XXI. Krystallographisch-chemische Notizen.

Von

Wilh. Muthmann in München.

(Mit 16 Holzschnitten.)

1. Molybdänsaures Silber, $Ag_2 Mo O_4$.

S. Debray, Compt. rend. 66, 735. Dargestellt vom Verf.

Krystalle aus Ammoniak.

Krystalssystem: Regulär.

Beobachtete Formen: $\{111\}O$ und $\{311\}303$. Das Oktaëder ist vorherrschend.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) = 70^\circ 38'$		$70^\circ 32'$
$(311):(111) = 29^\circ 29'$		$29^\circ 26'$

Farblos, durchsichtig. Diamantglänzend, stark lichtbrechend. Vorkommen einfachbrechend.

2. Rhodanwismuth, $Bi(CNS)_3$.

Dargestellt von G. Bender, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 20, 725.

Krystalle aus Rhodanwasserstoffsäure.

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,76134 : 1 : 0,28423.$$

Ausgezeichnet hemimorph in der Richtung der c -Axe; sämtliche Krystalle waren Zwillinge nach (001) .

Beobachtete Formen: $q = \{011\}\check{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $b = \{010\}\infty\check{P}\infty$ (Fig. 4); ausserdem an der Zwillingsgrenze schmale Pyramidenflächen, die nicht gemessen

werden konnten. Habitus: dachförmig; vorherrschend ist das stumpfe Brachydoma.

	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) =$	$*52^{\circ} 43'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$*34^{\circ} 44'$	—
$q : m = (011) : (110) =$	80 38	$80^{\circ} 28'$

Farbe hellorange. Eine optische Untersuchung konnte nicht angestellt werden, weil die Krystalle trübe und undurchsichtig waren.

3. Kaliumauribromid, $KAuBr_4$.

Dieser Körper wurde zuerst von Schottländer, jedoch nur ungenau, gemessen (Liebig's Ann. d. Chem. **217**, 345); dann untersuchte der Verf. einige ihm von Herrn Dr. Krüss freundlichst zur Verfügung gestellte Krystalle, die aber nur eine genaue Bestimmung der Axe a und des Winkels β zuließen (ebenda, **238**, 259). Diese Messung wurde schliesslich durch eine zweite Mittheilung Schottländer's (ebenda **240**, 346) vervollständigt, dem es gelang, auch die Axe c , wenngleich nicht sehr genau, zu ermitteln.

Im Nachfolgenden sind die Resultate von Schottländer's und meiner Messung zusammengestellt.

Aus Wasser krystallisirt.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0,79688 : 4 : 0,3640$; $\beta = 85^{\circ} 34' 2''$ (Schottländer).

Fig. 2.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P\infty$, $c = \{001\} 0P$, $a = \{100\} \infty P\infty$, $m = \{110\} \infty P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $r = \{\bar{1}02\} + \frac{1}{2}P\infty$ (?) (Fig. 2). Tafelförmig nach (010) oder (001) oder endlich prismatisch nach der c -Axe. Fast sämtliche von mir beobachtete Krystalle waren Zwillinge und Drillinge nach (100), welchem Umstande auch die schlechte Ausbildung der Hemidomen- und Hemipyramidenflächen zuzuschreiben war.

	Schottländer.		Vom Verf.		Berechnet:
	Zahl d. Mess.:	Beobacht.:	beobachtet:		
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	2	$*30^{\circ} 54'$	—	—	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	14	$*76^{\circ} 56'$	$76^{\circ} 52'$	—	—
$m : c = (110) : (001)$	3	$*86^{\circ} 34' 50''$	86 27	—	—
$a : c = (100) : (001)$	—	—	85 38	$85^{\circ} 34' 2''$	—
$c : r = (001) : (\bar{1}02)$ (?)	4	44 25	—	42 56 42	—

Starker Pleochroismus; beobachtet in der Symmetrieebene carmoisinroth und dunkelbraun.

4. Lutidon (Dimethylpyridon), $C_7H_9NO + H_2O$.

Dargestellt von M. Conrad und M. Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, **20**, 154.

Kristalle aus Wasser.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,4372 : 1 : 2,6450$$

$$\beta = 85^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen: $o = \{111\} - P$, $\omega = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} + P$,
 $c = \{004\} 0P$ (Fig. 3).

Die Basis war nur klein ausgebildet.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : o = (004) : (111) =$	$*71^\circ 2'$	—
$c : \omega = (004) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*76^\circ 54'$	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*90^\circ 30'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$78^\circ 52'$	$78^\circ 56'$
$\omega : \omega = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$93^\circ 45'$	$94^\circ 0'$

Vollkommene Spaltbarkeit nach (004).

Farblos, durchsichtig. Optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Durch Spaltblättchen nach (004) sieht man beide Axen; der Winkel derselben wurde bestimmt zu $110^\circ 44'$ in Luft für Natriumlicht.

