

D. Zusammenfassung.

Im vorstehenden ist der Versuch gemacht worden, das im Schrifttum vorhandene Untersuchungsgut an Mischbarkeits- und morphologischen Verwandtschaftsbeziehungen typisch organischer Substanzen unter dem Begriff der Isomorphie zu verstehen und zu ordnen, wobei zunächst nur Vollständigkeit im Prinzipiellen nicht hinsichtlich des einzelnen Falles angestrebt wurde (eine ausführliche Behandlung soll in den Fortschritten der Mineralogie folgen).

- Zunächst wurden einige grundlegende allgemeinere Erkenntnisse und Ordnungsprinzipien herausgearbeitet und an Hand geeigneter Beispiele dargelegt. Als solche ergaben sich:
 - Pseudoatomvorstellung und Hydrid-Systematik,
 - Valenzwinkel-einflüsse und Valenzwinkelgerüst,
 - Bautypus und äußerer Formtypus der einzelnen chemischen Molekeln (Bautypus = Typus der molekularen Struktur; Formtypus = allgemeine äußere Form),
 - Molekellassoziate als Kristallbausteine.

Unter Berücksichtigung des Vorstehenden ergaben sich dann die folgenden vier Hauptgruppen der Isomorphie:

- Einfache Isomorphie,
- Polymere Isomorphie,
- Einfache Massenisomorphie,
- Polymere Massenisomorphie.

Einfache und polymere Isomorphie sind gekennzeichnet durch Analogie von Molekelschwerpunktsgitter und molekularem Bautypus, wobei im erstenen Falle Einzelmolekeln A durch Einzelmolekeln B, im letzteren Falle zwei (oder n) Einzelmolekeln A+A durch eine Zweiermolekeln BB ausgetauscht werden. Im Gegensatz zu dieser strengen kristall- und molekularstrukturellen Isomorphie verlangt die Massenisomorphie außer der Analogie der Schwerpunktsgitter nur noch gleichen äußeren Formtypus, nicht hingegen strenge strukturelle Analogie der diadochen chemischen Molekeln. Wiederum können Einzelmolekeln A durch

Einzelmolekeln B ersetzt werden (einfache Massenisomorphie) oder zwei Einzelmolekeln A+A durch eine Doppelmolekeln BB.

Schrifttum.

- P. v. Groth: *Chem. Kristallographie*, Einführung, u. Bde. III-V.
- P. v. Groth: *Elemente d. phys. chem. Krist.* München 1921.
- G. Bruni: *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, Leipzig 1908.
- G. Viseur, Bull. Soc. chim. Belgique **35**, 233 (1924); 427 (1926).
- F. Garelli, s. G. Bruni (2).
- F. Garelli u. G. Ciamician, *Z. physik. Chem.* **13**, 1 (1894); **18**, 51 (1895).
- G. Pascal, Bull. Chim., 4. Ser., **15**, 451 (1914); **37**, 1 (1925).
- W. Muthmann, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **15**, 390 (1889); **17**, 460 (1890); **19**, 357 (1891).
- F. Küster, *Z. physik. Chem.* **17**, 357 (1895).
- O. Lehmann: *Molekularphysik* I, S. 473.
- L. Vignon, Bull. Soc. Chim. [3] **6**, 387 (1891).
- G. Bodländer, *Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont.*, Beil.-Bd. [Abb.] **12**, 89 (1899).
- H. G. Grimm: *Handbuch d. Physik v. Geiger-Scheel* **24**, 519 (1927).
- Grimm, Günther u. Titus, *Z. physik. Chem., Abt. B* **14**, 169 (1931).
- A. Neuhaus, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* Abt. A **101**, 177 (1939).
- F. M. Goldschmidt, *Geochem. Vert. Ges. z. B.* VII.
- H. Steinmetz, *Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr.* **12**, 193 (1927).
- A. Lüttringhaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 888 (1939); **73**, 134 (1940), 73, 145 (1940); *Naturwiss.* **1942**, S. 40.
- R. Kohlhaus u. A. Lüttringhaus, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 897 (1939).
- H. Lettré, *Ergebn. Enzymforsch.* **9**, 1 (1943).
- A. Kofler u. M. Brandstätter, *Z. physik. Chem. (A)* **19C**, 341 (1942).
- P. C. Carey u. J. C. Smith, *J. chem. Soc.* **2**, 1348 (1933).
- S. H. Piper u. Mitarb., ebenda **127**, 2194 (1925), dersel. **129**, 2310 (1926).
- F. Francis, S. H. Piper u. Th. Malkin, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **126**, 21 (1930).
- P. B. Stagle u. E. Ott, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 111, 4404 (1933).
- W. C. Bunn, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 (1939).
- C. Weygand: *Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik* Bd. 2, 111 C.
- Strukturber. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. I, ab S. 691.
- J. B. Guy u. J. C. Smith, *J. chem. Soc.* **1**, 615 (1939).
- P. Niggli: *Lehrb. d. Min. u. Kristallchemie*, 3. Aufl., T. I.
- P. Niggli: *Die Gestalt. Abhandlungen z. allg. Morph.* H. 4, Leipzig 1941.
- C. Weygand u. W. Grünzig, *Z. anorg. allg. Chem.* **206**, 313 (1932); **240**, 313 (1939).
- Ch. E. Clarkson u. Th. Malkin, *J. Chem. Soc.* **1934**, 666.
- Die Gestalt. Abhandlungen z. allg. Morph., H. 1, Leipzig 1940.
- J. Pirsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 1329 (1936).
- A. Neuhaus, ebenda **76**, 531 (1943).
- A. Kofler u. M. Brandstätter, ebenda **75**, 998 (1942).
- Dunken, Judenberg u. Wolf, *Z. physik. Chem., Abt. B* **49**, 43 (1941).
- R. Kuhn, *diese Ztschr.* **55**, 1 (1942).
- A. Neuhaus, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* Abt. A **105**, 162 (1943); *diese Ztschr.* **54**, 525 (1941).
- Mietzsch, *Med. u. Chem.* **3**, 348 (1936).
- Steinkopf u. Ohse, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 14 (1924).
- H. Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta* **20** (1937), **21** (1938), **22** (1939); **25** (1942).
- D. Klein, *Bull. Soc. Min. France* **5**, 260 (1882).
- Bull. Soc. Chim. France **27**, 388 (1920). *Eingeg. 5. November 1943.* [A. 47.]

