

Von dem c. M. V. Ritter v. Zepharovich.

(Mit 3 Tafeln und 4 Holzschnitten.)

Bei seinen Studien über die Verbindungen der Kampfergruppe<sup>1</sup> erhielt Herr Dr. J. Kachler mehrere wohl krystallisirte Substanzen, welche mir von demselben zur Untersuchung übergeben wurden. Es sind die folgenden:

1. Kampfersäure-Anhydrit .  $C_{10}H_{14}O_3$ . 2. Kampfersäure . . .  $C_{10}H_{16}O_4$ . 3. Oxykamphoronsäure . .  $C_9 H_{12}O_6 + H_2O$ . 4. Indifferente Verbindung .  $C_9 H_{12}O_2$ . 5. Hydro-Oxykamphoronsäure  $C_9 H_{14}O_6$ . 6. Pimelinsäure . . . .  $C_7 H_{12}O_4$ . 7. Sulphokamphylsäure . .  $C_9 H_{16}SO_6 + 2H_2O$ . 8. Sulphokamphylsäures Blei  $C_{18}H_{50}PbS_2O_{12} + 4H_2O$ .

Bei der Darstellung dieser Verbindungen war Dr. Kachler von dem gewöhnlichen rechts drehenden Laurineenkampfer ausgegangen. Die Krystalle der Verbindungen 2–7 sind monoklin und triklin, aber ungeachtet des differenten Krystallisations-Typus goniometrisch verwandt. Die Oxykamphoronsäure ist dimorph, in beiden Formen monoklin mit sehr ähnlichen zum Theile gleichen Flächenneigungen aber verschieden in optischer Beziehung und in der Spaltbarkeit; krystallographisch schliessen sich zunächst an, die Kampfersäure  $C_{10}H_{16}O_4$  und die indifferente Verbindung  $C_9H_{12}O_2$ , welch' letztere in flächenarmen Combinationen auftretend, nur unvollständig bestimmt werden konnte, – es

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Sitzber., 64. Bd., 2. Abth., S. 125 — Ann. d. Chem. u. Pharm. 169. Bd., S. 168. — Ber. d. dentsch. chem. Ges. z. Berlin, 1874, S. 1728.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

v. Zepharovich.

folgen dann die trikline Hydro-Oxykamphoronsäure und die sich am meisten von den früheren entfernende Pimelinsäure.

Das Anhydrit der Kampfersäure krystallisirt rhombisch und ist daher morphologisch geschieden von der in chemischer Beziehung zunächst verwandten, monoklinen Kampfersäure; die Formen beider Säuren haben aber mehrere nahe an 60° liegende Kanten gemein. Die trikline Sulphokamphylsäure und das rhombische Bleisalz derselben stellen sich krystallographisch, wie chemisch abseits von den vorgenannten Substanzen.

So weit es möglich war, wurden die nachfolgenden krystallographischen Bestimmungen in optischer Beziehung controllirt und bin ich für die Durchführung der letzteren Untersuchungen, so wie für die Zeichnung der Krystallformen, Herrn Dr. K. Vrba zu besonderem Danke verpflichtet.

### Kampfersäure-Anhydrit.

 $C_{10}H_{14}O_3$ .

Krystallsystem rhombisch (Taf. I, Fig. 1.)

a:b:c = 0.9973:1:1.7170.

Beobachtete Formen:

$$a(100) \cdot c(001) \cdot q(011) \cdot \rho(102) \cdot r(101)$$
  
 $\propto P_{\infty} = 0P = P_{\infty} = \frac{1}{2} P_{\infty} = P_{\infty}$ 

Die Substanz lag mir in durch Sublimation gewonnenen, unmessbaren Härchen vor, aus deren Lösung in Aceton Prof. Linnemann wasserhelle Kryställehen erhielt, die sich als sehr geeignet zu genauen Messungen erwiesen. Sie erscheinen, wenn die Richtung der optischen Bissectrix als Verticalaxe augenommen wird, als makrodiagonale Säulehen oder Täfelehen bei vorwaltendem (100), welche seitlich durch (011) geschlossen sind; an den höchstens 5 Mm. langen Kryställchen treten die Flächen von (102) stets untergeordnet und unvollzählig auf. Im Vergleich zu den oft gut spiegelnden (100), (001) und (101) zeigten die sehr kleinen Flächen von (011) eine minder günstige Beschaffenheit. Aus der Lösung in Holzgeist krystallisirt die Säure in den gleichen Combinationen

Von Laurent wurden die Formen des Kampfersäure-Anhydrits bereits als rhombische, aber ohne Messungen angegeben<sup>1</sup>.

