

Grundlagen und Methoden einer chemischen Morphologie der Kohlenstoffverbindungen.

Von Prof. Dr. C. WEYGAND,
Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingeg. 6. März 1936.)

I. Einleitung.

Eigenschaften wie Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, Rotationsvermögen u. a. m., durch die man organische Substanzen gewöhnlich charakterisiert, stehen zur Morphologie der betreffenden Stoffe in keiner einfachen Beziehung, während umgekehrt beim Schmelzpunkt, also einer typisch morphologischen Konstante, die Abhängigkeit vom Molekülbau meist undurchsichtig und unsicher zu sein pflegt.

Mit dieser Sachlage hängt es zusammen, daß der organische Chemiker sich bisher der Vorteile, welche die auf anderen Gebieten so erfolgreichen kristallmorphologischen, insbesondere die mikroskopischen Untersuchungsmethoden zu bieten vermögen, nur in sehr bescheidenem Umfang bedient (1, 2). Man gibt wohl die meist sehr wenig charakteristischen Mikrophotogramme von aus Lösungen erhaltenen, wichtigen neuen Stoffen wieder und überläßt die Substanzen dem Mineralogen zur Vermessung, einen eigentlichen Nutzen hat aber der Chemiker von diesen Bemühungen nur in den seltensten Fällen. So ist auch bisher noch niemals der Versuch gemacht worden, etwa Tabellen zum Nachweis organischer Stoffe auf kristallmorphologischem Wege auszuarbeiten.

In letzter Zeit hat u. a. L. Kofler (3) wieder auf die schon von R. Kempf weitgehend entwickelte Methode der Sublimation hingewiesen und gezeigt, wie mikrokristallographische Untersuchungen an Sublimaten zur Charakterisierung und Identifizierung zahlreicher, auch hochkomplizierter, pharmakologisch wichtiger Stoffe verwendet werden können. Die elementare kristallographische Untersuchung von Einzelindividuen, wie sie dabei erhalten werden, ist zwar keineswegs besonders schwierig, sie erfordert aber doch einige Mühe und Zeit. Demgegenüber zeigt sich am Erstarrungsvorgang aller unzersetzt schmelzbaren organischen Substanzen eine so beispiellose Fülle allein von qualitativ erfassbaren, spezifischen Erscheinungen, daß dem auch nur einigermaßen Geübten die Wiedererkennung und Unterscheidung zahlloser Substanzen mit Leichtigkeit und in kürzester Zeit, ohne jede besondere Vorbereitung gelingt: ein Blick in das Mikroskop sagt z. B. fast immer mehr als die Mischprobe bei der Schmelzpunktsbestimmung, und gerade die Mischprobe selbst wird durch Übertragung auf das Mikroskop in ihrem Wert erheblich gesteigert.

Erfreulicherweise findet neuerdings die für jede morphologische Betrachtungsweise fundamentale Erscheinung der Polymorphie steigende Aufmerksamkeit, und das Auftreten der über Erwarten verbreiteten Polymorphiephänomene kann mit großem Vorteil gerade auch für diagnostische Zwecke ausgenutzt werden. So würde ohne Frage eine einfache mikroskopische Betrachtung die überwiegende Mehrzahl aller jener Schmelzpunktspolemiken gegenstandslos gemacht haben, bei denen der im Besitz einer stabilen Modifikation befindliche Autor seinem Gegner, der zufällig eine tiefer schmelzende, metastabile Form in die Hände bekam, im besten Glauben unsauberes Arbeiten oder andere grobe Irrtümer zum Vorwurf machte. Aber Polymorpheerscheinungen sind nicht nur wichtig als Mittel zur Charakterisierung und zur Diagnose; morphologische Untersuchungen liefern wertvolle Ergänzungen und u. U. ganz neue Voraussetzungen z. B. für die Röntgenstrukturuntersuchung, da es zum vollkommenen Verständnis der Zusammenhänge zwischen Kristallbau und Molekülbau nicht genügt, nur die Struktur der stabilen

Modifikationen allein zu kennen. Welche schwerwiegenden Fehlschlüsse die Vernachlässigung der Kristallmorphologie (hier im weitesten Sinne genommen) bei Strukturanalysen verursachen kann, dafür ist die irrtümliche Deutung des Pentaerythrit-Moleküls ein warnendes Beispiel (4).

Schließlich eröffnet die morphologische Betrachtungsweise neue Wege für die Untersuchung von Hylotropisomeren, indem sie die Charakterisierung und die Konstitutionsbestimmung von in isotropen Zuständen (Schmelze, Lösung) unfaßbaren, weil zu leicht ineinander übergehenden, tautomeren Formen in den kristallisierten Zustand verlegt, wo bei eingeschränkter Beweglichkeit der Atome noch Unterschiede beobachtet werden können, die sonst verschwinden (5). Das Kernproblem des Zusammenhangs zwischen Form und Formel der Kohlenstoffverbindungen hat natürlich seine eigenste, bisher nur wenig beachtete Bedeutung.

II. Theoretische Grundlagen.

Insofern, als Kristalle, wie sie der organische Chemiker in die Hände bekommt, gewöhnlich aus konzentrierten Lösungen oder aus Schmelzen erhalten werden, bildet die vorzugsweise von G. Tammann (6) erschlossene Thermodynamik und Kinetik unterkühlter Schmelzen die Grundlage vieler morphologischer Betrachtungen. Allerdings ist in neuester Zeit durch die Untersuchungen von E. Billmann und A. Klit (9) einerseits, von J. Meyer und W. Pfaff (8) andererseits ein grundsätzlich neues Moment in die Diskussion getragen worden: Während vordem die Kernzahl — d. i. die Zahl der in der Raumeinheit beim Erstarren in Erscheinung trenden Kristallisationszentren — und deren Abhängigkeit von der Unterkühlungstemperatur als ein spezifisches Charakteristikum des Molekülbau's der fraglichen Substanz angesehen werden mußte, konnten die genannten Autoren zeigen, daß die spezifischen Kristallisationsanreger vieler Schmelzen gar nicht arteigene, aus der isotropen Schmelze stammende Gebilde, sondern vielmehr heterogene Partikel sind, welche sich entweder zentrifugieren (B. u. K.) oder abfiltrieren lassen (M. u. P.). Damit dürfte sich die Notwendigkeit ergeben, auch die festgestellte, kernzahlvermehrnde oder -vermindernde Wirkung bestimmter Zusätze erneut unter Berücksichtigung der geschilderten Umstände zu untersuchen.

Soweit theoretische Vorstellungen über die Kernbildung in Schmelzen (und mutatis mutandis in konzentrierten Lösungen) für diese Betrachtungen wesentlich sind, können sie folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Unterkühlte Schmelzen erstarren niemals als Ganzes, sondern stets von einem oder von mehreren Kristallisationszentren (Kernen) aus. Die Kernzahl ist zunächst nur charakteristisch für eine bestimmte Substanzprobe, sie steht in Abhängigkeit von der Erstarrungs-(Unterkühlungs-)Temperatur, und zwar durchläuft sie mit sinkender Temperatur ein Maximum; sie ist ferner abhängig von der Vorgeschichte der Probe (thermische Vorbehandlung, Zentrifugieren, Filtrieren, Zusätze) und bestimmt natürlich den Ablauf und das Gesamtbild des Erstarrungsvorgangs sehr wesentlich.
- Unterkühlte Schmelzen bilden ohne zusätzliche äußere Einflüsse beim Erstarren Keime verschiedener, art-eigener polymorpher Formen aus. Die Wahrscheinlich-

keit des Auftretens von Keimen tiefschmelzender, metastabiler Formen steigt mit wachsender Unterkühlung in dem Maße, wie die Erstarrungstemperatur der Schmelze sich dem Gebiet des Kernzahlmaximums der betreffenden Modifikationen annähert.

