

XVII. Krystallographische Untersuchung symmetrischer, zweibasischer, aliphatischer Säuren.

I. Teil.

Von

Julien Drugman in Oxford.

(Mit 11 Textfiguren.)

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn P. v. Groth im mineralogischen Laboratorium in München angefangen und in Oxford fortgesetzt. Sie hat den Zweck, die krystallographische Beschreibung der einfacheren Dicarbonsäuren vom Malonsäure- und Glutarsäuretypus systematisch auszuführen, um daraus eine Vergleichung ihrer Krystalstructuren zu ermöglichen, denn nur durch Ausfüllen von Lücken in den vorhandenen Angaben wird man dies mit Nutzen tun können!

Bis jetzt sind diese Säuren nur sehr lückenhaft krystallographisch beschrieben worden, und sogar bei den gemessenen sind die Angaben nicht immer ganz sicher. Die Malonsäure z. B. ist bereits von zwei Seiten untersucht worden, die beiden Resultate stimmen aber, wie bei der Literaturangabe auf S. 230 im 3. Bande von Groth's Chemischer Krystallographie bemerkt wird¹⁾, nicht miteinander überein. Von den symmetrischen Substitutionsprodukten der Malonsäure ist nur die Diallylmalonsäure beschrieben worden, nicht aber die leicht zugänglichen Diaethyl- und Dimethylmalonsäuren.

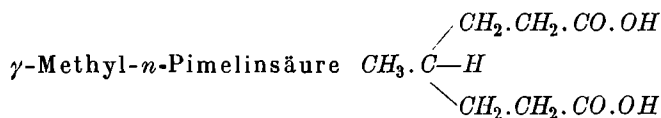
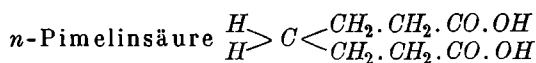
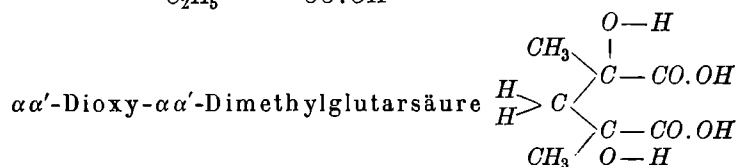
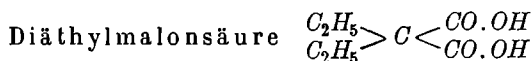
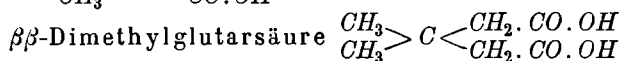
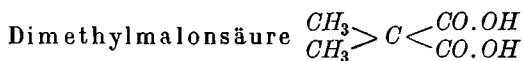
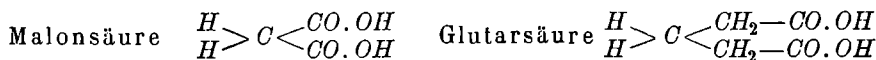
Eine symmetrische *n*-Pimelinsäure ist von V. v. Lang beschrieben worden, es lag aber ein Zweifel vor, ob diese Substanz mit der von Einhorn und Ehret dargestellten Säure, die jedenfalls die normale Pimelinsäure war, identisch sei.

Im vorliegenden I. Teil der Arbeit ist der Versuch gemacht worden, solche Unklarheiten zu beseitigen und wenigstens die zugänglichsten Anfangsglieder der Reihe mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, damit

1) P. Groth, Chem. Krystallographie 3, Lit.-Ang. (6), 230.

später, durch Vergleich mit einfachen Substitutionsprodukten und Salzen, die Krystallstructur der ganzen Reihe einer systematischen Kritik unterworfen werden kann.

In diesem Teil werden folgende Säuren untersucht:



Die Formeln werden in vorstehender Weise geschrieben, um den symmetrischen Bau der chemischen Moleküle hervorzuheben; denn es ist hier besonders die Absicht, den Einfluß dieses symmetrischen Baues auf die Krystallform zu untersuchen.

Diese Arbeit wurde sehr verzögert durch die Schwierigkeit, gut meßbare Krystalle zu erhalten. Alle diese Säuren bilden sehr leicht syrupöse übersättigte Lösungen, aus denen sehr unvollkommene, oft ganz gerundete Krystalle erhalten werden. Vielleicht ist auch die Beimischung von Spuren von Verunreinigungen daran Schuld, daß Krystalle mit guten, ebenen Flächen nur selten erhalten werden. Endlich ziehen mehrere von diesen Säuren, so z. B. die Malonsäure selbst, sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und werden dabei in kurzer Zeit ganz unmeßbar. Man muß dann warten, bis die Witterungsverhältnisse zum Messen günstig sind, was in dem Klima von Oxford nur selten vorkommt.

Von den Salzen sind in diesem Teile nur wenige beschrieben worden. Ihre systematische Untersuchung wird in der nächsten Zeit ausgeführt werden.

geteilt hat, diese Fläche als richtige Polfläche ansieht. Er gibt folgendes

Complexsymbol für die Malonsäure: $\begin{smallmatrix} 4d; +5 & 3 \\ 72 & ; & +40 \\ 2 \end{smallmatrix}$, und die Transformations-

determinante, um die hier angegebene Aufstellung in die seinige zu transformieren ist $\begin{vmatrix} 112 \\ 112 \\ 312 \end{vmatrix}$. Die Spaltungsrichtungen erhalten aber hier ganz complicierte Indices.

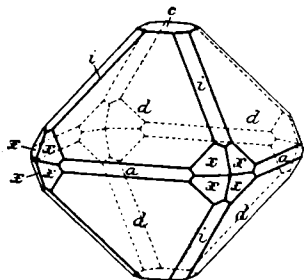
Folgende Formen sind immer vorhanden: $\{100\}$ $\{001\}$ $\{010\}$ $\{110\}$ $\{1\bar{1}1\}$; $\{111\}$ fehlt nur selten, während $\{1\bar{1}0\}$ nur hier und da erscheint.

Einige Male wurden auch $\{1\bar{1}1\}$ $\{201\}$ $\{131\}$ beobachtet, die letzte nur sehr schlecht entwickelt.

Nach $\{100\}$ und $\{001\}$ spalten die Krystalle sehr vollkommen. Sie sind gewöhnlich nach $\{100\}$ etwas tafelig; zuweilen sind aber $\{001\}$ und $\{1\bar{1}1\}$ fast ebensogroß wie $\{100\}$.

