

XXI. Mittheilungen aus dem krystallographischen Laboratorium des City and Guilds of London Institute, South Kensington, London.

Von

H. A. Miers und W. J. Pope.

(Mit 10 Textfiguren.)

I. Rechts- und Links-Sobrerol, $C_{10}H_{18}O_2$.

Dargestellt von Armstrong und Pope (Journ. Chem. Soc. 1894, 347).

Schmelzpunkt 450° .

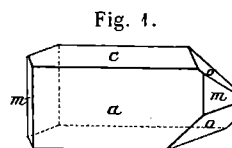
Die zwei activen Modificationen werden bei langsamem Krystallisiren aus einer alkoholischen Lösung in flachen, tafelförmigen Prismen (bis 30 mm lang), und aus heissem Wasser, in dem die Verbindung nur schwer löslich ist, in dicken Prismen erhalten. Drehungsvermögen einer fünfprocentigen alkoholischen Lösung ist ungefähr

$$[\alpha]_D = \pm 450^\circ.$$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,4413 : 1 : 0,8534; \beta = 83^\circ 38'.$$

Beobachtete Formen (Fig. 1): $a = \{100\} \infty P \infty$,
 $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} 0P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$.



Winkel:	Gemessen:	Zahl:	Grenzen:	Berechnet:
$(100):(001) = 83^\circ 38'$		34	$83^\circ 14' - 83^\circ 58'$	—
$(100):(110) = 67^\circ 21'$		11	$67^\circ 5' - 67^\circ 34'$	—
$(\bar{1}11):(001) = 43^\circ 44'$		7	$43^\circ 5' - 44^\circ 14'$	—
$(100):(\bar{1}11) = 79^\circ 27'$		5	$79^\circ 15' - 79^\circ 30'$	$79^\circ 8'$
$(001):(110) = 87^\circ 33'$		12	$87^\circ 11' - 87^\circ 43'$	$87^\circ 33\frac{1}{2}'$

Farblose, durchsichtige Krystalle. Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid a , deutlich nach der Basis c .

Doppelbrechung negativ. Ebene der optischen Axen fast parallel der Basis; durch das Orthopinakoid tritt die spitze Bisectrix ungefähr senkrecht aus; Axenwinkel sehr gross.

Nähere optische Untersuchung wegen der Weichheit des Materials unmöglich; die Krystalle sind sehr biegsam, mit der Basis als Gleitfläche. Die Hemimorphie zeigt sich nur selten durch die Halbflächen o ; meist werden die Krystalle nur von a , c und m gebildet; aber auch bei solchen wird die Hemimorphie durch einen inneren Skelettbau angedeutet; derselbe sieht wie ein keilförmiger Einschluss aus, und zwar ist er in den beiden activen

Fig. 2.



Fig. 3.



Modificationen verschieden orientirt (Figg. 2, 3). Durch diesen wird die Richtung der optischen Drehung in Lösung angedeutet. Wenn man näm-

lich den Krystall so orientirt, dass $a(100)$ als Querfläche, und vorn oben der stumpfe Axenwinkel steht, also mit der Basisfläche oben sichtbar wie in Figg. 2, 3, so geht die Spitze des keilförmigen Einschlusses von rechts nach links des Beobachters bei Links-Sobrerol, und von links nach rechts bei Rechts-Sobrerol.

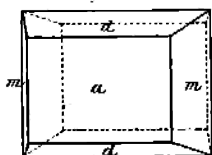
Was die Flächenbeschaffenheit betrifft, so ist eine der a -Flächen glänzend, die andere rechtwinkelig gestreift, beide c -Flächen glänzend; m an einem Ende matt, an dem anderen Ende fehlt sie grösstentheils in Folge des Skelettbaues. Die Pyramidenflächen wurden nur an Krystallen ohne Skelettstructur und ohne Verschiedenheit der parallelen Flächen beobachtet; sie waren gerundet und nicht genau messbar.

Zwillingsverwachsung; ein einziger Krystall hatte a als Zwillings- und Zusammensetzungsebene.