Die Resultate meiner Bestimmungen an 18 Krystallen sind die folgenden:

	Poucohnot	Gemessen		
_	Derechnet	Mittel	Z	Grenzwerthe
a(100): c(001)	90° 0'	89°59'	8	89°54'- 90° 2'
r(101): a(100)	30 9	$\frac{30}{59} \frac{81}{51}$	24 99	29 42 - 30 24
$r(\bar{1}01)$	$119 \ 42$	119 37	20	$119 \ 31 \ -119 \ 43$
$r(10\overline{1})$	60 18	60 14 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	9	59 51 - 60 27
$\rho(102): a(100)$	49 17		2	120  9 = 120  19 48  17 = -49  41
<i>c</i> (001)	40 43	40 42	G	40  0 = 41  25
r(101) r(101)	$\begin{array}{ccc} 19 & 8 \\ 100 & 34 \end{array}$	18 57 100 45	9 5	$18 \ 23 \ -19 \ 52$ 99 $38 \ -101 \ 24$
q(011): c(001)	_	59 47	14	$59 \ 24 \ -60 \ 1$
$\frac{\mathbf{r}^{(001)}}{\mathbf{a}^{\prime}(0\mathbf{\overline{1}1})}$	120-13 119-31	120-13	2	120  4  -120  23
$q(011) = q(01\overline{1})$	60 26	60 21	10	60  6  -  60  47

Aus den obigen Daten wäre die nahe Übereinstimmung der Kanten *re* und *qc* hervorzuheben, wodurch die Formen sich tetragonalen anschliessen.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Makropinakoide und die Vertiealaxe die Richtung der spitzen, negativen Bisseetrix; der Winkel der optischen Axen ist für

			in Luft	$\underbrace{\operatorname{in} \ddot{\operatorname{Ol}}}_{}$
weisses	Lie	ht	30°30′	20°—′
blaues	27		$30_{-}20_{-}$	19 40
rothes	27		31 20	$21 \ 20$

demnach  $\rho > v$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ann. Chim. Phys. 1836, 2 ser. V. 63, p. 207; Gmelin, Chem. 5. Aufl. 7. Bd., S. 410; die krystallogr. Daten beziehen sich nach Kachler auf das Anhydrit der Kampfersäure.

v. Zepharovich.

Kampfersäure. $C_{10}H_{16}O_4$ .Krystallsystem monoklin (Fig. 2, 3).a:b:c = 0.6527:1:0.5475 $ac(\tau) = 69°61/2'$ .

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen wasserhellen, stark glänzenden Kryställehen sind Combinationen der Formen:

 $\begin{array}{cccc} c(001) \ . \ b(010) \ . \ p(110) \ . \ 'o(\overline{1}11) \\ _{0}P \quad \infty P\infty \quad \infty P \quad P \end{array}$ 

In Fig. 2 ist der gewöhnliche Habitus der sechsseitigen Säulchen, welche — auch in den Kantenwinkeln — einer rhomboëdrischen Gestalt  $R(c, o) \cdot \infty P_2(b, p)$  ähnlich sind, dargestellt; nicht selten erscheint eine Fläche von (010) übermässig ausgedelmt.

Krystalle von einer zweiten Darstellung stammend, welche sich durch das fehlende Klinopinakoid und geringe Entwicklung der Hemipyramide von den früheren unterschieden, waren zumeist zu Zwillingen vereinigt, von denen Fig. 3 ein Bild gibt Zwillingsaxe ist eine Kante cp und berühren sich die beiden Individuen in einer Fläche von p; die c-Flächen und je eine Fläche von 'o an beiden Krystallen sind parallel.