	Zahl d. Beob.	Beobachtet	Be- rechn.	Kopp	Haus- hofer	
$(110):(010)$	11	$\begin{smallmatrix} *70001' +10 \\ -6 \end{smallmatrix}$	—	70^0 etwa	$70^000'$	$a:b:c = 0,7440:1:0,4573$
$(010)(\bar{1}00)$	12	$\begin{smallmatrix} *6514 +6 \\ -8 \end{smallmatrix}$	—	$64\frac{1}{2}$ „	6509	$\alpha = 102^042'$
$(010)(001)$	8	$\begin{smallmatrix} *8102 \pm 4 \end{smallmatrix}$	—			$\beta = 40044$
$(001)(110)$	21	$\begin{smallmatrix} *7656 +16 \\ -20 \end{smallmatrix}$	—			$\gamma = 6348$
$(001)(\bar{1}\bar{1}1)$	19	$\begin{smallmatrix} *3624 +6 \\ -17 \end{smallmatrix}$	—		3642	Spec. Gew. = 1,6305 b. 15°C.
$(100):(001)$	10	$\begin{smallmatrix} 84010' +8 \\ -9 \end{smallmatrix}$	$84010'$			Auf (001) ist die Auslöschung fast parallel der Kante 100/001; auf (100) ist sie etwa 22^0 zu dieser Kante und etwa 36^0 zur Prismenkante. Auf (100) ist eine Mittellinie fast normal.
$(110)(111)$	7	$\begin{smallmatrix} 4806 +32 \\ -43 \end{smallmatrix}$	4809			
$(100)(1\bar{1}0)$	8	$\begin{smallmatrix} 2722 +11 \\ -17 \end{smallmatrix}$	2722			
$(\bar{1}\bar{1}1)(\bar{2}01)$	4	$\begin{smallmatrix} 3752 +23 \\ -6 \end{smallmatrix}$	3742			
$(\bar{1}\bar{1}1)(0\bar{1}0)$	11	$\begin{smallmatrix} 8631 +11 \\ -4 \end{smallmatrix}$	8629	$86\frac{1}{2}^0$ etwa	$86^041'$	
$(001)(\bar{2}01)$	3	$\begin{smallmatrix} 5650 +5 \\ -8 \end{smallmatrix}$	5701			
$(\bar{2}01)(\bar{1}\bar{1}0)$	12	$\begin{smallmatrix} 7017 +5 \\ -2 \end{smallmatrix}$	$7019\frac{1}{2}$			
$(100)(\bar{1}\bar{1}1)$	1	4516	4531			
$(\bar{1}\bar{1}1)(\bar{1}\bar{1}1)$	1	6425	6409			
$(110)(11\bar{1})$	20	6640	6640	67 „	6643	

Fig. 2.



Tetragonal, trapezoëdrisch.

Diese Säure ist bis jetzt nicht gemessen worden. Sie krystallisiert aus wässriger Lösung in großen, klaren, oft flächenreichen Krystallen. Aus Aceton werden ebenfalls gute Krystalle erhalten, die aber eine andere Combination zeigen. Die aus Wasser zeigen immer die Formen $c\{001\}$, $d\{101\}$, $a\{100\}$; oft mit $i\{112\}$ und $x\{121\}$ (s.

Fig. 2). Bei den aus Aceton oder Äther erhaltenen Krystallen herrscht $\{112\}$, mit $\{101\}$ und $\{121\}$ combinirt, während $\{100\}$ und $\{001\}$ fehlen.

Obleich die Krystalle äußerlich holoëdrisch erscheinen und optisch keine Circularpolarisation zeigen, lassen doch die Ätzversuche auf trapezoëdrische Hemiëdrie schließen. Auf der Basis werden kleine Rechtecke erzeugt, die gegen die Seiten etwas gedreht sind; auf allen $\{101\}$ -Flächen entstehen kleine Rhomben, deren Diagonalen auf der Kante $100/101$ nicht senkrecht, sondern ca. 18° nach rechts gedreht sind. Die $\{121\}$ -Flächen sind trotzdem immer vollzählig entwickelt. Einmal wurden $\{332\}$ - und $\{541\}$ -Flächen an einer Ecke beobachtet, die nicht vollzählig entwickelt waren. Da der Krystall nur an der einen Ecke meßbar war, konnte dies aber kein genügender Beweis der Hemiëdrie sein, denn diese Flächen waren wohl durch Störung entstanden, indem der Krystall zwischen anderen, unregelmäßig orientierten Krystallen eingeklemmt war.

	Zahl der Beobacht.	Beobachtet	Berechnet	
				$a : c = 1 : 1,2830$
$(001) : (101)$	19	$*52004' \pm \frac{5}{4}$	—	Spec. Gew.: 1,357 bei $17\frac{1}{2}^\circ \text{C}$.
$(001) : (112)$	22	$42012\frac{1}{2}' \pm \frac{6}{4}$	$42012\frac{1}{2}'$	Doppelbrechung positiv; für orange-gelb ist $n_\gamma = 1,266$; $n_\alpha = 1,197$; $n(\gamma - \alpha) = 0,069$.
$(101) : (112)$	12	$33\ 54 \pm 4$	$33\ 54$	
$(101) : (\bar{1}\bar{1}2)$	1	$85\ 26$	$85\ 22$	
$(101) : (211)$	7	$29\ 42$	$29\ 43$	
$(112) : (211)$	1	$32\ 17$	$32\ 17$	Keine deutliche Spaltbarkeit.
$(121) : (211)$	2	$34\ 49$	$34\ 48$	
$(211) : (21\bar{1})$	1	$38\ 31$	$38\ 27$	
$(112) : (332)$	1	$27\ 32$	$27\ 36$	
$(112) : (33\bar{2})$	1	$67\ 55$	$67\ 58$	
$(121) : (541)$	1	$35\ 46$	$35\ 47$	
$(211) : (541)$	1	$17\ 26$	$16\ 59$	

Von den Salzen, die ebenfalls bis jetzt noch nicht gemessen worden sind, konnten nur ein wasserhaltiges saures Kaliumsalz und ein Calciumsalz

in meßbarer Form erhalten werden. Ein neutrales Kaliumsalz krystallisierte in großen langprismatischen Krystallen, die aber so zerfließlich waren, daß es unmöglich war, sie zu messen. Da die Auslöschung auf allen Flächen in der Prismenzone schief war, sind diese wohl triklin.

Saures Kalium-Dimethylmalonat $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ > \text{C} < \text{CO} \cdot \text{OK} \\ \text{CH}_3 & & \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Das Salz reagiert mit Methylorange schon neutral, die Analysen stimmen aber auf die oben angegebene Formel. Ein Teil wurde in Gegenwart von geglühtem Kaliumbichromat verbrannt, und Kohlensäure und Wasser bestimmt; ein anderer Teil wurde mit Schwefelsäure geglüht, und Kalium als Sulfat bestimmt:

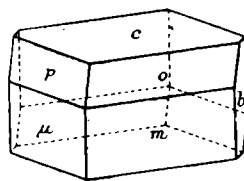
- I. 0,4390 g Subst. gab CO_2 0,4470; H_2O 0,0686; $c = 0,0404$; $H = 0,0079$.
 II. 0,5643 g Subst. gab K_2SO_4 0,2393; $K = 0,10739$.

Prozent für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{KO}_6$:	Berechnet:	Gefunden:
C	29,09	28,85
H	5,38	5,68
K	18,96	19,02
O	46,56	(46,45)

Die Krystalle sind triklin, mit Annäherung an pseudohexagonale Symmetrie. Nach der Basis ist die Spaltbarkeit höchst vollkommen. Deswegen sind die Krystalle leicht deformierbar, und man muß beachten, daß sie beim Trocknen usw. nicht stark gedrückt werden.

Folgende Formen wurden jedesmal beobachtet:
 $c = \{004\}$, $b = \{010\}$, $m = \{110\}$, $\mu = \{1\bar{1}0\}$,
 $p = \{1\bar{1}1\}$; dazu $o = \{111\}$, die nicht immer entwickelt ist, und ganz selten $\pi = \{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\omega = \{11\bar{1}\}$,
 $x = \{112\}$, $\xi = \{11\bar{2}\}$, $\tau = \{0\bar{2}1\}$. Die Combination $\{111\}$ $\{1\bar{1}1\}$ und $\{0\bar{2}1\}$ bildet eine pseudohexagonale Pyramide.

