V. Krystallographische Untersuchung der Phtalsäure und einiger Derivate derselben.

Von

Wilh. Muthmann und Wilh. Ramsay in München.

(Mit 11 Holzschnitten.)

Die Phtalsäure oder Benzolorthodicarbonsäure ist eine für die organische Chemie wichtige Substanz, da sie in der Technik in grossen Quantitäten verwendet wird und ausserdem das Ausgangsmaterial zur Darstellung von vielen theoretisch interessanten Körpern bildet. Wir werden im Folgenden zunächst die Säure selbst, sowie einige Salze derselben beschreiben; die letzteren wurden im Laboratorium der mineralogischen Sammlung hier dargestellt.

Ausserdem wurden noch drei Reductionsproducte untersucht, nämlich die Di-, Tetra- und Hexahydrophthalsäure. Dieselben sind von Herrn Astié dargestellt worden, welcher über die chemischen Eigenschaften derselben in seiner Inauguraldissertation »Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure« (München 1888) das Nähere angiebt. Die krystallographische Bestimmung der drei letzteren Säuren dürfte namentlich für den Chemiker von Werth sein: Herr Astié hat gezeigt, dass die Phtalsäure, ähnlich wie die Terephthalsäure, bei der Reduction eine ganze Reihe von isomeren Säuren giebt, welche durch die üblichen Mittel kaum unterschieden werden können. Auf den Habitus der Krystalle darf man sich in keinem Falle verlassen, da die in Rede stehenden Körper eine grosse Variabilität in der Ausbildung zeigen; ebensowenig lässt sich (wegen der beim Erhitzen eintretenden Anhydridbildung) der Schmelzpunkt zu einer sicheren Identificirung benutzen. Es bietet daher eine krystallographische Untersuchung das einzig sichere Mittel zur Charakterisirung der betreffenden Substanzen.

1. Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Krallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,7084 : 1 : 1,3452$$

$$\beta = 86^\circ 24'.$$

Beobachtete Formen: $o = \{212\} + \frac{1}{2}P2$, $\omega = \{212\} - \frac{1}{2}P2$, $s = \{214\} - \frac{1}{4}P2$, $m = \{210\} \infty P2$, $q = \{011\} P\infty$, $r = \{104\} + \frac{1}{4}P\infty$, $b = \{010\} \infty P\infty$, $c = \{001\} 0P$.

Es dürften nur wenige Substanzen bekannt sein, die im Habitus ihrer Krystalle eine so ausserordentliche Variabilität zeigen, wie die Phtalsäure; sie lässt sich in dieser Beziehung mit dem Kalkspath vergleichen. Wir konnten namentlich den Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur verfolgen und erhielten unter verschiedenen Bedingungen so verschiedene Typen, dass die Identität der Producte nur durch eine eingehende Untersuchung festgestellt werden konnte.

Durch langsames Verdunsten einer kaltgesättigten wässrigen Lösung bei einer constanten Temperatur von 40° erhielten wir Kryställchen, welche tafelförmig nach der Basis ausgebildet und in der Richtung der Klinooxe verlängert sind; dieselben wiesen ausserdem noch die Formen $\{011\}$, $\{210\}$ und $\{212\}$ auf. Sie sehen einer rhombischen Combination täuschend

ähnlich, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist.

Ganz andere Formen erhält man, wenn man eine heissgesättigte wässrige Lösung der Säure langsam erkalten lässt. In diesem Falle entstehen meist grossblät-

terige Aggregate; einzelne Krystalle besitzen einen Habitus, wie Fig. 2 es zeigt. Die Symmetrieebene, welche an den aus kaltem Wasser erhaltenen Krystallen nie auftrat, ist hier vorherrschend; die Basis $\{001\}$ und die positive Hemipyramide $\{212\}$, sowie untergeordnet $\{212\}$ bilden die Randbegrenzung der Tafeln.

