

# ÜBER POLYMORPHIE

Von ADELHEID KOFLER, Innsbruck

Mit 7 Abbildungen und 1 farbigen Tafel

## 1. Einleitung

Unter Mehrgestaltigkeit oder Polymorphie versteht man das Auftreten von zwei oder mehreren Kristallarten (Modifikationen) bei gleichbleibender chemischer Beschaffenheit eines Stoffes. MITSCHERLICH (1), der diese Erscheinung im Jahre 1821 zuerst am Mononatriumphosphat beobachtet hatte, konnte bald darauf bei Schwefel zwei verschiedene Kristallformen, und zwar den rhombischen und den monoklinen Schwefel, feststellen (2). 1832 entdeckten WÖHLER und LIEBIG (3) zwei Modifikationen des Benzamids als erstes Beispiel eines organischen Stoffes.

Während in der Folgezeit die Polymorphie anorganischer Stoffe bald allgemeines Interesse fand und heute in allen Lehr- und Handbüchern, insbesondere der Mineralogie, eingehendst behandelt wird, ist dies auf dem Gebiet der organischen Chemie nicht in dem notwendigen Maß der Fall.

Zunächst wurden nur wenige Einzelfälle bekannt (4, 5), bis LEHMANN (6, 7) im Jahre 1877 das Polymorphiestudium an organischen Stoffen unter Verwendung eines heizbaren Mikroskops in größerem Ausmaß begann. In der Folge wendeten viele namhafte Autoren, wie BRUNI (8), GROTH (9, 10), TAMMANN (11) u. a., der Polymorphie organischer Stoffe erhöhtes Interesse zu. Seither hat die Kenntnis in dieser Richtung durch Untersuchungen zahlreicher Autoren außerordentlich an Boden gewonnen. Es liegen jedoch derzeit nur wenige zusammenfassende Darstellungen des bereits sehr ausgedehnten Untersuchungsmaterials vor (TIMMERMANS und DEFFET (12), WEYGAND (13), DEFFET (14).

Bei den neueren Vorstellungen wird die ursprüngliche Annahme (15), daß die polymorphen Modifikationen aus vollkommen identischen Molekülen aufgebaut sind, immer mehr verlassen; denn es ist kaum denkbar, daß an sich gleichartige Bausteine verschiedene Anordnungen mit verschiedenem Energieinhalt zu bilden vermögen. Seit der Kenntnis von dynamisch Isomeren (16), die sich unter bestimmten Bedingungen ineinander umwandeln können, hat sich in neuester Zeit die Auffassung (12, 17—21) gefestigt, daß die polymorphen Modifikationen als einfache Stereoisomere zu betrachten sind, die nur im kristallinen Zustand verifiziert sind. Sie besitzen die Fähigkeit, sich mehr oder weniger leicht ineinander umzuwandeln bzw. sich in der flüssigen Phase in einen Gleichgewichtszustand einzustellen. Bei dieser Auffassung sind natürlicherweise alle Übergänge zu den echten Isomeren möglich (22—32).

Als Polymorphieursachen kommen zwei Möglichkeiten in Betracht (20):

1. Assoziationspolymorphie, 2. Konfigurationspolymorphie.

Bei der Assoziationspolymorphie unterscheiden sich die Modifikationen durch die Größe ihrer Bausteine. Während eine Form z. B. aus unimolekularen Gitterbausteinen besteht, sind die der anderen bimolekular wie bei Cyan-o-nitrop'-methoxystilben (33).

Die Konfigurationspolymorphie läßt sich weiter unterteilen, wenn gleich keine scharfe Grenze zwischen den Unterarten gezogen werden kann.

a) Orientierungspolymorphie. Bei organischen Kristallen mit Kettenmolekülen lassen sich die Modifikationen aus einer Grundform ableiten (34—44). In der rhombischen Modifikation liegen die langen Ketten parallel zueinander und senkrecht zur Basisebene. Eine Änderung des Kristallgitters tritt dann ein, wenn die Ketten in der Längsrichtung gegeneinander um ein oder mehrere Kettenglieder verschoben sind. Die danach berechneten Konstanten stimmen mit den wirklich gefundenen Formen gut überein (45).

b) Verdrillungspolymorphie. Teile des Moleküls sind gegeneinander verdrillt (Bernsteinsäure [46]).

c) Verzerrungspolymorphie, die durch Unterschiede der Valenzwinkel zustande kommt.

d) Bewegungspolymorphie. Die Moleküle (oder Teile davon) rotieren im Gegensatz zu den anderer Modifikationen (47—56). Hierher gehören die kubischen

Hochtemperaturformen vieler kugel- oder flächensymmetrischer Verbindungen, ferner die hexagonalen Hochtemperaturformen langkettiger aliphatischer Verbindungen und fettsaurer Salze (57—59). Durch den Rotationszustand der Moleküle in der Hochtemperaturform tritt eine gewisse Annäherung an den flüssigen Zustand ein; dementsprechend zeichnen sich die mit Rotationsumwandlung im Zusammenhang stehenden polymorphen Modifikationen durch hohe Symmetrie wie kubisch oder hexagonal aus. Sie sind ferner durch geringe Schmelzwärmen charakterisiert (60—67). Wegen letzterer Eigentümlichkeit hat man diese Art der Umwandlung auch als „Vorschmelzen“ bezeichnet und den Zustand dieser kristallinen Phasen als „mesomorph“ (64).

e) Bindungspolymorphie. Unterschiede in der Art der Bindung der Kristallbausteine (Koordinationsgitter, Molekülgitter).

## 2. Enantiotropie und Monotropie

Die Modifikationen verhalten sich wie verschiedene Aggregatzustände ein und derselben Substanz. Sie zeigen daher Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Schmelzwärme, spezifische Wärme, Löslichkeit, Dichte, Kristallstruktur, Lichtbrechung, elektrische Leitfähigkeit usw. Bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur ist jeweilig nur eine Form stabil, die andere instabil, sofern nicht gerade die Zustandsbedingungen des Umwandlungspunktes vorliegen. Die instabilen Modifikationen wandeln sich mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit in die stabile Form um.

