

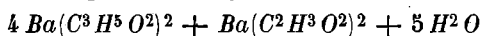
## VII. Ueber Doppelsalze der Fettsäuren.

Von

A. Fitz und F. Sansoni in Strassburg.

(Mit 4 Holzschnitten.)

Der Eine von uns hat in dieser Zeitschrift 3, 242 ein Doppelsalz von propionsaurem und essigsurem Baryum von der Zusammensetzung:



beschrieben, dessen Krystallform durch Friedländer bestimmt wurde (ebenda).

Weitere Versuche lehrten nun noch eine Anzahl anderer Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren kennen, welche sich fast ausnahmslos durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen und daher leicht in schönen Krystallen zu erhalten sind. Es ist dieses Verhalten um so auffälliger, als die sie zusammensetzenden Salze für sich meist sehr geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, ja von einigen kaum die unvollkommensten krystallähnlichen Gebilde zu erhalten sind.

In den bereits veröffentlichten Mittheilungen über diese Doppelsalze (A. Fitz, Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren, — Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1880, 13, 4342 und 1884, 14, 4084) wurden ausser den Darstellungsmethoden und den Analysen derselben auch kurze Angaben über die krystallographischen und optischen Eigenschaften mitgetheilt; die letzteren sind der Gegenstand eingehenderer, von dem Einen von uns im mineralogischen Institut hiesiger Universität ausgeführter Untersuchungen gewesen, über deren Resultate im Folgenden ausführlicher berichtet werden soll.

### A. Doppelsalze einer Säure.

#### a. Propionsäure.

Die Propionsäure bildet zwei Gruppen von Doppelsalzen; in der ersten sind die Componenten in dem Molecülverhältniss 2 : 4, in der zweiten

Gruppe in dem Verhältniss 4 : 5 verbunden; die Salze der letzteren Gruppe enthalten ausserdem Krystallwasser.

### Erste Gruppe.

Dieselbe wird gebildet von folgenden drei Doppelsalzen:

- 1)  $2 \text{Ca} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + \text{Ba} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2$
- 2)  $2 \text{Ca} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + \text{Sr} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2$
- 3)  $2 \text{Ca} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + \text{Pb} (\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2$

4) Das Calcium-Baryum-Doppelsalz entsteht durch Verdunsten der wässrigen Lösung der beiden Salze im obigen Moleculverhältniss; nimmt man dieselben in anderem Mengenverhältniss, so scheidet sich das im Ueberschuss vorhandene Salz neben dem Doppelsalze aus. Das propionsaure Calcium-Baryum krystallisirt in ziemlich grossen regulären Oktaedern, welche sich optisch vollkommen isotrop verhalten. Brechungsexponent für  $\text{Na}$ : 1,4442 (Mittel der drei Werthe 1,4439, 1,4446 und 1,4441, welche mit dem Totalreflectometer an drei verschiedenen Krystallflächen gefunden wurden).

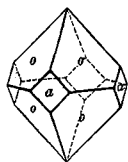
Von den beiden einfachen, in diesem Doppelsalz verbundenen Propionaten krystallisirt dasjenige des Calcium für sich nur in sehr unvollkommenen Krystallen des monosymmetrischen Systems\*), welche 1 Mol.  $\text{H}^2\text{O}$  enthalten, während das propionsaure Baryum, ebenfalls mit 1 Mol.  $\text{H}^2\text{O}$ , in schönen rhombischen Krystallen, deren Formen von V. von Zepharovich und von Friedländer bestimmt worden sind (s. diese Zeitschr. 3, 210 f.), erhalten werden kann.

2) Calcium-Strontium-Doppelsalz: Darstellung gleich der des vorigen.

Krystallsystem tetragonal.

Fig. 4.

$$a : c = 1 : 0,9759$$



Wasserhelle, ziemlich grosse Pyramiden  $o = (111)P$  vom Ansehen regulärer Oktaeder, von denen sich die Winkel nur wenig unterscheiden; vier Ecken sind abgestumpft durch  $a = (100) \infty P \infty$  (s. Fig. 4).

