V. Krystallographische Untersuchung organischer Halogenverbindungen.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Cl, Br und J.

Von

B. Goßner in München.

Chlor, Brom und Jod werden infolge ihrer chemischen Analogie in ihren Verbindungen als isomorph betrachtet. Es geschieht dies wohl mit Recht, wenn auch die Betrachtung des beobachteten Tatsachenmaterials ergibt, daß diese Isomorphie häufig nicht direct zutage tritt. Aus der Zahl der anorganischen Verbindungen erläutern die Isomorphieverhältnisse folgende Reihen. Die Reihe: Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , Cu_2J_2 stellt einen der seltenen Fälle dar, in denen directe Isomorphie von Cl, Br und J beobachtet ist. Dagegen sind zwar $PbCl_2$ und $PbBr_2$ isomorph (rhombisch), abweichend davon verhält sich jedoch das Jodid (hexagonal); ebenso sind SnJ_4 (kubisch) und $SnBr_4$ (rhombisch oder monoklin) nicht direct isomorph. $AgCl$, $AgBr$ (kubisch), AgJ (hexagonal) und $TlCl$, $TlBr$ (kubisch), TlJ (rhombisch ?) zeigen eine ähnliche Erscheinung; doch ist hier bei den Jodiden noch eine zweite kubische Form bekannt. NH_4Cl und NH_4J sind wohl nicht direct isomorph, mischen sich dagegen innerhalb bestimmter Grenzen. Bei den Sauerstoffsalzen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich: $(ClO_3)_2Ba.H_2O$, $(BrO_3)_2Ba.H_2O$ und $(JO_3)_2Ba.H_2O$ sind krystallographisch ganz analog; also jedenfalls isomorph. Dagegen weicht JO_3Ag (rhombisch) von ClO_3Ag und BrO_3Ag (tetragonal) ab. ClO_3K , BrO_3K , JO_3K sind alle drei verschieden. ClO_3Na und BrO_3Na krystallisieren kubisch, JO_3Na dagegen rhombisch.

Man sieht, das Verhalten von Cl, Br, J ist ganz analog der Erscheinung, die wir früher bei den Salzen von NH_4 , K, Rb, Cs beobachteten¹⁾. Wir haben bei diesen Salzen oft scheinbares Fehlen von Isomorphie; doch lassen sich die fehlenden Formen immer nachweisen, sei es in Mischungen, sei es durch directe Beobachtung unter veränderten Bedingungen. Auf

1) S. die vorhergehende Abhandlung.

dieselbe Weise ist jedenfalls auch das Verhalten von Chlor, Brom und Jod zu erklären, wenn auch das Beobachtungsmaterial in Form von Mischungsversuchen, die die Annahme von Dimorphie stützen würden, hier bis jetzt geringer ist. Der Grund dafür ist leicht einzusehen und liegt darin, daß Mischversuche infolge der Schwerlöslichkeit nicht leicht anzustellen sind und daß außerdem die Untersuchung der Dichte, als Mittel zum Nachweis der Mischbarkeit, nur schwer mit der nötigen Genauigkeit durchzuführen ist, weil die Schwebemethode versagt.

Aus der organischen Chemie sind nur wenige, vollständig untersuchte Reihen zur Beleuchtung der Isomorphieverhältnisse von Chlor, Brom und Jod bekannt. Eine dieser wenigen Reihen, in der alle drei Glieder vollständig krystallographisch untersucht sind, stellt die Gruppe p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodacetanilid¹⁾ dar. Hierbei erscheint die Brom- und Jodverbindung als isomorph, während die Chlorverbindung abweicht. Daß hier das Verhalten durch Dimorphie zu erklären ist, ist höchst wahrscheinlich gemacht dadurch, daß bei den drei Körpern labile Modificationen beobachtet wurden.

Dagegen ist bis jetzt keine Reihe bekannt, in der alle drei Glieder, gebildet von drei analogen halogensubstituierten organischen Körpern, direct isomorph erscheinen. Es bestand Aussicht, diese Lücke auszufüllen und eine vollständige isomorphe Reihe zu finden in den drei Substitutionsproducten, die aus Bromnitrophenol von der Constitution

durch den weiteren Eintritt eines Chlor- bzw. Brom- oder Jodatoms an derselben Stelle entstehen. Es sind dies die Körper von der Constitution:

Chlorbromnitrophenol Bibromnitrophenol Jodbromnitrophenol.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. P. v. Groth habe ich die krystallographische Untersuchung der drei Körper unternommen. Die Untersuchungen sind zum Teil ganz neu, zum Teil sollen sie ältere Beobachtungen durch neue, genauere ersetzen. In der Tat hat es sich ergeben, daß die drei Körper eine vollständige isomorphe Reihe bilden, die erste vollständig untersuchte Reihe in der organischen Chemie, in der Chlor, Brom und Jod als direct isomorph erscheinen. Die Körper gestatteten nicht nur ziemlich gute Messungen, sondern — wegen der Verwendbarkeit der Schwebemethode — auch eine genaue Ermittlung der Dichte. Wir haben hier

1) Betreffs Literatur s. diese Zeitschr. 1903, **38**, 456 und **37**, 469.

zum ersten Male bei allen drei Halogeniden jene Größen mit genügender Genauigkeit, die die topischen Axenverhältnisse zu berechnen gestatten.

Bibromnitrophenol wurde von Arzruni¹⁾ gemessen. Aus Mangel an hinreichendem Material wurde eine neue krystallographische Untersuchung nicht unternommen. Zum Vergleiche sind die Messungen Arzrunis angeführt.

Jodbromnitrophenol wurde von Groth²⁾ gemessen. Das untersuchte Material ließ eine neue Krystallisation als wünschenswert erscheinen und in der Tat wurden bessere Krystalle erhalten, die eine genaue Bestimmung der Dichte gestatteten und auch neu gemessen wurden.

Zur Untersuchung von Chlorbromnitrophenol lieferte Herr Prof. Willstätter auf Ansuchen von Herrn Prof. P. v. Groth gütigst das Material. Für die Überlassung dieses Körpers, dessen Darstellung sich ziemlich langwierig gestaltete, sei Herrn Prof. Willstätter bestens gedankt.

Die drei Körper besitzen ein sehr gutes Krystallisationsvermögen. Es war dadurch der Gedanke nahe gelegt, aus möglichst guten Beobachtungen sehr genau die vergleichbaren Größen (topischen Axen) ermitteln zu können, um in ihnen vielleicht eine einfache rechnerische Beziehung zu finden. Es zeigte sich bald, daß die hierfür nötige Genauigkeit der krystallographischen Messungen nicht zu erreichen war. Chlorbromnitrophenol insbesondere zeigte zwar sehr gute Messungswerte, insofern als die entsprechenden Messungen bei einem und demselben Krystalle sehr gut übereinstimmten, auch mit den berechneten Werten. Aber bei verschiedenen Krystallen zeigten dieselben Winkel ziemlich bedeutende Schwankungen, trotzdem die Reflexe gut waren und dieselbe Genauigkeit erlaubten. Nach der Ursache dieser Erscheinung wurde nicht näher geforscht. Sie erklärt sich vielleicht im Lichte der Untersuchungen von Miers³⁾ über die Variation der Krystallwinkel. Hierdurch wäre auch der Weg gewiesen, die Ursache zu beseitigen. Zahlreiche, sorgfältige Krystallisationsversuche würden wohl genauere Resultate liefern. Aus Mangel an Zeit mußte davon abgesehen werden. Trotzdem sind die Werte in der vergleichenden Tabelle ziemlich genau und entsprechen sicher dem üblichen Genauigkeitsgrade bei derartigen Untersuchungen.

Es sind noch einige Bemerkungen anzuführen bezüglich der Bestimmung des spezifischen Gewichtes, für das bei Berechnung der topischen Axen eine ziemliche Genauigkeit erforderlich ist. Im vorliegenden Falle beträgt der Fehler wenige Einheiten der dritten Decimale. Die Bestimmung geschah nach der Schwebemethode mit der Westphalschen Wage, die sich bei

1) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 436.

2) Ebenda 437.

3) Diese Zeitschr. 1904, **39**, 220.