Zwei Modifikationen lassen sich bei einer bestimmten Temperatur dadurch unterscheiden, daß die instabile Phase leichter verdampft und die größere Löslichkeit besitzt. Die beiden Eigenschaften, der Dampfdruck und die Lösungstension, steigen mit zunehmender Temperatur; diese Abhängigkeit kann für einen bestimmten äußeren Druck durch eine Kurve dargestellt werden, die für beide Modifikationen verschieden ist (68, 10). In Abb. 1 stellt I—I die Dampfdruckkurve der einen, II—II die der anderen Form und f—f die der flüssigen Phase dar. I und II schneiden sich im Punkte u. Erwärmt man die bei Raumtemperatur beständige Form II über u hinaus, so wird sie, da sie jetzt den größeren Dampfdruck besitzt, unbeständig und wandelt sich in Mod. I um, deren Schmelzpunkt bei  $F_1$  liegt. Gelingt es jedoch II ohne Umwandlung zu erwärmen, so tritt Verflüssigung bei  $F_2$ , das ist bei einer niedrigeren Temperatur als bei I, ein. Geht man umgekehrt von der geschmolzenen Substanz aus, so wandelt sich die aus den Restkristallen entstandene Form I bei Abkühlung über u in II zurück. Man nennt ein derartiges Verhalten polymorpher Stoffe enantiotrop (7).

Die Dampfdruckkurven können auch so liegen, daß der Umwandlungspunkt oberhalb des Schmelzpunktes zu liegen kommt und dadurch virtuell wird (Abb. 2). Bei solchen Stoffen (es ist die größere Zahl) ist Modifikation I mit dem stets niedriger bleibenden Dampfdruck stabil; daher kann sich nur II in I umwandeln und nicht umgekehrt. Beim Erwärmen schmilzt I bei  $F_1$  ehe der virtuelle Umwandlungspunkt u erreicht werden kann. Man nennt solche Modifikationen monotrop (LEHMANN [7]).

Grenzfälle kommen dann zustande, wenn die Dampfdruckkurve der Schmelze f—f durch den Umwandlungspunkt geht; dann fallen die Schmelzpunkte beider Modifikationen mit dem Umwandlungspunkt zusammen (z. B.  $\beta$ -Naphthol [69]).

Bei vielen enantiotropen organischen Stoffen gelingt es ohne weiteres, den Schmelzpunkt der instabilen Form  $F_2$  der Abb. 1 festzustellen. Er läßt sich auch nach der Formel von Le Chatelier van't Hoff errechnen (70). Bei monotropen Stoffen kann man häufig den Schmelzpunkt der instabilen Form  $F_2$  der Abb. 2, aber niemals den virtuellen Umwandlungspunkt u experimentell bestimmen. Nach SCHENK (71) läßt

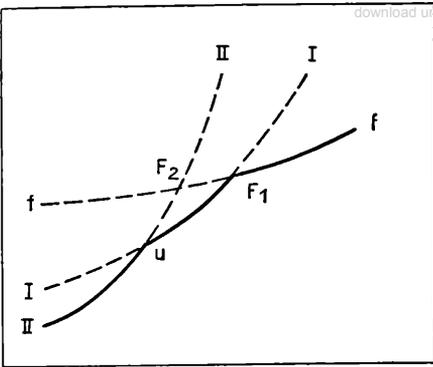


Abb. 1.

Dampfdruckkurven bei Enantiotropie.

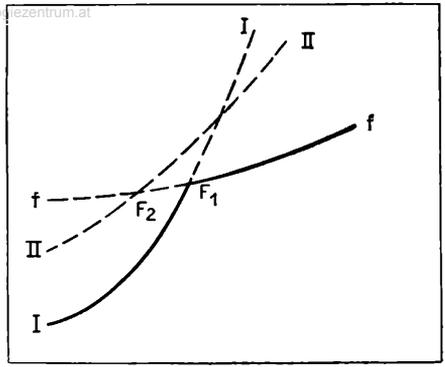


Abb. 2.

Dampfdruckkurven bei Monotropie.

sich der virtuelle Umwandlungspunkt aus den Schmelzpunkten und den molaren Schmelzpunktdepressionen berechnen.

Der Umwandlungspunkt wird vom Druck beeinflusst (72—75).

Zur Bezeichnung der Modifikationen erwiesen sich die römischen Ziffern als zweckmäßig, wobei die stabile, das ist die jeweils höchstschmelzende Form mit I, die instabilen in der Reihenfolge ihrer abnehmenden Schmelzpunkte mit II, III, IV usw. gekennzeichnet werden.

Der Übergang aus instabilen in stabilere Zustände kann in verschiedener Weise erfolgen: 1. schlagartig, 2. allmählich. Im ersten Fall findet mit großer Geschwindigkeit ein „Umklappen“ ganzer Netzebenen eines Gitters in die Orientierung des anderen Gitters statt (76—78). Diese Umwandlung erfolgt nicht durch thermischen Platzwechsel der Kristallbausteine, sondern ist eine durch innere Spannungen ausgelöste Umlagerung. Nach U. DEHLINGER und A. KOCHENDÖRFER (79) handelt es sich dabei um eine Art von Kettenreaktion im Kristallgitter. Ein Einkristall lagert sich dabei meist in Zwillingslamellensysteme um. Die Umwandlung verhält sich stets enantiotrop; sie läßt sich nicht aufhalten und ist nicht an Keime gebunden. Diese bei Metallen (76, 80) gut bekannte Erscheinung wurde auch an dem Salz  $K_2Cr_2O_7$  (81) beobachtet. Bei organischen Stoffen wird die bei Korksäure (82) und Methylbutylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon (83) auftretende ruckweise Umlagerung in Zwillingslamellensysteme ebenfalls als ein Umklappen aufgefaßt. Man nennt derartige Umlagerungen  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungen.

