XXVII. Ueber die krystallographischen Beziehungen einiger Bromderivate des Anhydroecgonins.

Von

Arthur Eichengrün in Aachen.

(Mittheilung aus dem mineralogischen Institut der kgl. techn. Hochschule.)

(Mit 3 Textfiguren.)

Vor einiger Zeit berichtete ich an anderer Stelle*) in Gemeinschaft mit Herrn A. Einhorn über die bromwasserstoffsauen und salzsauren Salze zweier Bromderivate des Anhydroecgonins, welche wir bei der Darstellung des Dihydrobenzaldehyds erhielten, nämlich des Anhydroecgonindibromids und des β -Lactons des α -Bromecgonins. Diese Salze krystallisiren sämmtlich in zwei verschiedenen Abänderungen, einer wasserhaltigen tetragonalen und einer wasserfreien monoklinen, und zeigen die Glieder je einer dieser Reihen unter sich eine solch' ausserordentliche Aehnlichkeit, dass eine Unterscheidung ohne Zuhülfenahme der Schmelzpunktbestimmung nicht möglich ist. Da nun ausserdem ein mit diesen Substanzen chemisch nahe verwandter ebenfalls von uns dargestellter**) Körper, das bromwasserstoffsaurer Anhydroecgoninhydrobromid, in Ausbildung seiner Krystalle gleichfalls mit den Gliedern der monoklinen Reihe völlig übereinstimmt, unternahm ich die krystallographische Untersuchung der verschiedenen Salze, um zu entscheiden, ob ihre Krystallformen in ebenso nahem Zusammenhange stehen, wie ihre chemischen Eigenschaften, bezw. welchen morphotropischen Einfluss der Austritt von Bromwasserstoff oder der Umtausch von Brom gegen Wasserstoff in der Seitenkette des Anhydroecgonindibromids auf die Krystallgestalt habe. Die Messungen waren mit grossen Schwierig-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, **23**, 2870.

) l. c. **23, 2888.

keiten verknüpft, da einerseits die monoklinen Krystalle, trotzdem dieselben in durchweg gut ausgebildeten Exemplaren erhalten wurden, meist infolge ihrer gewölbten oder geknickten Flächen sehr schwankende Werthe ergaben, so dass nur die Mittelwerthe einer sehr grossen Anzahl von Messungen zur Berechnung benutzt werden konnten, andererseits die wasserhaltigen tetragonalen Krystalle so schnell verwitterten und dadurch zur Messung unbrauchbar wurden, dass ich dieselben sofort aus der Lösung auf das Goniometer zu bringen gezwungen war, wobei aber entweder bei ungenügendem Abtrocknen durch anhaftende Mutterlauge falsche Reflexe erhalten, oder bei vollständiger Trocknung die Krystalle durch die strahlende Wärme der Lichtquelle so schnell matt wurden, dass an ein und demselben Exemplare nie mehr als eine Zone durchgemessen werden konnte.

Die erhaltenen Endresultate sind jedoch in Folge der grossen Anzahl gemessener Krystalle hinreichend genau, um über die oben gestellte Frage befriedigenden Aufschluss zu geben.

Bromwasserstoffsäures Anhydroecgonindibromid,

Es entsteht durch Zersetzung seines, durch Einwirkung von Brom auf Anhydroecgoninchlorhydrat erhaltenen Perbromids, beim Kochen des letzteren mit Alkohol, Eisessig oder besser mit Wasser, unter Durchleiten eines Dampfstromes. Aus der alkoholischen oder essigsäuren Lösung werden stets Krystalle des monoklinen Systems, aus der wässerigen Lösung dagegen, je nach Concentration, monokline oder tetragonale Krystalle erhalten, welche letztere drei Moleküle Wasser enthalten.

Tetragonale Form (Hydrat mit $3H_2O$).

Schmelzpunkt 182° — 183° .

$$a : c = 1 : 2,2373.$$

Beobachtete Formen: $p = \{111\}$, $c = \{001\}$, $\omega = \{557\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$84^{\circ} 47' 30''$	$84^{\circ} 44' - 84^{\circ} 51'$
$p : p' = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$35^{\circ} 4'$	$35 40$	$35 5 - 35 45$
$p : c = (111) : (001) =$	$72 28$	$72 24$	$72 13 - 72 25$
$\omega : \omega = (557) : (\bar{5}\bar{5}\bar{7}) =$	$80 34$	$80 22$	$80 6 - 80 3$
$\omega : \omega' = (557) : (5\bar{5}\bar{7}) =$	$47 46$	$48 11$	$48 2 - 48 24$
$\omega : c = (557) : (001) =$	$66 7$	$66 2$	$65 30 - 66 20$

