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: 28.11.2025

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. Nowacki²),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 hat 4), steht man der Te 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 Te und Qe?" 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 Untersuchung 6) 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 Struktur 12), 13) soll jedes O-Atom über Wasserstoffbinduungen mit drei C-Atomen von umgebenden Molekülen im Abstande ≤ 3.5 Å verknüpft sein; das würde heissen, dass von einem Molekül des p-D. 3 × 4 (O...H-C)-+ 4 (C-H...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 Te wie auch die Schmelzwärme Qe (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 Å.) 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 Arbeit 6) bestimmt worden. Da 6) 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 ⁵ 2h — P2 ₁ /c 4 C ₁ — 1 ?	13.27, 14.06, 3.82, 90° 0.944:1:0.272 D ¹⁶ 2h — Pbnm 4 C ₈ — m Mol. assoz. // c, alle Mol. ebenen // (001) (Fig. 1)	11.05, 5.42, 5.65, 92° 18' 2.039: 1: 1.043 $C_{2h} - P_{21/n}$ 2 $C_{i} - \overline{1}$ Mol.zent. = 000, 1/2 1/2 1/2 (Fig. 363, S. 677, SB III) 4×3 (OH-C) + 4(C—H O) — Bdg.
mBz	? ◀──	4	>> 16
mKz	> 2, ≦ 6 ◀─	2	>> 10
μ	6.00×10^{-18}	379×10^{-18}	0
d	1.585 ◀──	1.570	▶▶ 1.64
MV	106	107	102.5
Spaltbarkeit	// (001) ziemlich deutl.	// (100) leicht	// (101), (101), (100)
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)	unvollkommen lange Prismen (Fig. 1573/4, S. 15, Bd. IV, Groth)
Härte Optik	mittel —, AE == (010) für blau, ⊥ (010) für rot	klein (biegsam)	gross $AE = (010), \beta // b$ je in (010) um 38° gegen c geneigt, $\gamma \sim \underline{1} (\overline{101})$ — Ebene
Тe	391° ◀──	364 °	>> 447° abs.
Qe	5 460 ◀──	4 150	—▶▶ 6 720 (cal/Mol)
$\eta_{\rm e} = { m Q_e} \ / { m T_e}$	14.0 ◀──	11.4	—► 15.1 (cal/Mol grad)
* y		e e	g di

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 Mesomerieschema ¹⁴) entspricht.

Die kürzesten (O-O)-Entfernungen von einer Kette zur andern sind grösser $(\sim 2.8 \text{ Å.})$ als der kürzeste (O-O)-Abstand innerhalb einer Kette $(\sim 1.9 \text{ Å.})$; 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 Daten) sind mit der abgeleiteten Struktur nicht im Widerspruch $(K_1, K_2 \text{ liegen nicht } //$ a, b! K_1 , k_2 , k_3 = diamagnetische Hauptsuszeptibilitäten des Einzelmoleküls).

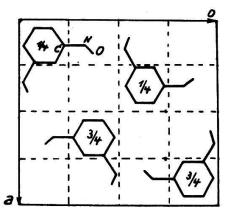


Fig. 1. Projektion von m-Dinitrobenzol auf die ab-Ebene [nach K. Banerjee und M. Ganguly (8)]

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 OCCl₂, Harnstoff OC (NH₂)₂ und Thioharnstoff SC (NH₂)₂.

Phosgen $OCCl_2$ 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 NH₂ (MG = 16.02), so steigt T_e trotz Abnahme der van der Waals'schen Kräfte auf 4060. 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 Te auf 4530 (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 → 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. Hückel⁴), II, S. 374 ff.] Trotz Verschiedenheti der Struktur sind die mBz. und mKz. in beiden Verbindungen dieselben (8; 4).

Tab. 2. Vergleich von Harnstoff mit Thioharnstoff

Tab. 2. Vergreich von Ha	instair init inionariistari
Harnstoff	Thioharnstoff
$OC(NH_2)_2$	SC (NH ₂) ₂
$T_e = 406^{\circ} abs$	453 °
$d = 1.335 \text{ g/cm}^{8}$	→ 1.406 g/cm³
MG(O) = 16.0	(S) = 32.0
MG = 60.06	76.12
$MV = 45.2 \qquad$	── ► 54.₂
Koval. Radius von O:	von S:
einf. Bdg. = 0.66 Å	→ 1.04 Å
dopp. " = 0.55 Å	
van der Waal'sche von O = 1.40 Å	▶▶ 1.85 Å
$m Bz. = 8 \dots \dots \dots$	8
$m\;Kz.\;=\;4\;\;\ldots\;\ldots\;\ldots\;$	4
Elektronegativität von O ◀◀——	von S
x = 3.5	x = 2.5
N - H O = 2.97, 3.03	
elektrostat. K	elektrostat. K.
Mesomeriekonstitution:	
· , + 1	9 Y

