XXX. Krystallographische Untersuchungen einiger Benzolverbindungen.

Von

G. Fels in Bonn.

(Mit 18 Textfiguren.)

Durch meine frühere, im mineralogischen Institute der Universität München ausgeführte krystallographische Arbeit¹⁾ angeregt, verfolgte ich, nach meiner Uebersiedelung nach Bonn, mit freundlicher Genehmigung des Herrn Prof. Laspeyres weiter die Frage der krystallographischen Einwirkung des Ersatzes ein oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogene in den Molekülen einfacher Benzolderivate, diesmal speciell der des Anilins und Chinons.

Die dazu erwünschten Verbindungen wurden von mir im Laboratorium des hiesigen mineralogischen Instituts dargestellt, sofern ich das Material nicht schon von früher her besass.

Einige dieser Verbindungen konnten leider nicht in der Reinheit bekommen werden, um daraus gut ausgebildete Krystalle zu erhalten.

Hier folgen die neuen krystallographischen Daten und die, soweit es das vorhandene Material zuließ, erkennbaren Beziehungen in den Gruppen der Halogen-Aniline und -Chinone. Daran schliessen sich noch einige weitere Verbindungen an, nämlich: p-Dichlorhydrochinon, Tribromchlorhydrochinon, o-Chlorbenzoësäure, m-Nitro-o-oxybenzoësäure und Nitrobenzol-p-diazopiperidid.

Die mittelst Westphal'scher Wage und Schwebemethode bei 20° C. ausgeführten Bestimmungen der specifischen Gewichte der untersuchten Substanzen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. A. Ries in München. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerthe von zwei oder drei, bis auf einige Einheiten der dritten Decimale übereinstimmenden Resultaten.

1) Diese Zeitschr. **32**, 359.

1. o-p-Dibromanilin $C_6H_3NH_2 \cdot Br_2$. Schmelzpunkt 80° .

Spec. Gew. 2,260 Ries.

Fig. 4.

Dargestellt aus ihrer Acetylverbindung durch Behandeln derselben mit Kali und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,3819 : 1 : 0,5026; \quad c : a = 0,3637.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$ (Fig. 4) und $a\{100\}$.

Aus Aceton wurden kurzprismatische Krystalle erhalten, an denen $m\{110\}$ und $b\{010\}$ meist gleichmässig entwickelt waren, während $a\{100\}$ nur sehr selten und schmal auftrat.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (\bar{1}10) =$	$71^\circ 46'$	4	$71^\circ 47'$
$(110) : (010)$	$*35 \ 53,5'$	10	—
$(101) : (\bar{1}01)$	$*39 \ 58,5$	4	—
$(101) : (100)$	$69 \ 49$	1	$70 \ 0 \ 45''$
$(101) : (110)$	$78 \ 23,5$	12	$78 \ 26,5'$

Auf Prisma parallele Auslöschung.

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen ist $a\{100\}$ und zweite Mittellinie die b -Axe.

Doppelbrechung sehr stark.

2. o-p-Dichloranilin $C_6H_3NH_2 \cdot Cl_2$. Schmelzpunkt 64° — 62° .

Spec. Gew. 1,567 Ries.

Darstellung analog derjenigen von Dibromanilin.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,4487 : 1 : ?.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$.

Die ebenfalls aus Aceton erhaltenen gelblichen Krystalle waren dickprismatisch, aber ohne messbare Endflächen. $\{010\}$ tritt hinter $\{110\}$ zurück, $\{100\}$ wurde mit schmalen Flächen an drei von den neun gemessenen Krystallen constatirt

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (\bar{1}10) =$	$*69^\circ 14'$	16	—
$(110) : (010)$	$34 \ 39$	8	$34^\circ 37'$
$(110) : (100)$	$55 \ 23$	2	$55 \ 23$

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

3. o-p-Dijodanilin $C_6H_3NH_2.J_2$. Schmelzpunkt 95^0-96^0 .

Spec. Gew. 2,748 Ries.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a:b:c = 1,2821:1:0,5236; \quad c:a = 0,4084.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$.

Die kleinen farblosen Kryställchen des von Th. Schuchardt bezogenen Präparates zeigten eine ähnliche Ausbildung wie die durch Umkrystallisiren aus Aceton erhaltenen grösseren Krystalle, welch' letztere denen von Dibromanilin völlig gleichen. $a\{100\}$ wurde nur einmal beobachtet. An den Wandungen des Krystallisationsgefässes setzten sich nach $b\{010\}$ sehr dünnblättrige und nach der c -Axe langgestreckte Krystalle ab.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}10) =$	$*75^054,5'$	11	—
$(110):(010)$	38 0	10	$37^057' 15''$
$(101):(\bar{1}01)$	$*44 26$	3	—
$(101):(100)$	—	—	67 47
$(101):(110)$	76 27,5	7	76 33

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ unvollkommen.

Ebene der optischen Axen parallel $\{100\}$ und zweite Mittellinie die b -Axe. $2H_o$ (in Cassiaöl) = 124^0 circa.

Doppelbrechung sehr stark.

Obige drei Verbindungen sind mit einander isomorph. Im Verhältniss der Axen $a:b$ bzw. in den Winkeln der Prismenzone zeigen sie jedoch so grosse Abweichungen, wie solche bei isomorphen Substanzen verhältnissmässig selten zu beobachten sind. Zum Beweise der Isomorphie wurde hier wie in den analogen, später zu beschreibenden Fällen auf einem mittelhohen Uhrglase eine concentrirte Lösung einer Verbindung hergestellt und unter dem Mikroskope die Einwirkung auf einen, in diese Lösung gelegten Krystall einer zweiten Verbindung beobachtet.

Auch wurden auf einem Objectträger unter Deckglas die zwei Substanzen neben einander geschmolzen und die Erscheinungen beim Erstarren der Schmelzflüsse unter dem Mikroskope verfolgt.

Ein Dibromanilinkrystall wuchs in alkoholischer Lösung von Dichloranilin, ein Dijodanilinkrystall in alkoholischer Lösung von Dibromanilin parallel weiter, was beides sehr schön zu beobachten war. Die aus dem Schmelzflüsse sich bildenden Krystallskelette der Bromverbindung schossen bei weiterer Abkühlung durch die Mischzone hindurch in die Zone der reinen Chlorverbindung an, während sich von der anderen Seite aus ganz gleich aussehende Nadeln von Dichloranilin bildeten.

Zweite Modificationen konnten bei allen drei Verbindungen nicht erhalten werden.

s-Trichloranilin (Schmelzpunkt 77° — 78°) wurde von mir dargestellt, und das Präparat **s-Tribromanilin** (Schmelzpunkt 121°) von E. Merck, Darmstadt, bezogen.

Von beiden Verbindungen konnten aber nur unvollständig bestimmbare Krystalle erhalten werden; dieselben sind nach meinen mikrochemischen Untersuchungen isomorph, und zwar nach krystallographischen¹⁾ und optischen Bestimmungen am Tribromanilin rhombisch. Da jedoch die an der Chlorverbindung gemessenen Winkel wesentlich andere waren, ja eher einer monoklinen Symmetrie zu entsprechen schienen, will ich hier von einer näheren Darlegung bis zur Klarstellung der Verhältnisse absehen.

Berücksichtigen wir noch die bekannten Verbindungen p-Chlor- bzw. Bromanilin²⁾, so ergeben sich in Bezug auf die Molekularvolumina folgende Verhältnisse:

	Mol.-Gew.:	Diff.:	Spec. Gew.:	Mol.-Vol.:	Diff.:
p-Chloranilin	127,49	+ 44,52	1,427	89,343	+ 6,697
p-Bromanilin	172,01	— 10,02	1,791	96,04	+ 7,337
o-p-Dichloranilin	161,99	+ 89,02	1,567	103,377	+ 7,689
o-p-Dibromanilin	251,01	+ 93,78	2,260	111,066	+14,404
o-p-Dijodanilin	344,79	—148,36	2,748	125,47	—11,268
s-Trichloranilin	196,43	+133,53	1,720	114,202	+13,788
s-Tribromanilin	329,96		2,578	127,99	

Sehen wir vorerst vom Dijodanilin ab, so ist ein ständiges Zunehmen der Molekularvolumina zu beobachten, sei es nun veranlasst durch Ersatz von Chlor- durch Bromatome, sei es durch Erhöhung der Zahl der im Moleküle vorhandenen Halogenatome. Beim Uebergange vom Dibromanilin zum Trichloranilin ist, entsprechend der starken Abnahme des Molekulargewichtes, die Zunahme (+3,136) des Molekularvolumens nur $\frac{3}{7}$ der zwischen Bromanilin und Dichloranilin.

Der Ersatz von drei Chlor- durch drei Bromatome ruft eine nur doppelt so starke Wirkung wie der Austausch des einen Chlors im Chloranilin durch Brom hervor.

Zwischen Dichlor- und Dibromanilin einerseits und zwischen Dibromanilin und Dijodanilin andererseits ist der Unterschied der Molekulargewichte annähernd gleich, im zweiten Falle vergrößert sich jedoch das Molekularvolumen beinahe doppelt so stark wie im ersteren.

Für Dibrom- und Dijodanilin wurden nach den, zuletzt von Kraus

1) Aus dem Winkel $(110):(710) = 84^{\circ} 42'$ berechnet sich $a:b = 1,09705$. Spaltbarkeit nach beiden Flächenpaaren unvollkommen.

2) Vergl. Fels, diese Zeitschr. **32**, 385 und 413.

und Mez¹⁾ angegebenen Formeln die topischen Axen berechnet. Da von Dichloranilin nur das Verhältniss $a:b$ bekannt, so wurden weiter die Werthe $x = \chi \sqrt[3]{c}$ und $y = \psi \sqrt[3]{c}$ berechnet.

	$a:b$	χ	ψ	ω	x	y	$\sqrt[3]{c}$
Dichloranilin	4,4487	—	—	—	6,0089	4,4477	—
Dibromanilin	4,3849	7,5006	5,4278	2,7284	5,9636	4,3455	0,79509
Dijodanilin	4,2824	7,3303	5,7174	2,9938	5,9083	4,6083	0,8060

Wie sich aus $a:b$ sowohl, als aus den Werthen x und y ergibt, steht das Dibromanilin zwischen den beiden anderen Verbindungen, aber näher dem Dichloranilin als dem Dijodanilin sich anschliessend. Der Ersatz der zwei Bromatome durch Jod ruft in den beiden, ψ und ω entsprechenden Richtungen der Elementarparallelepipeda annähernd die gleiche Wirkung hervor (+0,2896 und +0,2657); ähnlich sind bei Chloranilin und Bromanilin die Differenzen in Bezug auf ψ und ω +0,163 und +0,162.

4. s-Trichloranilin + Acetylchlorid $x C_6 H_2 N H_2 . Cl_3^{1, 2, 4, 6} + y C_2 H_3 O . Cl$.

Schmelzpunkt 80°—84°.

Wurde s-Trichloranilin mit Acetylchlorid im Einschliessrohr während einer halben Stunde auf 100° erhitzt, das entstandene Product nach öfterem Auswaschen aus Aceton krystallisiert, so erhielt ich Krystalle obiger Molekularverbindung, die an der Luft sehr lange Zeit beständig sind, durch Alkohol aber sofort milchigweiss getrübt werden. Beim Erhitzen der Krystalle scheint das Acetylchlorid nicht völlig aus der Verbindung auszutreten, und daher die geringe Erhöhung des Schmelzpunktes gegenüber dem des reinen Trichloranilins²⁾ zu rühren.

