

## 15. P. Walden: Ueber die Krystallform optisch-activer Körper.

(Eingegangen am 30. December.)

Vor längerer Zeit hatte ich eine Abhandlung über die Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen veröffentlicht<sup>1)</sup>, in welcher ich auch auf Grund eines weitläufigen Thatsachenmaterials die Zulässigkeit und Allgemeingiltigkeit der Pasteur'schen These: »Alle in Lösung optisch-activen Körper krystallisiren in gewendeten Formen« bestritten hatte. Unlängst ist nun von Hrn. H. Traube<sup>2)</sup> eine der meinigen entgegengesetzte Interpretation der vorliegenden krystallographischen Angaben gemacht und die Behauptung aufgestellt worden, »dass in allen Fällen, in denen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt worden ist. Niemals ist bis jetzt ein Krystall einer in Lösung activen Substanz gefunden worden, dessen Aetzfiguren oder pyroelektrische Eigenschaften nicht mit gewendeten Formen in Einklang ständen.«

Zu allererst bin ich Hrn. Traube, der selbst umfangreiche Studien über optisch-active Substanzen angestellt hat, dankbar, dass er von seinem Standpunkt als Krystallograph meiner kleinen Arbeit seine Aufmerksamkeit zugewandt hat; dagegen weise ich dankbar und entschieden seine Bemühung zur Berichtigung meiner »Auffassung über die Krystallform dieser Verbindungen« zurück. Es ist mir selbstverständlich bekannt, dass hemiëdrische Krystalle scheinbar holoëdrische Entwicklung haben können, dass ferner das Auffinden der sogen. hemiëdrischen Flächen mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen ist, dass schliesslich in letzter Zeit subtilere Methoden herangezogen worden sind, wie z. B. die Aetzmethode, — in meiner Arbeit finden in diesem Sinne sogar die Arbeiten des Hrn. Traube namentliche Erwähnung.

Ich glaubte von der Voraussetzung ausgehen zu müssen, dass den Krystallographen, welche mit dankenswerther Bereitwilligkeit die eingehende Untersuchung der optisch-activen Individuen bewerkstelligen, die volle Bedeutung dieser Messungen klar sei, dass sie sowohl jenen Pasteur'schen Satz, als auch alle modernen Methoden zur Auffindung »gewendeter Formen« kennen und in Anwendung bringen werden. In weiterer Verfolgung dieser meiner Ansicht habe ich behauptet, dass wiederholt nach jenen »gewendeten Formen« gefahndet worden sei, und selbst dann ihr Vorhandensein nicht hätte constatirt werden können. Zur weiteren Stütze dieses für mich sehr wesentlichen Umstandes erlaube ich mir heute, einige Thatsachen neueren Datums hier anzuführen. Von dem Camphersulfonamid, Bromcamphersulfon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1692.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2446.

säurechlorid, sowie Chlorcamphersulfonsäurechlorid sagen Kipping und Pope<sup>1)</sup> ausdrücklich, dass die Substanzen in Lösung optisch activ sind, demnach Hemiëdrie besitzen müssen. Trotz alledem liess sich keine Hemiëdrie nachweisen; zur Abschwächung dieser Thatsache führen die Forscher an, dass dies nicht die einzigen Fälle seien, da »der gewöhnliche Campher, Menthol und Patschoulicampher nicht in hemiëdrischen Formen krystallisiren.« Laut inzwischen von mir eingeholten, weiteren Angaben des Herrn W. J. Pope hat das Bromcamphersulfonsäurechlorid bei der Untersuchung durch Aetzmethoden und pyroëlektrische Methoden keine positiven Resultate ergeben. Bei dem genauen Studium des  $\pi$ -Monobromcamphers, sowie des  $\alpha$ - $\pi$ -Dichlorcamphers<sup>2)</sup> haben dieselben englischen Gelehrten — unter besonderer Betonung der Activität dieser Stoffe in Lösung — keine Spur von Hemiëdrie entdecken können. Minguin<sup>3)</sup> studirt speciell im krystallographischer Beziehung die activen Benzyliden-, Anisal-, Benzyl-, Anisyl- u. a. Campher und findet keine Hemiëdriefflächen. Die Rechts-Camphersäure krystallisirt nach Pope aus Aceton als Doppelverbindung; »obgleich sie optisch activ ist, konnte kein Anzeichen einer hemiëdrischen Structur bemerkt werden«<sup>4)</sup>. Die Trans-Camphotricarbonsäure ( $[\alpha]_D = +37.2^\circ$  in Alkohol) giebt das Anhydrid  $\text{COOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_{11} \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{O}$ ; nach den genauen Untersuchungen Pope's<sup>5)</sup>, sowie nach liebenswürdigst ertheilten brieflichen Angaben konnte an mehreren Krystallen dieses Anhydrids von der Form  $\alpha \cdot \text{P} \propto \{010\}$  nur die Fläche (010) erwiesen werden, und Pope sagt Folgendes: »The presence of but one face of the form  $b\{010\}$  gives to the crystals a hemimorphic habit, and further evidence of hemimorphism was therefore sought; no evidence of the development of pyro-electricity could be found . . . Further, on etching the form  $a\{100\}$  with water, very distinct etch-lines were obtained; they were, however, always parallel to the trace of the plane of symmetry on the face, so that the only evidence of hemimorphism consists in the constant occurrence of the half-form of  $b\{010\}$ .« —