Die kleineren, 1—2 mm grossen Krystalle sind meist wohlausgebildete Doppelpyramiden, welche häufig durch gleichzeitiges Auftreten der Flächen von $\{557\}$ gerundet und durch die Endflächen abgestumpft sind. Sie sind

selten nach beiden Seiten gleichmässig ausgebildet, sondern stellen meist nur an der Spitze abgeschnittene Pyramiden, die auf einer schmalen, durch die untere Pyramide und die Basalfläche gebildeten Platte sitzt, dar. Die grösseren Krystalle, welche bis zu 1 cm Kantenlänge erhalten wurden, bilden stets stark abgestumpfte Pyramiden oder dünne Platten, die häufig treppenförmig aufeinander gelagert sind.

Fig. 1.

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Endfläche (001). Das optisch einaxige Interferenzbild ist ungestört; der optische Charakter negativ. Die Krystalle verwittern ausserordentlich leicht an der Luft unter Abgabe von 3 Mol. H_2O . Sie zerfallen hierbei nicht, werden jedoch milchweiss und undurchsichtig. In einem feuchten Präparatenglase aufbewahrt, halten sie sich monatelang unverändert und durchsichtig.

Monokline Form (wasserfrei).

Schmelzpunkt $+870-+880$.

$$a:b:c = 1,8065:1:3,3204;$$

$$\beta = 89^\circ 47'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $s = \{101\}$, $a = \{100\}$, $r = \{10\bar{1}\}$, $m = \{110\}$, $n = \{11\bar{2}\}$.

	Gefunden:	Berechnet:	Grenzwerte:
$a:s = (100):(101) = 28^\circ 30'$	—	—	$28^\circ 16' - 28^\circ 30'$
$a:r = (100):(10\bar{1}) = 28\ 36$	—	$28^\circ 36'$	$28\ 31 - 28\ 59$
$c:s = (001):(101) = 64\ 17$	—	—	$64\ 15 - 64\ 30$
$c:r = (00\bar{1}):(10\bar{1}) = 64\ 34$	—	$64\ 37$	$64\ 20 - 64\ 55$
$r:s = (10\bar{1}):(101) = 57\ 15$	—	$57\ 6$	$57\ 9 - 57\ 50$
$m:m = (110):(\bar{1}10) = 57\ 54$	—	$57\ 56$	$57\ 50 - 57\ 58$
$a:m = (100):(110) = 64\ 2$	—	—	$60\ 52 - 64\ 12$
$m:c = (110):(001) = 89\ 47$	—	$89\ 54$	$89\ 35 - 89\ 57$
$m:c' = (110):(00\bar{1}) = 90\ 12$	—	$90\ 6$	$89\ 57 - 90\ 30$
$c:n = (00\bar{1}):(11\bar{2}) = 62\ 31$	—	$62\ 18$	$62\ 24 - 62\ 45$
$n:m = (11\bar{2}):(110) = 27\ 41$	—	$27\ 48$	$27\ 21 - 27\ 57$

Fig. 2.

Die farblosen oder durch geringe Mengen Brom schwach gelb gefärbten Krystalle sind gestreckt nach der Axe b , häufig flach nach a $\{100\}$, die kleineren meist langsäulenförmig ausgebildet; bei den grösseren ist $n\{11\bar{2}\}$ häufig mit sämtlichen Flächen vertreten.

Die Ebene der optischen Axen ist normal zur Symmetrieebene und nahezu parallel der Fläche $c = \{001\}$. Die erste Mittellinie weicht nicht

merklich von der Axe a ab, so dass in optischer Hinsicht die Krystalle einen durchaus rhombischen Eindruck machen. Bei den grösseren Krystallen sind die übrigen Querflächen stärker als a ausgebildet und dieselben deshalb zur optischen Untersuchung nicht geeignet. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Salzsaures Anhydroecgonindibromid,
 $C_8H_7N(CH_3) - CHBr - CHBr - COOH \cdot HCl$.

Dasselbe entsteht beim Schütteln der wässerigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Chlorsilber. Es wurde ebenfalls in zwei Formen erhalten, doch wurde leider der ganze Vorrath an tetragonalen, 3 Mol. H_2O haltenden Krystallen zu chemischen Zwecken verbraucht, ehe eine krystallographische Bestimmung möglich war. Ihr Habitus war völlig der gleiche wie der der oben beschriebenen tetragonalen Krystalle; der Schmelzpunkt lag bei 168° — 169° .