Bei der zweiten Art der Umlagerung, die auch als Umbau-Umwandlung (84) bezeichnet wird, erfolgt die Bewegung nicht für alle Bausteine eines zusammenhängenden Gitterbereiches gleichzeitig, sondern durch Platzwechsellvorgänge (Diffusion). Diese verlaufen daher mit meßbarer temperaturabhängiger Geschwindigkeit und kommen wie die Diffusion bei tiefer Temperatur zum Stillstand. Die Umwandlung ist keimbedingt. Das neu gebildete Aggregat kann bezüglich der Korngröße feiner, gleich oder gröber sein als das ursprüngliche Kristallinat (85).

Die kristallstrukturelle Verwandtschaft der Modifikationen kann die verschiedensten Grade aufweisen (86—88).

### 3. Mikroskopische Untersuchung polymorpher Stoffe

Obwohl allgemein bekannt ist, daß viele Substanzen polymorph sind, rechnet der Chemiker bei seiner üblichen Arbeitsweise in der Regel nicht mit dem Auftreten

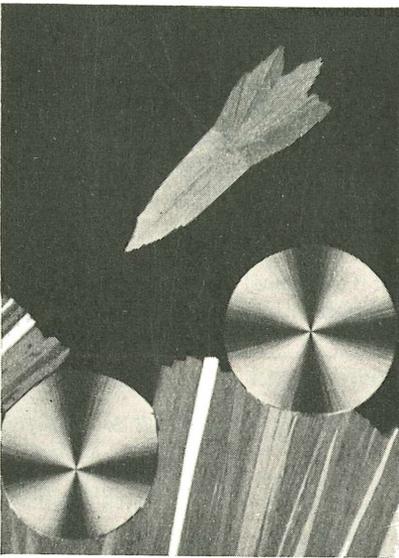


Abb. 3.

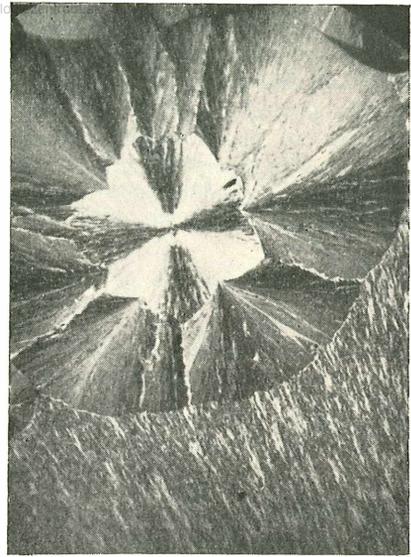


Abb. 4.

Abb. 3. Luminal. Mod. I ( $174^{\circ}$ ) Sphärolithe; Mod. III ( $160^{\circ}$ ) zugespitzte Kristalle oben; Mod. V ( $155^{\circ}$ ) strahlige Aggregate unten.

Abb. 4. Nikotinsäureamid. Zentraler Sphärolith des Mod. V umgeben von Mod. III; unten feinstrahliges Aggregat von Mod. I.

verschiedener Modifikationen. Bei Schmelzpunktmikrobestimmungen hat sich jedoch gezeigt, daß man bei organischen Verbindungen stets die Möglichkeit der Ausbildung mehrerer Modifikationen im Auge behalten muß. Manche Widersprüche und Irrtümer des Schrifttums konnten auf nicht erkannte Polymorphiefälle zurückgeführt werden (Veronal [89, 90]), Thiosinamin, Atophan [90, 91], Sulfonamide [85]) u. a.

Instabile Formen organischer Stoffe treten bei jeder Art der Darstellung auf; bei der Kristallisation aus der Schmelze, bei der Sublimation und bei Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Keimbildung (92) in einer Schmelze kann freiwillig oder unfreiwillig erfolgen. Von freiwilliger oder spontaner Kristallisation spricht man dann, wenn die Kristallisation eintritt, ohne daß sich ein Einfluß fremder Stoffe nachweisen läßt. Von SCHAUM (93) wurde jedoch hervorgehoben, daß spontane Kristallisation häufig von „kritischen“ Stellen ausgeht, an denen öfters mikroskopische Fremdkörper gefunden werden. Daß tatsächlich heterogene Stoffpartikel als Keimbildner wirksam sind, ist durch den Nachweis bekräftigt worden, daß filtrierte oder zentrifugierte Schmelzen länger unterkühlt zu halten sind (94—96). Die spontane Keimbildung insbesondere instabiler Formen wird durch stärkere Unterkühlung gefördert. Zur mikroskopischen Untersuchung schmilzt man ein Objektträger-Deckglaspräparat durch, legt es auf einen kalten Mikroskopisch und beobachtet den Erstarrungsvorgang. Häufig entstehen bei polymorphen Stoffen spontan Herde verschiedener Modifikationen nebeneinander, meist in Form von Sphärolithen, seltener als Einzelkristalle oder als Kristalldrüsen. In vielen Fällen kann schon auf Grund von Unterschieden im Habitus auf das Vorliegen mehrerer Modifikationen geschlossen werden.

In Abb. 3 sind drei Modifikationen von Luminal (Phenyläthylbarbitursäure) dar-

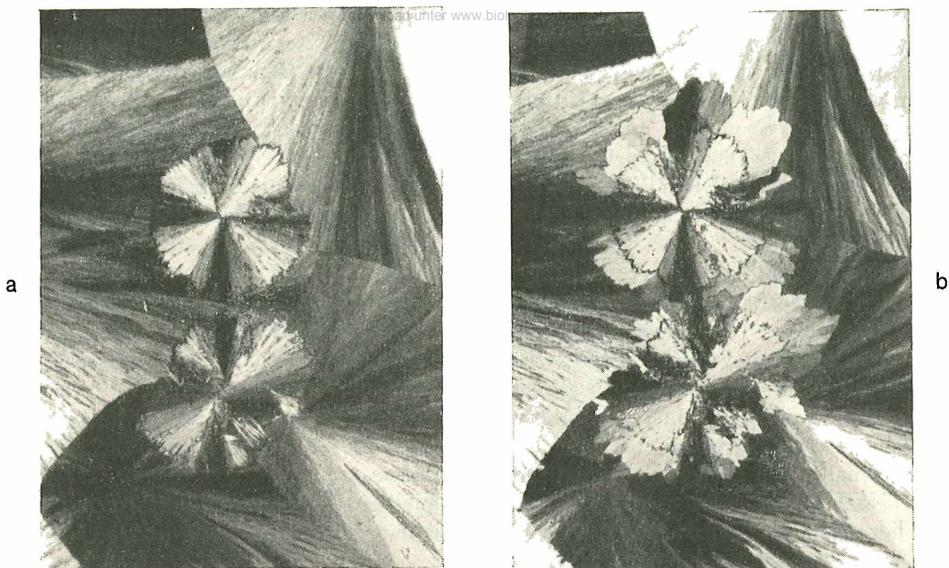


Abb. 5. Benzalazin. Zwei Sphärolithe von Mod. I umgeben von Mod. II.  
a bei Raumtemperatur; b beginnende Umwandlung beim Erwärmen.

