

unsymmetrisch ist<sup>19)</sup>. Es ist zu erwarten, daß wir Fällen von Polymorphismus begegnen werden, in denen eine Modifikation der aktiven Komponente und eine dem Racemat entspricht.

Über den Bau der C-C-Bindung läßt sich zusammenfassend sagen: Als Symmetrie-Operation, welche die Molekülhälften beiderseits der C-C-Bindung vertauscht, spielt sicher das Symmetrie-Zentrum die beherrschende Rolle. Eine Spiegel-Ebene quer zur C-C-Bindung kommt wahrscheinlich überhaupt nicht vor<sup>20)</sup>, für die 2-zählige Drehachse besteht noch Ungewißheit.

### B. Assoziation und Racematbildung.

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt worden ist, enthält die röntgenographische Strukturbestimmung eines Krystalles auch die Feststellung des Molekulargewichtes im krystallisierten Zustand, das so mit den in Dampf und Lösung ermittelten Molekulargewichten verglichen werden kann. Es sind Beispiele bekannt, in denen sich die Krystallisation unter Assoziation vollzieht. Besonders interessant ist der Fall der Traubensäure, deren Krystall-Moleküle aus einem *d*- und einem *l*-Molekül Weinsäure in zentro-symmetrischer Anordnung zusammengebaut sind (2)<sup>21)</sup>. In der folgenden Mitteilung wird dargelegt, daß diese Bauart der Racemate die normale ist, und daß monomolekulare Racemate sehr selten sind; ferner daß im Krystall die gleiche Bauweise — Bimoleküle aus einem *d*- und einem *l*-Molekül in zentro-symmetrischer Anordnung — auch bei Stoffen ohne Spaltbarkeit in aktive Komponenten ungemein verbreitet ist. Durch röntgenographische Beobachtungen ist diese Bauweise wahrscheinlich gemacht für Maleinsäure und für die monokline Modifikation von Kohlenstoff-tetrabromid.

Die aufgezeigten Zusammenhänge eröffnen die Möglichkeit, aus dem Studium des Krystallbaues über den Bau von Molekülen und Radikalen Aufschlüsse zu erhalten, die über die Ableitung der gleichwertigen Bestandteile weit hinausgehen und die der Konstruktion von Modellen des Molekül-, Radikal- und Atombaus neue Aufgaben stellen.

### 246. A. Reis: Die Beziehungen zwischen Molekülbau und Krystallbau.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Februar 1926; eingegangen am 5. Mai 1926.]

Die Grundlage für das Verständnis des Krystallbaues ist die Ermittlung der Krystall-Bausteine und die Unterscheidung zwischen Molekül-Gittern, die aus gleichen Bausteinen und den Radikal-Gittern, die aus ungleichen Bausteinen aufgebaut sind (9, 12). Die Fruchtbarkeit dieser Unterscheidung erweist sich dadurch, daß der Aufbau des Krystalls aus seinen Bausteinen für beide Krystallarten verschiedenen Gesetzen unterliegt. Wir besprechen zuerst ausführlicher die Baugesetze der Molekül-Gitter.

<sup>19)</sup> Ein solcher Krystallbau ist z. B. für Maleinsäure angegeben worden (14).

<sup>20)</sup> Eine Spiegel-Ebene quer zu einer Atombindung im Molekül ist bisher überhaupt nur in einem Falle festgestellt worden, nämlich in der Hg—Hg-Bindung des Kalomels.

<sup>21)</sup> Astbury kommt irrtümlicherweise zu dem Ergebnis, daß ein monomolekulares Racemat vorliege. Es ist jedoch leicht zu ersehen, daß die Verwertung seiner röntgenographischen Beobachtungen auf einem fehlerhaften Schluß aufgebaut ist.