5. Vulpinsäure (Methylpulvinsäure), $CH_3C_{18}H_{11}O_5$.

Zuerst dargestellt von Bolley und Stein (Jahresber. 1864, 553, 554); untersucht von Spiegel (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 1634). Ueber die neueren Messungen von Link (diese Zeitschr. **15**, 33) s. die folgende Abhandlung von Herrn Ramsay.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 3,3904 : 1 : 2,0063; \quad \beta = 77^\circ 9'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{004\} 0P$,
 $r = \{\bar{1}04\} + P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{210\} \infty P2$, $o = \{112\} - \frac{1}{2}P$ (Fig. 4), Tafelförmig nach dem Orthopinakoid; es wurden sowohl nach der b -Axe, als auch nach der c -Axe gestreckte Krystalle beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (004) =$	$*77^\circ 9'$	—
$a : m = (100) : (110) =$	$*73^\circ 40'$	—
$c : o = (004) : (112) =$	$*43^\circ 44'$	—
$c : m = (004) : (110) =$	$86^\circ 17'$	$86^\circ 18'$

	Gemessen :	Berechnet :
$a : o = (100) : (112) = 69^{\circ} 27'$		$69^{\circ} 26'$
$a : r = (\overline{1}00) : (\overline{1}01) = 69 \ 24$		$69 \ 15$
$a : n = (100) : (210) = 58 \ 52$		$58 \ 49$

Die Krystalle waren von Sprüngen durchsetzt und zerbröckelten beim Versuche, einen Schliff zu machen; eine optische Untersuchung konnte daher nicht angestellt werden.

Farbe dunkelgelb; Doppelbrechung schwach; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

6. α -Cinchendibromid, $C_{19}H_{20}Br_2N_2$.

Dargestellt von J. Comstock und W. Königs, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 20, 2513.

Schmelzpunkt 113° . Krystalle aus Aether.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,95699 : 1 : 0,86854; \quad \beta = 65^{\circ} 52'.$$

Fig. 5.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $q = \{011\} \infty R \infty$, $o = \{\overline{1}11\} + P$ (Fig. 5).

Die Krystalle sind interessant durch ihre auffallend hemimorphe Ausbildung in der Richtung der Symmetrieaxe; es ist nämlich meist auf der einen Seite nur das Prisma, auf der anderen nur Klinodoma und Pyramide entwickelt; selten finden sich von beiden letzteren Formen auch Andeutungen auf der entgegengesetzten Seite.

Das Pinakoid herrscht vor; die Krystalle bilden daher dreieckige Tafeln.

Sämmtliche mir zur Verfügung stehenden Krystalle waren so ausgebildet, wie die Fig. 5 es zeigt, d. h. das Prisma befand sich auf der linken Seite.

	Gemessen :	Berechnet :
$a : m = (100) : (110) = *41^{\circ} 8'$		—
$a : q = (100) : (011) = *71 \ 49$		—
$q : m = (011) : (110) = *49 \ 28$		—
$q : o = (011) : (\overline{1}11) = 44 \ 30$		$44^{\circ} 6'$
$q : q = (011) : (0\overline{1}1) = 76 \ 6$		$76 \ 48$

Hellgelb, durchsichtig. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; die erste Mittellinie bildet einen grossen Winkel mit der c -Axe, so dass man durch das Orthopinakoid das Bild der Axen fast vollständig sieht, von denen eine jedoch nicht mehr ganz im Gesichtsfelde austritt.

7. β -Cinchendibromid.

Chemisch isomer mit dem vorigen. Schmelzpunkt 133° — 134° .

Krystalle aus verdünntem Alkohol.

Krystallsystem: Rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0,55524 : 1 : 1,2047.$$

Beobachtete Formen: $r = \{011\} \bar{P}\infty$, $q = \{101\} \bar{P}\infty$,
 $c = \{001\} 0P$, $o = x\{121\} + \frac{2P2}{2}$ (Fig. 6).

Meist herrschen die Domen, seltener die Basis vor; die Pyramide fand sich an den meisten Krystallen gar nicht; wo sie jedoch vorkam, trat sie nur in hemiëdrischer Ausbildung auf.

Fig. 6.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : q = (001) : (101) =$	$65^{\circ} 42'$	—
$c : r = (001) : (011) =$	$50^{\circ} 14'$	—
$q : r = (101) : (011) =$	$74^{\circ} 45'$	$74^{\circ} 26'$
$c : o = (001) : (121) =$	$72^{\circ} 43'$	$72^{\circ} 49'$
$q : o = (101) : (121) =$	$45^{\circ} 12'$	$45^{\circ} 14'$
$q : o = (\bar{1}01) : (121) =$	$117^{\circ} 49'$	$117^{\circ} 10'$

Das Brachydoma ist an allen Krystallen gebrochen und besteht aus zwei Flächen, die einen Winkel von $\frac{1}{2}^{\circ}$ — 3° mit einander bilden.

Die Krystalle waren trübe; eine optische Untersuchung konnte nicht angestellt werden.

