

Molekül und Gitterbaustein im Makromolekülkristall

Von B. ECKSTEIN

Mineralogisches Institut der TH Aachen

Zusammenfassung

In den meisten anorganischen Molekülkristallen sind die periodisch angeordneten Bausteine des Gitters mit den Molekülen im chemischen Sinn identisch. In gewissen hochpolymeren Systemen dagegen sind die Schwerpunkte der Moleküle nicht-periodisch angeordnet bei periodischer Konfiguration der Grundmoleküle bzw. anderer niedrigmolekularer Baueinheiten. Diese Systeme sind also entweder als smektische Konfigurationen der Makromoleküle oder als Kristalle der Grundmoleküle zu interpretieren. Die dabei auftretenden Diskrepanzen zwischen chemischem und kristallographischem «Baustein» des Aggregats bzw. zwischen geometrischer und röntgenographischer Kristalldefinition werden diskutiert.

Bereits vor über dreißig Jahren führte H. STAUDINGER (1) in Zusammenhang mit Untersuchungen an höhermolekularen organischen Kettenmolekülen den Begriff des «Makromolekülgitters» in die Kristallographie ein. Er verstand darunter «ein Gitter, das aus *ungleich langen*, sehr großen, also aus Makromolekülen aufgebaut ist» (Hervorhebung von uns) und betonte als wesentlich für die Bildung eines derartigen Gitters, «daß gewissermaßen schon die Einzelmoleküle das Prinzip des Kristalls aufweisen, indem sie eine periodisch wiederkehrende regelmäßige Anordnung kleiner Atomgruppen zeigen». – Offenbar stellt das so definierte Makromolekülgitter einen Übergang zwischen der dreidimensional-periodischen Bausteinanordnung eines Kristalls und der nur zweidimensional-periodischen einer smektischen Phase dar und führt damit auf einen Problemkomplex, der mit dem Begriff des «Gitterbausteins» zusammenhängt und auch für parakristalline Phasen von Bedeutung ist. Dabei zeigt es sich, daß chemischer und kristallographischer «Baustein» einer Phase nicht immer gleichzusetzen sind.

In der Kristallographie niedrigmolekularer Verbindungen ist der Begriff des «Bausteins» im allgemeinen unproblematisch; die als Bausteine fungierenden Atome, Ionen oder Moleküle sind annähernd isometrisch, so daß ihre Lage durch die ihres Schwerpunkts hinreichend beschrieben ist. Entsprechend sind Diskrepanzen zwischen der geometrischen Kristalldefinition einerseits, der phänomenologischen und der röntgenographischen Definition andererseits nicht zu erwarten: Das aus den Bausteinen gebildete System ist anisotrop und liefert Einkristall-Röntgenreflexe dann und nur dann, wenn

die Bausteinschwerpunkte – bei passender Mittelung über die thermischen Schwankungen und unter Vernachlässigung der Baufehler – dreidimensional-periodisch angeordnet sind¹.

Anders liegt der Fall jedoch bei den höherpolymeren Substanzen, wobei es sich im übrigen zeigte, daß auch anorganische Systeme wie etwa Silicate oder sogar Elemente Strukturen aufbauen, die auf der Basis hochpolymerer Ketten oder Schichten zu interpretieren sind. Selbst bei nicht-periodischer Anordnung der Schwerpunkte der Makromoleküle kann ein derartiges kondensiertes System anisotrop sein und «kristalline» Röntgenreflexe liefern. Hier muß entweder eine Diskrepanz zwischen röntgenographischer und geometrischer Kristalldefinition zugegeben werden oder eine Diskrepanz zwischen chemischem und kristallographischem Baustein der Phase in dem Sinn, daß in hochmolekularen Substanzen niedrigmolekulare Baugruppen als *die* kristallographischen Baueinheiten («Kristallbausteine», «Gitterträger») fungieren. Das «Gittermolekül» im Sinn SCHOTTKYS würde hier also durch eine niedrigmolekulare Baugruppe des Makromoleküls – im allgemeinen ein bzw. einige Grundmoleküle – repräsentiert.