Die beiden letzteren für dieses Gesetz charakteristischen Umstände, liessen sich an den, ihrer convexen *p*-Flächen wegen, nicht messbaren Zwillingen, sicher constatiren, wobei die gute Spaltbarkeit nach 'ø zu statten kam. In Fig. 3 erscheint der rückwärtige Krystall um seine Kante 001 : I11 um 180° gedreht.

Zu genauen Bestimmungen sind die Krystalle der Kampfersäure nicht geeignet, da (110) und (001) stets eonvex gekrümmt und nur ausnahmsweise von (010) und (Ī11) ebene, das Fadenkreuz reflectirende Flächen auftreten. Die grössten Abweichungen der einzelnen Messungen an 18 Krystallen ergaben sich in der Prismenzone und erreichen bis  $2^3/_4$  Grad für die Kanten (110): (010); für die als Grundwerthe der Rechnung angenommenen (Ī11): (010), (Ī11): (001) und (110): (001) betragen die Differenzen der einzelnen Beobachtungen  $2^1/_4$ ,  $2^1/_3$  und  $1^3/_4$  Grad.

	Devil	Gemessen		
	Berechnet	Mittel	Z	Grenzwerthe
<b>c</b> (001): (100)	69° 6″34'	_		_
b(010)	90 0 0	-90° 0'	3	89°24′—90°32′
$(\bar{1}01):(\bar{1}00)$	$62 \ 42 \ 2$			
<i>c</i> (001)	48 11 24		—	-
$p(\bar{1}10)$	66  56  49	_	-	—
p(110): b(010)	$58 \ 37 \ 36$	58 21	19	57 5 - 59 52
c(001)		$72\ 164_2$	8	$71 \ 16 \ -72 \ 56$
$p'(1\bar{1}0)$	62 44 48	63 31	7	62 52 - 64 23
$'o(\bar{1}11):=(\bar{1}00)$	$65 \ 38 \ 32$	-	-	-
b(010)		$64 \ 3\frac{1}{2}$	29	63  9  -65  23
c(001)		53 10	14	$52 \ 30 \ -54 \ 49$
(101)	25 56 30	26 5	3	$24 \ 30 \ -27 \ 30$
$'p(\bar{1}10)$	$54 \ 33 \ 30$	54 51	- 9	$53 \ 21 \ -55 \ 22$
$'o'(\bar{1}\bar{1}1)$	51 53 0	51 52	11	$51 \ 24 \ -52 \ 54$

Die Krystalle sind nach ( $\overline{111}$ ) und ( $\overline{101}$ ) sehr vollkommen, nach ( $\overline{010}$ ) vollkommen spaltbar. Die Spaltflächen ( $\overline{111}$ ) erseheinen faserig.

Die Ebene der optischen <sup>a</sup> Axen ist senkrecht zurSymmetrie-Ebene; die erste Bissectrix (c) liegt in der Symmetrie-Ebene im stumpfen Axenwinkel *ac*; die zweite Bissectrix fällt in die Orthodiagonale. Doppelbrechung schwach, positiv.



Die Neigungen der Hauptschwingungsrichtungen zu den Normalen auf (001) und (100) sind :

$$(001)\mathfrak{b} = 46^{\circ}53^{1/2}$$
,  $(100)\mathfrak{c} = 26^{\circ}$ ,

daher das optische Orientirungsschema 1:

$$(001)\mathfrak{ac} = 43^{\circ}6^{1}{}_{2}'.$$

<sup>1</sup> Diese Ber. 34. Bd. 1859. S. 140.

v. Zepharovich.

Der Winkel der optischen Axen (in Öl)  $AB = 70^{\circ}33'$  im Mittel aus 20 Messungen,  $\rho \lt v$ . Eine horizontale Dispersion konnte nicht mit voller Sicherheit nachgewiesen werden.

