XII. Krystallographische Untersuchung der Dinitrobenzole und Nitrophenole.

Von

Th. V. Barker in Oxford.

(Mit 8 Textfiguren.)

1. Orthodinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2^{1,2}$.

Fig. 4.

Diesen Körper hat bereits Bodewig (Pogg. Ann. 1876, 158, 239) goniometrisch untersucht.

Habitus: Tafelig nach der Symmetrieebene (Fig. 4).

Krystalssystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,6442 : 1 : 0,5735; \quad \beta = 112^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{1}02\}$, $o\{\bar{1}11\}$.

Ich erhielt Krystalle von Herrn Prof. Körner, an denen eine neue Form $t\{021\}$ beobachtet wurde.

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$59^\circ 2'$	—
$b : q = (010) : (011) =$	$62^\circ 9'$	—
$q : m = (011) : (110) =$	$58^\circ 44'$	—
$q : r = (011) : (\bar{1}02) =$	$38^\circ 36'$	$38^\circ 34'$
$q : o = (011) : (\bar{1}11) =$	$46^\circ 57'$	$47^\circ 44'$
$o : b = (\bar{1}11) : (010) =$	$63^\circ 56'$	$63^\circ 53'$
$m : o' = (110) : (11\bar{1}) =$	$54^\circ 44'$	$54^\circ 32'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$57^\circ 22'$	$57^\circ 35'$
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}02) =$	$35^\circ 44'$	$35^\circ 53'$
$c : r = (001) : (\bar{1}02) =$	$27^\circ 48'$	$27^\circ 50'$

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110) = 70^{\circ} 56'$		$70^{\circ} 53'$
$c : q = (001) : (011) \quad 27 \quad 51$		$27 \quad 51$
$b : t = (010) : (021) \quad 43 \quad 20$		$43 \quad 25$

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis.

Die optischen Eigenschaften wurden von E. Wichel (Dissertation Göttingen 1884; Ausz. diese Zeitschr. **11**, 82) eingehend untersucht: Axenebene (010) für blau, senkrecht dazu für rot, negativ. $2H_a = 6^{\circ} 37'$ (Li), $3^{\circ} 26'$ (Na), $5^{\circ} 23'$ (Th), 14° (Cu). $2V_a = 8^{\circ} 30'$ (Li), $5^{\circ} 42'$ (Na), $7^{\circ} 44'$ (Th), 16° (Cu).

Eine Hauptschwingungsrichtung in der Symmetrieebene bildet für Gelb $65^{\circ} 48'$ mit der Verticalaxe im spitzen Winkel β (Bodewig).

Specifisches Gewicht bestimmt mit der Westphalschen Wage und Thouletschen Lösung bei $17^{\circ} = 1,565$.

Molekularvolum: 107,42.

Topische Axen: $\chi = 4,2270$, $\psi = 6,9459$, $\omega = 3,9663$.

2. Metadinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$.

Von Bodewig gemessen (loc. cit.).

Habitus: Tafelig nach $b\{010\}$ (Fig. 2).

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,5302 : 1 : 0,2855.$$

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $k\{140\}$, $l\{1.14.0\}$.

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 55^{\circ} 47'$		$55^{\circ} 52'$
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) \quad 93 \quad 20$		$93 \quad 22$
$k : k = (140) : (1\bar{4}0) \quad 129 \quad 32$		$129 \quad 30$
$l : l = (1.14.0) : (1.\bar{1}\bar{4}.0) \quad 164 \quad 28$		$164 \quad 40$
$b : q = (010) : (011) \quad *74 \quad 4$		—
$a : r = (100) : (101) \quad *61 \quad 42$		—
$q : r = (011) : (101) \quad 32 \quad 42$		$32 \quad 9$
$r : k = (101) : (140) \quad 78 \quad 16$		$78 \quad 20$
$r : n = (101) : (120) \quad 71 \quad 5$		$71 \quad 1$
$r : m = (101) : (110) \quad 65 \quad 7$		$65 \quad 14$

Axenebene (100); Doppelbrechung negativ.

Spaltbarkeit: keine bemerkbar.

Spec. Gewicht bei $17^{\circ} = 1,546$. Molekularvolumen: 108,70.

Topische Axen: $\chi = 8,9549$, $\psi = 4,7479$, $\omega = 2,5566$.

3. Paradinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$.

Von Bodewig gemessen.

Habitus: Prismatisch infolge einer Verlängerung nach der verticalen Axe.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 2,0383 : 1 : 1,0432;$$

$$\beta = 92^\circ 18'.$$

Beobachtete Formen:

$$a\{100\}, m\{110\}, r\{101\},$$

$$q\{\bar{1}01\}, q\{011\}.$$

Ich erhielt ein Präparat von Herrn Prof. Körner und fand eine neue Form $o\{111\}$ an Krystallen, die aus Alkohol

erhalten wurden; der Habitus dieser Krystalle ist in Fig. 3 gegeben.