Fig. 3.



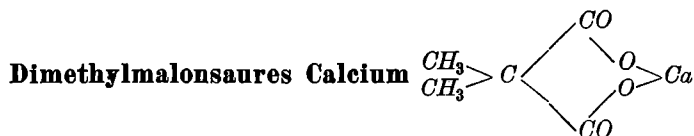
Die Krystalle sind gewöhnlich nach $c = \{004\}$ tafelig; zuweilen nehmen sie aber durch gleiche Ausbildung von $\{004\}$, $\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ einen rhomboëdrischen Habitus an (s. Tabelle S. 246).

Aus Lösungen, die überschüssige Säure enthalten, krystallisiert das Salz öfters in Zwillingskrystallen; $c = \{004\}$ ist Zwilling- und zugleich Verwachsungsebene. Es fanden sich aber auch einige, die rechtwinkelig zu $\{004\}$ verwachsen waren; bei diesen fielen die $\{004\}$ -Flächen der beiden Krystalle in eine Ebene.

Die $\{010\}$ -Flächen der beiden Individuen scheinen bei den verzwilligten Individuen genau in eine Ebene zu fallen. Vielleicht ist nach $\{004\}$ eine

	Zahl der Messungn.	Beobachtet	Berechn.	
(001): (110)	5	*810 36' $\begin{smallmatrix} +7 \\ -8 \end{smallmatrix}$	—	$a:b:c = 0,6299:1:1,2682$ $\alpha = 89^{\circ} 14'$ $\beta = 100\ 44,5$ $\gamma = 94\ 39$
(001) (110)	44	*81 02 $\begin{smallmatrix} +6 \\ -11 \end{smallmatrix}$	—	
(001) (111)	23	*59 02 $\begin{smallmatrix} +11 \\ -7 \end{smallmatrix}$	—	
(010) (110)	24	*64 34 $\begin{smallmatrix} +9 \\ -14 \end{smallmatrix}$	—	
(110) (110)	11	*63 30 $\begin{smallmatrix} +11 \\ -9 \end{smallmatrix}$	—	
				Spec. Gew.: 1,540 bei $14\frac{3}{4}^{\circ}$ C.
(001): (010)	18	89 ⁰ 57' ± 5	89 ⁰ 57'	Optische Orientierung: Auf (001) ist die Auslöschung etwa $-2\frac{1}{2}^{\circ}$ zur Kante (001): (111) im Flächenwinkel zwischen dieser Kante und der Kante (001): (110) und etwa 23° zur letzten Kante für die zweite Schwingungsrichtung. Auf (111) ist die Auslöschung etwa 30° zur Kante $1\bar{1}1/1\bar{1}0$ geneigt. Eine Axe ist gegen die Kante $1\bar{1}1/111$ am Rande des Feldes sichtbar. Auf (010) ist die Auslöschung etwa -6° zur Kante $0\bar{1}0/1\bar{1}0$ geneigt.
(001) (111)	14	60 46 ± 16	60 49	
(001) (112)	2	55 55 ± 10	56 01	
(001) (111)	1	73 53	74 07	
(001) (112)	1	46 19	45 54	
(010) (011)	2	21 52 ± 3	21 47	
(010) (111)	18	65 35 $\begin{smallmatrix} +12 \\ -13 \end{smallmatrix}$	65 36	
(111) (111)	18	54 54 $\begin{smallmatrix} +8 \\ -11 \end{smallmatrix}$	54 53	
(111) (110)	1	63 18	63 17	
(111) (110)	2	63 46 ± 1	63 44	
(111) (110)	1	23 37	23 10	

kleine Verschiebung der Schichten entstanden, um dieses zu bewirken. Oben ist schon hervorgehoben worden daß, wegen der höchst vollkommenen Spaltbarkeit nach {001}, eine Deformation der Krystalle in dieser Weise entstehen könnte.



Rhombisch.

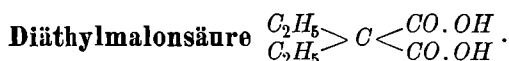
In kaltem Wasser ist dimethylmalonsaures Calcium ziemlich leicht löslich, indem ein wasserhaltiges Salz sich bildet. Dieses krystallisiert aber in ganz dünnen, weichen, seidenähnlichen Fasern aus, die ganz unmeßbar sind. Wenn man die gesättigte Lösung dieses Salzes erwärmt, wird das Krystallwasser ausgetrieben und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag des wasserfreien Salzes aus, denn letzteres ist viel weniger löslich. Bei Gegenwart von kaltem Wasser nimmt dieses Salz wieder Wasser auf und verwandelt sich in eine verfilzte Masse des hydrierten Salzes. Bei sehr langsamer Eindampfung der Lösung auf dem Wasserbad erhält man das wasserfreie Salz schon in meßbaren Krystallen. Es sind kleine,

$\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ mm große, rhombische Täfelchen mit abgestumpften Kanten. Wegen gestörten Wachstums sind die Flächen aber sehr uneben, und die Resultate sind daher nur angenäherte.

Die Symmetrie ist rhombisch. Die Auslöschung ist parallel den Rhombendiagonalen, und eine Mittellinie steht auf {001} senkrecht. Beobachtet wurden die Formen $c = \{001\}$, $o = \{111\}$; zuweilen waren auch $e = \{221\}$, $i = \{443\}$? vorhanden.

Nach (001) ist die Spaltbarkeit eine vollkommene.

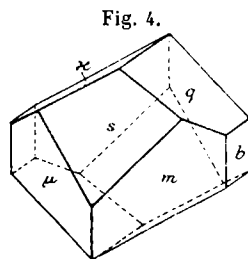
Beobachtet	Berechnet	
(001) : (111) = $60^{\circ} 45'$	—	$a:b:c = 0,617:1:0,937$
(111) (111) 54 30	—	
(111) : (111) = $95^{\circ} 45'$	$95^{\circ} 58'$	Axenwinkel groß.
(111) (221) $13\frac{1}{2}$ — 16°	13 36	
(221) (221) $30^{\circ} 27'$	31 18	
(111) ? (443) 7 07	6 28	



Obgleich diese Säure Handelsprodukt ist, hat man sie noch nicht krystallographisch untersucht. Aus wässriger Lösung krystallisiert sie gut, die Krystalle sind aber immer lamellar verzwilligt und die Flächen gestreift, sodaß es schwer ist, die Symmetrie zu erkennen. Optisch nähert sich diese der rhombischen, indem auf (010) eine stumpfe Bisektrix fast genau senkrecht steht, und auf (001), die mit (010) und mit (100) fast genau 90° bildet, eine spitze Bisektrix auch fast normal ist. Die Axenebene ist fast genau parallel (100), und die Axen durch (001) sichtbar. Ätzfiguren auf (201), die immer recht groß ist, zeigen aber keine Symmetrie, und die besten Messungen stimmen auch ziemlich eindeutig auf triklinen Symmetrie. Es ist aber sehr schwer, Krystalle zu erhalten, die lamellenfrei sind. Nach oft wiederholter Krystallisation, unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen während der Krystallisation, wurden acht Krystalle erhalten, die ziemlich lamellenfrei und klar waren. Die Messungen sind an diesen acht Krystallen ausgeführt worden. Sie zeigen ziemlich große Unterschiede, die Resultate stimmen aber am besten mit einer triklinen Symmetrie.