8. Hydrobromcinchen, $C_{19}H_{21}BrN_2$.

Dargestellt von Denselben, l. c. 2522. Schmelzpunkt 105° — 116° .

Krystalle aus Aether.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,85442 : 1 : 0,82796; \quad \beta = 63^{\circ} 7'.$$

Beobachtete Formen und Habitus: Genau wie beim α -Cinchendibromid.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$37^{\circ} 18'$	—
$a : q = (100) : (011) =$	$68^{\circ} 40'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}11) =$	$65^{\circ} 56'$	—
$m : o = (110) : (\bar{1}11) =$	$88^{\circ} 44'$	$88^{\circ} 24'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$72^{\circ} 40'$	$72^{\circ} 53'$

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene, wie beim α -Cinchendibromid, doch wurde durch (100) ein Axenaustritt nicht beobachtet.

Die drei oben beschriebenen, chemisch einander nahe stehenden Körper sind in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Einmal zeigen alle drei eine Krystallform, wie sie meist solchen Körpern zukommt, die in Lösung die Polarisationsebene des Lichtes drehen; dann ist aber auch die Uebereinstimmung zwischen α -Cinchendibromid und Hydrobromcinchen sehr bemerkenswerth. Beide Körper leiten sich vom Cinchen ab und entstehen daraus durch Addition von 1 Mol. Brom resp. 1 Mol. Bromwasserstoff. Während nun in den meisten bis jetzt beobachteten Fällen durch den Eintritt von einem Atom Brom für ein Wasserstoff die Krystallform sehr erheblich geändert wird, sind die beiden in Rede stehenden Körper sowohl in Bezug auf den Habitus, als auch auf die Winkel einander sehr ähnlich. Dies ist dem Umstande zuzuschreiben, dass wir es mit einem sehr grossen Molekül zu thun haben; ich werde in einer späteren Abhandlung nachzuweisen Gelegenheit haben, dass die morphotropischen Beziehungen zwischen organischen Substanzen und Substitutionsproducten derselben um so mehr zu Tage treten und um so leichter zu verfolgen sind, je grösser das Molekül der betreffenden Verbindung ist.

9. Nitranilsaures Natrium, $C_6(NO_2)_2O_2(ONa)_2$.

Literatur: Nietzki, Liebig's Ann. d. Chem. **215**, 440; J. U. Néf, Ber. d. d. chem. Ges. 1887, **20**, 2028.

Krystalle aus heissem Wasser.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,94593 : 1 : 0,98460; \quad \beta = 87^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen: Nur die positive und negative Hemipyramide. Die gut ausgebildeten Krystalle gleichen genau regulären Oktaëdern und kann die Form als eine dem regulären Systeme sehr nahe stehende Grenzform aufgefasst werden. Wenn die heisse Lösung schnell erkaltet, entstehen Zerrformen, die sich zu schuppenförmigen Aggregaten aneinanderlagern.

Gemessen:	Berechnet:
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 67^\circ 36'$	—
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 110^\circ 40'$	—
$(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 69^\circ 34'$	—
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 73^\circ 7'$	$73^\circ 9'$

Die mir vorliegenden Krystalle waren durch eine Verunreinigung

dunkelbraun gefärbt und zeigten starken Pleochroismus, rötlichgelb und tiefbraunroth; in reinem Zustande besitzt jedoch die Substanz eine rein dunkelgelbe Farbe und ist nicht merklich pleochroitisch.

Von dem Kaliumsalz der Nitranilsäure lag mir gleichfalls eine Probe zur Untersuchung vor, doch konnten nur einige Eigenschaften desselben mikroskopisch bestimmt werden. Die Krystalle bilden monosymmetrische Täfelchen oder Nadeln, meist mit vorherrschendem Orthopinakoid; durch dasselbe tritt eine Axe aus. Ausserdem wurden Prisma und Symmetrieebene beobachtet; auf ersterer Fläche bildet die Schwingungsrichtung einen Winkel von ca. 37° , auf letzterer von ca. 42° *) mit der Verticalaxe. Optische Axenebene ist die Symmetrieebene; Doppelbrechung stark; die Interferenzringe sieht man nur durch ganz dünne Blättchen.

Als versucht wurde, durch langsames Verdunstenlassen einer kaltgesättigten, wässrigen Lösung grössere Krystalle zu erhalten, schieden sich zwei dem Aussehen nach ganz verschiedene Formen nebeneinander aus: haarfeine, lange gelbe Nadeln und rötlich gefärbte, compacte kleine Kryställchen. Die Substanz scheint also dimorph zu sein; zu einer genaueren Untersuchung reichte die mir zur Verfügung stehende Quantität leider nicht aus.

10. Quecksilberdiaoessigäther, $(N_2 C CO_2 C_2 H_5)_2 Hg$.

Dargestellt von Ed. Buchner im hiesigen chemischen Laboratorium.