gestellt; die stabile Form ( $174^{\circ}$ ) entspricht den Sphärolithen, das Kristallisat oben mit zugespitzten Individuen schmilzt bei  $160^{\circ}$ , das parallelstrahlige Aggregat unten mit gerade abgeschnittenen Stengeln bei  $155^{\circ}$ . Bei der Sublimation wurden seinerzeit zwei instabile Formen ( $167^{\circ}$ ,  $157^{\circ}$ ) beobachtet (97), aus der Schmelze zwei weitere ( $160^{\circ}$ ,  $155^{\circ}$ ) (98). Abb. 4 zeigt drei Modifikationen des Nikotinsäureamids (99), wovon der helle zentrale Sphärolith die instabilste Form VI ( $105^{\circ}$ ) darstellt, die von Modifikation III ( $113^{\circ}$ ) in sphärolithischer Anordnung umgeben ist. Das faserige Kristallisat unten ist die stabile Form I ( $129^{\circ}$ ). Auch verschiedene Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) läßt auf Modifikationen schließen; in Abb. 5 sind zwei Sphärolithe der stabilen Form des Benzalazins von einem strahligen instabilen Aggregat umgeben, das auf Grund viel größerer K. G. die Sphärolithe einschloß. Beim Erwärmen wandeln die zentralen Sphärolithe das umgebende instabile Kristallisat um.

Die Kristallisation einer Schmelze kann auch durch unfreiwillige Keimbildung, das ist Keiminduktion, erzwungen werden, was durch unspezifische oder durch spezifische Kristallisationserreger erfolgen kann (13). Als unspezifische Kristallisationserreger gelten Druck, Erschütterung, elektromagnetische Felder. Spezifische Impfwirkung wird durch arteigene oder artverwandte Kristalle hervorgerufen (13). Es handelt sich dabei entweder um ein direktes isomorphes Fortwachsen oder um eine durch geringere gitterstrukturelle Verwandtschaft bedingte Keimbildungserleichterung. So wächst z. B. s-Trinitrobenzol in einem Kontaktpräparat (100, 101) mit Pikrinsäure isomorph weiter als Modifikation III ( $75^{\circ}$ ) (102, 103), Styphninsäure erzeugt in einer Pikrinschmelze Modifikation II ( $101^{\circ}$ ) (104). Die Impfwirkung von Stilben auf eine Dibenzylschmelze bei etwa Raumtemperatur stellt hingegen kein isomorphes Fortwachsen sondern eine Keiminduktion dar (105).

Beim mikroskopischen Arbeiten beobachtet man nicht selten Impfwirkungen in dem Sinn, daß immer eine ganz bestimmte Modifikation erzeugt wird, ohne daß eine Beziehung besteht, die als chemisch artverwandt bezeichnet werden könnte; so ent-

steht z. B. Trional II durch Impfwirkung von Stilben (98). Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß Stoffe, die die Fähigkeit zu orientierter Verwachsung zeigen, auch gegenseitig keiminduzierend wirken. Diese Erscheinung ist aus den beim orientierten Aufwachsen ablaufenden Vorgängen verständlich. Der Keimbildung geht eine Adsorption an der in Frage kommenden Grenzfläche des Trägerkristalls voraus (106). Es handelt sich um eine „Keimwirkungskatalyse“ der Grenzschicht (107), wofür nach SEIFERT (106) eine „eindimensionale“ Strukturanalogie genügen kann. Diese Art der Beziehung hat jedoch nicht mehr den Sinn einer chemischen Artverwandtschaft.

Die Keimbildung einer weniger instabilen Form innerhalb einer kristallisierten Phase kann einerseits durch Allgemeinerscheinungen erfolgen, wie Grenzflächenvorgängen (92), oder von Störstellen, wie Sprüngen, Einschlüssen u. dgl. (108 bis 110), angeregt werden, andererseits durch Strukturverwandtschaft der stabileren Form mit der entsprechenden instabilen Modifikation verursacht werden.

Eine zweite aussichtsreiche Methode zur Herstellung instabiler Formen ist die Sublimation, wobei instabile Formen wegen des höheren Dampfdruckes eher bei normalem als bei vermindertem Druck auftreten.

Nach den Erfahrungen bei der mikroskopischen Schmelzpunktbestimmung sind bei normalem Druck mindestens vier Fünftel aller organischen Substanzen zu kristallisierten Produkten sublimierbar (111).

Die dabei erhaltenen Kristalle sind je nach Temperatur, Dauer der Sublimation, Abstand und somit Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden Material und der auffangenden Fläche von verschiedener Größe und Ebenmäßigkeit. Infolge der isolierten Lage ist in vielen Fällen die Schmelzpunktbestimmung eher durchführbar, da die Gefahr der Infektion mit stabilen Keimen geringer ist.

Die Sublimation kann auf dem Mikroschmelzpunktapparat (85) selbst oder auf anderen Apparaturen (Sublimationsblock) (112) durchgeführt werden.

Aus Lösungsmitteln fällt im allgemeinen eher die bei der entsprechenden Temperatur beständige Form aus. Jedoch kommt die gleichzeitige Ausbildung von instabilen Formen häufig vor. In seltenen Fällen kristallisiert aus einem bestimmten Lösungsmittel stets eine bestimmte instabile Form aus (13).

