

130. P. Groth: Ueber Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Alle bisherigen Versuche, die für den unorganischen Theil der Chemie so eminent wichtig gewordene Lehre des Isomorphismus auf die organischen Verbindungen anzuwenden, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, weil die verschiedenen, in den letzteren befindlichen Atomgruppen nicht in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie z. B. verschiedene isomorphe Metalle in den Salzen von gleicher Constitution. Die Resultate einiger Untersuchungen, welche allerdings zu dem Endzweck unternommen wurden, gesetzmässige Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei organischen Verbindungen zu finden, führten den Verfasser zu der Ueberzeugung, dass man bei diesen Forschungen einen ganz anderen Weg, als bisher, einzuschlagen habe. Statt gleich krystallisirte Körper aufzusuchen, erweist es sich vielmehr als vortheilhaft, die Verschiedenheiten der Krystallformen chemisch verwandter Körper zu studiren, d. h. die Frage bei der Aufsuchung gesetzmässiger Relationen in folgender Weise zu stellen: „Es sei die Krystallform einer chemischen Verbindung, von welcher sich zahlreiche Derivate ableiten, als gegebene Thatsache vorliegend (wobei der Versuch, diese selbst aus der chemischen Constitution der Verbindung herzuleiten, beim jetzigen Stand der Wissenschaft als ein durchaus verfrühter bezeichnet werden muss); — welche Aenderung erfährt diese gegebene Krystallform nun durch den Eintritt eines bestimmten, Wasserstoff substituierenden, Atoms oder einer Atomgruppe?

Durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten derjenigen Grundverbindung, von welcher sich die Hälfte der organischen Körper, die aromatischen, ableiten, nämlich des Benzols, hat sich das Resultat ergeben, dass es gewisse Atome und Atomgruppen giebt, welche, für H in das Benzol und dessen Abkömmlinge eintretend, die Krystallform derselben nur in mässiger Weise alteriren, so dass man im Stande ist, die Form des neuen Körpers noch mit der des ursprünglichen zu vergleichen. Die Aenderung ist zum Theil derart, dass z. B. bei rhombischen Substanzen das Verhältniss zweier Axen, also die Grösse der Winkel in der betreffenden Zone, dieselbe bleibt (mit den kleinen Unterschieden, wie sie isomorphe Körper zeigen), während nur die dritte Axe durch den Eintritt eines neuen Stoffes in das Molecül eine erhebliche Aenderung ihres Werthes erfährt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das Hydroxyl HO, und die Nitrogruppe NO₂

Die wichtigsten Beispiele werden das Gesagte erläutern*):

Das Benzol C_6H_6 ist rhombisch**) und krystallisirt in Pyramiden, welche sich auch der optischen Untersuchung als grad rhombische erwiesen, von dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,891 : 1 : 0,799.$$

1) Das erste Hydroxylderivat desselben, das Phenol, krystallographisch zu bestimmen, hat mir bisher noch nicht gelingen wollen. Die durch langsames Erstarren der geschmolzenen dargestellten langen Nadeln sind so zusammengesetzt, dass man sie nicht messen kann. Indess zeigte sich bei deren optischer Untersuchung, dass die Substanz, wie die vorige, rhombisch ist.

2) Das Resorcin, d. i. Benzol, in welchem 2 Atome H durch HO vertreten sind, ist sehr wohl bestimmbar. Es ist ebenfalls rhombisch (mit ausgezeichneter Hemimorphie); sein Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,910 : 1 : 0,540,$$

also $a : b$ gleich dem Benzol (die Differenz ist nicht grösser, als der mögliche Beobachtungsfehler bei diesem), die Axe c beträchtlich geändert.

Das zweite von den drei isomeren Bioxyderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der Gruppen HO unterscheiden, das Brenzcatechin, ist ebenfalls rhombisch, aber bisher noch unvollständig bekannt, so dass man z. Z. nicht bestimmen kann, welche Axe und wie stark sie geändert ist. Isomorph mit dem vorigen ist es nicht, da der einzige bekannte Winkel desselben an jenem nicht vorkommt.