Fig. 4 zeigt ihre Ausbildung.

Die lamellare Zwillingsbildung vollzieht sich nach $b = (010)$, die auch Verwachsungsebene ist.



Diese Zwillinge sind öfter miteinander nach einem zweiten Gesetze gruppiert, mit (100) als Zwillingsebene. Es sind Durchkreuzungszwillinge, bei denen ein Individuum aus der (204)-Fläche des anderen herausragt.

Folgende Formen wurden beobachtet: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $a\{0\bar{1}1\}$, $m\{110\}$, $s\{204\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$; zuweilen werden auch $l\{210\}$ und $c\{004\}$ gebildet. Die Krystalle sind nach $\{204\}$ tafelig.

	Beobachtet	Zahl der Beobacht.	Berechnet	
(204) : (011)	590 44' \pm 15	15	—	$a:b:c = 0,6928:1:0,5334$
(204) (110)	46 15 \pm 16	12	—	$\alpha = 89^{\circ} 35'$
(011) (110)	72 17 \pm 9	10	—	$\beta = 93^{\circ} 37'$
(1\bar{1}0) (110)	69 25 \pm 2	3	—	$\gamma = 88^{\circ} 29'$
(\bar{1}10) (011)	77 00 \pm 7 — 16	18	—	
(204) : (010)	910 18' \pm 21	21	910 24'	Axenebene: (100). Die spitze Bisektrix auf (004) fast genau senkrecht und die stumpfe Bisektrix fast normal auf (010).
(204) (1\bar{1}0)	45 15 \pm 28	20	45 18	
(204) (0\bar{1}1)	58 25 \pm 23 — 11	18	58 28	Nach $b(010)$ ist die Spaltbarkeit recht vollkommen; nach $m(110)$ und $\mu(1\bar{1}0)$ wenig deutlich.
(010) (011)	62 22 \pm 28 — 32	10	62 22	
(010) (110)	56 07 \pm 43 — 24	8	56 14	
(010) (\bar{1}10)	54 30 \pm 4 — 3	6	54 24	
(010) (01\bar{1})	64 55 \pm 10 — 57'	9	64 35	
(0\bar{1}1) (011)	55 39 \pm 38	7	56 03	
(110) (01\bar{1})	77 29 \pm 23 — 14	15	77 23	
(1\bar{1}0) (0\bar{1}1)	74 33 \pm 32 — 36	16	74 11	
(011) (004)	27 42 \pm 17	2	27 55	
(011) (210)	78 39 \pm 5	5	78 44	
(204) (210)	36 52 \pm 8 — 12	5	36 39	
(210) (01\bar{1})	84 30 \pm 20 — 30	6	84 39	
(210) (010)	72 35 \pm 5	2	72 08	



Tetragonal (pseudokubisch).

Das Salz wurde durch Neutralisieren der Säure mit Kalilauge erhalten. Es ist in Wasser sehr löslich. Aus der heißgesättigten Lösung krystallisiert es in sehr dünnen biegsamen Nadeln. Durch langsame Verdunstung der kalten Lösung erhält man etwas dickere, sehr lange Prismen, die nur hier und da Endflächen besitzen. Einige wurden gemessen.

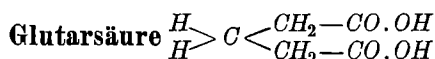
Die Winkel nähern sich, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, der kubischen Symmetrie außerordentlich, die optischen Eigenschaften sind aber ganz deutlich die der tetragonalen Symmetrie. Obgleich der Wassergehalt des Salzes noch nicht bestimmt worden ist, ist die vorläufige Krystallbestimmung doch hier angegeben:

Entwickelt sind die Prismen $a\{100\}$ und $m\{110\}$, mit den Endflächen $o\{111\}$. Die Krystalle sind nach der c -Axe stark verlängert.

	Beobachtet	Zahl der Beobacht.	Berechn.	
$(100):(111)$	$54^{\circ}44' \pm 17$	22	—	$a:c = 1:1,000 \dots$
$(100):(110)$	$45^{\circ}00' \pm 1$	10	$45^{\circ}00'$	Einaxige, positive Doppelbrechung
$(110):(111)$	$35\ 17\ \begin{smallmatrix} +10 \\ -21 \end{smallmatrix}$	8	$35\ 17$	
$(110):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$90\ 00 \pm 0$	2	$90\ 00$	

Aus der Lösung des sauren Salzes, die in der üblichen Weise, durch Neutralisieren der einen Hälfte der Lösung der Säure und Mischung mit der anderen Hälfte hergestellt war, wurden zweierlei Krystalle erhalten, die aber sehr gestreift und durch Bildung von vicinalen Flächen schwer meßbar sind; ihre genaue Beschreibung wird daher hier nicht angegeben werden.

Die erste Substanz ist anscheinend rhombisch, von pyramidalem Habitus, in der Luft ganz beständig, mit sehr guter basischer Spaltbarkeit. Die Formen $\{111\}$, $\{001\}$, $\{101\}$, sowie mehrere $\{hkl\}$ -Flächen sind vorhanden. Der zweite Körper ist von monokliner Symmetrie mit guter Spaltbarkeit nach $\{100\}$. Dieser wird an der Luft oberflächlich matt, scheint aber sonst ganz beständig zu sein.

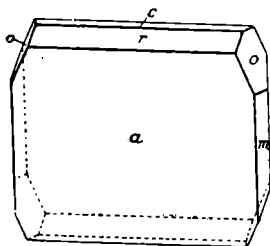


Monoklin.

Diese Säure ist bis jetzt krystallographisch kaum untersucht worden. Friedel beschreibt sie als »hemiëdrische monokline Blättchen«, und gibt nur folgende angenäherte Winkelwerte an: $m:m = 118^{\circ}46'$; $m:p = 68^{\circ}28'$; $p:h' = 48^{\circ}40'$.

Durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösung werden große rechtwinkelige Tafeln erhalten, die oft zu rosettenartigen Gebilden vereinigt sind. Sie sehen hemiëdrisch aus, indem nur zwei benachbarte Ecken abgestumpft sind. Die Gegenflächen sind aber auf der unteren Seite auch entwickelt, sodaß die Symmetrie holoëdrisch ist. Ätzversuche geben auch nach (010) symmetrische Figuren.

Fig. 5.



Folgende Formen wurden beobachtet: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$, $c\{001\}$. Die Krystalle sind nach $\{100\}$ tafelig. Oft sind sie nach $\{111\}$ verzwillingt; und durch Wiederholung dieses Gesetzes werden dann die rosettenartigen Gruppierungen gebildet.

Die Flächen sind gewöhnlich sehr uneben und zeigen bei der Messung sehr große Schwankungen.

Nach $\{111\}$ ist die Spaltbarkeit eine vollkommene; nach $\{101\}$ etwas weniger gut. Diese beiden zusammen verursachen einen faserigen Bruch nach ihrer Zonenaxe.