In Fig. 3 ist eine Combination dargestellt, wie sie durch langsames Verdunsten einer gesättigten alkoholischen Lösung erzielt wurde. Ausser dem Prisma $\{210\}$, welches hier vorherrscht, beobachteten wir die positive Hemipyramide $\{212\}$, sowie das Klinodoma $\{011\}$. Diese Krystalle sind manchmal nach der Verticalaxe bedeutend verlängert.

Die flächenreichsten Krystalle entstehen durch Verdunsten einer Lösung der Substanz in Essigäther (Fig. 4). Im Gegensatz zu den vorher

beschriebenen Formen sind dieselben nach keiner der krystallographischen Axen, sondern nach der prismatischen Form $\{212\}$ verlängert, an die sich, eine hübsche Zone bildend, $\{210\}$, $\{212\}$ und $\{214\}$ anschliessen. Die Enden werden von $\{104\}$ abgestumpft und die Seitenbegrenzung bilden die Formen $\{011\}$ und $\{010\}$. Auch hier macht sich, selbst bei verhältnissmässig geringen Schwankungen, der Einfluss der Temperatur geltend. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wurden Krystalle erhalten, wie Fig. 4 es zeigt, während im Winter im kalten Zimmer nicht so formenreiche Individuen entstanden (Fig. 5); die letzteren zeigten manchmal nur die Pyramide und das Hemidoma $\{104\}$.

Im Nachfolgenden geben wir die berechneten, sowie die von uns gemessenen Winkel.

Berechnet: Gemessen:
 Muthmann: Ramsay:

$m : m = (210) : (\bar{2}\bar{1}0) =$	—	38° 52'	*38° 56'
$\omega : \omega = (212) : (\bar{2}\bar{1}2) =$	33° 55'	33 52	33 56
$o : o = (\bar{2}12) : (\bar{2}\bar{1}2) =$	35 37	35 34	35 38
$s : s = (\bar{2}14) : (\bar{2}\bar{1}4) =$	26 32	26 25	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	406 30	*406 38
$m : \omega = (210) : (\bar{2}12) =$	25 45	25 45	25 38
$\omega : s = (\bar{2}12) : (\bar{2}14) =$	47 27	47 26	—
$s : c = (\bar{2}14) : (004) =$	43 26	—	—
$c : o = (004) : (\bar{2}12) =$	66 22	—	—
$o : m = (\bar{2}12) : (\bar{2}10) =$	27 4	26 59	26 43
$o : \omega = (\bar{2}12) : (\bar{2}\bar{1}2) =$	44 42	—	—
$m : \omega = (\bar{2}\bar{1}0) : (\bar{2}12) =$	45 3	45 6	—
$\omega : q = (\bar{2}12) : (011) =$	58 22	58 24	—
$q : m = (011) : (\bar{2}10) =$	—	—	*76 35
$m : o = (\bar{2}\bar{1}0) : (\bar{2}12) =$	46 37	—	—
$o : q = (\bar{2}12) : (011) =$	64 0	64 5	64 5
$q : m = (011) : (\bar{2}10) =$	72 23	72 28	72 24
$o : q = (\bar{2}\bar{1}2) : (011) =$	89 43	89 48	89 54
$\omega : s = (\bar{2}\bar{1}2) : (\bar{2}14) =$	34 54	35 19	—
$s : q = (\bar{2}14) : (011) =$	54 50	54 50	—
$s : q = (\bar{2}\bar{1}4) : (011) =$	75 32	—	—
$r : o = (\bar{2}12) : (\bar{1}04) =$	40 48	—	40° (appr.)

Deutliche Spaltbarkeit nach $\omega = \{212\} - \frac{1}{2}P2$.

Fig. 4.

Fig. 5.

Die eine Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene weicht $44\frac{1}{2}^{\circ}$ von der Verticalaxe im stumpfen Winkel β ab. Diese optische Elasticitätsaxe ist die erste Mittellinie der optischen Axen, deren Ebene zur Symmetrieebene senkrecht steht. Durch Spaltungslamellen nach (212) sieht man eine optische Axe, nur wenig gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt, austreten; der optische Axenwinkel beträgt ca. 30° — 32° .