Auf die Möglichkeit einer «Quasi-Dissoziation» von Bausteinen in «Einheiten niedrigerer Ordnung» beim Übergang in höherkoordinierte Zustände (Kondensation, Kristallisation) auf Grund eines «Widerstreits zwischen inneren und äußeren Bindungen» wies in anderem Zusammenhang bereits FRENKEL (2) hin. Das Problem hat offenbar geometrische wie energetische Aspekte. *Energetisch* werden in den Kristallen der Makromolekularchemie die innermolekularen Bindungen die intermolekularen in der Bindungsstärke immer beträchtlich übertreffen, so daß beim Zusammentritt zum Makromolekülkristall *chemisch* die Einzelmoleküle (Makromoleküle!) durchaus erhalten bleiben und der Kristall als typisches *Molekül*-aggregat aufzufassen ist. Problematisch wird

¹ In den OD-Strukturen (DORNBERGER [3]) sind die Bausteinlagen in der dritten Dimension nicht-periodisch, doch läßt sich ein zugehöriges, nur teilweise besetztes dreidimensional-periodisches Gitter angeben, auf dem sämtliche Bausteinschwerpunkte liegen (4). Die Zuordnung der OD-Strukturen zu den Kristallen im eigentlichen Sinn ist noch umstritten; auch hier erweist sich eine Revision des Kristallbegriffs als wünschenswert. Das Problem zeigt gewisse Analogien zu dem des Makromolekülkristalls.

der Fall jedoch beim Übergang zu homodesmischer Bindung für die Grundmoleküle – wenn also entweder die intermolekularen mit den innermolekularen Bindungsstärken vergleichbar werden oder durch starke Vernetzung das Makromolekül selbst zum (angenähert) dreidimensional-periodischen Gebilde wird: Mit zunehmender Vernetzung eines Ensembles paralleler Kettenmoleküle erfolgt ein kontinuierlicher Übergang des Aggregats zu einem einzigen «Übermolekül». Dabei werden die ursprünglich intermolekularen Bindungen zu innermolekularen – die Unterscheidung zwischen beiden wird jedoch weitgehend formal. So entspricht die Wechselwirkung zwischen benachbarten Kettenenden längerer Seitenketten eines Makromoleküls durchaus intermolekularen Kräften, obgleich es sich um Teile ein- und desselben Moleküls handelt. Gerade dieses Auftreten «intermolekularer» Kräfte innerhalb eines Makromoleküls ist typisch für die mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Bedeutung der niedrigmolekularen Baueinheiten gegenüber dem aus ihnen aufgebauten Makromolekül.

Während diese energetischen Betrachtungen dem chemischen Aspekt des Problems entsprechen, ist für die Kristallographie in erster Linie die Geometrie der Konfiguration von Interesse. Der niedrigmolekularen Baugruppe kann geometrisch auch dann hohe Bedeutung zukommen, wenn energetisch die innermolekulare Bindung noch bei weitem überwiegt, das Makromolekül also chemisch noch erhalten ist². – Unter der von STAUDINGER gemachten Voraussetzung periodischer Struktur der (linearen) Makromoleküle ist eine dreidimensional-periodische Anordnung der niedrigmolekularen Baueinheiten bei nicht-periodischer Konfiguration der Molekülschwerpunkte möglich. Ein derartig geordnetes System läßt Röntgenreflexe erwarten und wird eine Elementarzelle ergeben, die nur Bruchteile des Makromoleküls enthält – jedes Makromolekül erstreckt sich über viele Elementarbereiche. Der so gebildete «Makromolekülkristall» vereinigt also smektische Konfiguration der chemischen Bausteine – eben der Makromoleküle – mit kristalliner Konfiguration der Grundmoleküle; nach Ausweis der Röntgenbefunde ist er in seinem kristallographischen Verhalten von der monomeren Baugruppe bestimmt und weitgehend unabhängig vom detaillierten Chemismus des Systems (6). «Chemischer» und «kristallographischer» Baustein stimmen hier also nicht überein. – In nicht voll kristallisierten Phasen (Schmelzen, Vitroiden) treten die entsprechenden parakristallinen Konfigurationen (7) der Grundmoleküle bei niedrigerer Ordnung der Konfiguration der Makromoleküle auf.