Auch organische Molekülverbindungen (113) können polymorph sein. Bei einigen Molekülverbindungen zeigen die Modifikationen Beziehungen zu den Modifikationen einer Komponente (114); bei anderen wird das Auftreten verschiedener Formen auf den verschiedenen Bindungszustand der entsprechenden Moleküle zurückgeführt (Komplexisomerie [115]).

Zu den polymorphen Modifikationen sind ferner die kristallinflüssigen (kr. fl.) Phasen zu rechnen (7, 116). Es handelt sich dabei um gewisse Ordnungszustände der Moleküle, ohne daß dabei der für einen Kristall für notwendig gehaltene feste Zustand erreicht wird.

VORLÄNDER (117) fand das Auftreten kr. fl. Phasen vorzugsweise bei aromatischen Stoffen mit folgendem Molekülschema: F- $\langle$ -M- $\langle$ -F. Das Mittelstück M kann symmetrisch (z. B.  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) oder unsymmetrisch (z. B.  $-\text{CH}=\text{N}-$ ) sein; der Grundtypus der Flügelketten ist der normalkettige Alkylrest (z. B.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ).

Bei den kr. fl. Zuständen lassen sich zwei Erscheinungsformen auseinanderhalten, die je nach ihrem vornehmlichen Auftreten als Pl-Formen (an Phenoläther) und als Bz-Formen (an Benzoesäureestern) bezeichnet werden (117).

Die Pl-Formen erscheinen bei Abkühlen der Schmelze als doppelbrechende Tröpfchen, die sich vergrößern und zusammenfließen. Die ausgebildete Formation ist niemals in völliger Ruhe und zeigt optisch bewegliche Schlieren. Im Röntgenbild ist keinerlei Struktur erkennbar.

Die Bz-Formen scheiden sich ebenfalls zuerst in doppelbrechenden Tröpfchen ab, die zwischen gekreuzten Nicols einen schwarzen Balken oder ein Sphäritenkreuz zeigen. Bei weiterem Wachsen berühren sich die Kügelchen meist unter Deformierung; nach vollendeter Ausbildung bleibt jedoch ein mosaikartiger Aufbau bestehen, der sich nicht mehr ändert. Im Röntgenbild zeigen Bz-Formen häufig Struktur. Bz-Formen können nicht nur aus der Schmelze, sondern auch aus Pl-Formen hervorgehen. Es können auch mehrere Bz-Formen existieren (118).

Die Bestimmung der Schmelzpunkte instabiler Modifikationen gelingt in vielen Fällen ohne weiteres, und zwar nicht nur mit Mikromethoden, sondern auch mit Makromethoden; in anderen Fällen begegnet man jedoch bei der Schmelzpunktbestimmung großen, manchmal unüberwindlichen Schwierigkeiten (119).

Für die Schmelzpunktbestimmung an instabilen Formen bestehen folgende Möglichkeiten:

I. Die direkte Bestimmung: a) an Kristallisaten aus der Schmelze, b) an Sublimaten.

II. Die indirekte Bestimmung: a) auf Grund der Schmelzkurven im Zweistoffsystem, b) mittels der eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen.

Bei Kristallisaten aus der Schmelze ist es vorteilhaft, möglichst viele kleine Schmelztropfen — durch Verstreuen der Substanz zwischen Objektträger und Deckglas — zu erzeugen, da die beim Abkühlen zu instabilen Formen erstarrten Tröpfchen nicht so leicht der Infektion mit beständigeren Modifikationen ausgesetzt sind (120).

Gelingt die Schmelzpunktbestimmung in kleinen Tropfen nicht, z. B. deshalb, weil sie nicht kristallisieren, so läßt man eine etwas größere Menge erstarren und hebt dann das Deckglas von dem dünnen Kristallfilm ab; dabei werden viele Teile der instabilen Form aus dem allgemeinen Verband gerissen, so daß man an isoliert liegenden Bruchstücken oft die Schmelzpunktbestimmung mit Erfolg durchführen kann.

Bei der Untersuchung von Sublimaten ist darauf zu achten, daß diese an der Unterseite des Deckglases haften und nicht am Objektträger. Infolge der isolierten Lage der Einzelkristalle besteht bei Sublimaten eher die Möglichkeit, ohne Umwandlung den Schmelzpunkt zu erreichen.

Es gibt jedoch instabile Modifikationen, deren Schmelzpunkte sich trotz aller Kunstgriffe nicht direkt bestimmen lassen. Hier kann man mitunter auf indirektem Wege zu recht guten Ergebnissen über die Lage des Schmelzpunktes gelangen.

Der eine Weg besteht in der thermodynamischen Untersuchung der instabilen Modifikationen in Mischung mit einer isomorphen oder auch nicht isomorphen Substanz. Da häufig die Haltbarkeit durch Beimengungen erhöht wird, kann man in Mischungen die Schmelzpunkte instabiler Formen feststellen und einen Teil der Schmelzkurve erhalten, aus deren Verlängerung auf den Schmelzpunkt der instabilen Form geschlossen werden kann (119, 121—123).

Der zweite Weg benützt die eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen. Voraussetzung dabei ist, daß die Modifikationen der zu prüfenden Substanz monotrop sind, annähernd parallele Gleichgewichtskurven besitzen und mit der Testsubstanz keine Mischkristalle bilden. Treffen diese Forde-

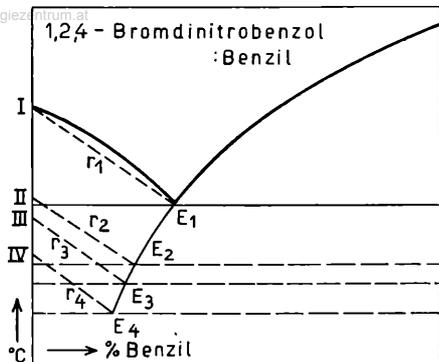


Abb. 6. Die Richtungsgeraden  $r_2$ — $r_4$  der instabilen Modifikationen verlaufen parallel zu  $r_1$ .

rungen zu, so verlaufen die Teilkurven der instabilen Formen parallel zueinander (Abb. 6).