\*) Sehr biegsame dünne, nach der Symmetrieaxe verlängerte Tafelchen ohne Endflächen, oben vorn durch ein Hemidoma  $r$  und hinten durch ein äusserst schmales zweites  $d$  begrenzt. Ganz ungefähre Messungen gaben für  $r$  zur Tafelfläche  $59\frac{1}{2}^\circ$ ,  $d$  zu derselben  $= 69\frac{3}{4}^\circ$  und  $d : r = 51^\circ$ . Auslöschung parallel der Kante  $dr$ . Die Mittellinie der optischen Axen steht genau senkrecht auf der vorherrschenden Fläche, und eine geneigte Dispersion der Axen ist nicht wahrzunehmen. Dieses Verhalten würde für das rhombische Krystallsystem sprechen, wenn nicht die Differenz von über  $10^\circ$  in der Neigung des vorderen und des hinteren Hemidomas, selbst gegenüber der sehr schlechten Beschaffenheit der Flächen (welche höchstens auf  $1^\circ$  genaue Messung zulassen), eine beträchtliche wäre, um jene Annahme zu gestatten.

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o$ (Polkante) = $111 : 1\bar{1}\bar{1} = *69^{\circ} 54\frac{3}{4}'$		—
$o : o$ (Basisk.) = $111 : 11\bar{1}$	$71^{\circ} 49'$	$71^{\circ} 54\frac{1}{4}'$

Spaltbar nach (111) und (001) undeutlich mit muschligem Bruch.

Doppelbrechung positiv. Für die Brechungsexponenten wurde mittelst eines durch zwei natürliche Pyramidenflächen 111 und  $1\bar{1}\bar{1}$  gebildeten Prisma gefunden:

	$\omega$	$\epsilon$
Roth ( $Li$ ) :	1,4839	1,4917
Gelb ( $Na$ ) :	1,4871	1,4956
Grün ( $Tl$ ) :	1,4897	1,4987

Von den Componenten dieses Doppelsalzes ist das Kalksalz schon a. vor. S. besprochen; das propionsaure Strontium krystallisirt in langen dünnen Täfelchen, welche, mit Ausnahme des Umstandes, dass dieselben keine optischen Axen im Gesichtsfeld zeigen, in allen Eigenschaften so vollkommen mit denen des Kalksalzes übereinstimmen, dass beide wohl als isomorph zu betrachten sind. Messungen gestatteten jedoch die Krystalle nicht.

3) Calcium-Blei-Doppelsalz. Dieses bildet sich nur, wenn die Salze im Molecülverhältniss 2 : 1 genommen werden; bei einem grösseren Gehalt an propionsaurem Blei krystallisirt das Doppelsalz der zweiten Gruppe aus.

Krystallsystem tetragonal.

$$a : c = 1 : 0,9787$$

Ausbildung der Krystalle gleich dem vorigen.

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o$ (Polkante) = $111 : 1\bar{1}\bar{1} = *69^{\circ} 56\frac{3}{4}'$		—
$o : o$ (Basisk.) = $111 : 11\bar{1}$	$71^{\circ} 42'$	$71^{\circ} 40'$

Spaltbar nach (111) ziemlich deutlich.

Doppelbrechung positiv. Die optische Untersuchung, in derselben Weise ausgeführt, wie bei dem vorhergehenden Salze, ergab:

	$\omega$	$\epsilon$
Roth ( $Li$ ) :	1,5231	1,5341
Gelb ( $Na$ ) :	1,5268	1,5389
Grün ( $Tl$ ) :	1,5310	1,5436

Auch hier sind beide Componenten des ausgezeichnet krystallisirenden Doppelsalzes für sich kaum in Krystallen zu erhalten, denn die Lösung des propionsauren Bleis kann bis zur Syrupdicke concentrirt werden, ehe das Salz sich ausscheidet. Es stellt alsdann sehr weiche und biegsame rectanguläre Blätter dar, gebildet von einer Querfläche des monosymmetrischen Systems und begrenzt von einem stark gestreiften Hemidoma und seitlich von

der Symmetrieebene; auf der vorherrschenden Fläche tritt eine optische Axe, in der Symmetrieebene wenig geneigt, mit symmetrischer Farbenvertheilung aus; ebenso entsprechen die Auslöschungsrichtungen dem monosymmetrischen System. Ausbildung und Krystallsystem sind demnach ganz dieselben, wie bei dem Kalksalz. Ob auch der Wassergehalt (4 Mol.) derselbe ist, kann nicht wohl festgestellt werden, da beim Erhitzen des Salzes Propionsäure entweicht.

