2) 0,2350 Grm. lieferten 18 C.C. Stickstoff bei 8° und 750 Millim. Druck.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C ₂₀	240	80,6	80,4	—
H ₁₄	14	4,6	4,9	—
N ₂	28	9,3	—	9,0
O	16	5,5	—	—
	298	100,0		

Azoxynaphtalid ist ein braungelber amorpher Körper, der sich beim Erhitzen zersetzt. Er zeichnet sich aus durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Wasser, Alkohol, Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien und in Schwefelkohlenstoff. Nur in Chloroform ist Azoxynaphtalid mit Leichtigkeit löslich.

Die Unlöslichkeit des Azoxynaphtalids hat mich verhindert, dasselbe einer weiteren Reduction zu unterwerfen.

Diese Versuche habe ich im Laboratorium zu Göttingen unter der Leitung des Hrn. Beilstein ausgeführt.

XLII.

Ueber die Krystallform homologer Körper.

Von

Hjortdahl.

(Mit Abbildungen auf Taf. 1).

Wenn die homologen Radicale der organischen Chemie den Reihen unorganischer Radicale entsprechend betrachtet werden, welche man wegen gleicher chemischer Eigenschaften zusammengestellt hat, so liegt der Gedanke nahe, dass homologe Körper dieselben krystallographischen Beziehungen haben sollten, welche zwischen nahestehenden unorganischen Verbindungen stattfinden. Ein einfacher Vergleich der homologen und der unorganischen Radicale wird zeigen, ob Isomorphie sich hierbei nachweisen lässt.

Ueber die Formen homologer Körper giebt es viele

Beobachtungen. Laurent war der Erste, welcher dahingehende zusammenhängende Untersuchungen anstellte. Später kam Nicklès*) zu dem Resultat, dass alle homologen Körper isomorph seien, während Alth**) ein solches nicht erhielt.

Geht man das vorhandene Material durch, so findet man, dass einige homologe Körper offenbar isomorph sind in der gewöhnlichen Ausdehnung dieses Begriffs, bei anderen sind die Formen verschieden, wiewohl nicht so, dass man nicht in den meisten Fällen eine wirkliche Annäherung finden könnte.

Es ist zweifelhaft, wo die Grenzen zu ziehen seien, wenn man die Bedingungen, für die Isomorphie der Körper aufstellt.

Nach der gewöhnlichen Auffassung sind die Grenzen enggezogen, indem man Gleichheit des Axenverhältnisses, vor allem aber des Krystallsystems verlangt.

Allein man hat auch den Isomorphiebegriff weiter zu fassen versucht, und Laurent***) hat bekanntlich Isomorphie in verschiedenen Systemen angenommen. Ihm haben sich Pasteur, Nicklès und andere Chemiker angeschlossen, wogegen die Mehrzahl der eigentlichen Krystallographen, z. B. Frankenheim†), Naumann sich dagegen ausgesprochen. In neuerer Zeit haben sich Marignac††) und, mit gewissen Beschränkungen, Rammelsberg†††) für Laurent's Anschauungen erklärt.

Demnach können Körper isomorph sein, wenn ihre Krystalle sich gleichen im Habitus und den Combinationen, trotz verschiedenen Krystallsystems und bloss annähernder Gleichheit der Axenverhältnisse. Bei dieser Begriffsbestimmung der Isomorphie werden noch mehrere homologen Körper isomorph sein.

*) Compt. rend. 1849, 29. 336.

**) Dies. Journ. 63, 143.

***) C. r. 1848 27. 134.

†) Pogg. Ann. 95, 369.

††) Institut 1857, 364.

†††) Mineralchemie S. 53.

Obschon durchaus abgeneigt, sich Laurent's Auffassung anzuschliessen, will der Verfasser sich doch nicht bestimmt über die Isomorphie dieser Körper aussprechen, da seine Absicht hauptsächlich ist, die Aufmerksamkeit auf die eigentlichen Beziehungen zu lenken, die zwischen der Form von Körpern stattfinden können, die nach der allgemeinen Ansicht nicht isomorph sind.

1) Alth hat eine Reihe von Alaunen dargestellt, welche die Radicale

enthalten und gleich dem gewöhnlichen Alaun in regulären Oktaëdern krystallisiren.