Für die indirekte Bestimmung des Schmelzpunktes einer instabilen Modifikation wird die Parallelität in folgender Weise ausgenützt. Man verlängert im Schmelzdiagramm den Kurvenast der Testsubstanz über das Eutektikum hinaus, bis die für die instabile Form gefundene eutektische Temperatur erreicht ist. Dann legt man durch diesen Punkt eine Parallele zur Richtungsgeraden ( $r_1$  der Abb. 6) der stabilen Form. Der Schnittpunkt mit der Ordinate gibt den Schmelzpunkt der entsprechenden instabilen Form. Natürlicherweise steht die Genauigkeit dieser indirekten Bestimmung hinter der zuerst beschriebenen zurück. Es sind aber größenordnungsgemäß recht gute Werte zu erwarten, die sich durch Versuche mit mehreren Testsubstanzen weitgehend verbessern lassen.

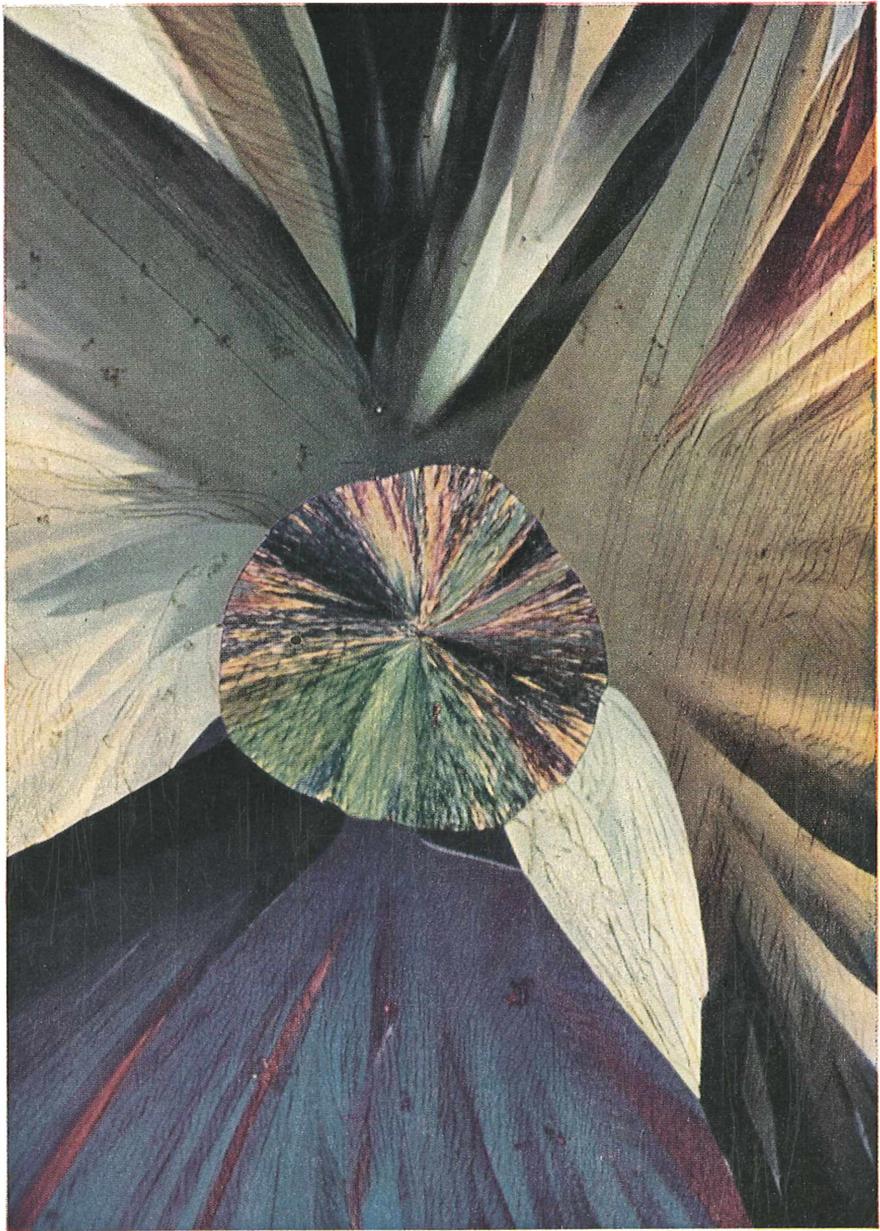
Den Brüdern H. und P. SITTE danke ich auch an dieser Stelle bestens für die Herstellung der Mikrophographien der Abb. 3 bis 6 und Herrn Ing. FINDEIS für die Herstellung des Farbphotos.

## Summary

Abundant literature and our own investigations give a summarized description of our present knowledge on the nature of polymorphy and its multiform phases. The microscopical methods, which make possible the finding and characterizing of polymorphic modifications are described.