Tatsächlich unterscheidet nur das Gitter der monomeren Gruppen den Makromolekülkristall – für den ja

² Die große Bedeutung der niedrig-molekularen Baugruppe als quasi-selbständige Einheit zeigt sich auch bei der thermodynamischen Behandlung hochmolekularer Lösungen, die nur unter Benutzung von «Grundmolekülen» – dem Konzentrationsmaß des Grundmoleküls (= «Quasi-Monomeren») – auf einfache Gleichungen führen. Vgl. (5).

per definitionem unterschiedliche Länge der beteiligten Makromoleküle, also ein Homolog-Polymer-Gemisch vorausgesetzt wurde – von der entsprechenden nematischen Mesophase. Die zweidimensionale Periodizität infolge streng reproduzierter Bausteinabstände senkrecht zur Molekülachse ist beim Zusammentritt homologer zylindersymmetrischer Kettenmoleküle ohnehin zu erwarten, sie ergibt sich bereits aus der Tendenz zu möglichst dichter Raumerfüllung. Die periodische oder nicht-periodische Anordnung in Richtung der Molekülstreckung ist durch den speziellen Chemismus des Moleküls gegeben, wobei die Lage des Gleichgewichts durch energetische und entropische Faktoren bestimmt ist. Häufig werden auch metastabile Konfigurationen mit beträchtlicher Relaxationszeit der Gleichgewichtseinstellung realisiert.

Nicht-periodische Anordnung in der Molekülrichtung ist als Gleichgewichtskonfiguration zu erwarten, wenn die Elektronendichteverteilung in den peripheren Molekülbezirken längs des Moleküls annähernd konstant ist. In diesem Fall entspricht einer Parallelverschiebung benachbarter Ketten keine wesentliche energetische Variation, so daß wegen des Entropiegewinns das Gleichgewicht bei nicht-periodischer Konfiguration auch der monomeren Gruppen liegt. Erst bei tiefen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten einer periodischen Anordnung der Monomeren (Faktor T im Entropieglied $TS!$). – Es bliebe allerdings zu diskutieren, inwieweit eine derartige nicht-periodische Elektronendichteverteilung (realisierbar dürfte sowieso nur eine schwache Modulation sein) mit der Grundvoraussetzung «in sich periodischer Moleküle» in Übereinstimmung ist.

Als Normalfall muß offenbar eine deutliche Periodizität der Elektronendichte längs des Kettenmoleküls angenommen werden, womit eine starke Variation der Wechselwirkungsenergie bei Parallelverschiebung benachbarter Ketten folgt. Damit ist die gegenseitige Lage der niedrigmolekularen Baueinheiten benachbarter Moleküle in allen drei Richtungen festgelegt, so daß ein Kristall des «Quasi-Monomeren» resultiert³, wobei die Schwerpunkte der Makromoleküle nicht-periodisch angeordnet sind. Ein Kristall der Makromoleküle würde dabei nicht nur periodische Anordnung ihrer Schwerpunkte voraussetzen, sondern wegen der Annahme des Polymergemischs eine Überstruktur erfordern (nur so ist bei der unterschiedlichen Kettenlänge hinreichende Dichte zu erzielen!). Selbst wenn eine derartige Konfiguration das Gleichgewicht repräsentierte, wäre ihre Ausbildung im gesamten zugänglichen Temperaturbereich wegen der hohen Entropiebarrieren extrem unwahrscheinlich. – Auch hier läßt sich jedoch aus dem Vergleich der Energie- und Entropiebilanz wieder fol-