Inactives Sobrerol, $C_{10}H_{18}O_2$.

Schmelzpunkt $130,5^{\circ}$ — 134° .

Fig. 4.



Diese Verbindung wurde aus einer Mischung gleicher Gewichte der beiden activen Substanzen in alkoholischer Lösung krystallisirt.

Krystallsystem: Rhombisch (Fig. 4).

$$a : b : c = 2,4242 : 1 : 0,8268.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty \bar{P}\infty$, $m = \{110\} \infty P$, $d = \{104\} \bar{P}\infty$.

Winkel:	Gemessen:	Zahl:	Grenzen:	Berechnet:
(100):(110) = 67°35'	49	66° 46' — 68° 53'	—	
(100):(104) = 71 40	17	70 7 — 72 36	—	
(104):(110) = 82 56	8	82 50 — 83 5	82° 55'	

Hier wird die spitze Prismenkante nach vorn gerichtet (also ist a Makrodiagonale) wegen der Beziehung mit Links- und Bechts-Sobrerol. Der

Habitus ist verschieden von demjenigen der beiden activen Modificationen, und bei den gewöhnlichen Krystallen ist kein Skelettbau vorhanden.

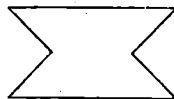
Farblose, durchsichtige, platte Tafeln mit kleinen Randflächen; Spaltbarkeit nach (400) vollkommen, nach (001) unvollkommen und federartig.

Ebene der optischen Axen die Basis; durch jede der Prismenflächen {110} tritt eine Axe fast senkrecht aus; also spitzer Axenwinkel ungefähr $44^{\circ} 50'$.

Doppelbrechung negativ.

Die Krystalle sind sehr weich, aber mehr zerbrechlich als diejenigen des activen Sobrerols, und zeigen keine so deutliche Gleitfläche. Lässt man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf dem Objectglase verdunsten, so scheiden sich einige der mikroskopischen Kryställchen in der Form der Fig. 5 ab. Dieselbe erinnert an den Skelettbau der activen Modificationen, ist aber an beiden Enden symmetrisch. Diese Structur wurde nur an einem einzigen der grösseren messbaren Krystalle beobachtet, und zwar hier in Form eines uhrglasförmigen anstatt eines keilförmigen Einschlusses wie bei den activen Modificationen.

Fig. 5.



Sehr interessant sind die Beziehungen zwischen activem und inactivem Sobrerol. In Bezug auf Axenverhältniss, Habitus und Spaltbarkeit sind sie fast identisch, nur mit der Verschiedenheit, dass bei Rechts- und Links-Sobrerol der Axenwinkel $\beta = 80^{\circ} 38'$ und bei inactivem Sobrerol $= 90^{\circ}$ ist.

In optischer Beziehung zeigen die beiden Modificationen ebenfalls grosse Uebereinstimmung; die Lage der optischen Axen, die Stärke und das Zeichen der Doppelbrechung sind ungefähr dieselben; die Uebereinstimmung reicht endlich auch bis zu dem Skelettbau, nur mit der Verschiedenheit, dass derselbe bei Rechts- und Links-Sobrerol keilförmig, bei inactivem Sobrerol uhrglasförmig ist.

II. Paraxylenderivate (von W. J. Pope gemessen).

Dargestellt von Moody und Nicholson (Journ. Chem. Soc. 57, 974).

1. Dibromparaxylen, $C_6H_2(CH_3)_2Br_2$; 1 : 2 : 4 : 5.

Schmelzpunkt 74° .

Durch selbständige Verdunstung der alkoholischen Lösung krystallisirt als durchsichtige, strohgelbe Prismen, bis 2 cm lang; bei raschem Krystallisiren entsteht ein wirres Aggregat von kurzen, flachen Prismen.

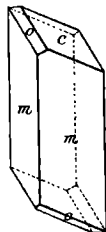
Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8049 : 1 : 0,6208 ; \beta = 47^{\circ} 26'.$$

Beobachtete Formen (Fig. 6):

$$m = \{110\} \infty P, c = \{001\} 0P, o = \{\bar{1}11\} + P.$$

Fig. 6.



