IX. Krystallographische Untersuchung einiger Naphtalinderivate.

Von

Helge Bäckström in Stockholm.

(Mit 19 Textfiguren.)

Seit 1886 habe ich ab und zu Krystalle von Naphtalinderivaten aus dem chemischen Laboratorium der Universität Upsala zur Messung erhalten. Die Resultate der Messungen wurden zum Theil in den Abhandlungen der betreffenden Chemiker mitgetheilt, zum Theil gelangen dieselben aber hier zum ersten Male zur Veröffentlichung.

Den Herren Cleve, Mauzelius, Palmaer und Forsling, welche mir die Krystalle überlassen haben und welche gelegentlich auch bei der Wahl der darzustellenden Derivate auf meine Wünsche Rücksicht genommen haben, spreche ich für die dabei gezeigte Freundlichkeit meinen besten Dank aus.

1-2-Dichlornaphtalin*).

($C_{10}H_6Cl_2$. Schmelzpunkt $34,5^{\circ}$. Krystalle aus Alkohol. Dargestellt von Cleve, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1887, 445. Berichte d. d. chem. Ges. 1887, 20, 1991.)

Krystallisirt monosymmetrisch mit dem Axenverhältnisse

$$a : b : c = 1,5496 : 1 : ?; \quad \beta = 76^{\circ} 46'.$$

*) Die Stellungen der Derivate werden mit Ziffern bezeichnet in der folgenden Weise:

Tafelförmige oder kurzprismatische Combinationen von $\{001\} \{110\}$.

$$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 68^\circ 7'$$

$$(110):(001) = 82 \ 38$$

Die optischen Axen liegen in $\{010\}$, auf $\{001\}$ tritt eine Axe etwas ausserhalb des Gesichtsfeldes im spitzen Winkel β aus.

1-2-Chlornaphtol.

($C_{10}H_6Cl(OH)$). Schmelzpunkt 70° . Dargestellt von Cleve durch Einwirkung von Cl_2 auf β -Naphtol, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1888, 98. Berichte d. d. chem. Ges. 1888, 21, 895.)

Krystallsystem: Rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,6606 : 1 : 0,3057$.

Langprismatische Combination von $\{110\} \infty P$ mit den beiden Pinakoiden $\{010\} \infty \bar{P} \infty$ und $\{100\} \infty \bar{P} \infty$ untergeordnet, an den Enden kommt das rechte Grundsphenoid $\propto \{111\} + \frac{P}{2}$ vor.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$66^\circ 54'$	$66^\circ 54'$
$:(010) =$	$*56 \ 33$	—
$:(100) =$	$33 \ 25$	$33 \ 27$
$:(111) =$	$*60 \ 59$	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$58 \ 3$	$58 \ 2$

Die zuerst untersuchten Krystalle waren alle nur an einer Seite ausgebildet und ich deutete sie deshalb als monosymmetrisch, prismatisch nach der Orthoaxe, obwohl ich durch Anführung der berechneten Winkel der beiden »Orthodomen« (jetzt Pinakoide) von $89^\circ 53'$ auf die Annäherung an ein rhombisches Axenverhältniss hinwies. Da aber die Ausbildung der — ebenfalls immer einseitig ausgebildeten — isomorphen Bromverbindung eine optische Untersuchung gestattete und auch die optischen Eigenschaften für das rhombische System sprachen, wurde das Material noch einmal sorgfältig durchmustert und dabei an drei Krystallen die Beweise für sphenoidische Hemiëdrie gefunden. Ein optisches Drehungsvermögen in Lösung besitzt das darauf geprüfte Bromnaphtol jedoch nicht.

1-2-Bromnaphtol.

($C_{10}H_6Br(OH)$). Schmelzpunkt 83° . Krystalle aus Benzol und Ligroin. Dargestellt von mir durch Einwirkung von Brom auf β -Naphtol.)

Krystallisiert rhombisch und wahrscheinlich ebenfalls sphenoidisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss. $a : b : c = 0,6694 : 1 : 0,2954$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $b = \{010\} \infty \check{P} \infty$, $o = \pi\{111\} + \frac{P}{2}$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 67^{\circ}40'$		$67^{\circ}36' 0''$
$: (010) = *56 42$		—
$: (111) = *62 2$		—
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 55 56\frac{1}{2}$		$55 56 0$
$: (010) = 75 2$		$74 52 40$

Fig. 4.

Langprismatische Krystalle, bisweilen abgeplattet nach $\{010\}$ (Fig. 4). Optische Axenebene $\{100\}$; auf $\{010\}$ tritt eine Bisectrix senkrecht aus.

1-2-Jodnaphtol.

($C_{10}H_6J(OH)$). Schmelzpunkt 90° . Krystalle aus Benzol und Ligroin. Dargestellt von mir in analoger Weise wie das vorige.)

Krystallsystem: Rhombisch. Auch hier wurden nur einseitig ausgebildete Krystalle angetroffen, dieselben werden jedoch mit Wahrscheinlichkeit als sphenoidisch-hemiëdrisch zu betrachten sein.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,7111 : 1 : 0,2873$.

Beobachtete Formen: $\{110\}$, $\{010\}$, $\pi\{111\}$.

	Gemessen:	Berechnet.
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 70^{\circ}54'$		$70^{\circ}50'$
$: (010) = *54 35$		—
$: (111) = *63 38$		—
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 52 35\frac{1}{2}$		$52 44$

In seiner Ausbildung den beiden vorigen ganz ähnlich.

Derivate der 1-4-Chlor- und Fluornaphtalinsulfonsäure.

Literatur. Für die Chlorsulfonsäure: Arnell, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1883, 63. Cleve, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1886, 319. Berichte d. d. chem. Ges. 1887, 20, 74.

Für die Fluorsulfonsäure: Mauzelius, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1888, 444.

Die Chloride.

($C_{10}H_6ClSO_2Cl$. Schmelzpunkt 95° und $C_{10}H_6FlSO_2Cl$, Schmelzpunkt 86° .)

Diese beiden Verbindungen krystallisiren in flächenreichen asymmetrischen Krystallen, welche einander vollständig isomorph sind. Der Unterschied in den Winkeln beträgt nur 1° — 2° , in Bezug auf vorkommende Flächen, Habitus und Spaltbarkeit sind sie ganz ähnlich. Die Messungsergebnisse waren indessen nicht so genau, dass eine Berechnung für lohnend

erachtet wurde; gegenüber den nicht isomorphen Chloriden der 4-5-Chlor- und Fluorsulfonsäuren mag aber die vollständige Isomorphie dieser beiden Chloride erwähnt werden.

Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther.

($C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$. Schmelzp. 104^0 . Krystalle aus langsam erkaltendem Alkohol.)

Krystallisiert monosymmetrisch mit dem Axenverhältnisse

$$a : b : c = 1,3284 : 1 : 1,1262; \beta = 80^0 59'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0 P$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty R 2$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{011\} R \infty$.

Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001) = *80^0 59'$	—
$: (101) = *44 \ 30\frac{1}{2}$	—
$(001):(101) = 36 \ 29\frac{1}{2}$	$36^0 28\frac{1}{2}'$
$: (011) = 48 \ 1\frac{1}{2}$	$48 \ 2\frac{1}{2}$
$(011):(01\bar{1}) = —$	$83 \ 55$
$(100):(110) = 52 \ 42$	$52 \ 44$
$: (120) = *69 \ 8$	—
$(110):(\bar{1}10) = (74 \ 56)$	$74 \ 38$
$(120):(\bar{1}20) = 41 \ 44$	$41 \ 44$
$(001):(110) = 84 \ 35$	$84 \ 33$
$: (120) = 86 \ 47\frac{1}{2}$	$86 \ 48$
$(101):(110) = 64 \ 24$	$64 \ 23$
$: (011) = 57 \ 26$	$57 \ 28\frac{1}{2}$
$(011):(100) = 83 \ 57$	$83 \ 59$
$: (\bar{1}10) = 58 \ 11$	$58 \ 8\frac{1}{2}$
$: (120) = 42 \ 59$	$42 \ 56$
$: (\bar{1}20) = 48 \ 57$	$48 \ 53$

Fig. 2.

Sehr schön ausgebildete Krystalle, welche gute Messungen erlaubten. Die Krystalle sind immer tafelförmig nach $\{100\}$ und nach der Orthoaxe stark verlängert (Fig. 2). Das Doma $\{101\}$ ist immer mehr hervortretend als die Basis; in der Prismenzone kommt $\{110\}$ häufig allein vor, kann aber auch durch $\{120\}$ verdrängt werden. $\{011\}$ ist immer klein, kommt aber an allen Krystallen vor.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach $\{001\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene: auf $\{100\}$ tritt eine Bisectrix aus.

Fluornaphtalinsulfonsäureäthyläther.

$(C_{10}H_6FlSO_2OC_2H_5)$. Schmelzpunkt 93^0 . Krystalle aus Alkohol.)

Krystalssystem: Monosymmetrisch, der Chlorverbindung isomorph.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1,3584 : 1 : 1,1049$; $\beta = 82^0 8'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$, $n = \{120\} \infty P2$, $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{011\} R \infty$.

Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001) = *82^0 8'$	—
$: (101) = 46 16$	$46^0 11' 29''$
$(001):(101) = 35 51$	$35 56 31$
$: (011) = *47 35$	—
$(011):(01\bar{1}) = 84 52\frac{1}{2}$	$84 50 0$
$(100):(120) = *69 37$	—
$(120):(\bar{1}20) = 40 39\frac{1}{2}$	$40 46 0$
$(001):(120) = 87 12\frac{1}{2}$	$87 16 3$
$(011):(100) = 84 39\frac{1}{2}$	$84 42 10$
$: (120) = 43 44$	$43 35 56$

Gut ausgebildete Krystalle, die sich in ihrem Habitus der Chlorverbindung anschliessen, doch kommt ein bei dieser seltener Typus hier häufig vor, wobei seitlich das Doma $\{011\}$ herrschend auftritt, und $\{120\}$ nur mit sehr kleinen Flächen ausgebildet ist (Fig. 3).

Fig. 3.

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ wie bei der Chlorverbindung, optische Orientierung ebenso.

Giebt mit der Chlorverbindung Mischkrystalle, welche den Habitus des Fluoräthyläthers besitzen, und deren Winkel zwischen denjenigen der beiden Componenten liegen.

1-4-Nitronaphtalinsulfonsäureäthyläther.

$(C_{10}H_6NO_2SO_2OC_2H_5)$. Schmelzpunkt 93^0 . Krystalle aus Aether und Chloroform.

Dargestellt von Cleve, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1889, 541.)

Krystallisiert rhombisch mit dem Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0,9234 : 1 : 0,5999.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $x = \{122\} \bar{P}2$.

	Gemessen :	Berechnet *) :
(110):(110)	= 94° 38'	94° 33' 42"
:(100)	= 42 25	42 43 9
:(010)	= 47 19	47 16 51
(122):(122)	= 34 10	34 7 52
:(122)	= 59 24½	59 24 54
:(122)	= *68 37	68 36 16
:(100)	= *74 28	74 26 4
:(010)	= *60 18½	60 17 33

Die Krystalle bilden nach {100} flache Prismen nach der Verticalaxe. Das Brachypinakoid ist immer nur schmal (Fig. 4).

Optische Axenebene {010}; auf {100} tritt eine Bisectrix senkrecht aus.

Derivate der 1-5-Fluornaphtalinsulfonsäure.

(Sämmtlich dargestellt und beschrieben von Mauzelius, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1889, 575. Berichte d. d. chem. Ges. 1889, 22, 1844.)

Chlorid.

($C_{10}H_6FlSO_2Cl$. Schmelzpunkt 122°—123°.)

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,5321 : 1 : 0,4135$.

Beobachtete Formen: $\{110\} \infty P$, $\{010\} \infty \bar{P} \infty$, $\{111\} P$.

	Gemessen:	Berechnet:
(111):(111)	= *36° 10'	—
:(111)	= 71 23	71° 22' 8"
:(111)	= *82 43	—
:(110)	= 48 39	48 38 30
:(010)	= (72 2)	71 55 0
(110):(110)	= (56 19)	56 2 14
:(010)	= (64 49)	64 58 53

Die Krystalle sind langprismatisch nach der Verticalaxe und häufig tafelig durch Vorherrschen von {010}. Nach {001} findet sich eine ziemlich gute Spaltbarkeit.

Bromid.

($C_{10}H_6FlSO_2Br$. Schmelzpunkt 145°. Krystalle aus $CHCl_3$.)

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,5464 : 1 : 0,4233$.

*) Aus dem Mittel der drei mit * bezeichneten Messungen.