³ Existieren für die gegenseitige Lage benachbarter Ketten n geometrisch ungleichwertige, energetisch gleichwertige bzw. fast gleichwertige Lagen, so entsteht ein Gebilde, das den *OD*-Strukturen analog ist. Die möglichen Schwerpunktlagen der monomeren Baueinheiten spannen ein Gitter auf, von dem jedoch nur $1/n$ aller Punkte mit Bausteinen belegt ist.

gern, daß – zumindest im Gebiet nicht zu tiefer Temperaturen – der Entropiegewinn der nur monomer-kristallinen Konfiguration den Energiegewinn makromolekular-periodischer Anordnung überkompensiert.

Aus entropischen Gründen ist selbst für das reine Homolog (sofern es überhaupt im Gleichgewicht existenzfähig ist, die breitere Verteilungsfunktion sich also nicht automatisch reproduziert) bei nicht zu tiefer Temperatur die Bevorzugung einer nur monomer-kristallinen Konfiguration anzunehmen. Obgleich hier die periodische Anordnung der Schwerpunkte der Makromoleküle sehr viel leichter zu realisieren ist als im Polymergemisch, dürfte das Gleichgewicht nicht durch den Kristall der Makromoleküle gegeben sein. – Allerdings wurden bei diesen Überlegungen Oberflächeneffekte vernachlässigt, d. h. implizit «unendliche Systeme» vorausgesetzt. Die Energiebilanz der Oberflächen könnte das Gleichgewicht zugunsten makromolekular-periodischer Anordnungen verschieben. Im übrigen dürfte eben auf Grund dieser Oberflächeneffekte die Gleichgewichtsform dieser Systeme stark anisometrisch sein; die Faserkristalle vieler hochpolymerer Kettenmoleküle resultieren nicht als wachstumsbedingte Ungleichgewichtsformen, sondern dürften der Gleichgewichtsform zumindest nahekommen. Hier spielen interessante Probleme der mehrphasigen Gleichgewichte herein.

Zunächst scheint es naheliegend, die Bildung eines Makromolekülkristalls aus einem Polymergemisch als Effekt einer lückenlosen Mischkristallbildung zu interpretieren. Bei einem Mischkristall im eigentlichen Sinn der Kristallographie spannen jedoch die Bausteinschwerpunkte ein (dreidimensional-periodisches) Gitter auf, wobei die einzelnen gleichwertigen Gitterpunkte lediglich mit chemisch unterschiedlichen Bausteinen belegt sind. Bei der Interpretation des Makromolekülkristalls als eines Mischkristalls (der Makromoleküle!) ergibt sich jedoch nicht-periodische Anordnung der Baustein-(Makromolekül-)Schwerpunkte. Die Deutung über einen Mischkristall ist also ausgesprochen anfechtbar.

Auch der offenbar fundamentalen Bedeutung der quasi-monomeren Baueinheit der Makromolekülkristalle wird die Interpretation als Mischkristall nicht gerecht. Die Auffassung des Makromolekülkristalls als eines Kristalls der quasi-monomeren Baueinheiten (selbst im Fall eventueller zusätzlicher Periodizität der Makromolekülschwerpunkte!) bringt diese Bedeutung zum Ausdruck und dürfte den realen Gegebenheiten wesentlich näherkommen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Interpretation zu kristallchemischen Folgerungen führt, die im ersten Moment etwas überraschend anmuten.