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$127^\circ 37'$	$127^\circ 42'$
$a : m = (100) : (110)$	$*63 \ 54$	—
$a : r = (100) : (101)$	$*64 \ 5$	—
$a : q = (100) : (10\bar{1})$	$64 \ 42$	$64 \ 43$
$r : q' = (101) : (\bar{1}01)$	$*54 \ 12$	—
$m : r = (110) : (101)$	$77 \ 43$	$77 \ 42$
$r : q = (101) : (011)$	$51 \ 38$	$51 \ 46$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$92 \ 22$
$m : q = (110) : (011)$	$48 \ 45$	$48 \ 42$
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$50 \ 46$	$50 \ 32$
$r : o = (101) : (111)$	$42 \ 20$	$42 \ 24$
$o : q' = (111) : (\bar{1}01)$	$64 \ 17$	$64 \ 24$

Axenebene (010); eine Hauptschwingungsrichtung für Gelb macht mit der Verticalaxe einen Winkel von $38^\circ 30'$ im stumpfen Axenwinkel; durch a und r ist je eine Axe sichtbar (Bodewig).

Spaltbarkeit unvollkommen nach a , sehr vollkommen nach r und r' .

Spec. Gewicht bei $17^\circ = 1,587$. Molekularvolumen: 105,89.

Topische Axen: $\chi = 7,5011$, $\psi = 3,6804$, $\omega = 3,8394$.

4. Orthonitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$.

Von Groth gemessen (Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 3, 451).

Habitus: Prismatisch.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0,873 : 1 : (0,60 ?)$.

Mehrere Versuche, Krystalle mit Endflächen zu erhalten, waren ganz erfolglos.

Spec. Gewicht bei $14^0 = 1,484$. Molekularvolumen: 93,70.

5. Kaliumsalz des Orthonitrophenols $C_6H_4(OK)NO_2 \cdot aq$

(gemeinsam mit Herrn R. C. Spiller.)

Wegen der großen Tendenz, übersättigte wässrige Lösungen zu bilden, sind meßbare Krystalle dieses Salzes schwer zu erhalten. Trotzdem ist das Wachstum außerordentlich schön, wenn es im polarisierten Lichte beobachtet wird, und empfiehlt sich sehr zum Vorlesungszwecke.

Der Habitus ist in Fig. 4 gegeben; die mikroskopischen Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 2,3456 : 1 : 2,2694;$$

$$\beta = 102^0 48'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{102\}$, $o\{111\}$, $n\{120\}$, $s\{320\}$, $k\{324\}$.

Winkeltabelle.

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	24	$77^0 4' - 77^0 17'$	$*77^0 12'$	—
$a : r = (100) : (102)$	49	$53 58 - 54 18$	$54 7$	$54^0 71\frac{1}{2}'$
$r : c = (102) : (001)$	49	$22 48 - 23 15$	$*23 4\frac{1}{2}$	—
$a : s = (100) : (320)$	5	$57 4 - 57 17$	$57 10$	$56 45$
$a : n = (100) : (120)$	9	$77 25 - 78 16$	$77 48$	$77 40$
$a : o = (100) : (111)$	25	$62 56 - 64 24$	$*63 49$	—
$a : k = (100) : (324)$	5	$70 32 - 71 15$	$70 55$	$71 8$
$r : o = (102) : (111)$	47	$56 6 - 57 2$	$56 45$	$56 30$
$r : n = (102) : (120)$	7	$82 40 - 83 22$	$82 49$	$82 49$
$r : k = (102) : (324)$	4	—	$71 49$	$71 29$
$c : o = (001) : (111)$	42	$62 44 - 63 41$	$63 24$	$63 13$
$c : n = (001) : (120)$	6	$87 3 - 88 0$	$87 27$	$87 18$

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$c : s = (001) : (\bar{3}20)$	4	—	82° 9'	83° 4'
$c : k = (001) : (\bar{3}24)$	4	—	57 50	57 25
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	5	68° 43'—69° 40'	69 43	69 36
$o : n = (111) : (\bar{1}20)$	3	44 20—45 19	44 44	44 55
$n : k = (120) : (\bar{3}24)$	4	—	54 4	54 22
$n : k = (\bar{1}20) : (\bar{3}24)$	4	—	39 37	40 18

Spaltbarkeit vollkommen nach $a(100)$.

Axenebene (010); durch a und c ist je eine Axe sichtbar; die Mittellinie (wahrscheinlich erste), die schief durch r heraustritt, ist negativ. Axenwinkel für blau viel größer als für rot; Doppelbrechung außerordentlich stark.

Spec. Gewicht bei 20° = 1,657. Molekularvolumen: 117,80.

Topische Axen: $\chi = 6,6442$, $\psi = 2,8314$, $\omega = 6,4246$.

6. Metanitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$.

Dieser Körper soll früher von Fels (diese Zeitschr. 1900, 32, 374) gemessen und zwar hexagonal gefunden worden sein. Bei seinem gemessenen Präparate fand ich aber nicht den richtigen Schmelzpunkt; es war also nicht Metanitrophenol.

Fig. 5.

Das Präparat, das zur krystallographischen Untersuchung diente, war von mir selbst nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Metanitrilanilin dargestellt.