$$\left\{:\ddot{o}=c^{NH_2}_{NH_2}\middle|:\overline{\ddot{o}}-c^{NH_2}_{NH_2}\middle|:\overline{\ddot{o}}-c^{NH_2}_{NH_2}\right\}; \text{ analog mit } S$$

van der Waals'sche Kräfte ----

van der Waals'sche Kräfte (wegen grösserer Masse von S gegenüber O).

Symmetrie = $D^{8}_{2d} - C\overline{4}m2_{1}$

D162h - Pbnm

Lehrreich ist noch ein Vergleich von Harnstoff OC $(NH_2)_2$ mit Acetamid OCNH₂CH₃. Die rhomboedrische Kristallstruktur ¹⁵) (Raumgruppe = C_{3v}^6 — R3c) weist folgende charakteristische

Züge auf: ebenes Molekül in Ketoform H₃C-C NH₆, N-H-

Bindung in Molekülebene, $C - CH_3 = 1.51$, $C - NH_2 = 1.38$, C - O = 1.28 A.; Methyl-C, N und O bilden die Ecken eines Dreiecks (Fig. 7 in 15), 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 MG (NH₂) = $16.02 \sim MG$ (CH₃) = 15.03ist, 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 Te erwarten; in der Tat ist für Acetamid T_e = 3550 gegenüber 4060 beim Harnstoff.

Aceton OC $(CH_3)_2$ ohne Möglichkeit der Bildung von H-Brücken von wesentlicher Stärke (höchstens C-H...O) muss nach unseren Ueberlegungen bei einer wesentlich tieferen Temperatur kristallisieren: $T_e = 179^0$. — Leider sind die Strukturen von Monomethylharnstoff OCNH₂.NHCH₃¹⁶) und von s-Dimethylharnstoff OC (NHCH₃)₂¹⁷) nicht genügend genau bekannt $[C-O=1.55 \text{ Å}. \text{ in }^{16})$ 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. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 1824) 1820—1827; Strukturbericht I, S. 655.

im Anstieg der T_e und Q_e mit wachsender C-Anzahl auf ¹⁸), ¹⁹). Da diese Erscheinungen ziemlich bekannt sind, wollen wir nicht weiter darauf eingehen.

Die Gitterfestigkeit kommt nun aber nicht nur im Te-Wert sondern auch in der Grösse der Schmelzwärme Qe (in cal/Mol angegeben) zum Ausdruck. Die gegenseitige Beziehung dieser beiden Grössen ist von besonderem Interesse. - Für nichtassoziierende 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 (= Verdampfungsentropie 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 Eo (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 η = 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 Molekülgitter dar. Nach Lennard-Jones wählt man hier zweckmässig Sublimationswärme am abs. Nullpunkt Lo (cal/Mol) und kritische Temperaturen Tk als Vergleichsgrössen und erhält für die Reihe Ne bis X die Tab. 3 (nach Clusius 20)), woraus hervorgeht, dass man nur unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie E. 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.

	τ	E	T.	Lo	Lo + E	° 0	Te	\mathbf{Q}_{e}	
	Lo	Еo	Tk	RTk	RTk	— Qe	1 e	Te	
Ne	448	141	44.7	5.07	6.63	80.1	24,57	3.26	_
Ar	1847	178	150.7	6.21	6.76	280.8	83.85	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	161.31	3.40	

Tab. 3. Nullpunktsenergie und Regel von P. Walden

Bei den Molekülgittern der organischen nicht assoziierten Verbindungen soll die Schmelzentropie konstant und gleich 13.5 sein [Regel von P. Wa Iden ²¹)]. Bei "assoziierten 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. Kremann ²²)]:

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

	Wasser	Ameisensäure	Essigsäure	Phenol	Aethylencyanid	Benzol
$\gamma_{\rm e}$	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 ne-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 ne-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 Qe

²¹) Z. Elektrochem. 14 (1908) 713.