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,73425 : 1 : 0,4684.$$

$$\alpha = 94^\circ 43,5' \quad \beta = 90^\circ 26' \quad \gamma = 107^\circ 53,5'$$

$$A = 94 \ 34,5 \quad B = 94 \ 48 \quad C = 107 \ 58,5$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $n\{1\bar{2}0\}$, $l\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$ und $q\{011\}$ (Fig. 2).

Die Krystalle sind farblos, meist nach $b\{010\}$ dicktafelig bzw. bei mehr zurücktretender Form $\{010\}$ nach der c -Axe dickprismatisch. Von den sonst ziemlich gleichmässig entwickelten prismatischen Formen wurde $l\{110\}$ seltener beobachtet. Als Endflächen traten gewöhnlich nur die von $r\{101\}$ mit guten Reflexen auf, nur an zwei Krystallen je eine, zwar grosse, aber schlecht reflectirende Fläche von $q\{011\}$.

Fig. 2.

1) Diese Zeitschr. 34, 389 ff.

2) 77°—78°; dieses krystallisiert aus Aceton ohne Krystallaceton.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(010):(100) = 71^{\circ}40,5'$		7	$72^{\circ}4,5'$
$(100):(1\bar{1}0) *42\ 1,5$		6	—
$(1\bar{2}0):(1\bar{1}0) *26\ 32,5$		8	—
$(101):(1\bar{1}0) *67\ 18$		3	—
$(101):(100) *54\ 59$		7	—
$(101):(011) *34\ 10$		2	—
$(1\bar{1}0):(0\bar{1}0) 66\ 34$		2	65 57
$(1\bar{2}0):(100) 68\ 33,5$		5	68 34
$(1\bar{2}0):(0\bar{1}0) 39\ 12$		8	39 24,5
$(110):(100) 30\ 1,5$		2	29 42,5
$(110):(010) 42\ 5,5$		4	42 19
$(101):(110) 58\ 2,5$		2	58 6,5
$(101):(010) 76\ 10,5$		7	76 26,5
$(101):(1\bar{2}0) 84\ 7$		4	84 10
$(011):(100) 80\ 50$		2	80 57
$(011):(010) 59\ 27$		2	60 11,5
$(011):(110) 67\ 41,5$		1	68 16

Auf den Flächen (100) , (110) und (010) wurde eine geringe, schiefe Auslöschung constatirt.

5. s-Tribromanilin + Acetylchlorid ¹⁾.

Schmelzpunkt $128,5^{\circ}$ — $129,5^{\circ}$.

Die Krystalle dieser Molekularverbindung wurden, wie die eben beschriebenen, auf entsprechende Weise erhalten, gleichfalls aus Aceton. Sie sind auch an der Luft beständig und trüben sich durch Alkohol und beim Erhitzen milchigweiss.

Krystallsystem: Monoklin.

Fig. 3.

$$a:b:c = 1,6831:1:0,4899; \beta = 105^{\circ}33,5'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $s\{210\}$, $m\{110\}$, $n\{1\bar{2}0\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$ (Fig. 3) und $d\{301\}$.

Die nach der c -Axe theils dick-, theils dünnprismatischen, farblosen Krystalle sind in dieser flächenreichen Verticalzone oft stark gestreift. $\{110\}$ vorherrschend, $\{010\}$ und $\{100\}$ weniger entwickelt, während die beiden anderen Prismen $\{210\}$ und namentlich $\{1\bar{2}0\}$ sehr zurücktreten. $r\{101\}$ und $q\{011\}$ wurden an sechs Krystallen in ihren Winkeln bestimmt und ergaben gute Reflexe; neben ihnen wurde an einem Krystalle die Form $d\{301\}$ mit einer ziemlich grossen Fläche beobachtet.

¹⁾ Ueber die Zusammensetzung und das spec. Gew. der Krystalle vergl. S. 468 f.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (\bar{1}10) =$	$*63^{\circ}20'$	20	—
$(110) : (101)$	$*74 \ 43$	7	—
$(011) : (101)$	$*28 \ 56$	6	—
$(011) : (\bar{1}10)$	$76 \ 18,5$	7	$76^{\circ}21'$
$(110) : (010)$	$31 \ 36,5$	9	$31 \ 40$
$(210) : (100)$	$39 \ 29$	2	$39 \ 2$
$(210) : (110)$	$19 \ 32$	1	$19 \ 18$
$(210) : (120)$	$33 \ 33,5$	1	$33 \ 49,5$
$(110) : (120)$	$14 \ 17$	2	$14 \ 31,5$
$(101) : (100)$	$60 \ 27$	3	$59 \ 51,5$
$(101) : (210)$	$67 \ 37$	1	$67 \ 2,5$
$(101) : (120)$	$81 \ 9,5$	1	$81 \ 29,5$
$(011) : (120)$	$61 \ 22,5$	1	$61 \ 21,5$
$(011) : (010)$	$64 \ 39,5$	5	$64 \ 44$
$(011) : (0\bar{1}1)$	$50 \ 38,5$	3	$50 \ 32$
$(\bar{3}01) : (\bar{1}00)$	$57 \ 26$	1	$57 \ 52,5$
$(\bar{3}01) : (101)$	$62 \ 21,5$	1	$62 \ 16$
$(\bar{3}01) : (011)$	$52 \ 14,5$	1	$52 \ 29,5$
$(\bar{3}01) : (\bar{2}10)$	$65 \ 43,5$	1	$65 \ 36$
$(\bar{3}01) : (\bar{1}10)$	$74 \ 14$	1	$73 \ 47,5$

Auf den Hauptflächen der Prismenzone wurde eine geringe schiefe Auslöschung beobachtet. Eine nähere optische Untersuchung der Krystalle konnte nicht ausgeführt werden, da sie sich in Folge Berührung mit Alkoholdämpfen getrübt hatten. Diese Erscheinung, sowie der Schmelzpunkt der Krystalle liessen mich erst ihre chemische Natur erkennen.

Leider war nun nicht mehr das Verhältniss zwischen Tribromanilin und Acetylchlorid im Moleküle zu ermitteln.

Liess ich die kalte Lösung des s-Tribromanilin-Präparates in Acetylchlorid in einem langhalsigen Glasgefässe einige Tage an der Luft stehen, so setzten sich oben an den Wänden des Gefässes kleine Krystalle an, die, gleich den direct in der Lösung sich bildenden, dem rhombischen Systeme angehörten.

Fig. 3 a.

6. s-Tribromanilin + Acetylchlorid.

Schmelzp. 128° — 129° . Spec. Gew. 2,131 Ries.

Die so erhaltenen Krystalle wurden weder durch Alkoholdämpfe, noch beim schwachen Erhitzen getrübt.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,83046 : 1 : 0,52464.$$

Beobachtete Formen: $s\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$, $d\{101\}$ und $o\{111\}$ (Fig. 3 a).

30*

Die kleinen, farblosen Krystalle waren meist nach $b\{010\}$ tafelig und dabei in der Richtung der a -Axe etwas verlängert; seltener, bei zurücktretendem $b\{010\}$, nach s oder q dickprismatisch. Die immer nur klein auftretenden Formen a , d und namentlich o wurden nicht an allen Krystallen beobachtet.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0) =$	$*79^{\circ}25'$	3	—
$(011):(0\bar{1}1)$	$*55\ 22$	4	—
$(110):(010)$	50 20	7	$50^{\circ}47,5'$
$(011):(010)$	62 23	8	62 49
$(011):(110)$	72 44	14	72 44
$(011):(\bar{1}04)$	44 24	6	44 34,5
$(101):(110)$	65 47,5	3	65 44,5
$(101):(100)$	57 40	4	57 43
$(101):(\bar{1}04)$	64 29	3	64 34
$(111):(010)$	65 58,5	7	66 4' 45"
$(111):(1\bar{1}1)$	48 4	4	47 50,5
$(111):(011)$	28 49	4	29 13,5
$(111):(100)$	60 50	4	60 46,5

Spaltbarkeit nach $s\{110\}$ sehr unvollkommen.

Optische Axenebene parallel $\{001\}$ und zweite Bisectrix die b -Axe. Die auf $\{110\}$ austretenden optischen Axen sind nur wenig gegen die Flächennormalen nach $a\{100\}$ hin geneigt.

Diese nach Winkelsymmetrie und optischer Untersuchung unzweifelhaft rhombische Verbindung zeigt in einigen Winkeln mit der S. 466 beschriebenen monoklinen Molekularverbindung eine überraschende Uebereinstimmung; die Krystallausbildung ist aber eine wesentlich verschiedene.

I. Monoklin:	II. Rhombisch:
$(210):(2\bar{1}0) = 78^{\circ} 4'$	$(110):(1\bar{1}0) = 79^{\circ} 25'$
$(\bar{3}01)^1):(\bar{1}00) \quad 57\ 52,5 \quad \{$	$(101):(100) \quad 57\ 43$
$(101):(100) \quad 59\ 54,5 \quad \}$	$(111):(1\bar{1}1) \quad 47\ 50,5$
$(011):(0\bar{1}1) \quad 50\ 32 \quad \{$	$(122):(1\bar{2}2) \quad (53\ 9,5)$

Beide Molekularverbindungen unterscheiden sich chemisch wahrscheinlich darin, dass die monokline Substanz mehr Acetylchlorid enthält, einen Theil desselben nur locker gebunden und schon bei schwachem Erhitzen austretend, während der andere Theil, fester gebunden, die Erhöhung des Schmelzpunktes dem reinen s -Tribromanilin²⁾ gegenüber bewirkt.

Dafür spricht das verschiedene Verhalten der Verbindungen beim

1) Nur einmal mit einer Fläche beobachtet.

2) 124°.

Erhitzen¹⁾, ihr (fast) gleicher Schmelzpunkt und der Umstand, dass eine Dimorphie nach Lehmann'scher Methode nicht zu constatiren war.

In der That bestimmte Herr Dr. Gossner in München das spec. Gew. der getrübten, monoklinen Krystalle zu 2,11, also nahe übereinstimmend mit dem der rhombischen Krystalle (= 2,131).

Interessant wäre es nun, die Krystalle des Acetyl-s-tribromanilins (Schmelzpunkt 232°) kennen zu lernen.

7. Acetyl-p-bromanilin (p-Bromacetanilid*) $C_6H_4Br(NH.C_2H_3O)$.

Schmelzpunkt 167°—168°. Spec. Gew. 1,717 Ries.

Diese monoklin krystallisirende Verbindung wurde bereits früher von O. Mügge²⁾ und von Panebianco³⁾ gemessen. Ich⁴⁾ gab den Krystallen unter Berücksichtigung ihrer nahen Winkelbeziehungen zu denen der entsprechenden Chlorverbindung eine neue Aufstellung, in der eine gewisse Annäherung an das rhombische System zum Ausdruck kam, und glaubte die rhombischen Krystalle des Acetyl-p-chloranilins durch Zwillingsverwachsung monokliner Subindividuen deuten zu können.