Krystalle aus Aether.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,45458 : 1 : 0,725755.$$

Beobachtete Formen: $o = \{111\}P$, $m = \{110\} \infty P$ (Fig. 7). Die Pyramide herrscht vor; das Prisma fehlt zuweilen ganz, doch zeigen die meisten Krystalle den Habitus der Figur.

Fig. 7.

Gemessen: Berechnet:

$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*42^\circ 8'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*420 37$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$48 54$	$48^\circ 53'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$104 31$	$104 32$

Farbe: rein schwefelgelb; schön durchsichtig. Die optische Axenebene ist das Brachypinakoid; durch eine nach dem Makropinakoid geschliffene Platte treten die beiden optischen Axen genau am Rande des Gesichts-

*) S. auch Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, 19, 2399.

feldes aus; ihr Winkel wurde im Schneider'schen Apparate in Glas für Natriumlicht = $94^{\circ} 20'$ gefunden.

Starke Doppelbrechung.

Härte ziemlich bedeutend; Spaltbarkeit nicht beobachtet.

11. *p*-Xylochinon, $C_6H_2O_2(CH_3)_2$.

Literatur: Baumann und Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 18, 1150;
Heymann und Königs, ebenda 1887, 20, 2395.

Schmelzpunkt 123° . Krystalle aus Essigäther.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,86264 : 1 : 0,53818.$$

Fig. 8.

$$\begin{array}{ll} A = 108^{\circ} 23' & \alpha = 71^{\circ} 41' \\ B = 86 \ 26 & \beta = 93 \ 12 \\ C = 91 \ 42 & \gamma = 89 \ 24 \end{array}$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\} \infty' P$, $q = \{101\} P \infty$ (Fig. 8). Prismatisch nach der Verticalaxe; $\{1\bar{1}0\}$ nur selten ganz schmal. Die meisten Krystalle waren Zwillinge nach $\{1\bar{1}0\}$, doch wurden auch einfache Krystalle beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) =$	$*88^{\circ} 18'$	—
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	$*71 \ 37$	—
$c : a = (001) : (100) =$	$*86 \ 26$	—
$b : m = (010) : (110) =$	$*48 \ 43$	—
$m : q = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}01) =$	$*57 \ 50$	—
$m : c = (\bar{1}\bar{1}0) : (001) =$	$80 \ 22'$	$80^{\circ} 19'$
$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	$34 \ 40$	$34 \ 33$
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) =$	$46 \ 32$ (appr.)	$45 \ 51$
$m : \underline{m} = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$10 \ 46$	$11 \ 8$
$m : \underline{a} = (110) : (\bar{1}00) =$	$38 \ 3$	$37 \ 35$

Farbe intensiv gelb. Die Krystalle waren trübe und mit Sprüngen durchsetzt; doch konnte constatirt werden, dass auf allen Flächen der Prismenzone schiefe Auslöschung ist.

12. Benzoylacetonamin, $C_{10}H_{10}O = NH$.

Literatur: O. Fischer und Bülow, Ber. d. d. chem. Ges. 1885, **18**, 2134;
 Beyer und Claisen, ebenda 1887, **20**, 2180.

Schmelzpunkt 143°. Krystalle aus Alkohol.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,99277 : 1 : 0,88200.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$, $o = \{111\} P$,
 $p = \{212\} \bar{P}2$, $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P}\infty$, $c = \{001\} 0P$ (Fig. 9). Vorherrschend Prisma und primäre Pyramide. Fischer beschreibt die Krystalle als quadratisch; in der That sehen sie, da die Horizontalaxen fast gleich sind, einer tetragonalen Combination täuschend ähnlich.

Fig. 9.

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 66^\circ 48'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 67^\circ 24'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$= 44^\circ 48'$	$44^\circ 48'$
$m : o = (110) : (111)$	$= 38^\circ 53'$	$38^\circ 37'$
$p : p = (212) : (2\bar{1}\bar{2})$	$= 36^\circ 25'$	$36^\circ 29'$

Farblos, durchsichtig.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Makropinakoid.

13. Chlorfumarsaures Ammonium,

$$\begin{array}{c} H - C - CO_2NH_4 \\ || \\ Cl - C - CO_2NH_4. \end{array}$$

Dargestellt von W. H. Perkin.

Aus Wasser krystallisiert.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,3892 : 1 : 1,0059; \quad \beta = 71^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P\infty$, $m = \{110\} \infty P$,
 $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$, $b = \{010\} \infty R\infty$ (Fig. 10);
 letztere Fläche war selten und ganz schmal.

Fig. 10.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	$= 52^\circ 45'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 71^\circ 42'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$= 67^\circ 0'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 79^\circ 0'$	$78^\circ 45'$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$= 76^\circ 24'$	$76^\circ 49'$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene.

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene steht zur Symmetrieebene senkrecht und fällt nahezu mit (004) zusammen. Durch Spaltungslamellen nach (010) sieht man die optischen Axen nur im Schneiderschen Apparate; im gewöhnlichen Polarisationsinstrumente sind dieselben durch die Prismenflächen sichtbar.

