VII. Über die Krystallform der Phenylglyzerinsäure $C_6H_5 \cdot C(OH)H \cdot C(OH)H \cdot COOH$ (Smp. $141^\circ C.$) und ihrer aktiven Komponenten.

Von

V. M. Goldschmidt in Kristiania.

(Mit 4 Textfiguren.)

Im Herbst 1914 übersandte mir Herr Prof. Dr. C. N. Riiber (Trondhjem) Präparate der Phenylglyzerinsäure (Smp. $141^\circ C.$) und ihrer aktiven Komponenten zur krystallographischen Untersuchung. Über die Spaltung der inaktiven Phenylglyzerinsäure berichtet Prof. Riiber in den Berichten d. D. chem. Ges. 1915, 48, 823. Die Messung der Krystalle ergab eine ganz auffällige Übereinstimmung zwischen der inaktiven Säure und ihren beiden aktiven Komponenten.

Es erschien mir deshalb von Interesse, den Fall möglichst eingehend krystallographisch zu untersuchen, da die Frage nach den krystallographischen Beziehungen aktiver und echter racemischer Verbindungen noch ungelöst ist.

Meine Untersuchungen, bei denen ich von Frl. cand. min. M. Johnson bestens assistiert wurde, ergaben folgendes Resultat:

Die optisch aktiven Komponenten der bei 141° schmelzenden Phenylglyzerinsäure krystallisieren in der sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems, beide mit gleichen Winkeln, aber enantiomorphen Formen.

Die sogenannte racemische Säure erwies sich als regelmäßige mikroskopische Verwachsung der beiden aktiven Verbindungen. Die Krystalle entsprechen in den Winkeln, der Spaltbarkeit und dem Habitus genau den beiden Einzelverbindungen, nur treten keine der Hemimorphie entsprechenden Flächenverteilungen auf, die Krystalle gehören somit scheinbar zur monoklin-prismatischen Symmetrieklasse. An Ätzfiguren kann der Aufbau der scheinbar homogenen inaktiven Krystalle aus aktiven Einzelteilen erkannt werden. Die optische Orientierung und der Winkel der optischen

Axen sind gleich bei den aktiven und den scheinbar racemischen Krystallen. Ebenso ist die Dichte der scheinbar racemischen Krystalle sehr genau gleich derjenigen der aktiven Komponenten. Aus gewissen Lösungsmitteln werden die beiden aktiven Komponenten nebeneinander in makroskopisch isolierbaren Krystallen ausgeschieden.

Der Schmelzpunkt der aktiven Krystalle und des scheinbar racemischen Körpers sind stark verschieden; erstere schmelzen bei 164° — 165° C., letzterer bei 144° C. Der niedrige Schmelzpunkt des scheinbar racemischen Körpers ist der eutektische Punkt auf der Schmelzpunktskurve der beiden aktiven Komponenten, der natürlich bei je 50 % der beiden Einzelverbindungen liegen muß.

Krystalle aus inaktiven Lösungen optischer Antipoden werden gewöhnlich in drei verschiedene Gruppen eingeteilt:

1. Mechanisch trennbare Konglomerate rechter und linker Krystalle.
2. Pseudoracemische Krystalle, bestehend aus submikroskopischen Teilen rechter und linker Substanz; die pseudoracemischen Krystalle zeigen in ihrer Form große Ähnlichkeit mit den entsprechenden aktiven Krystallen.
3. Echte racemische Krystalle, also Krystalle einer chemischen Verbindung der beiden Antipoden.

Der Fall der Phenylglyzerinsäure (Smp. 144° C.) liegt gewissermaßen zwischen dem ersten und zweiten Typus. Jeder Krystall der sogenannt racemischen Verbindung ist in Wirklichkeit ein zusammengesetztes Gebilde, bestehend aus gleichen Teilen Rechts- und Linkssäure. Die parallele Verwachsung der beiden Antipoden ist jedoch keine submikroskopische.

Zur krystallographischen Untersuchung gebrauchte ich das von mir in dieser Zeitschr. 1912, 51, S. 28 beschriebene Goniometer, mit welchem außer den Flächenwinkeln auch die Zonenwinkel direkt gemessen wurden.

Die aktiven Einzelverbindungen.