Wird nämlich die quasi-monomere Baueinheit als «Gittermolekül», d. h. als «Träger» und Baustein des Kristalls aufgefaßt, so verliert damit der detaillierte Chemismus des Systems seine Bedeutung. Kettenlänge und – mit gewissen Einschränkungen – chemische Natur

der Kettenenden spielen keine Rolle mehr; die gesamten im Makromolekülkristall enthaltenen Homologen erscheinen als *eine* kristallchemisch einheitliche Substanz. Den Kettenenden kommt lediglich die Bedeutung chemischer Defekte in der sonst einheitlichen, eben durch das Quasi-Monomere gegebenen Wirtsphase zu. Der kristallchemisch einheitliche Charakter wird selbst dann nicht gestört, wenn (in vernünftigem Rahmen) die Endgruppen gegen andersartige ausgetauscht werden, so lange nämlich (geometrisch) Vertretbarkeit der ausgewechselten Gruppen untereinander und mit kleinen Aggregaten des Quasi-Monomeren besteht. In diesem Sinn sollten etwa die *n*-Paraffine C_nH_{2n+2} , ihre endständigen Mono- und Dialkohole $C_nH_{2n+1}OH$ bzw. $C_nH_{2n}(OH)_2$, evtl. auch Fettsäuren und Aldehyde, möglicherweise sogar noch die Amine bei hinreichender Kettenlänge «kristallchemisch gleich» sein. – Bei einer mittleren Kettenlänge von $n \approx 100$ und nicht zu breiter Verteilungsfunktion ergeben sich dabei Fehlordnungsgrade in der Größenordnung einiger Mol-% (Grund-Molenbruch!), d. h. «Fremdstoffkonzentrationen», die auch bei niedrigmolekularen Kristallen ohne weiteres zugelassen werden.

Tatsächlich ergab die Untersuchung etwa der Polyoxymethylene $R^{(1)}(CH_2O)_nR^{(2)}$, der Polymeren des Formaldehyds, daß ihre Dihydrate⁴, Diacetate und Dimethyläther das gleiche Röntgendiagramm liefern (8), wobei der Elementarabstand im wesentlichen durch die Abstände der quasi-monomeren Baugruppen $-CH_2O-$ gegeben ist. Die Kettenenden selbst entziehen sich der röntgenographischen, d. h. kristallographischen Beobachtung. Kristallchemisch liegt also offenbar tatsächlich trotz ausgeprägter konventionell-chemischer Unterschiede der verschiedenen Derivate eine «einheitliche» Substanz mit einem gewissen variablen Fremdstoffgehalt vor. – Die Einflüsse dieses «Fremdstoffgehalts» etwa auf die Löslichkeit – die Dihydrate sind im Gegensatz zu den Dimethyläthern löslich in Natronlauge – haben eine gewisse Analogie zu ähnlichen Erscheinungen in fremdstoffhaltigen niedrigmolekularen Kristallen, deren durch den Fremdstoff bewirkte Korrosionstendenz häufig ein ernstes technisches Problem darstellt. – Die Berechtigung der Interpretation des Makromolekülkristalls als eines Quasi-Monomer-Kristalls wird bei den Polyoxymethylenen weiterhin durch den auf dem quasi-monomeren Baustein basierenden Wachstumsmechanismus gesichert, doch ist der quasi-monomere Wachstumsmechanismus keinesfalls Voraussetzung für die «monomer-kristallinen» Eigenschaften des Kristalls.

Auch bei komplizierteren Makromolekülen zeigt sich eine deutliche Tendenz, hochgeordnete Strukturen auf der Grundlage eines Gitters der quasi-monomeren Gruppen aufzubauen. So ließ sich bei höhermolekularen kristallisierten Isoparaffinen röntgenographisch eine Par-

⁴ Die hier verwendete, auf STAUDINGER zurückgehende Nomenklatur ist nicht ganz korrekt – die Interpretation als *Monohydrat* oder als *Dialkohol* wäre konsequenter.