3. Unterkühlte Schmelzen bilden unter gewissen äußeren Einflüssen einerseits mehr Kerne aus, andererseits liefern sie dann auch solche Modifikationen, die sonst entweder gar nicht oder doch nur selten entstehen.

a) Vorübergehende Einflüsse (Kristallisationsanregung). Die Kristallisation wird u. U. durch unspezifische Einflüsse (Reiben, Kratzen, Druck auf den Flüssigkeitsfilm, Zerdücken von Glas oder Metall) angeregt (9). Kernzahlvermindernde Einflüsse dieser Art sind nicht bekannt. Spezifisch wird die Kristallisation durch gewisse, konstitutiv oder konfigurativ verwandte Stoffe angeregt (willkürliche Erzeugung polymorpher Formen, s. u.), indem dann ganz bestimmte, u. U. sogar auf andere Weise nicht erhältliche (metastabile) Formen entstehen (10). Gelegentlich wirkt auch Druck auf den Film im gleichen Sinne.

b) Dauernde Einflüsse. Unter Druck stehende Schmelzen bilden u. U. polymorphe Formen aus, die nur für die Dauer des Einflusses beständig sind.

III. Über das Auftreten polymorpher Formen im Schmelzfluß

sowie über die Beziehungen der einzelnen Modifikationen untereinander müssen noch einige orientierende Bemerkungen vorausgeschickt werden.

Polymorphe Formen treten aus dem Schmelzfluß, in Abhängigkeit von der Erstarrungstemperatur (s. o.), mehr oder weniger zufällig auf. Zu ihrer Herstellung war man früher fast nur auf statistische Methoden angewiesen.

Im allgemeinen schmelzen weniger stabile Modifikationen bei gewöhnlichem Druck tiefer als stabilere; dann ist eine stabilere in ihrem ganzen eigenen Existenzbereich der weniger stabilen gegenüber unbedingt beständig. Seltener tritt der Fall ein, daß je zwei Formen einen Umwandlungspunkt besitzen, dann gibt es für jede der beiden ein Temperaturgebiet, in dem sie der anderen gegenüber beständig ist; da aber der Umwandlungsvorgang im festen Zustand gewöhnlich träge einsetzt und langsam abläuft, kann der Schmelzpunkt der bei ihrer Schmelztemperatur metastabilen Modifikation meist auch ermittelt werden: er liegt natürlich stets höher als der der stabileren. Man bezeichnet Formenpaare der ersten Art als monotrop, weil im festen Zustand die Umwandlung nur einseitig erfolgt. Formenpaare der zweiten Art heißen enantiotrop. Ein prinzipieller Unterschied besteht indessen nicht, unter höherem Druck erweisen sich nämlich monotrope Formen häufig als enantiotrop. Verfasser erachtet es aus rein praktischen Gründen für zweckmäßig, von den Begriffen stabil und metastabil die der Beständigkeit bzw. Unbeständigkeit abzutrennen. Es kommt nämlich nicht selten vor, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit einer an sich metastabilen Form der oder den stabileren gegenüber bei tieferen Temperaturen praktisch gleich Null wird, ja es treten Fälle auf, in denen wegen zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit die Entscheidung stabil—metastabil kaum noch getroffen werden kann. Da zwei verschiedene Kristallformen aber nur bei einer einzigen, bei der Umwandlungstemperatur, gleiche Stabilität besitzen können, bezeichnet man sie in solchen Fällen besser als nebeneinander beständig. Fernerhin unterscheiden sich die metastabilen Formen oftmals untereinander auch dadurch, daß manche bei Abwesenheit stabilerer Kerne anscheinend unbegrenzt haltbar sind,

andere, unbeständige, dagegen in Kürze von spontan auftretenden Kristallisationszentren her unbeeinflußbar in stabilere umgewandelt werden.

Solange man bei der Beobachtung von Polymorphiescheinungen auf die Zufälligkeiten der Kernbildung angewiesen war, hatte man keinerlei Vorstellungen über die Zahl der möglichen Modifikationen. Daß diese Zahl größer ist, als im allgemeinen angenommen wurde, haben erstmalig C. Weygand und H. Baumgärtel (11) am p'-Methylchalkon gefunden. Bald darauf konnte Verfasser (12) zeigen, wie man durch Animpfen unterkühlter Schmelzen mit Partikeln artverwandter Substanzen nicht nur schon bekannte Modifikationen willkürlich erzeugen, sondern auch neue Formen hervorrufen kann, die niemals spontan auftreten. Dadurch ist die Zahl der bekannten Modifikationen um das Vielfache gesteigert worden, und es ergaben sich bisher unbekannte, systematische Beziehungen zwischen den einzelnen Modifikationen der gleichen Substanz. Die Grundzüge dieser Systematik sind die folgenden:

1. Zahl der polymorphen Formen. Die Höchstzahl aller möglichen polymorphen Formen einer struktur- und stereochemisch einheitlichen Substanz kann niemals mit voller Sicherheit angegeben werden. Einerseits ist es niemals grundsätzlich ausgeschlossen, daß zu irgendeiner Zeit noch neue, stabilere Modifikationen auftreten, wofür die Geschichte der Polymorphie mehr als ein Beispiel darbietet (13); andererseits kommt eine praktische Grenze nach unten dadurch zustande, daß mit wachsender Unterkühlung sich alle Kristallisationsgeschwindigkeiten dem Wert Null nähern. Aus der Zahl der realisierbaren Modifikationen allein können daher noch keine Schlüsse gezogen werden.

2. Beziehungen der polymorphen Formen untereinander. Innerhalb einer Polymorphenserie (= Gesamtzahl der zugänglichen Modifikationen) sind die Schmelzpunkte nicht regellos verteilt, sondern vielmehr deutlich gruppiert: Man findet Gruppen von Modifikationen mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten, diese sind durch größere Temperaturlücken getrennt, innerhalb derer keine Schmelzpunkte vorkommen. Ordnet man die beobachteten Modifikationen nach ihren Stabilitätsgraden (wegen der oben gekennzeichneten, gelegentlich auftretenden enantiotropen Paare nicht nach Schmelztemperaturen), so erhält man ein zweidimensionales, periodisches Schema, das

natürliche Polymorphensystem (11, 14), durch welches eine Substanz überhaupt erst morphologisch erschöpfend charakterisiert wird.

	A	B	C
I	—	—	74,5°
II	56,5°	55,5°	54,5°
III	45,5°	48°	44,5°

Polymorphensystem des p'-Methylchalkons.

	A	B	C
I	71°	70,5°	69,5°
II	65,5°	65°	64°
III	—	—	55°

Polymorphensystem des Tristearins.

In der gleichen Vertikalkolumne eines solchen Systems stehende Formen von sehr verschiedenem Schmelzniveau sind morphologisch meist enger miteinander verwandt als andere mit u. U. ähnlichem Schmelzniveau. Sie werden als variante (15) Formen bezeichnet und bilden untereinander sowie mit korrespondierenden Formen der Serien strukturverwandter Stoffe einen gemeinsamen Formtypus (16). Sehr häufig sind variante Formen auch genetisch miteinander verknüpft (15). Polymorphensysteme von gleichem Bau finden sich bei chemisch völlig verschiedenen Stoffgruppen (14). Wenn das Polymorphensystem in sich lückenlos mit Formen besetzt ist, so treten

neue Modifikationen nicht mehr auf. Sind Lücken vorhanden, so lassen sich die Grundeigenschaften fehlender Formen: Schmelzpunkt, Stabilitätsgrad, Grundzüge der Morphologie, voraussagen. Solche Prognosen (17) wurden vom Verfasser früher gestellt und erfüllt, nachdem geeignete spezifische Kristallisationsanreger aufgefunden worden waren.

Früher gefundene Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Ort im System (18) bedürfen einer theoretisch exakteren Prüfung. Es ist wahrscheinlich, daß sie nicht bei einer zufälligen Temperatur verglichen werden dürfen, vielleicht muß man die maximalen Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten zu einander in Beziehung setzen. Keimzahlen sind zwar nicht ohne Bedeutung für die innere Polymorphensystematik, sie hängen aber vielfach vornehmlich von der Anwesenheit spezifischer heterogener Kristallisationsanreger ab (s. o.).

IV. Methoden.

Über die Einrichtung des Polarisationsmikroskops und das Arbeiten damit unterrichten die verschiedenen Fachlehrbücher. Auch für den Nichtmineralogen besonders geeignet ist die Anleitung von *F. Rinne* und *M. Berek* (Leipzig 1934), eine kurze Orientierung findet sich in den Elementen der physikalischen und chemischen Kristallographie von *P. Groth* (München und Berlin 1921), aus letzter Zeit stammt eine Darstellung von *A. Kofler* in: Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie (Wien und Leipzig 1936).