	Zahl der Beobacht.	Beobachtet	Berechnet	
$(100):(001)$	20	$820\ 58' \begin{smallmatrix} +14 \\ -22 \end{smallmatrix}$	—	$\alpha:b:c = 2,0488:1:2,6734$ $\beta = 97^{\circ}02'$
$(100)(101)$	9	$48\ 12' \begin{smallmatrix} +12 \\ -20 \end{smallmatrix}$	—	
$(100)(110)$	20	$69\ 23 \pm 1\frac{1}{2}$	—	
$(101):(111)$	10	$560\ 55' \begin{smallmatrix} +6 \\ -4 \end{smallmatrix}$	$560\ 47'$	Auf (100) ist eine Axe fast senkrecht, gegen die stumpfe Kante $100/001$ zu geneigt. Eine lamellare Zwillingbildung verursacht oft eine Verdoppelung des Axenbildes.
$(001)(101)$	8	$34\ 44' \begin{smallmatrix} +13 \\ -18 \end{smallmatrix}$	$34\ 46'$	
$(101)(110)$	4	$76\ 09'$	$76\ 25\frac{1}{2}'$	
$(110)(111)$	9	$24\ 07' \begin{smallmatrix} +12 \\ -8 \end{smallmatrix}$	$24\ 17'$	
$(110)(001)$	19	$87\ 27' \begin{smallmatrix} +24 \\ -8 \end{smallmatrix}$	$87\ 32'$	
$(111)(001)$	12	$63\ 19' \begin{smallmatrix} +19 \\ -12 \end{smallmatrix}$	$63\ 15'$	
$(111)(100)$	14	$68\ 36' \begin{smallmatrix} +32 \\ -20 \end{smallmatrix}$	$68\ 35'$	
$(110)(\bar{1}10)$	6	$44\ 14' \begin{smallmatrix} +13 \\ -9 \end{smallmatrix}$	$44\ 14'$	

Druckfiguren sind auf den dünnen Tafeln leicht erhältlich; sie bestehen aus Rissen in zwei Richtungen: erstens deutliche, parallel der Kante $(100)/(111)$, zweitens viel schwächere, parallel der Kante $(100)/(110)$.



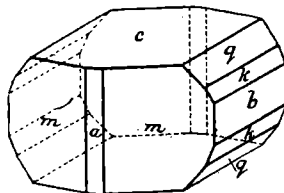
Monoklin.

Diese Säure wurde mir von Dr. J. F. Thorpe¹⁾ in sehr freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Sie krystallisiert leicht aus wässriger Lösung und noch schöner aus Aceton.

¹⁾ Thole u. Thorpe, Journ. Chem. Soc. 1911. Trans. p. 434.

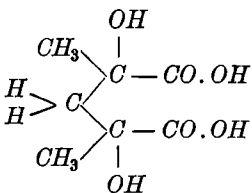
Ihre Symmetrie ist monoklin. Folgende Formen wurden beobachtet: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $k\{021\}$; sehr untergeordnet auch $o\{111\}$ und $\omega\{111\}$, diese aber selten ausgebildet und schlecht meßbar. Die Krystalle aus Aceton zeigten gewöhnlich nicht $k\{021\}$. Sie waren nach der b -Axe verlängert, während die aus Wasser nach der a -Axe verlängert und nach c tafelig waren. Spaltrichtung = m .

Fig. 6.



	Zahl der Beobacht.	Beobachtet	Berechnet	
$(001):(011)$	49	$480^{\circ}09' + 11$ — 9	—	$a:b:c = 0,4909:4:1,1171$ $\beta = 91^{\circ}55'$
$(001)(100)$	40	$88^{\circ}05' \pm 2$	—	
$(100)(1\bar{1}0)$	40	$52^{\circ}46' + 17$ — 4	—	
$(110):(001)$	49	$88^{\circ}45' + 5$ — 2	$88^{\circ}43'$	Optische Orientierung. Die Axenebene steht rechtwinkelig zur Symmetrieebene. Die spitze Bisektrix ist auf (001) sichtbar. Sie ist gegen die c -Axe ungefähr $27-28^{\circ}$ nach vorn geneigt. Der Axenwinkel ist ziemlich groß.
$(001)(110)$	38	$88^{\circ}17' + 6$ — 8	$88^{\circ}17'$	
$(001)(021)$	49	$65^{\circ}55' \pm 16$	$65^{\circ}53'$	
$(100)(021)$	40	$89^{\circ}44' + 7$ — 9	$89^{\circ}43'$	
$(110)(011)$	22	$69^{\circ}40' + 6$ — 7	$69^{\circ}38'$	
$(\bar{1}10)(011)$	48	$72^{\circ}04' + 4$ — 9	$72^{\circ}03,5'$	
$(110)(021)$	44	$65^{\circ}33' + 4$ — 5	$65^{\circ}32'$	
$(\bar{1}10)(021)$	9	$67^{\circ}03' + 4$ — 2	$67^{\circ}04'$	
$(1\bar{1}0)(111)$	4	$? 55^{\circ}26'$	$54^{\circ}57'$	
$(\bar{1}00)(\bar{1}11)$	4	$? 33^{\circ}39'$	$33^{\circ}45,5'$	

α -, α' -Dioxydimethylglutarsäure



Triklin.

Prendel hat Krystalle dieser Säure untersucht; er gibt aber nur drei ungenaue Winkel, die an Krystallen aus Ätherlösung gemessen worden sind. Der Habitus der hier untersuchten Krystalle aus wässriger Lösung gleicht sehr dem der von Prendel¹⁾ untersuchten; die neuen Krystalle sind aber

1) Zelinsky (Krystallbest. v. Prendel), Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, **24**, 4015.

gewöhnlich flächenreicher. Die Aufstellung, die er in seiner Zeichnung wählte, schien aber nicht die beste und ist durch eine neue ersetzt worden. Seine b -Fläche wird die neue c -Fläche, und sein $\times f \times$ wird $b = \{010\}$.

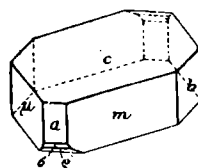
Aus Wasser krystallisiert die Säure in großen tafeligen Krystallen von rhombischem Durchschnitt, eine Combination von $c\{001\}$ mit $m\{110\}$ und $\mu\{1\bar{1}0\}$. Dazu kommen oft auch $a\{100\}$ und $b\{010\}$, seltener $q\{1\bar{0}1\}$, $\sigma\{201\}$, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $q\{011\}$. Die Flächen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$ sind gewöhnlich sehr uneben; die anderen gewöhnlich eben, aber viel kleiner (s. folgende Tabelle).

