

## 28. April 1870. Gesamtsitzung der Akademie.

Hr. G. Rose legte eine Untersuchung des Dr. P. Groth vor:  
Über Beziehungen zwischen Krystallform und  
chemischer Constitution bei einigen organischen  
Verbindungen.

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 Überzeugung, daß man bei diesen Forschungen einen ganz andern 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 Änderung 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 Änderung ist z. Th. 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 Änderung ihres Werthes erfährt. Zu den in dieser Weise wirkenden Atomgruppen gehören besonders das Hydroxyl HO, und die Nitrogruppe NO<sub>2</sub>.

Die wichtigsten Beispiele werden das Gesagte erläutern<sup>1)</sup>:

Das Benzol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ist rhombisch<sup>2)</sup> 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 Hydroxyderivat desselben, das Phenol, krystallographisch zu bestimmen, hat mir bisher noch nicht gelingen wollen. Die durch langsames Erstarren des geschmolzenen dargestellten langen Nadeln sind so zusammengesetzt, daß man sie nicht messen kann. Indefs zeigte sich bei deren optischer Untersuchung, daß die Substanz, wie die vorige, rhombisch ist.

---

<sup>1)</sup> Überall, wo kein Beobachter angegeben ist, rühren die Bestimmungen, deren Detail später in Poggend. Ann. 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.

<sup>2)</sup> Die starke Kälte des vergangenen Winters gestattete die Herstellung größerer Räume von so niedriger Temperatur, daß das bei +3° schmelzende B. nicht nur gut krystallisirt, sondern auch gemessen werden konnte. Die Messungen sind freilich nur sehr angenäherte, da die Substanz selbst bei einer Kälte von mehreren Graden unter 0 noch so flüchtig ist, daß die Flächen nach kurzem Verweilen des Krystalls auf dem Goniometer schon ganz uneben sind.

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

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

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

Das zweite von den drei isomeren Bioxylderivaten des Benzols, welche sich nur durch die relative Stellung der Gruppen HO unterscheiden, das Brenzcatechin, ist ebenfalls rhombisch, aber bisher noch unvollständig bekannt, so dafs 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, dafs das horizontale Prisma des Resorcins, mit dem die hypothetische rhombische Form des Hydrochinons ja in naher Beziehung stehen müfste, fast Winkel von  $120^\circ$  hat (dimorphe Körper haben gewöhnlich in gewissen Zonen sehr ähnliche Winkel).

3. Für das eine Trioxylderivat, die Pyrogallussäure, liegen keine sichern Angaben vor. Hr. Rammelsberg vermuthet (Krystallogr. Chemie, p. 346), dafs die angeblich an Gallussäure angestellten Messungen Brooke's sich auf jenen Körper bezögen. In der That zeigen die gemessenen Winkel Ähnlichkeiten mit denen des Resorcins; doch mufs die Bestimmung der Pyrogallussäure jedenfalls wiederholt werden.

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  $\text{NO}_2$  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 führt, 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  $\text{NO}_2$ -Gruppe immer nur die dritte Axe, und zwar stets in demselben Sinne, ändert.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> 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  $\text{NO}_2$  dieselbe Änderung hervorbringen, — 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 Isonitrophensäure, dem Isomeren des Nitrophenols, welches nach Hrn. v. Kokscharoff allerdings monoklinisch krystallisirt. Es ist schwer an-



Alle Beispiele zeigen also übereinstimmend, dafs der Eintritt von  $\text{NO}_2$  die Krystallform nur in einer Richtung wesentlich ändert.

---

Eine weit energischere Wirkung übt die Substitution durch Chlor, Brom u. s. w. aus, welche regelmäfsig zugleich eine Änderung des Systems in ein weniger reguläres nach sich zieht. Trotzdem bleiben auch dann noch die Winkel einer Zone den entsprechenden an der unveränderten Substanz nahe gleich.

Die Chlorsubstitutionsreihe des Benzols ist nur unvollständig bekannt:

1. Das Benzol selbst leitet sich von einem rhombischen Prisma von circa  $96\frac{1}{2}^\circ$  ab.

2. Das Dichlorbenzol (und Dibrombenzol, welches damit isomorph ist) ist monoklinisch geworden; sein Prisma ist aber  $98^\circ 40'$  (n. Des Clois.).

3. Das Tetrachlorbenzol hat dasselbe System und ein Prisma von  $96^\circ 17'$  (Des Clois.), also beide dem des Benzols sehr ähnlich.

Das Tri- und Pentachlorphenol haben nach Laurents Messungen ein gleiches Prisma von  $110^\circ$ ; die übrigen Dimensionen sind unbekannt.

Das Binitrophenol ist, wie wir oben sahen, rhombisch; eine prismatische Zone desselben hat die Winkel  $106^\circ 0'$  und  $74^\circ 0'$ .

Tritt ein Atom Brom für Wasserstoff ein, so wird es monoklinisch, aber mit einem Prisma von  $106^\circ 30'$  und  $73^\circ 30'$ .

Chlornitrobenzol zeigt mit Dichlornitrobenzol und dieses wieder mit Trichlornitrobenzol ebenfalls je in einer Zone ähnliche Winkel, doch sind diese Körper z. Z. noch unvollständig untersucht (von Hrn. Jungfleisch).

Wir sehen also in allen sicher bestimmten Fällen durch den Eintritt eines Cl(Br)-Atoms das Krystallsystem sich ändern, weniger regelmäfsig werden. Dagegen scheint der Eintritt eines dritten Cl-Atoms wieder eine mehr symmetrische Structur des Molecüls herzustellen; dafür spricht wenigstens das nach Hrn. Jungfleisch wahrscheinlich rhombische Trichlorbenzol, ebenso das rhombische Trichlorphenol und Perchlorbenzol.