Mischkristallbildung und Raumbau organischer Verbindungen

Totale Isomorphie*)

Von Doz. Dr. JOSEF PIRSCHE, Wien, Pharmaz.-chem. Univ.-Institut

Bei den anorganischen polaren Verbindungen hat H. G. Grimm die Vorbedingungen für das Auftreten von Isomorphie festgelegt. Demnach sind der Molekelaufbau, der Typus und die Dimensionen der Elementar-epipede jene Faktoren, die den Isomorphismus bedingen.

In der organischen Chemie waren bisher die Voraussetzungen für die Isomorphie durch keine ähnlichen, allgemein gültigen Regeln zu erkennen. Als hinweisender Befund wurde um 1930 folgender Satz aufgestellt: „Nach allen bisherigen Erfahrungen verlangt das Zusammenkristallisieren verschiedener organischer Molekeln besonders enge Strukturbeziehungen zum Molekelaufbau. Schon geringe Änderungen selbst großer organischer Molekeln haben demgemäß meist völligen Verlust der Mischbarkeit zur Folge.“ Diese Einschränkung für die Mischbarkeit ist jedoch durch die weiteren Untersuchungsergebnisse der letzten 14 Jahre hinfällig geworden. Um das Referat kurz zu halten, seien hier nur Teilbefunde aus dem eigenen Arbeitsgebiet wiedergegeben.

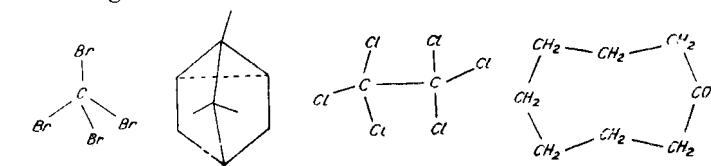
In Anlehnung raumchemischer Vorstellung gelang es, eine stattliche Anzahl organischer Verbindungen mit überaus hohen molaren Schmelzpunkts-ERNiedrigungen aufzufinden. Alle diese Stoffe nähern sich in ihrem Molekelaufbau stark der Kugelform. Bei der Bestimmung der Molardepressionen wurde nebenher die auffällige Beobachtung gemacht, daß alle Verbindungen mit betont sphärischem Molekelaufbau untereinander durchweg Mischkristalle bilden. So zeigen z. B. 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibrom-camphan, beides Verbindungen von fast demselben Schmelzpunkt, in allen Verhältnissen gemischt, Additivität der Schmelzpunkte, also keine Schmelzpunkts-Depression, obgleich die molaren Schmelzpunkts-ERNiedrigungen beider Verbindungen sehr hoch sind und dementsprechend nach der Raoult'schen Beziehung ein starker Abfall der Schmelzpunkte zu erwarten gewesen wäre ($E = 56,8$ u. $80,9$, vgl. Benzol mit $E = 5,0$).