Von den Formen des Kampfersäure-Anhydrits unterscheiden sich jene der Kampfersäure durch das Krystallsystem; abgeschen von dieser wesentlichen Differenz, liesse sich, da beide Verbindungen durch mehrere circa 60° messende Kanten charakterisirt sind, eine gewisse Ähnlichkeit finden, wenn man bei den Krystallen des Kampfersäure-Anhydrits die Kante qq vertical und vorne stellt, dann entsprechen sich:

Kampfersäure	Kampfersäure-Anhydrit
$cb = 90^{\circ} - '$	$ac = 90^{\circ} - '$
$qb = 62 55^{-1}$	rc = 59 51
pp' = 62 45	$qq = 60 \ 26$

Die Krystalle der Kampfersäure sind goniometrisch zunächst verwandt der zweiten Form der Oxykamphoronsäure, Spaltbarkeit und optisches Verhalten sind verschieden.

> **Oxykamphoronsäure.**<sup>2</sup>  $C_{9}H_{12}O_{6} \rightarrow H_{2}O.$

Diese Verbindung ist dim orph; die beiden Formen gehören dem monoklinen Systeme an, sie sind goniometrisch nahe verwandt, zum Theile selbst übereinstimmend, aber verschieden bezüglich der Spaltbarkeit und der optischen Eigenschaften, so wie auch äusserlich durch Zahl und Entwicklung der Flächen different. Die beiden Modificationen der Oxykamphoronsäure wurden von Kachler auf völlig gleichem Wege dargestellt; die Krystalle der ersten, bereits durch Ditscheiner<sup>3</sup> bestimmten Form wurden gleichzeitig mit solchen der zweiten Form im Winter erhalten, während sich Krystalle der zweiten Form allein, nur zur Sommerszeit bildeten.

<sup>(011)</sup> an der Kampfersäure nicht beobachtet.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Diese Ber. 64. Bd. 1871, 2 Abth., 8, 139.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A. a. O.

(A.) Erste Form. Krystallsystem monoklin (Fig. 4-5).

$$a:b:c = 0.7471:1:0.4904$$
  
 $ac(r_{0}) = 86^{\circ}50'.$ 

Die beobachteten Flächen sind:

$$c(001) \cdot a(100) \cdot b(010) \cdot s(205) \cdot r(101) \cdot \pi(120).$$
  
$$0P \qquad \infty P \infty \qquad \infty P \infty - \frac{2}{3} P \infty \qquad P \infty \qquad \infty P 2.$$

An vor einigen Jahren dargestellten Krystallen fand ich die Kantenwinkel übereinstimmend mit Ditscheiner's Angaben; da sich dieselben ohne Zweifel auf verlässlichere und zahlreichere Beobachtungen beziehen, als ich an den mir vorliegenden, längere Zeit aufbewahrten Krystallen anstellen konnte, wurden die von Ditscheiner ermittelten Elemente angenommen, nur ist mit Rücksicht auf die zweite Form der Oxykamphoronsäure und die Krystalle der übrigen Verbindungen die Klinodiagonale (*a*) mit dem halben Werthe und demuach  $\pi = (120)$  gesetzt worden.

Die Krystalle sind entweder säulenförmig in der Richtung der Orthodiagonale (b), oder tafelig durch vorwaltende Entwicklung des Orthopinakoides; die frei ausgebildeten sind rechts und links gleichmässig durch (120) begrenzt.

Ich entnehme folgende goniometrische Daten den Angaben Ditscheiner's.

	Berechnet	Gemessen
c(001): a(100)	86°50	86°54 (86°49) Zeph.
$a(\bar{1}00)$		93.10*
s(205): a(100)	$72 \cdot 21$	
c(001)	$14 \cdot 29$	_
$r(\bar{1}01): a(\bar{1}00)$	$58 \cdot 57$	58.50 (58.55)
s(205)	$48 \cdot 42$	_
c(001)		$34 \cdot 13^*$ (34 · 19)
$\pi(120): u(100)$	$56 \cdot 10$	$56 \cdot 9  (56 \cdot 11)$
b(010)	$33 \cdot 50$	$33 \cdot 59$
c(001)	$88 \cdot 14$	$88 \cdot 6$
s(205)	$80 \cdot 17$	- 80 - 29
$\pi(120)$		$67 \cdot 40^{*}$
$\pi (\bar{1}20) : r(\bar{1}01)$	$73 \cdot 10$	

### v. Zepharovich.

Parallel (001) und (100) beobachtete ich eine vollkommene Spaltbarkeit c; (001) kommt an der zweiten Form der Oxykamphoronsäure weder als Krystall- noch als Spaltfläche vor.