1. Der Heiztisch.

Das wichtigste Zusatzinstrument zum Polarisationsmikroskop ist der Heiztisch. Langjährige eigene Versuche und Konstruktionen (19) führten zu der Einsicht, daß ein für chemische Zwecke brauchbares Modell folgenden Grundanforderungen genügen muß:

1. Der Temperaturbereich muß mindestens bis 300° gehen.
2. Die Temperaturherstellung muß schnell und sicher gelingen.
3. Die Temperatur muß sich so gut ausgleichen, daß Messungen mit der durch die Thermometer gegebenen Genauigkeit erfolgen können.
4. Es muß möglich sein, die Temperatur über längere Zeit genügend konstant zu halten.
5. Selbstverständlich darf die Beobachtung in keiner Weise gestört sein.

Alle diese Anforderungen lassen sich ohne umständliche Konstruktionen nur mit Objektiven von relativ großem Arbeitsabstand erfüllen; diesem Bedürfnis kommen die Modelle vom Ultropaktypus am besten entgegen, doch lassen sich gewöhnliche, gegebenenfalls unverkittete, Objektive mit einer Eigenvergrößerung bis zu $10 \times$ ohne jede Schwierigkeit verwenden. Besondere Beleuchtungskondensoren sind entbehrlich.

Der Heizkörper des Tisches, Abb. 1, ist ringförmig ausgebildet und relativ klein, da kein Interesse dafür spricht, die Wärmekapazität überflüssig hoch zu machen, vielmehr ist es günstig, wenn der Heiztisch schnell wieder auf

Zimmertemperatur gebracht werden kann. Dafür dienen bei gegebene Messingkühlringe.

In der Fassung der Heizspule laufen auf Schwalben schwanznuten die Objekträgerschlitten für Durchsicht und Aufsicht. Zur Verbesserung des Temperaturausgleichs gleitet beim Durchsichtsschlitten das Präparat in einer schmalen Führung, es ist bis auf die Aussparung zur Durchsicht von Metall umgeben und nach oben von einem Glasfenster geschützt. Damit jede Stelle des Präparats in das Gesichtsfeld gebracht werden kann, sind Schwalbenschwanzführung und Objekträger senkrecht zueinander verschiebbar, eine Feinregulierung ist entbehrlich und wegen der vorkommenden hohen Temperaturen unüblich. Für den Aufsichtsschlitten ist zur Verringerung der Wärmestrahlung eine Kappe mit Glasfenster vorgesehen.

Beide Schlitten enthalten Bohrungen für den gleichen Thermometersatz, die Kugel wird mit Kupferschablonenblech wärmeleitend eingedichtet. Kommen hohe Temperaturen zur Anwendung, so darf das Thermometer bei Zimmertemperatur nicht zu fest sitzen.

Beim Durchsichtsschlitten ragt das Quecksilbergefäß naturgemäß nicht bis in das Gesichtsfeld hinein, beim Aufsichtsschlitten befindet es sich in dessen Zentrum.

Zum Beheizen dient der Strom des Stadtnetzes, man reguliert ihn am bequemsten wie folgt: Die Stromquelle wird über einen Widerstand von 100Ω (für 220 V) kurzgeschlossen, an diesem Widerstand greift man geeignete Stufen ab, die sich überschneiden, so daß man mit dem beigegebenen Drehwiderstand von 50Ω jede beliebige Stromstärke herstellen kann, wenn man diesen in Serie schaltet. An Stelle des Widerstands mit festen Stufen kann man auch einen Schiebewiderstand in Potentiometerschaltung kurzschließen. Die Stromstärke wird in Hundertstel Ampere abgelesen, sie gibt einen Anhalt darüber, wie hoch die Heiztischtemperatur maximal ansteigen kann. Man heizt mit stärkerem Strom an und geht unterhalb der gewünschten Temperatur auf die empirisch ermittelte Amperezahl zurück.

Die Temperaturdefinition ist bei Benutzung des Durchsichtsschlittens bereits sehr befriedigend, immerhin ist das Gesichtsfeld bei höheren Wärmegraden etwas kälter als die peripheren Anteile. Es ist an sich leicht, die notwendige Korrektur nach der unten angegebenen Methode zu bestimmen,

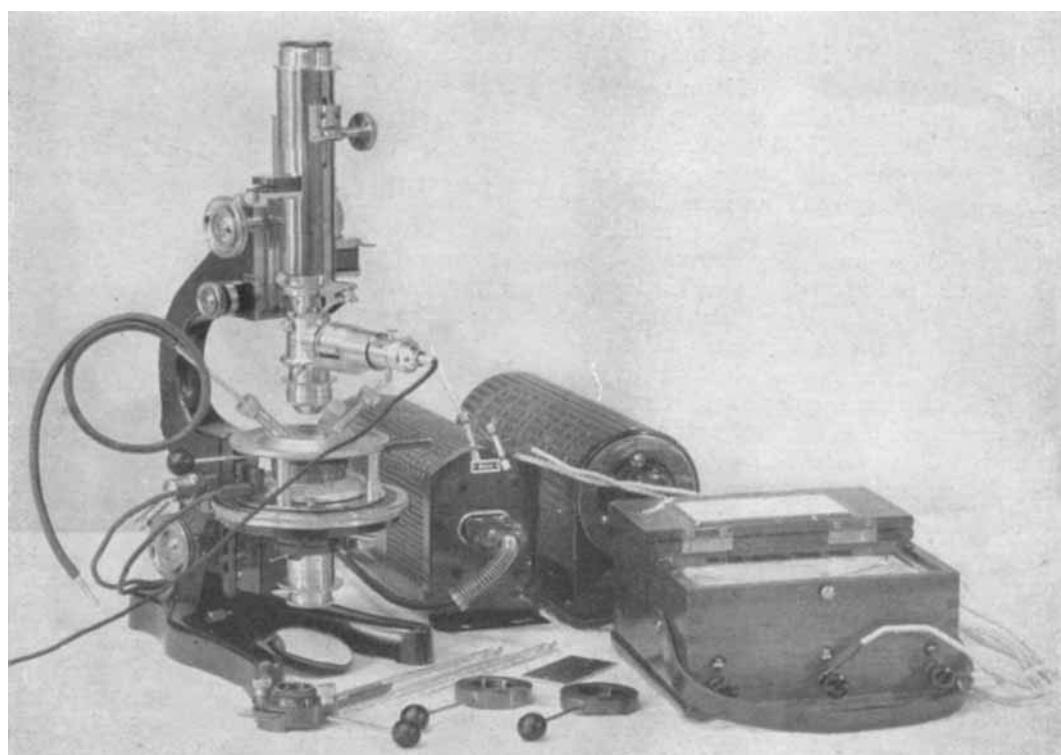


Abb. 1. Heiztisch mit Manipulatoraufsatz zur thermo-elektrischen Temperaturmessung.
Vorn Aufsichtsschlitten mit Quecksilberthermometern und Kühlringen.

doch ist der Durchsichtsschlitten von vornherein nicht für exakte Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer bestimmt. Hierfür dient der Aufsichtsschlitten. Der Vorzug der Durchsicht liegt darin, daß man die optischen Erscheinungen zwischen gekreuzten Nikols exakt beobachten kann, in der Aufsicht werden die Töne notwendigerweise aus optischen Gründen verändert und die Grenzen (der Farbgebiete, nicht die Phasengrenzen!) verwischen, doch erkennt man das in der Durchsicht einmal Gesehene mühelos wieder.

Soll der Durchsichtsschlitten für besondere Untersuchungen verwendet werden, so erhält er einen weiteren isolierten Aufsatz, der drei Tuben für Spezialinstrumente trägt. Der erste Tubus dient zur Einführung eines Thermoelements, mit dem die Temperatur an jeder Stelle des Präparats gemessen werden kann, der zweite für Impfstifte, Capillarpipetten usw., der dritte nimmt die Olive eines Metallschlauchs auf, durch den aus einem Föhnapparat warme oder kalte Luft aufgeblasen werden kann. Durch Aufblasen wärmer oder kalter bzw. gekühlter Luft setzt man mit großem Vorteil die Temperatur des Präparats vorübergehend herauf oder herab, ohne die Heiztischtemperatur im ganzen beeinflussen oder regulieren zu müssen. Bei thermoelektrischen Messungen kann das Element auch durch die beiden anderen Tuben hindurch sicher fixiert werden.