Monokline Form (wasserfrei).

Schmelzpunkt 173° — 174° .

$$a:b:c = 4,6003:1:3,3924;$$

$$\beta = 89^{\circ}43'.$$

Beobachtete Formen: $u = \{102\}$, $t = \{10\bar{2}\}$, $a = \{100\}$, $m = \{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$t : m = (10\bar{2}):(\bar{1}10) =$	—	$67^{\circ}23'$	$67^{\circ}10' - 67^{\circ}39'$
$t : u = (10\bar{2}):(102) =$	—	$86 \ 40$	$86 \ 34 - 86 \ 49$
$m : m = (\bar{1}10):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$64^{\circ} \ 0'$	$64 \ 8$	$63 \ 54 - 64 \ 28$
$a : m = (100):(\bar{1}10) =$	—	$58 \ 0$	$57 \ 39 - 58 \ 35$

Der Habitus der Krystalle ist zwar ähnlich dem der vorher beschriebenen monoklinen Form, doch besitzen sie in Folge des vollständigen Fehlens der Fläche $c = \{001\}$ und der unvollkommenen Ausbildung von $a = \{100\}$ eine weit flachere Gestalt. Auch weicht die Axe a stark von den fast übereinstimmenden Werthen der übrigen analog zusammengesetzten Bromverbindungen ab. Die Flächen t und u correspondiren nicht mit den Flächen $r = \{10\bar{1}\}$ und $s = \{101\}$ der letzteren, wie die Winkelwerthe sofort zeigen. Giebt man ihnen jedoch das Symbol $\{10\bar{2}\}$ bzw. $\{102\}$, so ergiebt sich das obige Axenverhältniss, welches den Axenverhältnissen der übrigen monoklinen Krystalle entspricht.

Die Krystalle sind farblos, aber trüb und wenig durchsichtig.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

Bromwasserstoffsäures β -Lacton des α -Bromægonins,

Trägt man in eine kalte, höchst concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser unter Verreiben ein Salz des Anhydroægonindibromids in feingepulvertem Zustande ein, saugt die ausfallende weisse Krystallmasse ab, löst in wenig Wasser und versetzt mit Bromwasserstoffsäure, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Lösung tetragonale, 3 Mol. Wasser haltende, beim Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade dagegen monokline, wasserfreie Krystalle des bromwasserstoffsäuren β -Lactons des α -Bromægonins.

Fig. 3.

Tetragonale Form (Hydrat mit $3H_2O$). Schmelzpunkt 210° — 211° .

$$a : c = 1 : 2,3620.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $p = \{111\}$, $o = \{112\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$p : p = (111):(1\bar{1}1) = 85^{\circ} 47'$	$85^{\circ} 45'$	$85^{\circ} 4' - 85^{\circ} 24'$	
$p : p' = (111):(11\bar{1}) = 33^{\circ} 22'$	—	—	
$p : c = (111):(001) = 73^{\circ} 19'$	—	—	
$o : o = (112):(1\bar{1}2) = 74^{\circ} 42'$	$74^{\circ} 52'$	$74^{\circ} 43' - 75^{\circ} 5'$	
$o : o' = (112):(11\bar{2}) = 61^{\circ} 55'$	$61^{\circ} 54'$	$61^{\circ} 43' - 61^{\circ} 55'$	
$o : c = (112):(001) = \text{—}$	$59^{\circ} 5'$	$59^{\circ} 0' - 59^{\circ} 7'$	

Die Krystalle bilden meist kleine Pyramiden von 4 — $1\frac{1}{2}$ mm Kantenlänge. Spaltbarkeit war nicht zu bemerken. Die Krystalle sind optisch negativ; das Kreuz des Interferenzbildes öffnet sich kaum.

Monokline Form (wasserfrei).Schmelzpunkt 215° — 216° .

$$a : b : c = 1,8065 : 1 : 3,3650;$$

$$\beta = 89^{\circ} 39'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $s = \{101\}$, $r = \{10\bar{1}\}$, $m = \{110\}$, $n = \{11\bar{2}\}$.