2) Dasselbe ist der Fall mit Ammoniumplatinchlorid und Trimethylammoniumplatinchlorid, wahrscheinlich auch der Teträthylverbindung und sicherlich einer ganzen Anzahl anderer Platindoppelsalze organischer Basen.

3) Ebenso folgende mit Platinsalmiak isomorphe Körper:

Auch könnten hier genannt werden:

Diese sind isomorph.

4) Sella untersuchte folgende von Hofmann dargestellte Verbindungen:

Die erste ist isomorph mit NH_4Cl ; die nach einer Richtung stark verlängerten Krystalle erinnern an ähnliche von Marx*) beschriebene Salmiakkrystalle. Die zweite Verbindung hingegen krystallisirt rhombisch, isomorph mit Chlorblei.

*) Schweigg. Journ. 54.

Rammelsberg und Sella*) nehmen deshalb eine Heteromorphie an und bemerken: Viele reguläre Körper sind dimorph, und ihre zweite Form ist ein Rhomboëder; so hat man unter den einfachen Haloidsalzen neben regulären auch rhomboëdrische (AgI ; $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_5)_4\text{I}$) und rhombische

Wenn man auf diese Weise Analogien mit einer gleichen isomorphen und heteromorphen Gruppe feststellt, so fällt viel von der anfänglichen Nichtübereinstimmung fort.

Ausserdem muss man auf eine gewisse Uebereinstimmung zwischen der rhombischen Form der Methylverbindung und dem Granatoëder der Aethylverbindung aufmerksam sein. Bringt man jene in die mit dem Granatoëder homologe Stellung, so ist auch sie nach derselben Richtung wie letzteres verlängert. Auch zeigt die unregelmässige Ausbildung beider besondere Aehnlichkeit. Die Flächen der rhombischen Form und die entsprechenden der regulären sind:

100	010	211	Sella
$\infty \bar{P} \infty$	$\infty \bar{P} \infty$	2 P 2	Naumann

Winkel:

100: 010	= 90° 0' bei ∞	O = 90°
211: 010	= 60	56
211: $2\bar{1}1$	= 58	7
211: $2\bar{2}1$	= 94	39

Das erste ist rhombisch, das zweite monoklinisch.

sind isomorph.

*) Pogg. Ann. 114, 402.

Journ. f. prakt. Chemie. XCIV. 5.

8) Folgende Hyperjodide von Ammoniumbasen:

a und c sind quadratisch und isomorph, die übrigen rhombisch. Vielleicht herrscht hier Dimorphie. Von den drei rhombischen Verbindungen ist d unvollständig untersucht, kann daher noch nicht mit in Betracht gezogen werden. Das Axenverhältniss der beiden andern ist:

$$a : b : c : \text{für } e = 0,518 : 1 : 0,774$$

„ $b = 0,592: 1: 0,711$

Sie zeigen dieselben Flächen, nämlich a , b , p , q , $\frac{q}{2}$, und die Zone bq zeigt nahe dieselben Winkel:

	e.	b
q: b =	123° 54'	125° 28'
$\frac{1}{2}$: b =	108 30	109 34
q: q =	112 24	109 4

Stumpfe Endkante des Hauptoktaëders

$$= 133^{\circ} 22' \quad 131^{\circ} 2'$$

9) Wir kennen ferner folgende Pentajodide:

(Schabus). Das erste ist monoklinisch, sehr genau untersucht; bei dem anderen angeblich quadratischen ist bloß ein Winkel gemessen: $\alpha P: P=141^\circ$; derselbe Winkel der monoklinen Krystalle ist $=143^\circ 30'$, und das Verhältniss der drei Axen

0,99 : 1 : 0,66

1,00: 1: 0,57

Solche Uebereinstimmungen können nicht Zufall sein, und derartige Körper sind, wenn auch nicht isomorph, jedenfalls

$$10) \text{ a.) } \left. \begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_5\text{Ba} \end{matrix} \right\} \text{O}_4 + 2. \text{ aq. und b.) } \left. \begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{Ba} \end{matrix} \right\} \text{O}_4 + 2. \text{ aq.}$$