14. *o*-Xylylenbromid (ω_2 -Dibrom-*o*-Xylol), $C_6H_4(CH_2Br)_2$.

Darsteller Baeyer und Perkin, Ber. d. d. chem. Ges. 1884, 17, 123; Radziszewsky und Wispek, ebenda 1885, 18, 1284,

Schmelzpunkt 93°, nach Colson 94,99; spec. Gew. 1,988 bei 0°.

Von diesem Körper sind bereits zwei Messungen publicirt; eine von Haushofer unter der Bezeichnung Orthoxyloldibromid (diese Zeitschr. 1884, 9, 533) und eine zweite von Colson (ebenda 1887, 12, 663) unter dem Namen Orthotolylenbromid. Ersterer beschreibt die Krystalle als rhombisch, letzterer als monosymmetrisch; und zwar ist die von Haushofer als {004} angenommene Form nach Colson die Symmetrieebene.

Um die Frage zu entscheiden, welchem Systeme die Substanz angehört, wurde dieselbe vom Verf. nochmals untersucht; es ergab sich indessen nichts, was gegen die rhombische Symmetrie spräche. Eine nach (004) geschliffene Platte zeigte, soweit man sehen konnte, diagonale Auslöschung; allerdings waren die mir zur Verfügung stehenden Krystalle trübe, und die Eigenschaft des Körpers, die Augen sehr heftig anzugreifen, erschwerte die Untersuchung.

Die Messung der Basiskantenwinkel, welche verschieden sein müssten, wenn Colson's Ansicht die richtige wäre, ergab an verschiedenen Krystallen Differenzen bis 4°; da die Flächen aber meist gerundet waren und keine guten Bilder am Goniometer gaben, so dürften diese Verschiedenheiten der schlechten Ausbildung der Krystalle zuzuschreiben sein. Haushofer und Colson scheinen ebenfalls keine besonders guten Krystalle unter den Händen gehabt zu haben, da die gemessenen Werthe von den berechneten bei denselben ziemlich stark abweichen.

Im Nachfolgenden sind die von obigen beiden Autoren und mir gefundenen Winkel zusammengestellt; das Axenverhältniss wurde aus dem Mittel der beiden am besten übereinstimmenden, von Haushofer und mir gefundenen Werthen neu berechnet.

Fig. 11.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,85943 : 1 : 0,50215.$$

Beobachtete Formen: {111} *P*, {110} ∞ *P* (Fig. 11); erstere Form bei weitem vorherrschend.

	Haushofer:	Gemessen. Colson:	Berechnet. Muthmann:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 81^{\circ} 16'$		$82^{\circ} 0'$	$81^{\circ} 24'$ * $81^{\circ} 20'$
$m : o = (110) : (111) = 52 \ 24$		$51 \ 15 - 52^{\circ} 0'$	$52 \ 44\frac{1}{2}$ * $52 \ 33$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 55 \ 0$ (appr.)		$55 \ 30$	$54 \ 40$ $55 \ 10$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 47 \ 33$		—	$46 \ 25$ $46 \ 53$

Das *o*-Xylylenchlorid, welches nach Colson (l. c.) isomorph mit dem Bromid ist, dürfte ebenfalls dem rhombischen Systeme angehören.

m-Xylylenbromid soll nach Colson (l. c.) rhombisch krystallisiren; doch lässt die Untersuchung Haushofer's (diese Zeitschr. 1886, 11, 154) keinen Zweifel darüber zu, dass das System das monosymmetrische ist; jedenfalls hat Colson die Flächen der Orthodomenzone für ein rhombisches Prisma gehalten.

15. *p*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$.

Grimaux, Zeitschr. f. Chem. 1870, 394.

Schmelzpunkt $143^{\circ}5$; spec. Gew. 2,042 bei 0° . Krystalle aus Chloroform.

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,3262 : 1 : 1,8854; \quad \beta = 81^{\circ} 4'.$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\} 0P$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $r = \{201\} - 2P \infty$, $o = \{111\} - P$ (Fig. 12). Meist ist a , c und m gleich ausgebildet; $\{201\}$ fehlt oft; $\{111\}$ wurde nur an Krystallen beobachtet, die aus einer heiss gesättigten Lösung durch langsames Erkalten erhalten worden waren. An diesen ist auch der Habitus ein anderer; das Prisma herrscht bei weitem vor und die Krystalle bilden oft lange Nadeln.

Fig. 12.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) = *81^{\circ} 24'$		—
$a : m = (100) : (110) = *66 \ 29$		—
$a : r = (100) : (201) = *29 \ 5$		—
$c : m = (001) : (110) = 86 \ 28$		$86^{\circ} 27'$
$m : r = (110) : (201) = 69 \ 30$		$69 \ 35$
$c : o = (001) : (111) = 60 \ 56$		$60 \ 57$
$a : o = (100) : (111) = 65 \ 26$		$65 \ 23$

Das *p*-Xylylenchlorid, dessen Krystallform von Friedel bestimmt wurde, ist isomorph mit dem oben beschriebenen Bromid, wie dies nicht anders zu erwarten war. Die krystallographischen Constanten beider Körper mögen zum Schluss noch zusammengestellt werden:

	β	a	b	c
Chlorid	84°	2,273	$1 : 7,34 = 4 \times 1,835$	
Bromid	$84 \quad 4'$	2,3262	$1 :$	1,8854.