Die auffallende Thatsache, dass die drei soeben beschriebenen, analog zusammengesetzten Doppelsalze in zwar sehr ähnlichen, aber verschiedenen Systemen angehörigen Formen krystallisiren, macht es wahrscheinlich, dass dieselben dimorph seien und zwei in den Winkeln nur wenig von einander abweichende Formen besitzen, von denen beim Baryumsalz die reguläre, beim Strontium- und Bleisalz die tetragonale Modification die beständigere sei.

Eine directe Ueberführung der einen Form in die andere gelang nicht, doch wurde die Dimorphie indirect durch isomorphe Mischungen nachgewiesen.

Zu diesem Zwecke wurde die vermischte Lösung von 4 Theil Calcium-Baryum-Doppelsalz und 3 Theilen Calcium-Bleisalz durch langsame Verdunstung zur Krystallisation gebracht, ebenso eine gemischte Lösung, welche dieselben Salze im umgekehrten Verhältniss 3 : 4 enthielt. Die successiven Krystallisationen wurden getrennt, von Sansoni krystallographisch und optisch untersucht und alsdann von Fitz und Strecker analysirt.

Diese Untersuchung ergab nun, dass sich in der That tetragonale baryumhaltige und reguläre bleihaltige Krystalle gebildet hatten; jedoch existirt, wie dies schon mehrfach in ähnlichen Fällen constatirt worden ist, ein Sprung bei dem Uebergang vom regulären zum tetragonalen System. Die regulären Krystalle nämlich besitzen einen Maximalgehalt von 14,5 Molekülen des Bleisalzes in 100 Mol. der Mischung (d. i. 4,5% Pb), die tetragonalen einen Minimalgehalt desselben Salzes von 44 Mol. = 13,4% Pb (durch grösseres Variiren der Versuche würden diese Grenzen vielleicht ein wenig näher zusammenrücken). Versucht man, Krystalle mit einem zwischenliegenden Bleigehalt darzustellen, so bilden sich gleichzeitig neben einander reguläre Krystalle mit höchstens 4,5% und tetragonale mit mindestens 13,4% Blei. Diese Ausscheidung von zweierlei Krystallen war bei der zweiten der oben bezeichneten Versuchsreihe gegen Ende eingetreten, nachdem sich vorher nur sehr bleiarne reguläre Krystalle abgesetzt hatten. Die erste Lösung, mit überwiegendem Bleisalz, hatte nur bleireiche Mischungen (von 18 bis 26% Pb) geliefert.

Da diese Versuche eine Reihe von wohl krystallisirten Mischungen des Baryum- und des Bleisalzes, und zwar solche regulärer Form mit einem Bleigehalt von 0 bis  $4\frac{1}{2}\%$  und solche tetragonaler Form von  $13\%$  *Pb* ab aufwärts bis zu nahe reinem Bleisalz ( $28,5\%$  *Pb*) geliefert hatten, so schien es von Interesse, genauer zu untersuchen, in welcher Weise sich in diesen beiden Reihen die Winkel und die optischen Eigenschaften mit dem Bleigehalt ändern. Die Resultate dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; sämmtliche darin aufgenommene Brechungsexponenten sind mit dem Totalreflectometer gemessen, und ist jeder Werth das Mittel dreier Messungen.

## A. Tetragonale Reihe.

Bleigehalt in Proc.:	100 Mol. enth. Mol. d. Bleisalzes:	$\Delta$ (Diff.)	Axenverhältniss $a : c$	Brechungsexponent	$\omega$	$\Delta$	$\epsilon$	$\Delta$	$\epsilon - \omega$
28,6	100	11,3	1 : 0,9787	1,5264		78	1,5408	106	147
25,6	88,7	1,9	0,9813	1,5183		41	1,5302	48	119
25,1	86,8	4,1	0,9750	1,5142		28	1,5254	23	112
24,0	82,7	2,3	0,9791	1,5144		13	1,5231	14	117
23,4	80,4	5,6	0,9813	1,5101		44	1,5217	29	116
21,9	74,8	13,1	0,9853	1,5057		65	1,5188	56	131
18,3	61,7	5,7	0,9865	1,4992		106	1,5132	126	140
16,7	56,0	11,6	0,9888	1,4886		39	1,5006	22	120
13,4	44,4		0,9855	1,4847			1,4984		137

## B. Reguläre Reihe.

	$\Delta$		$n$	
4,5	14,5	1 : 1	$n = 1,4571$	
3,8	12,2	2,3	1,4553	18
3,2	10,2	2,0	1,4533	20
2,6	8,3	1,9	1,4478	55
ca. 1,5	4,8	3,5	1,4453	25
0	0	4,8	1,4442	11

