

Wenn man das p_H genügend erhöht, kann man diese gelbe Stufe auch in wässriger Lösung erhalten (III \rightleftharpoons IV). Der Exponent für diesen Indikatorumschlag beträgt dabei 10,60:

$$(\text{H}^+) \frac{[\text{IV}]}{[\text{III}]} = 10^{-10,60}.$$

Die Konstitution der gelben Stufe IV steht deshalb fest, weil man an allen Glutacon-dianilen, von denen wir eine grosse Anzahl hergestellt haben, einen Farbumschlag Orange \rightleftharpoons Gelb bei p_H -Werten zwischen 8 und 10 beobachten kann, der dem Übergang III \rightleftharpoons IV, bzw. I \rightleftharpoons IV entspricht¹⁾.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

50. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

II. Die allgemeinen Bauprinzipien organischer Verbindungen²⁾

von Werner Nowacki.

(29. I. 43.)

Entsprechend der Statistik in I., die sich auf den Stand am 30. V. 1942 bezieht, wurde von etwa 900 krystallisierten organischen Verbindungen die Raumgruppe (R.G.), d. h. die vollständige Symmetrie der Struktur, bestimmt.

Jede Struktur kann durch dreifach periodisches Aneinanderfügen der sog. Elementarzelle (E.Z.) beschrieben werden. Je nach der relativen Grösse der drei linear-unabhängigen Grundtranslationsvektoren und den Winkeln, welche sie untereinander bilden, unterscheidet man total 14 verschiedene Translationsgruppen (TG.) oder *Bravais*-Gitter. Diese 14 TG. weisen einen verschiedenen Grad der Primitivität auf: sie können 1-, 2-, 3- oder 4-fach primitiv sein, das bedeutet, dass ausser dem Eckpunkt (1-fach primitiv, Symbol P) noch andere Punkte der E.Z. zum selben TG. gehören. Solche mehrfach primitiven E.Z. sind: einseitig flächenzentriertes Gitter (C) [inkl. hexagonales Gitter], körperzentriertes Gitter (I), rhomboedrisches Gitter (R) und allseitig flächenzentriertes Gitter (F). Es ist anschaulich klar, dass die P-Gitter eine geringe, die F-Gitter eine maximale Raumerfüllung aufweisen werden. Die eine der Varianten der dichtesten Packung kongruenter Kugeln, die kubisch dichteste Packung, ist durch das kubische F-Gitter gegeben, d. h. die Kugelzentren fallen mit den

¹⁾ s. Diss. *Reinhard Sulzberger*, Zürich 1942.

²⁾ I. = Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen. *Helv.* **25**, 863 (1942); im Folgenden als I. zitiert.

Ecken und Flächenmitten eines Würfels zusammen. Bei den organischen Krystallen sind die Molekeln als solche vorhanden und im wesentlichen durch schwache *van der Waals'sche* zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Daneben können bei polarem Molekelbau bzw. geeigneten Radikalen elektrostatische bzw. Wasserstoff-Bindungen¹⁾ das Gitter verfestigen. Eine Tendenz zu dichter Packung, so charakteristisch für die anorganische Substanzklasse, ist sicher nicht vorhanden. Dies wird durch die Tatsache, dass 75 % der bis jetzt röntgenographisch untersuchten organischen Verbindungen in einem P- und 16 % in einem C- bzw. H-Gitter (2-fach primitiv) krystallisieren, bestätigt.

Es gibt nur wenige organische Molekeln, die selbst hochsymmetrisch (kubisch, hexagonal, tetragonal) gebaut sind; die Mehrzahl ist niedrig-symmetrisch, sehr viele sind symmetrielos ($C_1 - 1$). Wenn daher beim Krystallisieren ein fester Körper mit einer gewissen Symmetrie (z. B. orthorhombisch) entstehen soll, so muss diese Symmetrie im wesentlichen durch die Anordnung der Molekeln bedingt sein. Von den 219 verschiedenen Struktursymmetrien werden nun 92, die asymmorphen RG., vor allem durch die Teilchenanordnung erzeugt [54 sind hemisymmorph und 73 sind symmorph RG.; vgl. I., S. 865] und es sind diese asymmorphen RG., welche für die Symmetrie organischer Krystalle bedeutungsvoll sein werden. Tatsächlich weist die Statistik 72 % aller Verbindungen in diese Kategorie [18 % symmorph, 10 % hemisymmorph].