Beobachtete Formen: $\{110\} \infty P$, $\{010\} \infty \bar{P} \infty$, $\{111\} P$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) =$	—	$37^{\circ} 0' 0''$
$:(\bar{1}11) =$	$70^{\circ} 54'$	$71 \quad 0 \quad 34$
$:(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$82 \quad 52 \quad 28$
$:(110) =$	$48 \quad 40$	$48 \quad 33 \quad 46$
$:(010) =$	$*71 \quad 30$	—
$(110):(1\bar{1}0) =$	$57 \quad 26$	$57 \quad 18 \quad 0$
$:(010) =$	$*61 \quad 21$	—

In der Ausbildung dem Chlorid vollkommen ähnlich. Ziemlich gute Spaltbarkeit nach $\{001\}$.

Die Krystalle erlaubten keine genauen Messungen.

Methyläther.

$(C_{10}H_6FlSO_2OCH_3)$. Schmelzpunkt 118° . Krystalle aus Aether.)

Krystallisiert rhombisch mit dem Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0,8381 : 1 : 0,5106.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $o = \{111\} P$, $x = \{122\} \bar{P} 2$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) =$	$*47^{\circ} 7'$	—
$:(\bar{1}11) =$	$57 \quad 2$	$56^{\circ} 57' 54''$
$:(\bar{1}\bar{1}1) =$	$*76 \quad 57\frac{1}{2}$	—
$:(110) =$	$51 \quad 31$	$51 \quad 34 \quad 15$
$:(100) =$	$61 \quad 34$	$61 \quad 34 \quad 3$
$:(122) =$	$13 \quad 19\frac{3}{4}$	$13 \quad 18 \quad 17$
$(122):(1\bar{2}2) =$	$52 \quad 4\frac{1}{2}$	$52 \quad 3 \quad 44$
$:(\bar{1}22) =$	$30 \quad 24\frac{1}{2}$	$30 \quad 21 \quad 20$
$:(\bar{1}\bar{2}2) =$	$61 \quad 29\frac{1}{2}$	$61 \quad 27 \quad 50$
$:(100) =$	$74 \quad 53\frac{3}{4}$	$74 \quad 49 \quad 20$
$(110):(1\bar{1}0) =$	$79 \quad 45\frac{1}{2}$	$79 \quad 55 \quad 58$
$:(100) =$	$39 \quad 51\frac{1}{2}$	$39 \quad 57 \quad 59$

Die besonders in Bezug auf die Pyramidenflächen sehr gut ausgebildeten Krystalle waren prismatisch nach der Verticalaxe und bisweilen etwas tafelig nach $\{100\}$. Beide Pyramiden kamen an allen Krystallen vor (Fig. 5).

Doppelbrechung stark. Optische Orientierung: $c = a$, $b = b$, $a = c$.

Aethyläther.

($C_{10}H_6FlSO_2OC_2H_5$. Schmelzpunkt 79^0 nach Mauzelius; die von mir durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 74^0 .)

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,8825 : 1 : 0,5426$.

Beobachtete Formen: $\{110\} \infty P$, $\{100\} \infty \bar{P} \infty$, $\{111\} P$, $\{122\} \bar{P} 2$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 49^0 33\frac{1}{2}'$		$49^0 36' 34''$
$:(\bar{1}11) = 56 \ 46$		$56 \ 46 \ 30$
$:(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 79 \ 12$		$78 \ 42 \ 20$
$:(110) = (50 \ 30)$		$50 \ 38 \ 50$
$:(100) = 61 \ 37$		$61 \ 36 \ 45$
$:(122) = 13 \ 4$		$13 \ 16 \ 0$
$(122):(\bar{1}\bar{2}2) = 30 \ 20$		$30 \ 14 \ 30$
$:(100) = 74 \ 50$		$74 \ 52 \ 45$
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 82 \ 54\frac{1}{2}$		$82 \ 51 \ 24$
$:(100) = 41 \ 33$		$41 \ 25 \ 42$

Habitus der Krystalle langprismatisch nach der Prismenzone. Es wurden etwas schwankende Winkelwerthe erhalten, daher das gegebene Axenverhältniss als Mittel aus den Messungen $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$, $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ und $(111):(100)$ berechnet worden ist.

Der Aethyläther schliesst sich demnach dem Methyläther sehr nahe an, sowohl in Bezug auf die Winkelwerthe, als auch in Bezug auf die vorkommenden Flächen und den Habitus. Auch in optischer Beziehung zeigt sich die Uebereinstimmung, indem die optische Orientirung bei beiden die gleiche ist, also auch hier $c = a$, $b = b$, $a = c$.

Derivate der 1-5-Chlornaphtalinsulfonsäure.

(Cleve, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1886, 342. Berichte d. d. chem. Ges. 1887, 20, 72.)

Chlorid.

($C_{10}H_6ClSO_2Cl$. Schmelzpunkt 95^0 . Krystalle aus Benzol.)

Krystallsystem: Asymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,9963 : 1 : 1,1560$.

$\alpha = 92^0 7' 57''$, $\beta = 92^0 28' 44''$, $\gamma = 89^0 47' 1''$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\} \infty P'$, mehr untergeordnet $o = \{111\} P$, sowie als sehr schmale Abstumpfung, nur zwei Mal beobachtet $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$.

$$(001):(110) = 84^{\circ} 51'$$

$$(001):(\bar{1}\bar{1}0) = 84 \quad 3$$

$$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 88 \quad 7\frac{1}{2}$$

$$(110):(010) = 45 \quad 51$$

$$(\bar{1}\bar{1}0):(010) = 46 \quad 1\frac{1}{2}$$

$$(11\bar{1}):(\bar{1}10) = 49 \quad 9$$

Die gegebenen Winkel sind Mittel. Die Krystallflächen gaben gute Reflexe, doch schwankten die Messungen bis auf $\frac{1}{4}^{\circ}$.

Die Krystalle sind würfelförmlich, bisweilen nach $\{1\bar{1}0\}$ etwas abgeplattet (Fig. 6).

Die Auslöschung auf $\{001\}$ macht mit der Kante gegen $\{1\bar{1}0\}$ einen Winkel von 24° im spitzen ebenen Winkel. Auf $\{1\bar{1}0\}$ tritt eine optische Axe gleich ausserhalb des Gesichtsfeldes aus; die Trace der optischen Axenebene steht senkrecht zu der Kante von $\{110\}$. Auf $\{110\}$ tritt die zweite optische Axe beinahe senkrecht aus.

Fig. 6.