Die Betrachtung des Krystallbaues geht von der Forderung aus, daß es möglich sein müsse, aus der genauen Kenntnis eines Moleküls seinen Krystallbau abzuleiten: denn die Moleküle sind nicht in die Maschen eines willkürlichen Krystall-Gitters hineingestellt, sondern sie treten zu stabilen gittermäßigen Anordnungen zusammen, deren Bau nur durch die Eigenschaften und die gegenseitige Einwirkung der Moleküle selbst bestimmt wird. Das vorstehende Postulat<sup>1)</sup> hat vor kurzem seine Erfüllung durch eine von K. Weissenberg (12) aufgestellte Theorie des Krystallbaues gefunden, welche die Schoenfliesche Raumgruppen-Theorie bis zur vollen Klarlegung des Krystall-Feinbaues erweitert hat. Eine vollständige Darstellung der Krystallbau-Theorie muß sich des gesamten Rüstzeuges der Symmetriellehre bedienen; hier soll gezeigt werden, mit wie einfachen Überlegungen die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Krystallbau wiedergegeben werden können.

### I. Molekül-Gitter von niederer Symmetrie.

Wir beginnen mit der Frage, ob die Moleküle im Krystall in der Regel in paralleler Orientierung nebeneinanderstehen<sup>2)</sup>. Dies wird offenbar nur dann eintreten, wenn der Bau der Moleküle bestimmte Symmetrie-Bedingungen erfüllt; bei unsymmetrischen Molekülen führt, wie in I, S. 8, angedeutet ist, eine Wahrscheinlichkeits-Betrachtung zu anderen Baugesetzen<sup>3)</sup>. Am leichtesten ist dies bei Dipol-Molekülen zu erkennen: nur wenn die Richtungen des stärksten positiven und negativen Feldes im Molekül genau entgegengesetzt gerichtet sind, d. h. wenn das Molekül nach einer polaren Achse gebaut ist, darf die Aneinanderreihung der Moleküle in Parallelstellung erwartet werden. Im allgemeinen schließen die stärksten Feldrichtungen in einem Molekül beliebige Winkel ein, und benachbarte Moleküle weichen von der Parallelstellung ab. Besteht der Krystall aus *d*- und *l*-Molekülen, dann wird ihre stabilste Anordnung durch symmetrische Absättigung ausgezeichnet sein, wie in I, Abb. 2, gekennzeichnet ist. Die beschriebene Anordnung der beiden Moleküle bildet ein Bimolekül; sein beherrschendes Symmetrie-Element ist das Symmetrie-Zentrum (vergl. II, Abb. 3). Moleküle mit Symmetrie-Zentrum — einerlei ob durch Assoziation entstanden oder nicht — können sich wiederum so aneinanderreihen, daß in der Mitte von je zwei Nachbar-Molekülen neue Symmetrie-Zentren entstehen. Diese Anordnung enthält alle Moleküle in Parallelstellung; da im Gitter nur Symmetrie-Zentren als Symmetrie-Elemente vorkommen, hat der ganze Krystall ebenfalls das Symmetrie-Zentrum als einziges Symmetrie-Element: er ist triklin holoedrisch. In dem klassischen Fall der Racematbildung, der Traubensäure, ist dieser Fall verwirklicht.

Noch häufiger jedoch wird der Fall eintreten, daß zwei Nachbar-Moleküle eine beliebige Lage zueinander einnehmen. Geben wir nun einem dritten Molekül genau die gleiche Lage gegen das zweite, welche dieses gegen das erste eingenommen hat, so kommt wieder eine symmetrische Absättigung

<sup>1)</sup> 9, S. 219.

<sup>2)</sup> In diesem Falle entfällt auf jeden Bravais-Gitterpunkt ein Molekül.

<sup>3)</sup> Aus diesem Grunde konnte der von Groth unternommene Versuch, zwischen den Längen der kristallographischen Achsenabschnitte und dem Molekülbau „morphotrope“ Beziehungen aufzufinden, nicht zum Erfolge führen.

zustande: das erste und dritte Molekül stehen genau parallel, und die Anordnung läßt sich unbegrenzt fortsetzen.