	Berechnet :	Beobachtet :	Grenzwerte :
$a : s = (100):(101) = \text{---}$		$28^{\circ} 9'$	$28^{\circ} 6' - 28^{\circ} 10'$
$c : s = (001):(101) = \text{---}$		$61\ 30$	$61\ 24 - 61\ 38$
$a : r = (100):(10\bar{1}) = 28^{\circ} 48'$		$28\ 47$	$28\ 40 - 28\ 25$
$c' : r = (00\bar{1}):(10\bar{1}) = 62\ 3$		$62\ 3$	$61\ 56 - 62\ 44$

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	57° 56'	57° 44' — 58° 13'
$a : m = (100) : (110) =$	64° 2'	64 4	64 0 — 64 15
$m : c = (110) : (001) =$	89 50	89 50	89 50 — 89 54
$m : c' = (110) : (00\bar{1}) =$	90 10	90 10	90 10 — 90 12
$c' : n = (00\bar{1}) : (11\bar{2}) =$	62 39 30"	62 32	62 32 — 62 33
$n : m = (11\bar{2}) : (110) =$	27 30 30	27 40	27 38 — 27 43
$n : n = (11\bar{2}) : (\bar{1}12) =$	78 0	78 29	

Die Krystalle entsprechen in jeder Hinsicht den monoklinen Formen des bromwasserstoffs. Dibromids, sind jedoch meist durch Ausdehnung in der Richtung der Axe b etwas mehr säulenförmig ausgebildet. Die Ebene der optischen Axen ist, wie dort, fast parallel der Fläche $c = \{001\}$. Die Grösse der durchsichtigen, stark glänzenden Krystalle ist sehr verschieden, es wurden solche von fast mikroskopischer Grösse bis zu 1 cm Länge und fast $\frac{1}{2}$ cm Breite erhalten. Sehr häufig wurden Durchwachsungen zweier oder mehrerer Krystalle beobachtet. Die Fläche $m = \{110\}$ war stets sehr stark ausgebildet, $n = \{11\bar{2}\}$ trat nur selten auf.

Salzsaures β -Lacton des α -Bromecgonins,

Dasselbe entsteht analog dem bromwasserstoffsäuren Salze beim Zusetze von Salzsäure zu dem Reactionsproduct aus Anhydroecgonindibromid und Alkalicarbonat. Die tetragonalen Krystalle enthalten ebenfalls 3 Mol. H_2O , während die monoklinen wasserfrei sind.

Tetragonale Form (Hydrat mit $3H_2O$).

Schmelzpunkt 197°—198°.

$$a : c = 1 : 2,2850.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $o = \{112\}$, $q = \{778\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$q : q = (778) : (\bar{7}78) =$	83° 47'	83° 54'	83° 39' — 84° 4'
$q : q' = (778) : (77\bar{8}) =$	38 58	39 27	39 7 — 39 47
$q : c = (778) : (001) =$	70 34	70 20	70 7 — 70 35
$o : o = (112) : (1\bar{1}2) =$	—	73 54 30"	73 53 — 73 56
$o : o' = (112) : (11\bar{2}) =$	63 32	63 16	62 54 — 63 40
$o : c = (112) : (001) =$	58 14	58 24	58 10 — 58 55
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) =$	85 2	—	—

Die Krystalle sind meist plattenförmig ausgebildet; die kleineren, mehr oktaëderartigen zeigen gewöhnlich die spitze und stumpfe Pyramide und

die Basis zu gleicher Zeit. Die Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ ist sehr vollkommen. Der Fläche o wurde das Symbol (112) gegeben, da der entsprechende Werth für die Axe c 1,4425 völlig dem Werthe 1,4840 entspricht, welchen die Fläche $o = \{112\}$ beim bromwasserstoffs. Salze ergibt. Der Winkel für die nicht auftretende primäre Gestalt $p\{111\}$ berechnet sich alsdann auf $85^\circ 2'$, der Werth für c auf 2,2850.

Monokline Form (wasserfrei).

Schmelzpunkt $202^\circ - 203^\circ$.

$$a : b : c = 1,8250 : 1 : 3,4780 ;$$

$$\beta = 88^\circ 57'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $x = \{10.0.11\}$, $r = \{10\bar{1}\}$, $y = \{10\bar{2}\}$, $z = \{509\}$, $m = \{110\}$, $n = \{11\bar{2}\}$.

		Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$a : r =$	$(100):(10\bar{1})$	$=$	$27^\circ 54'$	$27^\circ 40' - 28^\circ 12'$
$a : x =$	$(100):(10.0.11)$	$=$	$29^\circ 43' 45''$	$29^\circ 47' - 28^\circ 55' - 30^\circ 17'$
$c' : r =$	$(00\bar{1}):(10\bar{1})$	$=$	$63^\circ 9'$	$62^\circ 43' - 63^\circ 30'$
$c : x =$	$(001):(10.0.11)$	$=$	$59^\circ 13' 15''$	$59^\circ 10' - 58^\circ 34' - 60^\circ 28'$
$r : x =$	$(10\bar{1}):(10.0.11)$	$=$	$57^\circ 37' 45''$	$57^\circ 44' - 56^\circ 50' - 58^\circ 40'$
$m : m =$	$(110):(\bar{1}10)$	$=$	$57^\circ 28'$	$57^\circ 26' - 57^\circ 2' - 57^\circ 45'$
$a : m =$	$(100):(110)$	$=$	$64^\circ 16'$	$60^\circ 49' - 64^\circ 23'$
$m : c =$	$(110):(001)$	$=$	$89^\circ 29' 40''$	$89^\circ 30' - 89^\circ 20' - 89^\circ 45'$
$c : y =$	$(001):(10\bar{2})$	$=$	$44^\circ 7'$	$43^\circ 46' - 43^\circ 11' - 43^\circ 56'$
$y : r =$	$(10\bar{2}):(10\bar{1})$	$=$	$49^\circ 2'$	$48^\circ 36' - 48^\circ 10' - 49^\circ 22'$
$x : z =$	$(10.0.11):(509)$	$=$	$43^\circ 8' 45''$	$44^\circ 4' - 44^\circ 27' - 45^\circ 3'$
$c : z =$	$(001):(509)$	$=$	$46^\circ 4' 30''$	$46^\circ 25' - 46^\circ 10' - 46^\circ 35'$
$n : n =$	$(11\bar{2}):(\bar{1}12)$	$=$	$76^\circ 26'$	$77^\circ 24' - 77^\circ 12' - 77^\circ 30'$
$n : y =$	$(11\bar{2}):(10\bar{2})$	$=$	$51^\circ 47'$	$51^\circ 20' - 51^\circ 0' - 51^\circ 26'$

Die grösseren Krystalle zeigen nur die Flächen a , c , r , x und m , die kleineren dagegen auch die übrigen oben angegebenen Flächen, doch ist beim Auftreten der Querflächen y und z die Fläche a niemals, beim Auftreten von n das Prisma m nur in einem Falle beobachtet worden. Da die Krystalle eine ausgeprägt säulenförmige Ausbildung zeigten, waren die kleineren nadelförmigen Exemplare, an welchen die Nebenflächen beobachtet wurden, durch das gleichzeitige Auftreten der vielen Querflächen stark gerundet und ergaben deshalb, wie die weit auseinander liegenden Grenzwerte zeigen, schlechte Messungsergebnisse für die Nebenflächen.

Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass den Flächen z und y ein anderes Symbol zukommt, als (509) und $(10\bar{2})$, in welchem letzterem Falle auch n nicht $= (11\bar{2})$ sein würde. Die Krystalle sind meist büschelförmig verwachsen, ihre Grösse schwankt von Haarsdicke bis zu 4 mm Durchmesser in der Richtung der Axe c . Sie haben ausserordentlich starkes Licht-

brechungsvermögen; ihr optisches Verhalten stimmt mit dem des bromwasserstoffsäuren Salzes überein, d. h. optische Axenebene fast genau der Ebene $c\{001\}$ entsprechend.

Bromwasserstoffsäures Anhydroecgoninhydrobromid,

Dieser Körper entsteht bei sechs- bis siebentägiger Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Anhydroecgonin unter Druck und bei einer Temperatur von 100° . Es ist noch nicht entschieden, ob ihm die Formel

oder

zuzuschreiben ist. Wasserhaltig wurde derselbe nicht erhalten. Die wasserfreien monoklinen Krystalle zeigen den Habitus der oben beschriebenen Körper, machen jedoch einen mehr rhombischen Eindruck und zeigen fast stets Skelettbildung im Innern. Schmelzpunkt 250° .

$$a : b : c = 1,8229 : 1 : 3,3456;$$

$$\beta = 89^\circ 44' 30''.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $q = \{103\}$, $v = \{10\bar{3}\}$, $m = \{110\}$.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzwerte:
$a : q = (100):(103) =$	$58^\circ 38'$	$58^\circ 34'$	$58^\circ 26' - 58^\circ 44'$
$a : v = (100):(10\bar{3}) =$	$58 \ 57$	$59 \ 4$	$58 \ 50 - 59 \ 16$
$q : v = (103):(10\bar{3}) =$	$—$	$62 \ 25$	$62 \ 13 - 62 \ 35$
$a : m = (100):(110) =$	$—$	$61 \ 15$	$60 \ 23 - 61 \ 55$
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	$58 \ 30$	$58 \ 40$	$58 \ 10 - 59 \ 13$
$q : m = (103):(110) =$	$—$	$75 \ 30$	$75 \ 27 - 75 \ 32$
$a : s = (100):(104) =$	$28 \ 52$	$—$	$—$

