich flächenhaften Molekülen von Cyclohexan und Cyclohexanol versagt die rein stereochemische Betrachtung; es kommt bei diesen noch ein anderer Faktor hinzu, der in seinem Wesen noch nicht geklärt ist.“

Hier setzt die Kritik von Chr. Finbak ²⁵⁾ zu den Deutungen von Pirsch ein. Mit Recht weist Finbak darauf hin, dass ein Unterschied um einen Faktor 10—20 in der Q_e im Sinne von Pirsch sehr schwer zu erklären ist. Demgegenüber hat es sich gezeigt, dass gerade bei Gittern mit kugelförmigen Molekülen unterhalb der T_e sehr oft eine mehr oder weniger freie Rota-

²⁵⁾ Zusammenhang zwischen molarer Schmelzwärme und Rotation der Moleküle in Kristallgittern. Tidsskrift for Kjemi og Bergvesen (Oslo) 1938, Nr. 6, 2 p; Om smelting. I. De molare smeltevarmer og smeltetemperaturen. ibid. 1940, Nr. 10, 2p.

tion derselben einsetzt (klassisches Beispiel = Methan CH_4). Es ist dann evident, dass, wenn solche ein Kristall durch diese Molekülrotation „vorgeschmolzen“ ist, es nur noch einer kleinen Wärmemenge bedarf, um den Gitterzusammenhang vollständig zu lösen. Die Rotationsenergie bleibt beim Uebergang fest \rightarrow flüssig im wesentlichen erhalten, während die Translationsenergie der Moleküle eine starke Aenderung erfährt, da die Beweglichkeit in der flüssigen Phase viel grösser als in der festen ist. Falls nun das Gleichverteilungsprinzip gültig ist, muss das Verhältnis $\eta_e = Q_e / T_e$ konstant und für einatomige Stoffe gleich wie für Stoffe mit freierotierenden Molekülen sein, was an Hand einer Tabelle bestätigt wird. Ebene Moleküle — die Klasse mit den meisten Vertretern und $\eta_e \sim 13$, weshalb Walden auf 13.5 gekommen ist — werden höchstens zwei Rotationsfreiheitsgrade und kettenförmige höchstens einen aufweisen; daher ist ihre Q_e um so viel grösser als diejenige sphärischer Moleküle. — Neuerdings²⁶⁾,²⁷⁾ wurde darauf aufmerksam gemacht, dass statt der Rotation auch eine ungeordnete, statistische Molekülstellung im Kristallgitter vorhanden sein kann, was röntgenographisch nicht zu unterscheiden ist.

Diese Ueberlegungen zeigen wiederum eindrucklich, dass nur eine genaue Kenntnis der Morphologie und der physikalischen Zustände der Kristallstruktur eines Stoffes gestattet, bindende Folgerungen physikalisch-chemischer Art über sein phänomenologisches Verhalten zu ziehen.

Die Bestimmung der Q_e bzw. des Molekulargewichtes mittels der Methode der Schmelzpunktserniedrigung versagt, wenn Lösungsmittel und gelöster Stoff miteinander Mischkristalle bilden. Dies führt uns zum letzten hier zu behandelnden Problemkreis.

3. Isotypie, Isomorphie, Diadochie und Mischkristallbildung.

a) Wir wollen an die Beispiele aus der anorganischen Chemie anknüpfen. Isotypie zwischen zwei Stoffen ist dann vorhanden, wenn sie demselben (oder einem sehr ähnlichen)

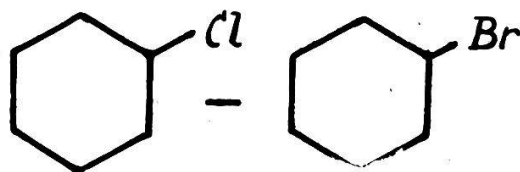
²⁶⁾ F. Zernike, (Uebergänge von Ordnung und Unordnung in Kristallen). Nederl. Tijdschr. Natuurk. 8 (1941) 55—69 (C. 1941, II, 2780).

²⁷⁾ H. J. Backer et W. G. Perdock, Rec. trav. chim. Pays-Bas 62 (1943) 533—549 ($\text{C}(\text{SCH}_3)_4$) und W. G. Perdock and P. Terpstra, ib. 687—695.

Strukturtypus angehören (Beispiel: $\text{KCl} - \text{PbS} = \text{NaCl}$ -Typus). Es ist dies ein rein mathematisch-morphologischer Begriff. Sind die Bindungsverhältnisse zudem in den beiden Substanzen von ähnlichem Charakter, so können sie Mischkristalle miteinander bilden. Der Begriff Mischkristall ist aber an sich nicht an den der Isotypie gebunden, sondern ist rein physikalisch-chemischer (phasentheoretischer) Art²⁸). Liegt eine lückenlose Mischkristallreihe (MKR) vor, so spricht man von Isomorphismus (in engerem Sinne) (Beispiel: $\text{Cu} - \text{Au}$); wenn beschränkte MK-Bildung vorhanden ist, von Isomorphismus in weiterem Sinne. Im Gebiet der anorganischen Chemie scheinen in diesem engeren Sinne isomorphe Kristalle auch stets isotyp zu sein (siehe unten). Mischkristallbildung kann durch Substitution, Einlagerung oder Adsorption zustande kommen. Teilchen, welche sich im Gitter vertreten können, heissen diadoch (Beispiele: $\text{Na} - \text{Ca}$, $\text{Al} - \text{Si}$ usw.). An Stelle eines Ions kann unter Umständen auch ein Radikal eintreten (Beispiel: Diadochie von Cl_2 , F_2 , $(\text{OH})_2$, (CO_3) und (SO_4) in Apatiten). Weiter kann der Atomersatz gekoppelt sein (Beispiel: Na^{+1} , $\text{Si}^{+4} - \text{Ca}^{+2}$, Al^{+3} , $1 + 4 = 2 + 3$, in den Silikaten).

b) In den Kristallen organischer Verbindungen (kurz organische Kristalle genannt) liegen spezielle Verhältnisse vor. Was die Diadochie (D.) betrifft, sollen folgende Arten unterschieden werden:

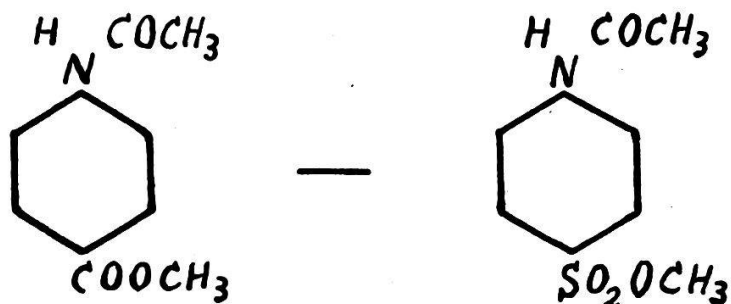
1. atomare D. Sie ist zugegen, wenn ein Einzelatom gegen ein anderes ersetzt werden kann. Beispiel: $\text{Cl} - \text{Br}$ in



2. komplexe D., wenn ein Atomkomplex, der an einem relativ grossen Rumpf sitzt, gegen einen andern Atomkomplex ausgetauscht werden kann. Beispiel: $\text{COOCH}_3 - \text{SO}_2\text{OCH}_3$ in den Methylester der N-Acetylverbindungen von p-Aminobenzoesäure²⁹) bzw. Sulfanilsäure [vgl. R. Kuhn⁶⁶)].

²⁸) P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. Teil I. 3. A., S. 624. Gebr. Borntraeger, Berlin-Zehlendorf, 1941.

²⁹) S. Markees, Ueber p-Aminobenzoesäure, das sog. Vitamin H'. Schweiz. med. Wochenschr. 73 (1943) 1479—1483.



Der Ersatz COONH_4 — SO_2ONH_4 in o-phthalsaurem bzw. o-sulfonsaurem Ammonium führt nicht zu einer Mischkristallbildung (reines Eutektikum), wohl aber zu einer ausgeprägten Isotypie, was schon P. v. Groth 1904³⁰⁾ bekannt war.