Wir haben damit eine Molekül-Anordnung längs einer 2-zähligen Schraubenachse geschaffen (s. I, Abb. 3), welche der Aufsuchung der stabilsten Lagen freiesten Spielraum gibt und daher im allgemeinen die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat. Für den weiteren Zusammenbau zum Krystall-Gitter bietet wiederum die Anordnung nach 2-zähligen Schraubenachsen die beste Möglichkeit für die symmetrische Absättigung der verbleibenden Anziehungskräfte. Die Richtung der neuen Schraubenachsen ist jedoch nicht mehr frei: nur Parallelstellung oder Senkrechtstellung zur Richtung der ersten Schraubenachse ist mit Gitterordnung verträglich. Die Parallelstellung führt zur holoedrischen Symmetrie des monoklinen, die Senkrechtstellung zu jener des rhombischen Krystallsystems, und die angedeutete Überlegung macht in einfachster Weise verständlich, warum von organischen wie anorganischen Verbindungen bei verwickelter Zusammensetzung fast die Hälfte der untersuchten Krystallformen der monoklin holoedrischen und fast ein Drittel der rhombisch holoedrischen Krystallklasse angehört <sup>4)</sup>. An dritter Stelle steht die triklin holoedrische Krystallklasse, deren Zusammenkommen durch Wirkung von Symmetrie-Zentren oben erörtert worden ist.

Auch wenn wir aus gleichen, unsymmetrischen Molekülen, z. B. aus Rechts-Molekülen allein, ein Krystall-Gitter aufbauen, kommt (da Symmetrie-Zentren unmöglich) praktisch nur die Anordnung längs einer 2-zähligen Schraubenachse in Betracht; der Zusammenbau der Schrauben-Anordnungen zum Gitter kann wiederum entweder durch Parallelstellen oder durch neue Verschraubungen senkrecht zur ersten erfolgen. Wiederum führt die erste Alternative zu einem monoklinen, die zweite zu einem rhombischen Gitter, und zwar — da die Krystalle nur Achsen als Symmetrie-Elemente enthalten — zur sphenoidischen bzw. bisphenoidischen Klasse. Diesmal — bei unsymmetrischen Molekülen — zeigt die Statistik, daß die rhombischen Krystalle häufiger sind als die monoklinen, daß also die Fälle mit Verschraubung nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen überwiegen.

Wie die Häufigkeit der genannten Krystallklassen entspricht auch die Seltenheit der triklin asymmetrischen Klasse vollständig den Voraussagen der Theorie. Unsymmetrische Moleküle treten nicht in Parallelstellung, sondern in symmetrischer Absättigung zum Gitter zusammen.

Es sei kurz erwähnt, daß auch eine Aufeinanderfolge von Rechts- und Links-Molekülen möglich ist, die mit der Anordnung der Schraubenachse weitgehende Analogie besitzt, nämlich die Anordnung nach einer Gleit-Spiegel-Ebene. Wie bei der Schraubenachse kommt entweder eine einzige Schar paralleler Gleit-Spiegel-Ebenen vor oder drei aufeinander senkrecht stehende Scharen; letztere sind häufiger, sie führen zur pyramidalen Klasse des rhombischen Systems. Alle diese „monomolekularen“ Racemate sind jedoch äußerst selten im Vergleich zur ungeheuren Anzahl der eingangs besprochenen „bimolekularen“ Racemate mit Symmetrie-Zentrum.

<sup>4)</sup> vergl. z. B. Handb. d. Physik, Bd. X, S. 6, sowie die nach Krystallklassen geordnete Zusammenstellung in Groths' „Elemente der chem. u. physikal. Krystallographie“.