Ebenso bilden, um nur einige Beispiele herauszugreifen, die Körperpaare

	I	II	III	IV	V
Dihydro- α -dicyclopentadien I				Camphan IV	
Dihydro- α -dicyclopentadien I				Isocamphan V	
Dihydro- α -dicyclopentadien I				2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III	
Dihydro- α -dicyclopentadien I				Norcumphene II	
Camphenilon V			Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I	
Camphenilon V			Camphan IV	
Camphenilon V			1,4-endo-Methylen-dehydro-piperidin II	
Camphenilon V			2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III	
Tricyclen IV			Bornylen IV	
Tricyclen IV			Tetrahydro- α -dicyclopentadien I	
Tricyclen IV			2,5-endo-Äthylen-cyclohexanon III	

Mischkristalle, in zahlreichen Fällen ist dabei Additivität der Schmelzpunkte zu beobachten. Die Aufzählung könnte man durch viele Beispiele weiter fortsetzen.

Einmal aufmerksam geworden, wurde im weiteren festgestellt, daß nicht nur kondensierte Ringsysteme mit fast kugeligem Molekelaufbau untereinander, sondern auch mit aliphatischen Verbindungen von annähernd sphärischer Raumfüllung Mischkristalle bilden.



*) Vortragen im Rahmen der „Isomorphiebesprechung“ in Göttingen am 9. Oktober 1943.

So zeigt die aliphatische Verbindung Tetra-bromkohlenstoff mit Tricyclen Mischkristallbildung. Hexachloräthan, dessen Moleköl infolge der starken raumbeanspruchenden Wirkung der Chlor-Atome und der damit verbundenen stärkeren Ausbreitung nach allen drei Raumrichtungen fast gleich stark dimensioniert ist, gibt mit Tricyclen gemischt, sogar Additivität der Schmelzpunkte. Übereinstimmend mit den bicyclischen Verbindungen von sphärischem Raumbau verhält sich die monocyclische Verbindung Cyclo-octanon gegenüber Tetra-bromkohlenstoff und Hexachloräthan ebenso wie gegen sphärisch gebaute Bicyclen, so daß auch über diesen Umweg die Folgerung berechtigt erscheint, daß die Form der Raumbeanspruchung des Cyclo-octanons der Kugelgestalt nahe kommt. Nebenbei bemerkt, weist auch das Cyclo-octanon dieselbe hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigung auf, wie sie bei sphärisch gebauten Molekülen anzutreffen ist.

Es ist also in Anbetracht des größten strukturellen Unterschiedes der Komponenten nur das eine Gemeinsame, nämlich die sphärische Form der Raumbeanspruchung, für die Mischkristall-Bildung verantwortlich zu machen. Dabei ist die Neigung zur Ausbildung von festen Lösungen bei Stoffen von mehr kugeligem Raumbau so stark ausgeprägt, daß diese hier als ausnahmslose Regel auftritt, während bei faden- oder flächen-förmigen Molekülen Mischkristallbildung viel seltener zu beobachten ist.

Nun zum Kernpunkt der Ausführungen. Ein Teil der Chemiker bemüht sich, mittels morphochemischer Methoden durch Hinweis von Impfverwandtschaft kristalchemische Verwandtschaftsbeziehungen aufzudecken. Der Wert dieser Methode ist umstritten und liegt in der raschen Orientierungsmöglichkeit, doch ist in der Ausdeutung der Kontaktbeobachtung hinsichtlich der Isomorphiefrage eine gewisse Vorsicht am Platze. Im Prinzip verschieden davon ist die Betrachtungs- und Bewertungsweise durch die kristallographischen wie röntgenographischen Untersuchungen, wie diese besonders von Mineralogen geübt wird. In ihrer Zielsetzung suchen die Verfechter dieser Richtung den strengen Isomorphie-Begriff im wörtlichen Sinne in der einst erdachten Fassung beizubehalten und haben sich in dankenswerter Weise der Aufgabe unterzogen, für den gesamten Fragenkomplex den Grad der Isomorphie entsprechend eine überschauende Ordnung zu schaffen. Daß aber auch die chemisch-kristallographisch-röntgenographische Auswertung in der Isomorphiefrage manchmal versagen kann, lehren die Fälle von „Isotypie“.

Daß der Begriff „Isomorph“ die Gleichgestaltigkeit in sich schließt, liegt begründet in seiner Definition. Viele weitere Eigenschaften sind zwingend verbunden mit der isomorphen Vertretbarkeit, von denen jedes einzelne Kriterium wohl als notwendig, aber nicht als ausreichend anzusehen ist. Als „vorläufige Kennzeichnung“ morpho-chemischer Verwandtschaft ist z. B. die Impfwirkung von isomorphen Formen aufeinander zu werten, ebenso lassen kristallographische wie röntgenographische Übereinstimmungen auf die Bildungsmöglichkeit von Mischkristallen schließen.