Einige ältere Angaben über die Phtalsäure mögen zum Schlusse noch kurz Erwähnung finden.

Marignac*) beschreibt die Krystalle als dünne, vier- oder sechsseitige Tafeln mit deutlicher Spaltbarkeit nach der grössten Fläche. Wahrscheinlich hatte er eine Krystallisation aus heissem Wasser unter den Händen, doch haben wir eine Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene, welche die in der angedeuteten Weise gezüchteten Krystalle als Hauptfläche zeigen, nicht entdecken können. Dagegen beobachteten wir häufig Parallelverwachsungen nach (040) und dürfte die Notiz Marignac's sich wohl auf derartige Aggregate beziehen, zu deren Bildung die Krystalle eine grosse Neigung haben.

Eine Messung der Säure ist von Scheibler publicirt worden**). Derselbe beschreibt sie als rhombisch und hat wohl Krystalle untersucht, welche die Symmetrieebene, das Prisma {210}, das Klinodoma und die Basis zeigten. Die Thatsache, dass die Krystalle dem monosymmetrischen Systeme angehören, ist ihm entgangen, weil er nur zwei von einander unabhängige Winkel gemessen hat. Wir geben im Nachfolgenden die von Scheibler gefundenen Zahlen, indem wir unsere Werthe zum Vergleiche daneben stellen.

$$\begin{array}{l} \infty P : \infty P = 39^{\circ} 6'; \quad (210):(2\bar{1}0) = 38^{\circ} 56' \\ \infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 36 \quad 46 \quad (040):(044) = 36 \quad 44 \end{array}$$

Unter Benutzung dieser Winkel hat Groth später das Axenverhältniss neu berechnet, und beziehen sich die Angaben in den Lehrbüchern auf die oben angeführte, von Groth berechnete Messung Scheibler's. Merkwürdigerweise wird in einigen Büchern dieselbe Messung als von Marignac herrührend citirt; da wir jedoch, ausser der schon erwähnten kurzen Notiz, keine von Marignac herrührende krystallographische Arbeit über die Phtalsäure in der Literatur haben auffinden können, so dürfte jene Angabe auf einem Irrthume beruhen.

Die Phtalsäure hat eine ausgesprochene Neigung, mit den Alkalimetallen und mit Ammoniak saure Salze zu bilden; selbst wenn man die Säure in einem grossen Ueberschusse von Alkalicarbonat oder Hydroxyd löst,

*) Ann. Chem. Pharm. 42, 215.

**) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1, 423.

krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten niemals die neutralen Salze aus. Vielleicht erklärt sich diese Thatsache dadurch, dass die Acidität der einen Carboxylgruppe nahezu aufgehoben wird, wenn die andere, ihr benachbarte durch eine starke Basis neutralisirt wird; umgekehrt kann ja selbst das Hydroxyl in aromatischen Verbindungen stark saure Eigenschaften dadurch erhalten, dass an benachbarten Kohlenstoffatomen die Wasserstoffe durch Nitrogruppen oder Halogene ersetzt werden. Im vorliegenden Falle spielt jedoch auch jedenfalls die Löslichkeit eine Rolle; während die primären Phtalate ziemlich schwer löslich sind, lösen sich die neutralen Salze fast in jedem Verhältniss in Wasser auf. Auffallend ist der Umstand, dass aus denselben neutralen Lösungen, die beim freiwilligen Verdunsten Krystalle der sauren Salze geben, beim Versetzen mit Alkohol die neutralen Salze ausfallen.

2. Saures phtalsaures Natrium, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO_2Na \\ CO_2H \end{smallmatrix}$.

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,7262 : 1 : 1,4497 \text{ (Ramsay).}$$

Beobachtete Formen: $o = \{223\} \frac{2}{3}P$, $s = \{221\} 2P$, $q = \{011\} \bar{P}\infty$, $c = \{001\} 0P$, $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$. Dicke Tafeln nach der Basis, etwas in der Richtung der Brachyaxe verlängert. Von den Pyramiden tritt s häufiger auf als o . Das Makropinakoid beobachtet man nur selten (Fig. 6).