Vergleichen wir zunächst die Axenverhältnisse der Glieder der ersten Reihe mit einander, so sehen wir, dass die Pyramiden der bleiärmeren Mischungen zwar im Allgemeinen dem regulären Oktaëder des Baryumsalzes etwas näher stehen, aber nicht um so viel, dass man von einem regelmässigen Uebergang in die reguläre Form sprechen könnte. Dass ein solcher Uebergang zwischen der tetragonalen und der regulären Form in der That nicht existirt, zeigen besonders deutlich die Werthe der Brechungsexponenten, denn in diesem Falle müssten die beiden Werthe  $\omega$  und  $\epsilon$  sich einander immer mehr nähern. Wie aus den Zahlen der letzten Columnne

ersichtlich, ist jedoch die Stärke der Doppelbrechung der bleiärmsten tetragonalen Krystalle ungefähr dieselbe, wie die des reinen Bleisalzes. Dass eine Abnahme der Brechungsexponenten selbst mit dem Bleigehalt eintritt, ist selbstverständlich; dieselbe scheint jedoch hier ebenso wenig, wie in einigen andern neuerdings untersuchten Mischungsreihen, nach dem sogenannten Dufet'schen Gesetz (s. diese Zeitschr. **3**, 434) zu erfolgen, denn die beigesetzten Differenzen der Brechungsexponenten je zweier benachbarter Mischungen (wie die Werthe für  $\varepsilon - \omega$  in Einheiten der letzten Decimale angegeben) entsprechen keineswegs den Differenzen in Gehalt an Bleisalz. Besonders deutlich tritt dies in der regulären Reihe hervor, in welcher die Beimischung von steigenden Mengen propionsauren Blei's anfangs eine langsamere, dann eine viel schnellere, endlich wieder eine geringere Zunahme des Brechungsexponenten hervorbringt. Würde hier die Zunahme streng nach dem Dufet'schen Gesetz erfolgen, so könnte man aus derselben den Brechungsindex des für sich nicht zu erhaltenden regulären Bleisalzes berechnen, ebenso aus den Zahlen der tetragonalen Mischungsreihe die Werthe  $\omega$  und  $\varepsilon$  für die hypothetische tetragonale Form des Baryumsalzes. Diese Rechnung, für die ungefähr äquidistanten Mischungen mit a) 82,7, b) 64,7 und c) 44,4 Mol. des Bleisalzes durchgeführt, ergab:

	$\omega$	$\varepsilon$
a)	1,4440	1,4388
b)	1,4559	1,4687
c)	1,4520	1,4646

Die grossen Abweichungen der Zahlen, namentlich für  $\varepsilon$ , beweisen die Unmöglichkeit, die Dufet'sche Formel auf diese Reihe anzuwenden; immerhin aber kann man aus den Resultaten der Rechnung schliessen, dass die Brechungsindices der tetragonalen Modification des Baryumsalzes wenig von dem der regulären Modification abweichen.

### Zweite Gruppe.

Diese wird gebildet von den folgenden Doppelsalzen;

- 1)  $4 \text{ Ca}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 5 \text{ Pb}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 12 \text{ H}^2 \text{O}$
- 2)  $4 \text{ Mg}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 5 \text{ Ba}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 12 \text{ H}^2 \text{O}$
- 3)  $4 \text{ Mg}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 5 \text{ Pb}(\text{C}^3 \text{H}^5 \text{O}^2)^2 + 12 \text{ H}^2 \text{O}$

1) Das Calciumbleidoppelsalz bildet sich, wenn die beiden Salze ungefähr im obigen Verhältniss in Lösung gemischt werden; siehe das entsprechende Salz der ersten Gruppe S. 69, woselbst über die isolirte Krystallisation der beiden Componenten bereits berichtet wurde.

Krystallsystem regulär, tetragonal hemiëdrisch.

Kleine glänzende und farblose Combinationen von Hexaëder, Dodekaëder

und einem Tetraëder in ungefähr gleicher Entwicklung, zuweilen auch mit vorherrschendem Tetraëder.

Anmerkung. In dem Molekülverhältniss 4 : 5 giebt das propionsaure Calcium nur mit dem Bleipropionat ein Doppelsalz; versucht man die entsprechende Verbindung mit propionsaurem Baryum oder Strontium zu erhalten, so krystallisirt das Doppelsalz der ersten Gruppe, mit dem Molekülverhältniss 2 : 1, heraus und sodann das überschüssige propionsaure Baryum, resp. Strontium.