Dem widerspricht aber einestheils der hemimorphe Charakter letzterer Krystalle, was ich schon damals hervorhob, andernteils die Thatsache, dass die Chlor- und die Bromverbindung mit einander nicht isomorph sind (s. u.).

Auch nach Wilson⁵⁾ ist das Acetyl-p-bromanilin monoklin, isomorph mit der Jodverbindung:

$$a : b : c = 1,3904 : 1 : 0,7159; \quad \beta = 90^\circ 0'$$

$$\text{Mügge, Fels} = 1,3895 : 1 : 0,7221; \quad \beta = 90^\circ 19'$$

Die schon früher von mir aus Aceton erhaltenen Krystalle waren nach $a\{100\}$ zum Theil dick-, zum Theil dünntafelig und entsprachen im Allgemeinen der Figur Mügge's, nur dass in der Verticalzone neben $\{100\}$ immer $\{110\}$ stark vorherrschte, und als Endflächen oft hinter den gross ausgebildeten Formen $\{111\}$ und $\{101\}$ die Form $\{301\}$ sehr zurücktrat. Zwei dieser Krystalle, die in der Prismenzone zerbrochen waren, zeigten an den Enden eine fast rhombische Ausbildungsweise:

1) Die rhombischen Krystalle, drei Stunden bis auf 104° erhitzt, zeigten einen Gewichtsverlust von nur 3,44%, obgleich schon bei dieser Temperatur die Substanz selbst in geringem Maasse sublimirt.

2) Inaug.-Diss. Göttingen 1879, 22; diese Zeitschr. 4, 335.

3) Diese Zeitschr. 4, 393.

4) Ebenda 32, 406.

5) Bei Armstrong, Brit. Ass. Rep. 1900, 167 f.; diese Zeitschr. 36, 86. Ohne Angabe von Formen oder Winkeln; auf meine Arbeit wird Bezug genommen. Die Angabe unter Colonne III und IV: »Rhombisch« ist Druckfehler, unter V: Monoklin.

einmal $\{\bar{1}11\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{\bar{3}01\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{301\}$ ¹⁾;
am zweiten Krystalle: $\{\bar{1}11\}$, $\{011\}$, $\{111\}$ ²⁾ und $\{\bar{1}01\}$.

Es sind an dieser Verbindung nunmehr bekannt die Formen:

$a\{100\}$, $n\{210\}$, $m\{110\}$, $p\{120\}$, $b\{010\}$,
 $v\{301\}$, $[s]$ ³⁾ $\{001\}$, $[c]\{\bar{1}01\}$, $[r]\{\bar{3}01\}$,
 $o\{111\}$, $u\{011\}$, $[q]\{\bar{1}11\}$.

An dem ersteren der beiden oben beschriebenen Krystalle wurden die folgenden Messungen gemacht, an dem zweiten nur approximative.

	Beobachtet:	Kanten:	Ber. nach Mügge:
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00) = 68^{\circ} 17'$	appr.	2	$67^{\circ} 22'$
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	64 37 -	1	65 25
$(011) : (\bar{1}11)$	22 47,5	2	22 53,5
$(011) : (\bar{1}01)$	43 44	2	43 44 45"
$(011) : (0\bar{1}1)$	70 51	1	70 45 20
$(011) : (\bar{1}\bar{1}1)$	72 53	1	73 13 40
$(011) : (100)$	88 57	1	89 44,5
$(011) : (111)$	22 6,5	1	22 48,5
$(011) : (\bar{1}\bar{1}1)$	75 52	1	73 4,5
$(301) : (\bar{1}01)$	87 appr.	1	84 38
$(301) : (111)$	44 -	1	42 57 45

Die nach $\{\bar{3}01\}$ ziemlich vollkommene Spaltbarkeit wird durch eine zweite, unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$ stark beeinträchtigt.

Optische Axenebene parallel $\{010\}$; eine Mittellinie fast normal auf $\{\bar{3}01\}$ und je ein Axenbild durch $\{100\}$ und $\{\bar{1}01\}$ sichtbar.

Doppelbrechung sehr stark.

Obige Verbindung ist, wie erwähnt, mit dem rhombisch hemimorph krystallisierenden Acetyl-p-chloranilin vom Schmelzpunkte 179° — 180° nicht isomorph. Das ergaben die Versuche, Krystalle der einen Substanz in der Lösung oder dem Schmelzflusse der anderen weiterwachsen zu lassen. Wurden beide Producte nach dem Pulvern und innigen Mengen zusammen-geschmolzen, so schieden sich die zwei ungleichartigen Schmelzflüsse von einander ab. Die sich zuerst bildenden, breitradeligen Aggregate der Chlorverbindung waren leicht zu unterscheiden von den dicht radialconcentrischen oder büscheligen Formen des Acetyl-p-bromanilins, die sich etwas später bildeten, bisweilen unter den schon erstarrten Krystallskeletten ersterer Verbindung hinweg krystallisierend.

1) $\{\bar{3}01\}$ sehr schmal, $\{111\}$ mit einer Fläche, $\{301\}$ eingeknickt.

2) $\{011\}$ und $\{111\}$ mit je einer Fläche.

3) Ursprüngliche Zeichen in eckiger Klammer, wenn die Indices der Flächen in der neuen Krystallaufstellung andere als früher sind. $[s]\{001\}$ von Panebianco beobachtet.

Etwaige zweite Modificationen waren bei beiden Substanzen nicht zu beobachten.

Die Molekularvolumina und topischen Axen s. auf S. 472.

8. Acetyl-o-p-dichloranilin $C_6H_3(NH.C_2H_3O).Cl_2$.

Schmelzpunkt 145° — 146° . Spec. Gew. 1,499 Ries.

Diese Verbindung wurde bereits von W. Keith gemessen (N. Jahrb. f. Min., Geol. u. s. w. 1889, Beil.-Bd. 6, 193; Auszug diese Zeitschr. 19, 293; vgl. auch Fels, diese Zeitschr. 32, 407. Die an letzterer Stelle gegebenen Angaben über Verfasser und Ort beruhen leider auf einem doppelten Versehen).

Dargestellt nach Beilstein und Kurbatow durch Chlorirung von Acetanilid in essigsaurer Lösung bis zur Gewichtszunahme um 1,05 Gew.-Th.

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,6560 : 1 : 0,6767; \quad c : a = 0,4086;$$

$$\beta = 101^{\circ} 43,5'.$$

Beobachtete Formen: $n\{210\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Aus Alkoholäther in schwach gelblichen Krystallen. Es wurde ein 7 mm langer und 4 mm breiter, nach $\{210\}$ prismatischer Krystall gemessen (Fig. 4); an den anderen fehlte oft die Form $\{\bar{1}01\}$, und waren dieselben bei ziemlich gleicher Entwicklung von $\{210\}$ und $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ von mehr pyramidalem Habitus (Fig. 5).

Fig. 4.

Fig. 5.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(210) : (2\bar{1}0) =$	$*78^{\circ} 4'$	6	—
$(\bar{1}\bar{1}1) : (210)$	$*61 \ 15,5$	14	—
$(\bar{1}\bar{1}1) : (210)$	$*77 \ 36$	15	—
$(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$67 \ 18$	9	$67^{\circ} 1,5'$
$(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}01)$	$33 \ 33,5$	5	$33 \ 30 \ 45''$
$(\bar{1}01) : (210)$	$80 \ 51$	4	$80 \ 49,5$
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	—	—	$78 \ 9$

Spaltbarkeit nach $r\{\bar{1}01\}$ unvollkommen, aussetzend, obgleich auf dieser Fläche, und oft in Folge innerer Lamellen in der Zone $(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, Perlmutterglanz vorhanden ist. Auf (210) bildet eine Auslöschungsrichtung mit der vorderen Prismenkante 11° , nach unten divergierend.

Weitere optische Bestimmung nach W. Keith: optische Axenebene normal {010}, erste Mittellinie bildet im stumpfen Winkel β $24\frac{1}{2}^\circ$ mit der *c*-Axe. Doppelbrechung negativ.

Auf die Winkelähnlichkeit in der Zone $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ beim Acetyl-p-bromanilin, Acetyl-o-p-dichloranilin und dem Acetyl-o-p-dibromanilin haben bereits Groth (diese Zeitschr. 4, 336 Anm.) und Keith (a. a. O.) hingewiesen.

Wie beim Acetyl-p-bromanilin, so ist bei der oben beschriebenen Dichlorverbindung in Bezug auf die Winkel β' und $(\bar{1}01):(100)$, die beide fast gleich sind, eine gewisse Annäherung an rhombische Symmetrie vorhanden.

Wurden die beiden isomorphen Dihalogenverbindungen innig mit einander gemengt und geschmolzen, so ergab sich eine einheitliche Erstarrungsmasse, die bei nochmaligem Erwärmen ein und denselben Schmelzpunkt zeigte.

Für Acetyl-o-p-dichloranilin und das auf S. 469 f. beschriebene Acetyl-p-bromanilin ergeben sich folgende Molekularvolumina und topische Axen.

	Mol.-Gew.:	Sp.Gew.:	Mol.-Vol.:	χ	ψ	ω
Acetyl-p-bromanilin	244,08	1,717 ¹⁾	124,682	6,9339	4,9902	3,6035
- o-p-dichloranilin	204,04	1,499	136,0907	8,2587	4,9874	3,3748

Im Uebrigen sei auf die in dieser Zeitschr. 32, 408 f. gegebenen Tabellen verwiesen; aus denselben mögen hier nur die Molekularvolumina wiederholt werden, ergänzt bezw. berichtigt durch die beiden obigen Zahlen.

Acetanilid	111,97		
Acetyl-p-chloranilin	122,37	Acetyl-o-p-dichloranilin	136,0907
- -p-brom -	124,682	- -o-p-dibrom -	148,26

Auch hier haben wir, wie bei den Halogenanilinen, eine ständige Vergrößerung des Raumes, den die Elementarparallelepipeda einnehmen, sei es veranlasst durch Ersatz der Chlor- durch Bromatome, sei es durch Eintritt weiterer Halogenatome in das Molekül.

Dass die krystallographisch nahe Uebereinstimmung der beiden nicht isomorphen Monohalogenverbindungen auf die nahe Uebereinstimmung ihrer Molekularvolumina zurückzuführen sei, wurde schon früher (a. a. O.) erwähnt. Die beiden isomorphen Dihalogenacetanilide zeigen eine bedeutend grössere Abweichung ihrer Molekularvolumina; ähnlich ist es in Bezug auf die topischen Axen, hier aber weniger deutlich.

Vom Acetyl-p-chloranilin und vom Acetyl-o-p-dichloranilin ausgehend zu den entsprechenden Bromverbindungen sind die Differenzen in Bezug auf χ , ψ und ω

+ 0,1089	— 0,1238	+ 0,0975 einerseits
+ 0,0543	+ 0,1519	+ 0,1682 andererseits.

¹⁾ Nach Ries. Von mir war früher der Werth 1,714 gefunden worden.

9. Acetyl-p-nitro-o-o-dichloranilin $C_6H_2.(NH.C_2H_3O).NO_2.Cl_2$.

Schmelzpunkt 244^0 — 245^0 . Spec. Gew. 1,605 Ries.