Nimmt man vom Durchsichtsschlitten die obere Glasplatte ab, so besitzt man eine für Uhrglas- oder für Versuche mit dem Tropfen auf dem Objektträger ideale Unterlage: die Wärme wird von der Peripherie zugeführt, so daß Lösungen in der erwünschtesten Weise langsam von den Rändern her eintrocknen. Hängt man in die zentrale Bohrung einen Glasbecher ein, so hat man eine vollkommene Sublimationskammer, die nach Bedarf evakuierbar eingerichtet werden kann. In entsprechender Weise lassen sich fast beliebige Reaktionen mit den kleinsten Mengen unter ständiger Kontrolle mit dem Mikroskop durchführen, da der verfügbare Raum ausreicht, um u. U. sogar ad hoc geblasene Geräte mit Rührung, Gasleitung usw. anzubringen.

Daher kann dem ursprünglich für die Polymorphieuntersuchungen des Verfassers konstruierten Instrument in seiner heutigen, in Verbindung mit den Optischen Werken Leitz-Wetzlar entwickelten Form, mit Recht der Name eines chemischen Mikromanipulators gegeben werden.

Natürlich lassen sich ohne weiteres sämtliche von anderen Autoren angegebenen Hilfsgeräte auch mit dem beschriebenen Modell verwenden.

2. Die mikroskopische Schmelzpunktsbestimmung.

Da die Frage der Fehlerquellen bei der mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung völlig geklärt ist, kann diesbezüglich auf die Literatur (20) verwiesen werden. Manche Fachleute sind heute zu der vom Verfasser schon früher empfohlenen und an sich längst bekannten Methode (21) übergegangen, auf jede allgemeine Korrektur in Form von Tabellen oder graphischen Darstellungen zu verzichten und nur noch die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt einer Testsubstanz und dem der Probe zu ermitteln. Dieses Verfahren bietet sich bei der mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung deshalb als das einzige kunstgerechte dar, weil hier Test und Probe in so unmittelbare Nachbarschaft gebracht werden können, daß man von dieser Seite Fehler, die die reine Meßgenauigkeit beeinflussen, nicht mehr zu gewärtigen hat. Damit entfällt ein für allemal die Sorge um den herausragenden Faden, um die Hysteresis, um Fixpunktsverlagerungen, Kaliberfehler, ungleichförmige Erwärmung usw. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Beschaffung geeigneter Testsubstanzen, da nicht jedes Laboratorium in der Lage ist, diese in genügender Auswahl selbst herzustellen und zu eichen. Derartige Testsubstanzen mit garantiertem Schmelzpunkt sollten in zweckmäßigen Zusammenstellungen in den Handel gebracht werden.

Das Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung durch Vergleich hat den besonderen Vorteil, daß man auf diese Weise auch die Schmelzpunkte zersetzlicher Sub-

stanzen mit einer sonst nicht erreichbaren Genauigkeit bestimmen kann, weil der durch das in solchen Fällen nötige schnelle Anheizen bedingte Fehler sich wieder heraushebt.

Die Schmelzpunktsbestimmung mit dem Mikroskopheitzisch wird in bekannter Weise vorgenommen (19, 20). Als Unterlage kann zwecks möglichst guter Wärmeübertragung bei Aufsichtsbeleuchtung ein Metallstreifen dienen, doch genügt meistens der Glasobjektträger, gegebenenfalls aus Jenaer Glas oder in besonderen Fällen aus Quarz (22). Ist man im Besitz von nicht gar zu geringen Substanzmengen, so empfiehlt es sich, im Gesichtsfeld einige Hundertstel Milligramm zu verteilen und das Pulver mit dem Deckglas oder bei sehr kleinen Mengen mit einem Deckglasfragment zu bedecken. Es ist irrig, zu glauben, die Deckglasmethode sei notwendigerweise auf relativ große Mengen angewiesen. Man beobachtet auf diese Weise deutlicher und erhält ohne weiteres ein Schmelzpräparat, an dem man nach dem Erstarren den gefundenen Schmelzpunkt kontrolliert. Der Schmelzvorgang an einem Deckglaspräparat gewährt aber einen ungleich tieferen Einblick als das Verhalten eines Pulvers bei der Verflüssigung.

Schmelzpunkte und kristallographische Eigenschaften lassen sich freilich an durch Sublimation erhaltenen Einzelkristallen von weniger als $1/1000$ mg bestimmen, man darf aber dabei nicht vergessen, wieviel Material als Sublimationsgut vorhanden sein muß, um solche Tausendstel-Milligrammkristalle zu erzeugen.

Die Vergleichssubstanz kommt entweder auf das Deckglas und wird mit einem zweiten kleineren bedeckt, oder unmittelbar neben die Probe auf den Objektträger. Sehr praktisch sind u. U. die vom Verfasser benutzten „Schmelzpunkts-Objektträger“, die mehrere eingeschliffene Grübchen für Test und Probe dicht nebeneinander enthalten (23).

3. Die Behandlung der Substanzen.

Je nachdem, ob man lediglich identifizieren bzw. vergleichen will, oder ob man morphologische Untersuchungen um ihrer selbst willen auszuführen wünscht, wird man bei der Behandlung der Substanzproben verschieden vorgehen.

Jedenfalls unterrichtet man sich durch einen Versuch darüber, in welchem Temperaturbereich die zu untersuchende Probe einige Zeit im unterkühlten Zustand verharrt, was am einfachsten derart geschieht, daß man nach der Schmelzpunktsbestimmung bei sinkender Temperatur beobachtet. Eine der wesentlichsten Voraussetzungen für den Vergleich zweier Substanzen beim Erstarren bildet die Temperaturgleichheit, da das Bild einer erstarrten Schmelze sich mit dem Unterkühlungsgrad wegen der wechselnden Kristallisationsgeschwindigkeit erheblich verändert. Am einfachsten bringt man die zu vergleichenden Substanzen auf denselben Objektträger. Die Verschiedenheit des Erstarrungsvorgangs bei wechselnder Unterkühlung ist kein Mangel der Methode, sondern eher ein Vorzug, wenn man sich durch Beobachtung bei mehreren Erstarrungstemperaturen davorichert, zufällige Ähnlichkeiten zu überschätzen.

Eine nähere Schilderung der im einzelnen auftretenden, äußerst charakteristischen Phänomene kann hier leider aus Raumangel nicht gegeben werden; es muß genügen, sie summarisch zu kennzeichnen.

a) Die Kernzahl. Nach dem oben Gesagten ist die Kernzahl allein kein eindeutiges Charakteristikum vieler Substanzen, man wird sie indessen mit Vorbehalt als Kriterium verwenden können.

b) Die Kristallisationsgeschwindigkeiten (K.G.) lassen sich an Deckglaspräparaten mit dem Okularmikrometer ausreichend genau und bequem messen. Sie sind in hohem Maße vom Reinheitsgrad abhängig, reinere Proben zeigen stets die höhere K.G.

c) Der Erstarrungsmechanismus (23a).

1. Bereits beim ersten Sichtbarwerden der Kristallkeime ergeben sich wichtige Unterschiede. Gewisse Stoffe

Abb. 2—4.

Polymorphe Enolformen des Acetyl-dibenzoylmethans, aus der Schmelze wachsend.
(20°).

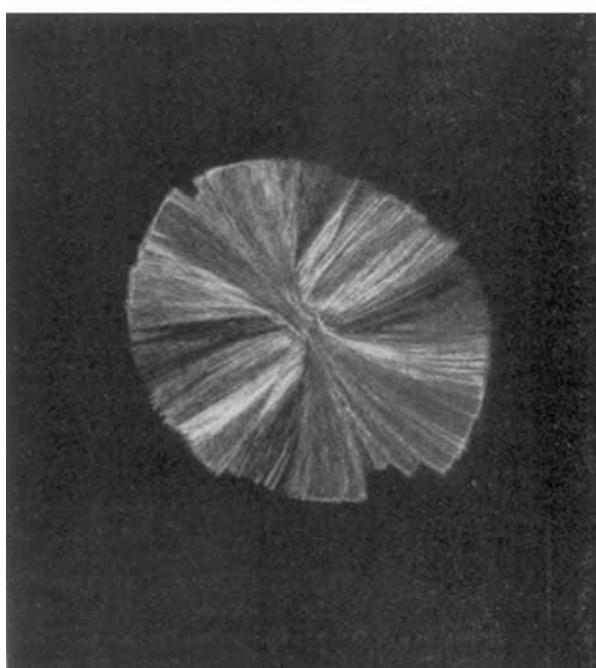


Abb. 2. 48×
Schnup. 57°, feinfaserig, typisch sphärolithisch, gekreuzte Nikols.