2) Magnesium-Baryum-Doppelsalz: Dieses wurde zuerst erhalten aus einer Lösung, welche die beiden Salze im Verhältniss 2 : 1 enthält; im Anfang schied sich, neben nicht gut ausgebildeten Krystallen des Doppelsalzes, auch propionsaures Baryum mit oktaëdrischem Habitus (Prisma und Brachydoma im Gleichgewicht) aus, trotz des Ueberschusses an Magnesiumsalz. Bessere Krystalle erhält man bei Anwendung des richtigen Molekularverhältnisses.

Krystallform, wie beim vorigen, regulär tetraëdrisch-hemiëdrisch: Hexaëder mit kleinem Pyramidentetraëder  $\propto(112)\frac{202}{2}$  und dem Tetraëder derselben Stellung  $\propto(111)\frac{O}{2}$ , zuweilen mit schmalen Dodekaëderflächen.

Beobachtet: Berechnet:			
004 : 112	35° 7'	35	46
112 : 121	33 36	33	33

Ein Theil der Krystalle ist schwach doppelbrechend in Folge innerer Spannungen.

Das reine propionsaure Magnesium trocknet nach Strecker zu einer durchsichtigen rissigen Masse ein; dass propionsaures Baryum in wohlausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten werden kann, wurde bereits erwähnt.

Anmerkung. Das dem soeben beschriebenen entsprechende Magnesium-Strontium-Doppelsalz ist so schlecht ausgebildet, dass es nicht untersucht werden konnte.

3) Magnesium-Blei-Doppelsalz. Bildet sich beim Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Salze ungefähr im Molekularverhältniss 4 : 4 enthält.

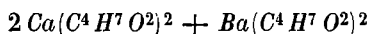
Regulär, Hexaëder mit Dodekaëder; Flächen von (112) und (111) waren hier nicht zu beobachten, daher auf die Hemiëdrie nur aus der unzweifelhaften Isomorphie mit dem vorigen Salze zu schliessen ist, welchem sich die Krystalle auch optisch gleich verhalten.

Ueber die Componenten s. oben, resp. S. 69 unten.

Anmerkung. Es möge hier nicht unerwähnt bleiben, dass die Propionsäure kein Magnesium-Baryum und Magnesium-Blei-Doppelsalz mit dem Molekülverhältniss 2 : 1 bildet.

#### b. Normale Buttersäure.

Diese bildet ein Doppelsalz, welches der ersten Gruppe der oben beschriebenen Propionate entspricht und die Formel:



besitzt. Dasselbe krystallisirt in regulären Oktaëdern und ist optisch vollkommen isotrop.

Dagegen existirt kein correspondirendes Calcium-Strontium, und Calcium-Blei-Doppelsalz, wie in der ersten Gruppe der propionsauren Salze.

Für sich krystallisirt der buttersaure Kalk mit 4 Mol.  $H^2O$  nur in mikroskopischen Krystallen, welche zu unvollkommen ausgebildet sind, um irgend eine Bestimmung zu gestatten; das buttersaure Baryum erhält man aus wässriger Lösung in sehr dünnen und biegsamen langen Prismen mit schiefer Endfläche, welche jedenfalls Krystallwasser enthalten und nach ihren optischen Eigenschaften wahrscheinlich dem asymmetrischen System angehören.

Anmerkung. Es ist bemerkenswerth, dass nur die Propionsäure und die normale Buttersäure ein Calcium-Baryumdoppelsalz bilden, und dass beide die gleiche Krystallform besitzen.

Alle übrigen Fettsäuren, soweit sie zugänglich waren, Essigsäure, Isobuttersäure, normale und gewöhnliche Valeriansäure, normale Capronsäure und Isocapronsäure, bilden keine entsprechenden Doppelsalze. Ameisensaures Calcium und Baryum krystallisiren in isomorphen Mischungen zusammen; ein Doppelsalz scheinen sie nicht zu bilden.

Von Salzen anderer Metalle wurden ferner noch untersucht und lieferten kein Doppelsalz:

Essigsaures Calcium mit essigsaurem Blei,

Propionsaures Baryum mit propionsaurem Kupfer, Zink, Cadmium, Mangan, Lithium,

Propionsaures Calcium mit propionsaurem Zink,

Normalbuttersaures Calcium mit normalbuttersaurem Blei.