3. atomar-komplexe D., wenn ein Einzelatom gegen einen Atomkomplex austauschbar ist. Beispiel: $\text{Cl} - \text{CH}_3$ in sehr vielen organischen Verbindungen, wie



4. molekulare D., wenn ein ganzes Molekül durch ein anderes substituiert werden kann. Beispiel: Benzol — Thiophen oder Anthrazen — Phenanthren (?) bilden eine lückenlose Mischkristallreihe (Typ 1 nach Roozeboom).

[Anm. 4. kann unter Umständen als 2. interpretiert werden.]

Hier muss der Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm³²⁾ bis ³⁵⁾ Erwähnung finden (Tab. 6), welcher lautet:

„Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome ändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von $a = 1, 2, 3, 4$ Wasserstoffatomen derart, dass die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Elementen ähnlich sind.“ — Die in einer Vertikalreihe stehenden Atomgrup-

³⁰⁾ Einleitung in die Chemische Kristallographie. S. 55. Leipzig. W. Engelmann.

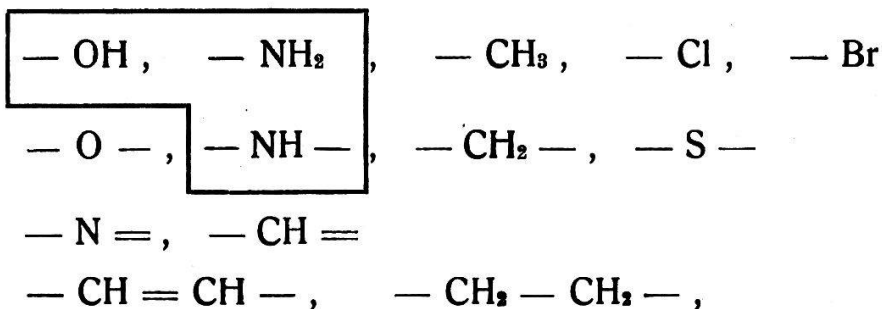
³¹⁾ A. Neuhäus, Ueber „partiell-isomorphe“ Systeme. (Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung). Chemie 56 (1943) 49—50.

³²⁾ Z. Elektrochem. 31 (1925) 474; ³³⁾ Naturw. 17 (1929) 535; ³⁴⁾ Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 169—218; ³⁵⁾ Hdb. d. Physik, Bd. XXIV, 2. Teil, 1933, S. 978; weiter die Arbeiten von

Tab. 6
Der Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm

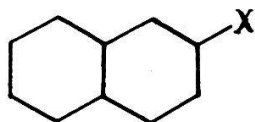
Gruppe	IV	V	VI	VII	0	I
0	C	N	O	F	Ne	Na
1		CH	NH	OH	FH	
2			CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ (?)
3				CH ₃	NH ₃	OH ₃
4					CH ₄	NH ₄
Zahl der H-Atome						
	4	3	2	1	0	-1
	Wertigkeit gegen Wasserstoff					
	← Radius					
						Radius ↓

pen sollen demnach diadoch sein. In ³⁴⁾ wurde an 44 organischen Substanzen geprüft, ob die folgenden durch den Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Gruppen zu Mischkristallen Anlass geben:



wobei sich herausstellte, dass manchmal Mischkristalle auftraten und manchmal nicht. Eine allgemeine Gültigkeit ist auch z. B. wegen der Möglichkeit des Auftretens von Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen oder im Kristallgitter, welche die Struktur sogleich grundlegend verändern können, bei den eingerahmten Atomgruppen nicht zu erwarten. Immer diadoch sind Cl und Br, sehr häufig Cl und CH₃ (Groth!); im übrigen hängt die Vertretbarkeit von der besonderen Substanzklasse ab.

Als Beispiel für atomar-komplexe Diadochie seien die Naphthalin-Derivate, welche A. Neuhaus⁴¹⁾, A. Kofler⁴²⁾ und M. Brandstätter⁴⁴⁾ untersuchten, erwähnt. Wir betrachten die fünf Verbindungen (I—V)



mit $X = H, OH, NH_2, CH_3$ und Cl und finden folgende Ergebnisse:

Tab. 7

Art der Diagramme bei Naphthalinderivaten

Substituenten	Zustandsdiagramm
H — OH (Mod. I.!)	MK. Typ 1
H — NH_2	MK. Typ 5 (mit kl. Lücke)
H — CH_3	?
H — Cl	?
OH — NH_2	keine MK., Mol.-Verbdg. (1 : 1) = geordn. MK. v. konst. Zus.
OH — CH_3	MK. Typ 4, kleine Lücke
OH — Cl	MK. Typ 4, grosse Lücke
NH_2 — CH_3	Eutektikum
NH_2 — Cl	MK. Typ 4, sehr grosse Lücke
CH_3 — Cl	MK. Typ 1
MV. OH, NH_2 — OH	MK. Typ 3
(1 : 1) OH, NH_2 — NH_2	MK. Typ 5

bei im übrigen sehr ähnlichen Gitterkonstanten:

³⁶⁾ L. Kofler, A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 201, 363, 188 (1941) 201, 190 (1942) 287, 341, 191 (1942) 227, 241, 192 (1943) 60, 71, 76, 82, 229, 260; Ber. dtsh. chem. Ges. 74 (1941) 1720, 75 (1942) 496, 998, 1649, 76 (1943) 246, 391; Angew. Chem. 54 (1941) 322; Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharm. Ges. 1942, 401, 1943, 8.

³⁷⁾ H. Lettré und M., Zur Isomorphie organischer Verbindungen. I—VI. Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 1151 bis 73 (1940) 1150.

³⁸⁾ A. A. Lüttringhaus und K. Hauschild, Ueber Beziehungen zwischen Bindungswinkel und isomorpher Vertretbarkeit bei einigen zweiwertigen Atomen und Pseudoatomen. Ber. dtsh. chem. Ges. 73 (1940) 145—153.

Tab. 8. Gitterkonstanten der Naphthalinderivate

	I	II (Mod. II!)	III	IV	V
a	8.34	8.14	8.60	7.8	7.65
b	5.98	5.92	6.00	5.98	5.93
c	$8.68 = \frac{1}{2} \times 17.36$	18.2	16.75	18.6	18.4
β	$122^\circ 44'$	$119^\circ 48'$	$\sim 115^\circ 30'$	$103^\circ 16'$	$\sim 103^\circ$
V	$364 = \frac{1}{2} \times 728$	761	782	844	~ 815
d. (rö.)	1.16	1.249	1.208	1.10	1.326

Da A. Neuhaus ⁴¹⁾ c- β -Naphthol = $2 \times$ c-Naphthalin fand, bezeichnete er diese Mischkristalle als „anomal“. A. Kofler ⁴²⁾ fand, dass β -Naphthol dimorph ist: Modifikation I bildet sich aus der Schmelze, II aus Lösung und ist die bei Zimmertemperatur stabile Form, in die sich I stets umwandelt. Bemerkenswerterweise haben die beiden polymorphen Formen dieselbe Schmelztemperatur. Die physikalisch-chemische Systemsuntersuchung bezieht sich auf Form I, die mit Naphthalin MK. vom Typus 1 bildet, während sich die Röntgendaten auf Form II beziehen. Wenn Form I von β -Naphthol mit Naphthalin isotyp (= isostrukturell nach A. Neuhaus) ist, so liegt auch hier normale Isomorphie vor. Dass man beim Vergleich von Röntgendaten, Schmelztemperaturen, -wärmen, Mischkristalltypen u. dgl. sehr auf Polymorphieerscheinungen achten muss, haben insbesondere L. und A. Kofler ⁴³⁾ betont, indem nur sog. „korrespondierende“ Formen verglichen werden dürfen.

³⁹⁾ A. Neuhaus, Z. Krist. **103** (1941) 297—327, **104** (1942) 197—224, **105** (1943) 161—219, Z. physik. Chem. (A) **191** (1943) 359—374, **192** (1943) 309—331 über anomale Mischbarkeit.