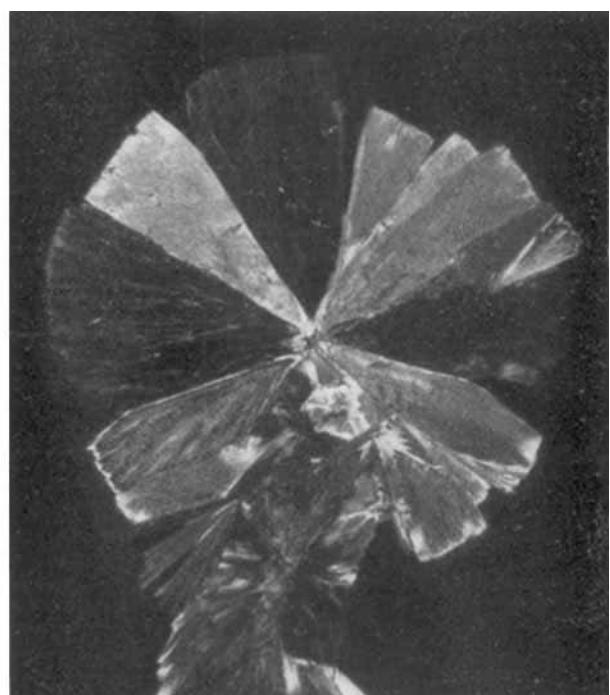


Abb. 3. 48×
Schmp. 59°, fächerartig, typisch großflächig, gekreuzte Nikols.



Abb. 4. 48×
Schmp. 80°, feinfaserig, Wachstumsfront verwickelt, gewöhnl. Licht.

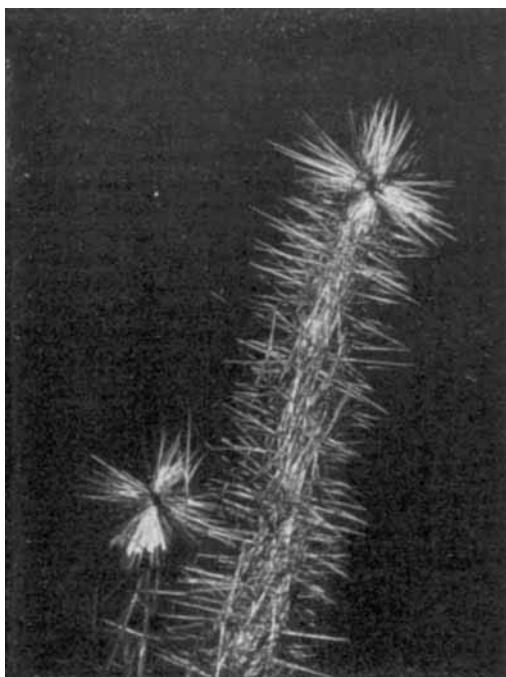


Abb. 5. 80×

Triketo-form des Acetyl-dibenzoylmethans, aus der gleichen Schmelze wachsend (20°). Typisch nadelförmig. Nikols gekreuzt.

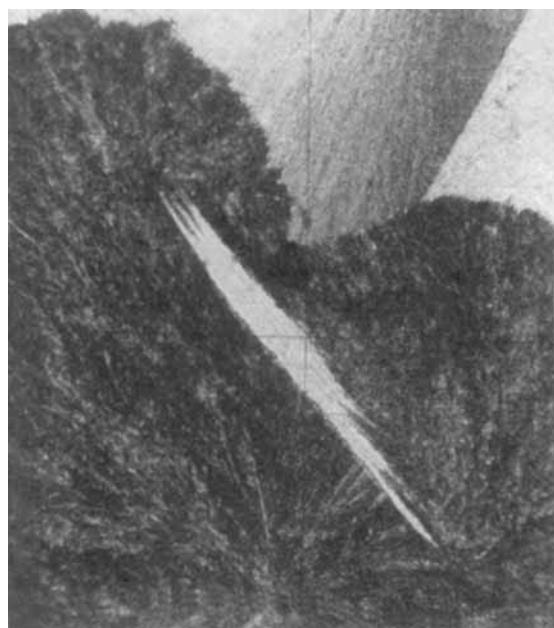


Abb. 6. 40×

←
In der Mitte helle Nadel der 45° -Form,
schon in Metamorphose begriffen, um-
geben v. d. 55° -Form,
rechts ob. 54° -Form.

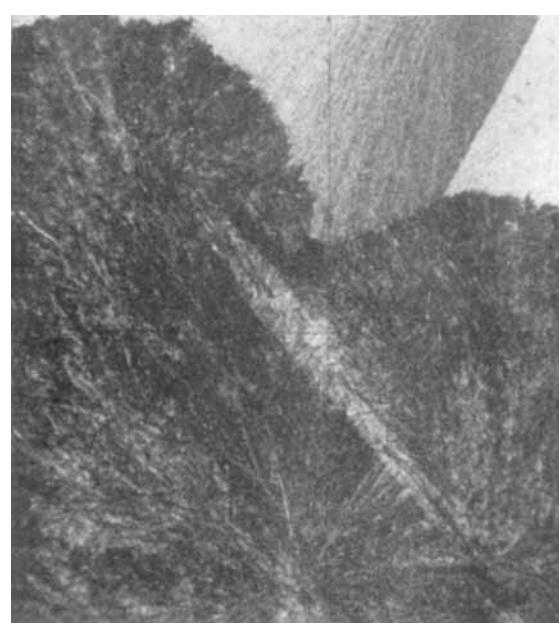


Abb. 7. 40×

→
Wenige Minut. spä-
ter, Umwandlung der
 45° -Form beendet,
 54° -Form neben der
stabileren 55° -Form
noch unverändert.

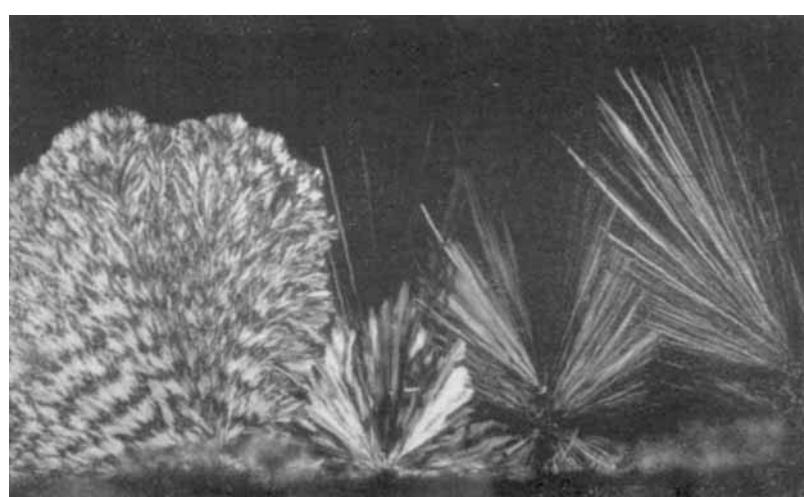
Abb. 6 und 7. Drei metastabile Formen des p' -Methylchalkons. Nikols gekreuzt.

Abb. 8. 48×

Zwei metastabile Formen
des Trilaurins. Ganz links
Mod. I B, Schmp. 46° ,
rhythmiscl gebändert durch
Faserdrillung, Mitte links
dieselbe, ohne Faserdrillung.
Mitte rechts und ganz rechts
Mod. II A, Schmp. $37,5^\circ$.
Bei etwa 30° in der
Schmelze wachsend, Nikols
gekreuzt.

bilden vorzugsweise an den Deckglasrändern (Phasengrenzen) Kristallkeime, andere nicht. Vielfach sind die Keime im Entstehungszustand kristallographisch gut ausgebildet, während des Erstarrens ergeben sich verwickeltere Wachstumsformen.

2. Nach einiger Zeit pflegt sich innerhalb einer erstarrenden Schmelze vom Kristallisationszentrum aus eine charakteristische Wachstumsfront gegen die Schmelze auszubilden, die sich dann längere Zeit gleich bleibt. Sie kann z. B. ganzrandig, fein oder grob gekerbt, gezackt, regelmäßig oder unregelmäßig sein.

