

ausgebildeten Prismen (0.4 g). Die Mutterlauge gab beim weiteren Zusatz von Petroläther eine zweite Krystallisation (0.1 g).

Die Krystalle schmolzen bei 85—86°. Sie wurden nochmals in derselben Weise umkrystallisiert, schmolzen dann bei 85—87°, glichen in jeder Beziehung dem Hydroglucal und zeigten dieselbe Zusammensetzung und das gleiche Drehungsvermögen.

0.1043 g Sbst.: 0.1855 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₆H₁₂O₄ (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. > 48.51, > 8.02.

0.2229 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1282 g. d_4^{20} = 1.025°. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1.78° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{22} = +16.6^\circ$.

289. P. Groth: Ringbindung und Krystallstruktur.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Bekanntlich hat das Studium der Röntgen-Strahlen dazu geführt, in denselben Schwingungen mit weit kleineren Wellenlängen, als die des Lichtes, zu erkennen und Interferenzerscheinungen derselben durch die Raumgitter der Krystalle, deren Dimensionen man früher für unmeßbar klein gehalten hat, hervorzurufen. Die seit vorigem Jahre von W. H. Bragg in Leeds und W. L. Bragg in Cambridge ausgeführten Untersuchungen haben nun, wie Verfasser in einem soeben erschienenen Aufsätze¹⁾ eingehender gezeigt hat, unwiderleglich bewiesen, daß die Krystalle aus den Atomen in der Art aufgebaut sind, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl in einander gestellter kongruenter Raumgitter bestehendes, lediglich durch die Atomkräfte bestimmtes, regelmäßiges Punktsystem bilden — und daß daher Moleküle in den Krystallen nicht existieren.

Auf Grund dieser Erkenntnis müssen wir uns nun den Vorgang der Krystallisation in folgender Weise vorstellen: Die im Gase, der Schmelze oder der gesättigten bzw. übersättigten Lösung vorhandenen Moleküle werden, sobald sie sich einander so nähern, daß sie richtende Kräfte auf einander ausüben, eine dem Gleichgewichte dieser Kräfte entsprechende gegenseitige Orientierung annehmen, entweder die parallele oder, wenn ihrer Drehung größere Widerstände entgegenwirken (Viscosität der Lösung u. dergl.), eine sogenannte Zwillingss-

¹⁾ Z. Kr. 54, 65 f. [1914].

stellung. Bei der nun erfolgenden Vereinigung von zwei und mehr Molekülen zu einer Krystallpartikel treten an Stelle eines Teiles der bisherigen inneren Atombindungen solche zwischen den Atomen benachbarter Moleküle, um die unter den obwaltenden Verhältnissen (Temperatur, Druck) stabile Krystallstruktur zustande zu bringen.

Offenbar muß es nun von der Struktur der betreffenden Moleküle abhängen, welche ihrer Atombindungen in dem neuen Gleichgewichtszustande erhalten bleiben und welche durch andere ersetzt werden. Daß in der Tat ein Teil der im Molekül vorhandenen inneren Bindungen auch in den Krystallbau übergeht, beweisen die mannigfachen, bisher erkannten Beziehungen zwischen der Struktur des chemischen Moleküls und der Krystallstruktur bzw. der Krystallform.

Zunächst kommt hier in Betracht die Tatsache, daß zwei analoge Salze, wie Kaliumsulfat und -selenat, welche zweifellos eine übereinstimmende chemische Struktur besitzen, auch eine Übereinstimmung ihrer Krystallstruktur und infolgedessen ihrer Krystallform zeigen, wie es durch die Entdeckung der Isomorphie von Mitscherlich nachgewiesen wurde.

Ein zweiter, für das Fortbestehen intramolekularer Atombindungen in der Krystallstruktur sprechender Umstand ist der, daß die letztere und somit auch die Krystallform in vielen Fällen Symmetrieverhältnisse zeigt, welche unzweifelhaft schon im Molekül vorhanden waren, z. B. eine trigonale Hauptachse bei Substanzen, deren Konstitutionsformel einen deutlich drei- oder sechszähligen Charakter hat, wie Al_2O_3 , FeCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}(\text{SAg})_3$, NaNO_3 , CaCO_3 , $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CHI_3 , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ u. a.

Enthält eine Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und existiert sie daher in zwei Arten von Molekülen, welche zu einander im Verhältnis der Enantiomorphie stehen, so überträgt sich dieser Charakter stets auch auf die Krystallstruktur, und es entstehen aus ihnen zweierlei, nicht deckbar, sondern nur spiegelbildlich gleiche Strukturen bzw. Krystallformen (Pasteursches Gesetz)¹⁾.