²²) R. Kremann 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 $\eta_e = \mathbf{Q}_e/\mathbf{T}_e$ (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)	<i>{</i> 13.4	2120 V	100 0 100		
	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)	5 (10)	(1)	9.3		
	å			12.7	
Toluidin (CH ₃ , NH ₂)	<u> </u>	3.85(?)	i. M. 13.0	13.4	
D: 11 1 (0) (0)	40.0	40.0	40.45	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				, N	
(m) Resorcin {(OH, OH)	14.4	13.3	14.6		
(p) Hydrochinon	×				
Veratrol (OCH ₃ , OCH ₃)	12.9				
1, 2-Dimethoxy-Benzol	12.9		-		
(m) — (m) — dirigierende Subs	stituenten				
Phthalsäure (COOH, COOH)	26.8				
Dinitrobenzol (NO ₂ , NO ₂)	20.3 14.0	11.4	<u> </u>		
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		

Chlorbenzoesäure (Cl, COOH)	o 14.9	m 13.3	р 15.0	
Chlornitrobenzol (Cl, NO ₂)	N	i. M. 15.5 16.1 14.6 15.8	9.5	* 9
Bromnitrobenzol (Br, NO ₂)	n.	16.4	1 11	
Jodnitrobenzol (J, NO ₂)	-	1.000	15.5	
Nitrophenol (OH, NO ₂)	13.1	{ 12.4 14.0	9.8	
Salol (OH, COO.C ₆ H ₅)	14.8	_	4	
Aminobenzoesäure (NH ₂ , COOH)	11.7	{ 12.6 11.5	11.0 10.8	
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)	a 		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 Schmelzpunktserniedrigung 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.

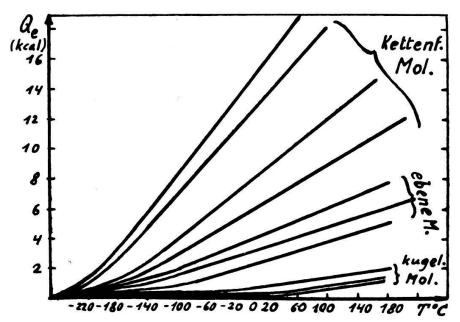


Fig. 2. Qe-Te-Diagramm [nach J. Pirsch (28)]

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.

berechnet die Qe gemäss der Beziehung Qe Pirsch MRT²e (M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante in cal) aus 1000 E der molekularen Schmelzpunktserniedrigung E. Neben Stoffen mit bekannten sehr kleinen Qe, wie z. B. Cyclohexan (Qe = 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 Qe, 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 Beinflussung 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 a -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 kugeligen 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 CH₄). 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 Die Rotationsenergie bleibt beim Uebergang fest zu lösen. → 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 $\eta_{\rm e}={
m Q_e\,/\,T_e}$ konstant und für einatomige Stoffe gleich wie für Stoffe mit freirotierenden Molekülen sein, was an Hand einer Tabelle bestätigt wird. Ebene Moleküle - die Klasse mit den meisten Vertretern und $\eta_{\rm e} \sim 13$, weshalb Walden auf 13.5 gekommen ist — werden höchstens zwei Rotationsfreiheitsgrade und kettenförmige höchstens einen aufweisen; daher ist ihre Qe um so viel grösser als diejenige sphärischer Moleküle. - Neuerdiengs 26), 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 eindrücklich, 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 Qe 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 (C(SCH₃)₄) und W. G. Perdock and P. Terpstra, ib. 687—695.

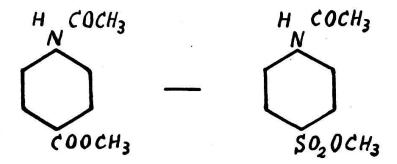
Strukturtypus angehören (Beispiel: KCl — PbS = NaCl-Typus). Es ist dies ein rein mathematisch-morphologischer Begriff. Sind die Bindungsverhältnisse zudem in den beiden Substanzen von ähnlichem Charakter, so können sie Mischkristalle miteinander bilden. Der Begriff Mischkristall ist aber an sich nicht an den der Isotypie gebunden, sondern ist rein physikalisch-chemischer (phasentheoretischer) Art 28). Liegt eine lückenlose Mischkristallreihe (MKR) vor, so spricht man von Isomorphismus (in engerem Sinne) (Beispiel: Cu - 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: Al - Si usw.). An Stelle eines Ions kann unter Umständen auch ein Radikal eintreten (Beispiel: Diadochie von Cl2, F2, (OH)2, (CO₃) und (SO₄) in Apatiten). Weiter kann der Atomersatz gekoppelt sein (Beispiel: Na⁺¹, Si⁺⁴ - 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: Cl Br in

2. komplexe D., wenn ein Atomkomplex, der an einem relativ grossen Rumpf sitzt, gegen einen andern Atomkomplex ausgetauscht werden kann. Beispiel: COOCH₃ — SO₂OCH₃ in den Methylester der N-Acetylverbindungen von p-Aminobenzoesäure ²⁹) bzw. Sulfanilsäure [vgl. R. Kuhn ⁶⁶)].