3. Das Bild der erstarrten Schmelze ist charakterisiert durch die Natur der aufbauenden Elemente. Im Umkreis um jedes selbständige Kristallisationszentrum findet man ein Gebilde, das im Extremfall entweder einen Einkristall oder ein unentwirrbares Konglomerat von sekundär durch Abspaltung entstandenen, nadelförmigen oder auch anders gestalteten Kristalliten besteht. Je nachdem, ob sich um ein Kristallisationszentrum vorzugsweise radial angeordnete, mehr oder weniger feinfaserige Elemente oder größere Flächen entwickeln, spricht man von sphärolithischen oder von großflächigem Wachstum.

4. Besonderheiten. Der Erstarrungsmechanismus ist u. U. gegen neu auftretende Phasengrenzen (beim Erstarren ausgeschiedene Gasblaschen) äußerst empfindlich (vgl. Abb. 4). Manchmal findet ferner innerhalb enger Temperaturgrenzen ein plötzlicher Umschlag des Erstarrungsmechanismus statt, wodurch meist das Auftreten neuer polymorpher Formen angezeigt wird. Ferner findet man an den Deckglasrändern typische Phänomene, indem manche Kristallisationen die Schmelze in auffälliger Weise ansaugen, andere dagegen nicht.

5. Die an Deckglaspräparaten auftretenden Polarisationsstöne sind natürlich von der Dicke der kristallisierten Phase abhängig und mit ihr wandelbar. Man findet jedoch leicht solche Töne heraus, die für bestimmte Substanzen bzw. für bestimmte Formen charakteristisch sind und nur bei diesen vorkommen.

6. Die Impfwirkung. Jedenfalls ist zu prüfen, ob zwei Substanzen wechselseitig auf ihre Schmelzen eine kristallisationsanregende Wirkung ausüben. Der Versuch ist, falls er negativ ausfällt, absolut beweisend für die Nichtidentität, fällt er positiv aus, so sind verschiedene Umstände zu beachten (s. u.).

Eine genauere Beschreibung kann hier nicht gegeben werden. Soweit einzelne gut ausgebildete Flächen auftreten, können natürlich sämtliche eigentlichen kristallographisch-optischen Methoden angewendet werden, man kann Winkel, Auslöschung, Achsenkreuz, Doppelbrechung u. a. m. bestimmen.

Selbstverständlich wird man den Schmelzpunktsvergleich und die Mischprobe nicht außer acht lassen. Während aber bekanntlich die Mischprobe nicht allzu selten versagt, gibt es wahrscheinlich nicht zwei chemisch verschiedene Stoffe von annähernd gleichem Schmelzpunkt, deren erstarrende bzw. erstarrte Schmelzen einander so ähnelten, daß man sie miteinander verwechseln könnte.

Handelt es sich um eigentliche Morphologieuntersuchungen, so wird man bestrebt sein müssen, möglichst viele der verschiedenen polymorphen Formen aufzufinden und ihre Erzeugung in die Hand zu bekommen. Wie oben schon erwähnt, besteht das wichtigste Mittel dafür im Animpfen mit strukturverwandten Substanzen.

Hier kann auf die fragliche Methodik nur soweit eingegangen werden, als es für orientierende Beobachtungen nötig ist.

Da das Auftreten verschiedener Keime in der gleichen Schmelze, ebenso wie die Keimbildung an sich,

häufig von der Vorgeschichte der betreffenden Probe abhängt, kann es geschehen, daß von zwei Proben der gleichen Substanz die eine stets metastabil, die andere stets stabil erstarrt, obgleich beide Proben zunächst den gleichen Schmelzpunkt, nämlich den der stabilen Modifikation zeigten. Man impft dann die unterkühlten Schmelzen wechselseitig mit Partikeln beider Kristallisationen an, um festzustellen, ob die Kristalle in beiden Schmelzen wachsen. Ist dies der Fall und sind die Schmelzpunkte paarweise gleich, so kann die chemische Identität beider Proben als gesichert gelten.

Zum Impfen bedient man sich eines etwa 1 mm starken, also noch starren Glasfadens, den man unmittelbar vorher in der Sparflamme haarfein auszieht. Man entnimmt eine Spur Substanz vom Deckglasrand und bringt sie, ohne im mindesten zu reiben oder zu kratzen, an den Rand der zu prüfenden Schmelze.

Um störende Keime stabiler Formationen auszuschalten, kann man die Präparate selbst thermisch altern, d. h. sie einige Zeit höheren Temperaturen aussetzen, oder man kann die Proben nach *J. Meyer* und *W. Pfaff* (7) filtrieren. Oft hilft man sich dadurch, daß man zum Arbeiten mit einzelnen Schmelztröpfchen übergeht, die aus auf den Objektträger aufgestreuten Einzelkristallen entstehen und zufällig keine Kristallisationsneigung besitzen.

Keinesfalls darf also deshalb auf Nichtidentität geschlossen werden, weil eine der zu vergleichenden Proben zufällig gewisse metastabile Formen nicht spontan ausbildet. Es kann sogar vorkommen, daß bei Anwesenheit von an sich geringen Beimengungen die jeweils stabileren Modifikationen nicht zu erhalten sind. Gerade dann ist die morphologische Untersuchung von besonderem Wert, da man wegen der dann auftretenden, ungewöhnlich tiefen Schmelzpunkte u. U. zu ganz irrtümlichen Schlüssen gedrängt würde. Gerade in solchen Fällen versagt manchmal auch die Impfmethode, weil die Schmelzen auf jeden, auch ganz unspezifischen Kristallisationsanreiz mit der Ausbildung der durch die jeweilige Erstarrungstemperatur begünstigten Modifikation antwortet.

Als Beispiel für die Anwendung der Methode zur Identifizierung von Substanzen fraglicher Konstitution bzw. Konfiguration kann eine Arbeit von *B. Helferich* und *H. Bredereck* (24) über die Synthese eines Cellobiosederivats genannt werden. An Sublimaten hat später *L. Kofler* (3, 19) entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Von der Verschiedenheit der einzelnen Modifikationen der gleichen Substanz, des durch die Arbeiten von *L. Claisen* klassisch gewordenen Acetyl-dibenzoylmethans bzw. seiner Enolformen, geben die Abb. 2, 3, 4 und 5 eine Vorstellung, wobei wegen des Wegfalls der Polarisationsfarben noch viele Kennzeichen mangeln. Die Abb. 6 und 7 zeigen die Verschiedenheit der Umwandlungsgeschwindigkeit verschiedener Formen einer Substanz. Abb. 8 dient als Beispiel für den Polymorphismus eines natürlichen Fetts, des Tri-Laurins. Eine ins einzelne gehende, kristallographische Untersuchung an den korrespondierenden Modifikationen zweier Homologer (Dibenzoyl- und p-Methyl-dibenzoyl-methan-Enol) ist von *S. Rösch* (25) ausgeführt worden.

Schließlich mag in kurzen Stichworten das allgemeine Bild der systematischen, morphologischen Verwandtschaftsbeziehungen, wie es sich zur Zeit darbietet, skizziert werden:

Die grundlegenden Begriffe sind schon von *P. Groth* (26) geprägt worden. Als Morphotropie bezeichnet man den gesetzmäßigen Gestaltwandel in Abhängigkeit vom Molekülbau. Korrespondierende Formen sind solche, die einander morphologisch entsprechen, also im weitesten Sinne

isomorphe Modifikationen. Eines der wichtigsten, aber nicht das einzige Korrespondenzkriterium ist die Impfwirkung. Die letzte Entscheidung in Zweifelsfällen kann nur die kristallographische Vermessung bringen, doch liegt ein sicheres Anzeichen für die Richtigkeit der unter allen Vorsichtsmaßregeln getroffenen Zuordnungen darin, daß die über zahlreiche artverwandte Substanzen sich erstreckenden Beziehungen in sich völlig widerspruchsfrei sind. Die Morphologie einer organischen Substanz wird, wie oben schon betont, nicht durch die Kenntnis einer einzelnen, der jeweils stabilsten Modifikation gewonnen. Will man zwei Substanzen morphologisch miteinander vergleichen, so ist zunächst die Vorfrage zu entscheiden, welche Modifikationen direkt miteinander vergleichbare, bzw. ob überhaupt vergleichbare, im Sinne von *Groth* korrespondierende Modifikationen vorhanden sind.