Schmelzpunkt 164° — 165° .

Spez. Gewicht (bestimmt nach der Schwebemethode) 1,454, gleich für rechte und linke Krystalle.

Symmetrieklasse monoklin-sphenoidisch.

$$a : b : c = 2,1875 : 1 : 2,0794, \quad \beta = 93^{\circ} 53',$$

bestimmt an Krystallen aus wässriger Lösung (Krystallisationstemperatur 15° — 17° C.).

Folgende Formen treten auf (bezogen auf die rechtsdrehende Verbindung):

Häufig $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $t\{1\bar{1}2\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{102\}$, davon die sechs ersten vorherrschend, selten sind $i\{112\}$, $x\{2\bar{1}2\}$, $y\{3\bar{1}2\}$, unsicher $\lambda\{2\bar{1}0\}$.

Die Krystalle sind tafelig nach $a\{100\}$, oft etwas nach der Kante $a:r$ verlängert. Die Krystalle der Rechts- und Linksverbindung verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Fig. 1 stellt einen Krystall der Rechtssäure vor, Fig. 2 einen der Linkssäure. Die Winkelmessungen ergaben an 10 Krystallen der Rechtssäure, 11 der Linkssäure:

	Rechtssäure				Linkssäure			Mittel ¹⁾	Berechnet
	n	Grenzen	Mittel		n	Grenzen	Mittel		
(100):(110)	29	64° 40' — 65° 54'	65° 21'	35	64° 34' — 65° 51'	65° 25'	65° 23'*	—	
(100):(112)	9	69 10 — 69 37	69 23	13	69 2 — 69 41	69 25	69 24 *	—	
[004]:[021]	9	43 52 — 44 23	44 9	11	44 0 — 44 26	44 14	44 10 *	—	
(100):(101)	8	44 39 — 45 7	44 50	10	44 30 — 44 52	44 42	44 46	44° 41'	
(100):(102)	5	61 47 — 62 5	61 54	4	61 43	61 43	61 52	61 39	
(100):(001)	9	85 48 — 86 39	86 45	4	86 11	86 11	86 14	86 7	
(100):(102)	5	111 37 — 113 2	112 19	2	111 56 — 112 2	111 59	112 13	112 0	
(100):(112)	1	69 25	69 25	—	—	—	69 25	69 24	
(100):(212)	—	—	—	4	54 9 ca.	54 9	54 9	54 50	
(100):(312)	—	—	—	4	46 26	46 26	46 26	46 38	
(100):(210)	1	49 34 ca.	49 34	4	46 32 ca.	46 32	47 3	47 30	
[001]:[010]	8	89 41 — 90 11	89 52	9	89 47 — 90 22	90 6	89 59	90 0	

Spaltbarkeit parallel $a\{100\}$ gut, nach $c\{001\}$ wenig vollkommen, parallel $m\{110\}$ undeutlich.

Fig. 1.

Fig. 2.

Mittelst Äthylalkohol erhält man auf der Fläche $a\{100\}$ vortreffliche Ätzfiguren, welche die Enantiomorphie der beiden Krystallarten deutlich erkennen lassen. Fig. 3 a zeigt die Ätzfiguren der Rechtssäure, Fig. 3 b diejenigen der Linkssäure.

Fig. 3.

1) Das Mittel wurde aus den Mittelwerten rechter und linker Krystalle berechnet, wobei jedem Einzelmittel ein Gewicht proportional n (der Anzahl gemessener Kanten) gegeben wurde.

Neben den hier beschriebenen Einzelkrystallen finden sich (viel seltener) Zwillinge nach $a\{100\}$, Verwachsungsebene ebenfalls a .

Die Krystalle sind sehr stark doppelbrechend. Die nach $a\{100\}$ dünn-
tafeligen Krystalle zeigen zwischen gekreuzten Nikols Auslöschung parallel
den Kanten $a:d$ und $a:m$. In konvergentem Licht erblickt man das
Interferenzbild eines zweiaxigen Körpers, getroffen zwischen einer optischen
Axe und der zweiten, negativen Bisectrix. Sowohl die Axe wie die Bi-
sectrix liegen (bei Beobachtung in Luft) ein wenig außerhalb eines Gesichtsfeldes
von 400° Durchmesser. Ebene der optischen Axen ist (040) . Beide
Axen zeigen starke Dispersion $v > \varrho$ um die erste positive Mittellinie. Eine
angenäherte Messung des Axenwinkels ergab $2E = 19^\circ$.