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 COONH₄ — SO_2ONH_4 in o-phtalsaurem bzw. o-sulfonsaurem Ammonium führt nicht zu einer Mischkristallbildung (reines Eutektikum), wohl aber zu einer ausgeprägten Isotypie, was schon P. v. Groth 1904 30) bekannt war.

3. a tomar-komplexe D., wenn ein Einzelatom gegen einen Atomkomplex austauschbar ist. Beispiel: $Cl-CH_3$ in sehr vielen organischen Verbindungen, wie

$$\bigcap^{cl}-\bigcap^{cH_3}$$

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) bis³⁵) 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. Neuhaus, Ueber "partiell-isomorphe" Systeme. (Anomale Misch-kristalle 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

Gru	ppe	IV	V .	VI	VII	0	I			
	0	С	N	0	F	Ne	Na			
tome	1	*	СН	NH	ОН	FH				
Zahl der H-Atome	2			СН₂	NH ₂	ОН₃	FH ₂ (?)	Radius		
ahi de	3	Đ	9. E	•	СН₃	NH₃	ОНз	- Ra		
Z	4			e e		CH ₄	NH4			
V		4	3	2	1	0	-1	*		
		Wertigkeit gegen Wasserstoff ← Radius								

Tab. 6
Der Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm

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:

$$-OH$$
, $-NH_2$, $-CH_3$, $-CI$, $-Br$
 $-O-$, $-NH-$, $-CH_2-$, $-S -N=$, $-CH=$
 $-CH=CH-$, $-CH_3-CH_3-$,

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)

$$\bigcirc$$
 x

mit X = H, OH, NH₂, CH₃ 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 - CI	?
$OH - NH_2$	keine MK., MolVerbdg. (1:1)
	= geordn. MK. v. konst. Zus.
$OH - CH_3$	MK. Typ 4, kleine Lücke
OH - CI	MK. Typ 4, grosse Lücke
$NH_2 - CH_3$	Eutektikum
$NH_2 - Cl$	MK. Typ 4, sehr grosse Lücke
$CH_3 - CI$	MK. Typ 1
MV. OH, $NH_2 - OH$	MK. Typ 3
$(1:1)$ OH, $NH_2 - NH_2$	MK. Typ 5
hai im ührigan cahr ähnlichan	Gitterkonstanten.

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. dtsch. chem. Ges. 74 (1941) 1720, 75 (1942) 496, 998, 1649, 76 (1943) 246, 391; Angew. Chem. 54 (1941) 322; Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharm. Ges. 1942, 401, 1943, 8.

⁸⁷⁾ H. Lettré und M., Zur Isomorphie organischer Verbindungen.I—VI. Ber. dtsch. 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. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 145—153.

Tab. 8.	Gitterkonstanten	der	Naphthalinderivate

	62	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° 44'	119° 48'	\sim 115° 30'	103° 16'	\sim 103 $^{\rm o}$
V		$364 = \frac{1}{2} \times 728$	761	782	844	\sim 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. dtsch. 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. dtsch. 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 un gespannten 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 CH₂-Verbindungen lückenlose MK-Reihen (Typ 3), d.h. Isomorphie (i.e.S.) vor uns. Die atomar-komplexe Diadochie O-S-CH ₂kann 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. Mitteil.: 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)].

Hieher 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)
$$X=0, \alpha \sim 120^{\circ}$$
 (IV) $X=0$ (VII) $X=NH$ (IX) $X=0$ (XIII) $X=S, Y=NH$ (II) $X=S, \alpha \sim 112^{\circ}$ (V) $X=S$ (VIII) $X=CH_2$ (X) $X=S$ (XIV) $X=0, Y=NH$ (III) $X=Se$ (VI) $X=Se$ (XII) $X=Se$ (XIV) $X=0, Y=Se$ (XII) $X=N$ (XVI) $X=0, Y=Se$ (XVII) $X=0, Y=Te$

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. Farady 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), $(IX) - (XV) = V$, $(XIII) - (XV) = MK$. (5), $(XIV) - (XV) = V$.