Keine messbaren Krystalle geben und mit Wahrscheinlichkeit kein Doppelsalz bilden:

Normal buttersaures Calcium mit normal buttersaurem Strontium,

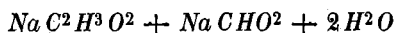
Normal buttersaures Magnesium mit normal buttersaurem Baryum, Strontium und Blei,

Normal valeriansaures Calcium mit normal valeriansaurem Blei.



## B. Doppelsalze zweier verschiedener Fettsäuren.

### 1. Ameisensaures und essigsaures Natrium



Dieses in der chemischen Literatur bereits durch eine kurze Angabe erwähnte Salz wurde aus vermischten Lösungen beider Componenten im Molekülverhältniss 1 : 1 beim langsamen Verdunsten erhalten und von Herrn Schwebel gemessen.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,101 : 1 : 0,617$$

$$\beta = 86^\circ 21'.$$

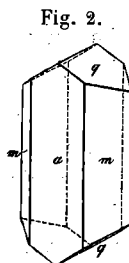
Zerfliessliche Prismen  $m = (110)\infty P$ , meist abgeplattet nach  $a = (100)\infty P\infty$ , welche Fläche zuweilen aber auch ganz fehlt; am Ende  $q = (011)P\infty$ .

Die nur approximativen Messungen ergaben:

$$m : m' = 110 : 110 = *51^\circ 0'$$

$$q : q = 011 : 011 = *63 23$$

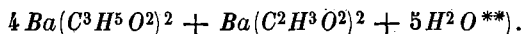
$$q : a = 011 : 100 = *85 43$$



Optische Axenebene ist die Symmetrieebene; durch  $a(100)$  ist eine optische Axe, nach oben abgelenkt, sichtbar.

Von den beiden Componenten dieser Verbindung krystallisirt das essigsaure Natrium mit  $3H^2O$  in monosymmetrischen Prismen, das ameisen-saure Natrium nach Grell und Soucay mit 1 Mol. Wasser in leicht verwitternden Krystallen, leichter und in deutlichen Prismen wasserfrei\*).

### 2. Propionsaures und essigsaures Baryum



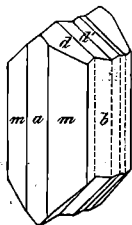
Die bereits früher von Herrn Friedländer (diese Zeitschr. 3, 212) gegebene Beschreibung dieses Salzes sei des Vergleichs wegen hier kurz wiederholt:

\*) Das letztere Salz ist inzwischen von Hrn. Fock gemessen und als monosymmetrisch erkannt worden.

\*\*) In Bezug auf dieses Doppelsalz dürfte folgender Versuch nachträglich Erwähnung verdienen: nimmt man gleiche Molekülverhältnisse, so krystallisirt zuerst das Doppelsalz aus und zuletzt das überschüssige essigsaure Baryum.

Krystallsystem monosymmetrisch.

Fig. 3.



$$a : b : c = 0,9752 : 1 : 0,9008$$

$$\beta = 83^\circ 53'.$$

Combination (siehe Figur 3):  $a = (100)\infty P\infty$ ,  $b = (010)\infty P\infty$ ,  $m = (110)\infty P$ ,  $d = (011)P\infty$ . Fast alle Krystalle sind Zwillinge nach  $a(100)$ , häufig mit lamellarer Wiederholung.

$$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 88^\circ 8'$$

$$d : d = 011 : 0\bar{1}1 = 83^\circ 42'$$

$$d : a = 011 : 100 = 85^\circ 26'$$

Von den beiden Salzen dieser Verbindung krystallisirt das Baryumpropionat mit 4 Mol. Wasser rhombisch (s. diese Zeitschr. 3, 210, 211) mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,8807 : 1 : 0,9487$$

Das Baryumacetat dagegen (s. diese Zeitschr. 5, 312) asymmetrisch mit dem Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,9394 : 1 : 0,6522$$

Da auch das letztere 4 Mol.  $H^2O$  enthält, so kann man das Doppelsalz betrachten als eine Verbindung von 4 Mol. des rhombisch krystallisirenden propionsauren mit 4 Mol. des asymmetrischen essigsauren Baryum. Die Symmetrie der Krystalle dieser Verbindung steht zwischen denjenigen der beiden Componenten und die Formen aller drei zeigen eine gewisse Aehnlichkeit, welche besonders dann im Axenverhältniss hervortreten würde, wenn man die Fläche  $d$  des Doppelsalzes zum Prisma und  $m$  zum Klinodoma nehmen würde. Alsdann würde nämlich das Verhältniss  $a : b$  bei dem Doppelsalz zwischen die entsprechenden Verhältnisszahlen der Componenten fallen, wie folgende Uebersicht zeigt:

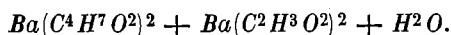
$$\text{Propions. Baryum } a : b : c = 0,8807 : 1 : 0,9487$$

$$\text{Doppelsalz } 0,9008 : 1 : 0,9752$$

$$\text{Essigs. Baryum } 0,9394 : 1 : 0,6522$$

Der Einfluss des an Menge vorherrschenden propionsauren Baryum auf die Form des Doppelsalzes ist hierbei ein sehr prävalirender, indem dessen Aehnlichkeit in den Winkeln mit dem ersten weit grösser ist, als die mit dem essigs. Salz.

### 3. Isobuttersaures und essigs. Baryum



Dieses Salz wurde durch Mischen gleicher Moleküle der Componenten in wässriger Lösung dargestellt. In gut ausgebildeten isolirten Krystallen

ist es nicht immer zu erhalten, da die Lösung beim Verdunsten leicht übersättigt wird und dann zu einer zusammenhängenden Masse erstarrt. Das Salz wurde von Herrn Fock gemessen:

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,9554 : 1 : 0,8997$$

$$\beta = 86^{\circ} 37'.$$

Krystalle von derselben Combination und Ausbildung, wie die des vorigen Doppelsalzes (s. Fig. 3). Stets Zwillinge.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = 110 : 110$	$= 87^{\circ} 48'$	—
$d : d = 011 : 0\bar{1}1$	$= 83^{\circ} 51'$	—
$d : a = 011 : 100$	$= 87^{\circ} 29'$	—
$d : m' = 011 : \bar{1}10$	$= 64^{\circ} 10'$	$64^{\circ} 35'$
$d : m = 011 : 110$	$= 60^{\circ} 46'$	$60^{\circ} 28'$

Eine Platte senkrecht zur Zwillingsebene ( $\parallel 010$ ) ergab eine Schwingungsrichtung  $46\frac{1}{2}^{\circ}$  (für Na) gegen die Verticalaxe geneigt.

Die auffallende Aehnlichkeit der Krystallform dieses Doppelsalzes mit der des vorhergehenden, trotz ihrer verschiedenen chemischen Constitution, veranlasste den folgenden Versuch zur Lösung der Frage, ob man die beiden Verbindungen als isomorph betrachten könne: Es wurde von dem letzteren Salz eine übersättigte Lösung hergestellt und diese getheilt; in die eine Hälfte wurde ein fester Krystall der gleichen Substanz eingeworfen, welcher die sofortige Krystallisation der ganzen Masse hervorrief; die zweite Hälfte, in welche ein Krystall des propion-essigsäuren Baryum geworfen wurde, begann erst nach einigen Tagen langsam Krystalle abzusetzen. Da nun in übersättigten Lösungen Krystalle eines isomorphen Salzes ebenso die rasche Krystallisation einleiten, wie die des aufgelösten, so können die beiden Salze nicht isomorph sein\*).

Was die Componenten des soeben beschriebenen Doppelsalzes betrifft, so krystallisirt das isobuttersäure Baryum mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H^2O$  monosymmetrisch (s. Sansoni, diese Zeitschr. 5, 312), das essigsäure Baryum mit 4 Mol.  $H^2O$ , wie schon erwähnt, asymmetrisch. Da das Doppelsalz beider nur  $1H^2O$  enthält, kann man dasselbe nicht als aus den beiden zuletzt erwähnten Salzen bestehend betrachten, sondern nur als eine Verbindung

\*) Es wäre sehr wünschenswerth gewesen, den gleichen Versuch auch auf die unter a. beschriebenen Salze auszudehnen und nachzuweisen, dass die Salze der ersten Gruppe zwar unter einander, nicht aber mit denen der zweiten Gruppe isomorph seien, ferner festzustellen, ob eine eigentliche Isomorphie stattfindet zwischen ihnen und dem normalbuttersäuren Calcium-Baryum (S. 74). Der Versuch scheiterte aber an dem Umstand, dass die erwähnten Salze in der Wärme schwerer löslich sind, als in der Kälte, und daher keine übersättigten Lösungen bilden.