allerichtung der Haupt- und Seitenketten nachweisen (9). Damit wird – unter beträchtlicher Deformation des Moleküls – auch für die Isoparaffine der Bautyp der Kristalle normaler Kettenmoleküle zugänglich. Die dabei benötigte «Deformationsenergie» muß sich in der Lage des Schmelzpunkts sowie im Betrag der Schmelzwärme bemerkbar machen: Die sehr viel tiefere Lage der Schmelzpunkte der Isoparaffine gegenüber den isomeren n -Paraffinen ist bekannt. – Im gleichen Sinn verminderter Schmelztemperaturen und -wärmen wirkt sich die im allgemeinen gegenüber den n -Paraffinen verminderte Packungsdichte der kristallisierten Isoparaffine aus.

Bei den Isoparaffinen muß die Tendenz zum Bau eines Gitters der Quasi-Monomeren sich offenbar gegenüber dem hohen Energiebedarf zur Deformation der Moleküle «durchsetzen» – der Gleichgewichtspunkt Schmelze/Kristall ist verschoben und die Gleichgewichtseinstellung der Kristallisation durch Energiebarrieren behindert. Etwas anders liegt der Fall bei den langkettigen n -Paraffinen oder ihnen verwandten Substanzen mit (im freien Molekül!) freier Drehbarkeit zwischen den Kettengliedern. Für das freie – bzw. in nicht zu konzentrierter Lösung befindliche – Molekül ist eine gestreckte Gestalt statistisch unwahrscheinlich, d.h. entropisch benachteiligt; das Gleichgewicht liegt bei gekrümmten und entsprechend verknäulten Ketten (10). Infolgedessen ist für die monomeren Baugruppen in der Lösung allenfalls eine Konfiguration zu erwarten, die dem «Porai-Koshitz-Typ» der Glasstrukturen entspricht: Lokal Gebiete fastkristalliner Konfiguration in statistischem Wechsel mit «flüssigkeitsähnlichen» Bereichen (11). Bei der Kristallisation muß eine Streckung und Ausrichtung der Ketten erfolgen, um das durchlaufende Gitter der Quasi-Monomeren aufzubauen. Dieser Prozeß erfordert (*freie* Drehbarkeit!) keine zusätzliche Energie, jedoch abnorm hohe lokale Entropieschwankungen – die Kristallisation wird durch Entropiebarrieren behindert.

Die kristallisationsfördernden Wirkungen äußerer Felder auf derartige Systeme können also sowohl in einer Verschiebung des Gleichgewichtspunkts als auch in einer Verkürzung der Relaxationszeiten der Gleichgewichtseinstellung bestehen. Wirkt die angelegte Spannung lediglich «katalysierend», so bleibt das einmal kristallisierte System auch nach Abschalten des Feldes kristallin; bei einer *Verschiebung* des Gleichgewichts dagegen (Kautschuk!) wird mit Abschalten der Spannung die weniger-geordnete Konfiguration reproduziert. Häufig liegt das Gleichgewicht bei sogenannten «partiell-kristallinen» Konfigurationen, die periodisch konfigurierte Bereiche im thermodynamischen Gleichgewicht mit «amorph konfigurierten» («flüssigkeitsähnlichen») aufweisen und als deren Grenzfall auch die Porai-Koshitz-Struktur erscheint. – In jedem Fall handelt es sich bei einer derartigen (vollständigen oder nur partiellen) Kristallisation um eine Kristallisation der Grundmoleküle

und nicht der Makromoleküle, deren Schwerpunkte sich unter der Wirkung von Druck- bzw. Zugspannungen nicht wesentlich verschieben. Besonders beim Kautschuk ist es evident, daß es sich um eine druckbedingte Kristallisation des «Quasi-Monomeren» handeln muß: Die Makromoleküle selbst sind infolge ihrer irregulären Gestalten zum Aufbau eines stabilen Gitters, d.h. zu periodischer Anordnung ihrer Schwerpunkte, überhaupt nicht befähigt. Es *kann* sich also nur um die periodische Anordnung niedrigmolekularer Baueinheiten handeln.