Was aber den Isomorphismus im engsten Sinn als physikalische Gegebenheit besonders auszeichnet, ist die lineare, mit hin streng kontinuierliche Abwandlung gewisser physikalischer Eigenschaften von der einen Stoffkomponente durch die Mischungsreihe hindurch in molarprozentueller Abhängigkeit bis zur zweiten Reinsubstanz. Diese Additivität der physikalischen Eigenschaften scheint wohl die stärkste Beweiskraft für das Vorliegen von Isomorphie zu bilden. Freilich wird der Idealfall von totaler Isomorphie sich ebensowenig verwirklichen lassen, wie es z. B. kein ideales Gas gibt. Doch kann in praxi die Additivität in überaus großer Annäherung erreicht werden. So muß bei totaler Isomorphie das spezifische Volumen nach der Gesellschaftsrechnung zu ermitteln sein, da bei der Mischung weder Kontraktion noch Dilatation statthaben kann. Auch die Additivität der Schmelzpunkte in einer Mischungsreihe wird als Kriterium für eine annähernd totale Isomorphie zu werten sein, doch kann diese u. U. einen Trugschluß bilden, worauf später noch bei einem Beispiel zurückgekommen wird.

Bestechend muß aber jene Untersuchung wirken, die auf die größtmögliche Erfassung der Gitterkräfte bei Mischkristallen hinzielt.

Ein Teilausdruck der Gitterkräfte ist durch die Schmelzwärme zu ermitteln. Findet man, daß die Schmelzwärme (die man direkt — oder indirekt nach der Beziehung $W = \frac{RT^2}{100E}$ — feststellen kann) bei festen Lösungen additiven Werten ent-

spricht, so kann wohl bedenkenlos auf das Vorliegen totaler Isomorphie geschlossen werden. Denn durch die Additivität der Schmelzwärmen bei Mischkristallen wird eindeutig zum Ausdruck gebracht, daß hinsichtlich des Energieinhalts in einem solchen Mischungssystem die beiden Mischkomponenten zueinander als total isomorph vertretbar erscheinen, wobei bewußt von weiteren Detailfragen Abstand genommen werden kann, da hier das intermolekulare Kräftespiel in geforderter Größe sich widerspiegelt.

Vier Beispiele, nämlich drei binäre und ein ternäres System von totaler Isomorphie seien hier aufgezeigt:

Isobornylbromid — Bornylbromid

Bornylchlorid — Bornylbromid

2,6-Dichlor-camphan — 2,6-Dibrom-camphan

α -Dicyclopentadien \leftrightarrow Dihydro- α -dicyclopentadien \leftrightarrow Tetrahydro- α -dicyclopentadien.

Die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei dem Lösungsmittelgemisch Isobornylbromid-Bornylbromid fallen vom reinen Bornylbromid zum reinen Isobornylbromid fast geradlinig ab.

Von Interesse ist nun, daß die Werte der molaren Schmelzpunkts-Depression sehr gut mit jenen übereinstimmen, die nach der Formel $\frac{1}{E_s} = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{a}{100} + \frac{1}{E_2} \cdot \frac{1-a}{100}$ zu errechnen sind.

W. Nernst hat bei Lösungsmittel-Gemischen für die molaren Siedepunkts-Erhöhung die formal gleiche Beziehung aufgestellt, wonach der reziproke Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung für ein Lösungsmittel-Gemisch gleich ist der Summe der Produkte aus dem reziproken Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung und den Molarprozenten für die einzelnen Lösungsmittel-Komponenten. Doch muß bei der molaren Siedepunkts-Erhöhung die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Dampfzusammensetzung von der Art und Konzentration des Zusatzes gegeben sein, die aber nach den bisher vorliegenden Untersuchungen von C. Drucker u. Weißbach nicht besteht.

Bei der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung jedoch entspricht der experimentelle Befund der obigen Formel. Es liegen also die denkbar einfachsten Verhältnisse vor.

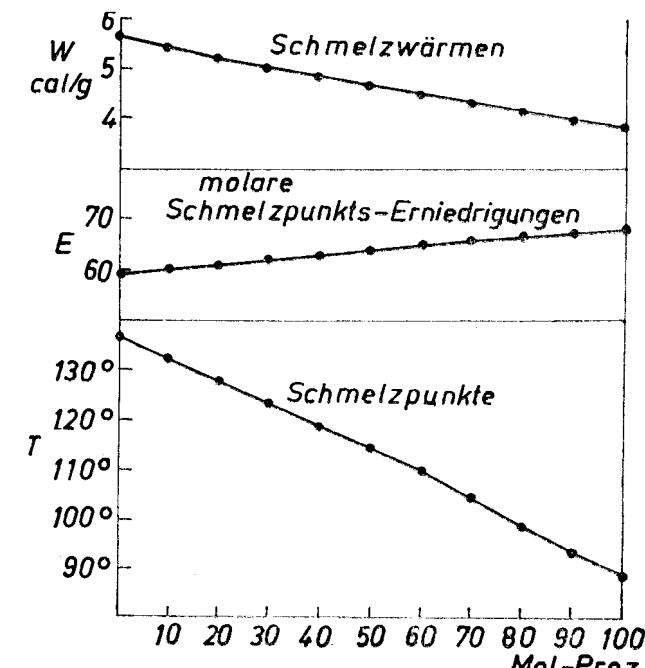


Abb. 1. Isobornylbromid — Bornylbromid.