Fig. 6.

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o = (223) : (\bar{2}2\bar{3}) =$	$59^\circ 54'$	—
$o : o = (223) : (2\bar{2}\bar{3}) =$	$63^\circ 40'$	—
$o : o = (223) : (\bar{2}23) =$	87° ca.	$86^\circ 52'$
$s : s = (221) : (\bar{2}2\bar{1}) =$	$23^\circ 23'$	$23^\circ 23'$
$s : o = (221) : (223) =$	$20^\circ 8'$	$20^\circ 8'$
$s : o = (221) : (\bar{2}2\bar{3}) =$	$43^\circ 32'$	$43^\circ 32'$
$q : c = (011) : (001) =$	$54^\circ 52\frac{1}{2}'$	$54^\circ 50'$
$q : o = (011) : (223) =$	$44^\circ 35'$	$44^\circ 37'$
$c : o = (001) : (223) =$	$58^\circ 9'$	$58^\circ 10'$

Farblos, durchsichtig. Innerhalb grösserer Krystalle bemerkt man häufig Einschlüsse von Mutterlauge, die zonar, parallel den Pyramidenflächen, angeordnet sind.

Durch Aetzen der Krystalle mit Wasser kann man lange Aetzstreifen auf der Basis hervorrufen, welche der Brachyaxe parallel laufen, entsprechend der Symmetrie des rhombisch-holoëdrischen Systems.

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis; in dieser Ebene liegen auch die optischen Axen. Die spitze Bisectrix ist die Brachydiagonale. Der optische Axenwinkel ist nicht sehr gross; für Na-Licht in Luft beträgt er etwa 30° .

3. Saures phtalsaures Kalium, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO_2K \\ CO_2H \end{smallmatrix}$

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6705 : 1 : 1,3831 \text{ (Ramsay).}$$

Fig. 7.

Beobachtete Formen: $o = \{111\}P$, $s = \{112\}\frac{1}{2}P$, $q = \{011\}\bar{P}\infty$, $c = \{001\}0P$. Die Krystalle sind dicktafelförmig nach der Basis (Fig. 7); im Habitus ähneln sie sehr dem Natriumsalz. Die gewöhnlichste Combination ist $\{001\}$, $\{011\}$ und $\{111\}$; $\{112\}$ tritt nicht immer auf. Zuweilen tritt in der Brachydomenzone noch eine ganze Reihe von Flächen auf; es wurde $\{032\}$, $\{098\}$ und $\{0.9.16\}$ beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$*43^\circ 53'$	—
$c : q = (001) : (011) =$	$*54^\circ 8'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$62^\circ 17'$	$62^\circ 15'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$100^\circ 50'$	$100^\circ 45'$
$s : o = (112) : (111) =$	$16^\circ 55'$	$16^\circ 55'$
$s : c = (112) : (001) =$	$51^\circ 8\frac{1}{2}'$	$51^\circ 8\frac{1}{2}'$
$(032) : (001) =$	$43^\circ 20'$	$42^\circ 45'$
$(098) : (001) =$	$50^\circ 50'$	$50^\circ 53'$
$(0.9.16) : (001) =$	$67^\circ 53'$	$67^\circ 52'$

Farblos, durchsichtig.

Durch Aetzen mit Wasser lassen sich auf der Basis viereckige Aetzfiguren erzeugen; dieselben stellen flache rhombische Pyramiden dar, deren Basiskanten parallel laufen mit den Tracen von (111) auf (001) .

Sehr gute Spaltbarkeit nach der Basis. Die optische Axenebene ist das Makropinakoid und die erste Mittellinie fällt mit der Brachyaxe zusammen. Durch (001) sieht man keine Axen, weder in Luft noch im Schneiderschen Apparat.