Winkel:	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0) = 64^{\circ} 49'$		—
$(110):(001) = 54 \ 25$		—
$(001):(\bar{1}11) = 56 \ 44$		—
$(\bar{1}10):(\bar{1}11) = 68 \ 48$		$68^{\circ} 54'$

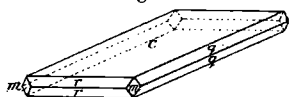
An dem einen Ende zeigen die Krystalle manchmal nur c , am anderen nur eine o -Fläche.

Optische Axenebene (010) ; auf den Prismenflächen ist die Auslöschungsrichtung 37° gegen die Prismenkanten; Dispersion stark.

Ueber diese Substanz sagt O. Jacobsen, dass sie aus Alkohol »in grossen Blättern oder langen, flachen Nadeln« krystallisiert. »Wenn jene zunächst erhaltenen Krystalle wochenlang unter der alkoholischen Mutterlauge verweilen, so verwandeln sie sich allmählich in derbe, durchsichtige Krystalle, welche ihrem Habitus nach oft für reguläre Oktaëder gehalten werden könnten, aber in Wirklichkeit dem triklinen Systeme angehören« (Ber. d. d. chem. Ges. 18, 358), Jacobsen hat keine Messungen davon angegeben. Bei dieser Untersuchung war eine solche Veränderung nach mehrwöchentlicher Berührung mit der Mutterlauge nicht zu bemerken.

2. Paraxylensulfosaures Natron, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na$.

Fig. 7.



Diese Substanz krystallisiert aus Wasser als farblose, rechteckige Tafeln, einige Centimeter lang, mit zugeschärften Kanten (Fig. 7).

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,9288 : 1 : 1,3823.$$

Beobachtete Formen:

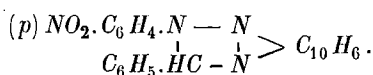
$$\begin{aligned} c &= \{001\} 0P & q &= \{011\} \bar{P}\infty \\ r &= \{101\} \bar{P}\infty & m &= \{110\} \infty P. \end{aligned}$$

Winkel:	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(011) = 54^{\circ} 7'$		—
$(001):(101) = 56 \ 6$		—
$(011):(101) = 70 \ 56$		$70^{\circ} 55'$
$(110):(1\bar{1}0) = 85 \ 54$		$85 \ 46\frac{1}{2}$
$(001):(110) = 90 \ 0$		$90 \ 0$

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{100\}$ und $\{010\}$.

Ebene der optischen Axen (001) ; spitze Bisectrix b ; Doppelbrechung negativ; $\varrho < \nu$.

$$\begin{aligned} 2E &= 27^{\circ} 48' \text{ (Li-Licht),} \\ &27 \ 46 \text{ (Na- -),} \\ &28 \ 53 \text{ (Tl- -).} \end{aligned}$$

III. Az-*p*-Nitrophenyl-ald-Phenyl-naphthotriazin,

Schmelzpunkt 243°. Dargestellt von Meldola und Forster (Journ. Chem. Soc. 1894, 685).

Von W. J. Pope gemessen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1,5454 : 1 : 1,2242;$$

$$\beta = 57^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad d = \{\bar{1}01\} + P \infty$$

$$b = \{010\} \infty P \infty, \quad q = \{011\} P \infty$$

$$c = \{001\} 0P \text{ (Figg. 8, 9).}$$

Fig. 8.

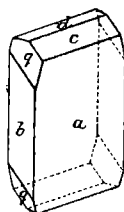
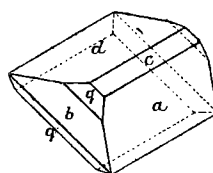


Fig. 9.