Tabelle 1.

Isobornylbromid Mol.-%	Bornylbromid Grad	Schmelzp.	Gefundene Molar- Depr. E _g	Berechnete Molar- Depr. E _h	Schmelzwärme		
					W aus E _g	W aus E _h	Differenz %
0	136,3	58,7	59,5	5,66	5,66	5,66	0,0
10,0	132,1	59,8	59,5	5,45	5,47	5,47	0,5
20,1	127,8	60,5	60,3	5,15	5,29	5,29	2,6
30,2	123,5	61,5	61,1	5,08	5,11	5,11	0,6
39,9	118,5	62,4	61,9	4,88	4,91	4,91	0,8
50,0	115,0	63,4	62,8	4,71	4,76	4,76	1,0
59,9	110,2	64,8	63,6	4,50	4,58	4,58	1,8
70,1	105,2	65,9	64,5	4,30	4,40	4,40	2,0
80,0	99,0	66,4	65,5	4,14	4,20	4,20	1,6
90,2	94,0	66,9	66,4	4,00	4,03	4,03	0,8
100,0	89,0	67,4	67,4	3,86	3,86	3,86	0,0

Zur Bestimmung der Molar-Depressionen wurden geeignete Testsubstanzen benutzt wie Methyl- β -naphthyl-äther, Azobenzol, Diphenyläther usw. Die Bestimmungen wurden mikro-chemisch durchgeführt und wiesen untereinander nur eine Streuung von $1\frac{1}{2}\%$ auf.

Berechnet man nun aus den experimentell gefundenen Werten der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung die Schmelzwärmen, so ergeben ihre Werte, graphisch aufgetragen, eine fast gerade Linie, entsprechen also in sehr guter Annäherung der Additivität. Dabei ist zu betonen, daß hier zwei Diastereomere vorliegen, also Verbindungen mit vertauscheter Stellung der Liganden.

Das gleiche Bild ergeben nach beigefügten Tabellen und Abbildungen die Körperpaare Bornylchlorid-Bornylbromid und 2,6-Dichlor-camphan-2,6-Dibrom-camphan.

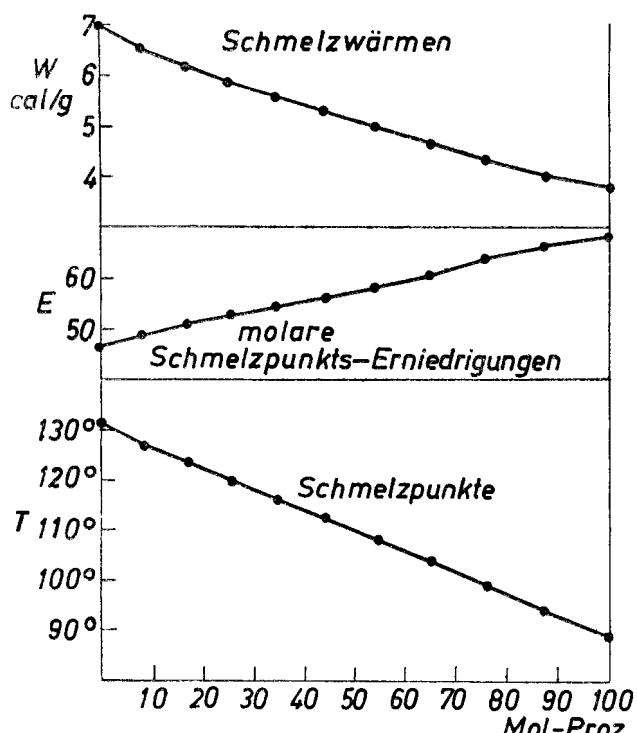


Abb. 2. Bornylchlorid — Bornylbromid.

Bornylchlorid Mol.-%	Bornylbromid Mol.-%	Schmelzp. Grad	Gefundene Molar- Depr. E _g	Berechnete Molar- Depr. E _b	Schmelzwärme		
					W aus E _g	W aus E _b	Differenz
0,0	131,2	46,5	47,7	6,98	6,56	6,64	1,2
8,2	126,4	48,3	49,0	6,22	6,35	2,1	
16,5	123,0	50,0	50,5	5,90	6,07	2,9	
25,4	120,0	52,0	52,1	5,59	5,78	3,3	
34,7	116,5	53,9	53,8	5,33	5,49	3,0	
44,0	112,8	55,4	55,9	5,02	5,17	2,8	
54,3	108,5	57,5	58,2	4,68	4,84	3,4	
65,0	104,0	60,3	60,9	4,33	4,51	3,9	
76,3	99,0	63,4	63,8	4,05	4,20	3,5	
87,5	94,5	66,1					
100,0	89,0	67,4					