Da nun, wie die Erfahrung lehrt, die stabilen Formen zweier strukturverwandter Stoffe nur in seltenen Fällen korrespondierende sind, müßten schon aus diesem Grunde die meisten Versuche, rationelle Schmelzpunktsbeziehungen zwischen stabilen Modifikationen aufzufinden, scheitern. Das ist leicht einzusehen, wenn man sich klar macht, daß zwischen dem Schmelzpunkt einer metastabilen und dem einer stabilen Modifikation der gleichen Substanz Differenzen von 70° und mehr zu finden sind.

Eine der ersten Aufgaben der systematischen Formlehre ist es offenbar, zu prüfen, wie weit man Konstitution und Konfiguration bei organischen Substanzen abwandeln kann, ohne daß die Möglichkeit des direkten Vergleichs verschwindet. Dabei leuchtet von vornherein ein, daß eine bestimmte Molekülvariation, z. B. der Austausch von H gegen CH₃, einen um so einschneidenderen Erfolg haben wird, je kleiner das abgewandelte Molekül an sich ist, und je mehr die Symmetrie dadurch betroffen wird: Benzol und Toluol werden kaum korrespondierende Formen zu bilden vermögen, während dies bei Chalkon und p'-Methylchalkon der Fall ist. Hierin liegt der Grund dafür, daß Morphologieuntersuchungen sich leichter an verhältnismäßig kompliziert gebauten Substanzen ausführen lassen als an gar zu einfachen. Man kann also die Frage stellen, welche Derivate mit ihren Stammsubstanzen noch korrespondierende Formenpaare zu bilden vermögen; die betreffenden Molekülvariationen können dann als morphotropisch bezeichnet werden. Es sind, soweit bisher Resultate vorliegen, die folgenden:

1. Einfache Substitution. Wasserstoffatome lassen sich gegen Alkylreste, Hydroxyl-, Methoxyl-, Halogen-, Nitro- oder Aminogruppen austauschen, doch zeigt sich deutlich, daß dabei eine Abhängigkeit vom Substitutionsort vorhanden ist. Von den vier kristallisierten, im Kern methylierten nächsten Homologen des Chalkons bilden nur zwei, das m- und das p'-Methylchalkon, Formen aus, die mit Modifikationen des einfachen Chalkons korrespondieren (27). Wie groß die Alkylreste sein dürfen, hängt von der Natur des Gesamt moleküls und auch vom Grad der Kettenverzweigung ab.

2. Komplizierte Substitution. Kann ein Wasserstoffatom sowohl gegen den einen wie gegen den anderen Substituenten ausgetauscht werden, so besteht u. U. noch zwischen beiden Derivaten morphologische Verwandtschaft, wie zwischen p'-Methylchalkon und p'-Methoxy-chalkon.

Auch wenn zwei verschiedene Wasserstoffatome gegen verschiedene Substituenten austauschbar sind, bleibt die Verwandtschaft manchmal erhalten, so bilden Chalkon, p'-Methylchalkon und β -Oxychalkon (= Dibenzoyl-methan-Enol) eine Triade von korrespondierenden Formen (28).

Zwischen Benzol-, Thiophen- und Furanderivaten finden sich, was nach den bisherigen Erfahrungen nicht verwundern kann, enge morphologische Beziehungen (29).

Weniger leicht verständlich vom chemischen Standpunkt aus sind klare und, was die Gewinnung neuer Modifikationen anlangt, sehr fruchtbare Beziehungen zwischen Stoffen von chemisch so verschiedener Natur wie Keto-Enolen aus 1,3-Diketonen einerseits, Pyrazolen und Isoxazolen andererseits. Daß diese morphologischen Beziehungen aber nicht zufällig oder gar widersinnig sind, erhellt bei genauerer Betrachtung und bei entsprechender Schreibweise der Konstitutionsformeln (30). Hier liegt ohne Frage die Möglichkeit vor, aus morphologischen Betrachtungen Einblicke in konfigurative Feinheiten zu tun, wie sie auf anderen Wegen kaum gelingen werden.

3. Addition. Daß gesättigte und ungesättigte Verbindungen miteinander morphologisch in Beziehung stehen können, ist an sich seit langem bekannt. Man vermutet z. B. in Dihydro-Derivaten eine Anordnung, die dem energieärmeren von beiden Äthylen-stereoisomeren entspricht. In der Chalkonreihe, die sich auch hier als Modell wieder bewährte, zeigten sich denn auch ganz klare morphologische Verwandtschaftsverhältnisse zwischen Chalkon, p'-Methyl- und p'-Äthylchalkon einerseits, und den zugehörigen Dihydrochalkonen (31) andererseits. Auffällig ist dabei die morphologische Monotonie der Dihydro-chalkone, bei denen weder freiwillig noch im Impfversuch polymorphe Modifikationen auftreten; hier liegt der nicht häufige Fall vor, daß drei stabile Formen einer Reihe offensichtlich dem gleichen Formtypus angehören.

4. Strukturisomerie. Auch Strukturisomere können morphologisch verwandt sein, wenn die Verschiedenheit des molekularen Baues sich nur auf unwesentliche Teile des Moleküls erstreckt. Untersucht wurden bisher Variationen in der Seitenkette, wobei sich z. B. zwischen Propyl- und iso-Propyl, n-Butyl und iso- bzw. tert.-Butyl-derivaten wichtige Beziehungen ergeben (32).

5. Stereoisomerie.

a) Äthylenstereomerie. Hierfür liegt ein Beispiel in der ungemein spezifischen und sicheren Impfwirkung der gewöhnlichen trans-Zimtsäure auf die cis-Zimtsäure-Schmelze vor, die Deutung wird anscheinend anders sein müssen als bei solchen Stoffpaaren, denen man eine entsprechende Molekülkonfiguration zuschreiben kann. Wahrscheinlich geht die Impfwirkung über Molekülverbindungen aus cis- und trans-Form (33).

6. Optische Isomerie. Das wichtigste Resultat der bisher vorliegenden Untersuchungen (34) an den Weinsäure-dimethylestern liegt in der Feststellung, daß Impfbeziehungen bei Antipoden zwar vorhanden sind, aber nur bezüglich bestimmter polymorpher Modifikationen; es ist z. B. leicht, die L-Weinsäureester-Schmelze mit den beiden metastabilen Formen des D-Esters zur Kristallisation anzuregen, die stabile D-Ester-Modifikation aber ist auf die L-Ester-Schmelze ohne jede Wirkung. Der Fall der Weinsäureester bildet, da eine der stabilen D-Form analoge und gleichschmelzende L-Form bis heute nirgends aufgetreten ist, also ein (scheinbares) Paradoxon, in dem zwei chemisch identische und in isotropen Zuständen nur optisch verschiedene Stoffe ganz verschiedene „stabile“ Schmelzpunkte haben (61° und 48°). Wäre nicht zeitlich die stabile und wenig bekannte hochschmelzende D-Ester-Modifikation viel später aufgetreten als die metastabile, so würde man vermutlich viel eher auf die prinzipielle Bedeutung morphologischer Betrachtungen aufmerksam geworden sein. Die Impfwirkung der Antipoden geht wahrscheinlich, so wie die der Äthylenstereoisomeren, über Molekülverbindungen, also über echte Racemate.

7. Von prinzipiell größter Bedeutung ist schließlich die Impfwirkung von Polymeren auf die Schmelzen von Monomeren (35). Sie wurde besonders bei der cis-Zimt-

säure und den Truxill- bzw. Truxinsäuren einerseits, beim p'-Methylchalkon und den entsprechenden Truxill- bzw. Truxinketonen andererseits untersucht. Was die Impfwirkung (I.W.) der Dimeren anlangt, so zeigte sich folgendes:

- Die I.W. ist spezifisch, d. h. das Dimere erzeugt in der monomeren Schmelze überhaupt keine, oder aber eine ganz bestimmte Modifikation.
- Strukturisomere Dimere vermögen in der monomeren Schmelze verschiedene polymorphe Modifikationen zu erzeugen.
- Die Lichtpolymerisation der festen, polymorphen Modifikationen führt in der Hauptsache zu solchen Dimeren, welche dann in der monomeren Schmelze diejenigen polymorphen Modifikationen hervorrufen, aus welchen sie entstanden sind.

