XXIII. Mittheilungen aus dem krystallographischen Laboratorium des „Central Technical College“.

Von

William J. Pope in London.

Nr. II. Die Krystallformen der Natriumsalze der substituirten Anilsäuren.

(Mit 8 Textfiguren.)

Die nachstehend beschriebenen Salze sind sämmtlich von Herrn A. R. Ling dargestellt worden (Journ. Chem. Soc. 1892, 558). Es sind die Natriumsalze der Bromanil-, Chloranil- und Bromchloranilsäure, sowie eine Molekularverbindung oder Doppelsalz aus zwei Molekülen Natriumbromanilat und einem Molekül Natriumchloranilat.

Bromanilsaures Natrium, $C_6Br_2(ONa)_2O_2 \cdot 4H_2O$.

Die Krystalle bilden 6—8 mm lange und etwa 4 mm dicke Prismen von dunkler Farbe; sie sind undurchsichtig und zeigen erst in dünnen Splintern oder gepulvert eine blutrothe Farbe, schwachen Dichroismus und eine starke Doppelbrechung. Sie bilden meist wirre, von einem Punkte ausstrahlende Aggregate oder auch Parallelverwachsungen. Die vorherrschenden Formen $a\{100\}$ und $b\{010\}$ sind gekrümmt und daher schlecht messbar, die nur gering entwickelten $p\{110\}$ und $c\{001\}$ sind dagegen gut spiegelnd. $r\{101\}$ ist von wechselnder Grösse und beinahe stets durchbrochen von einem, in der Richtung der c -Axe den Krystall durchsetzenden Hohlraume, welcher die in Fig. 1, 2 und 3 (Rückansichten der Krystalle)

angedeutete Form besitzt und der ausser r auch öfters noch die Fläche $c\{001\}$ theilweise wegschneidet. $p\{\bar{1}10\}$ und $c\{001\}$ fehlen auch zuweilen. Eine Andeutung von Spaltbarkeit parallel $c\{001\}$ ist zu erkennen, doch ist der Bruch im Allgemeinen sehr unregelmässig. Zwillingsbildung nach $p\{\bar{1}10\}$ gewöhnlich. Die häufigsten Gestalten sind in Fig. 4, 2 und 3 wiedergegeben.

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,8768 : 1 : 0,8400;$$

$$\alpha = 69^\circ 28', \quad \beta = 87^\circ 56', \quad \gamma = 74^\circ 49'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $p\{\bar{1}10\}$, $r\{\bar{1}01\}$.

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$bp = (010) : (\bar{1}10)$	44	$57^\circ 10' - 58^\circ 32'$	$57^\circ 54'$	$57^\circ 53'$
$ab = (100) : (010)$	44	$69^\circ 26' - 70^\circ 11'$	$69^\circ 42'$	—
$ap = (\bar{1}00) : (\bar{1}10)$	43	$51^\circ 57' - 52^\circ 48'$	$52^\circ 25'$	—
$ar = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	37	$52^\circ 44' - 53^\circ 5'$	$52^\circ 52'$	—
$rc = (\bar{1}01) : (001)$	34	$46^\circ 13' - 46^\circ 53'$	$46^\circ 32'$	$46^\circ 33'$
$ac = (100) : (001)$	35	$80^\circ 7' - 80^\circ 54'$	$80^\circ 35'$	—
$pr = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	7	$53^\circ 45' - 54^\circ 27'$	$54^\circ 4'$	$53^\circ 52'$
$pc = (\bar{1}10) : (001)$	4	$79^\circ 42' - 80^\circ 17'$	$80^\circ 4'$	$79^\circ 57'$
$bc = (010) : (001)$	26	$67^\circ 24' - 67^\circ 52'$	$67^\circ 35'$	—
$br = (0\bar{1}0) : (\bar{1}01)$	42	$86^\circ 54' - 87^\circ 23'$	$87^\circ 6'$	$87^\circ 0'$

Chloranilsaures Natrium, $C_6Cl_2(ONa)_2O_2 \cdot 4H_2O$.