Die Substanz ist an und für sich farblos, die untersuchten Krystalle waren aber von einem rothen Farbstoff gefärbt und zeigten einen sehr kräftigen Pleochroismus. So schwankte auf $\{001\}$ die Farbe zwischen hellgelb und dunkelroth bis zur Undurchsichtigkeit. Auf $\{110\}$, wo eine optische Axe senkrecht austritt, zeigte sich ebenfalls ein grosser Wechsel der Intensität und Nüancirung der rothen Farbe. Gewöhnliches Licht wurde durch das Flächenpaar $\{001\}$ mit dunkelgelber Farbe, durch $\{110\}$ mit dunkelrother und durch $\{1\bar{1}0\}$ mit hellgelber Farbe durchgelassen. Bisweilen konnte man beobachten, dass das Pigment sich an verschiedenen Flächen verschieden vertheilt hatte. So z. B. war ein grosser, nach $\{1\bar{1}0\}$ tafelförmiger Krystall in drei Paare von gegenüberliegenden Dreiecken getheilt; in denjenigen mit $\{110\}$ als Basis war der Krystall gelb, in denjenigen mit $\{11\bar{1}\}$ als Basis roth und in dem dritten Paare mit $\{001\}$ als Basis fast farblos (ähnlich dem sogenannten »sanduhrförmigen Aufbau« bei Krystallen).

Methyläther.

$(C_{10}H_6ClSO_2OCH_3)$. Schmelzpunkt 89° . Aus dem entsprechenden Silbersalz und Jodmethyl von mir selbst dargestellt.)

Krystallisirt monosymmetrisch mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1,0744 : 1 : 0,6454; \quad \beta = 76^{\circ} 54'.$$

Die beobachteten Formen sind: $m = \{110\} \infty P$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$.

Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 87^{\circ} 25'$	—
$:(100) = 46 \quad 10$	$46^{\circ} 17' 30''$

Fig. 7.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(001) = 80^{\circ} 15'$		$80^{\circ} 59' 23''$
$(100):(001) = *76\ 54$		—
$:(10\bar{1}) = 68\ 59$		$68\ 59\ 0$
$(001):(\bar{1}01) = *34\ 7$		—

Grosse, farblose, nach der Verticalaxe prismatische Krystalle (Fig. 7).

Ebene der optischen Axen $\{010\}$. Auf $\{100\}$ tritt eine Axe fast senkrecht aus.

Aethyläther.

$(C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5)$. Schmelzpunkt 46° .

Krystallsystem: Monosymmetrisch. Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1,6785 : 1 : ?; \beta = 68^{\circ} 58'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$.

$$\begin{aligned} (100):(001) &= 68^{\circ} 58' \\ : (110) &= 57\ 27 \\ (110):(\bar{1}10) &= 65\ 6 \end{aligned}$$

Fig. 8.

Die Krystalle sind immer nach der Orthoaxe ausgezogen, in der Regel auch nach $\{001\}$ dicktafelförmig (Fig. 8).

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf $\{100\}$ tritt eine Bisectrix und auf $\{001\}$ eine Axe, beide, soweit man sehen kann, senkrecht aus. Der optische Axenwinkel ist demnach etwa gleich $2\beta = 138^{\circ}$, $2V = 42^{\circ}$.

Derivate der 1-5-Bromnaphtalinsulfonsäure.

(Mauzelius, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1887, 745 und 1889, 561.
Berichte d. d. chem. Ges. 1887, 20, 3404.)

Chlorid.

$(C_{10}H_6BrSO_2Cl)$. Schmelzpunkt 95° .

Krystallisiert asymmetrisch, der entsprechenden Chlorverbindung völlig isomorph.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty' P$,
 $o = \{11\bar{1}\}P$.

$$\begin{aligned} (001):(110) &= 81^{\circ} 24\frac{1}{2}' \\ (001):(\bar{1}\bar{1}0) &= 85\ 30 \\ (110):(\bar{1}\bar{1}0) &= 86\ 50 \\ (11\bar{1}):(\bar{0}0\bar{1}) &= 48\ 45\frac{1}{2}' \\ (11\bar{1}):(110) &= 49\ 53 \end{aligned}$$

Da von diesen Winkeln nur vier unabhängig sind, konnte kein Axenverhältniss berechnet werden.

Die Krystalle sind würfelförmlich (Fig. 6). Sie besitzen eine ziemlich gute Spaltbarkeit nach $\{001\}$.

Die optische Orientirung gleicht derjenigen der Chlorverbindung vollständig.

Aethyläther.

($C_{10}H_6BrSO_2OC_2H_5$. Schmelzpunkt 51^0 . Krystalle aus Alkohol.)

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,9627 : 1 : 1,3327$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $b = \{010\} \infty \bar{P}\infty$, $o = \{111\} P$, $q = \{011\} \bar{P}\infty$.

	Gemessen:	Berechnet*):
$(010):(011) =$	$36^0 53'$	—
$(111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$55 \quad 2$	$54^0 59' 12''$
$:(1\bar{1}1) =$	$75 \quad 51$	$75 \quad 57 \quad 10$
$:(1\bar{1}\bar{1}) =$	$100 \quad 28\frac{1}{2}$	$100 \quad 33 \quad 30$
$:(001) =$	$62 \quad 26$	$62 \quad 30 \quad 24$
$:(010) =$	$52 \quad 4\frac{1}{2}$	$52 \quad 1 \quad 25$
$:(011) =$	$39 \quad 42\frac{1}{2}$	$39 \quad 43 \quad 15$

Gut ausgebildete, nach der Basis tafelförmige Krystalle (Fig. 9).

Optische Axenebene $\{100\}$. Durch $\{010\}$ sieht man das zweiaxige Axenbild vollständig, da der Axenwinkel sehr klein ist; es wurde $2V$ für Natriumlicht in Luft zu $29^0 52'$ gemessen.

Fig. 9.

Normaler Propyläther.

($C_{10}H_6BrSO_2OCH_2CH_2CH_3$. Schmelzpunkt $57^0,5$. Krystalle aus Alkohol.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1,1701 : 1 : 1,5916$; $\beta = 84^0 32' 49''$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $o = \{111\} -P$, $r = \{101\} +P\infty$, $q = \{012\} \frac{1}{2}P\infty$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) =$	$83^0 53'$	—
$:(001) =$	$61 \quad 33$	—
$:(101) =$	$77 \quad 5$	$77^0 \quad 7' \quad 28''$
$:(012) =$	$38 \quad 0\frac{1}{2}$	$37 \quad 57 \quad 32$
$:(01\bar{2}) =$	$87 \quad 25$	$87 \quad 36 \quad 51$

*) Die a -Axe wurde aus dem Mittel der Messungen $(111):(1\bar{1}\bar{1})$, $(111):(010)$ und $(111):(011)$ berechnet.