Habitus: Tafelig nach der Basis.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 1,8446 : 1 : ?; \quad \beta = 120^\circ 21'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $n\{210\}$, $m\{110\}$.

Die Krystalle waren fast immer Zwillinge nach $c(001)$ (Fig. 5).

Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110)$	$= 74^\circ 20'$	$74^\circ 25'$
$c : n = (001) : (210)$	$*66 \ 43$	—
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	$*77 \ 2$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	$115 \ 45$
$n : m = (210) : (110)$	$49 \ 34$	$49 \ 24$
$n : n' = (\text{Zwilling})$	$47 \ 4$	$46 \ 34$

Eine Hauptschwingungsrichtung macht mit der Verticalaxe einen Winkel von $58^{\circ} 30'$ im stumpfen Axenwinkel β . Doppelbrechung schwach.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis, weniger vollkommen nach der Symmetrieebene.

Spec. Gewicht bei $20^{\circ} = 1,485$. Molekularvolumen: 93,64.

7. Paranitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$.

Krystalle dieses Körpers hat zuerst Kokscharow untersucht (Bull. phys. math. St. Pétersbourg 1858, 17), der zwei Formen beschrieb; später hat Lehmann (diese Zeitschr. 1877, 1, 45) die Dimorphie dieses Körpers bestätigt.

Fig. 6.

1. Labile Modification.

Die untersuchten Krystalle waren aus Toluol bei Temperaturen höher als 65° erhalten.

Habitus: Kurzprismatisch (Fig. 6).

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,3398 : 1 : 1,3836; \quad \beta = 106^{\circ} 55'.$$

Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet:	Kokscharow. Beob.:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$*105^{\circ} 51' 40''$	—	$105^{\circ} 23'$
$b : m = (010) : (110) =$	$*71 \ 59 \ 30$	—	—
$m : q = (110) : (011) =$	$*65 \ 34 \ 30$	—	$65 \ 23$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1) =$	$94 \ 30$	$94^{\circ} 35'$	$94 \ 34$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$36 \ 2$	$36 \ 1$	$36 \ 15$

Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene unvollkommen.

Spec. Gewicht bei $16^{\circ} = 1,495$. Molekularvolumen: 93,04.

Topische Axen: $\chi = 2,0093$, $\psi = 5,9432$, $\omega = 8,1824$.

2. Stabile Modification.

Krystalle aus Toluol bei Temperaturen niedriger als 65° .

Habitus: Kurzprismatisch mit $o\{121\}$ gut ausgebildet.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,6594 : 1 : 0,8416; \quad \beta = 53^{\circ} 24' 30''.$$

Beobachtete Formen: $o\{121\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$.

Einen typischen Krystall aus Toluol stellt Fig. 7 dar; Fig. 8 einen aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystall (Kokscharow).

Fig. 7.

Fig. 8.

Winkeltabelle.

	Barker.		Kokscharow.	
	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*55^{\circ} 48'$	—	$*55^{\circ} 42'$	—
$o : o = (121) : (\bar{1}\bar{2}1)$	$*104 \ 41$	—	$*104 \ 24$	—
$a : o = (100) : (121)$	$*66 \ 36$	—	—	—
$m : o = (110) : (\bar{1}\bar{2}1)$	$88 \ 58$	$89^{\circ} \ 0'$	$88 \ 51$	$88 \ 36$
$m : o = (110) : (121)$	$44 \ 1$	$43 \ 57$	$44 \ 1$	$44 \ 26$
$c : o = (001) : (121)$	—	$81 \ 58$	$*81 \ 51$	—
$c : r = (001) : (101)$	—	$76 \ 51$	$76 \ 55$	$76 \ 38$
$c : m = (001) : (110)$	—	$121 \ 47$	$121 \ 51$	$122 \ 14$

Meine berechneten Werte stimmen also ganz gut mit den von Kokscharow beobachteten überein.

Axenebene (010); die erste Mittellinie macht mit der Verticalaxe einen Winkel von 2° im stumpfen Axenwinkel (Lehmann); Doppelbrechung sehr stark.

Spaltbarkeit nach dem Prisma vollkommen.

Spec. Gewicht bei $20^{\circ} = 1,479$.

Die topischen Axen wurden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{2V}{ac \sin \beta}}, \quad \chi = a\psi, \quad \omega = c\psi.$$

$$\chi = 4,9460, \quad \psi = 7,5008, \quad \omega = 6,3126.$$

8. Dinitrophenole $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$.

Das α -Dinitrophenol ist von Fels gemessen. Ich habe seine Messungen bestätigt und eine neue Form $r\{101\}$ beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$r : m = (101) : (110) =$	$45^0 48'$	$45^0 58'$
$r : t = (101) : (032)$	$59\ 49$	$59\ 28$

Spaltbarkeit sehr unvollkommen nach m (Fels) und t (Barker).

Trotz vieler Bemühungen konnte ich nicht meßbare Krystalle der anderen Dinitrophenole beschaffen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Groth, unter dessen Leitung vorliegende Untersuchung im Winter 1902—1903 entstand, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mineralogisches Institut
• München.

University Museum
Oxford.