Bei einer objectiven, von keiner vorgefassten Theorie beeinflussten Betrachtung des bisher vorliegenden Streitmaterials können, wie mir scheint, bei den Krystallen der in Lösung optisch activen Substanzen

1) Journ. of Chem. Soc. 63, 569, 579, 596.

2) Journ. of Chem. Soc. 67, 386 ff.

3) Compt. rend. 122, 1550; 123, 249.

4) Chem.-Zeitung, 1896, p. 997.

5) Journ. of Chem. Soc. 69, 958.

folgende vier Möglichkeiten zugegeben werden: 1. es giebt Krystalle, bei welchen äusserlich sowohl, als auch durch Methoden des Aetzens und der Pyroelektricität »gewendete Formen« nachweisbar sind; 2) solche, bei welchen äusserlich keinerlei, wohl aber und nur durch jene Methoden dieser Nachweis erbracht werden kann; 3. solche, bei denen nur in der äusseren Krystallform Anzeichen für Hemiëdrie (Hemimorphismus) vorliegen, der Gegenbeweis nach den Aetz- und pyroelektrischen Methoden aber nicht eintrifft, und 4. solche, bei denen alle drei Methoden nicht positive Resultate ergeben. — Ich behaupte daher nach wie vor, dass das optische Drehungsvermögen der Stoffe im amorphen Zustande und die Hemiëdrie (Hemimorphie) in Krystallform Phänomene verschiedener Art und ohne causalen Zusammenhang sind, die — unbeschadet dessen — häufig einander parallel gehen. Wenn Hr. Traube trotz des vorliegenden That-sachenmaterials, welches seine oben citirte Behauptung widerlegt, an der Allgemeingiltigkeit des Pasteur'schen Satzes festhält und — um solches zu ermöglichen — Unvollständigkeit und Ungenauigkeit der krystallographischen Messungen und Untersuchungen voraussetzt, so erklärt sich ein solches Verhalten wohl aus unserem beiderseitigen Standpunkt: Er nimmt den Pasteur'schen Satz als unbedingt richtig oder bewiesen an und sucht alle, selbst die entgegengesetzten That-sachen, ihm unterzuordnen; ich dagegen versuchte das enorm angewachsene That-sachenmaterial zu befragen, — die That-sachen selbst sollten mir den Pasteur'schen Satz als Postulat ergeben, und, ich betone es noch einmal, sie haben es nicht gethan.

Durch die fundamentalen Arbeiten Pasteur's ist festgestellt worden, dass oft ein und derselbe optisch active Körper beliebig mit und ohne sichtbare hemiëdrische Ausbildung zum Krystallisiren gebracht werden kann. So erhält man z. B. das saure äpfelsaure Ammon aus reinem Wasser stets holoëdrisch, dagegen nach vorherigem Schmelzen und nachherigem Krystallisiren aus Wasser mit deutlicher Entwicklung hemiëdrischer Flächen: das saure Calciumsalz der Aepfelsäure giebt deutliche Hemiëdrie nur bei Gegenwart von freier Salpetersäure; das aus reinem Wasser fast niemals hemiëdrisch krystallisirende Tartramid giebt deutliche hemiëdrische Flächen bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung könnte noch durch weitere neuere Beispiele belegt werden. Desgleichen ist durch Pasteur nachgewiesen worden, dass optisch active Körper auch dimorph auftreten können, wie z. B. das neutrale weinsaure Ammon, das — je nach Wunsch — sowohl in monoklinen, als auch in rhombischen Krystallen erhalten werden kann<sup>2)</sup>. Die erstere Erscheinung verdient Beachtung, weil sie eventuell das Nichtauftreten