des krystallisirten essigsauren Salzes mit wasserfreiem isobuttersauren oder als solche von wasserfreiem Acetat mit einem isobuttersauren Baryumsalz, welches 4 Mol.  $H^2O$  enthält. Wenn das letztere, bisher noch nicht beobachtete Salz, wie es sehr wahrscheinlich ist, eine derjenigen des propionsauren Baryum (mit gleichem Wassergehalt) sehr ähnliche Krystallform besitzt, und der Einfluss derselben auf die Form des Doppelsalzes ein ähnlicher ist, wie wir ihn oben bei dem propion-essigsauren Baryum erkannt haben, so wäre eine Erklärung der auffallenden Aehnlichkeit der beiden Doppelsalze gegeben.

Anmerkung. Schliesslich mögen noch die Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen ähnlicher Art, welche ein negatives Resultat gaben, erwähnt werden.

Keine Doppelsalze bilden nämlich:

Ameisensaures und essigsaures Baryum,  
 Ameisensaures und propionsaures Baryum,  
 Ameisensaures und isobuttersaures Baryum,  
 Essigsaures und propionsaures Calcium,  
 Essigsaures und normalbuttersaures Calcium,  
 Essigsaures und isobuttersaures Calcium,  
 Essigsaures und propionsaures Kupfer,  
 Essigsaures und propionsaures Zink,  
 Essigsaures und isobuttersaures Blei,  
 Propionsaures und isobuttersaures Baryum,  
 Propionsaures und normalvaleriansaures Baryum,  
 Propionsaures und isovaleriansaures Baryum,  
 Propionsaures und isobuttersaures Calcium.

Ferner:

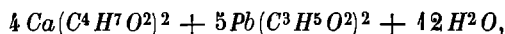
Propionsaures und salpetersaures Baryum,  
 Propionsaures und Chlor-Baryum,  
 Propionsaures Calcium und Chlor-Calcium.

Keine messbaren Krystalle geben und wahrscheinlich kein Doppelsalz bilden:

Essigsaures und propionsaures Strontium,  
 Essigsaures und propionsaures Blei.

### C. Doppelsalz von verschiedenen Metallen und verschiedenen Säuren.

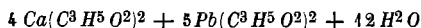
Ein solches Salz erhält man, wenn man eine vermischte Lösung von buttersaurem Calcium und propionsaurem Blei in dem entsprechenden Molekülverhältniss verdunsten lässt. Dasselbe hat die Formel:



ist also analog dem Calciumbleipropionat der zweiten Gruppe (s. S. 72) zu-

sammengesetzt und besitzt auch die gleiche Krystallform. Es verwittert langsam in trockner Luft.

Anmerkung. Die Annahme, dieses Salz sei eine isomorphe Mischung von



mit einem analog zusammengesetzten buttersauren Doppelsalz, ist unstatthaft, da letzteres nicht existirt. Aus der vermischten Lösung von buttersaurem Calcium und buttersaurem Blei scheiden sich nämlich die Salze getrennt aus, und zwar zuerst buttersaures Blei, zuletzt buttersaures Calcium.

Bis zollgrosse, prachtvoll glänzende und wasserhelle Krystalle des regulären Systems, Combinationen des Würfels  $h$  mit dem Pyramidentetraeder  $i = (112) \frac{202}{2}$  und dem Dodekaeder  $d$ .

Spaltbarkeit nach  $(110) \infty O$  ziemlich deutlich.

Brechungsexponenten, gemessen von Fock an einem geschliffenen Prisma von  $50^\circ 40'$  brechenden Winkel (die Schlifffläche mit dünnem Glase bedeckt):

<i>Li</i> -Roth	1,5131
<i>Na</i> -Gelb	1,5176
<i>Tl</i> -Grün	1,5215

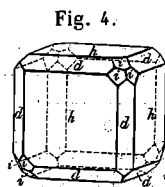


Fig. 4.

Ueber die beiden Componenten dieses Doppelsalzes, das buttersaure Calcium und das propionsaure Blei, sind die Angaben betreffs ihrer isolirten Krystallisation schon S. 74 und 69 mitgetheilt.

Anmerkung. Es wurde vergeblich versucht, ein analoges Doppelsalz zu erhalten

- 1) von essigsaurem Blei und propionsaurem Calcium,
- 2) von normalvaleriansaurem Blei und propionsaurem Calcium.