der Controlle ohne merklichen Fehler erwies. Als Schwebeflüssigkeit wurde Thouletsche Lösung verwendet. Die Schwebeflüssigkeit wurde in einem Reagensglase gemischt, unter gleichzeitiger Verwendung mehrerer Krystalsplitter. Sie schwebten immer fast alle gleichzeitig, was auf eine große Reinheit der vollkommen klaren Splitter hindeutete. Die möglichst rasche Wägung der Flüssigkeit mit dem Senkkörper geschah in einem Glase von der halben Höhe eines gewöhnlichen Reagensglases. Eine Hauptfehlerquelle bei diesem Verfahren ist, daß die Temperatur der Flüssigkeit während des Schwebens und während des Wägens nicht dieselbe ist. Verursacht wird der Fehler dadurch, daß man mit der Hand zu viel Körperwärme zuführt, die beim Stehen wieder weggeht. Das Resultat ist, daß der Wert zu hoch gefunden wird. Bei Methylenjodid kann schon nach zwei Minuten der Senkkörper soweit steigen, daß man ein Gewicht entsprechend 0,003 auflegen muß. Der Fehler läßt sich jedoch leicht verringern, wenn man die Körperwärme möglichst fern hält und rasch operiert, was ja die Westphalsche Wage besser erlaubt als die Anwendung eines Pyknometers. In unserem speciellen Falle ist nun der Fehler besonders gering, da Thouletsche Lösung einen geringen Ausdehnungscoefficienten besitzt.

Die Resultate der Dichtebestimmung der drei Körper sind folgende. Es wurden jedes Mal drei Bestimmungen ausgeführt. Die Temperatur war etwa 20°.

Chlorbromnitrophenol:	Bibromnitrophenol:	Jodbromnitrophenol:
2,112	2,437	2,646
2,111	2,432	2,643
2,110	2,433	2,646
Mittel: 2,111	2,434	2,645

Es folgt nun die krystallographische Untersuchung der drei Körper.

Chlorbromnitrophenol $C_6H_2.OH.NO_2.Br.Cl$

Schmelzpunkt 112° C. Willstätter.
Spec. Gew. 2,111.

Schöne, durchsichtige Krystalle wurden aus einer Lösung von 96 %-igem Alkohol erhalten. Die Lösung wurde bei 60° gesättigt und innerhalb einiger Tage langsam auf 30° abgekühlt.

Monoklin.

$$a : b : c = 1,0470 : 1 : 0,5994; \beta = 114^\circ 38'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$.

Die wohlausgebildeten, ziemlich großen Krystalle sind Prismen, etwas nach der c -Axe verlängert. Vorherrschend sind m und q ; häufig tritt dazu noch als sehr schmale Abstumpfung der Kante $[011 : 0\bar{1}1]$ die Basis c ; a ist selten und immer nur ganz schmal.

	Berechnet:	Beob. Mittel:	Zahl d. Mess.:	Grenzen:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	*87° 10'	10	86° 45' — 87° 24'
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	—	*57 10	8	57 0 — 57 28
$q : m = (011) : (110) =$	—	*53 30	16	53 19 — 53 49
$c : m = (001) : (110) =$	72° 25½'	72 17	2	—
$q : m = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	93 42½	93 40	6	93 25 — 94 2
$c : a = (001) : (100) =$	65 22	—	—	—
$c : r = (001) : (101) =$	22 37	—	—	—

Vollkommene Spaltbarkeit nach (001) und (100).

Von schwefelgelber Farbe. Ebene der optischen Axen $\perp$ (010). Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und ist so ziemlich senkrecht zur c -Axe. Doppelbrechung sehr stark und negativ. Dispersion der Axen ebenfalls stark; $\rho > \nu$. $2E = 63^\circ$ (geschätzt für Na -Licht).

Bibromnitrophenol $C_6H_2.OH.NO_2.Br.Br.$

Schmelzpunkt 117,5° C. Spec. Gew. 2,434.

Im folgenden sind die Angaben von Arzruni angeführt; es ist dabei nur eine etwas andere Grundform gewählt, die nach der Ausbildung als die wahrscheinlichere erscheint.

Monoklin.

$$a : b : c = 1,0302 : 1 : 0,5912; \beta = 114^\circ 37'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $\omega\{111\}$, $\xi\{211\}$.

Die Krystalle sind kurzprismatisch nach der c -Axe. Vorherrschend entwickelt sind nur m und q , weniger c , während n selten als schmale Zuschärfung der vorderen Prismenkante auftritt. ω und ξ sind ganz selten.

	Berechnet:	Beob. Arzruni:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	*86° 15'
$n : n = (210) : (2\bar{1}0) =$	50° 1½'	49 37
$c : q = (001) : (011) =$	—	*28 15½
$c : m = (001) : (110) =$	—	*72 18
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	70 27	70 29
$c : \xi = (001) : (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) =$	66 1½	66 0
$m : \omega = (110) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	37 15	37 34

Spaltbarkeit vollkommen (Goßner) nach (100) und (001).