Bei (XV)—(XVI), (XVI)—(XVII) und (XV)—(XVII) ist in der Originalarbeit 52) der Charakter der MK. nicht angegeben. Die Molekül form 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).

$$\begin{array}{c|c}
I & \longrightarrow & I & \longrightarrow$$

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 (1/21/20). Bezeichnet L die Richtung der Längsachse der Moleküle, M \(\preceq L\) 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 α , ..., N γ 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 C52h - $P2_1/a$); ebenso die Molekülsymmetrie $C_i - \overline{1}$ 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 (1/21/20) verschoben. Beim Dibenzyl ist damit die "Basis", aus der man sich durch Translationen den ganzen Kristall erzeugt 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 (001/2) (//c-Achse) verschoben, analog 1/2 1/2 $0 \longrightarrow 1/2$ 1/2 1/2. Die Basis von (II)—(IV) kann als ein aus (I) entstandener "Zwilling" angesehen werden. In den SB. wird Tolan (IV) als 05₁₈-Typ, Stilben (II) und trans-Azobenzol hingegen als O5₁₅-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 I sotypie 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 [AlSi₃O₈]—Albit (triklin) Na [AlSi₃O₈], das vom Typus 3 sein soll, eventuell aber auch ein Eutektikum aufweist, auf. Der Orthoklas (Adular) wäre als submikroskopisch verzwillingter Albit aufzufassen 53), 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 worden 55), 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.