Daß Mitscherlichs langjährige Versuche, der Isomorphie ähnliche Beziehungen zwischen verwandten, organischen Substanzen aufzufinden, vergebliche waren, ist wohl wesentlich dadurch verursacht worden, daß er besonders aliphatische Körper nach dieser Richtung

¹⁾ Ob auch die Asymmetrie des Kobalt- bzw. Chromatoms u. a., deren Annahme durch Werner sich für die Chemie der komplexen Verbindungen so fruchtbar erwiesen hat, im krystallisierten Zustand erhalten bleibt, ist noch unbekannt, da keinerlei Untersuchungen hierüber vorliegen.

hin studierte, von denen nach der Art ihrer chemischen Struktur zu erwarten steht, daß die Bindungen ihrer Atome durch die Vereinigung der Moleküle zum Krystall weitgehende und selbst für verwandte Körper häufig recht verschiedene Änderungen erfahren; nur für wenige Fälle gelang es dem Altmeister der chemischen Krystallographie (der vor wenigen Tagen seinen 75. Geburtstag feierte), Th. Hiortdahl, Beziehungen zwischen den Krystallformen homologer Körper zu erkennen, welche er als »partielle Isomorphie« bezeichnete.

In demselben Jahre (1865) begann nun aber jene durch Kekulé begründete Periode der Erkenntnis der Struktur der aromatischen Substanzen, und an solchen konnte nun sehr bald der Verfasser eine Reihe von Beziehungen ihrer Krystallformen erkennen, welche er »morphotropische« nannte und über die er der Deutschen Chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 9. Mai 1870 berichtete. Seitdem ist die theoretische Erforschung der Krystallstruktur so vorgeschritten, daß für die Vergleichung der Strukturen chemisch verwandter Körper maßgebende Prinzipien festgestellt werden konnten, damit aber auch die Ansprüche an die für die Vergleichung erforderlichen krystallographischen Untersuchungen außerordentlich gesteigert wurden. Da die früheren krystallographischen Daten diesen nicht oder nur unvollkommen entsprechen, müssen systematische Arbeiten auf diesem Gebiete vorgenommen werden, was jedoch bisher nur in sehr beschränktem Maße erfolgt ist. In seiner Zusammenstellung des gesamten Materials der krystallographisch-chemischen Forschungen ist durch den Verfasser auf die wichtigsten der zahlreichen, nach dieser Richtung hin vorhandenen Lücken hingewiesen worden, und in dem voraussichtlich im nächsten Jahre erscheinenden Schlußbande des Werkes, welcher die aromatischen Körper behandelt, werden neue Untersuchungen die nähere Feststellung der früher auf Grund unzureichenden Materials beobachteten »morphotropischen Beziehungen« bringen.

Daß bei den aromatischen Verbindungen weit häufiger als bei den aliphatischen solche Beziehungen zwischen chemischer und krystallographischer Struktur zu erkennen sind, spricht dafür, daß die Ringbindung hierbei eine besondere Rolle spielt, d. h. daß bei der Krystallisation in den meisten Fällen diese auch aus dem chemischen Molekül in den Krystallbau übergeht. Diese Erfahrung legt es nahe, zu prüfen, ob das Gleiche auch bei anderen ringförmigen Bindungen, als der des Benzols, der Fall ist, und zu diesem Zweck veranlaßte der Verfasser in den letzten Jahren die Untersuchung einer Anzahl Anhydride und Imide zweibasischer aliphatischer Säuren. Die dadurch erreichte größere Vollständigkeit in der krystallographi-

schen Kenntnis jener Säuren und ihrer Derivate setzt uns nun auch in den Stand, außer der oben erwähnten Frage zugleich derjenigen nach der krystallochemischen Rolle der mehrfachen Bindung durch die Vergleichung verwandter gesättigter und ungesättigter Verbindungen näher zu treten, einer Frage, welche dadurch erhöhtes Interesse gewonnen hat, daß es Boeris vor einiger Zeit gelang, sehr nahe krystallographische Beziehungen zwischen Diphenyl, Dibenzyl und Tolan festzustellen.

Während Bernsteinsäure und Maleinsäure keine nähere Verwandtschaft ihrer Krystalstruktur zeigen, tritt eine solche bei den Anhydriden beider Säuren nicht nur in der Krystalform, sondern auch in den Dimensionen der Krystalstruktur, wie sie durch die »topischen Parameter« angegeben werden, deutlich hervor. Diese Werte¹⁾ sind für die beiden monoklin krystallisierenden Säuren:

Bernsteinsäure $\kappa : \psi : \omega = 3.413 : 5.940 : 5.097$, $\beta = 133^{\circ} 37'$,
Maleinsäure $\kappa : \psi : \omega = 3.977 : 5.384 : 3.783$, $\beta = 117^{\circ} 7'$.

Dagegen für die beiden rhombisch krystallisierenden Anhydride:

Bernsteinsäure-anhydrid . . . $\kappa : \psi : \omega = 3.711 : 6.242 : 2.873$, $\beta = 90^{\circ}$,
Maleinsäure- » . . . $\kappa : \psi : \omega = 3.814 : 5.952 : 2.854$, $\beta = 90^{\circ}$.