	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(\bar{1}01) =$	$57^{\circ}15\frac{1}{2}'$	—
$:(012) =$	$38\ 17$	$38^{\circ}23'13''$
$(012):(0\bar{1}2) =$	$77\ 10$	$76\ 46\ 26$
$:(\bar{1}01) =$	$65\ 4$	$64\ 55\ 0$

Fig. 10.

Die Krystalle sind kurzprismatisch nach $\{111\}$ oder dicktafelförmig nach $\{001\}$ (Fig. 10).

Die Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$; auf $\{001\}$ tritt eine Axe fast senkrecht aus.

Isopropyläther.

$(C_{10}H_6BrSO_2OCH(CH_3)_2)$. Schmelzpunkt 74° . Krystalle aus Isopropylalkohol.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,6077 : 1 : 0,6155$; $\beta = 82^{\circ}26'12''$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P\infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{210\} \infty P2$, $q = \{012\} \frac{1}{2} P\infty$, ferner sehr untergeordnet und nur einmal beobachtet $\{011\} P\infty$ und $\{\bar{1}01\} + P\infty$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$62^{\circ}8'$	—
$:(010) =$	$59\ 4$	$58^{\circ}56'0''$
$:(01\bar{2}) =$	$87\ 33$	—
$:(012) =$	$(75\ 30)$	$75\ 1\ 25$
$(210):(010) =$	$(73\ 32)$	$73\ 14\ 11$
$(012):(010) =$	$73\ 2$	—
$:(0\bar{1}2) =$	$33\ 57$	$33\ 56\ 0$

Fig. 11.

Die Krystalle waren tafelförmig nach $\{010\}$ (Fig. 11). Sie erlaubten keine genauen Messungen, daher eine Entscheidung über das Krystallsystem erst durch die optische Untersuchung erhalten wurde; die Auslöschung auf $\{010\}$ ist nicht diagonal, sondern der spitze Winkel β wird so getheilt, dass die Auslöschungsrichtung etwa 32° mit der Verticalaxe, etwa 51° mit der Klinoaxe macht.

Derivate der 1-5-Jodnaphtalinsulfonsäure.

(Mauzelius, Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1889, 566. Berichte d. d. chem. Ges. 1889, 22, 2520.)

Chlorid.

$(C_{10}H_6JSO_2Cl)$. Schmelzpunkt 114° . Krystalle aus $CHCl_3$.)

Isomorph mit den Chloriden der Chlor- und der Bromsulfonsäure. Krystallisiert wie diese in würfelähnlichen, asymmetrischen Krystallen.

Methyläther.

($C_{10}H_8JSO_2OCH_3$. Schmelzpunkt 59° — 60° . Krystalle aus Aethylalkohol.)

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = ? : 1 : 0,6131$; $\beta = 76^{\circ} 29'$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $q = \{011\} P \infty$.

Gemessen:

$$(011):(010) = 59^{\circ} 12'$$

$$:(100) = 78 \quad 25$$

Fig. 12.

Nach der Verticalaxe prismatische, nach $\{010\}$ etwas tafelförmige Krystalle, welche nur approximative Messungen erlaubten (Fig. 12).

Auslöschung auf $\{100\}$ parallel; auf $\{010\}$ 5° gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel β .

Aethyläther.

($C_{10}H_8JSO_2OC_2H_5$. Schmelzpunkt 75° . Krystalle aus Alkohol.)

Krystalssystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,9354 : 1 : 1,3568$.

Beobachtete Formen: $\{001\} 0P$, $\{010\} \infty \check{P} \infty$, $\{111\} P$.

Gemessen:

Berechnet:

$$(111):(1\bar{1}\bar{1}) = *53^{\circ} 27'$$

—

$$:(1\bar{1}\bar{1}) = *75 \quad 12$$

—

$$:(1\bar{1}\bar{1}) = 98 \quad 54$$

$$98^{\circ} 34' 14''$$

$$:(001) = (63 \quad 16)$$

$$63 \quad 16 \quad 30$$

$$:(010) = (52 \quad 24)$$

$$52 \quad 24 \quad 0$$

Die Pinakoide waren zu Messungen wenig geeignet, die Pyramidenflächen dagegen ziemlich gut.

Die Krystalle sind tafelförmig nach $\{001\}$, häufig nach der a -Axe ausgezogen und ähneln sehr denjenigen der isomorphen Bromverbindung (Fig. 9), nur fehlt hier das Doma $\{011\}$.

Ebene der optischen Axen $\{100\}$; auf $\{001\}$ tritt eine Bisectrix senkrecht aus.

Normaler Propyläther.

($C_{10}H_8JSO_2OCH_2CH_2CH_3$. Schmelzpunkt 67° . Krystalle aus n -Propylalkohol.)

Krystallisiert ebenfalls rhombisch mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1,0287 : 1 : 1,4436.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $o = \{111\} P$, $q = \{101\} \check{P} \infty$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}\bar{1}) = *52^{\circ} 50'$		—
$:(\bar{1}11) = 77 \quad 7$		$77^{\circ} 45' 42''$
$:(1\bar{1}1) = *79 \quad 54\frac{1}{2}$		—
$:(001) = 63 \quad 34$		$63 \quad 35 \quad 0$
$:(101) = 39 \quad 56\frac{1}{2}$		$39 \quad 57 \quad 15$
$(101):(10\bar{1}) = 70 \quad 39$		$70 \quad 56 \quad 56$
$:(001) = 54 \quad 40\frac{1}{2}$		$54 \quad 31 \quad 32$

Fig. 13.

Gut ausgebildete Krystalle mit vorzüglich spiegelnden Flächen.

Fast quadratische Tafeln. Das Doma $\{101\}$ ist immer sehr untergeordnet (Fig. 13).

Ebene der optischen Axen $\{010\}$; auf $\{001\}$ tritt eine Bisectrix senkrecht aus.

Isopropyläther.