⁴⁰⁾ J. Willems, Kolloid-Z. **90** (1940) 298—301; Naturw. **29** (1941) 319 bis 320, **31** (1943) 146—147, 208—209, 232—233, 301—302, Z. Krist. **105** (1943) 53—68, 144—148, 149—154, 155—156 über orientierte Verwachsungen von Kristallen organischer Verbindungen.

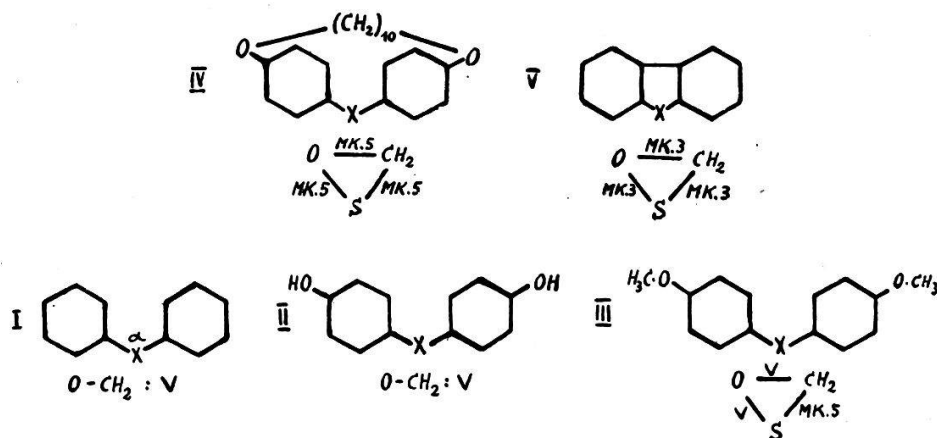
⁴¹⁾ A. Neuhaus, Ueber die isomorphe Vertretbarkeit von H, OH, NH₂, CH₃ und Cl im Kristallgitter des Naphthalins. Z. Krist. **101** (1939) 177—192.

⁴²⁾ A. Kofler, Ueber die Isodimorphie von Naphthol und Naphthalin. Ber. dtsh. chem. Ges. **75** (1942) 998—1001, Normale Mischkristallbildung bei einigen sogenannten massenisomorphen Stoffen. Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) 241—247.

⁴³⁾ L. und A. Kofler, Isomorphie, Impfverwandtschaft und Korrespondenz. Ber. dtsh. chem. Ges. **75** (1942) 1649—1658.

⁴⁴⁾ A. Kofler und M. Brandstätter, Ueber Mischbarkeit und Molekülverbindungen in der Naphthalingruppe. Z. physik. Chem. **192** (1943) 229 bis 259; des weitern die Diskussion zwischen

Ein anderer Grund für das Ausbleiben von Isomorphie kann nach A. Lüttringhaus und K. Hauschild ⁴⁶⁾ in einer Verschiedenheit von Bindungswinkeln bei offenen Verbindungen liegen. In den Beispielen (I)—(III) beträgt α für



[V = reines Eutektikum;

MK. 3, MK. 5 = Mischkristallreihe

Typ 3 bzw. 5 nach Roozeboom ⁴⁷⁾]

$X = O \ 129^\circ \pm 4^\circ$, für $X = CH_2 \ 110^\circ \pm 3^\circ$. Diese Differenz genügt, um überall (ausser bei III $CH_2 - S$) ein reines Eutektikum (V) zu erzeugen. Im ungespannten grossen Ringsystem (IV) hat der Bindungswinkel α schon weniger Einfluss, so dass überall beschränkte MK-Bildung (Typ 5) auftritt.

Im starren System (V) endlich ist α ohne Einfluss; wir haben zwischen den O-, S- und CH_2 -Verbindungen lückenlose MK-Reihen (Typ 3), d.h. Isomorphie (i.e.S.) vor uns. Die atomar-komplexe Diadochie O-S- CH_2 kann also unter Umständen zur Isomorphie der beteiligten Verbindungen führen. Die Form der

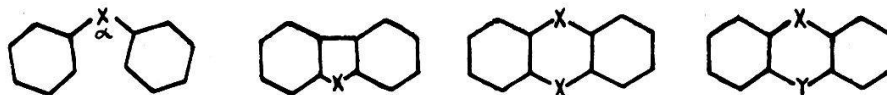
⁴⁵⁾ L. und A. Kofler, A. Neuhaus und C. Weygand in den Ber. dtsch. chem. Ges. 76 (1943) 531, 535, 916, 918, 919, 922.

⁴⁶⁾ Valenzwinkelstudien, VII. Mittel.: Ueber Beziehungen zwischen Bindungswinkel und isomorpher Vertretbarkeit bei einigen zweiwertigen Atomen und Pseudoatomen. Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 145—153; auch G. Bruni, ib. 73 (1940) 763 und A. Lüttringhaus, ib. 73 (1940) 1022—1023; H. Rheinbolt und S. Mathias, Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene in organischen Verbindungen, ib. 73 (1940) 433 bis 435, und F. Berti, Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene und Pseudochalkogene in organischen Verbindungen, ib. 74 (1941) 1046—1047.

⁴⁷⁾ Z. physik. Chem. 30 (1899) 385.

Moleküle spielt demnach für die Möglichkeit des Isomorphismus eine ausschlaggebende Rolle [vgl. J. Pirsch ⁴⁸⁾].

Hierher gehören auch die physikalisch-chemischen Untersuchungen von N. M. Cullinane, C. A. J. Plummer ⁴⁹⁾ und W. T. Rees ⁵⁰⁾ in Zusammenhang mit den röntgenographischen Arbeiten von R. G. Woods, J. E. Crackstone ⁵¹⁾, C. H. McCale und G. Williams ⁵¹⁾ an folgenden Verbindungen:



- | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------|--------------------|
| (I) $X=O, \alpha \sim 120^\circ$ | (IV) $X=O$ (VII) $X=NH$ | (IX) $X=O$ | (XIII) $X=S, Y=NH$ |
| (II) $X=S, \alpha \sim 112^\circ$ | (V) $X=S$ (VIII) $X=CH_2$ | (X) $X=S$ | (XIV) $X=O, Y=NH$ |
| (III) $X=Se$ | (VI) $X=Se$ | (XI) $X=Se$ | (XV) $X=O, Y=S$ |
| | | (XII) $X=N$ | (XVI) $X=O, Y=Se$ |
| | | | (XVII) $X=O, Y=Te$ |

Entsprechend $\alpha \sim 120^\circ$ bzw. 112° weisen (I) und (II) nur beschränkte MK-Bildung auf; (II) und (III) eine kont. MK-Reihe (MKR) (Typ 3). — Die Moleküle (IV)—(VI) sind eben, daher IV—V = MKR (Typ 3), (V)—(VI) = MKR (Typ 1), (IV)—(VI) = MKR (Typ 5; beschränkt); weiter (IV)—(VII) und (IV)—(VIII) = kont. MKR. — (IX), (XII) und eventuell auch (XIII) sind eben, alle übrigen (X) bis (XVII) aber um die XY-Richtung gefaltet, und zwar beträgt der Faltungswinkel für (X) ca. 140° , (XI) 127° , (XIII) ev. 160° — 170° , (XV) 150° — 160° , (XVI) 140° bis 150° und (XVII) 135° — 145° . Es ist einleuchtend, dass gefaltete mit ungefalteten Moleküle keine oder nur beschränkte Mischbarkeit, ebenso wie stark verschieden gefaltete, eingehen werden. In der Tat gilt:

⁴⁸⁾ Isomorphie und ihre Abhängigkeit vom Raumbau organischer Verbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1323—1330.

⁴⁹⁾ Isomorphous relationships of some analogous organic derivatives of oxygen, sulphur, and selenium. J. chem. Soc. London **1938**, 63—67.

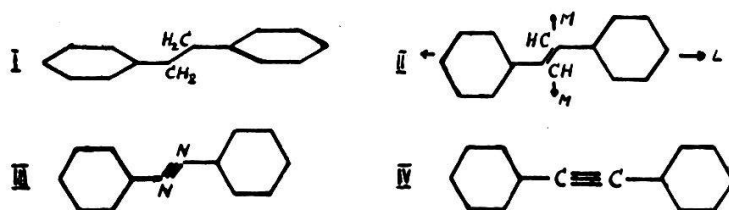
⁵⁰⁾ Isomorphous relationships of some organic compounds of analogous constitution. Trans. Faraday Soc. **35** (1940) 507—514.