Das Hydrochinon endlich wird von Gerhardt als rhombisch angegeben, indess ohne Messungen; ich erhielt anders, als gewöhnlich, dargestellte Krystalle, welche rhomboëdrisch waren; jedenfalls liegt hier Dimorphie vor, wofür auch noch der Umstand spricht, dass das horizontale Prisma des Resorcin's, mit dem die hypothetische rhombische Form des Hydrochinon's ja in naher Beziehung stehen müsste, fast Winkel von 120° hat (dimorphe Körper haben gewöhnlich in gewissen Zonen sehr ähnliche Winkel).

3) Für das eine Trioxylderivat, die Pyrogallussäure, liegen

*) Ueberall, wo kein Beobachter angegeben ist, rühren die Bestimmungen, deren Detail später in Poggendorff's Annalen mitgetheilt werden soll, vom Verfasser her. Bei den übrigen Substanzen war oft, um die Beziehungen deutlicher hervortreten zu lassen, eine andere Aufstellung der Krystalle zu nehmen, als sie der ursprüngliche Beobachter gewählt hatte.

**) Die starke Kälte des vergangenen Winters gestattete die Herstellung grösserer Räume von so niedriger Temperatur, dass das bei $+ 3^\circ$ schmelzende B. nicht nur gut krystallisirt, sondern auch gemessen werden konnte. Die Messungen sind freilich nur sehr angenähert, da die Substanz selbst bei einer Kälte von mehreren Grad unter 0 noch so flüchtig ist, dass die Flächen nach kurzem Verweilen des Krystalls auf dem Goniometer schon ganz uneben sind.

keine sichern Angaben vor. Hr. Rammelsberg vermuthet (Krystallogr. Chem. p. 346), dass die angeblich an Gallussäure angestellten Messungen Brooke's sich auf jenen Körper bezögen. In der That zeigen die gemessenen Winkel Aehnlichkeiten mit denen des Resorcins; doch muss die Bestimmung der Pyrogallussäure jedenfalls wiederholt werde.

Der Eintritt von Hydroxyl scheint also die Krystalle dieser Substanzen nur in einer Richtung zu ändern, mit Beibehaltung ihrer Form in den übrigen Richtungen und ihres Krystallsystems.

Weit vollständiger, als die Wirkung des Hydroxyl, können wir die der Nitrogruppe NO_2 studiren. Zunächst bietet sich dafür die Reihe der nitrirten Phenole dar:

1) Das gewöhnliche Mono-Nitrophenol ist, wie ich optisch nachweisen konnte, rhombisch, wie das Phenol selbst; die Prismen desselben sind sehr genau zu messen, dagegen die Endflächen so unvollkommen ausgebildet, dass der einzige Winkel, den ich bestimmen konnte, nur zu einem ganz unsichern Werth der Verticalaxe führte, indem die benutzte kleine Octaëderfläche so gerundete Kanten hatte, dass nicht sicher zu entscheiden war, ob sie auf das Prisma grade oder schief aufgesetzt sei. Es ist

$$a : b : c = 0,873 : 1 : (0,60?)$$

wobei ich mir die genauere Bestimmung des letztern Werthes vorbehalte, bis es gelungen, bessere Krystalle der Substanz zu beschaffen.

2) Binitrophenol ist bereits von Laurent gemessen und von Hrn. v. Lang optisch untersucht worden. Dies hat:

$$a : b : c = 0,933 : 1 : 0,753.$$

3) Trinitrophenol nach Mitscherlich:

$$a : b : c = 0,937 : 1 : 0,974.$$

Man sieht hier also deutlich, dass bei gleichbleibendem Krystallsystem und fast unverändertem Verhältniss $a : b$, der Eintritt einer neuen NO_2 -Gruppe immer nur die dritte Axe, und zwar stets in demselben Sinne, ändert*).

*) Es liegt die Vermuthung nahe, dass dies auch um gleich viel geschehe. Unter dieser, allerdings noch sehr unsichern Annahme, und unter der ebenso wenig bewiesenen, dass das erste in das Phenol eintretende NO_2 dieselbe Aenderung hervorbringe, könnte man rückwärts das Axenverhältniss des Phenols aus der Differenz von Di- und Trinitrophenol berechnen (beim Mononitrophenol ist c zu unvollkommen bestimmt, um in Betracht zu kommen). Unter denselben Annahmen könnte das Axenverhältniss des Phenols ausserdem das Mittel derjenigen von Benzol und Resorcin sein. Die Berechnung auf beiden Wegen liefert genau dasselbe Verhältniss für $a : b$, für c aber einen gerade halb so grossen Werth auf dem ersten Wege, als auf dem zweiten (also rationaler Coëfficient). Ferner zeigt diese hypothetische Krystallform des Phenols in einer Zone ganz gleiche Winkel mit der Isonitrophenol, dem Isomeren des Nitrophenols, welches nach Hrn. v. Kokscharoff aller-

wahrscheinlich, dass das weitere Studium der Naphtalinderivate ebenfalls interessante Beziehungen zwischen deren Krystallformen ergeben werde.