Zwillinge nach $a\{100\}$ sind in konvergentem Licht leicht an der ge-
störten Interferenzfigur zu erkennen.

Die sogenannte racemische Phenylglyzerinsäure (zusammengesetzte Krystalle, bestehend aus gleichen Teilen Rechts- und Linkssäure)¹⁾.

Schmelzpunkt 144° .

Spezifisches Gewicht 1,454.

Symmetrieklasse scheinbar monoklin prismatisch.

Axenverhältnis gleich demjenigen der aktiven Einzelverbindungen, wie
die unten angeführten Winkelmessungen zeigen.

Krystalle aus wässriger Lösung (Krystallisationstemperatur 15° — 17° C.)
erinnern schon in ihrem Habitus vollständig an die Krystalle der Rechts-
und Linkssäure, nur fehlen die Flächen ι , i , y und x , an welchen man
sonst rechte und linke Krystalle erkennen kann.

Folgende Flächen wurden beobachtet: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $s\{102\}$,
 $\sigma\{10\bar{2}\}$, $m\{110\}$, $l\{210\}$.

An zwölf Krystallen erhielt ich die folgenden Winkelwerte (zum Ver-
gleich sind die entsprechenden Winkel der aktiven Komponenten angeführt):

	n	Grenzen	Mittel	Berechnet für die ak- tiven Komponenten
$(100):(110)$	20	$65^\circ 4' - 65^\circ 47'$	$65^\circ 23'$	$65^\circ 23'$
$(100):(101)$	12	$44 44 - 45 2$	$44 50$	$44 41$
$(100):(102)$	6	$61 48 - 61 58$	$61 53$	$61 39$
$(100):(001)$	8	$85 53 - 86 48$	$86 9$	$86 7$
$(100):(\bar{1}02)$	2	$109 \text{ ca.} - 115 \text{ ca.}$	$112 0$	$112 0$
$(100):(210)$	3	$47 4 - 47 47$	$47 32$	$47 30$

Spaltbarkeit gut parallel $a\{100\}$, wenig vollkommen parallel $c\{001\}$,
undeutlich parallel $m\{110\}$.

¹⁾ Vergleiche auch Haushofer, diese Zeitschr. 1884, 8, 389.

In Fig. 4 ist ein Bild der Krystalle gegeben, mitunter sind die Krystalle recht ausgeprägt nach der Kante $a:r$ oder der Kante $a:m$ verlängert.

Einzelkrystalle, wie der auf Fig. 4 dargestellte, sind bei der Krystallisation bei niedriger Temperatur aus wässriger Lösung verhältnismäßig selten, viel häufiger sind Zwillinge nach der Fläche $a\{100\}$. Je zwei der dünn tafelförmigen Krystalle sind, in Zwillingstellung nach a , mit a auch als Verwachsungsfläche vereinigt.

Eine Untersuchung nach der Ätzmethode ergab, daß auch die scheinbar einfachen Krystalle zusammengesetzter Natur sein müssen, bestehend aus Teilen rechter und linker aktiver Substanz, etwa vergleichbar den bekannten brasilianischen Zwillingen rechter und linker Quarzkrystalle. Die Ätzfiguren mit Alkohol auf der Fläche $a\{100\}$ entsprechen nämlich genau den unsymmetrischen Ätzfiguren der aktiven Krystalle (Fig. 3a oder b). Auf einer a -Fläche der scheinbar racemischen Krystalle treten nur linke oder nur rechte Ätzfiguren auf. Die abwechselnden Lamellen rechter und linker Substanz müssen demnach parallel der Fläche a angeordnet sein. Mitunter ermöglicht stufenförmiger Bau am Rande der Krystalle den Vergleich von Ätzfiguren verschiedener Schichten. Man erkennt dann, daß in demselben Krystall Schichten mit rechten Ätzfiguren und solche mit linken enthalten sind. Eine optische Prüfung ergab dasselbe Resultat, wie bei den Krystallen der aktiven Einzelkomponenten. Doppelbrechung sehr stark, Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$, durch $a\{100\}$ erblickt man in konvergentem Licht ein Interferenzbild zwischen einer optischen Axe und der zweiten negativen Bisectrix. Beide Axen zeigen starke Dispersion $v > \rho$ um die erste positive Mittellinie. Eine angenäherte Messung ergab $2E = 48^\circ$. Die Zwillingbildung nach $a\{100\}$ zeigt sich natürlich auch bei diesen Krystallen in gestörten Interferenzbildern.