---

Eine in ähnlicher Weise starke, aber auch vorwiegend einseitige Änderung der Krystallform bedingt endlich auch der Eintritt von CH<sub>3</sub>, wenigstens weist darauf folgendes Verhältnifs hin:

Monochloranilin: rhombisches Prisma von 93° 52',

Monochlortoluidin: monoklin. Prisma von 94° 52'.

---

Nach der wohl ziemlich allgemein adoptirten Ansicht von Hrn. Erlenmeyer hat das Naphtalin mit dem Benzol analoge Molecularstructur; dasselbe ist monoklinisch mit dem Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1,395 : 1 : 1,428$$

$$\gamma = 56^\circ 31'.$$

Der Eintritt von HO bedingt hier ebenso, wie beim Benzol, keine Systemänderung, sondern nur eine vorwiegende Variation der einen Axe. Die beiden isomeren Naphthole haben die Dimensionen:

$\alpha$ -Naphthol:  $a : b : c = 1,475 : 1 : 1,802$ . —  $\gamma = 62^\circ 40'$ .

$\beta$ - „ „ =  $1,369 : 1 : ?$  — „ =  $60^\circ 8'$ .

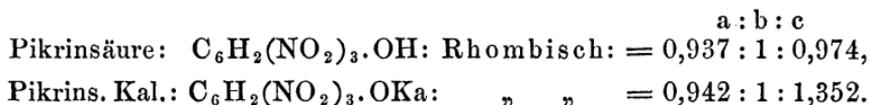
Die verticalen Prismen beider (von dem Verhältnifs  $a : b$  abhängig) sind denen des Naphtalins sehr nahe gleich. Daraus erscheint es wahrscheinlich, dafs das weitere Studium der Naphta-

um so mehr, je größer ihre chemische Verschiedenheit durch die Art ihrer Isomerie ist.

Wenn gewisse Atomgruppen, wie HO und NO<sub>2</sub>, nur solche Änderungen 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.<sup>1)</sup>

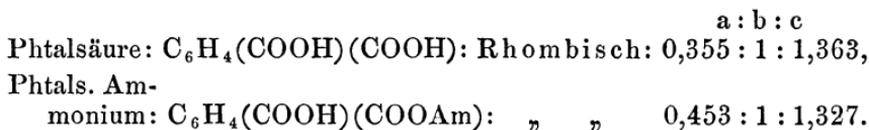
Es liegen aus der Gruppe der aromatischen Säuren zwei Beispiele vor:

1. Die Form der Pikrinsäure (Trinitrophenol) wird durch den Eintritt eines Kalium-Atoms für H nur in einer Richtung geändert. Es ist:



Ammonium bringt hier dieselbe Änderung hervor, d. h. das Ammoniumsalz ist dem Kaliumsalz isomorph.

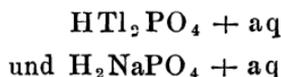
2. Ähnlich verhalten sich zu einander Phtalsäure (nach Hrn. Scheibler) und saures phtals. Ammonium (letzteres nicht sehr genau von Gerhardt gemessen):



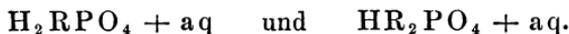
<sup>1)</sup> Man kennt noch nicht die Rolle, welche in Verbindung mit anderen Körpern das Wasser in krystallographischer Hinsicht spielt. Dies ist ein specieller Fall der allgemeinen Frage nach dem Zusammenhang der Krystallform einer molecularen Verbindung mit den Formen der beiden Bestandtheile, einer Frage, auf welche ich in einer spätern Mittheilung zurückzukommen hoffe.

Kalium und Ammonium haben also eine morphotropische Kraft in Bezug auf die Pikrin- und die Phtalsäure, welche sich mit der von HO und NO<sub>2</sub> vergleichen läßt. Da sie fast in allen Verbindungen isomorph sind, so muß man ihnen eine nahe gleiche spezifische morphotropische Kraft zuschreiben. Ob deren Äufserung allgemein eine ähnliche ist, wie in obigen Fällen, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Dafs diese Beziehungen jedoch über den Kreis der hier besprochenen Verbindungen hinaus verfolgt zu werden verdienen, darauf deutet ein Beispiel hin, dessen Kenntniß wir Hrn. Rammelsberg verdanken (Berichte d. d. chem. Ges. 1870):

Die beiden Salze



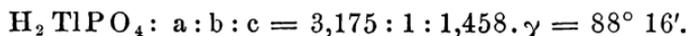
zeigen eine bemerkenswerthe Ähnlichkeit ihrer Form; dem zweiten ist sicher isomorph das entsprechende Thalliumsalz; wir hätten also zu vergleichen, wobei R das Alkalimetall bedeutet:



Die Axenverhältnisse sind für den angegebenen Fall:

- 1)  $\text{H}_2\text{RPO}_4 + aq$ : Rhombisch:  $a : b : c = 0,934 : 1 : 0,657$ .
- 2)  $\text{HR}_2\text{PO}_4 + aq$ : " " " " =  $0,931 : 1 : 0,782$ .

Also eine Morphotropie durch den Eintritt eines zweiten R-Atoms, in ganz derselben Weise, wie oben beim Kalium (Hr. Rammelsberg, s. a. a. O., war, um die beiden Salze in das Gewand der Isomorphie zu kleiden, zu der Annahme gezwungen, die Hauptaxe c der einen Substanz müsse mit dem Coëfficient  $\frac{5}{6}$  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 weitem For-

schung ein weites und ergiebiges Feld dar, auf welches in dieser ersten Mittheilung über den Gegenstand nur hingewiesen werden konnte.

---