$(C_{10}H_6JSO_2OCH(CH_3)_2$. Schmelzpunkt 90° . Krystalle aus Isopropylalkohol.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,6249 : 1 : 0,8852$; $\beta = 62^{\circ} 50' 38''$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $b = \{010\} \infty R \infty$, $q = \{011\} R \infty$, $s = \{012\} \frac{1}{2} R \infty$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0) = *58^{\circ} \quad 9'$		—
$:(010) = 60 \quad 53\frac{1}{2}$		$60^{\circ} 55' 30''$
$(011):(0\bar{1}1) = *76 \quad 27$		—
$:(010) = 51 \quad 46$		$51 \quad 46 \quad 40$
$:(110) = *52 \quad 7$		—
$:(\bar{1}10) = 89 \quad 43\frac{1}{2}$		$89 \quad 46 \quad 23$
$:(012) = 16 \quad 44$		$16 \quad 43 \quad 47$
$(012):(0\bar{1}2) = —$		$42 \quad 59 \quad 26$
$:(010) = 68 \quad 35$		$68 \quad 30 \quad 17$

Fig. 14.

Fig. 15.

Gut ausgebildete, nach der Verticalaxe prismatische Krystalle. Von den Flächen der Prismenzone ist bisweilen $\{110\}$ dominirend (Fig. 14), bisweilen sind jedoch die Krystalle tafelförmig nach $\{010\}$ (Fig. 15) und ähneln dann denjenigen der entsprechenden Bromverbindung (Fig. 11).

Auslöschung auf $\{010\}$ parallel der Kante von $\{011\}$.

1-6-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther.

($C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$. Schmelzpunkt 111° . Dargestellt von Cleve, Öfv. Vet.-Akad. Förh. 1886, 317, 323; Berichte d. d. chem. Ges. 1887, 20, 75.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0,4307 : 1 : ?$; $\beta = 86^\circ 45'$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P$, $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$.

$$(010):(110) = 66^\circ 44'$$

$$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 46^\circ 32'$$

$$(001):(110) = 87^\circ 1'$$

Die Krystalle sind nach der Klineaxe ausgezogen und bilden theils lange Prismen mit fast quadratischem Durchschnitt, theils, durch Vorherrschen von $\{010\}$, dicke Tafeln (Fig. 16).

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; auf $\{001\}$ tritt eine Axe gleich gleich ausserhalb des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β aus. Auf $\{010\}$ macht eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalaxe einen im spitzen Winkel β gelegenen Winkel von ca. 49° .

Fig. 16.

1-6-Nitronaphtalinsulfonsäurechlorid.

($C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$. Schmelzpunkt 126° . Krystalle aus Benzol. Palmaer in Öfv. Vet.-Akad. Förh. 1887, 739 und Berichte d. d. chem. Ges. 1888, 21, 3263.)

Krystallisiert monosymmetrisch mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,9956 : 1 : 0,8308; \beta = 81^\circ 28' 15''.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$, $q = \{021\} 2P$, $r = \{101\} -P$, $o = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} +P$.

Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = *89^\circ 6\frac{1}{2}'$	—
$(001):(110) = *83^\circ 56'$	—
$(021):(02\bar{1}) = *62^\circ 38\frac{1}{2}'$	—
$: (001) = 58^\circ 41'$	$58^\circ 40' 45''$
$: (110) = 49^\circ 15'$	$49^\circ 8' 17''$
$: (\bar{1}\bar{1}0) = 56^\circ 55'$	$57^\circ 1' 15''$
$(001):(101) = 36^\circ 27'$	$36^\circ 17' 30''$
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) = (57)$	$55^\circ 2' 50''$

Fig. 17.

Würfelähnliche Combinationen von $\{110\}$ mit $\{001\}$, zu denen sich dann und wann kleine Domenflächen gesellen (Fig. 17). Die Pyramide kommt

häufig vor, ist aber immer durch Resorption angegriffen und giebt deshalb nur approximative Messungen.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf {001} tritt eine Axe fast senkrecht aus. Auf {110} macht eine Auslöschungsrichtung mit der Kante von {110} einen im stumpfen ebenen Winkel (001):(110) gelegenen Winkel von 33° .

1-8-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther.

($C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$. Schmelzpunkt $67,5^\circ$. Krystalle aus Alkohol. Dargestellt von Cleve, Öfv. Vet.-Akad. Förh. 1889, 545; Berichte 1890, 23, 962.)

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 1,1737:1:1,3045$; $\beta = 85^\circ 47'$.

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} R\infty$, $r = \{101\} -P\infty$, ferner nur einmal beobachtet $\{101\} +P\infty$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001) =$	$*85^\circ 47'$	—
$: (101) =$	40 2	$40^\circ 5' 0''$
$: (10\bar{1}) =$	(43 23)	43 51 20
$(001):(101) =$	$*45 42$	—
$(110):(100) =$	$*49 29\frac{1}{2}$	—
$: (\bar{1}10) =$	84 0	84 4 0
$: (001) =$	87 $16\frac{1}{2}$	87 15 45
$: (101) =$	59 59	60 11 58
$(011):(01\bar{1}) =$	(74 45)	75 5 40
$: (001) =$	52 35	52 27 10

Fig. 18.

Die Krystalle sind oft als dünne Tafeln nach {001} ausgebildet (Fig. 18), bisweilen werden sie jedoch etwas dicker und sind dann in der Regel nach der Orthoaxe etwas länger ausgezogen. Das Doma {011} kommt oft, aber immer sehr untergeordnet vor.

2-6- β -Chlornaphtalindisulfonsäurechlorid.

($C_{10}H_5Cl(SO_2Cl)_2$. Schmelzpunkt $124,5^\circ$. Die zweite Sulfongruppe steht entweder in der Stellung 1 oder in der Stellung 5. Dargestellt von Forsling, Öfv. Vet.-Akad. Förh. 1888, 644.)

Krystallisiert monosymmetrisch mit dem Axenverhältniss:

$a:b:c = 1,1884:1:1,0679$; $\beta = 80^\circ 20' 30''$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty R2$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{1}01\} +P\infty$, $o = \{\bar{1}11\} +P$, $x = \{\bar{1}22\} +R2$.

