Da Conroy *) gefunden hat, daß die Oberflächenfarbe des krystallisierten Jodes eine *bläuliche* ist, so würde daraus, dem obigen Farbengesetz gemäß, zu folgern sein, daß die *Moleculargröße* des *krystallisierten Jods* durch die Formel J_6 resp. $n(J_6)$ auszudrücken sei. Die Moleculargröße des

flüssigen Jods könnte dann J_4 resp. $n(J_4)$ und die des gasförmigen Jodes J_2 resp. $n(J_2)$ sein.

A n h a n g.

Krystallographische Untersuchung einiger Polyjodide;

von O. Lüdecke.

Tetramethylammoniumenneajodid,

Schmelzpunkt 110° . Es krystallisiert höchst wahrscheinlich im *rhombischen* Krystallsystem. Figur 1 stellt einen mikroskopisch gemessenen Krystall dar. Alle sind tafelförmig nach $c = OP$, dem basischen Pinakoid; seitlich werden die Tafeln durch die beiden anderen Pinakoide $a = \infty P \infty$ und $b = \infty P \infty$, sowie durch die Säulen $S = \infty P$ begrenzt; $a : S = 152^\circ$ und $b : S = 118^\circ$; an diesen Krystallen findet sich dann auch noch eine Pyramide, deren Kante zu c mit der Kante von $b : c$ einen Winkel von 138° und

*) Proceed. of Royal Society, London. Vol. 25, 51.

mit der von $c : S$ einen Winkel von 160° bildet. An anderen Krystallen fanden sich zum Theil andere Säulen zwischen a und b , doch war die rhombische Symmetrie immer gewahrt. Die Maxima der Auslöschung liegen in c parallel den Kanten zu a und b . Stellt man im Orthoscop bei entferntem Analysator den Krystall mit der Kante $a : b$ parallel dem Hauptschnitt des Polarisators, so erscheint der Krystall gelblich-roth; hingegen ist der parallel $b : c$ in c schwingende Strahl fast schwarz. Im auffallenden Licht sehen die Krystalle beinahe metallglänzend grünlich-schwarz aus. Die angeführten Messungen wurden unter einem Leitz'schen Mikroskop ausgeführt.

Tetraäthylammoniumheptajodid,
(C_4H_9) $_4$ NJ $_7$.

Schmelzpunkt 108° . Es bildet *schwarzbraune rhombische* Krystalle, wie dieselben in Figur 2 dargestellt sind. Bei großer Dünne werden sie mit brauner Farbe durchsichtig, sie erweisen sich dann als nicht pleochroitisch. Betrachtet man $c = OP$ als basisches Pinakoid der rhombischen Krystalle, so ist $a = \infty \bar{P} \infty$ das Makropinakoid und $b = \infty \bar{P} \infty$ das Brachypinakoid; an den Krystallen finden sich dann noch Flächen zwischen a und b , welche einer Säule $m = \infty P$ angehören; dieselbe bildet mit a einen Winkel von 136 bis 138° . Die Maxima der Auslöschungen liegen in c den Kanten zu a und b parallel. Die Krystalle sind gewöhnlich zum Theil hohl und so zerbrechlich, daß sie sich nicht auf Wachs aufspießen lassen; ein dickerer resistenzfähiger Krystall ergab auf dem Babinet'schen Reflexionsgoniometer $a : b = 89^\circ 55'$; $b : a_1 = 90^\circ 0'$; $a' : b' = 89^\circ 55'$. Die Säulenflächen waren an diesem Krystall nicht entwickelt und solche mit m gelang es nicht aufzuspießen, ohne daß sie zerbrachen.