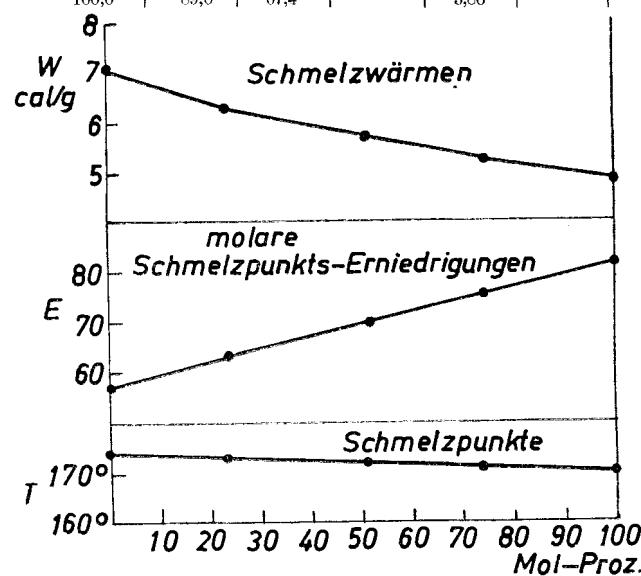


Abb. 3. 2,6-Dichlor-camphan — 2,6-Dibrom-camphan.

Tabelle 3.

2,6-Dichlor- camphan Mol.-%	2,6-Dibrom- camphan Mol.-%	Schmelzp. Grad	Gefundene Molar- Depr. E _g	Berechnete Molar- Depr. E _b	Schmelzwärme		
					W aus E _g	W aus E _b	Differenz
0,0	173,0	56,2	60,5	7,08	6,27	6,50	3,6
23,6	172,1	62,8	66,6	5,78	5,89	2,6	
51,0	171,3	68,4	72,6	5,23	5,38	2,9	
74,0	170,6	74,7					
100,0	170,0	80,9					

Abb. 2. Bornylchlorid — Bornylbromid.