<sup>1)</sup> Jahresber. 1852, 176; 1853. 410.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1854, 395.

von Hemiëdriefflächen — als durch die zufällige Wahl eines ungeeigneten Krystallisationsmittels oder einer besonderen »Umwandlungstemperatur« bedingt — erklären könnte. Andererseits möchte ich hier auch die eigenartigen Verhältnisse in Erinnerung bringen, wie sie Strüver<sup>1)</sup> in mehreren Santoninderivaten constatirt hat, die, auf verschiedenen Wegen dargestellt, mit auffallend verschiedenem, jedoch constantem Krystallhabitus auftreten, so dass es genauer Untersuchung bedurfte, um die jedesmalige Identität der beiden Arten von Krystallen festzustellen; Strüver schliesst seine Discussion dieser Verhältnisse mit folgenden Worten: »Ich bin vielmehr überzeugt, dass wir den Grund der auffallenden Constanz des Habitus so zu sagen in der Geschichte der Substanz zu suchen haben, oder mit anderen Worten, dass die Methode der Darstellung den Krystallen ihren Habitus innerhalb gewisser Grenzen constant aufdrückt.« — All diese Thatsachen können noch zu anderen Ueberlegungen Veranlassung geben. Wenn man zugiebt, dass die Molekularanordnung eine für ein bestimmtes physikalisches Individuum durchaus charakteristische Eigenschaft und mit einer bestimmten Summe von Energie causal verknüpft ist, dass daher Aenderungen der Form gleichzeitig Aenderungen des Energieinhalts — und umgekehrt — bedeuten, dass thatsächlich je nach den Energieverhältnissen (Temperatur, Lösungsmittel, Lösungsgenossen, Gewinnungsart u. a.) sowohl elementare, als auch zusammengesetzte Stoffe in polymeren Formen krystallisiren, dass es ferner verschiedene Modalitäten des Polymorphismus<sup>2)</sup> giebt und geben kann, dass schliesslich auch optisch active Stoffe je nach diesen angegebenen physikalischen Bedingungen bald mit, bald ohne jegliche Zeichen einer hemiëdrischen Structur auftreten können, so kann man den Schluss ziehen, dass diese verschiedenen Modificationen ein und desselben optisch activen Körpers verschiedenen physikalischen Molekeln, von verschiedener Stabilität, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und mit verschiedenem Symmetriegrad zukommen, mit anderen Worten, eine Art von Polymorphismus darstellen. Wie die Temperatur und die Natur des Lösungsmittels den Werth und das Zeichen der optischen Drehung des gelösten activen Stoffes verändert, demnach den Asymmetriegrad der chemischen Molekel tiefgehend modificirt, so kann und muss auch die physikalische Molekel je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel in ihrem Gestehtungsvermögen zu einem Krystallindividuum einschneidende Aenderungen erfahren. Ob und in welchem Grade diese

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kryst. 2, 621 ff.

<sup>2)</sup> Vergl. namentlich die bahnbrechenden Arbeiten Lehmann's über physikalisch metamere und physikalisch polymere, bezw. enantiotrope und monotrope Modificationen: Molekularphysik I und II.

Aenderungen gegebenenfalls eintreten, hängt natürlich von der Natur jedes einzelnen Körpers ab, wie ja auch nicht alle Körper in verschiedenen Solventien einen verschiedenen Drehungswerth zeigen. Die von mir herangezogenen Umstände sind nicht ganz unwahrscheinlich und können unter Umständen zur Deutung bisher unverständlicher und weiter nicht beachteter Anomalien dienen; ich will nur auf einige wenige Fälle hinweisen: für das neutrale Ammonsalz der Links-Weinsäure giebt Pasteur<sup>1)</sup> an, dass es leichter rhombische Krystalle giebt (s. a. oben), als unter denselben Umständen die Rechts-Weinsäure; die *l*-Asparaginsäure krystallisirt nach Grattarola<sup>2)</sup> schlechter, als die *d*-Asparaginsäure; das *d*- $\beta$ -Asparagin besitzt einen andern Geschmack, ein anderes spezifisches Gewicht, sowie ein — wie man wohl annehmen darf, ausserhalb der Fehlergrenzen liegendes — anderes Axenverhältniss, als das *l*- $\beta$ -Asparagin<sup>2)</sup>. Sollten diese »Anomalien« nicht leicht erklärt werden können durch Annahme eines Polymorphismus im obigen Sinne, zumal für jedes Paar all dieser Substanzen jene skizzirten verschiedenen physikalischen Bedingungen der Entstehung thatsächlich vorliegen? Mir scheint, dass bei einem intensiveren Studium, unter Variirung der Temperatur, der Lösungsmittel u. a. die Zahl solcher »Anomalien« wird gesteigert werden können, sowie dass dieses Gebiet wohl eines experimentellen Abbaues werth ist. —