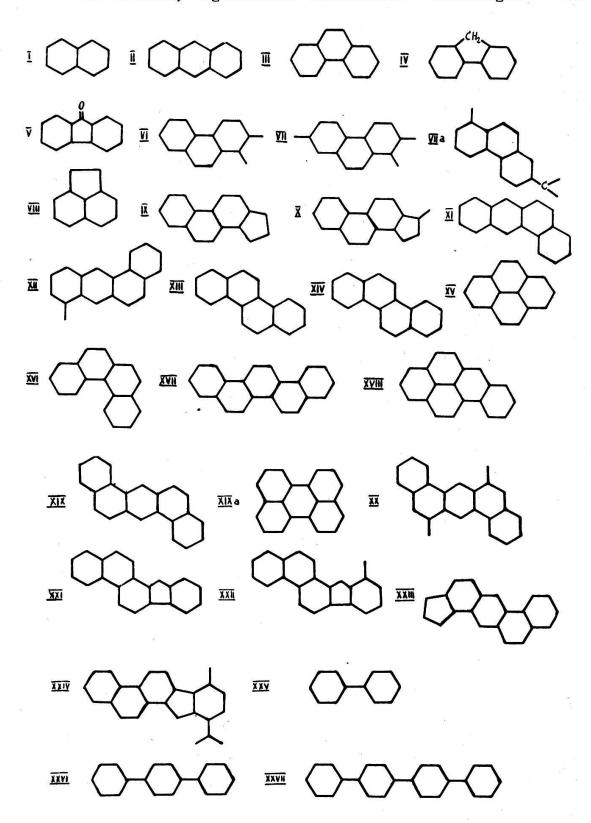
Das β -Dibenzyl gehört wohl dem Stilben-Typus an, dass die oben diskutierte dimere Isomorphie in Wirklichkeit nicht existiert, sondern lückenlose MK-Reihen (Isomorphie i. e. S.) nur bei gleicher Kristallstruktur (Isotypie) möglich sind. — Es ist zu betonen, dass das häufige Auftreten von polymorphen Formen 56), 57) die Kristallchemie organischer Verbindungen experimentell ziemlich schwierig gestaltet. Durch Verwendung des Polarisationsmikroskopes mit Heiztisch [von O. Lehmann 58) 1888 eingeführt] wird die Arbeit, wie dies insbesondere L. Kofler mit Mitarbeitern und C. Weygand zeigten, wesentlich erleichtert bzw. erst ermöglicht. — Die komplexe Diadochie — CH_2 — CH_2 —, — CH = CH —, — N \equiv N — und - C≡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 Phenanthren 59) 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 + cund für (XXV) a'=a, b'=b, c'=+a+c vorgenommen (wodurch auch β eine Aenderung erfährt, die graphisch ermittelt wurde). In Tab. 11 sind diese neuen Wert 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, \overline{a} (im Mittel) = 8.36, \overline{b} = 5.83, c je nach Moleküllänge verschieden! $\beta = 123^{\circ}$.₃, Raumgruppe $C_{2h}^{5} - P_{2h}/a$, Z = 2, Lage der Mol.-Zentren = 000, $\frac{1}{2}$, Mol.-Sym. = $\overline{C_i}$ — $\overline{I_i}$ Molekül eben, z. T. wegen Ci und Mesomerie, Mol.-Breite zirka 6,5, -Dicke zirka 2.0, -Länge verschieden, Mol.-Längsachse ungefähr in c-Richtung weisend, Stellung der Achsen L, M, N (siehe oben) der Moleküle bei (I) und (II) fast identisch (±30) 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-, Terund Quaterphenyl anderseits als zu ein und demselben Strukturtypus ("Naphthalin-bzw. Diphenyl-Typ") gehörig zu betrachten und nicht, wie in den SB., verschiedene Typen-Benennungen (O71, O72; O58, O61) zu verwenden (im SB. I wurden I und II noch zum selben Typ O7₁ 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)
W				=
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
$oldsymbol{eta}$	115° 54'	114° 06'	114° 09'	115° 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 (= $\frac{1}{2}$ × 2.7198)
RG	C^{5} 2h — $P2_{1}/a$	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	$C_{2h} - P_{2i}/a$
Z	2	2 + 2 = 4	2 + 2 = 4	2 + 2 = 4
Lage der Molekülzentren	000, 1/21/20	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 00, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 00, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} = 00, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Mol. sym.	$C_i - \frac{7}{1}$	$C_i - \overline{1}$	$C_i - \overline{1}$	$C_i - \overline{1}$
Mol. form	nicht eben	eben	eben (+ fast eben)	linear, eben
Formel	C14 H14	C ₁₄ H ₁₂	C12 H10 N2	C14 H10
1 010.		111111	111111	1111111
Molekülanordnung	//////	iiiiii	1111111	<i>````````</i> ```
	XXXXXX SX VERGOSAXXXXXX			
La^{0}	49.5	33.4	34.6	35.9
Lβ	75	79.9	77.4	75.3
Lγ	44.4	58 5	58.4	58,0
$\mathbf{M}a$	126.1	114.8	114.8	117.5
Meta	40	35.0	31.1	33.8
M_{γ}	75.1	66.8	72.4	72.0
Na	mit (61.3	mit (110.9	112.5	111.2
$N\beta$	Norm. { 54	c- { 123.2	117.9	119.7
Nγ	zu (001) \ 130.5	Axe \ 40.8	37.2	37.8
"Typus"	O512	O5 ₁₅	O515	O <u>5</u> 18
Fig.	SB III, 685	\overline{V} , 145 (Mol. im $\frac{1}{2}$) hat un-	Robertson, 1. c., plate II	VI, 205 (Mol. in 1/21/20 hat un-
10 N		richtige Stellung)		richtige Stellung!)
Habitus	prism. // b, stengelig n. b	prismatisch //b	flache Stäbchen //b	nach b verlängerte Tafeln,
		oder flächenhaft-rautenförmig	oder flächenhaft-rautenförmig	stengelig //b
Hauptflächen	001, 201, 111; 110, 100	$001, 110, 20\overline{1}, 100, 40\overline{3}$	$001, 20\overline{1}, 110; 021, 11\overline{1}, 40\overline{3}$	$001, 20\overline{1}, 201, 110, 11\overline{1}, 021;$
		$(2\overline{01} = Pseudosym. ebene)$	ib.	$40\overline{3}$, 100 ib.
Hauptzonen	010	010 und 100	010 und 100	010
Fig.	G. S. —	\overline{V} , 192	\overline{V} , 60	y — s
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
$T_{e}^{(0)}(K)$	325	397	341	333
Qe (cal/M.)	ca. 5600	7200	?	5100
Optik	AE <u>l</u> b	<u>l</u> b	<u>l</u> b	<u>l</u> b
	DB ?	+	+	3
	1. ML. kl. \rightleftharpoons mit c in β spitz	60° mit c in β spitz	62° mit c in β spitz	fast //a
Lit, G.	184, 191	184, 192	\overline{V} , 43, 60	184, 193
SB.	I 725; II 815; III 685, 749, 787;	I 725; III 789; IV 299;	II 900; IV 299; VII 226, 268	III 789; IV 299; VI 204, 246
, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	IV 299; VI 246, 247	V 144, 171; VI 246		,,,
	,,	1		_ 2
1	l .	1	I	1