Phenyltrimethylammoniumtrijodid,

Schmelzpunkt 115°. Es bildet *rhombische* braune tafelige Krystalle. In Figur 3 ist ein solcher Krystall in einer Pro-

jection auf die Basis $c = \text{OP}$ dargestellt. Seitlich werden dieselben von sehr schmalen, linienartig entwickelten Flächen begrenzt und zwar von $a = \infty \text{P} \infty$, $b = \infty \text{P} \infty$ und $S = \infty \text{P}$. Die Säule S macht mit a einen Winkel von 140° und mit b einen solchen von 130° . Der in c parallel b schwingende Strahl erscheint hellgelb, während der parallel a schwingende rothbraun ist.

Die Maxima der Auslöschung gehen in c parallel a und b .

Phenyltrimethylammoniumpentajodid,

Die Vermuthung von Schorschmidt (Wien. Ac. Ber. 1883) bestätigt sich : die Krystalle dieses Körpers sind *monoklin*. Das Axenverhältnifs ist :

$$a : b : c = 1,7943 : 1 : 1,2511, \text{ bei } \beta = 69^\circ 43'.$$

Die Krystalle zeigen die Combinationen $a = \infty \text{P} \infty 100$, $b = \infty \text{P} \infty 010$, $c = 0 \text{P} 001$, $m = \infty \text{P} 110$, $n = \infty \text{P} 210$, $d = + 2 \text{P} \infty 201$. Es wurde gemessen :

	Lüdecke gemessen	berechnet	Schorschmidt
$a : c = \bar{1}00 : 00\bar{1} = 110^\circ 17'$	—	—	—
$a : m = 100 : 110 = 120^\circ 43'$	—	—	121°
$a : n = 100 : 210 = 139^\circ 45' \text{ ca}$	$139^\circ 55,1'$	—	—
$d : c = 20\bar{1} : 00\bar{1} = 111^\circ 33'$	—	—	—
$c : m = 001 : 110 = 100^\circ 35'$	$100^\circ 12'$	—	—

Interessant sind die optischen Eigenschaften der Krystalle; in sehr dünnen Blättchen sind sie gelblich durchsichtig und

zeigen starken Pleochroismus : in der Fläche $c = 001$ parallel der Axe b dunkelbraun und parallel der Axe a gelblichroth. Dickere Krystalle zeigen den senkrecht zur Axe b schwingenden Strahl braunroth, den parallel dazu schwingenden vollständig absorbiert, schwarz. Bei Tagesbeleuchtung sind die Krystalle käfergrün mit einem Stich in's metallisch Gelbe; sieht man in der Richtung der Axe b auf die abgebrochenen Krystalle, so erscheinen sie tief blau. Im Lampenlicht erscheinen sie grünlich-schwarz. Die beiden vorhergehend erwähnten Farbenercheinungen dürften daher mit der Fluoreszenz im Zusammenhang stehen.

Phenyltrimethylammoniumheptajodid,
 $(C_6H_5)(CH_3)_3NJ_7$.

Es krystallisirt wahrscheinlich im *monoklinen* System. Figur 4 stellt einen Krystall dieser Verbindung dar. Sie sind

alle tafelig nach der als Symmetrieebene aufgefaßten Fläche $b = \infty P\infty$. Die seitlichen Flächen c sind dann OP und $a = \infty P\infty$. Der Winkel von $a : c$ beträgt 61° . Die Maxima der Auslöschungen liegen parallel und senkrecht zu a . Der parallel a in c schwingende Strahl wird von den Krystallen vollständig absorbiert; der senkrecht dazu in derselben Fläche schwingende wird

von sehr dünnen Blättchen (unter $\frac{1}{80}$ mm) gelb durchgelassen, von dickeren rothbraun. Noch dickere Krystalle sind undurchsichtig und erscheinen im auffallenden Licht chlorit-grün. Auf dem Goniometer ließen sich die Krystalle leider nicht messen.

Phenyldimethyläthylammoniumtrijodid,
 $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_3.$

Die Krystalle sind hexagonal rhomboëdrisch mit dem Rhomboëder. Winkel von $72^{\circ}48'$; die auf dem Babinet-schen Goniometer vorgenommenen Messungen der 3 Polkanten schwanken an demselben Krystall von $72^{\circ}42'$ bis $72^{\circ}54'$. Die Auslöschungen liegen parallel den Diagonalen der Rhomboëderflächen.