⁵¹⁾ The crystal structures of some heterocyclic organic compounds of analogous constitution. — Part. I. Thianthren and selenanthren. Phil. Mag. (7) **31** (1941) 62—70; Phenthiazin, phenoxthionin, phenoxselenine, and phenoxtellurine. ib. 71—80; III. Phenazine and diphenylene dioxide. ib. 115—122; Folding of the selenanthrene molecule. Nature **150** (1942) 321—322.

(IX) — (X) = (IX) — (XI) = V (Eutektikum), (X) — (XI) = MK. (1), (X) — (XIII) = beschr. MK, (X) — (XIV) = V, (IX) — (XIII) = V, (IX) — (XIV) = MK. (5), (IX) — (XV) = V, (XIII) — XIV) = MK. (5), (XIII) — (XV) = MK. (1), (XIV) — (XV) = V.

Bei (XV)—(XVI), (XVI)—(XVII) und (XV)—(XVII) ist in der Originalarbeit⁵²⁾ der Charakter der MK. nicht angegeben. Die Molekülform ist auch in diesem Beispiel dominierend.

c) Die komplexe Diadochie, welche zu Isomorphismus führt, sei am Beispiel der Reihe Dibenzyl (I), Stilben (II), trans-Azobenzol (III) und Tolan (IV) erläutert (Tab. 9).



Bis vor kurzem fand man in der Literatur die Angabe, dass jeder der vier Stoffe mit jedem andern eine lückenlose MK-Reihe (Typ 1 oder 3) bilde; sie wären somit alle untereinander isomorph. Wenn wir nun fragen, wie solch eine Isomorphie zustande kommen könnte, so ist es nötig die (genau bekannten) Kristallstrukturen kurz zu beschreiben (in Tab. 9 bedeuten: G. V, 192 = P. v. Groth, Chem. Kristallographie, Bd. V, S. 192; SB. III, 685 = Strukturbericht der Z. Krist., Bd. III, S. 685 usw.). Die Gitterkonstanten sind für (I)—(IV) beinahe gleich, nur beträgt die c-Achse von (I) die Hälfte derjenigen von (II)—(IV). Dies kommt dadurch zustande, dass in (I) $Z = 2$, in (II)—(IV) hingegen $Z = 4$ Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind. Die Lage der Molekülzentren ist in (I) (000) und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$. Bezeichnet L die Richtung der Längsachse der Moleküle, $M \perp L$ in der Molekülebene gelegen und $N \perp L$ und M , so schliessen die Richtungen L, M, N des Moleküls in (000) mit der a-, b- bzw. c-Achse die Winkel $L\alpha, \dots, N\gamma$ ein (Tab. 9), wodurch die Molekülstellung fixiert ist. Diese Winkel sind in (I)—(IV) angenähert gleich. Die Gesamt-Symmetrie ist für alle vier Verbindungen dieselbe $C_{52h} - P2_1/a$; ebenso die Molekülsymmetrie $C_i - \bar{1}$ und -grösse. (I) ist im Gegensatz zu (II)—(IV) nicht eben gebaut. Das Molekül in

⁵²⁾ H. D. K. Drew, J. chem. Soc. London 1928, 511—524.

(000) wird an der ac-Ebene gespiegelt und nach $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ verschoben. Beim Dibenzyl ist damit die „Basis“, aus der man sich durch Translationen den ganzen Kristall erzeugen denken kann, fertig; bei (II)—(IV) aber nicht. Dort kommen noch folgende zwei Moleküle hinzu: das Molekül in (000) wird um die a-Achse um 180° gedreht und nach $(00\frac{1}{2})$ (// c-Achse) verschoben, analog $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \rightarrow \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Die Basis von (II)—(IV) kann als ein aus (I) entstandener „Zwilling“ angesehen werden. In den SB. wird Tolan (IV) als $O5_{18}$ -Typ, Stilben (II) und trans-Azobenzol hingegen als $O5_{15}$ -Typ bezeichnet, was uns irreführend erscheint, da es sich tatsächlich um ein und denselben Strukturtypus (Isotypie) handelt. α -Dibenzyl (I) kann als eigener Typ gelten. Die enge Verwandtschaft zwischen α -Dibenzyl- und Stilben-Typ soll als dimere Isotypie bezeichnet werden [$2c(I) = c(II)$, $2Z(I) = Z(II)$] (allgemein: polymere Isotypie). Wir hätten demnach das bemerkenswerte Phänomen vor uns, dass zwei organische Substanzen (I—II, III, IV), welche eine lückenlose MK-Reihe bilden, mithin isomorph (i. e. S.) wären, zwei verschiedenen Kristallstrukturtypen angehören würden [diese Art Isomorphie wird dimere (allgemein: polymere) Isomorphie genannt], ein Fall, welcher bei anorganischen Substanzen äusserst selten zu sein scheint (falls er überhaupt vorkommt); vielleicht tritt er im System Orthoklas (monoklin) K $[AlSi_3O_8]$ —Albit (triklin) Na $[AlSi_3O_8]$, das vom Typus 3 sein soll, eventuell aber auch ein Eutektikum aufweist, auf. Der Orthoklas (Adular) wäre als submikroskopisch verzwillingter Albit aufzufassen⁵³⁾,⁵⁴⁾. — MK. (II) mit etwas (I) eingelagert kann man sich innerstrukturell als Substitutionseffekt gut vorstellen; wie aber ein phänomenologisch kontinuierlicher Uebergang (I)—(II) von 0—100 % als strukturell möglich (es sei denn durch innere submikroskopische Verwachsung!) interpretiert werden soll, ist fraglich. Inzwischen ist gezeigt worden⁵⁵⁾, dass Dibenzyl in zwei Modifikationen existiert,

⁵³⁾ W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. 2. A. S. 398—402. 1941. J. A. Barth, Leipzig.

⁵⁴⁾ H. Strunz, Mineralogische Tabellen. S. 210. 1941. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

⁵⁵⁾ A. Kofler und M. Brändstätter, Polymorphie und Mischbarkeit in der isomorphen Gruppe: Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol. Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 341—360.

in einer stabilen α - und einer sehr instabilen β -Form und es ist ausschliesslich die instabile β -Form, welche — bei rascher Abkühlung der Schmelze mehrere Grade unter 0°C — mit (II)—(IV) lückenlose MK-Reihen bildet, während das System α -Dibenzyl—Stilben vom Typus 4 (Mischungslücke von 10—95 Gew. % Stilben) ist und α -D.—Tolan bzw. Azobenzol auch eine (etwas kleinere) Mischungslücke zeigt, ein Ergebnis, welches auf Grund der Kristallstruktur ohne weiteres verständlich wird.