Die Substanz erscheint aus heisser wässriger Lösung in sehr langen, dunkel gefärbten Prismen, ähnlich den vorhergehend beschriebenen, jedoch grösser als diese; die Formen $a\{100\}$ und $b\{010\}$ sind noch mehr gewölbt als bei jenen. Isolierte Krystalle sind nur spärlich anzutreffen wegen der grossen Neigung der Substanz zur Bildung von Aggregaten und Parallelverwachsungen, deren

Enden in sehr lange und feine, durchsichtige Nadeln auslaufen, welche eine starke Doppelbrechung, schwachen Dichroismus und blutrothe Farbe zeigen. Die Fläche $c\{001\}$ ist stets durch eine Aushöhlung wie in Fig. 4 abgebildet durchbrochen, welche bis zu etwa 2 mm Tiefe in der Richtung der c -Axe in den Krystall hineingeht. Die Form $c\{001\}$ ist selten und wenn vorhanden nur schmal, aber glänzend; die Reflexe derselben sind wegen der Aushöhlung schwach. Keine Zwillingsbildung wahrnehmbar, hingegen eine unvollkommene Spaltbarkeit parallel $c\{001\}$. Die Axenlänge c muss vorderhand, aus Mangel an Formen, unbestimmt bleiben.

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,8743 : 1 : ? ;$$

$$\alpha = 88^{\circ} 8', \quad \beta = 89^{\circ} 51', \quad \gamma = 72^{\circ} 32'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $p\{\bar{1}10\}$.

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$bp = (010):(\bar{1}10)$	14	58° 9' — 59° 23'	59° 11'	58° 58'
$ap = (\bar{1}00):(\bar{1}10)$	17	48 12 — 48 47	48 33	—
$ab = (100):(010)$	16	72 8 — 72 53	72 29	—
$ac = (100):(001)$	18	88 56 — 89 28	89 15	—
$ac = (\bar{1}00):(001)$	12	90 21 — 90 53	90 36	90 45
$bc = (010):(001)$	21	87 29 — 88 18	87 59	—
$bc = (0\bar{1}0):(001)$	7	91 48 — 92 40	92 2	92 1

Bromchloranilsaures Natrium, $C_6BrCl(ONa)_2O_2 \cdot 4H_2O$.

Die Beschaffenheit dieser Krystalle ist eine sehr unzulängliche und deshalb sind die unten gegebenen Werthe nur als angenäherte zu betrachten. Die Krystalle bilden dünne, gedrehte Prismen von dunkler Farbe, welche im Pulver starke Doppelbrechung und schwachen Dichroismus, wie die beiden vorigen, erkennen lassen. $a\{100\}$ und $b\{010\}$ sind gekrümmt, und die Flächen $r\{\bar{1}01\}$ und $c\{001\}$ erscheinen nur in schmalen Randleisten an den auch hier auftretenden Aushöhlungen wie in Fig. 5 ersichtlich. Die Krystalle sind ungemein spröde und zerbrechlich, nach $c\{001\}$ scheint eine sehr unvollkommene Spaltbarkeit vorhanden zu sein. $p\{\bar{1}10\}$ ist selten, aber stets glänzend und gut spiegelnd.

Fig. 5.

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,888 : 1 : 0,844 ;$$

$$\alpha = 69^{\circ} 59', \quad \beta = 87^{\circ} 3', \quad \gamma = 71^{\circ} 58'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $p\{\bar{1}10\}$, $r\{\bar{1}01\}$.

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$bp = (010):(\bar{1}10)$	18	56° 59' — 57° 52'	57° 29'	57° 33'
$ab = (100):(010)$	17	69 2 — 70 4	69 36	—
$ap = (\bar{1}00):(\bar{1}10)$	18	52 34 — 53 8	52 51	—
$ar = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	7	53 14 — 53 47	53 28	—
$rc = (\bar{1}01):(001)$	4	46 32 — 47 6	46 50	46 41
$ac = (100):(001)$	10	79 22 — 80 24	79 51	—
$bc = (010):(001)$	5	67 30 — 68 2	67 49	—

Doppelsalz von chlor- und bromanilsaurem Natron,

Es wurden Krystalle, welche auf zweierlei Art dargestellt waren, untersucht. A. solche erhalten durch Einwirkung von Aetznatron auf *p*-Dichlorodibromchinon und B. solche, die durch einfaches Zusammenkrystallisiren des Chlor- und Bromanilates aus Wasser erhalten worden waren. Beide erwiesen sich als identisch. Die Krystalle sind grosse, beinahe schwarze Prismen, sehr brüchig und nicht zu unterscheiden von denen des Bromanilates; erst die Messungen ergaben einige kleine Unterschiede. Die Krystalle zeigen die in Fig. 1, 2 und 3 angedeuteten Formen. Zwillingsbildung nach $p\{\bar{1}10\}$ wie beim Bromanilat. $a\{100\}$ und $b\{010\}$ sind gekrümmt, $p\{\bar{1}10\}$ schmal, häufig fehlend, aber glänzend; auf $r\{\bar{1}01\}$ erscheinen ebenfalls die bei den beiden anderen Salzen erwähnten Höhlungen. Andeutung von Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, welche letztere Fläche glänzend und gut spiegelnd ist. Das Krystallpulver lässt starke Doppelbrechung und schwachen Dichroismus erkennen, die Farbe ist weinroth.

Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $p\{\bar{1}10\}$, $r\{\bar{1}01\}$.

Krystalle A.

$$a : b : c = 0,8825 : 1 : 0,8463;$$

$$\alpha = 69^\circ 48', \quad \beta = 87^\circ 44', \quad \gamma = 72^\circ 44'.$$

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$bp = (010):(\bar{1}10)$	35	$57^\circ 17' - 57^\circ 46'$	$57^\circ 37'$	$57^\circ 38'$
$ab = (100):(010)$	37	$69^\circ 19' - 70^\circ 7'$	$69^\circ 52'$	—
$ap = (\bar{1}00):(\bar{1}10)$	35	$52^\circ 46' - 52^\circ 56'$	$52^\circ 30'$	—
$ar = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	28	$53^\circ 3' - 53^\circ 8'$	$53^\circ 6'$	—
$rc = (\bar{1}01):(001)$	19	$46^\circ 29' - 46^\circ 59'$	$46^\circ 38'$	$46^\circ 49'$
$ac = (100):(001)$	21	$79^\circ 35' - 80^\circ 37'$	$80^\circ 5'$	—
$pr = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	7	$53^\circ 32' - 54^\circ 8'$	$53^\circ 57'$	$54^\circ 43'$
$bc = (010):(001)$	17	$67^\circ 38' - 67^\circ 55'$	$67^\circ 45'$	$66^\circ 58'$
$br = (0\bar{1}0):(\bar{1}01)$	9	$86^\circ 34' - 87^\circ 6'$	$86^\circ 45'$	—
$br = (010):(\bar{1}01)$	4	—	$93^\circ 23'$	$93^\circ 2'$

Krystalle B.

$$a : b : c = 0,8825 : 1 : 0,8443;$$

$$\alpha = 69^\circ 56', \quad \beta = 87^\circ 7', \quad \gamma = 72^\circ 44'.$$

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$bp = (010):(\bar{1}10)$	39	$57^\circ 44' - 57^\circ 54'$	$57^\circ 39'$	$57^\circ 44'$
$ab = (100):(010)$	37	$69^\circ 34' - 70^\circ 41'$	$69^\circ 54'$	—
$ap = (\bar{1}00):(\bar{1}10)$	44	$52^\circ 23' - 52^\circ 44'$	$52^\circ 28'$	—

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$ar = (\bar{1}00):(\bar{1}04)$	25	$53^{\circ} 4' - 53^{\circ} 47'$	$53^{\circ} 42'$	—
$rc = (\bar{1}04):(004)$	14	$46^{\circ} 21' - 46^{\circ} 59'$	$46^{\circ} 41'$	$46^{\circ} 48'$
$ac = (100):(004)$	23	$79^{\circ} 36' - 80^{\circ} 25'$	$80^{\circ} 0'$	—
$pr = (\bar{1}10):(\bar{1}04)$	9	$53^{\circ} 47' - 54^{\circ} 19'$	$54^{\circ} 2'$	$54^{\circ} 21'$
$bc = (010):(004)$	18	$67^{\circ} 44' - 68^{\circ} 7'$	$67^{\circ} 54'$	—
$br = (0\bar{1}0):(\bar{1}04)$	4	$86^{\circ} 28' - 87^{\circ} 12'$	$86^{\circ} 44'$	$86^{\circ} 58'$

Als mittleres Axenverhältniss ergibt sich:

$$a : b : c = 0,8825 : 1 : 0,8453 ;$$

$$\alpha = 69^{\circ} 52', \quad \beta = 87^{\circ} 40\frac{1}{2}', \quad \gamma = 72^{\circ} 44'.$$

Infolge des gestörten Wachstums der vorstehenden Salze besitzen die mitgetheilten Constanten nur einen geringen Grad von Genauigkeit, namentlich jene des Chlor- und des Bromochloranilates, welche nur wenige Messungen zulassen. Die grosse Uebereinstimmung der Dimensionen des Bromanilates mit jenen des Doppelsalzes ist sehr bemerkenswerth und nicht oft beobachtet worden; im Mineralreiche zeigen eine ähnliche Uebereinstimmung Alstonit und Barytocölestin mit ihren resp. Componenten, obgleich Alstonit von manchen Mineralogen als isomorphe Mischung von Baryum- und Calciumcarbonat angesehen wird.