Durch Chlorirung von salzsaurem p-Nitranilin wurde p-Nitro-o-o-dichloranilin dargestellt und dieses dann, nachdem es soviel wie möglich gereinigt worden, mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht.

Aus Alkohol-Aether oder Aceton.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 0,69484 : 1 : 0,26095$ 1); $\beta = 96^0 33,5'$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $u\{011\}$ (Fig. 6) und $a\{100\}$.

Die Krystalle sind nach $\{010\}$ dünntafelig und nach der c -Axe langgestreckt. Da die Flächen $\{010\}$ meistens sehr schlecht ausgebildet oder gar geknickt waren, zeigte der Winkel $(110) : (010)$ sehr starke Differenzen, während der Prismenwinkel ziemlich gut messbar war. Die Endflächen $u\{011\}$ konnten nur an zwei Krystallen beobachtet werden, und die Spaltform $\{100\}$ trat nur sehr selten und mit äusserst schmalen Flächen auf.

Fig. 6.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (1\bar{1}0) =$	$*69^0 14'$	5	—
$(011) : (010)$	$*75 \ 28$	4	—
$(011) : (110)$	$*76 \ 29,5$	4	—
$(110) : (010)$	$55 \ 25,5$	4	$55^0 23'$
$(011) : (0\bar{1}1)$	$29 \ 20$	1	$29 \ 4$
$(011) : (1\bar{1}0)$	$87 \ 22,5$	3	$87 \ 2 \ 45''$
$(011) : (100)$	—	—	$83 \ 39$

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ ziemlich vollkommen.

Auf $\{010\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung im spitzen Winkel $\beta \ 42^0$ mit der c -Axe. Auf der Spaltform parallele Auslöschung constatirt.

Ebene der optischen Axen normal $\{010\}$ und zweite Mittellinie die b -Axe. Durch $\{100\}$ sind im Konoskop Curven sichtbar, die andeuten, dass die optische Axenebene, wie angegeben, $\perp \{010\}$ und dass eine Bisectrix sehr stark gegen die Flächennormale von $\{100\}$ geneigt ist.

Eine zweite Modification dieser Verbindung konnte beim Erstarren aus dem Schmelzflusse nicht beobachtet werden. Um so eigenthümlicher ist es, dass das von O. Michel (Inaug.-Diss. d. Univ. Basel, vergl. bei Beckenkamp, diese Zeitschr. 23, 576) dargestellte und gemessene Acetyl-o-o-dibrom-p-nitranilin:

1) Mol.-Gew. 249,04, spec. Gew. 1,605, Mol.-Vol. 155,1636.

$\chi = 6,6143$

$\psi = 9,5148$

$\omega = 2,4829$.

Monoklin. $a : b : c = 0,8464 : 1 : 0,9566$; $\beta = 109^\circ 0'$,

zu obiger Chlorverbindung keine nähere Beziehung zeigt. Da die angeführte Dissertation mir nicht zugänglich war, und bei Beckenkamp keine Angabe über die Darstellungsweise, die Spaltbarkeit und den Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung sich findet, war eine Controle unmöglich.

10. α -Dibromchinon $C_6H_2O_2 \cdot Br_2$.

Schmelzpunkt 188° . Spec. Gew. $2,436$ Ries.

Dargestellt aus dem p-Dibromhydrochinon durch Zusatz von Eisenchloridlösung zur wässerigen Lösung ersterer Verbindung. Diese wurde erhalten durch Eintropfen der berechneten Br -Menge, in Eisessig gelöst, in die ebenfalls essigsäure, heisse Lösung von Hydrochinon und durch Eindampfen der erhaltenen Lösung.

Fig. 7.

Aus Aceton + Alkohol.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,0944 : 1 : 1,8229; \quad a : c = 0,6002; \\ \beta = 92^\circ 34' 42''.$$

Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$ (Fig. 7).

Spröde, gelblich- bis röthlichbraune Krystalle, die meist dickprismatisch nach $\{011\}$ waren, wie Figur. Weiter wurden auch nach $\{100\}$ dick- oder dünntafelige, kleine Krystalle erhalten, die ausserdem noch $\{011\}$ zeigten, nur selten mit ganz schmalen Flächen von $\{111\}$ combinirt.

Der Parallelismus der Flächen war oft sehr ungenügend, namentlich in Bezug auf $\{011\}$.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:	Grenzen:
$(011) : (0\bar{1}1) =$	$*122^\circ 27,5'$	27	—	$124^\circ 50,5' - 122^\circ 53,5'$
$(011) : (100)$	$*88 \ 47$	28	—	$87 \ 20 \text{ — } 89 \ 58,5^1)$
$(011) : (111)$	$*38 \ 15$	4	—	$38 \ 5 \text{ — } 38 \ 33$
$(111) : (100)$	$50 \ 47$	8	$50^\circ 32'$	$50 \ 22,5 \text{ — } 51 \ 11,5$
$(111) : (1\bar{1}1)$	$85 \ 3,5$	7	$85 \ 12$	$84 \ 31 \text{ — } 85 \ 43,5$
$(111) : (01\bar{1})$	$66 \ 0$	2	$66 \ 20,5$	$65 \ 53,5 \text{ — } 66 \ 6$

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ unvollkommen; es waren immer nur sehr unebene Spaltflächen zu erhalten.

Auf $\{011\}$ halbiren die Auslöschungsrichtungen ungefähr die Winkel der fast rechteckigen Umgrenzung.

Die Ebene der optischen Axen ist $\{010\}$. Auf $\{100\}$ tritt am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Axe aus; dieselbe ist im spitzen Winkel β gelegen.

Doppelbrechung sehr stark.

¹⁾ Neun Werthe über 87° , vier über 88° und 15 Werthe über 89° .

Für die entsprechenden Verbindungen α -Dichlorchinon und Chlorbromchinon (Fock, diese Zeitschr. 7, 40 und 7, 42) wurden aus den dort angegebenen Fundamentalwinkeln die Axenverhältnisse neu berechnet. Alle drei isomorphen Substanzen zeigen die gleiche Ausbildungsweise ihrer Krystalle.

Dichlorchinon.	Schmelzp. 159°. $a : b : c = 1,09399 : 1 : 1,83568$; $a : c = 0,596$; $\beta = 90^\circ 50' 10''$. Spaltb. $\{100\}$ vollk.
Chlorbromchinon.	Schmelzp. 172° ¹⁾ . $a : b : c = 1,11175 : 1 : 1,84284$; $a : c = 0,603$; $\beta = 92^\circ 56'$. Spaltb. $\{100\}$ vollk.
Dibromchinon.	Schmelzp. 188°. $a : b : c = 1,0944 : 1 : 1,8229$; $a : c = 0,6002$; $\beta = 92^\circ 34' 42''$. Spaltb. $\{100\}$ unvollk.

Darnach würde das Chlorbromchinon in krystallographischer Beziehung nicht, wie zu erwarten wäre, das Mittelglied zwischen den beiden anderen Verbindungen darstellen. Jedoch scheinen mir zur Beantwortung dieser Frage die Krystalle der, einander überaus nahe stehenden, drei Substanzen nicht genügend genau gemessen zu sein.

Für das α -Dibromchinon erhält man bei obiger Krystallaufstellung folgende Werthe des Molekularvolumens und der topischen Axen:

$$\begin{aligned} \text{Mol.-Gew.: } 265,94, \text{ spec. Gew.: } 2,436, \text{ Mol.-Vol.: } 109,171 \\ \chi = 4,1555 \quad \omega = 3,7984 \quad \psi = 6,9236. \end{aligned}$$

11. Tribromchlorchinon $C_6ClBr_3(O_2)$ ^{1,4}. Schmelzpunkt 302°—303°. Spec. Gew. 2,660²⁾ Ries.

Dargestellt nach R. Ling durch geeignetes Behandeln von o-p-Dichlor-o-nitrophenol mit vier Molekülen Brom. Beim Kochen des entstandenen, gereinigten Tribromchlorchinons mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wird es in die entsprechende Hydrochinonverbindung übergeführt (dessen Krystalle s. S. 483).

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,44417 : 1 : 2,97313.$$

Beob. Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $s\{207\}$ und $p\{112\}$.

Fig. 8.

Fig. 9.

Aus Aceton in hellgrünlichgelben, stark glänzenden Krystallen, die nach $c\{001\}$ dünntafelig, sonst fast immer nur $o\{111\}$ zeigten (Fig. 8), vereinzelt mit ganz schmalen Flächen von $m\{110\}$. Die Krystalle aus Benzol waren

1) Angabe im Beilstein.

2) An den dünnen Krystallen aus Aceton bestimmt.

nach $\{001\}$ dicktafelig mit $a\{100\}$, $m\{110\}$, $s\{207\}$ und $o\{111\}$ (Fig. 9), letztere Form selten. Die Form $p\{112\}$ endlich wurde mit je einer grossen Fläche an drei Krystallen gemessen, sie trat zugleich mit c , a , m , s und o auf; infolge einer Streifung ihrer Flächen parallel den Kanten mit der Basis war der Winkel $p:c$ nur approximativ messbar.

Die gleiche Streifung war öfters auf den Flächen von $\{111\}$ vorhanden; auch $a\{100\}$ und $m\{110\}$ waren meist rauh infolge doppelter Streifung, vertical und horizontal.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(001):(111) =$	$*74^{\circ}32,5'$	36	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*104\ 49$	7	—
$(111):(110)$	15 54	3	$15^{\circ}27,5'$
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	66 37	2	66 33,5
$(111):(100)$	—	—	56 43 15"
$(110):(100)$	55 25	14	55 18
$(110):(\bar{1}\bar{1}\bar{0})$	69 16	6	69 24
$(207):(001)$	30 39	8	30 28
$(207):(100)$	59 17	2	59 32
$(112):(001)$	60 17	3	61 3,5
$(112):(\bar{1}\bar{1}\bar{0})$	70 31	2	72 4

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen.

Auf Prismenflächen parallele Auslöschung. Optische Axenebene parallel $\{010\}$ und zweite Mittellinie senkrecht auf $\{001\}$ austretend. Mittelstarke Doppelbrechung.

Der Winkel $(111):(001)$ zeigte starke Differenzen, begründet in der schmalen Ausbildung der Flächen von $\{111\}$ und deren öftere Streifung (Grenzen $73^{\circ}29'—75^{\circ}16'$; gemessen wurden sieben Winkel von 73° , 18 von 74° und elf Winkel von 75°).

Das Zusammenauftreten der Flächenpaare (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ebenso wie (207) und $(\bar{2}\bar{0}\bar{7})$, die Thatsache, dass Abweichungen der Winkel (111) bzw. $(207):(001)$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ bzw. $(\bar{2}\bar{0}\bar{7}):(001)$ von einander, und der Winkel $(110):(001)$ und $(100):(001)$ von 90° innerhalb der Fehlergrenzen lagen, und endlich die optische Untersuchung der Krystalle liessen sie als unzweifelhaft rhombisch erkennen.