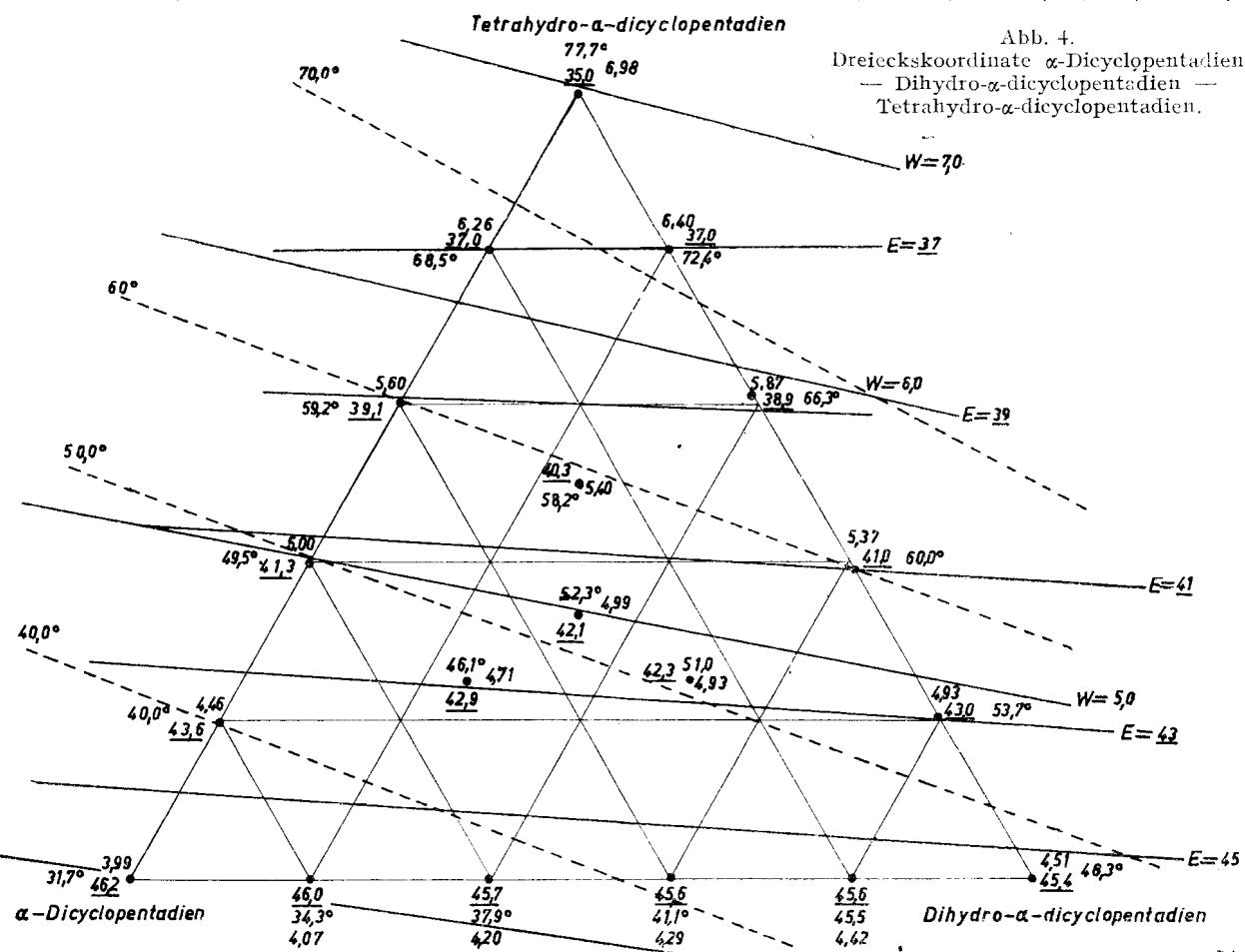


Abb. 4.
Dreieckskoordinate α -Dicyclopentadien
— Dihydro- α -dicyclopentadien —
Tetrahydro- α -dicyclopentadien.

Selbst beim ternären Lösungsmittelgemisch α -Dicyclopentadien \leftrightarrow Dihydro- α -dicyclopentadien \leftrightarrow Tetrahydro- α -dicyclopentadien bleibt die Additivität der Schmelzwärmen gewahrt, wie diese aus der Dreieckskoordinate zu entnehmen ist.

Tabelle 4.

α -Dicyclopentadien	Dihydro- α -dicyclopentadien	Tetrahydro- α -dicyclopentadien	Schmelzpunkt	Gefund. molare Schmelzpkts.-Erniedrigung	Aus E berechn. Schmelzwärme
Mol.-%	Mol.-%	Mol.-%	Grad	E	W
100,0	0,0		31,7	46,2	3,99
80,3	19,7		34,3	46,0	4,07
60,6	39,4		37,9	45,7	4,20
39,9	60,1		41,1	45,6	4,29
20,2	79,8		45,5	45,6	4,42
0,0	100,0		48,3	45,4	4,51
100,0		0,0	31,7	46,2	3,99
80,6		19,4	40,0	43,6	4,46
60,2		39,8	49,5	41,3	5,00
40,1		59,9	59,2	39,1	5,60
20,4		79,6	68,5	37,0	6,26
0,0		100,0	77,7	35,0	6,98
100,0	0,0		48,3	45,4	4,51
79,6	20,4		53,7	43,0	4,93
61,1	38,9		60,0	41,0	5,37
39,2	60,8		66,2	38,9	5,87
20,2	79,8		72,4	37,0	6,40
0,0	100,0		77,7	35,0	6,98
50,3	25,0	24,7	46,1	42,9	4,71
24,8	50,1	25,1	51,0	42,3	4,98
25,0	25,4	49,6	58,2	40,3	5,40
33,5	33,3	33,2	52,3	42,1	4,99

Tabelle 5.

Camphen	Campher	Schmelzp.	Gefundene Molar-Depr. E _g	Berechnete Molar-Depr. E _b	Schmelzwärme		
					W aus E _g	W aus E _b	Differenz
Mol.-%		Grad					%
0		49,0	31,1		6,62		
4,35		53,3	34,4	31,4	6,15	6,73	8,6
9,18		59,1	37,1	31,7	5,89	6,89	14,5
15,29		66,2	39,2	32,2	5,82	7,09	17,9
20,76		72,2	41,4	32,6	5,71	7,26	21,3
27,96		80,2	42,8	33,2	5,79	7,46	22,4
37,34		92,0	44,4	33,9	5,95	7,79	23,6
100,0		178,0	40,0		10,09		

Die Schmelzpunkte beim Körperpaar Camphen-Campher liegen in molar-prozentueller Abhängigkeit im Koordinaten-System eingezeichnet so, daß diese der Verbindungsgeraden der Schmelzpunkte Camphen und Campher ziemlich nahe kommen. Die Lage der Schmelzpunkte könnte daher auf das Vorliegen von totaler Isomorphie hindeuten.

Jedoch weisen die experimentell gefundenen Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung auf anders geartete Verhältnisse hin. Vom reinen Camphen angefangen mit $E = 31,1$ steigen die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung sehr stark an und erreichen bei ungefähr 45 Mol.-% an Camphen ein Maximum von 45,0, einen Wert also, der höher liegt als der von Campher selbst mit $E = 40,0$.

Berechnet man aus den molaren Schmelzpunktterniedrigungen, wie diese zu finden waren, die Schmelzwärmen, die übrigens auch direkt gemessen wurden, so ergibt sich folgendes Bild: wie aus dem Kurvenverlauf der Schmelzwärme an Hand der Abbildung zu ersehen ist, zeigen die Schmelzwärmen bedeutend tiefere Werte, als diese der Mischungsregel zu entsprechen hätten. Ja, die Schmelzwärme-Kurve weist sogar ein starkes Minimum auf.