4. Saures phtalsaures Ammonium, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO_2NH_4 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$

Eine Messung dieses Salzes gab nicht unbedeutende Abweichungen von den älteren Angaben in den Lehrbüchern über die Krystallform desselben, die von Marignac herrühren. Das Axenverhältniss wurde daher

neu berechnet; in der Winkeltabelle sind die von Marnignac gefundenen Werthe zum Vergleiche mit angeführt.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0,5903 : 1 : 1,2021$ (Ramsay).

Beobachtete Formen: $o = \{111\}P$, $q = \{011\}P_{\infty}$, $c = \{001\}OP$. In Combination und Habitus stimmen die Krystalle mit denen des Kaliumsalzes vollkommen überein (Fig. 8).

Fig. 8.

	Gemessen:		Berechnet:
	Ramsay:	Marnignac:	
$o : o = (111):(11\bar{1}) =$	$45^{\circ}47'$	$46^{\circ}24'$	—
$(111):(1\bar{1}1) =$	$58^{\circ}23'$	$59^{\circ}8'$	—
$(111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$77^{\circ}14\frac{1}{2}'$	$77^{\circ}46'$	$77^{\circ}14\frac{1}{2}'$
$q : c = (011):(001) =$	$51^{\circ}28'$	53°	$51^{\circ}25\frac{1}{2}'$

Farblos, durchsichtig.

Deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Durch Aetzen mit Wasser entstehen auf (001) dieselben Figuren, wie sie beim Kaliumsalz beschrieben wurden; wie bei diesem liegt die optische Axenebene in (010) und die spitze Bisectrix ist die a -Axe.

Von grossem Interesse sind die Beziehungen, welche zwischen den beschriebenen Salzen und der Phtalsäure bestehen. Dieselben ergeben sich ohne Weiteres aus den Elementen, die wir noch einmal übersichtlich zusammenstellen.

		a	b	c	
C_6H_4	CO_2H	Monosymmetrisch	0,7084	1	$\beta = 86^{\circ}24'$
	CO_2H				
C_6H_4	CO_2Na	Rhombisch	0,7262	1	1,4497
	CO_2H				
C_6H_4	CO_2K	—	0,6705	1	1,3834
	CO_2H				
C_6H_4	CO_2NH_4	—	0,5903	1	1,2021
	CO_2H				

Wie man sieht, zeigen in Bezug auf die Axenverhältnisse das Kalium- und Natriumsalz die grösste Uebereinstimmung, während das Ammoniumsalz nicht unbedeutende Abweichungen aufweist. Dennoch steht das letztere zum Kaliumsalz krystallographisch in näherer Beziehung, als dieses zum Natriumsalz; wir haben hier ein schönes Beispiel für die schon in vielen Fällen constatirte Thatsache, dass Kalium- und Ammoniumverbindungen in der That isomorph sind, d. h. in Bezug auf die Krystallstructur überein-

stimmen, während die entsprechenden Natriumverbindungen, auch wenn krystallographische Beziehungen unzweideutig hervortreten, doch nicht als eigentlich isomorph mit den Kaliumsalzen betrachtet werden können.

In unserem Falle erhellt dies zunächst aus dem Habitus der unter gleichen äusseren Bedingungen entstandenen Krystalle; das *K*- und *Am*-Salz weisen übereinstimmend die Pyramide {111} auf, während dieselbe nie am *Na*-Salz beobachtet wird; hier haben wir dafür die Formen {223} und {221}. Die am *Na*-Salz beobachteten Aetzfiguren sind ganz anderer Art, als die beim *K*- und *Am*-Salz; ebenso stimmen in Bezug auf die optischen Eigenschaften wohl das *K*- und *Am*-Salz unter einander, nicht aber mit dem *Na*-Salz überein. Allen drei Salzen ist die vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis gemeinsam.