Wie werden die Strukturen organischer Verbindungen im einzelnen beschaffen sein? Die Zahl derjenigen Molekeln, welche kein elektrisches Moment aufweisen, ist entsprechend dem Vorherrschen der niedrigen Symmetrie sehr klein. Die Molekelanordnung wird deshalb eine möglichst günstige Absättigung der Dipole zu erstreben suchen. Dies ist der Fall, wenn die Molekelschwerpunkte eine Zickzackkette (ZK.) bilden. Es existieren aber nur drei Symmetrieelemente, welche solch eine Anordnung erzeugen: eine zweizählige Schraubenachse (Symbol = 2_1), eine Schar von Symmetriezentren ($\bar{1}$) und eine Gleitspiegelebene (c, a, b, d, n) (Fig. 1)²⁾. Durch 2_1 entsteht aus einer *l* (bzw. *d*-) Molekel wieder lauter *l* (bzw. *d*-) Molekeln (optisch aktive Stoffe); wenn $\bar{1}$ oder c vorhanden ist, so müssen *l*- und *d*-Formen gleichzeitig auftreten (Racemate).

Um zu den von den organischen Verbindungen bevorzugten Raumgruppen zu gelangen, hat man aus ihrer Gesamtheit (219) lediglich diejenigen, welche den oben erwähnten Bauprinzipien entsprechen, auszusondern. Diese Prinzipien sind: 1) P-Gitter, 2) Asymmorphie und 3) Symmetrieelemente nur zweizählige Schraubenachse

¹⁾ W. Nowacki, Schw. Ch. Z. **26**, 33—40 (1943).

²⁾ A. Reis, B. **59**, 1553—1558 (1926); K. Weissenberg, B. **59**, 1526—1542 (1926).

(2_1), Symmetriezentrum ($\bar{1}$), Gleitspiegelebene (c, a, b, d, n), allein oder in geeigneter Kombination [Zickzackkette]. Mit Hilfe der vorhandenen Tabellenwerke¹⁾ findet man die R.G.: $C_2^5 - P2_1$, $C_{2h}^5 - P2_1/c$, $C_{2v}^5 - Pca$, $C_{2v}^9 - Pna$, $D_2^4 - P2_12_12_1$ und $D_{2h}^{15} - Pbca$. Wie ein Vergleich mit Kolonne VIII der Tab. 1 in I., S. 868—9 lehrt, sind nicht

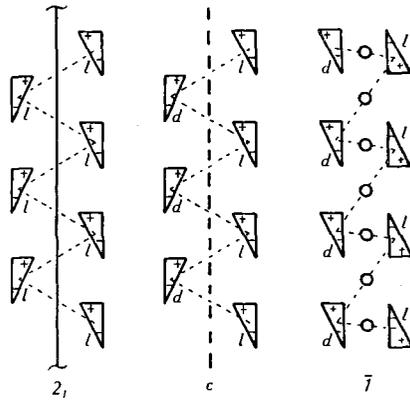


Fig. 1.

Zickzackkette, erzeugt durch zweizählige Schraubenachse (2_1), Gleitspiegelebene (c) oder Symmetriezentren ($\bar{1}$).

alle sechs derart gefundenen R.G. in der Natur stark bevorzugt. Es kommt als viertes, wesentlich einschränkendes Bauprinzip noch das Prinzip der Verknüpfung der Zickzackketten (ZK.) hinzu. Wie man sich am besten mit Hilfe eines räumlichen Modells klar macht, sind in der R.G. $C_{2h}^5 - P2_1/c$, bei welcher die Gleitspiegelebenen (c) auf den digonalen Schraubenachsen (2_1) normal stehen, wodurch noch Symmetriezentren ($\bar{1}$) auftreten, die $2_1 - ZK.$ durch $\bar{1}$ derart gegeneinander gelagert, dass Dipolmolekeln antiparallel zueinander zu stehen kommen (Fig. 2a), was eine günstige Dipolabsättigung einer $2_1 - ZK.$ zu den benachbarten $2_1 - ZK.$ bewirkt. (Die eine Hälfte der Dipole ist beispielsweise aufwärts, die andere dann abwärts gerichtet). — In den R.G. $C_{2v}^5 - Pca$ und $C_{2v}^9 - Pna$, wo die Gleitspiegelebenen den 2_1 parallel verlaufen, ist obige antiparallele Dipolagerung nicht möglich (Fig. 2b, c). Die Dipole weisen einander (mehr oder weniger) die gleichsinnig geladenen Enden zu. Wir postulieren folglich als viertes allgemeines Bauprinzip organischer Verbindungen: günstige Dipolabsättigung von einer ZK. zur anderen, oder (geometrisch ausgedrückt) digonale Schraubenachsen nur normal zu Gleitspiegelebenen. Damit scheidet C_{2v}^5 , C_{2v}^9 , D_{2h}^{15} aus und es resultieren

¹⁾ E. S. Fedoroff, Symmetrie der Figuren regelmässiger Systeme. Verh. Russ. K. Min. Ges. [2] 28, 1 (1891); P. Niggli, Geometrische Krystallographie des Diskontinuums. Borntraeger, Leipzig 1919; Internat. Tabellen zur Bestimmung von Krystalstrukturen. Borntraeger, Berlin 1935.