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(110) =$	$*49^{\circ}34'$	—
$: (120) =$	66 49	$66^{\circ}53'16''$
$(110):(\bar{1}10) =$	84 4	80 58 0
$: (120) =$	(17 27)	17 22 16
$(120):(\bar{1}20) =$	(45 45)	46 13 28
$(100):(001) =$	$*80\ 20\frac{1}{2}$	—
$: (10\bar{1}) =$	$*53\ 27$	—
$(110):(10\bar{1}) =$	67 $6\frac{1}{2}$	67 45 18
$(001):(110) =$	83 47	83 44 48
$: (120) =$	86 4	86 13 26
$: (\bar{1}11) =$	(56 29)	58 18 53
$: (\bar{1}22) =$	50 49	51 0 26
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	81 7	81 14 56
$: (\bar{1}01) =$	40 30	40 37 28
$: (\bar{1}10) =$	(37 34)	37 56 19
$(\bar{1}22):(\bar{1}\bar{2}2) =$	(90 33)	91 30 56
$: (\bar{1}20) =$	43 9	42 46 8

Die Krystalle waren meistens kurzprismatisch nach der Verticalzone (Fig. 19). — Die Pyramidenflächen sind immer klein, $\{\bar{1}22\}$ öfters grösser als $\{\bar{1}11\}$. Zwillinge nach $\{100\}$ sind beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$. Auf $\{100\}$ tritt eine Axe gleich ausserhalb des Gesichtsfeldes aus im stumpfen Winkel β .

Fig. 19.

Die hier untersuchten Körper stehen zum grössten Theile in nahen chemischen Relationen zu einander; es sind theils Körper, welche sich nur durch die relative Stellung der substituirten Atomgruppen unterscheiden — ich erinnere daran, dass bei den Disubstitutionsproducten des Naphtalins 14 Isomeren möglich sind —, theils sind es verschiedene Derivate derselben Sulfonsäure und schliesslich sind es Haloidderivate, bei welchen das Haloid bald Fluor, bald Chlor, Brom oder Jod ist. — Gehen wir zunächst zur Besprechung der bei der letztgenannten Kategorie von Substitutionen hervorgebrachten Aenderungen der Krystallform über.

Die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod gelten als eines der besten Beispiele einer Gruppe einander isomorph ersetzender Elemente. Man kennt jedoch aus dem Gebiete der organischen Substanzen einzelne Fälle, wo das Chlorderivat den Brom- und Jodderivaten nicht isomorph

ist *), dagegen habe ich ein Beispiel von Nicht-Isomorphie der Bromverbindungen mit den entsprechenden Jodverbindungen nicht finden können; die einschlägige Literatur ist jedoch so gross und so zerstreut, dass ich gern annehme, dass ich einige solche Fälle übersehen habe. — Ueber das Verhalten organischer Fluorderivate weiss man noch nichts, da meines Wissens solche früher nicht krystallographisch untersucht worden sind.

Es liegen zuerst die drei 1-2-Chlor-, Brom- und Jodnaphtole vor. Sie sind alle drei rhombisch und zeigen dieselbe Combination und denselben Habitus; sie sind deshalb als völlig isomorph zu betrachten. Die Zusammenstellung der Axenverhältnisse

$$\begin{array}{rcl} Cl & 0,0088 < 0,6606 : 4 : 0,3057 > 0,0403 \\ Br & 0,0417 < 0,6694 : 4 : 0,2954 > 0,0084 \\ J & & 0,7111 : 4 : 0,2873 \end{array}$$

zeigt, dass die Substitution von *Br* resp. *J* für *Cl* eine Aenderung beider variablen Axen hervorgebracht hat: die *a*-Axe nimmt zu und die *c*-Axe ab. Die Differenz zwischen *Cl*—*Br* ist betreffs der *a*-Axe viel kleiner als zwischen *Br*—*J*, betreffs der *c*-Axe ist dagegen die Differenz etwa gleich **).

Die 1-4-Fluor- und Chlorderivate erweisen sich ebenfalls vollständig isomorph und zeigen Aehnlichkeiten bis in kleine Details. Dagegen sind die vier untersuchten 1-5-Fluorderivate wohl nahe verwandt mit einander, zeigen aber gar keine Analogien zu den entsprechenden Verbindungen der übrigen Haloide.

Aus den 1-5-Derivaten haben wir zuerst die Methyläther der Chlor- resp. Jodnaphtalinsulfonsäure zu vergleichen:

$$\begin{array}{rcl} Cl & 1,0744 : 4 : 0,6454; & \beta = 76^{\circ} 54' \\ J & ? : 4 : 0,6434; & \beta = 76^{\circ} 29'. \end{array}$$

Vielleicht sind sie als isomorph zu bezeichnen. In der Ausbildung ist jedoch keine Aehnlichkeit vorhanden, der Chlormethyläther zeigt, ausser Pinakoiden, {110} und $\{\bar{1}01\}$, die Jodverbindung nur {011}.

Der Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther zeigt keine Aehnlichkeit weder mit den unter einander isomorphen Brom- und Jodverbindungen, noch mit den entsprechenden Fluorderivaten.

Die normalen Propyläther der Brom- und Jodsulfonsäuren sind nicht isomorph, aber in naher morphotropischer Beziehung zu einander stehend ***).

*) Man findet z. B. vier Beispiele von Brugnatelli beschrieben in dieser Zeitschr. 20, 604 und 23, 479.

**) Die von Morton (Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1894, 577) gemessene 1-2-Amidonaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2)SO_2OH$ ist ebenfalls rhombisch mit einem sehr ähnlichen Axenverhältniss $a : b : c = 0,7940 : 4 : 0,3643$.

***) Ich habe sie früher (in der citirten Abhandlung von Mauzeli us) als isomorph bezeichnet. Es ist ja dies hauptsächlich eine Definitionsfrage, doch scheint mir jetzt der oben benutzte Ausdruck den hier bestehenden Verhältnissen besser zu entsprechen.

Die Bromverbindung ist monosymmetrisch, die Jodverbindung rhombisch, es ist aber :

<i>Br</i>	<i>J</i>
$(111):(1\bar{1}1) = 83^{\circ}53'$	$79^{\circ}54\frac{1}{2}'$
$:(001) = 61\ 33$	$63\ 35$
$(001):(10\bar{1}) = 57\ 15\frac{1}{2}$	$54\ 34\frac{1}{2}$

Auch die Isopropyläther der Brom- und Jodsulfonsäuren sind wohl kaum als isomorph zu bezeichnen, obwohl sie beide monosymmetrisch sind und ähnlichen Habitus besitzen (vergl. die Fig. 14 und 15), da die Winkelähnlichkeit auf eine Zone beschränkt ist:

<i>Br</i>	$0,6077 : 4 : 0,6155;$	$\beta = 82^{\circ}26'12''$
<i>J</i>	$0,6249 : 4 : 0,8852;$	$\beta = 62\ 50\ 38.$

Die Chloride (und Bromide) sowohl der Jod- und Brom- als der Chlor-naphtalinsulfonsäure sind dagegen sämmtlich isomorph. Alle sind asymmetrisch und krystallisiren in würfelförmlichen Gestalten.