Es ist weiter erwähnenswerth, dass dieses Doppelsalz von der Formel $2C_6Br_2(ONa)_2O_2 \cdot 4H_2O + C_6Cl_2(ONa)_2O_2 \cdot 4H_2O$ die einzige Verbindung ist, welche aus der wässerigen Lösung der einfachen Salze erhalten wurde. Herr Ling hat versucht, isomorphe Mischungen der beiden Salze zu erhalten, jedoch ohne Erfolg; es scheidet sich das Doppelsalz ab und die überschüssenden Einzelbestandtheile gelangen später zur Abscheidung.

Dieser Fall bietet also ein neues Beispiel für Substanzen, welche bei zweifellos grösster Analogie in chemischer und krystallographischer Beziehung nichtsdestoweniger nicht isomorph im gewöhnlichen Sinne sind, d. h. Natriumbromanilat und Natriumchloranilat besitzen nicht die Eigenschaft, in beliebiger Menge zusammenzukrystallisiren.

Nr. III.

Die Krystallformen der stereoisomeren $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäuren.

Die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden kürzlich beschriebenen (Kipping, Journ. Chem. Soc. 1895, 139) stereoisomeren $\alpha\alpha'$ -Dimethylpimelinsäuren, nämlich der *p*-Dimethylpimelinsäure und der Antidimethylpimelinsäure, sind äusserst gleichartig, das elektrische Leistungsvermögen ist identisch und ihre Schmelzpunkte liegen sehr nahe bei einander.

Die vorliegende kristallographische Untersuchung nun hat weitere Beweise ergeben, dass die beiden Säuren total verschieden sind.

Para-Dimethylpimelinsäure,

Schmelzpunkt 84^0 — $84,5^0$. Dargestellt von Kipping (l. c.).

Die Krystalle, welche sich aus kalter wässriger Lösung dieser Säure ausscheiden, bilden weisse, opake Prismen von 4—5 mm Länge, welche an den Kanten und Ecken durchsichtig sind; die Undurchsichtigkeit der übrigen Masse wird durch Farnkraut-ähnliche Einschlüsse bedingt. Diese Krystalle zeigen meist nur $c\{001\}$ und $m\{110\}$, seltener noch $a\{100\}$ als ganz schmale Fläche. Bei der Verflüchtigung der Säure bilden sich nach

der c -Axe flache Tafeln, eine Ausbildungsweise der Krystalle, welche auch manchmal an den aus Wasser ausgeschiedenen beobachtet wird. Die Tafeln scheinen gebildet zu sein von den Formen $c\{001\}$, $o\{111\}$ und $p\{111\}$ (Fig. 6). Auf der Tafelfläche halbieren die Auslöschungsrichtungen die Winkel und eine optische Axe tritt beinahe senkrecht zu $c\{001\}$ und in der Ebene $b\{010\}$ gelegen aus. Doppelbrechung und Dispersion sind schwach. Die Krystalle sind indessen wegen allzu starker

Krümmung der Flächen zu Messungen ungeeignet. Ein wenig besser entwickelte, durchsichtige Krystalle von etwa $\frac{1}{2}$ mm Länge und $\frac{1}{2}$ mm Breite wurden erhalten beim Verdunsten einer wässrigen Lösung über Schwefelsäure. Dieselben haben eine rhomboëderähnliche Form, gebildet von $c\{001\}$, $m\{110\}$ und zuweilen $a\{100\}$, Fig. 7, ein einziger Krystall zeigte auch eine Fläche von $o\{111\}$. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; die Flächen sind aber alle so gekrümmt, dass sie keine genaueren Messungen erlauben. Eine charakteristische Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Der Brechungsindex ist ungefähr derselbe wie jener des Cederholzöles. Die Krystalle sind von derselben Art wie die oben beschriebenen, die optische Axe ist durch c sichtbar.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,263 : 1 : 1,062 ; \quad \beta = 43^0 23'.$$