## Literatur

1. *Mitscherlich E.*, Ann. Chim. et Phys. **2** (1821), Serie 19: 350. — 2. Derselbe, Ber. Ak. Abh. (1822): 43. — 3. *Wöhler F.* und *Liebig J.*, Ann. Pharmazie **3** (1832): 249. — 4. *Kokscharow N. von.*, Bull. Ac. Sc. St. Petersburg **17** (1858): 273. — 5. *Jungfleisch E.*, Ann. Chim. et Phys. **4** (1868), Serie 15: 239. — 6. *Lehmann O.*, Z. Krist. **1** (1877): 97. — 7. Derselbe, Molekularphysik. Leipzig 1888. — 8. *Bruni G.*, Feste Lösungen. Stuttgart 1901. — 9. *Groth P.*, Chemische Kristallographie III—V. Leipzig 1910—1919. — 10. Derselbe, Elemente der chemischen und physikalischen Kristallographie. München-Berlin 1929. — 11. *Tammann G.*, Aggregatzustände. Leipzig 1923. — 12. *Timmermans J.* und *Deffet L.*, Le polymorphisme des composés organiques. Paris-Gauthier-Villars 1939. — 13. *Weygand C.*, Chemische Kristallographie. Leipzig 1941. — 14. *Deffet L.*, Répertoire des composés organiques polymorphes. Liège. 1942. — 15. *Küster W.*, Z. phys. Chem. **18** (1895): 170. — 16. *B. Roozeboom*, Z. phys. Chem. **28** (1899): 288; Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1901. — 17. *Lucas R.*, Ann. Phys. **10** (1928), Serie 9: 381. — 18. *Timmermans J.*, J. Chim. phys. **27** (1930): 70. — 19. *Wittig G.*, Stereochemie. Leipzig 1930. — 20. *Schaum K.*, Z. Elektrochem. **46** (1940): 229; Lieb Ann. **542** (1939): 78. — 21. *Barth Th.*, Amer. J. Sc. **5** (1934), 27: 273. — 22. *Auwers V.* und *Schaum K.*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62** (1929): 1671. — 23. *Pfeiffer P.*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48** (1915): 1777; **49** (1916): 2426; **51** (1918): 554; J. pr. Ch. **2** (1925): 109; 191. — 24. *Stobbe H.*, Lieb. Ann. **374** (1910): 237; *Eisenlohr G.* und *Haas W.*, Z. phys. Chem. **173** (1935): 249. — 25. *Dufraisse C.*, C. r. **158** (1914): 1691; **170** (1920): 1261; **178** (1924): 948; **183** (1926): 746. — 26. *Weygand C.*, Lieb. Ann. **449** (1926): 29; Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929): 562; **269** (1929): 225; Chemi-Morphologie, Leipzig 1941. — 27. *Dufraisse C.* und *Gillet A.*, C. r. Ac. Sc. **183** (1926): 746; Ann. chim. **9** (1929), Serie 11: 5. — 28. *Dufraisse C.* und *Moureu C.*, Bull. Soc. chim. France **35** (1924), Serie 4: 676; ebd. **41** (1927): 1620. — 29. *Gillet A.*, Bull. Soc. chim. Belg. **33** (1924): 379. — 30. *Moureu C.*, C. r. Ac. Sc. **186** (1928): 505. — 31. *Hantzsch A.*, Lieb. Ann. **492** (1932): 65; Ber. dtsh. chem. Ges. **43** (1910): 1665. — 32. *Büilman E.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **44** (1911): 853, 3150. — 33. *Hertel E.* und *Schneider K.*, Z. phys. Chem. **18** (1932): 436. — 34. *Müller A.* und *Saville W.*, J. chem. Soc. London **127** (1925): 599. — 35. *Müller A.*, Pr. Roy. London **127** (1930): 421; **138** (1932): 524; Nature (1932): 436. — 36. *Piper G. H.* und Mitarbeiter, Biochem. J. **25** (1932): 2072. — 37. *Malkin Th.*, H. chem. Soc. (1931): 2796. — 38. *Smith J.*, J. chem. Soc. (1932): 737. — 39. *Philipps C.* und *Mumford A.*, J. chem. Soc. (1934): 1657. — 40. *Dupré la Tour F.*, C. r. **201** (1935): 279; **202** (1936): 1935; **208** (1939): 304; Le Polymorphisme des Acides gras. Paris 1936. — 41. *Francis F.* und *Piper G. H.*, J. Ann. chem. Soc. **61** (1939): 577. — 42. *Garner W.*, *van Bibber K.* und *King A. M.*, J. chem. Soc. London (1931): 1533. — 43. *Kohlhaas R.*



*Zwei Modifikationen der Styphninsäure*

*Aufgenommen mit Reichert Heistischemikroskop nach KOFLER „RCH“.  
Abbildungsmaßstab 200:1*