Die parallele Verwachsung rechter und linker Krystalle äußert sich nicht in den Eigenschaften der gewöhnlichen Doppelbrechung, muß aber in dem Verhalten der Krystall-Zirkularpolarisation (das nicht untersucht wurde) erkennbar sein.

Die Untersuchung der sogenannt racemischen Krystalle ergab somit als Resultat, daß der inaktive Körper nicht racemisch ist, sondern daß seine Krystalle eine Verwachsung rechter und linker Krystallteile zu einem scheinbar homogenen Individuum darstellen. Die einzige Eigenschaft (abgesehen von dem Drehungsvermögen), wodurch sich die sogenannt racemische Phenylglyzerinsäure von ihren aktiven Komponenten unterscheidet, ist der Schmelzpunkt, welcher um etwa 20° tiefer liegt.

Für einen solchen Unterschied der Schmelzpunkte kämen zwei verschiedene Ursachen in Betracht.

Fig. 4.

Erstens wäre es möglich, daß sich die scheinbar racemischen Komplexkrystalle vor dem Schmelzen in eine wirklich racemische Verbindung umwandeln, deren Schmelzpunkt dann bestimmt wird. Eine solche Umwandlung würde sich als enantiotroper Umwandlungspunkt der Krystalle nachweisen lassen.

Versuche ergaben kein Anzeichen einer solchen Umwandlung; im Heizmikroskop konnte niemals eine Zustandsänderung der scheinbar racemischen Krystalle vor dem Erreichen der Schmelztemperatur beobachtet werden¹⁾. Aus der Schmelze scheidet sich beim Abkühlen dieselbe Krystallart ab, die auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist.

Zur weiteren Prüfung der Frage, ob etwa verschiedene inaktive Krystallarten der Phenylglyzerinsäure (Smp. 144°) existieren, hat Herr Prof. Dr. C. N. Riiber einige weitere Krystallisationen aus inaktiver Lösung hergestellt.

Krystalle aus wässriger Lösung (Krystallisationstemperatur 60°C.) erwiesen sich als völlig übereinstimmend mit den oben beschriebenen scheinbar inaktiven Krystallen, nur war die Zwillingsbildung nach $a\{100\}$ viel seltener. Mitunter, nicht häufig, beobachtet man an den mikroskopischen Krystallen eine einzelne Fläche von $i\{112\}$.

Krystalle eines Präparats, das aus »synthetischer« Zimmtsäure hergestellt war, krystallisiert aus wässriger Lösung bei 15° — 17°C. , erwiesen sich als identisch mit dem vorigen.

Krystalle aus Äther (Krystallisationstemperatur 17° — 19°C.) entsprachen ganz der Fig. 4, i -Flächen wurden nicht beobachtet, Zwillinge nach a sind nicht häufig.

Krystalle, die bei derselben Temperatur aus Methylal erhalten wurden, erwiesen sich als völlig übereinstimmend mit den vorigen.

Ein Präparat, das aus einer Mischung von Methylal und Benzol bei 15° — 17°C. krystallisiert war, erwies sich bemerkenswert dadurch, daß neben den üblichen Komplexkrystallen (entsprechend Fig. 4) auch zahlreiche Einzelkrystalle rechter und linker Säure vorkamen. Diese zeigten die Form der Fig. 1 und 2; die Zugehörigkeit zur rechten oder linken Komponente ergab sich leicht aus der Orientierung der ϵ -Flächen, kombiniert mit der optischen Orientierung. Die aktive Natur dieser Krystalle zeigte sich auch darin, daß Krystalle mit dem Schmelzpunkt 165°C. ausgelesen werden konnten.