Die analoge Molecularstructure des Benzols, Naphtalins und Anthracens (vgl. Gräbe und Liebermann, Ann. d. Ch. u. Pharm. 1870) zeigt sich auch in einer grossen Aehnlichkeit ihrer Krystallformen. Obgleich verschiedenen Systemen angehörig, zeigen sie doch alle das gleiche verticale Prisma:

Benzol:	rhombisches Prisma von	$96^{\circ} \frac{1}{2}$
Naphtalin:	monoklin.	$98^{\circ} 40'$
Anthracen*):	do.	$99^{\circ} 7'$

Was nun die oben zusammengestellten Beispiele für die Aenderung der Krystallformen durch den Eintritt gewisser Atomgruppen betrifft, so muss es zwar weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Zahlengesetze für diese Aenderungen aufzufinden; — aber auch die noch unvollständig vorliegenden Thatsachen beweisen bereits die Eingangs ausgesprochene Behauptung, dass es Atome und Atomgruppen gebe, welche durch ihre Substitution für H die Krystallform eines Körpers nur in gewisser Richtung ändern. Es wird vielleicht geeignet sein, die in Rede stehende Erscheinung immer mit einem einzigen Worte bezeichnen zu können, und die gesetzmässige Aenderung einer Krystallform durch den, Wasserstoff substituierenden, Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe etwa mit dem Namen „Morphotropie“ zu belegen.

Es würden dann z. B. unter den oben angeführten Fällen das Mono-, Bi- und Trinitrophenol zu einander im Verhältniss der Morphotropie stehen, „eine morphotropische Reihe“ bilden. Man würde dann von der „morphotropischen Kraft“ eines Elementes oder einer Atomgruppe in Bezug auf eine Verbindung zu sprechen haben. So würde z. B. die morphotr. Kraft des Hydroxyls und der Nitrogruppe in Bezug auf Benzol, Phenol u. s. w. als eine sehr mässige bezeichnet werden müssen, welche nur eine Axe um einen bestimmten Werth ändert, ohne das Krystallsystem zu alteriren. Dagegen wäre die morphotropische Kraft des Chlors u. s. w. eine weit intensivere (s. oben). Es lässt sich theoretisch leicht voraussehen, von welchen Umständen der Betrag der morphotropischen Kraftäusserung abhängen muss:

1) Von der specifischen morphotropischen Kraft des substituierenden Atoms oder der Atomgruppe.

*) = Photen von Hrn. Fritzsche, von Hrn. v. Kokscharoff und mir gemessen.

2) Von der chemischen Natur derjenigen Verbindung, in welcher die Substitution vor sich geht. Die Gruppe CH_3 , z. B. ändert nicht jede Verbindung in gleicher Weise, daher sind homologe Körper einander in ihren Krystallformen theils mehr, theils weniger nahe stehend. Die zwischen solchen bestehenden entfernteren Beziehungen, welche Laurent als „Isomorphie in verschiedenen Systemen“ auffasste, Hr. Hjortdahl (J. f. pr. Chemie, 94. Bd.) noch weiter ausführte und „partiellen Isomorphismus“ nannte, lassen sich jedenfalls alle durch Morphotropie erklären.

3) Von dem Krystallsystem der zu verändernden Verbindung. Es liegt auf der Hand, dass eine viel grössere formändernde Kraft dazu gehört, einen regulären Krystall zu alteriren, als einen der andern Systeme, weil bei jenem eine blosser Aenderung der Winkel, ohne einen vollständigen Wechsel des Krystallsystems, unmöglich ist.