Während bei den meisten organischen Hochpolymeren die Makromoleküle keine periodischen Anordnungen ihrer Grundmoleküle aufweisen, sind in vielen Fällen der anorganischen Chemie die «hochpolymeren» Moleküle ein- oder zweidimensional-periodische Gebilde. Dies gilt besonders für die Ketten und Schichten der Silicatchemie – die kristallinen Silicate sind *zugleich* periodische Anordnungen der Makromoleküle (Ketten, Schichten) wie der «Grundmoleküle» (SiO_4 -Tetraeder). Entsprechend findet sich der Begriff des «Quasi-Monomer-Kristalls» in der Silicatchemie gewissermaßen schon «präformiert». Mit größter Selbstverständlichkeit werden die Ketten- und Schichtsilicate *zugleich* als Höchstpolymere wie als Kristalle von SiO_4 -Tetraedern aufgefaßt. Die Formeln werden entsprechend etwa als $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ für Band- bzw. $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ für Schichtsilicate angegeben, bezeichnen also das Makromolekül aus n Formeleinheiten mit $n \rightarrow \infty$; zugleich werden aber ebenso selbstverständlich die quasi-monomeren Baueinheiten – eben die SiO_4 -Tetraeder – als *die* elementaren Bausteine und Träger der Struktur betrachtet. Die Berechtigung dieser Auffassung scheint bei den Silicaten so evident, daß die ihr zugrundeliegende Problematik nicht in Erscheinung tritt. Diese wird erst bei den typischen organischen Makromolekülkristallen deutlich, bei denen auch die chemischen Konsequenzen dieser Konzeption zum Ausdruck kommen.

Die daraus folgende, nur scheinbar übertrieben freizügige Interpretation des Begriffs der «kristallchemisch einheitlichen Substanz» ist jedoch durchaus nicht so gewaltsam, wie es auf den ersten Blick erscheinen könnte. Erinnerung sei z.B. an elementaren Schwefel, dessen Verhalten bei unterschiedlichen Zustandsbedingungen mit Änderungen des Molekulargewichts (Polymerisation der Schmelze in gewissen Temperaturbereichen) in Zusammenhang gebracht wird. Mehrere gemeinsam kristallisierende Homolog-Polymere sind – zumindest kristallographisch – sicher nicht mit geringerer Berechtigung als «chemisch gleich» anzusprechen, wie etwa rhombischer und plastischer Schwefel. Letzten Endes handelt es sich eben immer wieder um die Frage, ob dem Molekül oder seinen Baueinheiten, Atomen oder Quasi-monomeren, reale Bedeutung als Träger der Struktur der kondensierten Phase zukommt.

Hierin kommt noch ein weiteres physikalisch-chemisches Problem der kondensierten Phasen zum Ausdruck – das der stabilen Modifikationen eines chemi-

schen Systems und der ihnen zuzuordnenden Zustandsbereiche. Nach Möglichkeit wird dieses Problem aufgespalten in die Teilprobleme der «Molekülbildung», d.h. des Zusammentritts der Atome zu fest gebundenen Untereinheiten, und der «anschließenden» Phasenbildung, d.h. dem Zusammenschluß der Untereinheiten zum Aggregat. Tatsächlich ist diese Unterteilung jedoch nur gerechtfertigt, wenn die «inneren» Bindungen gegenüber den «äußeren» deutlich dominieren. Letzten Endes handelt es sich um die Frage der stabilen Konfiguration der im System enthaltenen *Atome*, die sowohl den Zusammentritt zu Molekülen als auch die Koordination der Moleküle im größeren Aggregat umfaßt. Die Chemie des «freien» Moleküls vernachlässigt einen dieser Teilkomplexe, so daß die Möglichkeit von Diskrepanzen gegenüber der «Chemie der kondensierten Systeme» durchaus verständlich wird. Die Erweiterung des Begriffs des «chemisch Gleichartigen» auf gleichen Bestand der Grundmoleküle entspricht der Chemie der kondensierten Phase, die «das Molekül» nicht als isolierte Einheit, sondern als Baustein des Molekülaggregats betrachtet.