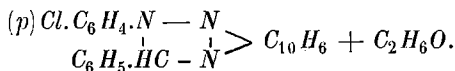
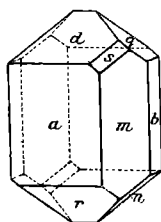
	Winkel:	Gemessen:	Zahl:	Grenzen:	Berechnet:
$ac = (100):(001)$	$= 57^{\circ} 49'$	30	$55^{\circ} 48' - 59^{\circ} 41'$	$57^{\circ} 42'$	
$cd = (001):(\bar{1}01)$	$= 50 \quad 6$	17	$50 \quad 0 - 50 \quad 12$	—	
$ad = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	$= 71 \quad 55$	24	$71 \quad 39 - 72 \quad 16$	$72 \quad 14$	
$bq = (010):(011)$	$= 40 \quad 35$	22	$38 \quad 47 - 44 \quad 37$	$40 \quad 42$	
$qc = (011):(001)$	$= 49 \quad 18$	25	$48 \quad 58 - 52 \quad 24$	—	
$dq = (\bar{1}01):(011)$	$= 65 \quad 25$	6	$65 \quad 7 - 65 \quad 48$	$65 \quad 18$	
$dq = (\bar{1}01):(01\bar{1})$	$= 114 \quad 49$	3	$114 \quad 46 - 114 \quad 54$	$114 \quad 42$	
$aq = (100):(011)$	$= 69 \quad 36$	13	$69 \quad 18 - 69 \quad 53$	—	
$aq = (\bar{1}00):(011)$	$= 110 \quad 27$	12	$110 \quad 14 - 110 \quad 48$	$110 \quad 14$	
$bd = (010):(\bar{1}01)$	$= 89 \quad 58$	12	$89 \quad 34 - 90 \quad 30$	$90 \quad 0$	
$ab = (100):(010)$	$= 80 \quad 4$	16	$88 \quad 45 - 94 \quad 43$	$90 \quad 0$	

Diese Substanz krystallisiert gewöhnlich aus Alkohol in kleinen, durchsichtigen, bräunlichen Tafeln; an einigen Krystallen herrscht eine grosse Verschiedenheit in der Ausdehnung der parallelen Flächen von a , c und d ; dann resultiren die merkwürdigen keilförmigen Krystalle wie Fig. 9. Die anderen Formen treten meist gegen a und b zurück. a parallel den Prismenkanten gestreift; q und b ziemlich glänzend; nicht selten sind nur die Pinakoide a , b , c vorhanden.

Spaltbarkeit unvollkommen nach dem Klinopinakoid b . Die Krystalle sind sehr zerbrechlich. Dichroismus schwach; Doppelbrechung stark. Optische Axenebene (010); Dispersion sehr deutlich, wie aus folgenden Messungen der Auslöschungsrichtungen in einer Platte nach b hervorgeht: bei Na-Licht Auslöschung gegen die Kante $bc = 2^\circ 40'$, gegen $db = 47^\circ 25'$; bei Tl-Licht gegen $bc = 5^\circ 30'$, gegen $db = 44^\circ 35'$. Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.

IV. Az-*p*-Chlorphenyl-ald-Phenyl-naphtholtriazin,

Fig. 10.



Schmelzpunkt 116°. Dargestellt von Meldola und Forster (Journ. Chem. Soc. 1894, 694). Von W. J. Pope gemessen.

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8830 : 1 : 0,7757;$$

$$\alpha = 89^\circ 24', \quad \beta = 88^\circ 45', \quad \gamma = 85^\circ 49'.$$

Beobachtete Formen (Fig. 10): $a = \{100\}$, $b = \{010\}$, $m = \{110\}$, $r = \{\bar{1}01\}$, $q = \{011\}$, $n = \{0\bar{1}1\}$, $d = \{101\}$, $s = \{211\}$.