	Beobachtet	Zahl der Beobacht.	Berechnet	
$(001):(110)$	$830\ 29' \pm 20$	17	—	$\alpha:b:c = 1,6589:1:0,9910$ $\alpha = 91^{\circ}54'$ $\beta = 98\ 49,5$ $\gamma = 95\ 46$
$(001)(1\bar{1}0)$	$87\ 49 \begin{smallmatrix} +18 \\ -24 \end{smallmatrix}$	30	—	
$(001)(\bar{1}02)$	$55\ 22 \pm 50$	6	—	
$(110)(\bar{1}10)$	$62\ 34 \begin{smallmatrix} +16 \\ -11 \end{smallmatrix}$	26	—	
$(\bar{1}10)(\bar{1}02)$	$69\ 34$	—	—	
$(004):(100)$	$840\ 32' \begin{smallmatrix} +5 \\ -7 \end{smallmatrix}$	4	$840\ 26'$	Durch $\{001\}$ ist eine Mittellinie am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar, der Kante $(001)/(0\bar{1}0)$ zugeneigt. Die Auslöschung auf $\{001\}$ bildet etwa 100° mit dieser Kante.
$(010)(110)$	$29\ 32 \begin{smallmatrix} +14 \\ -8 \end{smallmatrix}$	18	$29\ 38$	
$(\bar{1}02)(\bar{1}\bar{1}0)$	$66\ 14$	1	$65\ 57$	
$(100)(110)$	$54\ 22 \begin{smallmatrix} +18 \\ -29 \end{smallmatrix}$	12	$54\ 15$	
$(\bar{1}00)(\bar{1}10)$	$63\ 03 \begin{smallmatrix} +6 \\ -4 \end{smallmatrix}$	6	$63\ 11$	
$(010)(\bar{1}10)$	$33\ 02 \begin{smallmatrix} +6 \\ -16 \end{smallmatrix}$	13	$32\ 56$	
$(010)(100)$	$87\ 17 \begin{smallmatrix} +10 \\ -13 \end{smallmatrix}$	18	$87\ 13$	
$(010)(10\bar{2})$	$86\ 44 \begin{smallmatrix} +10 \\ -4 \end{smallmatrix}$	5	$86\ 50\frac{1}{2}$	
$(\bar{1}02)(\bar{1}01)$	$22\ 14 \begin{smallmatrix} +20 \\ -30 \end{smallmatrix}$	7	$22\ 14$	
$(004)(\bar{1}01)$	$32\ 55 \begin{smallmatrix} +10 \\ -33' \end{smallmatrix}$	5	$33\ 08$	
$(\bar{1}01)(\bar{1}10)$	$77\ 41 \begin{smallmatrix} +7 \\ -10 \end{smallmatrix}$	3	$77\ 37$	
$(0\bar{1}0)(\bar{1}01)$	$89\ 07 \pm 3$	4	$89\ 11$	
$(\bar{1}\bar{1}0)(\bar{1}01)$	$77\ 28 \begin{smallmatrix} +1 \\ -4 \end{smallmatrix}$	4	$77\ 23$	
$(\bar{1}00)(\bar{1}\bar{1}1)$	$68\ 11 \begin{smallmatrix} +3 \\ -7 \end{smallmatrix}$	4	$67\ 53$	
$(\bar{1}02)(\bar{1}\bar{1}1)$	$43\ 58 \pm 1$	2	$44\ 09$	
$(0\bar{1}0)(\bar{1}\bar{1}1)$	$47\ 29 \begin{smallmatrix} +13 \\ -8 \end{smallmatrix}$	7	$47\ 21$	
$(1\bar{1}0)(\bar{1}\bar{1}1)$	$66\ 25$	2	$66\ 17$	
$(\bar{1}\bar{1}0)(\bar{1}\bar{1}1)$	$42\ 24 \begin{smallmatrix} +4 \\ -3 \end{smallmatrix}$	4	$42\ 17$	

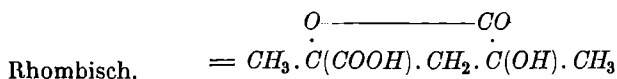
Prendel gibt an, daß die Krystalle aus Ätherlösung in rechten und linken enantiomorphen Individuen nebeneinander erhalten werden. Die Richtigkeit dieser Angabe müßte aber durch weitere unzweideutige Beweise gesichert werden. Daß eine weniger einfache Form an einigen Krystallen nur hinten, an anderen nur vorn erscheint, kann auch durch Zufall bedingt worden sein. Die hier untersuchten Krystalle, aus wässriger Lösung, konnten auch oft in solche getrennt werden, bei denen eine seltenere Form einmal vorn, einmal hinten erschien, und schienen daher enantiomorph zu sein. Andere waren aber ganz holoëdrisch, und das Fehlen der einen Fläche eines Paares konnte immer auf äußere Störungen während des Wachstums zurückgeführt werden. Krystalle, die frei in der Lösung entstanden waren und nicht gegen andere grenzten, zeigten auch die weniger häufigen Formen holoëdrisch. (Fig. 7.)

Bei den Krystallen aus Äther, die nach des Verf. Beobachtung gewöhnlich dicht zusammen gepackt sind, ist es vielleicht auch so geschehen. Jedenfalls, um das Erscheinen von rechten und linken Individuen aus derselben Lösung zu sichern, müßte ihre Hemimorphie durch Ätzversuche oder auf pyroelektrischem Wege erst bewiesen werden, denn es kommt wohl nur selten vor, daß bei Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen die rechten und linken Formen aus einem inaktiven Gemisch schon durch bloßes Auskrystallisieren der freien Säure getrennt werden können.

Fig. 7.



α - α' -Dioxydimethylglutarsäure-Monolakton



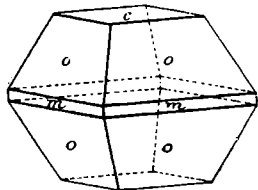
Rhombisch.

Prendel¹⁾ hat diese Substanz schon krystallographisch beschrieben, und der Verf. kann seine Angaben in allen Punkten bestätigen. Bei der Darstellung der oben beschriebenen Säure hat er aber auch diese Substanz in sehr guten Krystallen erhalten und dabei neue Formen beobachtet. Zur Ergänzung der früheren Beschreibung sind die neuen Angaben hier gegeben. Außer den Formen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $a\{021\}$, $b\{010\}$, die von Prendel angegeben worden waren, sind auch $a\{100\}$, $x\{122\}$ beobachtet worden. Eine schlecht ausgebildete $s\{102\}$ wurde einmal beobachtet. Der Habitus der flächenreicheren Krystalle nähert sich sehr der Zeichnung von Prendel's Krystallen.

Andere waren aber weniger nach $c = \{001\}$ tafelig. Dieser Habitus wird durch Fig. 8 wiedergegeben. Krystalle, die längere Zeit in der Lösung

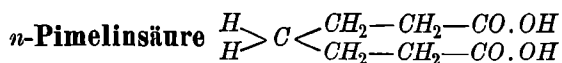
¹⁾ Prendel, diese Zeitschr. 1894, 18, 279.

Fig. 8.



geblieben waren, wurden allmählich an den Enden der b -Axe aufgelöst, während sie in der Richtung der a -Axe fortwuchsen. Dabei wurden die Flächen $\{010\}$, $\{021\}$, $\{122\}$ abgefressen und gerundet, während $\{111\}$ ganz eben blieb. Das Erscheinen der $\{122\}$ -Flächen ist vielleicht schon der erste Schritt in dieser Partikelumlagerungserscheinung.

	Prendel		Neue Messungen	Zahl der Beobacht.	
	Beobacht.	Berechnet			
$(111):(1\bar{1}1)$	*55°30'	—	59°24' $\begin{smallmatrix} +15 \\ -14 \end{smallmatrix}$	21	$a:b:c^1)$ * = 0,6186:1:1,4939
$(111)(11\bar{1})$	*38 45	—	38 43 $\begin{smallmatrix} +7 \\ -8 \end{smallmatrix}$	15	
$(111):(1\bar{1}\bar{1})$	—	73°15'	73°43' $\begin{smallmatrix} +4 \\ -2 \end{smallmatrix}$	12	Sehr gute Spaltbarkeit nach $b = (010)$.
$(004)(111)$	—	70 37½	70 39 $\begin{smallmatrix} +20 \\ -14 \end{smallmatrix}$	57	
$(004)(021)$	71°33'	71 30	71 34 $\begin{smallmatrix} +7 \\ -8 \end{smallmatrix}$	13	
$(004)(122)$	—	62 32	62 34 ± 12	7	
$(110)(1\bar{1}0)$	63 40	63 28	63 27 $\begin{smallmatrix} +2 \\ -1 \end{smallmatrix}$	8	
$(010)(122)$	—	60 15	60 19 $\begin{smallmatrix} +10 \\ -8 \end{smallmatrix}$	13	
$(111)(122)$	—	19 27	19 27 $\begin{smallmatrix} +9 \\ -14 \end{smallmatrix}$	14	
$(122)(\bar{1}22)$	—	67 48	67 48 $\begin{smallmatrix} +4 \\ -2 \end{smallmatrix}$	6	
$(122)(1\bar{2}2)$	—	87 15	87 15 $\begin{smallmatrix} +10 \\ -8 \end{smallmatrix}$	4	