Tab. 10. Strukturelle Daten einiger Kohlenwasserstoffe

Name	For- mel	Nr.	a	b	с	eta^0	RG	Z	Typus
Naphthalin	C10 H8	I	8.34	5.98	8.68	123	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	2	O7 ₁
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	II	8.58	6.02	11.18	125		2	O71 (O72)
Phenanthren	C14 H10	III	8.60	6.11	19.24	98	,,	4	011 (012)
Fluoren	C13 H10	IV	8.48	5.73	19.24	102	, ,	4	
Fluoren *)	n	IV	8.47	5.70	18 87	90	D162h - Pnam	4	
Fluorenon	C13 H8 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	C17 H16	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	D52h — Pemm	4	O514
1.2 Cyclo-penten-phenanthren	012 1110	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	0.02	2/(1.00	1.20		D Zii T Ciiiiii		00.1
(metastabil)	C17 H14	IX	8.10	6.4	22.8	90	C172v — Aba		
1.2:Cyclo-penten-phenanthren	0., 1		""	0.1	22.0	•	27 1100		
(stab.)	1000	IX	(c) 3×7.87	5.83	(a) 11.56	133	C ⁵ 2h - P2 ₁ /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 , — $P2_1$	4	
5-Methyl-1.2-benzanthracen	C19 H14	XII	8.21	6.53	48.8	90	$C_{2h}^4 - P_{2/c}$	8	
Chrysen	C18 H12	XIII	8.34	6.18	25.0	116	C^6 _{2h} — I^2/c	4	O73
Hexahydrochrysen	C18 H18	XIV	(c) 8.05	7.15	(a) 11.0	106	$C_{2h} - P_{2_1/n}$	2	013
Pyren	C18 H10	XV	(c) 8.45	9.22	(a) 11.0 (a) 13.74	102.5	$C_{2h} - P_{21/h}$ $C_{2h} - P_{21/a}$	4	
3.4-Benzphenanthren	C18 H12	XVI	14.60	14.09	5.76	90	C^{7}_{2v} — Pmn	4	
Picen	C18 H12	XVII	8.21	6.16	28.8	90	C^{17}_{2v} — Aba	-	
1.2-Benzpyren (monoklin)	C20 H12		4.52	3×6.74	13.47	97.4	C^{5} 2h — $P2_{1}/c$	4	
1.2-Benzpyren (monokhii)		XVIII	7.59	7.69	22 38	90	$D_{2}^{4} - P_{2_{1}}^{2_{1}/c}$	4	
1.2.5.6-Dibenzanthracen (o)	7 C22 H14	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	$C^{2}_{2} - P2_{1}$	*	
Perylen	" C ₂₀ H ₁₂	Medical Street	10.3	10.8	13.6	126.5	$C_{2} - P_{2_{1}}/n$	4	
1.8-Dimethyl-picen	C24 H18	XX	8.16	6.36	15.35	84	$C_{21} - P_{21}$	2	
2'.1'-Naphta-1.2-fluoren	C24 1118 C21 H14		7.9	6.28	26.8	90	C_{2}^{17} 2v — Aba	_	
8-Methyl-2 ¹ .1 ¹ -Naphtha-1.2-	C21 1114	AAI	1.9	0.20	20.6	90	C ZV—AUA		
Fluoren (orth.)	C23 H18	XXII	2×8.77	5.88	27.8	90	D ²¹ 2h — Bmam		
8-Methyl-2'.1'-Naphtha-1.2-	C23 1118	AAII	2×0.11	3.00	21.0	90	D 2n — Dillaili		
Fluoren (mkl.)		XXII	8.17	6.68	13.67	90.5	C ² 2 — P2 ₁		I
5.6-Cyclo-penten-1.2-Benzan-	n	AAII	0.17	0.00	13.01	30.3	C 1—121		
thracen	Cs1 H16	XXIII	12.02	8.61	13.78	103	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	4	
5-Methyl-8-iso-propyl-2'.1'-	Cai The	AAIII	12.02	0.01	15.76	103	C 211 — 1 21/a	-	
naphta-1.2-fluoren	C ₂₅ H ₂₂	xxiv	13.15	8.69	30.8	96	C ⁵ 2h — P2 ₁ /c		
*) Zwei verschiedene Literaturan-				43			8		
gaben.		1							