Die Bedeutung, welche den Schraubenachsen als Hauptkohäsionsrichtungen in den monoklin holoedrischen und sphenoidischen Krystallen innewohnt, läßt erwarten, daß Habitus und Kohäsion entweder prismatisch nach der 2-zähligen Achse oder tafelig parallel zu dieser Achse ausfallen muß, während die zur Achse senkrechte „Hauptebene“ der Krystalle nicht hervortritt. Bei domatischen Krystallen gilt das gleiche für tafeligen Habitus; der prismatische Habitus folgt jedoch in dieser Krystallklasse der Gleitrichtung der Gleitspiegel-Ebene, welche auf der 2-zähligen Krystallachse senkrecht steht. Die Aussagen der Theorie stimmen völlig überein mit Erfahrungen, die schon lange bekannt, aber bisher unverständlich waren.

Eine stereochemische Regel von großem Interesse ist an den Abmessungen der „Elementarkörper“ jener Krystall-Gitter beobachtet worden, die nur eine Parallelschar von Schraubenachsen enthalten. Es zeigte sich nämlich durchweg, daß sich langgestreckte Moleküle mit ihrer Längsrichtung quer zur Schraubenachse stellen.

Unsere Wahrscheinlichkeits-Betrachtung hat also ohne Hypothese zu der Folgerung geführt, daß Symmetrie-Zentren und Schraubenachsen als Bauprinzipien der Molekül-Gitter vorherrschen, daß daneben auch Drehachsen und Gleitspiegel-Ebenen vorkommen, hingegen Spiegel-Ebenen, die nicht mit Masse belegt sind, ausgeschlossen erscheinen<sup>5)</sup>. Weiter hat sich notwendig die Folgerung ergeben, daß ganz wenige Krystallbautypen von bestimmten Eigenschaften die große Mehrzahl aller krystallisierten Stoffe ausmachen. Alle diese Voraussagen sind, wie erwähnt, bestätigt worden durch die Erfahrungen über die Statistik der Krystallklassen, über Habitus und Kohäsion bei monoklinen Krystallen, sowie über die bisher röntgenographisch ermittelten Krystall-Strukturen. Durch Vermehrung der Beobachtungsdaten können die Folgerungen aus den Bauprinzipien mit beliebiger Schärfe geprüft werden.

## II. Molekül-Gitter von höherer Symmetrie.

Höhere Symmetrie in Molekül-Gittern kann auf dreierlei Art zustandekommen: Erstens kann sie im Bau des Einzelmoleküls begründet sein: so bringt z. B. das  $\text{CBr}_4$ -Molekül seinen regulär tetraedrischen Bau in die kubische Modifikation ein, so das Molekül des Pentaerythrits seine 4-zählige Achse in die tetragonalen Krystalle. Zweitens kann durch Polymerisation ein Krystall-Molekül<sup>6)</sup> von höherer Symmetrie entstehen, wie dies bei Metaldehyd oder Acetaldehydammoniak nachgewiesen ist (4), wo 4 einfache Moleküle ein Polymolekül mit 4-zähliger Achse bzw. 6 einfache Moleküle ein Polymolekül mit 3-zähliger Achse bilden. Drittens kann aus niedrigsymmetrischen Molekülen unmittelbar, z. B. nach einer 3-, 4- oder 6-zähligen Schraubenachse, eine periodische Anordnung aufgebaut werden, deren höhere Symmetrie nur im Gitter gelegen ist, ohne daß darin allseitig begrenzte

<sup>5)</sup> Spiegel-Ebenen, die nicht mit Masse belegt sind, könnten nur durch Elektronenbahnen zustandekommen, die mindestens zwei Atomen in gleichwertiger Weise angehören. Als Bauprinzip eines Moleküls ist eine solche Anordnung mit Spiegel-Ebene, wie wir aus Krystallstruktur-Bestimmungen wissen, selten (bisher nur bei Kalomel beobachtet); als Bauprinzip eines Gitters hätte sie eine Konstitution zur Voraussetzung, die von den bisher bekannten völlig abweicht.