Was endlich die Phthalsäure selbst anbelangt, so ist aus der obigen Zusammenstellung der Axenverhältnisse zu ersehen, dass auch sie zu den beschriebenen Salzen Beziehungen zeigt, obwohl sie im monosymmetrischen Systeme krystallisiert. Was den Habitus betrifft, so zeigen die durch langsames Verdunsten einer wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle der freien Säure eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Krystallen der Salze, die auf dieselbe Weise erhalten wurden. Namentlich ist es die Brachydiagonalzone resp. Klinodomenzone, in der alle vier Substanzen fast gleich ausgebildet sind und die grösste Uebereinstimmung zeigen, der Winkel zwischen den beiden in dieser Zone hauptsächlich auftretenden Flächen *q* und *c* beträgt nämlich bei

der freien Säure	dem <i>Na</i> -Salz	dem <i>K</i> -Salz	dem <i>Am</i> -Salz
53° 19'	54° 52'	54° 8'	54° 28'

Zum Schlusse geben wir noch eine Zusammenstellung der an den beschriebenen Substanzen als vorherrschend auftretenden Formen:

Phthalsäure	—	—	{212}	—	—	{120}	{011}	{001}
<i>Na</i> -Salz	—	—	—	{221}	{223}	—	{011}	{001}
<i>K</i> -Salz	{111}	{112}	—	—	—	—	{011}	{001}
<i>Am</i> -Salz	{111}	—	—	—	—	—	{011}	{001}

5. Dihydrophthalsäure, $C_6H_6(CO_2H)_2$.

Schmelzpunkt 215°. Dargestellt von H. Astié.

Die Säure war nur äusserst schwierig von kleinen Beimengungen zu trennen; diese dürften aus Phthalsäure, welche sich mit der Permanganatreaction nicht mehr nachweisen lässt, vielleicht auch aus geringen Mengen von Tetrahydrophthalsäure bestehen. Trotz sechsmaligen Umkrystallisirens aus Wasser und Aceton wurden keine vollkommen ausgebildeten Krystalle erhalten; dieselben zeigten fast immer Mutterlaugeneinschlüsse und die zu einander gehörigen Flächen waren nicht genau parallel.

Die nachfolgenden Werthe bilden das Mittel aus einer grossen Zahl von Messungen an elf verschiedenen Krystallen; es muss bemerkt werden, dass sämtliche gemessene Winkel Schwankungen bis zu 2° — 3° zeigten.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,65804 : 1 : 0,45964 \text{ (Muthmann).}$$

$$\alpha = 99^{\circ} 15' \quad A = 80^{\circ} 10'$$

$$\beta = 109 \ 44 \quad B = 70 \ 0$$

$$\gamma = 89 \ 59 \quad C = 86 \ 40$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$ vorherrschend, $m = \{110\} \infty P'$, und $q = \{011\}, \bar{P}' \infty$ ziemlich breit, $n = \{110\} \infty' P$ und $c = \{001\} 0P$ schmal, $r = \{101\}, \bar{P} \infty$ und $s = \{011\} \bar{P} \infty$ selten und ganz schmal (Fig. 9). Von der zuletzt angeführten Fläche konnten keine befriedigenden Messungen erhalten werden.

Fig. 9.

	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) =$	$55^{\circ} 31'$	—
$b : n = (010) : (110) =$	$60 \ 18$	—
$b : q = (010) : (011) =$	$58 \ 34$	—
$b : c = (010) : (001) =$	$99 \ 50$	—
$n : q = (110) : (011) =$	$90 \ 30$	—
$m : q = (110) : (011) =$	$57 \ 30$	$57^{\circ} 48'$
$q : r = (011) : (101) =$	78 appr.	$77 \ 22$
$m : c = (110) : (001) =$	$67 \ 46$	$68 \ 14$
$n : c = (110) : (001) =$	$78 \ 4$	$78 \ 13$
$c : r = (001) : (101) =$	$39 \ 41$	$40 \ 17$
$n : r = (110) : (101) =$	$68 \ 14$	$68 \ 8$

Eine optische Untersuchung konnte wegen der Kleinheit und mangelhaften Durchsichtigkeit der gemessenen Kryställchen nicht angestellt werden.