Z. Elektr. **46** (1940): 501. — 44. *Müller A.*, Der feste Körper. Hirtzel, 1938. — 45. *Schoon Th.*, Z. phys. Chem. **39** (1939): 385. — 46. *Dupré la Tour F.*, C. r. Ac. Sc. Paris **191** (1930): 1348; **193** (1931): 180; Ann. Phys. I **18** (1932): 199. — 47. *Bonhoeffer K. F.* und *Harbeck P.*, Z. phys. Chem. **4** (1929): 136. — 48. *Clusius K.* und *Hiller K.*, Z. phys. Chem. B **4** (1929): 166. — 49. *Pauling L.*, Physic. Rev. **36** (1930): 430. — 50. *Schaefer K.*, Z. phys. Chem. B **44** (1939): 127. — 51. *Eichhorn G.*, Z. Physik **115** (1940): 578. — 52. *Smits A.*, Z. phys. Chem. B **52** (1942): 530. — 53. *Kruis A.* und *Kaischew R.*, Z. phys. Chem. B **41** (1939): 427. — 54. *Eucken A.*, Z. Elektr. **45** (1939): 126. — 55. *Bijvoet J. M.*, *Ketelaar J. A. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932): 625. — 56. *Kracek T. C.*, *Hendricks S. B.* und *Posnjak E.*, Nature **128** (1931): 410. — 57. *Bernal J. D.*, Nature **129** (1932); Z. Krist. **83** (1932): 153. — 58. *Hendricks S. B.*, Z. Krist. **74** (1930): 29. — 59. *Perdok W. G.*, Diss. Univ. Gromingen 1942; *Backer H. J.* und *Perdok W. G.*, R **62** (1943): 533; *Perdok W. G.* und *Terpstra P.*, R. **62** (1943): 687. — 60. *Clusius K.*, Z. Elektr. **39** (1933): 298. — 61. *Pirssch J.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937): 12; T. anorgan. Chem. **51** (1938): 51. — 62. *Fimbak Ch.*, Tidskr. Kemi Bergvaesen **18** (1938): 101. — 63. *Timmermans J.*, J. chem. Ph. **35** (1938): 331. — 64. *Fischer L. O.*, Bull. Soc. chim. Belg. **49** (1940): 129; **44** (1935): 17; **45** (1936): 585; **48** (1939): 299. — 65. *Walden P.*, Z. Elektr. chem. **14** (1908): 713. — 66. *Nowacki W.*, Helv. chim. Acta **29** (1946): 1798. — 67. *Zernicke F.*, Nederl. Tijdschr. Naturk. **8** (1941): 55 (C, 1941 II 2780); *Klasens H. A.* und *Backer H. J.*, R. **61** (1942): 513; *Perdok W. G.* und *Terpstra P.*, R. **62** (1943): 667; *Nowacki W.*, Mitt. Naturwiss. Ges. Bern (N. F.) **2** (1945): 58. — 68. *Ostwald W.*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I, Leipzig 1885: 695. — 69. *Kofler A.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75** (1942): 908. — 70. *Verstraete K.*, Bull. Soc. Chim. Berg **43** (1934): 513. — 71. *Schenk R.*, Z. phys. Chem. **33** (1900): 445. — 72. *Müller A. H. R.*, Z. phys. Chem. **86** (1914): 177. — 73. *Tammann G.*, Z. phys. Chem. **75** (1910): 70; Naturwiss. **43** (1913): 1021. — 74. *Bridgman P. W.* Proc. ann. Ac. Sc. **52** (1916): 57. — 75. *Deffet L.*, Bull. Soc. chim. Belg. **44** (1935): 87. — 76. *Scheil E.*, Z. anorg. allgem. Chem. **183** (1929): 98; **207** (1933): 21; *Dehlinger U.*, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig 1939; Z. phys. **105** (1939): 588. — 77. *Halla F.*, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Leipzig 1939; 257. — 78. *Kurdjumow C.* und *Sachs G.*, Z. Phys. **64** (1930): 325. — 79. *Dehlinger U.* und *Kochendörfer A.*, Z. Phys. **116** (1940): 576. — 80. *Ott, H.*, Ann. Physik. **85** (1928): 81. — 81. *Schwab C. M.* und *Schwab-Agallidis E.*, Naturwiss. **39** (1941): 134. — 82. *Kofler A.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76** (1943): 871. — 83. *Brandstätter M.*, Mikrochem **32** (1944): 33. — 84. *Machatschki F.*, Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie. Wien 1946. — 85. *Kofler L.* und *A.*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck 1948. — 86. *Wyrouboff G.*, Zahlreiche Arbeiten in Bull. Soc. Franc. Minéral. (1890—1913). — 87. *Friedel C.*, Leçons de Cristallographie. Paris 1926. — 88. *Barth F. W.*, Amer. J. Sci. **27** (1934): 273. — 89. *Fischer R.* und *Kofler A.*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **270** (1932): 207. — 90. *Kofler A.*, ebd. **281** (1943): 8; Mikrochem. **33** (1947): 20. — 91. *Kofler A.* und *Birner M.*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. chem. Ges. **280** (1942): 401. — 92. *Volmer M.*, Kinetik der Phasenbildung. Leipzig 1939. — 93. *Schaum K.*, Z. anorg. Chem. **120** (1922): 245; **132** (1923): 77. — 94. *Gross M.*, Ver. dtsh. Naturforsch., Ärzte, Leipzig 1922. — 95. *Meyer J.* und *Pfaff W.*, Z. anorg. Chem. **217** (1924): 257; **222** (1935): 381; *Bilman E.* und *Klit A.*, Kal. Danske Vidensk. Selskab. Math. fvs. Medd. **12** (1932): 4. — 96. *Richards W. T.*, *Kirkpatrick E.* und *Hutz C.*, J. Amer. Chem. Soc. **58** (1936): 2243. — 97. *Kofler A.* und *Fischer R.*, Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **273** (1935): 483. — 98. Unveröffentlicht. — 99. *Kofler L.* und *A.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76** (1943): 246. — 100. *Kofler A.*, Z. phys. Chem. A **187** (1940): 201; (1941): 303; **190** (1942): 287; Z. Elektrochem. **47** (1941): 810; Naturwiss. **31** (1943): 535. — 101. Derselbe., Mikroskopie **1** (1947): 137. — 102. Derselbe., Z. phys. Chem. A **188** (1941): 201. — 103. *Kofler A.* und *Brandstätter M.*, Mh. Chemie **78** (1948): 65. — 104. *Brandstätter M.*, Mikrochem. **33** (1947): 35. — 105. *Kofler A.* und *Brandstätter M.*, Z. phys. Chem. A **190** (1942): 34. — 106. *Seifert H.*, Z. Krist. A **96** (1937): 111. — 107. *Stransky H. N.*, Z. phys. Chem. B **17** (1932): 127. — 108. *Schaum K.*, Z. anorg. Chemie **120** (1922): 258. — 109. *van Arkel A. E.* und *van Bruggen M.*, Z. Physik **62** (1927): 705. — 110. *Cohen E.* und *van Lieshout A.*, Z. phys. Chem. A **173** (1935): 1. — 111. *Kofler W.*, Mh. Chem. **80** (1949): 604. — 112. *Fischer R.*, Mikrochem. **15** (1934): 259. — 113. *Pfeiffer P.*, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1927. — 114. *Kofler A.*, Z. Elektrochem. **50** (1944): 200. — 115. *Hertel E.*, Lieb. Ann. **451** (1926): 179. — 116. *Lehmann O.*, Z. phys. Chem. A **5** 1890: 427. — 117. *Vorländer D.*, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924. — 118. *Weygand C.* und *Gabler R.*, Z. phys. Chem. B **44** (1939): 69. — 119. *Kofler L.* und *A.*, Mh. Chem. **78** (1948): 13. — 120. *Kofler A.*, Mikrochem. **34** (1948): 15. — 121. *Brandstätter M.*, Mh. Chem. **77** (1947): 7. — 122. *Francis F.* und *Piper G. H.*, J. Amer. chem. Soc. **61** (1935): 577. — 123. *Philipps C.* und *Mumford A.*, J. chem. Soc. London (1934): 1657.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mikroskopie - Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik](#)

Jahr/Year: 1950

Band/Volume: [5](#)

Autor(en)/Author(s): Kofler Adelheid

Artikel/Article: [Über Polymorphie. 153-163](#)