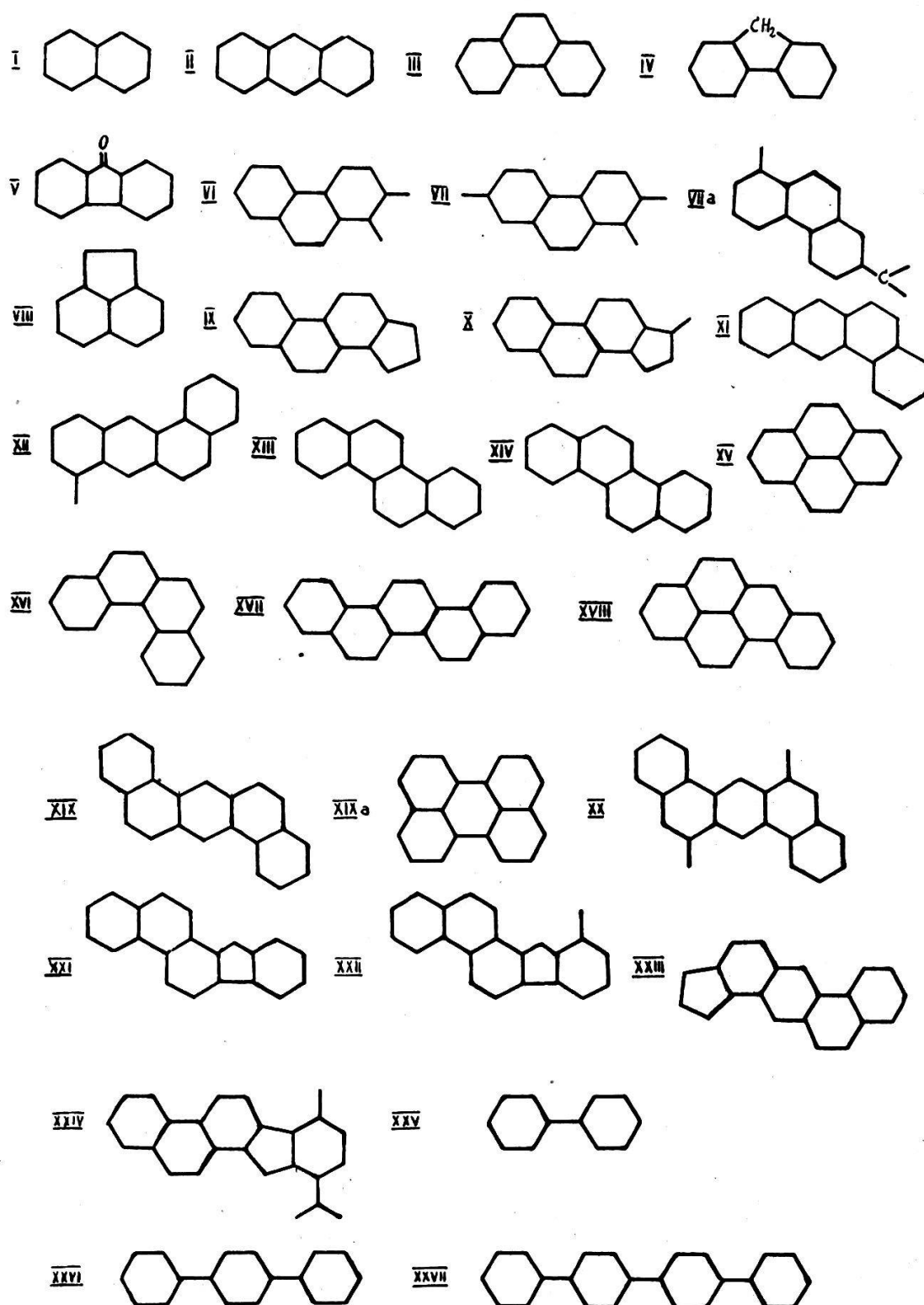
Das β -Dibenzyl gehört wohl dem Stilben-Typus an, so dass die oben diskutierte dimere Isomorphie in Wirklichkeit nicht existiert, sondern lückenlose MK-Reihen (Isomorphie i. e. S.) nur bei gleicher Kristallstruktur (Isotypie) möglich sind. — Es ist zu betonen, dass das häufige Auftreten von polymorphen Formen^{56), 57)} die Kristallchemie organischer Verbindungen experimentell ziemlich schwierig gestaltet. Durch Verwendung des Polarisationsmikroskopes mit Heiztisch [von O. Lehmann⁵⁸⁾ 1888 eingeführt] wird die Arbeit, wie dies insbesondere L. Kofler mit Mitarbeitern und C. Weygand zeigten, wesentlich erleichtert bzw. erst ermöglicht. — Die komplexe Diadochie — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, — $\text{CH} = \text{CH} -$, — $\text{N} \equiv \text{N} -$ und — $\text{C} \equiv \text{C} -$ führt also (in stabiler Form) nur für die drei letzten Fälle, die in dem genannten Beispiel alle ebene Moleküle aufweisen, zur Isomorphie. Die Molekülform ist — bei ähnlicher Grösse — ausschlaggebend.

d) Molekulare Isomorphie bzw. Isotypie kann zweckmässig am Beispiel verschiedener Kohlenwasserstoffe (KW.) erläutert werden (Tab. 10 und 11). — In Tab. 10 sind für 24 Verbindungen die Gitterkonstanten, die Raumgruppe, die Zahl Z der Moleküle pro Elementarzelle und der Strukturtypus (entsprechend den Angaben in den SB.) aufgeführt. Die Konstitutionsformeln sind

⁵⁶⁾ J. Timmermanns et L. Deffet, Le polymorphisme des composés organiques. Mém. Sci. phys. Paris, 1939, Gauthier-Villars.

⁵⁷⁾ L. Deffet, Répertoire des composés organiques polymorphes. 155 p. Editions Desoer, Liège. 1942.

⁵⁸⁾ O. Lehmann, Molekularphysik. 2 Bde. Leipzig, W. Engelmann. 1888/9.



Es ergibt sich, dass die überwiegende Mehrzahl der KW. von ausgesprochen gestrecktem Molekülbau a- bzw. b-Gitterkonstanten der Grösse 7.9—8.6 bzw. 5.7—6.5 Å. aufweisen. Wie in

der Arbeit über Phenanthren⁵⁹⁾ bemerkt wurde, entspricht wohl der a-Wert dem Abstand der Molekülebenen, der b-Wert der Molekülbreite. Da die genauen Kristallstrukturen im einzelnen meist unbekannt sind, kann eine Systematik in verschiedenen Typen noch nicht erfolgen. [Reten (VII a) bildet mit Phenanthren (III) kont. MK. vom Typus 3, mit Anthracen (II) solche vom Typus 5 (begrenzte M.)] — Dies ist in hinreichendem Masse von den sieben Verbindungen Naphthalin (I), Anthracen (II), Phenanthren (III), Fluoren (IV), Diphenyl (XXV), Terphenyl (p-Diphenylbenzol) (XXVI) und Quaterphenyl (4.4'-Diphenyl-diphenyl) (XXVII) (Tab. 11) der Fall. Dabei wurden für (III), (IV) (mkl.), (XXVI), (XXVII) die Achsentransformationen $a^* = a$, $b^* = b$, $c = -a + c$ und für (XXV) $a' = a$, $b' = b$, $c' = +a + c$ vorgenommen (wodurch auch β eine Änderung erfährt, die graphisch ermittelt wurde). In Tab. 11 sind diese neuen Werte angeführt, während sich die Flächenindizes und λ -, μ -Werte auf die alten Achsen beziehen. Die Verbindungen (I), (II), bzw. (XXV), (XXVI) und (XXVII) erlauben folgende gemeinsame Beschreibung: Gitterkonstanten, \bar{a} (im Mittel) = 8.36, \bar{b} = 5.83, c je nach Moleküllänge verschieden! $\beta = 123^\circ_{.3}$, Raumgruppe $C^5_{2h} - P2_1/a$, $Z = 2$, Lage der Mol.-Zentren = 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, Mol.-Sym. = $C_1 - \bar{1}$, Molekülebenen, z. T. wegen C_i und Mesomerie, Mol.-Breite zirka 6,5, -Dicke zirka 2,0, -Länge verschieden, Mol.-Längsachse ungefähr in c-Richtungweisend, Stellung der Achsen L, M, N (siehe oben) der Moleküle bei (I) und (II) fast identisch ($\pm 3^\circ$) aber verschieden von derjenigen bei (XXV)–(XXVII), die untereinander wiederum recht ähnlich sind; Habitus tafelig bis dünnblättrig nach $\{001\}$, Hauptfläche $\{001\}$, Spaltbarkeit nach (001) vollkommen, optische Achsenebene = (010), Doppelbrechung sehr stark und bei (XXV)–(XXVII) positiv. Auf Grund dieser Daten ist es zweckmässig, Naphthalin und Anthracen einerseits, Di-, Ter- und Quaterphenyl andererseits als zu ein und demselben Strukturtypus („Naphthalin- bzw. Diphenyl-Typ“) gehörig zu betrachten und nicht, wie in den SB., verschiedene Typen-Benennungen ($O7_1, O7_2; O5_8, O6_1$) zu verwenden (im SB. I wurden I und II noch zum selben Typ $O7_1$ gerechnet). Diese Stoffe sind je miteinander isotyp. Bezüglich Mischkristallbildung (Isomorphie)

⁵⁹⁾ J. Hengstenberg und H. Mark, Struktur einiger aromatischer Grundkörper. Z. Krist. 70 (1929) 283–296.