6. Tetrahydrophthalsäure (α_1 und α_3), $C_6H_8(CO_2H)_2$.

Herr Astié beschreibt vier Tetrahydrophthalsäuren, von denen leider nur zwei in messbaren Krystallen erhalten werden konnten, nämlich die α_1 - und die α_3 -Säure. Für die erstere giebt Herr Astié den Schmelzpunkt 205° , für die letztere 204° an; die Verschiedenheit der Producte schien ihm daraus hervorzugehen, dass die α_1 -Säure leicht mit Brom reagirt, während die α_3 -Säure dieses nur schwierig addirt, und dass der Habitus der durch Abkühlen einer heissgesättigten wässrigen Lösung erhaltenen Kryställchen unter dem Mikroskop als verschieden sich erwies. Es gelang mir, von beiden Producten makroskopische Krystalle zu erhalten, deren Messung indessen die vollkommene Identität beider Producte ergab.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,39722 : 1 : 1,4109; \quad \beta = 85^\circ 50\frac{1}{2}' \text{ (Muthmann).}$$

Fig. 10.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}P\infty$, $o = \{\bar{1}12\} + \frac{1}{2}P$, $p = \{\bar{1}14\} + \frac{1}{4}P$. Tafeln nach der Symmetrieebene; o und p treten nur zuweilen als schmale Abstumpfung auf (Fig. 10).

	Gemessen:		Berechnet:
	α_1 -Säure:	α_3 -Säure:	
$c : q = (001):(011) = 54^\circ 43'$		$*54^\circ 36'$	—
$m : m = (110):(1\bar{1}0) = 43^\circ 20'$		$*43^\circ 13'$	—
$m : c = (110):(001) = 85^\circ 59'$		$*86^\circ 8'$	—
$m : o = (110):(11\bar{2}) = 28^\circ 21'$		$28^\circ 16'$	$28^\circ 25'$
$m : p = (110):(11\bar{4}) = 48^\circ 5'$		$47^\circ 59'$	$48^\circ 20'$
$o : o = (\bar{1}12):(\bar{1}\bar{1}2) = 39^\circ 17'$		—	$39^\circ 14'$
$p : p = (\bar{1}14):(\bar{1}\bar{1}4) = 30^\circ 13' \text{ (appr.)}$		—	$30^\circ 33'$

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, geht durch den spitzen Winkel der krystallographischen Axen a und c und bildet mit dem Orthopinakoid einen Winkel von ca. $62\frac{1}{2}^\circ$. Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Aus den obigen Zahlen geht die Identität beider Producte ganz unzweifelhaft hervor, und beruht das verschiedene Verhalten der Säuren jedenfalls auf einer Verunreinigung der α_3 -Säure durch Dihydrosäure; die Analyse, welche Herr Astié a. a. O. mittheilt, spricht ebenfalls für diese Vermuthung. Bemerkt muss noch werden, dass die (unreinen) Kryställchen der α_3 -Säure einen durchaus asymmetrischen Habitus hatten, indem die Pyramiden und das Klinodoma auf der einen Seite nur sehr schmal ausgebildet waren. Die Krystalle der (reinen) α_1 -Säure zeigten diese Erscheinung nicht, weshalb angenommen werden muss, dass diese Anomalie in der Ausbildung durch die erwähnte Verunreinigung hervorgerufen wird.

7. Hexahydrophthalsäure, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$.

Literatur: Baeyer und Mizerski, Lieb. Ann. d. Chem. **166**, 45; Astié a. a. O. 52. Schmelzpunkt 215° . Krystalle aus Aceton.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,46245 : 1 : 0,40357; \quad \beta = 84^\circ 24' \text{ (Muthmann).}$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $o = \{111\}-P$, $\omega = \{\bar{1}11\}+P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $b = \{010\}\infty P\infty$ (Fig. 11). Lange, dünne Nadeln nach der Verticalaxe; Prisma und negative Hemipyramide herrschen vor, $\{\bar{1}11\}$ findet sich immer, aber schmal; $\{010\}$ und $\{100\}$ treten nicht an allen Krystallen auf.

