XXXVI. Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.

II. Reihe.

Von

J. Beckenkamp in Mülhausen i. Els.

(Mit 4 Textfiguren.)

1. Phenyl-Akridin, $C_6H_4.CN.C_6H_5.C_6H_4$.

Dargestellt von A. Claus (Journ. f. prakt. Chemie 1892, 46, 426).

Die aus alkoholischer Lösung ausgeschiedenen Krystalle bilden etwa 1—2 mm lange Prismen von hellgelber Farbe (Fig. 1); durch Sublimation erhält man daraus farblose Blättchen von ungefähr gleicher Grösse.

Fig. 1.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,9945 : 1 : 1,0257;$$

$$\beta = 27^\circ 33'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $o = \{\bar{1}11\} P$, $b = \{040\} \infty P \infty$, $r = \{\bar{1}02\} \frac{1}{2} P \infty$, $u = \{\bar{1}12\} \frac{1}{2} P$, $v = \{\bar{1}32\} \frac{3}{2} P$, $a = \{100\} \infty P \infty$ (Fig. 1).

Bei den aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystallen sind meistens m und o weitaus herrschend oder nur allein vorhanden. Diese wurden deshalb zu Grundformen gewählt, wiewohl dadurch die Axe a so steil wird, dass schon die positiven Formen r , u und v stark nach vorn geneigt sind.

Die durch Sublimation entstehenden Krystalle bilden durch Vorherrschen von b sechseitige Blättchen, an deren Rändern die übrigen Flächen als schmale Zuschärfungen auftreten. Durch Umkrystallisiren der farblosen Blättchen aus Alkohol erhält man wieder die gewöhnlichen gelben Krystalle.

Es wurde bei

	den aus Lösung erhaltenen Krystallen		den durch Sublimation erhaltenen Krystallen	
	gemessen:	berechnet:	gemessen:	
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*49^{\circ}16'$	—	$49^{\circ}23'$	
$m : o = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$*60\ 41$	—	—	
$m : o = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$*95\ 20$	—	—	
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$88\ 23$	$88^{\circ}40'$	$88\ 28$	
$b : o = (010) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$45\ 57$	$45\ 40$	$45\ 46$	
$r : u = (\bar{1}02) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	$21\ 52$	$21\ 51$	$21\ 41$	
$u : o = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$51\ 7$	$51\ 6$	—	
$o : r = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}02) =$	$66\ 52$	$66\ 39$	—	
$m : r = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}02) =$	$55\ 22$	$55\ 27$	—	
$u : v = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}32) =$	$28\ 10$	$28\ 24$	$28\ 15$	
$v : b = (\bar{1}32) : (010) =$	$39\ 38$	$39\ 45$	$40\ 4$	
$v : o = (\bar{1}32) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$37\ 44$	—	

Auf m beträgt die Schiefe der Auslöschung 6° gegen die c -Axe, auf b 16° gegen dieselbe Richtung. Die aus Lösung erhaltenen gelben Kryställchen sind pleochroitisch; geht die c -Axe ungefähr parallel der kurzen Diagonale des Nicols, so erscheinen sie (auf m liegend) gelb, geht die c -Axe parallel der langen Nicoldiagonalen, so sind sie farblos. Die durch Sublimation entstehenden Blättchen sind in allen Lagen farblos durchsichtig; dass aber trotzdem beide Bildungsweisen identische Formen liefern, ist nach der mitgetheilten Tabelle unzweifelhaft.

Auch aus Chloroform erhält man das Phenylakridin in Krystallen von der gleichen gelben Färbung, die jedoch Krystallchloroform enthalten und sehr rasch verwittern.

Die Identität der farblosen und gefärbten Krystalle beweist, dass die Färbung nur durch intramolekular eingeschlossene Substanzen veranlasst sein kann; und da die Färbung bei verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe ist, so können die eingeschlossenen Substanzen nicht aus dem Lösungsmittel stammen, sondern es sind dissociirte Krystallmoleküle.

2. Salpetersaures Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot J(O_3N)_2$.

Dargestellt von C. Willgerodt (Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 26, 1307).

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2,3124 : 1 : 1,2784;$$

$$\beta = 51^{\circ}45'.$$

Die Krystalle bilden dicke, gelbe Tafeln nach $\{001\}0P$. Ausser dieser Fläche sind stets die Flächen $\{100\}\infty P\infty$ und $\{110\}\infty P$ vorhanden; $\{\bar{1}\bar{1}1\}+P$ wurde nur einmal als schmale Abstumpfung beobachtet. Dem-

entsprechend ist der Werth der c -Axe auch weniger genau als der der anderen Axenelemente. Es wurden

	Beobachtet:	Berechnet:
$(100):(001) =$	$51^{\circ}45'$	—
$(100):(110) =$	$61 \quad 2$	—
$(004):(\bar{1}11) =$	$58 \quad 53$	—
$(110):(001) =$	$72 \quad 25$	$72^{\circ}33'$
$(\bar{1}11):(\bar{1}11) =$	$103 \quad 22$	$103 \quad 29$
$(\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	$48 \quad 42$	$48 \quad 42$
$(100):(\bar{1}11) =$	$87 \quad 43$	$87 \quad 2$

Die Krystalle sind nur schwach pleochroitisch; die Auslöschung auf (100) beträgt 35° gegen die Verticale.

3. Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$.

Dargestellt von den Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse
(vergl. G. Freys, Chem.-Ztg. 1894, 18, 49).

Krystallsystem: Hexagonal, trapezoëdrisch-tetartoëdrisch.

$$a : c = 1 : 0,9933.$$

Fig. 2.

Beobachtete Formen (Fig. 2): $a = \{10\bar{1}0\} \infty R$,
 $b = \{2\bar{1}\bar{1}0\} \frac{\infty P^2}{4} l$, $b' = \{11\bar{2}0\} \frac{\infty P^2}{4} r$, $r = \{10\bar{1}1\} R$,
 $q = \{2\bar{1}\bar{1}3\} \frac{2}{3} \frac{P^2}{4} l$.

Die Krystalle sind häufig mehrere Centimeter lang und etwa halb so dick, anfangs farblos, aber dem Sonnenlichte ausgesetzt färben sie sich schwach rosa; sie besitzen einen starken, eigenthümlichen Geruch. Das Prisma erster Ordnung a tritt immer mit sechs Flächen auf und ist meist die herrschende Form. Das Prisma zweiter Ordnung b ist häufig nur als linkes trigonales vorhanden; wenn auch das rechte trigonale Prisma b' auftritt, so ist es zuweilen im Gegensatze zu dem linken matt und schmal. Von der Pyramide zweiter Ordnung wurde nur die linke trigonale Form q als schiefe Abstumpfung der Polkanten des Rhomboëders r beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$r : r =$	$(10\bar{1}1):(0\bar{1}11) = 81^{\circ}30'$	—
$r : q =$	$(10\bar{1}1):(2\bar{1}\bar{1}3) = 25 \quad 10$	$24^{\circ}44'$
$q : r =$	$(2\bar{1}\bar{1}3):(0\bar{1}11) = 56 \quad 20$	$56 \quad 46$
$r : a =$	$(10\bar{1}1):(10\bar{1}0) = 44 \quad 24$	$44 \quad 5$
$r : a =$	$(10\bar{1}1):(01\bar{1}0) =$	$67 \quad 54$

	Beobachtet:	Berechnet:
$r : b' = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) = 49^{\circ}22'$		$49^{\circ}15'$
$a : q = (10\bar{1}0) : (2\bar{1}13) = \text{—}$		$61\ 22$
$q : b = (2\bar{1}13) : (2\bar{1}10) = 56\ 15$		$56\ 30$

Optisch positiv, nicht activ, $\omega_{Na} = 1,569$, $\epsilon_{Na} = 1,666$.

Der niedrige Schmelzpunkt (27° C.) ist für die geometrische und optische Bestimmung recht ungünstig, da die Bilder schon nach wenigen Messungen verschwommen und unbrauchbar werden.

4. Diacetyldiamidodibrombenzol,

Dargestellt und gemessen von O. Michel (Inaug.-Dissert. d. Univ. Basel).

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6793 : 1 : 1,4451.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $o = \{111\}P$ (Fig. 3).

Die Krystalle bilden dünne, farblose Blättchen nach der Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : o = (001) : (111) = 68^{\circ}45'$		—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) = 63\ 10$		—
$o : o = (111) : (\bar{1}11) = 100\ 20$		$100^{\circ}53'$

5. Acetylparanitrophenol,

Dargestellt und gemessen von O. Michel (ebenda).

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,9204 : 1 : 0,8826.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $r = \{101\}\bar{P}\infty$.

Farblose, nach der Basis tafelförmige Krystalle.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 85^{\circ}15'$		—
$c : r = (001) : (101) = 43\ 48$		—
$r : m = (101) : (110) = 59\ 42$		$59^{\circ}23'$

6. Acetylorthodibromparanitroanilin,

Dargestellt und gemessen von O. Michel (ebenda).

Fig. 4.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,8464 : 1 : 0,9566 ;$$

$$\beta = 71^\circ 0'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{004\}0P$, $a = \{100\}$
 $\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}P\infty$ (Fig. 4).

Nach der Basis tafelförmige, theils gleichseitige, theils nach der b -Axe verlängerte Krystalle.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : a = (004):(100) = 71^\circ 0'$	—	—
$q : c = (011):(004) = 44^\circ 40'$	—	—
$a : m = (100):(110) = 37^\circ 39'$	—	—
$a : q = (100):(011) = 77^\circ 0'$	—	$76^\circ 37'$
$c : m = (004):(110) = 76^\circ 30'$	—	$75^\circ 4'$

7. Metanitrometaxylozoidimid,

Dargestellt und gemessen von O. Michel (ebenda).

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,2453 : 1 : ? ;$$

$$\beta = 78^\circ 51'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{004\}0P$, $a = \{100\}\infty P\infty$, $m = \{110\}\infty P$.
 Braune Blättchen nach der Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) = 50^\circ 42'$	—	—
$c : m = (004):(110) = 82^\circ 58'$	—	—
$a : c = (100):(004) = 78^\circ 30'$	—	$78^\circ 51'$

Die Auslöschungsschiefe auf (110) beträgt 7° gegen die Verticalaxe.

Auf der Basis erscheint der nach (Fresnel) parallel b schwingende Strahl braunroth, der parallel a schwingende braungelb.