Tab. 9. Komplexe Diadochie bei α -Dibenzyl u. s. w.

	α -Dibenzyl (I)	Stilben (II)	trans-Azobenzol (III)	Tolan (IV)
a	12.77	12.35	12.20 (12.65)	12.75
b	6.12	5.70	5.77 (6.06)	5.73
c	$7.70 = \frac{1}{2} \times 15.40$	15.92	15.40 (15.60)	15.67
β	$115^\circ 54'$	$114^\circ 06'$	$114^\circ 09'$	$115^\circ 12'$
a : b : c	$2.087 : 1 : 1.257 (= \frac{1}{2} \times 2.514)$	$2.20 : 1 : 2.79$	$2.12 : 1 : 2.66$	$2.23 : 1 : 2.74$
a : b : c (kl.)	$2.081 : 1 : 1.2522 (= \frac{1}{2} \times 2.504)$	$2.1702 : 1 : 1.4003 (= \frac{1}{2} \times 2.8006)$	$2.1076 : 1 : 1.3312 (= \frac{1}{2} \times 2.6624)$	$2.2108 : 1 : 1.3599 (= \frac{1}{2} \times 2.7198)$
RG	$C_{2h}^2 - P2_1/a$	$C_{2h}^2 - P2_1/a$	$C_{2h}^2 - P2_1/a$	$C_{2h}^2 - P2_1/a$
Z	2	$2 + 2 = 4$	$2 + 2 = 4$	$2 + 2 = 4$
Lage der Molekülzentren	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 + 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 + 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 + 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Mol. sym.	$C_i - \bar{1}$	$C_i - \bar{1}$	$C_i - \bar{1}$	$C_i - \bar{1}$
Mol. form	nicht eben	eben	eben (+ fast eben)	linear, eben
Formel	$C_{14}H_{14}$	$C_{14}H_{12}$	$C_{12}H_{10}N_2$	$C_{14}H_{10}$
Molekülanordnung	//////	//////	//////	//////
$L\alpha^\circ$	49.5	33.4	34.6	35.9
$L\beta$	75	79.9	77.4	75.3
$L\gamma$	44.4	58.5	58.4	58.0
$M\alpha$	126.1	114.8	114.8	117.5
$M\beta$	40	35.0	31.1	33.8
$M\gamma$	75.1	66.8	72.4	72.0
$N\alpha$	mit $\left\{ \begin{array}{l} 61.3 \\ 54 \\ 130.5 \end{array} \right.$	mit $\left\{ \begin{array}{l} 110.9 \\ 123.2 \\ 40.8 \end{array} \right.$	112.5	111.2
$N\beta$	Norm.	c-	117.9	119.7
$N\gamma$	zu (001)	Axe	37.2	37.8
„Typus“	$O5_{12}$	$O5_{15}$	$O5_{15}$	$O5_{15}$
Fig.	SB III, 685	\bar{V} , 145 (Mol. im $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ hat unrichtige Stellung)	Robertson, I. c., plate II	VI, 205 (Mol. in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ hat unrichtige Stellung !)
Habitus	prism. // b, stengelig n. b	prismatisch //b oder flächenhaft-rautenförmig	flache Stäbchen //b oder flächenhaft-rautenförmig	nach b verlängerte Tafeln, stengelig //b
Hauptflächen	$001, 20\bar{1}, 11\bar{1}; 110, 100$	$001, 110, 20\bar{1}, 100, 40\bar{3}$ ($20\bar{1}$ = Pseudosym. ebene)	$001, 20\bar{1}, 110; 021, 11\bar{1}, 40\bar{3}$ ib.	$001, 20\bar{1}, 201, 110, 11\bar{1}, 021;$ $40\bar{3}, 100$ ib.
Hauptzonen	010	010 und 100	010 und 100	010
Fig.	G. S. —	\bar{V} , 192	\bar{V} , 60	—
Dichte	1.105 (rö.)	1.159 (Lit.)	1.235 (Lit.)
Spaltb.	undeutlich	keine	nicht deutlich	keine
Mischkristallbildung mit	St., A., T.	D., A., T.	D., St., T.	D., St., A.
Typus	4 Min. + Lücke	4 1 1	Min. + Lücke 1 3	Min. + Lücke 1 3
Te (°K)	325	397	341	333
Qe (cal/M.)	ca. 5600	7200	?	5100
Optik	AE \perp b DB ?	\perp b +	\perp b +	\perp b ?
Lit. G.	1. ML. kl. \times mit c in β spitz	60° mit c in β spitz	62° mit c in β spitz	fast //a
SB.	184, 191 I 725; II 815; III 685, 749, 787; IV 299; VI 246, 247	184, 192 I 725; III 789; IV 299; \bar{V} 144, 171; VI 246	\bar{V} , 43, 60 II 900; IV 299; VII 226, 268	184, 193 III 789; IV 299; VI 204, 246

Tab. 10. Strukturelle Daten einiger Kohlenwasserstoffe

Name	Formel	Nr.	a	b	c	β^0	RG	Z	Typus
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	I	8.34	5.98	8.68	123	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /a	2	O _{7i}
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	II	8.58	6.02	11.18	125	"	2	O _{7i} (O _{7s})
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	III	8.60	6.11	19.24	98	"	4	
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	IV	8.48	5.73	19.24	102	"	4	
Fluoren *)	"	IV	8.47	5.70	18.87	90	D ¹⁶ _{2h} — Pnam	4	
Fluorenon	C ₁₃ H ₈ O	V	2×8.00	2×6.25	18.63	90	D ¹⁵ _{2h} — Pbca	16	
1.2-Dimethyl-phenanthren	C ₁₆ H ₁₄	VI	8.28	6.35	21.8	90	C ¹⁷ _{2v} — Aba		
1.2.7-Trimethyl-phenanthren	C ₁₇ H ₁₆	VII	7.9	6.4	24.4	90	"		
Reten	C ₁₈ H ₁₈	VIIa	8.54	6.25	23.4	90	"		
Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	VIII	8.32	2×7.08	7.26	90	D ⁵ _{2h} — P _{cmm}	4	O _{5i4}
1.2-Cyclo-penten-phenanthren (metastabil)	C ₁₇ H ₁₄	IX	8.10	6.4	22.8	90	C ¹⁷ _{2v} — Aba		
1.2-Cyclo-penten-phenanthren (stab.)	"	IX	(c) 3×7.87	5.83	(a) 11.56	133	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /c		
Diels C ₁₈ H ₁₆	C ₁₈ H ₁₆	X	8.50	6.25	24.3	90	C ¹⁷ _{2v} — Aba		
1.2-Benzanthracen	C ₁₈ H ₁₂	XI	7.91	6.43	23.96	99	C ² ₂ — P _{2i}	4	
5-Methyl-1.2-benzanthracen	C ₁₉ H ₁₄	XII	8.21	6.53	48.8	90	C ⁴ _{2h} — P _{2i} /c	8	
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	XIII	8.34	6.18	25.0	116	C ⁶ _{2h} — I ₂ /c	4	O _{7s}
Hexahydrochrysen	C ₁₈ H ₁₈	XIV	(c) 8.05	7.15	(a) 11.0	106	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /n	2	
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	XV	(c) 8.45	9.22	(a) 13.74	102.5	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /a	4	
3.4-Benzphenanthren	C ₁₈ H ₁₂	XVI	14.60	14.09	5.76	90	C ⁷ _{2v} — P _{mn}	4	
Picen	C ₂₂ H ₁₄	XVII	8.21	6.16	28.8	90	C ¹⁷ _{2v} — Aba		
1.2-Benzpyren (monoklin)	C ₂₀ H ₁₂	XVIII	4.52	3×6.74	13.47	97.4	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /c	4	
1.2-Benzpyren (orthorh.)	"	XVIII	7.59	7.69	22.38	90	D ⁴ ₂ — P _{2i} 2 _i 2 _i	4	
1.2.5.6-Dibenzanthracen (o)	C ₂₂ H ₁₄	XIX	8.22	11.38	15.14	90	D ¹⁵ _{2h} — Pcab	4	
1.2.5.6-Dibenzanthracen (mkl.)	"	XIX	6.59	7.84	14.17	103.5	C ² ₂ — P _{2i}		
Perylen	C ₂₀ H ₁₂	XIXa	10.3	10.8	13.6	126.5	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /n	4	
1.8-Dimethyl-picen	C ₂₄ H ₁₈	XX	8.16	6.36	15.35	84	C ² ₂ — P _{2i}	2	
2'.1'-Naphtha-1.2-fluoren	C ₂₁ H ₁₄	XXI	7.9	6.28	26.8	90	C ¹⁷ _{2v} — Aba		
8-Methyl-2'.1'-Naphtha-1.2- Fluoren (orth.)	C ₂₃ H ₁₈	XXII	2×8.77	5.88	27.8	90	D ² ₁ 2 _h — B _{mam}		
8-Methyl-2'.1'-Naphtha-1.2- Fluoren (mkl.)	"	XXII	8.17	6.68	13.67	90.5	C ² ₂ — P _{2i}		
5.6-Cyclo-penten-1.2-Benzanthracen	C ₂₁ H ₁₆	XXIII	12.02	8.61	13.78	103	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /a	4	
5-Methyl-8-iso-propyl-2'.1'- naphtha-1.2-fluoren	C ₂₅ H ₂₂	XXIV	13.15	8.69	30.8	96	C ⁵ _{2h} — P _{2i} /c		