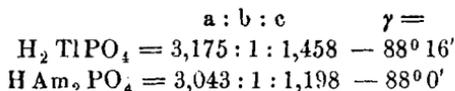
4) Von der relativen Stellung der neu eintretenden Gruppe zu den andern Atomen des Molecüls. Aus einem oben angeführten Beispiele scheint hervorzugehen, dass der Eintritt derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Molecüls, dieselbe Axe, aber in verschiedener Weise, ändert. Von der grössten Wichtigkeit für die Beantwortung dieser Frage würde die Vervollständigung der krystallographischen Kenntniss der beiden Isomeren des Resorcins, nämlich des Brenzcatechins und Hydrochinons, sein, welche ich daher ausführen werde, sobald es mir gelingt, die betreffenden Substanzen in geeignetem Zustande zu erhalten.

Als sicher ist indess wohl anzunehmen, dass die Krystallformen-isomerer Körper stets verschieden sind, und zwar um so mehr, je grösser ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomerie ist.

Wenn gewisse Atomgruppen, wie HO und NO_2 , nur solche Aenderungen hervorbringen, dass die neuen Formen noch mit den frühern vergleichbar sind, so entsteht die Frage, ob es nicht auch unter den Metallen solche mit geringer morphotropischer Kraft giebt. Dann müsste eine (Hhaltige) Säure mit dem Salze, welches das betreffende Metall für H enthält, im Verhältniss der Morphotropie stehen. Dies ist in der That der Fall; doch ist die Zahl der, zur Aufsuchung solcher Beziehungen benutzbaren, krystallographisch untersuchten Säuren und Salze eine sehr geringe, weil man nur diejenigen in Betracht ziehen kann, bei welchen Säure, wie Salz, wasserfrei krystallisiren*).

*) Man kennt noch nicht die Rolle, welche in Verbindung mit andern Körpern das Wasser in krystallographischer Hinsicht spielt. Dies ist ein specieller Fall der allgemeinen Frage nach dem Zusammenhang der Krystallform einer molecularen Verbindung mit den Formen der beiden Bestandtheile, einer Frage, auf welche ich in einer spätern Mittheilung zurück zu kommen hoffe.

Substanz müsse mit dem Coëfficienten $\frac{5}{6}$ auf die der andern bezogen werden). Ebenso verhalten sich zu einander die beiden monoklinen Salze:



Hier ist also ebenfalls nur die Axe c durch die Substitution eines H durch ein Alkalimetall-Atom verändert worden.

Hier bietet sich also, besonders mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Isomorphie und Morphotropie, der weiteren Forschung ein grosses und ergiebiges Feld dar, auf welches in dieser ersten Mittheilung über den Gegenstand nur hingewiesen werden konnte.

Wenn ich es unternommen habe, diese Untersuchung in so fragmentarischer Gestalt, wo sie fast nur Fingerzeige für die Richtung der weitem Forschung, geschlossen aus nur wenigen Thatsachen, enthält, zu veröffentlichen, so kann nur der Umstand zur Entschuldigung dienen, dass ich durch diese Untersuchung das Interesse der Chemiker erregen wollte, um von denselben durch die Mittheilung solcher Präparate, deren krystallographische Untersuchung in der angedeuteten Richtung von besonderem Werth sein dürfte, unterstützt zu werden. Nur durch solches Zusammenwirken, durch sorgfältige Bestimmungen an grossen Reihen chemisch verwandter Körper, wäre es möglich, die hier angeregten Fragen zu lösen.

Für die vorliegende Arbeit habe ich mich bereits der Beihülfe einer grossen Anzahl Chemiker, welche mir in freundlichster Weise interessante Präparate zu Gebote stellten, zu erfreuen gehabt, so namentlich der HH. Baeyer, Bannow, Gräbe, A. W. Hofmann, Kekule, Liebermann, Rellstab, Riess, Scheibler, Wichelhaus u. a., denen ich allen meinen aufrichtigsten Dank sage.

131. R. Lex: Ueber einige neue Reactionen des Phenols.

(Vorgetragen von Hrn. C. A. Martius.)

Bei Versuchen über das Verhalten des Phenols zu verschiedenen, namentlich oxydirenden Reagentien, zu denen ich durch das physiologische Interesse dieses Körpers angeregt wurde, habe ich einige Farbenreactionen beobachtet, die bis jetzt nicht bekannt zu sein scheinen.