<sup>6)</sup> Das Krystall-Molekül ist der „Mikro-Baustein“ eines Molekül-Gitters im Sinne von I, S. 6.

Bausteine vorhanden wären, deren Bau bereits die gleichen Symmetrie-Elemente enthält. Eine solche Anordnung ist im *inakt.* Erythrit aufgefunden worden<sup>7)</sup>. Alle Symmetrie-Elemente in Krystallen, die mit der Strukturformel des Moleküls nicht verträglich sind, entstehen entweder nach 2 durch Polymerisation oder nach 3. Für die Kombination der im Molekülbau liegenden Symmetrie-Elemente mit jenen des Gitterbaues bietet der Harnstoff ein gut untersuchtes Beispiel. Hier wirkt die 2-zählige Achse und die Spiegel-Ebene des Moleküls zusammen mit neuen 2-zähligen Drehachsen, welche auf jenen des Moleküls senkrecht stehen und Nachbar-Moleküle ineinander überführen; auf diese Weise erlangt das Gitter tetragonale Symmetrie.

Es ist verständlich, daß die Fälle, in denen auf irgendeine Weise Molekül-Gitter von höherer als rhombischer Symmetrie entstehen, eine sehr kleine Minderzahl darstellen, und daß die monoklinen und rhombischen Molekül-Gitter bei weitem vorwiegen.

### III. Radikal-Gitter.

Bis hierher sind ausschließlich die aus gleichen Bausteinen aufgebauten Molekül-Gitter betrachtet worden. Die Baugesetze der Radikal-Gitter aus einatomigen (wie NaCl) und aus mehratomigen Radikalen (wie CaCO<sub>3</sub>) unterscheiden sich nun von den Baugesetzen der Molekül-Gitter, die wir zuvor erörtert haben, in einem grundsätzlichen Punkte: In allen Molekül-Gittern fanden wir zwischen den Molekül-Schwerpunkten neue unabhängige Symmetrie-Elemente, welche die Verkettungsweise der Moleküle kennzeichnen; in Radikal-Gittern wird die Verknüpfung der Bausteine gleicher Sorte durch jene der anderen Sorte herbeigeführt. Die Symmetrie eines Radikal-Gitters muß sowohl mit den stöchiometrischen Verhältniszahlen als auch mit den Eigensymmetrien aller Bausteinsorten verträglich sein; sie kann niemals jene Symmetrie übersteigen, welche durch Kombination der Eigensymmetrien seiner Bausteine gebildet wird. Diesem Befund an den Radikal-Gittern steht bei Molekül-Gittern die Möglichkeit gegenüber, aus niedrig-symmetrischen Bausteinen durch die Symmetrie ihrer Anordnung Gitter von höherer Symmetrie zu erzeugen.

Formal besteht auch die Möglichkeit, Radikal-Gitter von rhombischer, monokliner oder trikliner Symmetrie zu bauen. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß Gitter von so niedriger Symmetrie in Strenge den Charakter von Radikal-Gittern, zumal von einatomigen, bewahren werden. Das Zustandekommen eines Atom-Gitters bei einer chemischen Verbindung werden wir daher nur erwarten, wenn hohe Atomsymmetrie vorhanden ist und auch durch die Wirkung der Atome aufeinander nicht gestört wird. Ferner kann, wie schon Kossel (7) gezeigt hat, das Überwiegen der einen Atomart an Zahl und Raumerfüllung die Bildung eines Atom-Gitters verhindern.

In den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich geworden, daß nicht allein röntgenographische Struktur-Bestimmungen, sondern ebenso sehr Krystallklassen-Bestimmungen nach anderen Methoden, sowie Untersuchungen über Habitus und Kohäsion notwendig sind, um in der Kenntnis des Krystallbaues und des Molekülbau fortzuschreiten. Der planmäßigen Erforschung der Krystallbau-Gesetze durch röntgenographische Untersuchungen steht sogar als größtes Hindernis die Lückenhaftigkeit unserer

<sup>7)</sup> Privatmitteilung von Hrn. Prof. Herrmann in Berlin sowie 15.