Merkwürdigerweise ist nun Tetrachlorchinon (Chloranil) (Näheres, wie über die anderen, analogen Verbindungen s. u.) monoklin, und dessen Krystalle zeigen von denen des Tribromchlorchinons scheinbar sehr grosse Abweichungen, die sich jedoch hinlänglich erklären lassen, wenn wir annehmen, die Krystalle letzterer Verbindung seien aufgebaut aus, nach $\{001\}$ zwillingsartig mit einander verwachsenen, monoklinen Subindividuen. Damit steht im Einklange, dass bei Tetrachlorchinon (z. B.) nach der Form der

vollkommenen Spaltbarkeit $\{001\}$ Zwillingsbildung sehr häufig ist, und weiter die schon oben erwähnte Streifung der Krystalle von Tribromchlorchinon.

Von Wichtigkeit ist nun, dass ein Chloranilkrystall in der Lösung von $C_6Cl.Br_3O_2$ in Alkohol + Aceton unzweifelhaft parallel fortwächst, was unter geeigneten Bedingungen sehr schön zu beobachten ist. Das Umgekehrte, Fortwachsen von $C_6Cl.Br_3O_2$ in Lösung von $C_6Cl_4O_2$ in Alkohol + Aceton, war weniger deutlich: an die breiten Flächen von $\{100\}$ (vgl. Fig. 9) wuchsen neben einander zahlreiche kleine Krystallspitzen an, deren zwei Begrenzungsrichtungen einander abwechselnd parallel waren und zwar parallel den Kanten $\{001\} : \{110\}$ des grossen Krystalls. Wenigstens waren Abweichungen davon¹⁾ wie in Bezug auf die Auslöschungsrichtungen nicht zu erkennen.

Bekannt sind bis jetzt ausser der oben beschriebenen Verbindung folgende Tetrahalogenchinone:

Tetrachlorchinon	= $C_6Cl_4O_2$	Fock, diese Zeitschr. 7, 44.
Trichlorbromchinon	= $C_6Cl_3.BrO_2$	Fock, - - 7, 43.
p-Dichlordibromchinon	= $C_6Cl_2.Br_2O_2$	Liweh, - - 11, 246.
m-Dichlordibromchinon	= $C_6Cl_2.Br_2O_2$	Grünling bei S. Levy, Ber. d. d. chem. Ges. 1883, 16, 1447; vgl. auch Liweh (a. a. O.).

Nach Liweh sind die beiden letzten Verbindungen nicht isomorph, nur morphotrop. Das ist ein Irrthum, er giebt nämlich den Krystallen des p-Dichlordibromchinons unbewusst eine andere Aufstellung.

Die Formen $c\{001\}$, $a\{100\}$, $l\{201\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}\}$ Liweh's sind $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $l\{201\}$, $m\{110\}$ bei den Krystallen der übrigen Verbindungen.

Aus mehreren Gründen ist die Aufstellung, die Liweh den Krystallen giebt, für uns hier die bessere und natürlichere.

Zunächst nun ein näherer Vergleich zwischen Tetrachlorchinon und Tribromchlorchinon.

12. Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$ ^{1,4}. Schmelzpunkt 289° ca. Spec. Gew. 4,933 Ries.

Ich erhielt von dieser Verbindung aus Aceton nach $c\{001\}$ dünntafelige, hellgrünlichgelbe Krystalle, bei denen ausser c nur $o\{\bar{1}\bar{1}\}$ auftrat.

Zwillinge nach $c\{001\}$ sehr häufig.

Durch die Flächenpaare der vollkommenen Spaltbarkeit (Basis) waren im Konoskop keine deutlichen Curven zu erkennen.

Gemessen:	Kanten:
$\{\bar{1}\bar{1}\} : \{001\} = 81^\circ 4'$	10
$\{\bar{1}\bar{1}\} : \{\bar{1}\bar{1}\} = 111^\circ 2'$	5

1) Auf $\{001\}$ ist der ebene, spitze Winkel von $\{111\}$ bei $C_6Cl_4O_2 = 67^\circ$ (nach Messungen an grossen Krystallen), bei $C_6Cl.Br_3O_2 = 69,5^\circ$.

Daraus berechnet sich $a:b = 1,5137$ und $(\bar{1}01):(001) = 74^{\circ}5'$.

In der folgenden Tabelle sind aus den Fundamentalwinkeln, die Fock für Chloranil angiebt, das Axenverhältniss und die anderen Winkel neu berechnet¹⁾. Die Formen für $C_6Cl_4O_2$ sind: $c\{001\}$, $[r]^2\{100\}$, $l\{\bar{2}01\}$, $[m]\{\bar{1}11\}$ und $[o]\{111\}$.

	Tetrachlorchinon:	Tribromchlorchinon:
$a:b:c =$	$1,5179:1:2,9658$	$1,44417:1:2,97313$
$\beta =$	$103^{\circ}24'$	90°
$(\bar{1}11):(001) =$	$81 \quad 0$	$74^{\circ}32,5'$
$(111):(001) =$	$67 \quad 11 \quad 45''$	
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$111 \quad 8$	$104 \quad 49$
$(111):(1\bar{1}1) =$	$100 \quad 40$	
$(\bar{1}10):(\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$110 \quad 36$
$(\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) =$	$(113 \quad 13 \quad 45)$	—
$(\bar{2}21):(001) =$	$(89 \quad 13)$	—
$(100):(001) =$	$76 \quad 36$	$90 \quad 0$
$(\bar{2}01):(001) =$	$88 \quad 34 \quad 40$	$(76 \quad 24)$
$(\bar{1}01):(001) =$	$(73 \quad 56 \quad 20)$	—
$(\bar{2}01):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$58 \quad 53,5$	—
$(\bar{2}01):(\bar{1}11) =$	$56 \quad 50$	—
$(\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	—	$56 \quad 43 \quad 15''$

Die Unterschiede in den Axenlängen beider Substanzen liegen innerhalb der für isomorphe Substanzen gewöhnlichen Grenzen.

Die monokline Form $\{\bar{2}01\}$ wird zum rhombischen $\{100\}$,

- - - $\{\bar{1}01\}$ ³⁾ und $\{100\}$ wird zum rhombischen $\{\bar{2}01\}$ ³⁾,

- - - $\{\bar{1}11\}$ - $\{111\}$ - - - $\{111\}$,

während die rhombische Form $\{110\}$ einem $\{\bar{2}21\}$ (zum Theil) beim Tetrachlorchinon entsprechen würde. Diese ist nur bei den Dihalogenchinonen vorhanden, falls wir deren Krystalle ähnlich aufstellen (s. u.). Weiter ist der Winkel $\{\bar{1}11\}:(001)$ des Tribromchlorchinons das ungefähre Mittel aus $(\bar{1}11):(001)$ und $(111):(001)$ beim Tetrachlorchinon; Aehnliches gilt für $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{2}01):(001)$ und $(\bar{1}00):(\bar{1}11)$ ersterer Verbindung (vgl. Tabelle).

Ferner ist ein allgemeiner Vergleich aller bekannten Halogenchinone mit einander und mit dem Chinon selbst von Interesse. Dabei müssen wir unter Zugrundelegung der oben beim Tetrachlorchinon besprochenen Krystallaufstellung folgende Umänderungen vornehmen:

1) Abweichungen, namentlich im Winkel $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$ (!), darnach zu berichtigen.

2) Die Zeichen der Formen sind, wie auch im Folgenden, in eckigen Klammern eingeschlossen, falls den betreffenden Flächen in dieser neuen Aufstellung andere Indices zukommen.

3) An den Krystallen nicht auftretend.

a) Beim Chinon, Schmelzpunkt 116° , (C. Hintze und L. Henniges, vgl. diese Zeitschr. 7, 527) werden die Formen

$$r\{10\bar{1}\}, c\{001\}, m\{110\} \text{ und } o\{11\bar{2}\}, \text{ jetzt:} \\ [r]\{001\}, [c]\{100\}, [m]\{\bar{1}11\} \text{ und } [o]\{111\}.$$

b) Das rhombische Chlorchinon (Grünling, diese Zeitschr. 7, 581¹⁾) zeigt die Formen: $[c]\{100\}$, $[q]\{110\}$, $b\{010\}$ und $[r]\{102\}$. An den Krystallen konnte von Grünling eine Spaltbarkeit nicht constatirt werden.

c) Beim Dichlorchinon²⁾ (Fock, diese Zeitschr. 7, 40; vgl. oben) werden

$$a\{100\}, o\{111\}, q\{011\} \text{ jetzt zu} \\ [a]\{001\}, [o]\{\bar{1}13\}, [q]\{\bar{2}21\}.$$

d) Die Tetrahalogenchinone in der Aufstellungsweise Liweh's (vgl. oben).

I. $C_6H_4O_2$	Schmelzp. 116°	$a:b:c = 1,82004:1:1,03245$; $\beta = 112^{\circ}49'$	
II. $C_6H_3Cl.O_2$	- 57	$1,7461:1:0,96191$; 90 0	
III. $C_6H_2Cl_2.O_2$	- 159	$1,83568:1:2,87215$; 107 48	
IV. $C_6Cl_4.O_2$	- 289	$1,5179:1:2,9658$; 103 24	
V. $C_6Cl_3Br.O_2$	- 290 ⁴⁾	$1,47512:1:2,9547$; 102 52 ³⁾	
VI. $p-C_6Cl_2.Br_2.O_2$	- 292 ⁴⁾	$1,44715:1:2,850$; 102 30	
VII. $m-C_6Cl_2.Br_2.O_2$	- 294 ⁴⁾	$1,4453:1:2,9122$; 102 17 ⁵⁾	
VIII. $C_6Br_3ClO_2$	- 302,5	$1,44417:1:2,97313$; 90 0	

Die mit einander vergleichbaren Formen sind:

I. $C_6H_4O_2$	$[r]\{001\}$	$[c]\{100\}$	—	—	$[m]\{\bar{1}11\}$	$[o]\{111\}$	—	—
II. $C_6H_3Cl.O_2$	—	—	$[c]\{100\}$	$[q]\{110\}$	—	—	—	$[r]\{102\}$
III. $C_6H_2Cl_2.O_2$	$[a]\{001\}$	—	—	$[q]\{\bar{2}21\}$	—	—	$[o]\{\bar{1}13\}$	—
IV. $C_6Cl_4.O_2$	$c\{001\}$	$[r]\{100\}$	$l\{\bar{2}01\}$	—	$[m]\{\bar{1}11\}$	$[o]\{111\}$	—	—
V. $C_6Cl_3Br.O_2$	$c\{001\}$	$[r]\{100\}$	$l\{\bar{2}01\}$	—	$[m]\{\bar{1}11\}$	—	—	—
VI. $p-C_6Cl_2.Br_2.O_2$	$c\{001\}$	$a\{100\}$	$l\{\bar{2}01\}$	—	$o\{\bar{1}11\}$	—	—	—
VII. $m-C_6Cl_2.Br_2.O_2$	$\{001\}$	$\{100\}$	$\{\bar{2}01\}$	—	$\{\bar{1}11\}$	—	—	—
VIII. $C_6Br_3Cl.O_2$	$c\{001\}$	—	$a\{100\}$	$m\{110\}$	$o\{111\}$	$s\{207\}$	$p\{112\}$	

Davon abgesehen, dass das Chlorchinon rhombisch ist, haben wir in dieser Reihe eine starke Aenderung der c -Axe beim Uebergange vom Chlorchinon zum Dichlorchinon⁶⁾, und eine verhältnissmässig starke Aenderung der a -Axe, sowie des Winkels β vom Dichlorchinon zum Tetrachlorchinon. Im Uebrigen sind auch zwischen den nicht miteinander isomorphen Verbindungen viele nahe Beziehungen vorhanden. Ausser beim Chlorchinon (s. o.) herrscht bei allen Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Die a -Axen bei Chinon und Dichlorchinon sind fast gleich bezw. die folgenden Winkel ähnlich:

1) Aus den hier angegebenen Fundamentalwinkeln berechnet sich: $a:b:c = 0,48096:1:1,7461$!