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$mm = (110):(1\bar{1}0)$	24	$80^0 6' - 83^0 50'$	$84^0 53'$	—
$mm = (110):(\bar{1}10)$	18	$95 10 - 100 48$	$98 32$	$98^0 7'$
$mc = (110):(001)$	15	$54 48 - 58 24$	$56 42$	—

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$mc = (110):(00\bar{1})$	11	$420^{\circ}36' \text{---} 429^{\circ}41'$	$424^{\circ}47'$	$423^{\circ}48'$
$ac = (100):(001)$	4	$40 \ 46 \text{---} 44 \ 41$	$42 \ 54$	$43 \ 23$
$ac = (100):(00\bar{1})$	5	$135 \ 7 \text{---} 137 \ 52$	$136 \ 49$	$136 \ 37$
$mp = (110):(11\bar{1})$	1	—	$55 \ 36$	$56 \ 0$
$pc = (11\bar{1}):(00\bar{1})$	1	—	$67 \ 18$	—

Bringt man die Substanz auf einem Objectglase zum Schmelzen und bedeckt mit einem Deckgläschen, so krystallisirt die Säure leicht von verschiedenen Centren aus, das Product ist durchsichtig und zeigt zuweilen eine optische Axe. Längs den Berührungslinien der zahlreichen Individuen sind feine Bläschen zu erkennen, durch welche Eigenthümlichkeit die Substanz erkannt werden kann. Die Krystallform der so erstarrten Substanz ist dieselbe wie jene der aus Wasser oder Sublimation entstandenen Krystalle.

Anti-Dimethylpimelinsäure,

Schmelzpunkt 76° — $76,5^{\circ}$. Dargestellt von Kipping (l. c.).

Durch Verdunsten einer wässerigen Lösung der Anti-Säure über Schwefelsäure wurden winzige, abgeflachte, durchsichtige Nadeln von etwa 0,5 mm Länge und 0,4 mm Durchmesser erhalten. Diese Kryställchen gehören dem rhombischen Systeme an und zeigen die Formen $m\{110\}$ und $r\{101\}$ (Fig. 8), die Flächen sind löcherig durch Anätzung und nur sehr schwierig messbar. Die Flächen von $m\{110\}$ sind stets bedeutend schmaler als jene von $r\{101\}$, welch letztere den Krystallen ein keilförmiges Aussehen verleihen und zu einer gerundeten messerartigen Schneide führen, durch welche sechs oder sieben Interferenzspectra zwischen gekreuzten Nicols sichtbar werden. Die Krystalle sind niemals doppelendig, da sie stets zu Rosetten von vier bis fünf Krystallen verwachsen sind, die Form $r\{101\}$ wurde nur mit zwei Flächen an den Krystallen beobachtet. Durch (101) erkennt man die wohlausgeprägte Interferenzfigur eines rhombischen Krystalles mit grossem Axenwinkel, welche wegen der Keilform der Flächen nicht ganz central ist. Axe a ist spitze Bisectrix und die Ebene der optischen Axen ist parallel $b\{010\}$, Doppelbrechung positiv und mässig stark, ebenso die Dispersion.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,8207 : 1 : 2,862.$$

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

	Anzahl der Beobachtungen:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$mm = (110):(\bar{1}10)$	16	$99^{\circ}15' - 103^{\circ}8'$	$101^{\circ}15'$	$101^{\circ}15'$
$mm = (110):(\bar{1}\bar{1}0)$	16	$75^{\circ}20' - 84^{\circ}37'$	$78^{\circ}40'$	—
$rr = (104):(\bar{1}04)$	12	$143^{\circ}16' - 152^{\circ}34'$	$148^{\circ}0'$	—
$rr = (104):(\bar{1}0\bar{1})$	8	$30^{\circ}24' - 37^{\circ}19'$	$33^{\circ}42'$	$32^{\circ}0'$

Wie die vorher beschriebene Säure erstarrt auch diese auf dem Objectglase geschmolzen leicht von einem Mittelpunkte aus, doch sind hierbei keine Bläschen zu bemerken, wie im vorhergehenden Falle. Die Krystalle sind identisch mit den aus Wasser erhaltenen; die spitze Mittellinie ist senkrecht zur Glasfläche, so dass das Axenbild an allen Stellen des Präparates zu sehen ist. Beim Verdampfen sublimirt die Säure in Rosetten oder undeutlich gebildeten Blättchen, welche stets die charakteristische Interferenzfigur zeigen.