16. *p*-Xylol = 1,4 Dimethylbenzol, $C_6H_4(CH_3)_2$.

Vergl. Jakobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 1884, 17, 2379.

Schmelzpunkt $+45^\circ$; spec. Gew. 0,8621 bei $49\frac{1}{2}^\circ$.

Krystalle erhalten durch Erstarren der käuflichen flüssigen Substanz in der Winterkälte.

Fig. 13.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,32 : 1 : 2,344; \quad \beta = 69^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} 0P$, $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$ (Fig. 13). Tafelförmig nach dem Orthopinakoid.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) = 65^\circ 20' \text{ (appr.)}$	—	—
$a : c = (100) : (001) = 69 \quad 53 \quad -$	—	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) = 54 \quad 37 \quad -$	—	—
$m : c = (110) : (001) = 82\frac{1}{2} \quad -$	—	$81^\circ 45'$

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

17. Cinchoninsäure, $C_9H_6N.CO_2H$.

Diese Substanz ist von besonderem Interesse: sie kann nämlich sowohl in krystallwasserhaltigem als auch in wasserfreiem Zustande in zwei verschiedenen Modificationen erhalten werden. Etwas Analoges ist, soviel mir bekannt, bis jetzt noch nicht beobachtet worden; die Dimorphie krystallwasserhaltiger Körper ist an sich schon eine selten vorkommende und sehr beachtenswerthe Erscheinung. Ich werde im Nachfolgenden zunächst die wasserhaltigen Krystalle beschreiben, um sodann die Gründe darzulegen, welche mich veranlassten, eine Dimorphie auch für die wasserfreie Säure anzunehmen.

Der Erste, welcher die Cinchoninsäure krystallographisch untersuchte, war Ditscheiner*); seine Angaben beziehen sich auf Krystalle, die Weidel durch langsames Verdunsten einer kaltgesättigten wässerigen Lösung erhalten hatte, und welche zwei Moleküle Wasser enthielten. Im vorigen Jahre nun wurde mir von Herrn Nef eine Substanz zur Identificirung übergeben, welche ihrer Entstehungsweise und ihrem chemischen Verhalten nach Cinchoninsäure sein musste; die ebenfalls zwei Moleküle Wasser enthaltenden Krystalle ergaben jedoch bei der Messung ganz andere Werthe,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1874, 173, 85.

als die von Ditscheiner angeführten; sie waren asymmetrisch, während die von Ditscheiner gemessenen Krystalle dem monosymmetrischen Systeme angehörten. Da wir nun beim Umkrystallisiren zweier, zweifellos aus Cinchoninsäure bestehender Producte wieder jene asymmetrischen Formen erhielten, so glaubten wir, dass die von Ditscheiner untersuchten Krystalle ein anderes Product gewesen seien*); ein Irrthum, der kurz darauf von Claus und Kinkelhayn**) berichtigt wurde.

Dieselben stellten fest, dass die beiden Formen nur verschiedene Modificationen derselben Säure repräsentiren. Sie erhielten manchmal beide nebeneinander; es stimmt dies mit der Beschreibung von Skraup***) überein, welcher derbe Prismen oder Tafeln beobachtete. Aus Lösungen der reinen Säure in reinem Wasser entstand jedoch nur die monosymmetrische (α) Modification, während aus Mutterlaugen, die noch freie Mineralsäuren enthielten, vorwiegend die asymmetrische (β) Form sich bildete.

Die erstere ist von Stuhlmann†) neu untersucht und beschrieben worden; die Messung der β -Modification ergab folgendes Resultat.

Krystalssystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,74653 : 1 : 0,81736.$$

$$A = 101^{\circ}42' \quad \alpha = 81^{\circ}37'$$

$$B = 58 \ 58 \quad \beta = 102 \ 20$$

$$C = 98 \ 52 \quad \gamma = 86 \ 37$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P'$, $q = \{011\} \bar{P}' \infty$ (Fig. 14). Gewöhnlich herrschten die Pinakoide vor; doch fanden sich auch Krystalle mit vorherrschendem (011):

Fig. 14.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010) =$	$*98^{\circ}52'$	—
$a : c = (100) : (001) =$	$*58 \ 58$	—
$b : c = (010) : (001) =$	$*101 \ 42$	—
$a : m = (100) : (110) =$	$*35 \ 40$	—
$b : q = (010) : (011) =$	$*62 \ 40$	—
$a : q = (100) : (011) =$	$68 \ 25$	$68^{\circ}22'$

Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (011).