Mit dieser letzten Feststellung ist einerseits die Aufklärung zahlreicher Irrtümer gelungen, andererseits eröffnet sich die Möglichkeit, Ansätze bezüglich des konfigurativen Feinbaus der polymorphen Formen zu machen, die sich strukturanalytisch nachprüfen lassen sollten. Von morphologischer Verwandtschaft im engeren Sinne kann nur bei den unter Ziffer 1—4 abgehandelten Molekülvariationen gesprochen werden. Verfasser bezeichnet daher auch Formenpaare, wie sie unter 5—7 besprochen sind, nicht als korrespondierende, sondern als analoge, um den Unterschied zu kennzeichnen.

Die eigentlichen Morphologieuntersuchungen erschöpfen sich keineswegs mit der einfachen Feststellung korrespondierender Formenpaare. Auch deren exakte, kristallographische Beschreibung, so notwendig und wünschenswert sie ist, würde vorläufig noch nicht weiterführen. Es wird vielmehr zunächst nötig sein, möglichst zahlreiche Gruppen von konstitutiv und konfigurativer verwandten bzw. analogen Stoffen mit möglichst einfachen Mitteln durchzuforschen, um das „Verwandtschaftsnetz“, welches sie untereinander verknüpft, in den Grundzügen kennenzulernen.

Ausblick.

Von einer allgemeinen Einführung morphologischer Methoden und Betrachtungsweisen dürfen manche Fortschritte für die organische Chemie erwartet werden. Die Identifizierung von reinen Stoffen wird vereinfacht und verbessert. Eine winzige Substanzprobe oder ein einmal wiedergegebenes Mikrophotogramm vermag bei gleicher, ja bei höherer Sicherheit des Ergebnisses umständliche und zeitraubende Untersuchungen zu ersetzen. Morphologische Methoden greifen dort ein, wo bei konstitutiv und konfigurativer allzu wandelbaren Stoffen alle anderen, mit isotropen Zuständen arbeitenden Methoden versagen. Von der Bedeutung kristallmorphologischer Untersuchungen für die Erforschung des Zusammenhangs zwischen Form und Formel der Kohlenstoffverbindungen (36) besonders zu reden, wäre überflüssig, wenn dieses eine Kernproblem der Materie nicht bis heute allzuwenig beachtet würde.

Es hat aber auch den Anschein, als ob sich die Biologie bei ihren letzten Problemstellungen neben der lange Zeit allein herrschenden, funktionalen, einer mehr morphologischen Betrachtungsweise zu bedienen begönne. Die Konzeption der Organisatoren von *Speman* und gewisse Ergebnisse der Chromosomenforschung (37) lassen es möglich erscheinen, daß der organischen Chemie künftig Aufgaben erwachsen können, für deren Lösung eine ganz allgemeine Entwicklung der vergleichenden Morphologie der Kohlenstoffverbindungen die unerlässliche Voraussetzung bildet. Schließlich mögen die von organischen Chemikern entdeckten neuen Gesichtspunkte bezüglich der Keimbildung in unterkühlten Schmelzen auch dem Petrographen oder dem Geochemiker Anregungen geben.

Die hier geschilderten Methoden genügen vor allem den Bedürfnissen des Chemikers, der seine vornehmste Aufgabe darin sieht, sei es durch Sichtung des Vorhandenen, sei es durch den Aufbau zweckmäßiger Modelle, das Material zu schaffen, an dem die gekennzeichneten stofflichen Probleme in ihren Einzelheiten erforscht werden können, nachdem sie in den Grundlagen klar zutage getreten sind. Nichts wäre wünschenswerter, als wenn die gewonnenen Ergebnisse mit möglichst vielen unabhängigen und womöglich quantitativen Methoden nachgeprüft würden.

Schrifttum.

- (1) V. M. Goldschmidt, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristalphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **28**, 169 [1897]. — Vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, Berlin 1922, S. 135. —
- (2) Behrens-Kley, Organische Mikrochemische Analyse, Leipzig 1922; L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1914; H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Berlin 1933. —
- (3) L. Kofler, A. Kofler u. A. Mayrhofer, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, Leipzig und Wien 1936; R. Kempf, Sublimieren, in Houben-Weyl, Arbeitsmethoden, Leipzig 1925, Bd. I, S. 663. —
- (4) A. Schleede, Jung u. Hettich, Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 479 [1929]; **4**, 207 [1929]. —
- (5) C. Weygand, P. Koch u. F. Schächer, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 234 [1935]. —
- (6) G. Tammann, Die Aggregatzustände, Leipzig 1922. —
- (7) E. Biilmann u. A. Klit, Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **XII**, Heft 4 [1932]. —
- (8) J. Meyer u. W. Pfaff, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 257 [1934]; **222**, 382 [1935]. —
- (9) R. Fricke, Kolloid-Z. **68**, 165 [1934]. —
- (10) C. Weygand, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 265 [1935]; K. Schaum, Liebigs Ann. Chem. **411**, 192 [1916]; Z. anorg. allg. Chem. **120**, 257 [1921]; C. Weygand u. H. Baumgärtel, Liebigs Ann. Chem. **469**, 227 [1929]. —
- (11) C. Weygand u. H. Baumgärtel, ebenda **469**, 225 [1929]. —
- (12) C. Weygand, ebenda **472**, 144 [1929]; Z. anorg. allg. Chem. **224**, 266 [1935]. —
- (13) Th. Zinke, Liebigs Ann. Chem. **159**, 377ff. [1871]; C. Weygand u. L. Mensdorf, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 1838 [1935]. —
- (14) C. Weygand u. W. Grünzig, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 304 [1932]. —
- (15) Vgl. 11, S. 241. —
- (16) C. Weygand u. L. Mensdorf, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 1825ff. [1935]. —
- (17) C. Weygand, ebenda **62**, 2604ff. [1929]. —
- (18) Vgl. 11, S. 242ff. —
- (19) G. Klein, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 192; L. Kofler u. H. Hilbck, Mikrochemie **9**, 38 [1931]; C. Weygand u. W. Grünzig, ebenda **10**, 1 [1931]; L. Kofler, ebenda **15**, 242 [1934]; vgl. auch 3. —
- (20) Vgl. 3, ferner H. Linser, Mikrochemie **9**, 253 [1931]. —
- (21) A. Reissert, Ber. dtsc. chem. Ges. **23**, 2242 [1890]; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl. S. 139. —
- (22) A. Michael, Liebigs Ann. Chem. **390**, 58 [1912]; W. Dieckmann, Ber. dtsc. chem. Ges. **49**, 2204ff. [1916]; N. Schoorl, Z. physik. Chem. Abt. A **160**, 158 [1932]; A. Georg, Helv. chim. Acta **15**, 929 [1932]. —
- (23) Zu beziehen durch R. Goetze, Leipziger Glasinstrumentenfabrik. —
- (23a) K. Schaum, Z. anorg. allg. Chem. **120**, 258 [1922]. —
- (24) B. Helferich u. H. Bredereck, Ber. dtsc. chem. Ges. **64**, 2411 [1931]. —
- (25) S. Rösch, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **65**, 680ff. [1927]. —
- (26) P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Krystallographie, München u. Berlin 1921, S. 277ff. —
- (27) C. Weygand u. F. Schächer, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 227ff. [1935]. —
- (28) C. Weygand, Liebigs Ann. Chem. **472**, 155 [1929]. —
- (29) C. Weygand u. F. Strobelt, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 1839 [1935]. —
- (30) Vgl. 28, S. 160ff., ferner C. Weygand, Ber. dtsc. chem. Ges. **62**, 2605 [1929]. —
- (31) C. Weygand, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 272 [1935]. —
- (32) Vgl. 16. —
- (33) C. Weygand u. H. Baumgärtel, Ber. dtsc. chem. Ges. **65**, 693 [1932]; vgl. auch 31, S. 270. —
- (34) C. Weygand, A. Weissberger u. H. Baumgärtel, Ber. dtsc. chem. Ges. **65**, 696 [1932]. —
- (35) Vgl. 31, S. 270. —
- (36) C. Weygand, Z. ges. Naturwiss. **1**, 322 [1935]. —
- (37) U. Dehlinger, Zur Morphologie der Chromosomen, Naturwiss. **23**, 558 [1935].