Die Domenflächen q und v entsprechen, wie die Winkel zeigen, nicht den Flächen $s = \{104\}$ und $r = \{10\bar{4}\}$ des Dibromids, ihr Symbol ist vielmehr $\{103\}$ bzw. $\{10\bar{3}\}$.

Die Fläche $c = \{001\}$, sowie Pyramidenflächen wurden nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie ist fast normal zur Querfläche $\{100\}$.

Die morphotropischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Körpern werden durch folgende Vergleichstabelle dargelegt.

Hydrate mit $3H_2O$.

$C_5H_7N(CH_3)-$	Axenverhältniss: $(111):(1\bar{1}1)$		Schmelzp.:	Differenz:
$— CHBr-CHBr-COOH.HCl$	$—$	$—$	169°	
$— CHBr-CHBr-COOH.HBr$	$1 : 2,2373$	$84^\circ 48'$	183	14°
$— CH-CHBr-COO.HCl$	$1 : 2,2850$	$85 \ 2$	197	14
$— \underline{CH-CHBr-COO.HBr}$	$1 : 2,3620$	$85 \ 17$	211	14

Wasserfreie Körper.

$C_5H_7N(CH_3)-$	Axenverhältniss:	$\beta:$	(110): ($\bar{1}10$)	(100): (110)	(100): (101)	Schmp.:	Diff.:
-CHBr-CHBr-COOH.HCl	4,6003:4:3,3924	89°43'				174°0	
-CHBr-CHBr-COOH.HBr	4,8065:4:3,3204	89°47'	57°56'	61°2'	28°36'	188	140
-CH-CHBr-COO.HCl	4,8250:4:3,4780	88°57'	57°28'	61°16'	27°54'	202	14
-CH-CHBr-COO.HBr	4,8065:4:3,3650	89°39'	57°56'	61°2'	28°9'	216	14
-CHBr-CH ₂ -COOH.HBr	4,8229:4:3,3456	89°41,5'	58°30'	61°15'	28°52'	250	34

Es zeigt sich auf den ersten Blick, in welch' engem Zusammenhange die Krystallformen der verschiedenen Salze stehen, deren chemische Verwandtschaft sich auch durch das auffallend proportionale Aufsteigen der Schmelzpunkte kundgibt. Eine ähnliche Proportionalität zeigt sich auch bei der Krystallform der tetragonalen Reihe, da die Werthe für die Axe a gleichmässig um circa 0,06, für den Winkel (111):(1 $\bar{1}$ 1) um circa 15' aufsteigen. Bei den monoklinen Formen der wasserfreien Körper ist zwar eine eigentliche Proportionalität nicht zu bemerken, doch ist die Variation der Krystallform, welche die chemische Aenderung im Molekül hervorbringt, mit Ausnahme des Werthes für a beim salzsauren Dibromid eine sehr geringe, so dass, bei gleicher Ausnahme, die Schwankungen der Axe a 0,018, der Axe c 0,1624 und des $\angle \beta$ 0°49' nicht übersteigen. Noch geringer sind die Schwankungen der Winkel, welche die von den Aenderungen des Winkels β nicht beeinflusste Fläche m mit den Pinakoid- und Pyramidenflächen bildet, also die Winkel $m:m$, $a:m$, $c:m$ und $n:m$. Bei der grossen, theils durch Interferenzerscheinungen, theils durch unvollkommene Ausbildung und Abrundung der Krystalle hervorgerufenen Ungenauigkeit mancher erhaltener Werthe, deren Grenzwerte oft um 1°—2° auseinander liegen, ist es nicht ausgeschlossen, dass die Aehnlichkeit der Krystallform noch eine viel grössere ist. Jedenfalls genügen aber die angeführten Zahlen, um zu zeigen, dass der Austausch oder Austritt von Brom oder Bromwasserstoff in der Seitenkette des Anhydroecgonindibromids trotz der verhältnissmässig grossen Aenderung der Molekulargrösse von sehr geringem Einflusse auf die Krystallform ist.