Beide krystallisiren monoklinisch, es ist $a:b:c$

$$b = 2.3147: 1: 1.2137$$

11) Aus der Reihe der Ameisensäure kennt man nur wenig krystallographisch bestimmte Salze, und bei einigen derselben weichen die Angaben ab. Eine Isomorphie dürfte beim essigsauren Lithion (Schabus) und dem ameisen-sauren Lithion (Handl) stattfinden, wiewohl ersteres nur unvollständig bekannt ist. Beide sind rhombisch; $a : b$ ist beim essigsauren Salz $= 0,626 : 1$, beim ameisen-sauren $= 0,65 : 1$, und ∞P ist $= 64^{\circ} 6'$ und $66^{\circ} 8'$.

$$= 0,874: 1: 0,886$$

Das essigsäure ist nach Laurent isomorph mit dem buttersäuren, aber nach Schabus gehören ihre Formen verschiedenen Systemen an, wiewohl sie manche Aehnlichkeit zeigen.

13) 14) Propionsaures Kupferoxyd = $C_6H_5CuO_4 + HO$
Buttersaures „ = $C_8H_7CuO_4 + HO$
Valeriansaures „ = $C_{10}H_9CuO_4 + HO$

*) Pasteur Ann. Chim. Phys. 3. Sér. 23, 267. Liebig u. Kopp Jahresber. 1847. 48. S. 35.

Wasser isomorph wäre mit dem buttersauren mit 2 At. Wasser. Nach Lias^{*)} haben beide jedoch gleichen Wassergehalt. Nicklès^{**)} führte das propionsaure, essigsäure und buttersaure Kupferoxyd mit gleichen Mengen Wasser an, und ihre Formen, wenn auch nicht gleich, doch in gewissem Grade als ähnlich. Diesen Angaben widersprach jedoch Alth,^{***)} der auch das valeriansaure Kupferoxyd darstellte, dessen Form Schabus beschrieb. Alth findet das buttersaure triklinisch, so dass es mit den monoklinischen essig- und propionsauren Salzen nicht isomorph sein könne. Das valeriansaure ist auch nach ihm nicht isomorph mit dem propionsauren, wiewohl beide monoklinisch sind. Nicklès^{†)} welcher die Isomorphie homologer Körper als erwiesen betrachtet, sucht diese Abweichungen als bloss scheinbar zu erklären, indem er verschiedene isomere Säuren in der Reihe annimmt, und behauptet, dass die Propionsäure von Alth von seiner Metacetonsäure verschieden sei, und einzelne Winkel des von ihm 1849 beschriebenen Salzes anführt.

Bei den folgenden Betrachtungen über die Formen dieser Salze legen wir die Messungen von Schabus zu Grunde. Fig. 1—5 Taf. 1 sind die Horizontalprojectionen dieser Salze, wobei 4 und 5 (für das butter- und valeriansaure) in anderer Stellung, als die von Schabus gewählte, genommen sind. Fig. 1, 4 und 5 gleichen sich. Schabus hat die beiden letzteren in Beziehung zum propionsauren, wie Fig. 2 und 3 gestellt, nicht wie Fig. 4 und 5, aus dem Grunde, weil die schiefe Axe beim valeriansauren an dem stumpfen Prismenwinkel, beim buttersauren an dem spitzen liegt. Neben diesem allerdings wesentlichen Unterschied zeigen die Combinationen grosse Aehnlichkeit.

Die Fig. 1, 4 und 5 ergeben eine allmähliche Abnahme des Prismenwinkels (∞P):

^{*)} C. rend. 27, 321; dies. Journ. 46, 118.

^{**)} C. rend. 29, 336.

^{***)} Dies. Journ. 63, 145.

^{†)} Ann. Chim. Ph. 3 Sér. 43, 117.

	a : p.
$C_6H_5CuO_4 + HO = 82^\circ 8'$	138° 56'
$C_8H_7CuO_4 + HO = 72 27$	{ 144 41
	{ 142 52
$C_{10}H_9CuO_4 + HO = 64 30$	147 15

Man sieht, dass bei dem buttersauren Salz, die Länge der Axe a gegen b etwas verrückt ist, und diess Salz also triklinisch krystallisirt.