Aus heisser concentrirter wässriger Lösung erhält man beim Erkalten meist höchst feine Nadeln; dieselben enthalten nach Skraup ein Molekül

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 20, 636.

**) Ebenda, 1604.

***) Wiener Akad.-Ber. 1879, 80 (II), 542.

†) Diese Zeitschr. 1888, 14, 459.

Wasser; eine krystallographische Bestimmung derselben war leider nicht möglich. Lässt man diese Nadeln mit der erkalteten Mutterlauge in Berührung, so verwandeln sie sich nach einigen Tagen in dünne, wirtt durcheinandergewachsene, stark gekrümmte Blättchen, welche zwei Moleküle Wasser enthalten und wahrscheinlich die monosymmetrische, von Stuhlmann beschriebene Modification repräsentiren. Auch dies wurde schon von Skraup*) beobachtet.

Wenn man die heisse Lösung unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaassregeln sehr langsam erkalten lässt, so entstehen neben den oben erwähnten langen Nadeln in wechselnder Menge noch kurze, dicke Prismen, welche die wasserfreie Säure darstellen. Die Messung derselben ergab folgendes Resultat.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,548 : 4 : ?; \quad \beta = 87^{\circ}55'.$$

Beobachte Formen: $m = \{110\} \infty P$, $c = \{004\} 0P$.

$$\begin{array}{ll} (110) : (\bar{1}\bar{1}0) & 57^{\circ}35' \\ (110) : (004) & 88 \quad 40 \end{array}$$

Sowohl die Basis als auch das Prisma war an sämtlichen Krystallen gestreift; diese Streifung ging auf (004) der Symmetrieaxe, auf (110) der Verticalaxe parallel.

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Durch (004) tritt eine optische Axe unter einem kleinen Winkel (noch nicht 40°) aus.

Doppelbrechung sehr stark.

Äusserst vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis; eine zweite, jedoch nur sehr unvollkommene nach der Symmetrieebene.

Um mich zu vergewissern, dass die untersuchten Krystalle in der That wasserfrei waren, erhitzte ich dieselben drei Stunden lang auf 420° ; sie hatten ihre Form, sowie die optischen Eigenschaften vollkommen beibehalten und konnte ein Gewichtsverlust nicht constatirt werden. Sodann wurden sie weitere drei Stunden einer Temperatur von $170-180^{\circ}$ ausgesetzt; sie waren dann allerdings trübe geworden und hatten 3% an Gewicht verloren; doch waren die Innenwände des Tiegels und der Deckel mit Kryställchen bedeckt, so dass die erwähnte Gewichts-differenz einem Verlust an Substanz durch Sublimation zuzuschreiben ist. Der Formel $C_{10}H_7O_2N + H_2O$ würden übrigens 9,42% H_2O entsprechen.

Skraup giebt an, dass schon bei 420° leichte Zersetzung der Substanz unter Auftreten eines chinolinartigen Geruches eintritt, wovon ich jedoch

*) A. a. O.

nichts habe bemerken können; vielleicht tritt diese Erscheinung nur beim Erhitzen der wasserhaltigen Krystalle auf.

Auffallend war mir der Umstand, dass die Kryställchen undurchsichtig geworden waren und ihre optischen Eigenschaften, sowie die charakteristische Spaltbarkeit nach der Basis vollständig verloren hatten. Es zeigte sich, dass dies Trübwerden regelmässig eintritt, wenn man die Krystalle auf $180-200^{\circ}$ erhitzt, und ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich die Erscheinung durch Umwandlung in eine andere, physikalisch metamere Modification erkläre. Fünf Versuche, um die Umwandlungstemperatur festzustellen, ergaben 181° , 183° , 190° , 192° und 195° ; die Umwandlung erfolgt oft mit grosser Vehemenz, einmal wurde mir sogar ein Krystall aus einem 6 cm langen Röhrchen herausgeschleudert. Bei weiterem Erhitzen schmilzt die Substanz bei ca. 250° , was mit dem von Weidel und Skraup für die Cinchoninsäure gefundenen Schmelzpunkte genügend übereinstimmt.

Natürlich wurden Versuche angestellt, um die zweite Modification in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; doch waren die Resultate nicht besonders befriedigend. Mit dem Lehmann'schen Mikroskop ist nichts zu erreichen, da es nicht möglich ist, rasch genug eine Temperatur von 300° zu erzielen; die Krystalle sind regelmässig fortsublimirt, bevor man auch nur auf die Umwandlungstemperatur gekommen ist.

Aus Aceton, worin die Substanz, wenn auch ziemlich schwierig, löslich ist, krystallisiren Nadelchen, die radialförmig, oft zu kugelförmigen Aggregaten, aneinander gelagert sind. Ihr Habitus weicht von dem der gemessenen Modification allerdings wesentlich ab; vorherrschend ist meistens eine Fläche mit gerader Auslöschung, und die Endigung der Nadelchen wird nicht durch die Basis, sondern durch ein Domenpaar gebildet. Doch waren die Krystalle nicht genügend gut ausgebildet, um eine Messung, d. h. ein sicheres Resultat zu ermöglichen.