Diese Krystallisation zeigt somit deutlich, daß die inaktive, bei 144°C. schmelzende Phenylglyzerinsäure keine racemische Verbindung ist, sondern ein Gemenge von je 50% der beiden Komponenten, die in der Regel, aber keineswegs immer, zusammengesetzte Krystalle bilden.

Endlich sei noch eine Krystallisation erwähnt, deren Ausgangsmaterial eine wässrige Lösung von 50% Rechtskrystallen, 50% Linkskrystallen

¹⁾ Bei Überschreiten der Schmelztemperatur tritt leicht Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

war, Krystallisationstemperatur 15° — 17° C. Die Krystalle waren Zwillinge nach $a\{100\}$, sie zeigten die Flächen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{104\}$, $s\{102\}$, $i\{112\}$. Die Flächen i traten immer nur mit je zwei parallelen Flächen auf, also zum Beispiel vorn links oben und hinten rechts unten. Öfters sind die nach a tafelförmigen Krystalle stark nach der Kante $a:i$ gestreckt.

Alle diese Krystallisationen mit Variation des Ausgangsmaterials, des Lösungsmittels und der Temperatur führten somit zu keiner neuen Krystallart, die etwa der wirklich racemischen Säure entsprechen könnte.

Die obenerwähnte Erklärungsmöglichkeit des tiefen Schmelzpunkts als des Schmelzpunkts einer neuen, wirklich racemischen Krystallart erscheint demnach sehr unwahrscheinlich.

Der tiefe Schmelzpunkt der scheinbar racemischen Komplexkrystalle kann aber auf eine zweite Art begründet werden und zwar durch gegenseitige Schmelzpunktniedrigung der beiden Antipoden.

Studieren wir die Darlegungen von H. W. Bakhuis-Roozeboom¹⁾ und J. H. Adriani²⁾, so ergibt sich folgendes für unseren Fall:

Die Schmelzpunktkurve eines Systems optischer Antipoden, dem sowohl ein echter Racemkörper, wie echte Mischkrystalle (mit molekularer Durchdringung) fehlen, muß ein Temperaturminimum bei gleichem Gehalt beider Antipoden besitzen. Der niedrige Schmelzpunkt unserer Komplexkrystalle ist somit nicht nur möglich, sondern ergibt sich mit Notwendigkeit aus der Natur der auftretenden Phasen.

Ein Versuch von Prof. C. N. Riiber ergab, daß ein mechanisches Gemenge gleicher Teile Rechts- und Linkskrystalle bei derselben Temperatur schmilzt, wie die inaktive Säure.

Es erschien mir von Interesse, die Schmelzkurve des Systems wenigstens in erster Annäherung zu bestimmen. Da mir nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, konnte das Schmelzen der feinverriebenen Mischungen nur in kleinen Schmelzkapillaren beobachtet werden. Sehr erschwerend bei der Schmelzpunktbestimmung wirkt die leichte Zersetzlichkeit der Phenylglyzerinsäure, die sich in Gasentwicklung, oft schon während des Schmelzvorgangs äußert. Die erhaltenen Zahlen können deshalb keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, sondern sollen nur über den Habitus der Schmelzkurve Aufschluß geben.

Die Mischung von je 50% hat einen einheitlichen Schmelzpunkt, ebenso die reine Rechts- oder Linkssäure. Mischungen in anderen Mengenverhältnissen beginnen bei 144° zu schmelzen, in der folgenden Tabelle wird diejenige Temperatur aufgeführt, bei welcher der letzte Rest fester Substanz schmilzt. Jede Bestimmung wurde an zwei verschiedenen Proben ausgeführt.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, **28**, 494. Ausz. diese Zeitschr. **35**, 376.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, **33**, 453. Ausz. diese Zeitschr. **36**, 619.

100 % Rechts	0 % Links	164—165°
90 » »	10 » »	158—161
80 » »	20 » »	155
70 » »	30 » »	147
60 » »	40 » »	143
55 » »	45 » »	142
50 » »	50 » »	141

Der Verlauf der Schmelzkurve bestätigt die Annahme, daß die inaktive, bei 141° schmelzende Phenylglyzerinsäure keine racemische Verbindung ist, sondern nur eine Parallelverwachsung rechter und linker Säure zu makroskopisch, scheinbar homogenen Krystallen.