Wenn man in dem Horizontalschnitt Schabus' Axe a (Fig. 2 und 3) oder die Axe b in Fig. 4 und 5 als Einheit nimmt, so ist a : b : c bei dem Salze von:

$$\begin{aligned} C_6H_5 &= 0,8739 : 1 : 0,8860 \\ C_8H_7 &= 0,6089 : 1 : 1,1562 \\ C_{10}H_9 &= 0,5349 : 1 : 1,0695 \end{aligned}$$

Wir finden dann eine Annäherung in den Axenverhältnissen, und insbesondere bei den beiden ersten die entsprechende Axe a genau ebenso abnehmen, wie c zunimmt.

Es fehlt aber an den nöthigen Bestimmungen, um zu sehen, ob diess in Beziehung zum Atomvolum stehe. Jedenfalls ist diese Ab- und Zunahme der Dimensionen ein Umstand, den man oft bei isomorphen Körpern wiederfindet.

Das butter- und valeriansaure Kupferoxyd könnte man vielleicht als isomorph betrachten, ungeachtet sie in verschiedenen Systemen krystallisiren. Eine solche Isomorphie (Paramorphismus Laurent) ist aber bloss wahrscheinlich, nicht sicher.

Was fest steht, ist, dass beide Körper trotz verschiedenen Krystallsystems manche Aehnlichkeit haben. Die Beziehung des propion- und buttersauren Salzes wird weiterhin besprochen werden.

15) Oxalsaures Aethylamin und oxalsaures Methylamin sollen nach Laurent*) isomorph sein.

16) Cyanursaures Methyl und cyanursaures Aethyl wären nach Nicklès**) paramorph, d. h. isomorph im weiteren Sinne.

Jenes soll hexagonal sein, letzteres in sechsseitigen rhombischen Prismen von nahe 120° krystallisiren. (Nach

*) Méthode d. Chim. p. 168.

**) C. rend. 29, 336.

Rammelsberg's Messungen, (kryst. Chem. Suppl. S. 207.) ist der Prismenwinkel beider $= 128^{\circ} 0'$. Diese Isomorphie ist mithin sehr unsicher.

Beide krystallisiren rhombisch, und es ist $a : b : c =$

$$0,8391 : 1 : 0,8616$$

$$0,7455 : 1 : 0,4641$$

2 c des letzten wäre $= 0,9282$. Die Isomorphie ist folglich zweifelhaft.

Stellt man die angeführten Beobachtungen zusammen, so ergibt sich:

a) Isomorphie findet statt in den Fällen Nr. 1, 2, 3, 6, und bei den beiden quadratischen Trijodiden unter 8.

b) Sie ist wahrscheinlich bei 10 und 11.

c) Sie ist unsicher bei 12, 15, 16, 17.

d) Offenbare Aehnlichkeit der Form, wenn nicht Isomorphie (in dem gewöhnlichen Sinne) findet statt in Nr. 4, 8 (die beiden rhombischen Trijodide), 9, 13, 14.

e) Weder Isomorphie noch Formenähnlichkeit findet statt in 5 und 7.

Es bleibt noch das Verhältniss zwischen dem propion- und buttersauren Kupferoxyd zu besprechen.

Die Krystalle zeigen Uebereinstimmung in der Horizontalzone, nicht aber in der Verticalzone. Diese (Fig. 1 u. 4) sich mehrfach wiederholende Erscheinung wollen wir *partielle Isomorphie* nennen.

Laurent und Nicklès fanden, dass beide Salze in gewissen Winkeln übereinstimmen, in anderen nicht, und nannten diess Hemimorphie, welcher Name jedoch längst etwas anderes bezeichnet.

Sie unterschieden diese partielle Isomorphie bei Körpern von gleicher und bei solchen von bloss ähnlicher Constitution, und legten besondern Werth auf diesen letzten Fall, indem sie hervorhoben, dass in einer Reihe analoger Verbindungen (Salze derselben Säure u. s. w.) die Gleichheit

in der Zusammensetzung sich in der Gleichheit der Form nach gewissen Richtungen zeigt, während die Ungleichheit in der Zusammensetzung durch die der Form nach anderen Richtungen repräsentirt wird. Nicklès*) hob insbesondere bei den organischen Verbindungen die „*persistence*“ hervor vermöge deren eine Basis oder eine Säure ihre Form allen ihren Verbindungen aufpräge.