Da für weitere Vergleichung die Halogen- und Oxyderivate der Bernsteinsäure wenig geeignet sind, wurden ihre Homologen ins Auge gefaßt. Man kennt jetzt die krystallographischen Verhältnisse außer von der Brenzweinsäure, von welcher nur eine ältere, approximative Bestimmung vorliegt, von den verschiedenen isomeren Dimethyl-bernsteinsäuren, von der Tri- und der Tetramethyl-bernsteinsäure, aber diese zeigen keine nähere Verwandtschaft ihrer Krystalstruktur mit der der Bernsteinsäure selbst. Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn wir uns zu den Anhydriden und Imiden wenden.

Trotz der großen Änderung, welche erfahrungsgemäß der Eintritt der Methylgruppe in der Krystalform hervorruft, zeigt das Anhydrid der *cis-s*-Dimethyl-bernsteinsäure und selbst noch das der *h-s*-Dimethyl-diäthyl-bernsteinsäure den gleichen Prismenwinkel wie das Bernsteinsäure-anhydrid (*trans*-Dimethyl- und Tetramethyl-succinsäureanhydrid sind leider nicht in meßbaren Kry-

¹⁾ Die Krystallmessungen der Anhydride rühren von Bodewig her, der bereits die Ähnlichkeit ihrer Krystalformen erkannte, die Dichtebestimmungen der Maleinsäure und ihres Anhydrids von Steinmetz, welcher für die Säure $d = 1.609$, für das Anhydrid den auffallend niedrigen Wert $d = 1.509$ fand; alle übrigen, hier aufgeführten Angaben sind einem Aufsätze von Drugman (Z. Kr. 53, 240 [1914]) bzw. einer umfangreichen Arbeit von Stefl, welche demnächst in derselben Zeitschrift erscheinen wird, entnommen.

stallen zu erhalten), und derselbe Wert kehrt auch noch bei der herrschenden prismatischen Form des Tetraäthyl-bernsteinsäureanhydrids wieder, so daß in dieser ganzen Reihe, wenn sie vollständig bekannt wäre, sich zweifellos eine nahe kristallochemische Verwandtschaft nachweisen lassen würde.

Die Imide der *cis-s*-Dimethyl-bernsteinsäure und der Bernsteinsäure selbst zeigen zwar in der Ausbildung ihrer Krystalle keine in die Augen springende Ähnlichkeit, aber ihre topischen Parameter lassen erkennen, daß die Strukturdimensionen durch den Eintritt von 2CH_3 nicht bedeutend geändert wurden:

Bernsteinsäureimid $\alpha : \psi : \omega = 3.193 : 4.048 : 5.527$, $\beta = 90^\circ 0'$,
cis-s-Dimethyl-bernsteinsäureimid $\alpha : \psi : \omega = 3.982 : 4.381 : 5.762$, $\beta = 100^\circ 10'$.

Eine auffallende Ähnlichkeit im Krystallhabitus und den Winkeln mit dem Bernsteinsäureimid zeigt ferner das Tetramethyl-succinimid, und einzelne Winkelähnlichkeiten lassen sich sogar bis zum *symm.* Dimethyl-diäthyl-bernsteinsäureimid verfolgen.

Was für die Bernsteinsäure gilt, findet auch bei der Maleinsäure statt, denn die Anhydride derselben und der Dimethyl-maleinsäure krystallisieren beide rhombisch und stimmen in den Winkeln der prismatischen Formen nahe überein.

Aus der bisher kristallographisch gar nicht studierten Glutarsäure-Gruppe liegen nunmehr Bestimmungen vor von der Glutarsäure selbst, der β, β -Dimethyl- und der α, α' -Dioxy- α, α' -dimethyl-glutarsäure, welche, wie nach Obigem zu erwarten war, keine näheren Beziehungen zeigen, während sich solche erkennen lassen zwischen dem Anhydrid und dem Imid, daher die Untersuchung von Substitutionsprodukten des einen und des andren sicher eine nahe kristallochemische Verwandtschaft innerhalb jeder der beiden Reihen ergeben würde.

Diese Beispiele dürften zur Genüge erkennen lassen, daß das weitere Studium cyclischer aliphatischer Verbindungen für die Frage der Beziehungen zwischen der Struktur des chemischen Moleküls einer Substanz und des atomistischen Baues ihrer Krystalle ebenso wichtig werden kann, wie das der bisher vorwiegend untersuchten aromatischen Verbindungen. Noch aussichtsreicher sind allerdings in dieser Beziehung die aromatisch-heterocyclischen Körper, über die zwar viele einzelne Krystallbestimmungen vorliegen, aber keine einzige planmäßige Untersuchung einer zusammenhängenden Gruppe.

München, den 7. Juni 1914, Mineral. Labor. d. K. Akad. d. Wiss.