Es liegt auf der Hand, daß der so gewonnene Begriff der «kristallographisch-chemischen Einheitlichkeit» eine gewisse Unschärfe aufweist. Es sind Übergangsfälle möglich, bei denen trotz gewisser Bedeutung der monomeren Baueinheit die Makromoleküle doch noch einen Betrag an «Eigenständigkeit» behalten, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Die Entscheidung, ob ein Gitter bzw. eine parakristalline Konfiguration als Kristall (Parakristall) einer wohldefinierten Verbindung oder ihrer niedrigmolekularen Baueinheiten anzusprechen ist, kann nicht immer getroffen werden; häufig ist dabei auch eine Abhängigkeit von den Zustandsparametern zu berücksichtigen. Ein derartiges System wird je nach der Problemstellung mit überwiegend chemischen oder überwiegend kristallographischen Aspekten als «einheitlich» oder als «Gemisch» bezeichnet werden. (Durch den «Fremdstoffgehalt» der Endgruppen enthält der Quasi-Monomer-Kristall «Zusätze» in der Konzentration weniger Mol-%, während die konventionell-chemische Interpretation auf ein

breites Spektrum größenordnungsmäßig gleichkonzentrierter Komponenten führt.) – Selbst bei rein kristallographischer Betrachtung kann jedoch nicht immer entschieden werden, ob ein System sinnvoller als quasi-monomer kristallin und damit «kristalchemisch einheitlich» oder als höhermolekulare nematische Mischphase zu beschreiben ist.

Es könnte so scheinen, als ob damit ein Verlust an Präzision der Terminologie verbunden wäre. Tatsächlich kommt damit jedoch nur die größere Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen zum Ausdruck, der die ältere, nur scheinbar präzisere Terminologie nicht gerecht werden konnte. Eine klare und eindeutige Fallunterscheidung setzt durch Unstetigkeiten voneinander getrennte Naturbereiche voraus und kann beim Auftreten vermittelnder Übergangsfälle nicht mehr gefordert werden. Zu diesen, zwischen idealisierten Grenztypen vermittelnden Übergangsgebieten gehört der Bereich der Makromolekülkristalle als Übergang zwischen kristallinen und nematischen Konfigurationen. Durch die Konzeption der «quasi-monomeren Kristallisation» wird der Makromolekülkristall den kristallinen Phasen zugeordnet und zugleich die enge Beziehung zwischen präkristallinen und kristallinen Konfigurationen betont.

Mein Dank gilt Frau Professor Dr. D. SCHACHNER, die es mir ermöglichte, meine Arbeiten auf dem Gebiet der kondensierten Phasen und ihrer Ordnungsprobleme fortzusetzen. Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. K. BRODERSEN für kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Herrn Dr. H. PEIBST für anregende Diskussionen.

Literatur

- 1) H. STAUDINGER und R. SIGNER, *Z. Kristallogr.* 70 (1929) 193.
- 2) J. I. FRENKEL, *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*, Berlin 1957.
- 3) K. DORNBERGER-SCHIFF, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 593.
- 4) B. ECKSTEIN, *Ordnungszustände der kondensierten Phase*, in Vorbereitung.
- 5) R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Berlin 1956.
- 6) H. STAUDINGER, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 7) R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam 1962.
- 8) H. STAUDINGER *et al.*, *Z. physik. Chemie* 126 (1927) 425.
- 9) A. MÜLLER, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 10) H. MARK, in *Der feste Körper*, Leipzig 1938.
- 11) B. ECKSTEIN, *Glastechn. Ber.*, 36 (1963) 323.