Der Zweck meiner Bemerkungen ist nicht, unsere schon hypotesenreiche Wissenschaft noch mit neuen Hypothesen zu bereichern; es galt mir nur, eine Sichtung des Materials vorzunehmen, um zu erweisen, wie wenig übereinstimmend oder durchgearbeitet das umfangreiche optische Material ist, und wie unvollständig gerade die krystallographischen Angaben sind. Jeder der Stereochemie Nahestehende vermag die fundamentale Bedeutung gerade der Arbeiten Pasteur's zu schätzen, und diese Bedeutung muss noch wachsen, wenn wir die auf organischem Gebiet gewonnenen Einblicke und praktischen Methoden noch mehr, als bisher geschehen, auf die anorganischen Körper übertragen werden; ausserdem ist nicht zu zweifeln, dass die Zahl der Isomeren vermehrt und ihre Art einer immer weitergehenden Verfeinerung unterworfen werden wird, dass aber hierzu immer neue und feinere Unterscheidungsmerkmale aufgebracht und angewandt werden müssen. Um so mehr ist zu bedauern, dass bei dem Studium der organischen Körper so wenig die schon existirenden und leicht zu handhabenden physikalischen Methoden Verwendung finden; leider nur zu oft werden z. B. von neuen Derivaten optisch activer Körper nicht einmal einige wenige Bestimmungen der Drehung, sei es auch nur in einem Lösungsmittel, durchgeführt — und die

<sup>1)</sup> Jahresber. 1854, 395 f.

<sup>2)</sup> Z. f. Kryst. 20, 619 ff.

Kenntniß der Grösse und des Vorzeichens ist doch gewiss gewichtig und berufen genug, um uns über kurz oder lang Einblicke in den wahren Asymmetriegrad der activen Stoffe zu eröffnen; noch trostloser stellt sich das weite Feld der krystallographischen Bestimmungen dar; wohl sind goniometrische Messungen in beängstigender Fülle durchgeführt worden — sie harren aber immer noch eines Ordners, der den todten Winkelangaben Leben einhaucht und die Gesetzmässigkeiten herausschält, — dagegen sind gerade in stereochemischer Beziehung, mit Berücksichtigung der Sätze Pasteur's und der Lehre von der chemischen Asymmetrie der Molekeln, die Daten, wie Hr. Traube als Krystallograph wohl mit vollem Recht selbst einräumt, mangelhaft, unvollkommen, ja ganz unbrauchbar. Wäre es nicht endlich an der Zeit, hier eine Wandlung eintreten zu lassen? Sollten meine Bemerkungen und mein Widerspruch gegen das allgemein als richtig Angenommene die Aufmerksamkeit Berufener auf dieses Brachfeld physiko-chemischer Forschung lenken und eine systematische und gründliche Bearbeitung desselben zur Folge haben, — ich würde mich aufrichtig freuen, selbst wenn meine Anschauungen sich als irrtümlich, meine Einwendungen sich als unmotivirt erweisen sollten. —

Riga, Polytechnikum, 15./27. December 1896.

**16. Th. Salzer: Ueber *o*-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwasser-Theorie.**

(Eingegangen am 5. Januar.)

Kürzlich hat Giebe eine Arbeit über  $\alpha$ -Methylphtalid und *o*-Äthylbenzoësäure<sup>1)</sup> veröffentlicht und darin mitgetheilt, dass *o*-äthylbenzoësaures Calcium 3 Mol. (13.77 pCt.) Krystallwasser binde. Da *o*-toluylsaures Calcium nur 2 Mol. Wasser enthält, stand diese Angabe in Widerspruch mit der von mir aufgestellten Regel VII<sup>2)</sup>, welche ich hier wiederhole, weil sie nicht in die betr. Berichterstattung übergegangen ist:

Die Calciumsalze jener organischen Säuren, welche die Methylgruppe enthalten, verändern ihren Krystallwassergehalt nicht, wenn das Methyl durch ein andres normales Alkyl ersetzt wird.

Die Angabe stand ausserdem in Widerspruch mit der vielfach beobachteten Thatsache, dass die Calciumsalze der in Orthostellung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2533.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 441.