Eine Pimelinsäure, aus Hydrochelidonsäure dargestellt, ist schon von V. v. Lang krystallographisch beschrieben worden. Es lag aber ein Zweifel vor, ob diese, wie v. Lang²⁾ es angenommen hatte, wirklich die normale Pimelinsäure sei, denn die Krystalle schienen nicht identisch zu sein mit solchen einer n -Pimelinsäure, welche Einhorn, Lumsden und Willstätter³⁾ dargestellt hatten. Diese letztere ist, nach der Darstellungsmethode, unzweifelhaft die normale Pimelinsäure. Es wurde mir in sehr

1) Prendel, diese Zeitschr. 1894, 18, 279.

2) V. v. Lang, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien 1893, 102, 879; diese Zeitschrift 25, 527.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 231 oder Ann. d. Chemie 286, 257, 291, 297.

freundlicher Weise das Originalpräparat von V. v. Lang zur Verfügung gestellt, sowie von Herrn Prof. Einhorn eine größere Menge seiner normalen Säure, wofür ich hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Beide Säuren schmolzen um $101\text{--}102^\circ\text{C.}$, die v. Lang'sche Säure wurde aber gegen $97\text{--}98^\circ\text{C.}$ opak, während die andere klar blieb. Es stellte sich ferner bald heraus, daß die Krystallformen doch verschieden waren, denn die Spaltformen waren verschieden. Vorläufig wird die erste als die »v. Lang'sche« Säure, die zweite kurzweg als »*n*-Pimelinsäure« bezeichnet, obgleich ihr gleicher Schmelzpunkt auf chemische Identität schon schließen ließ. Es könnte der Unterschied der Krystallform durch Dimorphie erklärt sein, oder auch durch Wassergehalt der v. Lang'schen Säure. Die Untersuchung zeigte, daß beide Formen wasserfrei waren, sodaß es sich hier um Dimorphie handelte, was durch das Verhalten der beiden Formen bestätigt wurde. Die V. v. Lang'sche Säure existiert bei gewöhnlicher Temperatur und wurde aus einer kalten Lösung der Einhorn'schen Säure beim Verdunsten erhalten, während bei höherer Temperatur und bei Abwesenheit der v. Lang'schen Form die andere Form erhalten wurde. Die v. Lang'sche Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur beständige, soll daher als α -Form der *n*-Pimelinsäure, die bei höherer Temperatur beständige als β -Form bezeichnet werden. Die β -Form ist bei gewöhnlicher Temperatur wohl die labile, denn Krystalle dieser Form, die eine längere Zeit der Möglichkeit der Berührung mit der α -Form ausgesetzt worden waren, die aber äußerlich noch unverändert erschienen, konnten nicht mehr das Auskrystallisieren der β -Form aus heißer gesättigter Lösung verursachen. Immer wurde die α -Form erhalten!

Die Krystalle der β -Form waren immer sehr uneben, sodaß ihre krystallographische Untersuchung nur sehr unvollständig ausgeführt werden konnte. Die Messungen der α -Form stimmen ganz gut mit den Angaben von V. v. Lang. Diese sind aber durch einige Ergänzungen vervollständigt worden.

n-Pimelinsäure; α -Form (V. v. Lang).

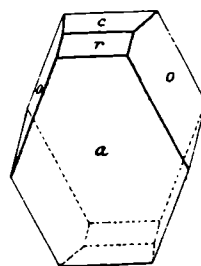
Monoklin. Schmelzpunkt (?) $101\text{--}102^\circ\text{C.}$

Spec. Gewicht 1,329 bei $14,5^\circ\text{C.}$

Außer den Formen, die durch V. v. Lang angegeben worden sind, ist die Form $r\{101\}$, die auch eine der Spaltrichtungen ist, beobachtet worden. Außer dieser sehr vollkommenen Spaltbarkeit gibt es eine gute nach $o\{111\}$.

Die Krystalle sind nach $a\{100\}$ tafelig. (Fig. 9.)

Fig. 9.



	v. Lang'sche Messungen		Neue Resultate	
	Gefunden	Berechnet		
(100): (001)	74° 20'	—	74° 24'	$a:b:c$ (v. Lang) = 3,697:1:2,058 $\beta = 105^\circ 40'$
(100) (110)	74 17	—	74° 16,5	
(100) (111)	60 43	—	60 44	
(100): (111)	69° 24'	69° 24'	69° 26'	Optische Orientierung: Axenebene $b = (010)$. Eine Axe steht auf (100) fast senkrecht; eine Mittellinie auf (101) auch fast senkrecht, aber etwas nach vorn geneigt.
(001) (110)	85 52	85 48	85 49,5	
(111) (110)	24 52	25 05	25 05	
(100) (101)	—	49 21	49 20	
(101) (111)	—	57 21	57 23	
(111) (110)	—	44 15	44 18	
(111) (111)	—	65 20	65 14,5	
(101) (001)	—	24 59	25 01	
(110) (110)	—	31 26	31 26	

Fig. 10.

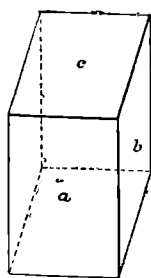
n-Pimelinsäure; β -Form (Einhorn und Ehret).

Monoklin. Schmelzpunkt 101—102° C.

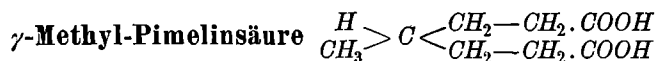
Spec. Gewicht 1,282 bei 15° C.

Ausgebildet sind nur die drei Pinakoide $a\{100\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$.

Die Spaltbarkeit nach $\{001\}$ ist sehr vollkommen; nach $\{010\}$ fast ebenso gut. Nach $\{110\}$ gibt es eine undeutliche Spaltbarkeit, die aber wegen der viel besseren nach $\{010\}$ schwer zu erhalten ist. Diese Fläche wurde sonst nicht als natürliche Fläche beobachtet. (Fig. 10.)



(100): (001)	etwa 44°	$a:b:c = 2,15 \dots : 1 : ?$ $\beta = 136^\circ$
(100): (010)	etwa 90°	Eine Mittellinie ist auf (001) fast senkrecht; auf (100) ist eine Axe, in der Symmetrieebene auch fast normal.
(001) (010)	> 90	
(100) (110)	> 57	
(110) (110)	> 65	
(001) (110)	> 67 $\frac{1}{2}$ °	



Monoklin. Spec. Gewicht 1,644 bei 15° C.

Alle drei Methylpimelinsäuren sind von Einhorn und Ehret¹⁾ dargestellt worden, und ihr Material wurde mir in sehr freundlicher Weise von Herrn Dr. Einhorn zur Verfügung gestellt. Alle liefern aber dicke syrupöse

¹⁾ H. Ehret, Dissertation, München 1897. Einhorn, Ann. d. Chemie 1897, 295, 174 f.