*) Zwei verschiedene Literaturangaben.

Tab. 11
Struktureller Vergleich von Naphthalin u. s. w.

	Naphthalin (I)	Anthracen (II)	Phenanthren (III)	Fluoren (IV)	Diphenyl (XXV)	Terphenyl (XXVI)	Quaterphenyl (XXVII)
a	8.34	8.58	8.60	8.48	8.38	8.08	8.05
b	5.98	6.02	6.11	5.73	5.82	5.60	2.55
c	8.68	11.18	22.2	22.8	12.0	16.3	20.2
β	122° 44'	125° 08'	~ 120°	~ 124°	~ 128°	~ 123°	~ 119°
a : b : c	1.40 : 1 : 1.45	1.43 : 1 : 1.86					
a : b : c (goniom.)	1.3777 : 1 : 1.4364	1.4220 : 1 : 1.8781					
R G	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}	C _{2h} — P _{2i/a}
Z	2	2	4	4	2	2	2
Lage der Mol.-Zentren	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	ev. $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$		000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
Mol.-Sym..	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$	C _i — $\bar{1}$
Formel	C ₁₀ H ₈	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₃ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₈ H ₁₄	C ₂₄ H ₁₈
Mol.-Stellung	$\lambda = 25^\circ$, $\mu = 12^\circ$ (*)	$\lambda = 25^\circ$, $\mu = 9^\circ$?	?	$\lambda = 32^\circ$, $\mu = 20^\circ$	$\lambda 34^\circ$, $\mu = 15^\circ.3$	$\lambda = 34^\circ$, $\mu = 11^\circ.5$
Strukturtypus	O 7 _i	O 7 ₂				O 5 ₈	O 6 _i
Figur	Bijvoet, (60) p. 77	Bijvoet, p. 77					
Habitus	dünablättrig n. {001}, // b verlängert	tafelig n. {001}	tafelig n. {001}		dünntafelig n. {001}	dünntafelig n. {001}	Blättchen
Hauptflächen	{001}, {110}, {201}	{001}, {201}, {110}; {111}	{100}, {110}, {201}	{001}, {110}, {100}	{001}, {110}, {201}; {100}	{001}, {110}; {201}	{001}
Hauptzonen	[010]						
Figur	G. V, 363	V 437			V 7		
Dichte	1.152	1.255 (rö.)	1.175	1.207	1.16	1.213	1.21 (rö.)
Spaltbarkeit	vollk. n. (001)	vollk. n. (001) zieml. deutl. n. (010)			s. vollk. n. (001), deutl. n. (010) u. (100) (weich, biegsam)	s. gut n. a-Fläche	// a- u. b-Fläche
MK.-Bildung mit	II III XXV	I III XIII XXV	I II XIII XXV Dib. Stil.		I II III		
Typus	V V V (**)	V 1(?) V V	V 1(?) V V V V		V V V		
Te (°K)	353	489.5	372	388	343	484	
Q _e (kcal/Mol)	4.56	6.89					
Optik	A E = (010)	(010)	(010)	(010)	(010)	(010)	
					+, eine opt. A \perp {001} in β spitz	+	+
Literatur	DB > Calcit G. V 358, 363 SB. I 623, 729; II 912	s. stark V 434, 437 I 623, 732; II 916; III 686, 749, 970	b = β , γ fast // c V 433, 435 I 733; II 921; III 806	V 427 I 732; IV 303	V 3,7 I 725; II 813, 906, 909; III 749, 780	III 681, 749, 780	III 780, 784; IV 268, 307

(*) Mol. ebene = (100) L//c, (100) um [001] um λ° , dann um [010] um μ° gedreht.

(**) V = Eutektikum

wurde bis jetzt folgendes gefunden: (I) bildet mit (II), (III) und (XXV) ein Eutektikum, ebenso (II) mit (XIII) und (XXV); es ist demnach nirgends Isomorphie vorhanden. — Phenanthren (III) und Fluoren (IV) gehören nicht zum Naphthalin-Typ; hingegen ist ihre Beziehung zu ihm analog wie von Stilben usw. zu α -Dibenzyl (siehe oben). Die a- und b-Gitterkonstanten von (II) und (IV) sowie die Symmetrie ($C_{2h}^{52}P2_1/a$) sind gleich wie beim Naphthalin-Typ; da jetzt aber $Z = 4$ Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind, wird die c-Achse doppelt so lang [$c_{III} = 22.2$, $c_{IV} = 22.8$ (mkl. Angaben); $c_{II} = 11.18 = \frac{1}{2} \times 22.36$]. Die „Basis“ ist für (III) z. B. nicht mehr nur 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ($Z = 2$), sondern eventuell $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ($Z = 4$), wobei die Mol.-Symmetrie auf $C_1 - 1$ gesunken ist (die Moleküle werden u. a. durch die Symmetriezentren der Raumgruppe ineinander übergeführt). (II) und (III) sind wahrscheinlich dimer-isotyp. In der Literatur werden die beiden röntgenographisch untersuchten Stoffe als (nach dem Typus 1) kontinuierlich mischbar bezeichnet, was strukturell wenig wahrscheinlich ist (wenn auch die Moleküldimensionen bei recht ähnlicher Form fast identisch sind: $10.5 \times 6.2 \times 3.7$ bzw. $10.5 \times 6.8 \times 3.7$), da sonst dimere Isomorphie (mit inniger Verwachsung) vorliegen würde. (III) bildet mit (I), (XIII), (XXV), Dibenzyl und Stilben Eutektika.

Benzol-Thiophen bildet den bisherigen Literaturangaben zufolge ein Beispiel für molekulare Isomorphie (Typus 1).

Tab. 12

Vergleich der strukturellen Daten von Benzol und Thiophen

Benzol	Thiophen
$D_{2h}^{15} - Pbca$	angeblich tetragonal
$a = 7.4_4$	$a = 7.22$
$b = 9.6_5$	$c = 9.53$
$c = 6.8_1$	$a = 7.22$
$a:b:c = 0.771:1:0.704$	$a:c:b = 0.758:1:0.758$
$Z = 4$	4
$d(-170^\circ C) = 1.099$	$d(-170^\circ C) = 1.123$
V (der Elem. Zelle) = 489	497
$MV = 71.07$	74.92
Lage der Mol. Zentren	
= 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, ...	?
Ringebenen bilden mit (100) einen	
\angle von 40°	?

Benzol
 $T_e = 278.5^\circ \text{ K}$
 MKR (Typ 1)
 laut Lit.