Von schwefelgelber Farbe. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie in der Symmetrieebene und fast genau normal zu (100). $2E = 70^\circ$ — 73° für verschiedene Farben; $\rho > \nu$.

Jodbromnitrophenol $C_6H_2.OH.NO_2.Br.J.$

Schmelzpunkt 104,2° C. Spec. Gew. 2,643.

Die von Groth untersuchten Krystalle waren trüb und undurchsichtig. Durch erneutes Krystallisieren des Materials aus etwas wasserhaltigem

Alkohol ließen sich klare, durchsichtige Krystalle erhalten. Die Krystallisation erfolgte durch langsames Abkühlen der warmen Lösung von 60° bis 30° ca.

Monoklin.

$$a : b : c = 1,0400 : 1 : 0,5802; \beta = 114^{\circ} 14'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Groth beschrieb nach c dicktafelige Krystalle. Meine Krystalle zeigten ganz ähnlichen Habitus, erschienen jedoch mehr dünntafelig. Außer c war m und q vorherrschend; b trat nur als äußerst schmale Abstumpfung der seitlichen Prismenkanten auf oder fehlte oft ganz. Die Reflexe von q und m waren sehr gut; dagegen waren c und insbesondere die Flächen des Prismas n immer stark geknickt.

	Berechnet:	Beob. Goßner:	Groth:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$*86^{\circ} 58'$	$86^{\circ} 50'$
$n : n = (210) : (\bar{2}\bar{1}0)$	$50^{\circ} 44'$	$50 \ 30$	$50 \ 31$
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1})$	—	$*55 \ 46$	$55 \ 26$
$c : n = (001) : (210)$	$68 \ 14$	$68 \ 14$	—
$c : m = (001) : (110)$	$72 \ 40$	$72 \ 29$	—
$q : m = (011) : (110)$	—	$*54 \ 12$	—
$q : m = (0\bar{1}\bar{1}) : (110)$	$93 \ 21$	$93 \ 20$	—
$q : n = (0\bar{1}\bar{1}) : (210)$	$82 \ 41$	$82 \ 46$	$82 \ 35$

Spaltbarkeit vollkommen nach (001) und (100) .

Von gelber Farbe. Ebene der optischen Axen $\perp (010)$; die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und ist annähernd senkrecht zur c -Axe. Doppelbr. und Dispersion stark; $\rho > \nu$. $2N = 72^{\circ} 30'$ (geschätzt).

Man sieht, die drei analogen Körper sind vollkommen isomorph. Bei ganz ähnlichen krystallographischen Constanten besitzen sie dieselben Flächen der Spaltbarkeit und sind auch ganz analog in ihren optischen Eigenschaften. Der Habitus zeigt, soweit dies aus den untersuchten Krystallisationen zu schließen ist, einen allmählichen Übergang von Glied zu Glied. Die Chlor- und Bromverbindung sind kurzprismatisch nach der c -Axe; während bei der Chlorverbindung die Basis nur selten und ganz schmal auftritt, tritt sie bei der Bromverbindung schon stärker hervor, um schließlich bei der Jodverbindung die herrschende Form zu bilden, so daß die Krystalle schließlich tafelig erscheinen.

Zur weiteren Vergleichung ist folgende Tabelle angeführt. Sie enthält die topischen Axen, die bei wirklich isomorphen Substanzen, d. h. bei solchen, bei denen wir wirklich ganz analogen Aufbau anzunehmen haben, eine zahlenmäßige Beobachtung der Änderung von Glied zu Glied gestatten. Nach den Spaltungsverhältnissen ist als Grundparallelepiped dasjenige Parallelepiped zu wählen, das von drei Flächenpaaren begrenzt ist, die den

c*

drei Pinakoiden $\{001\}$, $\{100\}$, $\{010\}$ parallel sind. Die drei Kanten dieses Parallelepipedes sind χ , ψ und ω .