Man kann wohl mit Sicherheit annehmen, daß beim Körperpaar Camphen-Campher die Isomorphie erzwungen ist, daß das Camphen dem Campher eine isomorphe Kristallform aufdrängt.

Die Spannungsenergie im Raumgitter, die in einem solchen System dann vorliegt, wird während des Vorgangs des Schmelzens frei gemacht. Dies bewirkt, daß zum Schmelzen um den Betrag weniger Calorien zuzuführen sind, welcher eben der Spannungsenergie entspricht. Es wird die Schmelzwärme viel kleiner ausfallen. Diese Differenz entspricht, um zu wiederholen, der Größe der Spannungsenergie, die in der festen

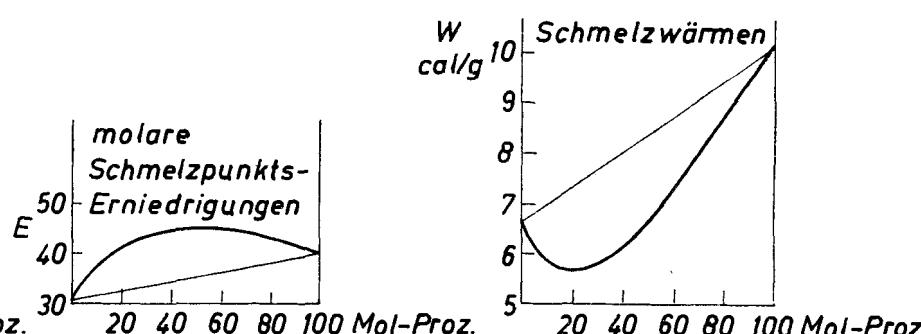
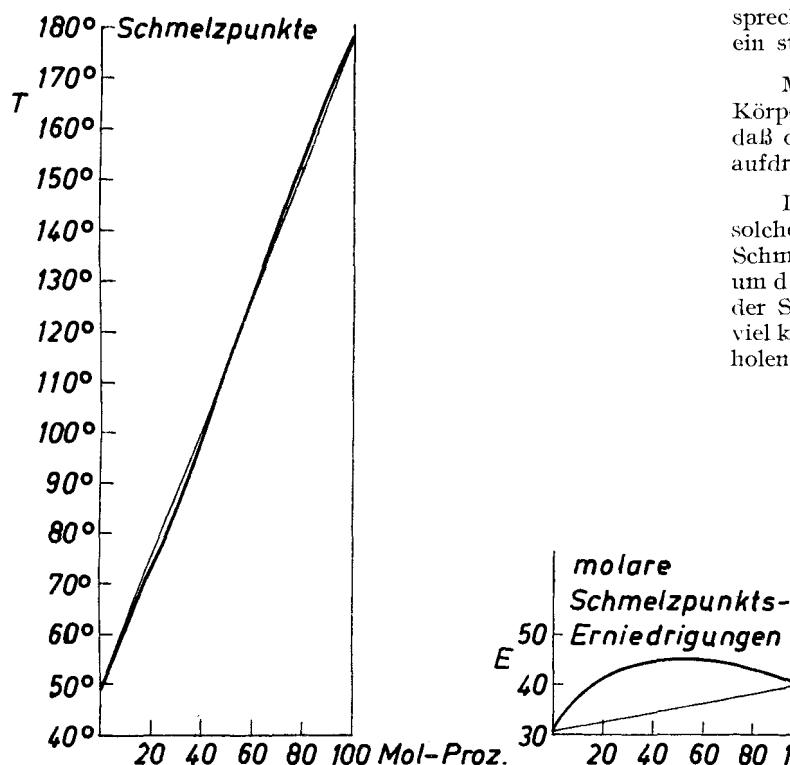


Abb. 5. Camphen — Campher.

Zum Schluß sei noch auf einen überraschend interessanten Fall hingewiesen. Es handelt sich um das Körperpaar Camphen-Campher. Das Camphen ist anscheinend kristallographisch noch nicht untersucht. Vom Campher weiß man, daß seine Rechtsform trimorph ist; aus dem Schmelzfluß kristallisiert die kubische Form aus, die sich bei 97° in eine rhomboedrische Form umwandelt, unter —28° entsteht noch eine weitere rhomboedrische Modifikation.

Lösung Camphen-Campher vorhanden ist, und beträgt beim Höchstwert $\frac{1}{4}$ der Schmelzwärme.

In diesem Sinne wird man in Zukunft zwischen totaler und partieller Isomorphie zu unterscheiden haben. Bei Vorkommen partieller Isomorphie ermöglicht die Ermittlung der Spannungsenergie im Raumgitter einen tiefen Einblick in das Spiel der intermolekularen Kräfte.

Eingeg. 28. Oktober 1943. [A. 50.]