Wie mir Herr Prof. Riiber brieflich mitteilte, hat er inzwischen eine sehr genaue Bestimmung der Schmelzkurve ausgeführt. Mit seiner gütigen Erlaubnis bringe ich im folgenden die von ihm gefundenen Zahlen:

100 % Rechts	0 % Links	164°
87,5 » »	12,5 » »	156
75 » »	25 » »	150
62,5 » »	37,5 » »	145
55 » »	45 » »	142,5
52,5 » »	47,5 » »	141,75
50 » »	50 » »	141°

Die Mischungen wurden aus reiner Rechtssäure und sogenannt racemischer Säure dargestellt. In allen Proben, außer den reinen Antipoden, beginnt das Schmelzen bei 141°. Diese Zahlen bestätigen vollständig den von mir gefundenen Charakter der Schmelzkurve.

Eine weitere Bestätigung unseres Resultats über die Natur der inaktiven Säure wurde von Prof. Riiber durch Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse gewonnen. Er fand, daß eine gesättigte Lösung der inaktiven Säure auch für jede der aktiven Komponenten vollständig gesättigt ist, daß also die inaktive Säure kein echter Racemkörper sein kann.

Bezüglich der Klassifikation inaktiver Krystallisationen möchte ich hier noch eine allgemeine Bemerkung zufügen. Man unterscheidet

1. Echte racemische Verbindungen.
2. Pseudoracemische Krystalle.
3. Mechanisch trennbare Konglomerate.

Der Fall 2, die pseudoracemischen Krystalle, wird von verschiedenen Verfassern (Bakhuys Roozeboom¹⁾, v. Groth²⁾) in verschiedener Weise

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, 1899, 28, 494. Ausz. diese Zeitschr. 35, 376.

2) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904, 72—78.

definiert. Bakhuis Roozeboom betrachtet sie als isomorphe Mischungen beider Komponenten, die aktiven Einzelteile sollen von molekularen Dimensionen sein; v. Groth hält sie für lamellare Verwachsungen rechter und linker Teile, deren Größe nur als submikroskopisch bezeichnet wird.

In krystallographischer Beziehung würden sich beide Arten pseudoracemischer Körper nicht unterscheiden lassen, dagegen leicht in thermodynamischer, indem echte isomorphe Mischungen eine kontinuierliche Schmelzkurve zwischen beiden Antipoden zeigen; lamellare Verwachsungen, selbst wenn sie submikroskopisch sind, müssen die charakteristische Schmelzkurve der Konglomerate aufweisen, also ein scharfes Minimum bei gleichen Teilen beider Antipoden besitzen.

Da es bei lamellaren Verwachsungen von einer zufälligen Grenze der optischen Hilfsmittel abhängt, ob die Lamellen mikroskopisch oder submikroskopisch genannt werden können, erscheint mir folgende Einteilung scheinbar racemischer Krystalle zweckmäßig.

A. Pseudoracemische Mischkrystalle = isomorphe Mischungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz; die Schmelzpunktkurve verläuft kontinuierlich (Pseudoracemie-Bakhuis Roozeboom), Beispiel: Campherxim, kubische Krystallart (J. H. Adriani¹⁾).

B. Pseudoracemische Konglomerate = lamellare Verwachsungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz zu einem scheinbar homogenen Krystall, gleichgültig ob die Lamellen makroskopisch, mikroskopisch oder submikroskopisch sind; sie können an der Schmelzpunktkurve vom Konglomerattypus erkannt werden und sind thermodynamisch identisch mit den Konglomeraten (diese Gruppe B enthält neben anderem die Pseudoracemie v. Groth).

In diesem Sinne sind die Krystalle der inaktiven Phenylglyzerinsäure (Smp. 141°) den pseudoracemischen Konglomeraten zuzuzählen.

Für die freundliche Überlassung des interessanten Materials und für die Darstellung zahlreicher Krystallisationen sage ich Herrn Prof. C. N. Riiber meinen aufrichtigsten Dank.

Kristiania, 4. Januar 1915.

1) l. c. 468—470; siehe auch Denselben, Zeitschr. f. phys. Chemie 1901, **36**, 469, sowie Pope, diese Zeitschr. 1899, **31**, 126.