Lösungen, und aus den sehr kleinen Mengen der α - und β -Säuren konnten keine meßbaren Krystalle erhalten werden. Nur von der γ -Methylpimelinsäure wurden meßbare Krystalle erhalten. Obgleich nicht »symmetrisch« in derselben Weise, wie die Dimethylmalonsäure usw., ist sie doch die geeignetste, um mit der n -Pimelinsäure und den anderen hier beschriebenen Säuren structurell zu vergleichen.

Sie krystallisiert in monoklinen, sechsseitigen Tafeln; eine Combination von $c\{001\}$ mit $a\{100\}$ und $m\{110\}$. Gewöhnlich waren auch $\rho\{\bar{1}01\}$ und $\xi\{\bar{2}21\}$ vorhanden.

Die Krystalle werden leicht oberflächlich matt, sodaß es nötig ist, sie so schnell wie möglich zu messen. Sie ziehen wohl nicht Wasser an, es ist aber schwer, die oberflächliche Schicht von syrupöser Lösung von den ziemlich weichen Krystallen zu beseitigen und diese trocknet als matter Überzug aus.

Nach $\{110\}$ und $\{\bar{1}01\}$ spalten die Krystalle sehr gut.

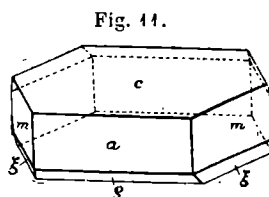


Fig. 11.

	Zahl der Beobacht.	Beobachtet	Berechn.	
$(100):(110)$	12	$58^{\circ}47' + \frac{9}{-10}$	—	$a:b:c = 1,696:1:1,648$ $\beta = 103^{\circ}22'$
$(100)(001)$	12	$76\ 38 + \frac{3}{-8}$	—	
$(\bar{1}01)(\bar{1}00)$	5	$52\ 43 + \frac{5}{-8}$	—	
$(\bar{1}01):(\bar{1}10)$	2	$71^{\circ}42' + \frac{2}{-1}$	$71^{\circ}42'$	Auf (001) ist eine Bisektrix fast normal. Die Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene.
$(\bar{2}21)(001)$	13	$81\ 32 + \frac{14}{-5}$	$81\ 35$	
$(\bar{2}21)(\bar{1}10)$	4	$45\ 44 + \frac{17}{-34}$	$45\ 18$	
$(\bar{2}21)(\bar{1}00)$	2	$62\ 58 \pm 4$	$62\ 56$	
$(001)(110)$	17	$83\ 11 + \frac{31}{-21}$	$83\ 07$	

Einige Krystalle eines Kaliumsalzes wurden erhalten, die aber nicht meßbar waren. Sie scheinen triklin zu sein.

Ein Vergleich der Krystallstructuren dieser Säuren wird erst von Nutzen sein, wenn noch weitere einfache Derivate und Salze untersucht worden sind. Es ist auch meine Absicht, die Untersuchung in dieser Richtung weiter zu führen. Von Isomorphie kann natürlich nicht die Rede sein; es wird aber wohl möglich sein, durch Vergleichung von vielen ähnlich

Substanz	Symmetrie	Herrschende Formen
1. Malonsäure	triklin	(100) (001) (010) (110) ($\bar{1}\bar{1}1$) (111)
2. Dimethylmalonsäure	tetragonal- trapezoëdrisch	(001) (101) (112) (100) (121)
3. Dimethylmalonsäures $KH, 2aq$	triklin	(001) (010) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) ($\bar{1}\bar{1}1$) (111)
4. Dimethylmalonsäures Ca	o-rhombisch	(001) (111)
5. Diäthylmalonsäure	triklin?	(010) (201) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (011) (011)
6. Glutarsäure	monoklin	(100) (110) (101) (111) (001)
7. $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure	monoklin	(001) (110) (010) (011) (021)
8. α, α' -Dioxy-, $\alpha\alpha$ -Dimethyl- glutarsäure	triklin	(001) (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) (010) (100) ($\bar{1}01$) ($\bar{2}01$) ($\bar{1}\bar{1}1$) (011)
9. α, α' -Dioxy-, $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- glutarsäure-Monolakton	o-rhombisch	(001) (110) (111) (100) (010) (021) (122) (102)
10. n -Pimelinsäure (α -Form)	monoklin	(100) (001) (110) (101) (111)
11. n -Pimelinsäure (β -Form)	monoklin	(100) (001) (010) ... (110)
12. γ -Methylpimelinsäure	monoklin	(001) (100) (110) ($\bar{1}01$) ... ($\bar{2}21$)

gebauten Säuren die Strukturänderung zu verfolgen und darin vielleicht eine Gesetzmäßigkeit zu finden.

Schon bei den höheren Gliedern, Glutarsäure, Pimelinsäure . . . ist eine monokline Symmetrie, mit Annäherung an hypohexagonale Form, die herrschende. Durch Verlängerung der Kette wird vielleicht die Form noch

Spalt- richtungen	Figur	Elemente
<u>(100)</u> <u>(004)</u>	1	$a:b:c = 0,7440 : 1 : 0,4573$. $\alpha = 102^{\circ}42'$, $\beta = 100^{\circ}44'$, $\gamma = 63^{\circ}48'$
—	2	$a:c = 1 : 1,2630$ — — —
<u>(004)</u>	3	$a:b:c = 0,6299 : 1 : 1,2682$. $\alpha = 85^{\circ}14'$, $\beta = 100^{\circ}14,5'$, $\gamma = 94^{\circ}39'$
<u>(004)</u>	—	$a:b:c = 0,617 : 1 : 0,937$. — — —
<u>(040)</u> <u>(140)</u> <u>(110)</u>	4	$a:b:c = 0,6928 : 1 : 0,5334$. $\alpha = 89^{\circ}35'$, $\beta = 93^{\circ}37'$, $\gamma = 88^{\circ}29'$
<u>(111)</u> <u>(104)</u>	5	$a:b:c = 2,0488 : 1 : 2,6734$. — $\beta = 97^{\circ}02'$ —
<u>(110)</u>	6	$a:b:c = 0,4909 : 1 : 1,1171$. — $\beta = 94^{\circ}55'$ —
—	7	$a:b:c = 1,6589 : 1 : 0,9910$. $\alpha = 94^{\circ}54$, $\beta = 98^{\circ}19,5'$, $\gamma = 95^{\circ}46'$
<u>(010)?</u>	8	$a:b:c = 0,6186 : 1 : 1,4939$. — — —
<u>(104)</u> <u>(114)</u>	9	$a:b:c = 3,697 : 1 : 2,038$. — $\beta = 105^{\circ}40'$ —
<u>(004)</u> <u>(040)</u> ... <u>(110)</u>	10	$a:b:c = 2,45 \dots : 1 : ?$ — $\beta = 136^{\circ} \dots$ —
<u>(110)</u> <u>(104)</u>	11	$a:b:c = 1,696 : 1 : 1,648$. — $\beta = 103^{\circ}22'$ —

mehr derjenigen der benachbarten Glieder ähnlich werden, indem die Kraftverteilung in dem Molekül weniger durch Zufügung von weiteren CH_2 -Gruppen beeinflußt wird.

Obige Zusammenstellung zeigt die bis jetzt erhaltenen Resultate in übersichtlicher Weise.