Die eben gemachten Vergleiche haben also zu dem Resultate geführt, dass die zu erwartende isomorphe Vertretung der vier Haloide sich in einigen Fällen bewährt hat, in anderen aber nicht. Unter den letzteren giebt es sowohl Fälle, wo zwischen den entsprechenden Verbindungen gar keine Analogie mehr zu finden ist, als auch solche, wo dieselben in naher morphotropischer Beziehung zu einander stehen. Will man den Satz aufrecht halten, dass die Haloide sich immer isomorph ersetzen, so muss man zur Erklärung der hier und in einigen anderen Fällen erwiesenen Nicht-Isomorphie der Haloidverbindungen sich der häufig ausgesprochenen Vermuthung anschliessen, dass der Polymorphismus eine allgemeine Eigenschaft der Materie sei und daher die fehlenden Glieder der isomorphen Reihe wohl möglich sind, obwohl sie nicht eine stabile Modification der betreffenden Substanz darstellen.

Aber auch ohne die Annahme einer Polymorphie könnte ein Erklärungsversuch gemacht werden. Wie unten gezeigt wird, sind auch zwischen den Aethern der 4-5-Säuren deutliche Relationen sehr spärlich vorhanden, und man könnte sich dann vielleicht denken, dass der betreffende Atomcomplex, in welchem die Substitutionen hier gemacht worden sind, sehr wenig krystallographisch stabil wäre, und deshalb die kleinen Differenzen der morphotropischen Kraft des Fluors, des Chlors, des Broms und des Jods eben hier abnorm grosse Verschiedenheiten hervorbringen könnten. — Die erste Hypothese dürfte wohl jetzt die meisten Anhänger finden, doch scheint mir auch die zweite in Erwägung gezogen werden zu müssen.

Bei einem Vergleich der verschiedenen Derivate derselben Säuren mit einander sind bei den 4-5-Chlor-, Brom- und Jodnaphtalinsulfonsäuren mehr Unähnlichkeiten als Aehnlichkeiten zu verzeichnen. Sehr nahe ver-

wandt zeigen sich jedoch der Jod-(und Brom-)äthyläther und der normale Jodpropyläther (mit der kürzeren horizontalen Axe nach vorn gerichtet):

$$\begin{array}{ll} C_2H_5 & 0,9354 : 1 : 1,3568 \\ C_3H_7 & 0,9721 : 1 : 1,4033. \end{array}$$

Sie sind auch in ihrem Habitus sehr ähnlich.

Wie schon hervorgehoben, ist der Bromisopropyläther sehr nahe rhombisch, indem die Axen a und c fast gleich sind. Rhombisch aufgefasst, würde derselbe die Combination von $\{001\}$, $\{111\}$, $\{221\}$ zeigen und das Axenverhältniss wäre:

$$\begin{aligned} 0,6416 \sin \frac{\beta}{2} : 0,6416 \cos \frac{\beta}{2} : 1 \\ = 0,8760 \quad : 1 \quad : 2,1738 \end{aligned}$$

was mit den beiden vorigen vergleichbar ist.

Die von den entsprechenden Derivaten der übrigen Haloide ganz abweichenden 4-5-Fluorverbindungen zeigen dagegen unter sich sehr grosse krystallographische Verwandtschaft. Das Chlorid und das Bromid sind isomorph und die beiden Aether ähneln einander in Winkeln und Habitus wie zwei isomorphe Körper. Aber auch zwischen diesen beiden Gruppen finden sich Relationen. Wird das Grundprisma bei dem Chlorid resp. Bromid als $\{011\} \bar{P}\infty$, die Grundpyramide als $\{211\} 2\bar{P}2$ aufgefasst, so ergeben sich die Axenverhältnisse:

	$a : b : c$	$a : c$
<i>Cl</i>	0,8270 : 1 : 0,5324	1,554
<i>Br</i>	0,8466 : 1 : 0,5464	1,549
<i>OCH₃</i>	0,8384 : 1 : 0,5406	1,644
<i>OC₂H₅</i>	0,8825 : 1 : 0,5426	1,626

Es ist also eine sehr grosse Aehnlichkeit zwischen allen vier, was auf eine hohe Stabilität bei dem Complexe, worin die Substitutionen erfolgt sind, hindeutet. Sowohl bei der Substitution von *Br* statt *Cl* als von *C₂H₅* statt *CH₃* bleibt das Verhältniss $a : c$ ziemlich constant; die gegenseitige Substitution zweier in ihren morphotropischen Wirkungen so verschiedenen Substituenten wie *Cl* und *OCH₃* lässt dagegen auch auf das Verhältniss $a : c$ einen Einfluss erkennen.

Von 4-2-Derivaten liegen sowohl das monosymmetrische Dichlornaphthalin, als die drei isomorphen, rhombischen Chlor-, Brom- und Jodnaphthole vor. Der Prismenwinkel des Dichlornaphthalins liegt zwischen denjenigen des Chlor- und des Bromnaphthols. Würde man die Flächen des Dichlornaphthalins auf ein rhombisches Axensystem beziehen, $\{001\}$ dabei als $\{011\}$ aufgefasst, so wäre das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0,6760 : 1 : 0,2352,$$

was den oben zusammengestellten Axenverhältnissen der Naphtole sehr ähnlich ist.

Von den vier hier untersuchten Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläthern sind die 1-4, 1-5 und 1-8 alle drei monosymmetrisch und prismatisch nach der Orthoaxe. Ihnen schliesst sich die von Morton*) untersuchte 1-7-Verbindung an; dieselbe ist ebenfalls monosymmetrisch und prismatisch nach der Orthoaxe. Zwischen den 1-4- und 1-8-Aethern sind auch Winkelähnlichkeiten vorhanden, wie aus den Axenverhältnissen ersichtlich:

$$1-4 \quad c : b : a = 1,1262 : 1 : 1,3281; \quad \beta = 80^{\circ}59'$$

$$1-8 \quad a : b : c = 1,1737 : 1 : 1,3045; \quad \beta = 85^{\circ}47'$$

Der 1-6-Aethyläther ist zwar ebenfalls monosymmetrisch, zeigt aber weder in Winkeln, noch in der Ausbildungsweise irgend welche Aehnlichkeit mit den anderen.

*) Öfvers. Vet.-Akad. Förh. 1892, 407.