	Schmelzpunkt	Mol.-Gew. ¹⁾	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	$a : b : c$	χ	ψ	ω
Chlorbrom-nitrophenol	1120	250,57	2,411	118,7	$1,0470 : 1 : 0,5994$ $\beta = 114^{\circ} 38'$	6,2043	5,9237	3,5519
Bibrom-nitrophenol	117,5	294,75	2,434	121,1	$1,0302 : 1 : 0,5912$ $\beta = 114^{\circ} 37'$	6,2069	6,0249	3,5619
Jodbrom-nitrophenol	104,2	344,29	2,645	129,03	$1,0400 : 1 : 0,5802$ $\beta = 114^{\circ} 14'$	6,4433	6,1667	3,5779

Einer besonderen Erläuterung bedarf diese Tabelle nicht. Es ist nur zu erwähnen, daß die Änderung der topischen Axen in der Reihenfolge der drei Halogenide im periodischen Systeme erfolgt. Die Differenzen für die ψ -Werte und ebenso für die ω -Werte sind von Glied zu Glied annähernd gleich; bei den χ -Werten ist die Differenz etwas mehr schwankend. Im allgemeinen ändert sich der ω -Wert in der Reihe sehr wenig; stärker ist die Änderung bei ψ und anscheinend auch bei χ . Doch ist schon erwähnt, daß für einen quantitativen Vergleich die Messungen nicht immer genau genug waren.

Ein Punkt in der Tabelle bleibt noch dunkel. Es ist dies die eigentümliche gegenseitige Lage der Schmelzpunkte²⁾. Wir haben ohne Zweifel eine isomorphe Reihe und doch steigt der Schmelzpunkt nicht regelmäßig mit dem Atomgewichte des Substituenten. Einen Versuch zur Erklärung dieser Erscheinung bildete folgende Überlegung. Ausgehend vom Bibrom-nitrophenol erhält man bei der Substitution eines Bromatoms durch Chlor oder Jod je zwei verschiedene Körper, je nachdem man das eine oder oder andere Bromatom substituiert. Man erhält so die Reihen

Reihe I. wurden eben untersucht.

1) Das Molekulargewicht ist nach der internationalen Atomgewichtstabelle für 1904 berechnet und auf $H = 1$ bezogen.

2) Daß tatsächlich die oben angeführten Schmelzpunkte, sicher wenigstens nach ihrer gegenseitigen Lage, die richtigen sind, wurde bei allen drei Körpern nach nochmaligem Umkrystallisieren kontrolliert.

Beide Reihen sind jedenfalls unter sich wieder isomorph. Chemisch sind jedoch die entsprechenden Glieder verschieden, mit Ausnahme des Bibromderivates, haben also auch verschiedene physikalische Eigenschaften, insbesondere verschiedene Schmelzpunkte. Die Möglichkeit war nun nicht ausgeschlossen, daß die untersuchten Körper nicht derselben Reihe angehörten, obwohl nach der Herkunft des Materials kaum Zweifel über die Constitution bestanden. Weiterhin erscheint nun die Erklärung durch diese Annahme direct unwahrscheinlich; dieselbe ist nur dann möglich, wenn in der einen Reihe die Schmelzpunkte steigen, in der andern fallen. Das letztere ist aber höchst unwahrscheinlich, da bei organischen Halogenverbindungen im allgemeinen der Schmelzpunkt mit dem Atomgewichte des Halogens, wenigstens von Chlor zu Brom oder von Brom zu Jod im Falle von Isomorphie steigt. Man muß daher einfach die Tatsache bestehen lassen, daß bei dieser isomorphen Reihe der Schmelzpunkt sich nicht regelmäßig in der Richtung des veränderlichen Substituenten ändert, daß also der Schmelzpunkt nicht regelmäßig steigt oder fällt mit dem Atomgewichte des Halogens. Eine Erklärung hierfür zu geben scheint mir zurzeit nicht möglich. Auf analoge Fälle kann auch nicht verwiesen werden, da die vorliegende Reihe bis jetzt die einzige krystallographisch vollständig untersuchte ist, bei der alle drei Glieder direct isomorph erscheinen. Bei den wenigen, sonst untersuchten vollständigen Reihen (p-Cl-, p-Br-, p-J-Acetanilid) gestattet der Mangel an directer Isomorphie keine sicheren Schlüsse. Aufklärung ist zu erwarten aus der Untersuchung der erwähnten Reihe II. und dann der weiteren analogen damit isomorphen Reihen III. und IV.

Je zwei von den vier Reihen enthalten immer ein identisches Glied.

Die weitere krystallographische Untersuchung dieser Reihen im hiesigen mineralogischen Institute ist beabsichtigt, soweit dies in Rücksicht auf die chemische Herstellung ermöglicht ist.

Das Resultat der vorliegenden Abhandlung ist kurz folgendes: Es wurde für die drei Halogene Chlor, Brom und Jod zum ersten Male directe Isomorphie in organischen Verbindungen nachgewiesen dadurch, daß in den drei untersuchten Körpern die erste vollständige isomorphe Reihe gemessen wurde.