$C_2^2 - P2_1$, $C_{2h}^5 - P2_1/c$ und $D_2^4 - P2_12_12_1$ als einzigartig bevorzugte Raumgruppen organischer Verbindungen, genau, wie es der Beobachtung entspricht, indem C_2^2 mit 12%, C_{2h}^5 mit 22% und D_2^4 mit 10,5%, alle übrigen RG. aber mit $\leq 3,5\%$ realisiert sind.

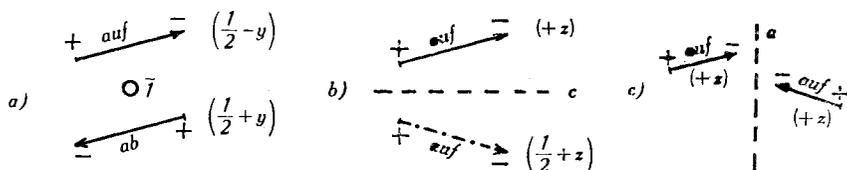


Fig. 2.

Anordnung von Dipolmolekeln in a) C_{2h}^5 , b) C_{2v}^5 und c) C_{2v}^9 . (Die Zahlen in den Klammern geben die Höhe des Molekelschwerpunktes über der Bildebene in Masseinheiten der betreffenden Richtung an.)

Unsere vier Postulate: 1) primitives Translationsgitter (P), 2) Asymmetrie der RG., 3) Beschränkung der Symmetrieelemente auf 2_1 , c, $\bar{1}$ und 4) 2_1 normal c gestatten eine Deduktion der experimentell gefundenen, ausserordentlichen Selektion unter den 219 Möglichkeiten auf nur drei Haupttypen C_2^2 , C_{2h}^5 und D_2^4 .

[Man kann sich fragen, ob es überhaupt sinnvoll ist, im Gebiete der organischen Chemie mit den ungefähr 300 000 bekannten Verbindungen auf Grund von nur etwa 1000 (= 1/3 Prozent) RG.-Bestimmungen eine Statistik auszuarbeiten und daraus allgemeine Bauprinzipien abzuleiten. Der Versuch wurde gemacht und die RG.-Bestimmungen, die an den übrigen 299 000 Substanzen noch auszuführen übrig bleiben, werden eine Entscheidung hierüber treffen!]

Die übrigen RG. mit einer Realisierung $> 2\%$ sind: $C_1^1 - P1$ 2,4%, $C_2^3 - C2$ 2,4%, $C_{2h}^6 - C2/c$ 3,4%, $D_2^3 - P2_12_12_1$ 2,7%, $D_{2h}^{15} - Pbc_a$ 2,1%, $D_{2h}^{16} - Pnma$ 3,4% und $D_{4h}^7 - C4/amm$ 2,4%. Hier ist die absolute Zahl der Beispiele zu klein, um etwas Sicheres über den Grund dieser Auswahl sagen zu können. Einzelne Züge sind verständlich, z. B. in der Klasse D_2 die Zunahme der Realisierung mit wachsender Zahl der 2_1 der zugehörigen RG. mit P-Gitter: $D_2^1 - P222$ (keine 2_1 , nur 2 = digonale Drehungs-(nicht Schrauben-)achsen) 0,002%, $D_2^2 - P222_1$ (eine 2_1 -Schar) 0,003%, $D_2^3 - P2_12_12_1$ (zwei 2_1 -Scharen) 2,7%, $D_2^4 - P2_12_12_1$ (drei 2_1 -Scharen) 10,4%; D_{4h}^7 mit anorganischen Verbindungen mit organisch substituierten Radikalen $[NH_3C_nH_{2n+1}Hal]$; D_{2h}^{15} und D_{2h}^{16} weisen u. a. die Untergruppen D_2^4 , C_{2h}^5 und C_2^2 auf.

Die obigen Regeln gelten naturgemäss für Molekelgitter im allgemeinen, nicht nur für organische Verbindungen (die allerdings das Hauptkontingent stellen).