Phenyldimethyläthylammoniumpentajodid,
 $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_5.$

Das Salz stellt sich in dunkelgrünen chloritähnlichen Blättchen dar. Bei sehr großer Dünne der Blättchen sind dieselben braun durchsichtig, wenn langgestreckte Krystalle mit ihrer Haupterstreckung parallel dem Hauptschnitt des Polarisators liegen; in senkrechter Richtung sind sie dunkler mit einem gelblich-grünen Schiller.

Die Maxima der Auslöschungen liegen theils parallel der Längserstreckung, theils bilden dieselben kleine Winkel damit; da anderweitige Flächen nicht vorhanden waren, so liefs sich das Krystallsystem auch nicht annähernd vermuthen (monoklin oder triklin?).

Phenyldimethyläthylammoniumheptajodid,
 $(C_6H_5)(CH_3)_2(C_2H_5)NJ_7.$

Es bildet Krystalle von schwarzblauer Farbe und zeigt keine scharfen ausgebildeten Kanten, obwohl einzelne glänzende Flächen immer sichtbar sind. Der parallel der Haupterstreckung schwingende Strahl wird fast vollständig durch die Krystalle absorhirt, der senkrecht dazu schwingende wird mit brauner Farbe durchgelassen; anderes Weiteres ist nicht bestimmbar.

Trimethyläthylammoniumpentajodid,

Schmelzpunkt 26^0 . Es scheint rhombisch zu sein; vielleicht kann man die Krystalle als *rhombische* Combinationen von $c = \text{OP}$, $a = \infty \text{P} \infty$, $b = \infty \check{\text{P}} \infty$, $m = \infty \text{P}$ und $d = \check{\text{P}} \infty$ auffassen; sie sind tafelförmig nach c . Messen lassen sich die Krystalle nicht.

Trimethyläthylammoniumtrijodid,

Es soll nach Müller rhombisch krystallisiren.

Die Krystalle sind kleine Würfelchen, welche sich im Orthoscop und Konoscop als vollkommen isotrop erweisen. Auf dem Babinet'schen Reflexionsgoniometer wurde gemessen $001 : 100 = 89^059,5'$ und $100 : 010 = 90^014' \text{ ca}$; der dritte Winkel $001 : 010$ wurde mit Hülfe des Mikroskops zu $\text{ca. } 90^0$ bestimmt. Die Kanten des Würfels werden regelmäßig abgestumpft durch sehr schmale Flächen des *halbförmig* ausgebildeten Pyramidenwürfels $\infty 03$ (310); es wurde gemessen :

$010 : 310 = 161^033'$; die Theorie verlangt $161^034'$.

Die Krystalle sind also regulär und zwar *parallelflächig hemiëdrisch*.

Triäthylmethylanmoniumtrijodid,

Es soll nach Müller quadratisch krystallisiren.

Die Krystalle lassen eine genauere Bestimmung auf dem Goniometer nicht zu, da die Endflächen niemals ausgebildet sind; es sind rechteckige Blättchen, in welchen die Maxima der Auslöschung parallel den Umrandungen liegen; ziemlich lebhaften Pleochroismus besitzen sie: der parallel der Hauptausdehnungsrichtung schwingende Strahl wird gelb, der senkrecht zu diesem schwingende roth durchgelassen.

Tetraäthylammoniumtrijodid,
(C₂H₅)₄NJ₃.

Nach Haidinger's Messungen *) tetragonal mit dem Axenverhältniß $a : c = 1 : 0,671$ und den Flächen $o = P$, $d^2 =$, $p = \infty P$, $a = \infty P \infty$ und $c = OP$. Die von Geuther dargestellten sind Combinationen, theils von P und ∞P , $\infty P \infty$ (mikroskopisch beobachtet), theils von $o = P$, $c = OP$ und $p = \infty P$ (auf dem Goniometer gemessen).