Sämmtliche Krystalle waren Zwillinge nach dem Orthopinakoid; die Zwillingsgrenze verläuft sehr unregelmässig und ist es daher nicht leicht, sich an den Krystallen zu orientiren. Am besten stellt man auf optischem Wege den Verlauf der Zwillingsgrenze auf den Prismenflächen fest. An vielen Krystallen fehlt der einspringende Winkel, den die Flächen der positiven Hemipyramide mit einander bilden und tritt dann an jedem der beiden den Zwilling bildenden Individuen nur eine Fläche dieser Form auf; solche Krystalle hält man leicht für rhombisch-sphenoidisch-hemiëdrisch, wenn man sich mit einer goniometrischen Messung begnügt.

Die Prismenflächen sind oft gestreift.

	Gemessen :	Berechnet :
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$*40^{\circ}40'$	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11) =$	$*28\ 32$	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$*51\ 40$	—
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$43\ 46$	$43^{\circ}38'$
$a : o = (100) : (111) =$	$68\ 5$	$68\ 12$
$m : o = (110) : (111) =$	$60\ 2$	$60\ 12$
$m : o = (\bar{1}10) : (111) =$	$85\ 50$	$85\ 44$
$m : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	$67\ 55$	$68\ 8$
$b : m = (010) : (110) =$	$34\ 44$	$34\ 40$
$\omega : \underline{o} = (\bar{1}11) : (\underline{1}\bar{1}1) =$	$15\ 15$	$15\ 4$
$o : \underline{o} = (111) : (\underline{1}\bar{1}1) =$	$61\ 21$	$61\ 8$

Farblos, die meisten Kryställchen waren trübe. Durch die Prismenflächen sieht man fast immer zwei einander durchkreuzende Lemniscatensysteme.

Zum Schlusse möchten wir auf einige Beziehungen hinweisen, welche zwischen den drei zuletzt beschriebenen Substanzen und der Phtalsäure bestehen.

Die Dihydrophtalsäure zeigt kaum morphotropische Beziehungen zur Phtalsäure. Sie gehört dem asymmetrischen Systeme an, die Winkel zeigen keine Uebereinstimmung; höchstens könnte man den Winkel $b : m = 55^{\circ}34'$ vergleichen mit dem Winkel $c : q$ bei der Phtalsäure, welcher $53^{\circ}49'$ beträgt.

Dagegen stehen die Tetra- und Hexahydrophtalsäure zweifellos in naher Beziehung zur Phtalsäure. Diese Uebereinstimmung tritt am besten hervor, wenn man die Krystalle der letzteren so stellt, dass man die vielfach als herrschende Form auftretende hintere Hemipyramide $\{\bar{2}12\}$ als Prisma $\{110\}$ auffasst; die krystallographischen Constanten der drei Körper sind dann die folgenden :

Phtalsäure	0,3535	: 4 : 4,4776	65° 0'
Tetrahydrophtalsäure	0,39722	: 4 : 4,4409	85 50½
Hexahydrophtalsäure	0,40357	: 4 : 4,46245 *)	84 24

Wie man sieht, sind die Axenverhältnisse ziemlich dieselben geblieben, während sich der Winkel β allerdings sehr stark durch die Sprengung der doppelten Bindungen verändert hat.

Im Habitus zeigt sich eine gute Uebereinstimmung zwischen der Phtalsäure und der Tetrahydrosäure. Die Indices der Formen (bei der oben gewählten Stellung) sind bei den Krystallen der beiden Körper die folgenden:

Phtalsäure	{040}	{004}	{044}	{440}	{442}	{444}	{446}
Tetrahydrophtalsäure	{040}	{004}	{044}	{440}	{442}	{444}	—

Die vorherrschenden Formen sind in dieser Zusammenstellung unterstrichen.

Dahingegen ist der Habitus der Krystalle der Hexahydrosäure total verschieden von dem der beiden anderen Substanzen, was vielleicht davon herrühren mag, dass dieselben aus Aceton erhalten worden waren, während die Angaben für die Phtalsäure und Tetrahydrosäure sich auf Krystalle aus wässriger Lösung beziehen.

*) Nach Vertauschung der a - und c -Axe.