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
В	122° 44'	125° 08'	\sim 120 $^{\rm o}$	$\sim 124^{\circ}$	∼ 128°	\sim 123 $^{\circ}$	\sim 119 $^{\circ}$
a:b:c	1.40:1:1.45	1.43:1:1.86	2		9		
a:b:c (goniom.)	1.3777:1:1.4364	1.4220:1:1.8781	*				e
RG	C ⁵ ah — P21/a	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	C ⁵ _{2h} — P2 ₁ /a	C ⁵ 2h — P2 ₁ /a	C ⁵ 2h — P21/a	$C_{h}^{5} - P_{1}/a$	$C_{2h} - P_{1/a}$
Z	2	2	4	4	2	2	2
Lage der MolZentren	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$000, \frac{1}{2}$.0	ev. 1/41/41/4, 8/48/41/4, 1/41/48/4, 8/43/43/4		$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
MolSym	$C_i - \overline{1}$	$C_i - \overline{1}$	C ₁ — 1	C ₁ — 1	$C_i - \overline{1}$	$C_i - \overline{1}$	$C_i - \overline{1}$
Formel	C10 H8	C14 H10	C14 H10	C13 H10	C12 H10	C18 H14	C24 H18
MolStellung	$\lambda = 25^{\circ}, \ \mu = 12^{\circ} \ (*)$	$\lambda = 25^{\circ}, \mu = 9^{\circ}$	3	?	$\lambda = 32^{\circ}, \mu = 20^{\circ}$	$\lambda 34^{\circ}, \ \mu = 15^{\circ}.3$	$\lambda = 34^{\circ} \mu = 11^{\circ}$
Strukturtypus	071	O 7 ₂		~	•	O 5 ₈	O 61
Figur	Bijvoet, (60) p. 77	Bijvoet, p. 77				•	
Habitus	dünnblättrig n. {001},	tafelig n. {001}	tafelig n. {001}		dünntafelig n. {001}	dünntafelig n. (001)	Blättchen
	// b verlängert						. =
Hauptflächen	$\{001\}, \{110\}, \{20\overline{1}\}$	$\{001\}, \{2\overline{01}\}, \{110\};$	{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	volik, n. (001)	vollk. n. (001)		1,20.	s. vollk. n. (001),	s. gut n. a-Fläche	// a- u. b-Fläche
	,,	zieml. deutl. n. (010)			deutl. n. (010) u. (100) (weich, biegsam)		11
MKBildung mit	II III XXV	I III XIII XXV	I II XIII XXV Dib. Stil.		I II III	. 1	9
Typus	V V V (**)	V 1(?) V V	V 1(?) V V V	7.	v v v	11	
Te (°K)	353	489.5	372	388	343	484	
Qe (kcal/Mol)	4.56	6.89		7			
Optik	A E = (010)	(010)	(010)	(010)	(010)	(010)	
¥.			* *	4	$+$, eine opt. A \perp	+	+
	DB > Calcit	s. stark	$b = \beta$, γ fast // c		$\{001\}$ in β spitz		
Literatur	G. V 358, 363	V 434, 437	V 433, 435	V 427	V 3,7		
	SB. I 623, 729;	I 623, 732; II 916;	I 733; II 921; III 806	I 732; IV 303	I 725; II 813, 906,	III 681, 749, 780	III 780, 784;
	II 912	III 686, 749, 970		, see	909; III 749, 780	PC 97	IV 268, 307
8			ά.			SEC. 1	
			11 W			1.20	

^(*) Mol. ebene = (100) L//c, (100) um [001] um λ^0 , dann um [010] um μ^0 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 a-Dibenzyl (siehe oben). Die a-und b-Gitterkonstanten von (II) und (IV) sowie die Symmetrie (C52h-P21/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, 1/21/20 (Z = 2), sondern eventuell $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$ (Z = 4), wobei die Mol.-Symmetrie auf C₁ — 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 X 6.2×3.7 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	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			
$= 000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots$?		
Ringebenen bilden mit (100) einen			
	?		

 Benzol
 Thiophen

 Te = 278.5° K
 233.2° K

 MKR (Typ 1)
 MKR (Typ 1)

 laut Lit.
 laut Lit.

Literatur: SB. I 714, II 884

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 CO₂-Gitter z. B. nehmen die C-Atome die Punktlagen eines kubisch-flächenzentrierten Gitters (Au-Typ) ein; die CO₂-Moleküle selbst sind nach den Richtungen der vier Raumdiagonalen orientiert. Es handelt sich um den "CO₂-Typ". — In den Gittern der Edelgase mit ihren vollkommen kugelsymmetrischen Atomen haben wir kubischflächenzentrierte Gitter vor uns, die als "Gold-Typus" bezeichnet werden können; ebenso die kubischen Gitter mit rotierenden Molekülen [(HCl, HBr), usw.; vgl. A. Eucken 61) und K. Schäfer 62)], während H₂ 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. Willi⁶⁴) 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-Aminobenzoesäure 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 3.5Å, 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.