2) Als Repräsentant der Dihalogenchinone.

3) Aus den bei Fock (diese Zeitschr. 7, 43) angegebenen Fundamentalwinkeln ergibt sich für seine Aufstellung der Krystalle: $a:b:c = 1,47512:1:2,9954$; $\beta' = 74^{\circ}6'$!

4) Angaben im Beilstein.

5) Von mir berechnet aus Dr. Grünling's (nicht publicirten) Messungen.

6) Vergl. Grünling, diese Zeitschr. 7, 582.

$(\bar{1}11) : (001)$ und $(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ bei Chinon $= 54^{\circ}48,5'$ bzw. $90^{\circ}47,5'$
 $(\bar{1}13) : (001)$ und $(\bar{1}13) : (\bar{1}\bar{1}3)$ - Dichlorchinon $= 54 \quad 0 \quad - \quad 86 \quad 4,5$

Die Form $\{\bar{2}21\}$, die, wie wir oben gesehen haben, bei Tetrachlorchinon dem $\{110\}$ von Tribromchlorchinon entsprechen würde, ist bei Dichlorchinon vorhanden, und dieselbe hat hier einen ähnlichen Winkel wie $\{110\}$ des Chlorchinons, das ebenso wie $C_6Br_3ClO_2$ rhombisch ist.

	Chlorchinon:	Dichlorchinon:	Tetrachlorch.:	Tribromchlorch.:
$(110) : (1\bar{1}0)$	$= 120^{\circ}24'$	—	—	$110^{\circ}36'$
$(\bar{2}21) : (\bar{2}\bar{2}1)$	—	$122^{\circ}50'$	$(113^{\circ}14')$	—
$(\bar{2}04) : (001)$	—	$(89 \quad 10)$	$88 \quad 34,5'$	—
$(\bar{1}03)$ bzw. $(\bar{2}07) : (001)$	—	$(30 \quad 34,5)$	—	$30 \quad 28$

Zur Berechnung der Molekularvolumina und topischen Axen (für obige, eben dargelegten Krystallaufstellungen) lagen die spezifischen Gewichte von α -Dibromchinon, Tetrachlorchinon und Tribromchlorchinon vor.

	$C_6H_2Br_2(O_2)$	$C_6Cl_4(O_2)$	$C_6Br_3Cl(O_2)$
Mol.-Gew.	$= 265,94$	$245,8$	$379,33$
Spec. Gew.	$= 2,436$	$1,933$	$2,660$
Mol.-Vol.	$= 109,171$	$127,16$	$142,605$
Diff. für Mol.-Vol.	$=$	$+17,989$	$+15,445$
$a : b =$	$4,8229$	$4,5479$	$4,44417$
$c : b =$	$2,84464$	$2,9658$	$2,97313$
$\beta' =$	$73^{\circ}51,5'$	$76^{\circ}36'$	90°
$\chi =$	$5,1014$	$4,6655$	$4,6421$
Diff. für $\chi =$	$=$	$-0,4359$	$-0,0234$
$\psi =$	$2,7985$	$3,0737$	$3,2444$
Diff. für $\psi =$	$=$	$+0,2752$	$+0,4407$
$\omega =$	$7,9607$	$9,1159$	$9,5568$
Diff. für $\omega =$	$=$	$+1,1552$	$+0,4409$

Dazu ist zu bemerken, dass also, umgekehrt wie in Bezug auf das Molekular- und spezifische Gewicht, die Molekularvolumina der beiden isomorphen Substanzen, der Isomorphie entsprechend, sich merklich näher stehen als die von Dibromchinon und Tetrachlorchinon. Die Molekularvolumina werden also mehr durch die Zahl der Halogenatome in ihnen, als durch die Art derselben beeinflusst.

Ähnliches gilt von den topischen Axen, namentlich χ und ω ; dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei Tribromchinon $\beta = 90^{\circ}$ in Rechnung gebracht ist, und dass für p-Dichlordibromchinon nach Liweh¹⁾ $c : b = 2,85$ und $\beta' = 77^{\circ}30'$ ist.

Endlich ergibt sich folgende interessante Beziehung zwischen den Tetrahalogenchinonen und -hydrochinonen (vgl. dazu Fels, diese Zeitschr. **32**, 397),
 z. B. ist Tetrachlorchinon $a : b : c = 4,5479 : 4 : 2,9658$; $\beta = 103^{\circ}24'$
 und Tetrachlorhydrochinon $3,009 : 4 : 2,5845$; $\beta = 103 \quad 26:$

1) Diese Zeitschr. **11**, 246.

Also bei beiden Verbindungen ist β gleich, $c : b$ ähnlich, während das Verhältniss $a : b$ des Hydrochinons doppelt so gross ist wie beim entsprechenden Chinone.

Ausbildung der Krystalle (jedoch bei den Hydrochinonen $\{201\}$ fehlend und $\{111\}$ gegenüber $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ vorherrschend) ist in beiden Fällen sehr ähnlich, und Spaltbarkeit sowie Zwillingsbildung gleich.

Das Molekularvolumen des Tetrachlorhydrochinons ist bedeutend kleiner als das des Tetrachlorchinons, und die topischen Axen χ , ψ und ω ersterer Verbindung sind beziehungsweise circa $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{4}$ und $\frac{3}{2}$ der betreffenden Werthe bei letzterer Verbindung.

	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Mol.-Vol.:	χ	ψ	ω
$C_6Cl_4(OH)_2$ ¹⁾	247,8	2,645	94,76	6,989	2,323	6,002
$C_6Cl_4(O_2)$	245,8	1,933	127,16	4,6655	3,0737	9,1159

13. p-Dichlorhydrochinon $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ ^{2,5 1,4}. Schmelzpunkt 170°. Spec. Gew. 1,824²⁾ Ries.

Krystalssystem: Rhombisch³⁾.

$$a : b : c = 2,6709 : 1 : 2,3533. \quad c : a = 0,8844.$$

Beob. Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$ (Fig. 10) und $b\{010\}$.

Aus Benzol wurden bei sehr langsamem Krystallisiren einzelne schwach gelbliche, nach $a\{100\}$ ziemlich dünn-
tafelige und grosse Krystalle erhalten, die in Bezug auf r und o zum Theil sehr unvollständig ausgebildet waren und an dem einen Ende öfters eine Fläche $b\{010\}$ zeigten, welch' letztere durch ihre rauhe und matte Beschaffenheit sich meist als secundäre Bruchfläche erklären liess. War die Substanz zuerst aus Benzol umkrystallisirt worden, so erhielt ich dann aus Aceton Krystalle, die den ersteren sehr ähnlich, farblos bis bräunlichgelb waren; ein anderes Mal aber auf gleiche Weise nach $c\{001\}$ tafelige Krystalle, an denen nur c , a und r mit messbaren Flächen vorhanden waren.

Fig. 10.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(111) : (001) =$	$*68^{\circ}18'$	5	—
$(101) : (100)$	$*48 \ 37$	7	—
$(101) : (001)$	$44 \ 19,5$	8	$41^{\circ}23'$
$(111) : (100)$	$70 \ 57$	3	$70 \ 59 \ 15''$
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$38 \ 17$	2	$38 \ 1,5$
$(111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$120 \ 20,5$	1	$120 \ 57$
$(111) : (\bar{1}01)$	$86 \ 29$	1	$86 \ 26,5$

1) Vergl. diese Zeitschr. **32**, 416.

2) Vergl. S. 483.

3) Vergl. S. 482f. und diese Zeitschr. **32**, 365 und 404.

Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ vollkommen, nach $b\{010\}$ unvollkommen; die langen Krystalle brechen nach letzterer Form leicht durch.

Optische Axenebene parallel $\{001\}$ und erste Mittellinie die a -Axe. In Cassiaöl wurde gemessen:

$$\begin{aligned} 2H_a &= 55^{\circ}26' (Na) \\ &= 54^{\circ}37' (Li). \end{aligned}$$

Mittelstarke Doppelbrechung, positiv.

Obige Verbindung ist nach meinen Versuchen isomorph mit dem entsprechenden p-Dibromhydrochinon vom Schmelzpunkte 184° — 185° ; letztere Verbindung konnte ich bisher noch nicht in guten Krystallen erhalten. Beide Substanzen neben einander auf dem Objectträger unter Deckglas geschmolzen, ergab Weiterwachsen der zuerst entstehenden breiten Krystallnadeln von $C_6H_2Br_2.(OH)_2$ in die Zone der reinen anderen Verbindung hinein.

Auch bei diesen Versuchen konnte für das p-Dichlorhydrochinon mikrochemisch keine zweite Modification nachgewiesen werden, wie das schon früher (diese Zeitschr. **32**, 366) von mir angegeben wurde.

An obiger Stelle S. 365 f. sind aber Krystalle gleicher Substanz, wie ich sie aus Aceton erhalten hatte, von monokliner Symmetrie beschrieben worden. Um die Endformen, die in ihren Winkeln von denen der anderen Hydrochinone bedeutend abwichen, vollkommen sicher zu legen, wurden weitere Krystallisationen aus Aceton und aus Benzol gemacht, und diese lieferten mir obige, rhombische Krystalle. Die Endformen letzterer zeigen eine viel grössere Aehnlichkeit mit denen der anderen bekannten Halogenhydrochinone ¹⁾.

Vielleicht liessen sich die rhombischen Krystalle durch Zwillingsbildung monokliner Subindividuen erklären, wie ich Aehnliches oben S. 476 für das Tribromchlorchinon nachgewiesen habe.

Eine nochmalige Controle der monoklinen Krystalle, die in Folge der Zeit nur noch approximative Messungen gestatteten, lieferte den abermaligen Nachweis der Formen $\{001\}$, $\{100\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{80\bar{7}\}$ und $\{11\bar{1}\}$ ²⁾. An einem der Krystalle, die tafelig nach der Spaltform $\{001\}$ sind, war jetzt der Winkel $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = 61^{\circ}32,5'$ ziemlich gut messbar.

In rhombischer Auffassung würden die Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $g\{50\bar{3}\}$, $k\{90\bar{7}\}$, $i\{80\bar{7}\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ und $\rho\{221\}$ werden zu: $\{001\}$, $\{401\}$, $\{502\}$, $\{704\}$, $\{302\}$, $\{504\}$ und $\{10.5.8\}$.

Die aus dem rhombischen Axenverhältnisse $a:b:c = 2,6709:1:2,3533$ für diese Formen berechneten Werthe, verglichen mit den gemessenen, würden der Auffassung der Krystalle als rhombisch kaum widersprechen. So ist z. B. $(401):(001) = 74^{\circ}9,5'$ berechnet und $74^{\circ}10,5'$ gemessen. Weiter

¹⁾ Vergl. diese Zeitschr. **32**, 404.

²⁾ In der Zone $(11\bar{1}):(10\bar{1})$.

würde dafür sprechen die Aehnlichkeit der Winkel der Endformen, auch in monokliner Aufstellung ¹⁾).