Kenntnisse auf den genannten Gebieten im Wege<sup>8)</sup>. Die krystallographische Untersuchung der chemischen Substanzen, die früher in den chemischen Laboratorien üblich war, ist in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden. Die Nachholung des Versäumten stellt eine gewaltige Arbeit dar, die für das Studium der chemischen Konstitution dringend erforderlich ist, und die zum größten Teil von Chemikern wird geleistet werden müssen.

I. K. Weissenberg, Die geometrischen Grundlagen der Stereochemie, B. **59**, 1526 [1926].

II. A. Reis, Sie Stereochemie des Molekülbaues, B. **59**, 1543 [1926].

III. A. Reis, Die Beziehungen zwischen Molekülbau und Krystallobau, B. **59**, 1553 [1926].

1. W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. Lond. **102**, 506 [1923].

2. W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. Lond. **104**, 219 [1923].

3. Filipow, J. pr. [2] **93**, 162 [1916].

4. O. Hassel, H. Mark, Ph. Ch. **111**, 357 [1924].

5. H. Hoffmann, H. Mark, Ph. Ch. **111**, 321 [1924].

6. F. M. Jaeger, Bl. [4] **33**, 853 [1923]. Principles of symmetry (1917); 2. A. Paris 1925.

7. W. Kossel, Z. El. **26**, 319 [1920].

8. H. Mark, K. Weissenberg, Z. f. Phys. **17**, 301 [1923].

9. A. Reis, Z. f. Phys. **1**, 204, 294, 299 [1920]; Z. El. Ch. **26**, 408 [1920].

10. Tollens, Wigand, A. Ch. **265**, 335 [1891].

11. K. Weissenberg, Habilitationsschrift Univ. Berlin 1924, Z. f. Krystallogr. **62**, 13, 52 [1925].

12. K. Weissenberg, Z. f. Physik **34**, 406, 420, 433 [1925].

13. R. Willstätter, Z. Ang. **32**, 331 [1919].

14. C. Yardley, Soc. **127**, 2207 [1925].

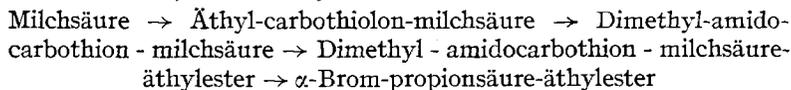
15. W. G. Burgers. Phil. Mag. [7] **1**, 289 [1926].

## 247. Bror Holmberg:

### Stereochemische Studien, XII.: Über Carbothion-milchsäuren.

(Eingegangen am 17. Mai 1926.)

Als Fortsetzung meiner Versuche, optisch aktive Alkohole mit Hilfe ihrer Thion-urethane in Haloidester von voraussichtlich derselben Konfiguration überzuführen<sup>1)</sup>, habe ich jetzt die Reaktionsserie:



auf ihre Möglichkeiten in dieser Beziehung untersucht. Zu diesem Zweck wurde die schon von S. Kallenberg<sup>2)</sup> dargestellte *d, l*-Äthyl-carbothiolon-milchsäure (I) mittels der aktiven Phenäthylamine in ihre aktiven Komponenten zerlegt; dann wurden aus diesen mit Dimethylamin

<sup>8)</sup> Die Zusammenstellung in dem Handbuch der Chemischen Krystallographie von Groth läßt die Größe der Lücken eindrucksvoll hervortreten. Auch seit dem Druck des Werkes ist an krystallographischen Untersuchungen organischer Substanzen äußerst wenig hinzugekommen.

<sup>1)</sup> B. **58**, 1822 [1925].

<sup>2)</sup> Festschrift vid Kemisk-Mineralogiska Föreningens i Lund femtioårsjubileum, Lund 1918, S. 34.