Der Schmelzpunkt der Kryställchen liegt bei $250-251^{\circ}$; eine Umwandlung derselben bei höherer Temperatur findet nicht statt; wenigstens hatten zwei verschiedene Proben, welche auf 220° erhitzt und einige Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten worden waren, ihren Glanz nicht verloren und zeigten zwischen gekreuzten Nicols noch deutliche Auslöschung. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die zweite Modification der wasserfreien Säure vorlag.

Weitere Versuche mit derselben konnte ich leider nicht anstellen, da es mir an Material fehlte. Eine krystallographische Bestimmung wäre sehr interessant, da die erste Modification eine bemerkenswerthe Beziehung zur α -Modification der wasserhaltigen Säure zeigt; die α -Axe bei dieser ist nämlich $= 0,2758$, bei der wasserfreien $= 0,548$, also beinahe genau doppelt so gross.

18. Rechts- und Linkscampheroxim, $C_{10}H_{16}NOH$.

Diese beiden interessanten Körper verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. E. Beckmann in Leipzig, welcher über die chemischen Eigenschaften derselben in einer gleichzeitig mit diesen Notizen in Liebig's Annalen der Chemie erscheinenden Abhandlung Näheres veröffentlichen wird. Derselbe theilt mir Folgendes darüber mit:

»Das Oxim des gewöhnlichen Rechtscamphers wurde schon von Nägeli*) dargestellt. Die untersuchten Präparate sind durch Erhitzen von alkoholischen Campherlösungen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat und folgendes Umkrystallisiren aus Ligroin dargestellt worden.

Beide Verbindungen zeigen denselben Schmelzpunkt 115° und die gleiche optische Drehungsintensität. Die Drehungsrichtung ist derjenigen der entsprechenden Campher entgegengesetzt:

{	Rehtscampher	$C_{10}H_{16}O$	$[\alpha]_D = +44,29$
{	Oxim	$C_{10}H_{16}NOH$	$- = -44,48$
{	Linkscampher	$C_{10}H_{16}O$	$- = -44,29$
{	Oxim	$C_{10}H_{16}NOH$	$- = +44,48$

Die Oxime lösen sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Alkohol, schwieriger in Ligroin. In chemischer Beziehung ist, wie es scheint, die Uebereinstimmung ebenso wie bei den optisch entgegengesetzten Weinsäuren eine vollkommene.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab $C_{10}H_{16}NOH = 167^{**})$.

Die krystallographische Untersuchung zeigte, dass beide Substanzen monosymmetrisch hemimorph krystallisiren und dass ihre Formen, bei sonst vollkommen übereinstimmenden geometrischen und optischen Eigenschaften, im Verhältniss der Enantiomorphie zu einander stehen. An den aus dem gleichen Lösungsmittel (einem Gemisch von Aether und Ligroin) gewonnenen Krystallen wurden folgende Flächen beobachtet:

$a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$,
 $r = \{101\} - P \infty$, $q = \{101\} + P \infty$,
 $q = \{011\} P \infty$. Die Klinodomenflächen sind auf den beiden Seiten fast immer verschieden stark ent-

wickelt, und zwar herrschte bei dem linksdrehenden Rechtscampheroxim diese Form auf der linken Seite der Krystalle bei weitem vor (Fig. 15);

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1886, **19**, 497.

) Zeitschr. f. phys. Chem. 1888, **2, 722, 728.

während dieselbe umgekehrt bei dem rechtsdrehenden Product vorwiegend auf der rechten Seite auftritt und links manchmal ganz fehlt (Fig. 16).

Die Messung ergab für beide Substanzen das gleiche Resultat:

$$a : b : c = 1,0252 : 1 : 0,6073; \quad \beta = 80^{\circ} 18'.$$

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$*45^{\circ} 18'$	—
$a : r = (100) : (101) =$	$*52 \ 20$	—
$a : q = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	$*66 \ 44$	—
$m : r = (110) : (101) =$	$64 \ 38$	$64^{\circ} 33'$
$m : q = (\bar{1}10) : (\bar{1}01) =$	$73 \ 40$	$73 \ 52$
$q : r = (011) : (101) =$	$40 \ 38$	$40 \ 44$
$q : q = (011) : (\bar{1}01) =$	$44 \ 5$	$43 \ 58$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$61 \ 49$	$61 \ 49$
$a : q = (100) : (011) =$	$81 \ 42$	$81 \ 41$

Die Prismenflächen waren oft geknickt und gaben am Goniometer weniger gute Bilder, als das Orthopinakoid und die Domenflächen.

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Durch das Orthopinakoid tritt unter einem Winkel von ca. $8-10^{\circ}$ eine Bisectrix aus; die eine der beiden optischen Axen sieht man im Polarisationsapparat ganz am Rande des Gesichtsfeldes, während die andere ausserhalb desselben austritt.