	Winkel:	Gemessen:	Zahl:	Grenzen:	Berechnet:
$am = (100):(110)$	$= 39^{\circ} 44'$	24	$39^{\circ} 9' - 40^{\circ} 26'$	—	
$am = (\bar{1}00):(110)$	$= 140^{\circ} 24'$	4	$140^{\circ} 14' - 140^{\circ} 26'$	$140^{\circ} 19'$	
$bm = (010):(110)$	$= 46^{\circ} 50'$	15	$46^{\circ} 32' - 47^{\circ} 3'$	$46^{\circ} 8'$	
$ab = (\bar{1}00):(010)$	$= 93^{\circ} 6'$	17	$92^{\circ} 47' - 94^{\circ} 40'$	$94^{\circ} 11'$	
$ad = (100):(101)$	$= 47^{\circ} 56'$	33	$47^{\circ} 32' - 48^{\circ} 24'$	—	
$dr = (101):(\bar{1}01)$	$= 82^{\circ} 40'$	34	$82^{\circ} 0' - 82^{\circ} 55'$	—	
$ar = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	$= 49^{\circ} 29'$	19	$48^{\circ} 21' - 50^{\circ} 47'$	$49^{\circ} 24'$	
$bq = (010):(011)$	$= 51^{\circ} 31'$	5	$51^{\circ} 15' - 51^{\circ} 54'$	$51^{\circ} 40'$	
$qn = (011):(0\bar{1}1)$	$= 75^{\circ} 24'$	7	$75^{\circ} 2' - 75^{\circ} 49'$	$75^{\circ} 48'$	
$bn = (010):(0\bar{1}1)$	$= 52^{\circ} 32'$	5	$52^{\circ} 13' - 53^{\circ} 30'$	$52^{\circ} 32'$	
$md = (110):(101)$	$= 58^{\circ} 36'$	13	$58^{\circ} 3' - 59^{\circ} 1'$	—	
$dn = (101):(0\bar{1}1)$	$= 55^{\circ} 33'$	18	$55^{\circ} 22' - 55^{\circ} 50'$	—	
$nm = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 65^{\circ} 44'$	24	$64^{\circ} 50' - 66^{\circ} 26'$	$65^{\circ} 54'$	
$mq = (110):(011)$	$= 65^{\circ} 43'$	4	$64^{\circ} 25' - 66^{\circ} 27'$	$63^{\circ} 47'$	
$qr = (011):(\bar{1}01)$	$= 55^{\circ} 8'$	4	$54^{\circ} 56' - 55^{\circ} 49'$	$55^{\circ} 55'$	
$rm = (\bar{1}01):(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 59^{\circ} 37'$	16	$58^{\circ} 48' - 60^{\circ} 56'$	$60^{\circ} 18'$	
$aq = (100):(011)$	$= 87^{\circ} 22'$	2	$87^{\circ} 5' - 87^{\circ} 43'$	$86^{\circ} 26'$	
$aq = (\bar{1}00):(011)$	$= 92^{\circ} 29'$	3	$92^{\circ} 11' - 92^{\circ} 40'$	$93^{\circ} 34'$	
$qd = (011):(101)$	$= 51^{\circ} 25'$	8	$51^{\circ} 2' - 52^{\circ} 3'$	$51^{\circ} 3'$	
$br = (0\bar{1}0):(\bar{1}01)$	$= 87^{\circ} 42'$	3	$87^{\circ} 20' - 87^{\circ} 50'$	$87^{\circ} 50'$	
$br = (010):(\bar{1}01)$	$= 92^{\circ} 41'$	2	$92^{\circ} 27' - 93^{\circ} 1'$	$92^{\circ} 10'$	
$sp = (211):(101)$	$= 25^{\circ} 38'$ (ca.)	1	—	$27^{\circ} 40'$	
$ms = (110):(211)$	$= 32^{\circ} 34'$ (ca.)	1	—	$30^{\circ} 57'$	

Enthält Krystallisationsalkohol, welcher bei 100° entweicht.

Kleine, gelbliche, durchsichtige Prismen, a und m vorherrschend, aber schlecht ausgebildet; die anderen Formen klein, aber glänzend; s selten und sehr klein. Keine Spaltbarkeit. Auslöschung auf a und m parallel den Prismenkanten. Doppelbrechung stark. Nähere optische Untersuchung nicht durchführbar.