Literatur: SB. I 714, II 884

Thiophen
 233.2° K
 MKR (Typ 1)
 laut Lit.

SB II 921, VII 270 (gasf.) u.
 W. Steinkopf, Die Chemie des
 Thiophens. 1941. Steinkopff,
 Dresden-Leipzig

Groth IV 1, 3

[Möglicherweise ist Thiophen nur orthorhombisch-pseudotetragonal.] Diese Isomorphie-Art ist strukturell am wenigsten erforscht. Nur systematische experimentelle Arbeiten in dieser Richtung können das Problem einer auch theoretischen Behandlung näher bringen.

Zur eindeutigen Beschreibung der Kristallstruktur einer organischen (allg.: Molekül-) Verbindung genügt, wie wir in allen Beispielen sahen, die Angabe der Orte der Mol.-Zentren nicht; es muss diejenige der Mol.-Stellung hinzukommen. Im CO_2 -Gitter z. B. nehmen die C-Atome die Punktlagen eines kubisch-flächenzentrierten Gitters (Au-Typ) ein; die CO_2 -Moleküle selbst sind nach den Richtungen der vier Raumdiagonalen orientiert. Es handelt sich um den „ CO_2 -Typ“. — In den Gittern der Edelgase mit ihren vollkommen kugelsymmetrischen Atomen haben wir kubisch-flächenzentrierte Gitter vor uns, die als „Gold-Typus“ bezeichnet werden können; ebenso die kubischen Gitter mit rotierenden Molekülen [(HCl, HBr), usw.; vgl. A. Eucken⁶¹) und K. Schäfer⁶²], während H_2 dem „Mg-Typ“ angehört. — Es ist notwendig, alle vollständig bekannten Strukturen organischer Verbindungen genau auf eventuelle Isotypie zu prüfen.

c) Physiologische Isomorphie

Kristallographische Isomorphie i. e. S. ist bei vollkommener Mischkristallbildung vorhanden, Isomorphie i. w. S. bei be-

⁶⁰) J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. MacGillavry, Röntgenanalyse von Kristallen. Berlin, J. Springer. 1940.

⁶¹) Rotation von Molekeln und Ionengruppen in Kristallen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 126—150.

⁶²) Umwandlungen im festen Zustand der Materie. Forsch. Fortschritte 19 (1943) 366—370.

schränkter. Es ist bekannt, dass verschiedenartige chemische Substanzen dieselbe oder eine sehr ähnliche physiologische Wirkung hervorrufen können, was man als *physiologische Isomorphie* [H. Lettré ⁶³⁾] bezeichnet und es erhebt sich die Frage nach der gegenseitigen Beziehung dieser zwei Erscheinungen.

Das erste uns bekannte Beispiel des Parallelismus von kristallographischer und physiologischer Isomorphie stammt von H. Erlenmeyer und E. Willi ⁶⁴⁾ und ist Pyramidon—Isopropylantipyrin, welche Verbindungen Mischkristalle vom Typus 1 bilden (wobei der N in Stellung 4 im Pyramidon durch die CH-Gruppe ersetzt wurde) und die auch pharmakologisch ausserordentlich ähnlich wirken. H. Erlenmeyer und Mitarbeiter ⁶⁵⁾ haben noch bei einer Reihe anderer Verbindungen, von denen man auf Grund des Grimm'schen Hydridverschiebungssatzes oder allgemein-kristallchemischer Kenntnisse kristallographische Isomorphie annehmen kann, ähnliche physiologische Wirkung gefunden, z. B. auch bei As-P- bzw. Se-Te-Verbindungen, die ja vor 120 Jahren für Mitscherlich den Ausgangspunkt seiner Entdeckung des Isomorphismus bildeten.

Die Frage, ob auch Substanzen, die physiologisch als Antagonisten wirken, Mischkristalle bilden können, wurde von R. Kuhn ⁶⁶⁾ gestellt und am Beispiel der Sulfanilsäure—p-Aminobenzoessäure bzw. deren Methylester der N-Acetylverbindungen die bejahende Antwort gegeben. Es bilden sich MK. vom Typus 5 (Lücke zirka 30 %) [vgl. komplexe Diadochie, S. 59/60]. In einer Diskussionsbemerkung zu A. Neuhaus ³¹⁾ betont R. Kuhn, dass auch für die biologische Vertretbarkeit die Metrik wichtiger als die chemische Konstitution sein könne und führt als Beispiel das Ver-

⁶³⁾ H. Lettré, Isomorphie, partielle Racemie und physiologische Spezifitätserscheinungen. *Erg. Enzymforschung* **9** (1943) 1—34.

⁶⁴⁾ H. Erlenmeyer und E. Willi, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung bei Pyrazolonderivaten. *Helv. Chim. Acta* **18** (1935) 740—743.

⁶⁵⁾ H. Erlenmeyer und Mitarbeiter, *Biochem. Z.* **252** (1932) 22—36, **255** (1932) 429—433, 434—445, **262** (1933) 196—202, **264** (1933) 113—119, *Helv. Chim. Acta* **16** (1933) 733—738, *Biochem. Z.* **267** (1933) 143—150, *Helv. Chim. Acta* **15** (1932) 1171—1186, **16** (1933) 897—904, 1381—1389, **17** (1934) 329—334, **20** (1937) 204, 310, 1388, 1446, **21** (1938) 108, 111, 709, 1010, 1013, 1695, **22** (1939) 698, 938, **24** (1941) 1210, **25** (1942) 249, 375, 515, 1065, **26** (1943) 366.

⁶⁶⁾ R. Kuhn, Vitamine und Arzneimittel. *Chemie* **55** (1942) 1—6.

bindungspaar 4,4'-Diamino-benzil — 4,4'-Diamino-sulfon hinsichtlich Bakterienversuchen an.

Wie H. Lettré ⁶³⁾ hervorhebt, ist in der vermuteten Parallele zwischen kristallographischer und physiologischer Isomorphie vorläufig mehr ein Programm als ein erprobtes ordnendes Prinzip zu sehen. Es sollte möglich sein, systematisch und in grösserem Rahmen gleichzeitige Untersuchungen über Röntgenstruktur, MK-Bildung und physiologische Wirkungsweise anstellen zu können, wobei auch der Bedeutung von nur 2- oder 1-dimensionalen Strukturanalogien [z. B. Wechselwirkung Thymonucleinsäure-Edestin wegen gleicher Faserperiode von zirka 3.5\AA , W. T. Astbury ⁶⁷⁾] die gebührende Beachtung geschenkt werden müsste.

Wir hoffen mit unsern Ausführungen gezeigt zu haben, dass es — mindestens für die kristallstrukturell gut erforschten Substanzen — möglich ist, sich von der Kristallchemie organischer Stoffe ein ungefähr richtiges Bild zu machen, wobei man immer und immer wieder eine Fortführung von Groth's „Chemischer Kristallographie“ auf morphologischer und struktureller Basis sehr vermisst.

Der „Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule“ danke ich für Unterstützung zur Anschaffung von Literatur.
Mineral. Inst. Univ. Bern.

⁶⁷⁾ W. T. Astbury and F. O. Bell, Some recent development in the X-ray study of proteins and related structures. Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology 6 (1938) 109—121.

⁶⁸⁾ Anm. bei der Korrektur: 1. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. R. Kuhn (Heidelberg) weist das System 4,4'-Diamino-benzil — 4,4'-Diamino-sulfon, wenn überhaupt, so höchstens partielle Mischbarkeit auf. — 2. Zum Isomorphie-Problem siehe „Ueber die Göttinger Isomorphie-Besprechung“ in Chemie 57 (1944) Nr. 5—8, 29—56, insbesondere die Aufsätze von F. Laves, Aehnlichkeit und Mischbarkeit anorganischer Kristalle, ib. 30—33, A. Neuhaus, Ueber Isomorphie und Mischbarkeit typisch organischer Substanzen (Molekelgitter), ib. 33—40 und J. Pirsch, Mischkristallbildung und Raumbau organischer Verbindungen, ib. 40—43. Leider kann hier auf verschiedene dort erörterte Fragen nicht mehr eingegangen werden.