	Haidinger berechnet	Haidinger gemessen	Lüdecke
1) $o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$121^\circ 46'$	$121^\circ 44'$	—
$o : o = 111 : 11\bar{1} =$	—	$86^\circ 59'*$	$87^\circ 18'$
$o : p = 111 : 110 =$	$133^\circ 30'$	—	$133^\circ 36'$
$11\bar{1} : 110 =$	$133^\circ 30'$	—	$133^\circ 28'$
$o : c = 111 : 001 =$	$136^\circ 30'$	—	$136^\circ 27'$
$\bar{1}\bar{1}1 : 001 =$	$136^\circ 30'$	—	$136^\circ 16'$
2) $o : o = \bar{1}\bar{1}1 : 111 =$	$58^\circ 14'$	—	$60^\circ 3'$
$11\bar{1} : 11\bar{1} =$	$121^\circ 46'$	—	$119^\circ 57'$

Die Bilder der Flächen sind nicht sehr vollkommen, doch zeigen die Messungen, daß die Haidinger'schen Dimensionen auch für diese Krystalle angenommen werden können. Die Maxima der Auslöschungen der roth durchscheinenden Krystalle liegen in ∞P parallel der Hauptaxe. Die Krystalle besitzen lebhaften Dichroismus. Der parallel der Hauptaxe schwingende Strahl wird dunkel rothbraun, der parallel der Nebenaxe schwingende gelblichroth durchgelassen. Sie sind lebhaft diamantglänzend; der bläuliche Schein, welchen die sonst rothbraunen Krystalle im auffallenden Licht zeigen, dürfte mit der Fluorescenz in Verbindung zu bringen sein, da derselbe im Lampenlicht sich bedeutend mindert, ja fast ganz verschwindet.

*) Diese Annalen 91, 34.

Tetramethylammoniumpentajodid,

Nach Rammelsberg und Schabus sind es niedrige *monokline* Prismen der Combination : $o = -P(111)$; $o' = P(\bar{1}11)$, $p = \infty P(110)$, $b = \infty P \infty (010)$, $c = OP(001)$. Hinzukommt an den vorliegenden Krystallen $a = \infty P \infty (100)$; dieselben sind lang säulenförmig nach ∞P und an dem oberen Ende ist nur $c = OP$ ausgebildet. Das von Schabus angenommene Axensystem lautet : $\beta = 72^\circ 20,5$ und $a : b : c = 0,9866 : 0,6553$.

	Berechnet	Gemessen		
	Schabus	Schabus	Rammelsberg	Lüdecke
$p : p = 110 : \bar{1}\bar{1}0 =$	—	$93^\circ 32'$	$94^\circ 0'$	$93^\circ 42'$
$p : c = 110 : 001 =$	—	$102^\circ 46'$	$103^\circ 40'$	$102^\circ 23'$
$o : c = 111 : 001 =$	—	$143^\circ 30'$	$143^\circ 12'$	—
$p : p = 110 : \bar{1}\bar{1}0 =$	$86^\circ 28'$	—	—	$86^\circ 15'$
$a : p = \bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}0 =$	$136^\circ 46'$	—	—	$137^\circ 0'$
$b : p = 010 : \bar{1}\bar{1}0 =$	$133^\circ 14'$	—	—	$133^\circ 14'$

3) Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel;

von A. Geuther.

Im vorigen Jahre erschien eine von der philosophischen Facultät in Erlangen approbirte Doctordissertation : „Ueber den Bitterstoff der Kalmuswurzel“ von Herm. Thoms *), welche sich auf Versuche stützt, die Hr. Thoms, früher Assistent in dem unter der Direction des Herrn Prof. Dr.

*) Die Dissertation ist abgedruckt im Archiv Pharm. [3] 21, 465.