An den früheren Krystallen wurde von mir das spec. Gew. 1,815 bei 24°, an den rhombischen von Ries 1,824 bei 20° gefunden. Vielleicht liesse sich nun annehmen, dass damals gewisse Verunreinigungen der Substanz, die in Wahrheit rhombisch, obige complicirte Formausbildung und scheinbar monokline Symmetrie hervorgerufen hätten.

Andererseits spricht gerade der Umstand, dass die, ausser {001}, hauptsächlich ausgebildeten monoklinen Formen in rhombischer Auffassung viel complicirter werden, dass bei den zuerst erhaltenen Krystallen rhombische Formen {100} und {101} ²⁾ nie beobachtet wurden, und dass die zwei Pyramidenformen von einander unabhängig zu sein scheinen, für die Existenz zweier verschiedener Modificationen.

Für die sicher rhombische Modification berechnet sich aus dem Mol.-Gew. 478,94 und spec. Gew. 1,824 (Ries) das Molekularvolumen zu 98,104.

Dasselbe ist sehr auffallenderweise nicht unbedeutend grösser als das des Tetrachlorhydrochinons (= 94,76).

Die topischen Axen sind, bei Zugrundelegung obigen Axenverhältnisses:

$$\chi = 6,6748, \psi = 2,4991 \text{ und } \omega = 5,8812^3).$$

14. Tribromchlorhydrochinon $C_6Br_3Cl.(OH)_2$. Schmelzpunkt 239°.

Spec. Gew. 2,715 Ries.

Darstellung aus dem entsprechenden Chinon s. S. 475.

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2,96953 : 1 : 2,79994.$$

$$c : a = 0,9429; \beta = 102^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $p\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $r\{\bar{1}01\}$ (Fig. 11) und $g\{\bar{2}09\}$.

Aus Benzol in farblosen bis schwach bräunlich-gelben Krystallen, die nach $c\{001\}$ tafelig sind. Manchmal stehen auch c und a im Gleichgewicht, während r nicht immer vorhanden ist; $g\{\bar{2}09\}$ wurde an einem Krystalle neben r beobachtet. Von den Endformen traten meist beide zusammen auf, oft auch $p\{111\}$ allein.

Fig. 11.

1) $(40\bar{1}) : (001) = 89^\circ 24'$ berechnet; $(40\bar{1})$ liegt in der Zone $(221) : (1\bar{1}\bar{1})$.

2) Rhombisch: $(101) : (100) = 48^\circ 37'$ beob.; monoklin: $(\bar{1}01) : (001) = 48^\circ 45'$ beob.

3) Für die monokline Modification würde sich ergeben: spec. Gew. 1,815 (Fels) Mol.-Vol. 98,589. $\chi = 5,2857, \psi = 4,1496$ und $\omega = 4,6720$.

	Gemessen:	Kanten:	Berechnet:
$(100):(001) =$	$*77^{\circ}34'$	18	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	$*122\ 0$	5	—
$(111):(001)$	$*67\ 21$	31	—
$(111):(100)$	68 28	10	$68^{\circ}14'$
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	—	—	131 59,5
$(\bar{1}\bar{1}1):(001)$	74 49	9	74 34
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$	76 10	6	75 56,5
$(\bar{1}01):(001)$	49 7	5	49 8 40"
$(\bar{1}01):(\bar{1}00)$	53 25,5	2	53 20 20
$(\bar{2}09):(001)$	12 7	2	12 5 40
$(\bar{2}09):(\bar{1}01)$	37 4,5	2	37 3
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}01)$	66 51,5	2	65 59 45
$(\bar{1}\bar{1}1):(111)$	35 28	4	35 49,5
$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	38 27	2	38 5
$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	45 40	1	45 18
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	7 8,5	1	7 13

Zwillinge nach $\{001\}$ ziemlich häufig.

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ vollkommen.

Optische Axenebene normal $\{010\}$ und zweite Mittellinie im stumpfen Winkel β gelegen, zur Flächennormale von $\{100\}$ sehr wenig nach vorn oben geneigt. Mittelstarke Doppelbrechung.

Auf $\{001\}$ beträgt der ebene, spitze Pyramidenwinkel 67° .

Die Verbindung schmolz nach dem Erstarren das zweite Mal etwas niedriger, bei 235° — 236° ; eine zweite Modification liess sich aber nicht beobachten. In Lösung von Tetrabromhydrochinon¹⁾ in Alkohol + Benzol wuchs ein Krystall obiger Substanz gut weiter.

Dem Tribromchlorhydrochinon gebührt in der Reihe Tetrachlorhydrochinon — Tetrabromhydrochinon²⁾ auch in Bezug auf Axenverhältniss und Krystallwinkel die Stellung, die es in Bezug auf chemische Zusammensetzung und den Schmelzpunkt einnimmt. Es steht zwischen dem m-Dichlordibromhydrochinon und dem Tetrabromhydrochinon³⁾, und zwar schliesst es sich bedeutend näher an erstere Verbindung an.

Die Unterschiede zwischen $C_6Cl_4(OH)_2$ und $C_6Cl_3.Br(OH)_2$ einerseits, sowie zwischen $C_6Br_4(OH)_2$ und $C_6Br_3.Cl(OH)_2$ andererseits, sind im allgemeinen Resultate ziemlich gleich, nur dass in beiden Fällen, bei der Abnahme der Symmetrie der Moleküle, andere Winkel stark beeinflusst werden.

1) Fels, diese Zeitschr. **32**, 370 und 396 f.

2) Ebenda, Tabelle S. 397.

3) Nur bei $a:b$ und im Winkel $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$ ganz unwesentlich heraustretend.

Für Tribromchlorhydrochinon berechnen sich folgende Werthe als Molekularvolumen und topische Axen:

$$\begin{array}{lll} \text{Mol.-Gew. } 384,35, & \text{spec. Gew. } 2,715, & \text{Mol.-Vol. } 140,46 \\ \chi = 7,6805 & \psi = 2,5864 & \omega = 7,2449. \end{array}$$

Verglichen mit den betreffenden Zahlen für Tetrachlor- und Tetrabromhydrochinon¹⁾, scheint das Tribromchlorhydrochinon in Bezug auf χ und ψ nicht ganz zwischen den beiden anderen Verbindungen zu stehen, jedoch sind $C_6Br_3Cl(OH)_2$ und $C_6Br_4(OH)_2$ gerade in diesen Werthen, sowie im Molekularvolumen, so nahe übereinstimmend, dass diese Abweichung auf Fehlerquellen zurückzuführen sein wird.

15. o-Chlorbenzoësäure $C_6H_4Cl(COOH)$. Schmelzpunkt 142° .

Spec. Gew. $1,540^2)$ Ries.

Diese schon von mir (diese Zeitschr. **32**, 389) erwähnte Verbindung wurde mittelst ihres *Ca*-Salzes nochmals wiederholt gereinigt. Dann erhielt ich aus Aceton nach einer Prismenfläche dünn tafelige und nach der *c*-Axe langgestreckte Krystalle, an denen nur das Prisma zu beobachten war. An einem einzigen Krystalle war eine gut messbare Endfläche vorhanden, die mit den beiden Prismenflächen gleiche Winkel bildete.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6627 : 1 : 0,24899^3).$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{101\}$.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (1\bar{1}0) =$	$*67^\circ 4'$	16	—
$(110) : (101)$	$*72^\circ 57'$	4	—
$(101) : (100)$	—	—	$69^\circ 24,5'$

Auf beiden Prismenflächen parallele Auslöschung.

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ vollkommen; auf der gross ausgebildeten Prismenfläche giebt sich dieselbe durch meist zahlreiche Spaltrisse parallel der Längsrichtung kund. Die Krystalle sind senkrecht zur Hauptzone sehr leicht biegsam.

Durch (110) sind im Konoskop Curven sichtbar, die zeigen, dass die optische Axenebene parallel $\{100\}$ gelegen, und dass die zweite Mittellinie die *b*-Axe ist. Doppelbrechung stark.

¹⁾ Fels, diese Zeitschr. **32**, 446.

²⁾ Schwierig zu bestimmen, da an den Krystallblättchen Luftblasen adhären.

³⁾ Mol.-Gew. 156,50, Mol.-Vol. 101,623, topische Axen: $\chi = 5,6384$, $\psi = 8,5079$, $\omega = 2,1184$.

16. m-Nitro-o-oxybenzoësäure (m-Nitrosalicylsäure)

$C_6H_3.COOH.(OH).NO_2$. Schmelzpunkt 229° — 230° .

Spec. Gew. 1,650 Ries.

Dargestellt durch Nitrirung von Salicylsäure nach A. Deninger.

Aus Aceton in kleinen, gelblichbraunen Krystallen, die zum Theil gerundet waren und wegen ihrer sehr mannigfaltigen Ausbildungsweise einer richtigen Deutung überaus grosse Schwierigkeiten boten, zumal ihre Flächen meist klein waren und schlecht reflectirten. Bei rascherem Krystallisiren bildeten sich weisse, stark verfilzte Nadeln (von gleichem Schmelzpunkte), in die dann die braunen, körnerartigen Krystalle, die sich zuerst gebildet hatten, eingebettet waren.

An den 28 näher gemessenen Krystallen waren zum Theil viele Flächen nicht mit Sicherheit zu identificiren; mit Hülfe der Form der vollkommenen Spaltbarkeit $b\{010\}$, die als eigentliche Krystallform nicht beobachtet wurde, den ebenen Winkeln und den Auslöschungsrichtungen auf derselben gelang es mit vieler Mühe, die einzelnen Krystalle auf einander zurückzuführen, was sonst der vielen, mit einander ähnlichen Krystallwinkel wegen wohl unmöglich gewesen wäre, zumal mehrmalige Krystallisationsversuche keine besser ausgebildeten Krystalle lieferten.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,9692 : 1 : 1,1067^1); \quad \beta = 92^{\circ} 5'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $q\{011\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $s\{\bar{3}53\}$, $e\{335\}$, $d\{635\}$, $i\{311\}$, $r\{313\}$, $t\{322\}$, $p\{111\}$, $h\{321\}$, $x\{013\}$, $l\{320\}$, $\varepsilon\{511\}$, $b\{010\}$ (Figg. 12—16).

Die Formen l und ε sind nicht völlig sicher. Die Flächen stehen in folgenden Zonenverbänden zu einander:

$a\{100\}$, $\varepsilon\{511\}$, $i\{311\}$, $t\{322\}$, $p\{111\}$, $q\{011\}$, $o\{\bar{1}11\}$.
 $a\{100\}$, $d\{635\}$, $e\{335\}$; $a\{100\}$, $r\{313\}$, $x\{013\}$.
 $l\{320\}$, $i\{311\}$, $r\{313\}$, $e\{335\}$, $q\{011\}$, $s\{\bar{3}53\}$ Zone $[2\bar{3}\bar{3}]$.
 $e\{335\}$, $p\{111\}$, $o\{\bar{1}11\}$; $l\{320\}$, $h\{321\}$, $t\{322\}$.
 $b\{010\}$, $s\{\bar{3}53\}$, $o\{\bar{1}11\}$; $b\{010\}$, $q\{011\}$, $x\{013\}$.
 $b\{010\}$, $p\{111\}$, $r\{313\}$; $b\{010\}$, $h\{321\}$, $i\{311\}$.

a) Sechs Krystalle waren tafelig nach einem Flächenpaare $i\{311\}$; von diesen trug ein ziemlich flächenreicher Krystall (Fig. 12) viel zur endgültigen Lösung der mannigfaltigen Krystallausbildung bei. An einem Krystalle wurde eine gross ausgebildete Fläche $l\{320\}$ durch die Zone $(3\bar{3}5):(311):(320)$ und durch ihren Winkel zu (311) bestimmt; an einem anderen wurde eine kleine Fläche $\varepsilon\{511\}$ beobachtet.