Diess ist jedoch nicht begründet. Als Beispiel führt Nicklès blos einige organische Barytsalze mit verschiedenem Wassergehalt an. Selbst wenn diese hemimorph wären — Kopp weist darauf hin, dass Nicklès Angaben betreffs $C_4H_2BaO_4 + 3HO$ von denen Brooke's abweichen — so kann man diess für zufällig halten, da so viele andere Reihen solcher Körper, die man sicher kennt, ein solches Verhalten nicht zeigen.***) Ferner ist die behauptete Hemimorphie in mehreren Fällen factisch nicht vorhanden. Laurent führt als Beleg zu dieser Theorie Pasteur's Behauptung an, dass alle weinsauren Salze — ohne Rücksicht auf Basis und Wassergehalt — verticale Prismen (∞P) von etwa 100° und 80° haben. Geht man aber die Formen dieser Salze durch, so sieht man, dass diese Winkel von 51° und 129° bis 90° und 90° variiren.

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass Laurent's und Nicklès' Auffassung der partiellen Isomorphie gegen welche übrigens Kopp†) schon gegründete Einwürfe machte, der Berechtigung ermangelt.

Mehrere Fällen partieller Isomorphie sind blos scheinbar. Mit einer Aenderung in der Wahl der Grundform lassen sie sich zuweilen auf gewöhnliche Isomorphie zurückführen, in anderen Fällen kann man auf diese Art die partielle Isomorphie nicht aufheben, und sie muss dann als eine Thatsache stehen bleiben.

*) Compt. rend. 27, 611.

**) z. B. $CaS + 2 \text{ aq.}$ und $FeS + 2 \text{ aq.}$ — $MnS + 4 \text{ aq.}$ und $FeS + 4 \text{ aq.}$ — Die Sulfate von Mn, Fe, Cu mit 5. aq. — $FeS + 7 \text{ aq.}$ $CoS + 7 \text{ aq.}$ — Die Sulfate von Mg, Fe, Zn mit 7. aq.

†) Jahresbericht 1849. 19.

Vielleicht liessen sich mehrere Beispiele auffinden*). Ausser dem Fall des propion- und buttersauren Kupferoxyds zeigen partielle Isomorphie $\text{MgS} + 7\text{aq}$ und $\text{FeS} + 7\text{aq}$.**)

Stellt man die Bittersalzkristalle so, dass man die Axe c und a vertauscht, a als Hauptaxe betrachtet, so wird sein $b:2c:\infty a=q^2$; zu $a:b:\infty c=p$; $a:\infty b:\infty c=b$ und $a:c:\infty b=r$ ihre Stelle behalten. Man hat dann

Bittersalz	Eisenvitriol
p: pa n a = 82° 24'	82° 36'
p: b = 138 48	138 42
c: r = 119 58	118 40 (c: r')
0½: p = 154 27	155 10 (o: p)

Diess kann doch nicht zufällig sein.

Wahrscheinlich ist diese partielle Isomorphie eine unter unbekannten äusseren Umständen entstandene eigenthümliche Formentwicklung.

Nach einem Rückblick auf die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate muss man sagen, dass Isomorphie (im gewöhnlichen Sinn) bei homologen Körpern mit Sicherheit nicht angenommen werden kann. Dagegen kann man sagen, dass wenn dieselben nicht isomorph sind, sie mit wenig Ausnahme bemerkenswerthe Beziehungen, hinsichts ihrer Formen haben. Diese Beziehungen können vielleicht theilweise als Isomorphie im weiteren Sinn (Paramorphie) aufgefasst werden, während wir in der partiellen Isomorphie andere Beziehungen dieser Art nachzuweisen gesucht haben.

*) Nach Laurent ist oxalsaures Aethylamin hemimorph mit oxalsaurem Ammoniak. Diese sowie Nicklès' Angaben bedürfen weiterer Untersuchungen.

**) Letzteres ist bekanntlich dimorph (Tauviscit Volger).