1) Mol.-Gew. 183,09, Mol.-Vol. 110,9606, topische Axen: $\chi = 4,5508$, $\psi = 4,6954$, $\omega = 5,1965$.

b) Ein Krystall wie Fig. 13; von den beiden Formen, die die flache Rückseite des Krystalles bildeten, wurde $i\{3\bar{1}1\}$ durch den ebenen Winkel auf (010) , $(\bar{3}\bar{1}\bar{1}) : (335)$ und durch den Flächenwinkel $(\bar{3}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ bestimmt, die zweite Form $d\{6\bar{3}5\}$ durch die Zone $(\bar{6}\bar{3}5) : (100) : (335)$ und den Winkel $(\bar{6}\bar{3}5) : (\bar{6}\bar{3}5)$.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

c) Vier Krystalle waren Zwillinge nach $\{100\}$, und zwar waren dabei zwei Individuen ähnlicher Ausbildung wie Fig. 13 nach einer Ebene verwachsen, die normal zur c -Axe (Drehungsaxe senkrecht auf $\{100\}$ Fig. 14); $\{\bar{3}\bar{1}\bar{1}\}$ und $\{\bar{3}\bar{1}\bar{1}\}$ bilden einspringende Winkel mit einander, und auf der ebenen Fläche (100) ist eine Zwillingsnaht sichtbar. Die Form $r\{3\bar{1}3\}$ war mit kleinen Flächen nur an zwei dieser Zwillinge zu beobachten [Zone $(\bar{3}\bar{1}\bar{1}) : (335) : (3\bar{1}3)$], und an einem Krystalle eine lange, schmale Fläche von $s\{5\bar{3}3\}$.

d) Drei schlecht ausgebildete Krystalle waren ebenfalls Zwillinge nach $\{100\}$ (Drehungsaxe normal zu $\{100\}$), jedoch nach $\{010\}$ mit einander verwachsen. An diesen Krystallen wurden die Formen a , q , e , o und s bestimmt; $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ und $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ bilden mit $b\{010\}$ fast eine Zone, und die vorn oben gelegenen Flächen $(3\bar{3}5)$ und $(1\bar{1}\bar{1})$ sind zu $\{100\}$ ähnlich geneigt. Wurde die Spaltform $\{010\}$ links und rechts von der Zwillingsgrenze hergestellt, so ergaben sich im Konooskop die vier Axenbilder.

e) An einem theilweise gut ausgebildeten Krystalle (vergl. Fig. 15) waren vorn die Formen o , e , q vorhanden, die hintere Krystallseite wurde durch vier, nicht näher bestimmbare Flächen gebildet, die, wie eine sehr stumpfe Pyramide erscheinend, vielleicht den Formen i und d (vgl. Fig. 13) angehörten; ein zweiter Krystall von ähnlicher Ausbildung zeigte hinten nur zwei Flächen von $i\{3\bar{1}1\}$.

Fig. 15.

Fig. 16.

f) Zwei Krystalle von ganz abweichendem Habitus waren von der Ausbildung wie Fig. 16 auf S. 487. Die Formen $h\{321\}$ und $x\{013\}$ wurden ausser durch ihre Flächenwinkel durch die ebenen Winkel auf (010), die Lage der optischen Axenebene und die Auslöschungsrichtungen auf der Spaltform bestimmt.

Die Form $r\{313\}$ wurde noch an zwei weiteren Krystallen beobachtet, einmal zusammen mit einer grossen Fläche von $p\{111\}$; letzterer Krystall war nach einer Zone $(\bar{1}11):(100)$ langgestreckt.

Die Form $t\{322\}$ endlich war an zwei Krystallen mit je einer Fläche vorhanden; der eine dieser Krystalle zeigte die Combination o, i, t, a, q, e , ebenfalls unsymmetrisch nach einer Zone $o:a$ verlängert und mit einer grossen Fläche von t .

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$(011):(0\bar{1}1) =$	$*95^{\circ}38,5'$	11	—
$(011):(\bar{1}\bar{1}1)$	$*95\ 26,5$	8	—
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$*73\ 40$	3	—
$(010):(011)$	41 47,5	15	$42^{\circ}10,5'$
$(\bar{1}11):(010)$	54 8,5	5	53 25
$(\bar{1}11):(\bar{1}00)$	52 59	4	53 27
$(\bar{1}11):(011)$	37 49,5	6	37 57
$(335):(100)$	59 35,5	1	58 58,5
$(335):(010)$	61 31,5	11	61 43
$(335):(011)$	32 6,5	9	32 33,5
$(335):(0\bar{1}1)$	81 14,5	2	81 55,5
$(335):(\bar{1}11)$	67 3	1	68 46,5
$(335):(\bar{1}\bar{1}1)$	103 8,5	6	101 49
$(311):(100)$	22 37	1	23 17,5
$(311):(010)$	72 54,5	10	72 56,5
$(311):(3\bar{1}1)$	34 2	1	34 7
$(311):(011)$	65 3,5	3	65 18,5
$(311):(0\bar{1}1)$	94 4	2	90 59
$(311):(\bar{1}11)$	103 31	5	103 15,5
$(311):(3\bar{3}5)$	58 29,5	6	58 25,5
$(\bar{3}53):(\bar{3}1\bar{1})$	58 3	1	56 59,5
$(\bar{3}53):(010)$	38 41	2	38 57,5
$(\bar{3}53):(011)$	31 57	1	32 1,5
$(\bar{3}53):(0\bar{1}1)$	107 27,5	1	107 44,5
$(320):(311)$	21 16 approx.	2	21 25
$(511):(311)$	9 21	- 1	8 45
$(635):(6\bar{3}5)$	43 0	- 1	42 5
$(321):(010)$	58 27,5	- 6	58 27,5
$(013):(010)$	70 35	- 3	69 45,5

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
(013):(321) =	66° 0' approx.	1	64° 30'
(313):(335)	20 35,5	- 1	19 42
(313):(010)	75 0	- 1	76 36
(313):(111)	52 0	- 1	49 0
(111):(010)	52 46	2	54 24
(111):(100)	52 32	1	51 41
(111):(111)	75 7	1	74 52
(322):(311)	16 29	1	17 9
(322):(111)	87 2	1	86 6,5
(322):(010)	58 54	1	61 13,5
(311):(311)	27 24	1	—

Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ vollkommen.

Auf der Fläche (311) geht eine Auslöschungsrichtung fast parallel mit der Kante zu (010), und es betragen die ebenen Kantenwinkel zwischen: (010) und (335) 136°, (335) und (011) 85°, (011) und (010) 139°.

Auf der Fläche (010) bildet die Trace der optischen Axenebene mit der Kante (010):(111) 12°, nach vorn oben divergirend. Die zu der ersteren normale Auslöschungsrichtung bildet auf (010) mit der Kante:

(010):(011)	51,5°	} nach vorn unten divergirend,
(010):(335)	15,5	
(010):(311)	23	} nach hinten oben divergirend.
(010):(100)	38° 10'	

Diese letztere Richtung geht fast parallel der Kante (010):(322).

Daraus ergeben sich die folgenden ebenen Kantenwinkel auf (010), deren Werthe mit den approximativ gemessenen genügend übereinstimmen:

zwischen (111) und (011)	129,5°	zwischen (011) und (100)	90° 20'
- (011) - (335)	144	- (011) - (311)	105,5°
- (335) - (311)	144,5	- (111) - (100)	140° 10'
- (311) - (100)	164° 50'	- (111) - (311)	125°
- (335) - (100)	126 20	- (111) - (335)	86,5°

Optische Axenebene normal zu $\{010\}$ (s. o.) und die erste Mittellinie die b -Axe.

Es wurde gemessen in Luft: $2E = 105° 38'$ (für Na). Starke Dispersion der optischen Axen, $\rho < \nu$, und starke, positive Doppelbrechung.

17. Nitrobenzol-*p*-diazopiperidid $p.C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ N=N-NC_6H_{10} \end{smallmatrix}$.

Spec. Gew. 1,305 Ries.

Aus der nach Wallach (Lieb. Ann. 235, 263) dargestellten, rohen Verbindung waren durch einfaches Umkrystallisiren keine messbaren Krystalle zu erhalten (nach

Wallach entstehen unter günstigen Bedingungen langnadelige Krystalle vom Schmelzpunkte 96° — 97° . Die Verbindung ist in kalten, concentrirten Säuren unverändert löslich und scheidet sich durch Natronlauge wieder ab. Wurden durch die alkalische Lösung Wasserdämpfe geleitet, so ging eine geringe Menge reiner Substanz mit über.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,8804 : 1 : 1,907.$$

Fig. 17.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$ und $o\{211\}$ (Fig. 17).

Aus Aceton in röthlichbraunen bis hellgelben, nach $c\{001\}$ dünntafeligen Krystallen vom Schmelzpunkte $103,5^{\circ}$ — $104^{\circ 1)}$. An diesen zum Theil grossen, aber wenig vollkommen ausgebildeten Krystallen war die Pyramide, der dünnen Beschaffenheit der Krystalle wegen, nur vereinzelt messbar.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$(110) : (\bar{1}10) =$	$56^{\circ} 1'$	15	—
$(211) : (001)$	$68^{\circ} 57'$	2	—
$(110) : (100)$	$62^{\circ} 15'$	1	$61^{\circ} 59,5'$
$(211) : (21\bar{1})$	$41^{\circ} 52'$	1	$42^{\circ} 6'$
$(211) : (110)$	$28^{\circ} 0'$	1	$27^{\circ} 54,5'$
$(211) : (1\bar{1}0)$	$104^{\circ} 4,5'$	2	$104^{\circ} 11'$

Die Krystalle sind sehr spröde; auf der Basis gehen die Spaltrisse parallel den Flächen der Prismenzone.

Die optische Axenebene ist $\{100\}$ und die zweite Mittellinie die c -Axe. In α -Bromnaphthalin wurde gemessen:

$$2H_0 = 108^{\circ} 13' \text{ (für Na-Licht).}$$

Doppelbrechung sehr stark.

Deutlicher Pleochroismus: Schwingungen parallel der a -Axe grünlichgelb bis röthlichbraun, parallel der b -Axe hell gelblichgrün.

Für diese Verbindung ist

$$\text{Mol.-Gew. } 234,30, \text{ spec. Gew. } 1,305, \text{ Mol.-Vol. } 179,54$$

und die topischen Axen

$$\chi = 6,9299 \quad \psi = 3,6859 \quad \omega = 7,0290.$$

1) Dünne Blättchen, aus Alkoholäther erhalten, zeigten keinen exacten Schmelzpunkt: 104° — 103° .