Die Symmetrie-Ebene ist die Ebene der optischen Axen (A, B), deren spitze Bissectrix (a) im stumpfen Winkel der Krystallaxen *ac* liegt. Die Doppelbrechung ist schwach negativ.

Die Neigungen der Hauptschwingungs-Richtungen zu den Normalen auf 001 und 100 ergaben sich (001)a = 24°50',



 $(100)\mathfrak{c} = 28^\circ$ ; das Orientirungsschema<sup>1</sup> ist demnach:

$$(001)\mathfrak{ba} = 24^{\circ}50'.$$

Der Winkel der optischen Axen in Öl (16 Messungen), AB = 88°34',  $\rho < r$ . Geneigte Dispersion schwach, aber deutlich nachzuweisen.

Die Neigungen der optischen Axen zu den Normalen auf 001 und 100 in Öl sind:

(001)B = 19°27', (100)A = 17°26. Spaltlamellen nach (001) und (100) zeigen daher im Polarisations-Apparate je ein Axenbild, welches in (Luft) unter circa 36° und 27° seitlich von der Platten-Normale liegt.

(B) Zweite Form. Krystallsystem monoklin (Fig. 6-7).

$$a: b: c: 0.7725: 1: 0.6406,$$
$$ac(\tau) = 72°21'.$$

Beobachtete Flächen:

$$s(001) \cdot a(100) \cdot b(010) \cdot q(011) \cdot r(\overline{1}01) \cdot p(110) \cdot \pi(120) \cdot c(\overline{1}11) \cdot a(120) \cdot c(\overline{1}11) \cdot a(\overline{1}10) \cdot c(\overline{1}11) \cdot c(\overline{1}10) \cdot c(\overline{1}10)$$

Durch das vorwaltende Pinakoid tafelige Krystalle, welche seitlich stets von ungleichen Flächen begrenzt werden, indem (010), (110) und (120) an den Endpunkten der Orthodiagonale hemimorph entwickelt sind. In der Mehrzahl der Fälle treten

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Ber. 34, Bd. 1859, S. 140.

### Die Krystallformen einiger Kampferderivate.

links  $\overline{OIO}(b')$  und rechts 120 und  $\overline{I2O}(\pi, '\pi)$  auf, die entgegengesetzte Lage dieser Flächen, wurde nur an 2 Krystallen unter 44 gemessenen, beobachtet. Stets hemimorph sind gleichfalls ( $\overline{I11}$ ) und das seltene Prisma (110), von welchen nur die linken Flächen  $\overline{II1}, 1\overline{II}, \overline{IIO}, 1\overline{IO}('o', \varrho', 'p', p')$  erscheinen. Das Klinodoma (011) kommt vollzählig oder nur mit seinen linken Flächen  $\overline{OI1}(q')$  vor.

Asymmetrie und Flächenreichthum sind für diese Krystalle bezeichnend, im Vergleiche mit jenen der Oxykamphoronsäure, erster Form, für welche wieder die als Krystall- und Spaltfläche auftretende gegen a fast rechtwinklig geneigte c charakteristisch ist. An beiden Modificationen sind aber die Neigungen der gleichsignirten Flächen s, r, und  $\pi$  auffallend ähnliche.

Die in den Combinationen vorwaltenden a(100), s(001) und b(010) gaben häufig doppelte Fadenkreuz-Reflexe, von  $\pi(120)$  wurden solche fast immer erhalten. Auch in den Fällen einfacher Reflexe ist bezüglich der Kanten 100:010 und 001:010 zu bemerken, dass unter den 29 und 24 Messungen derselben keine den Werth von 90° ergab und die Schwankungen sich innerhalb der Grenzen 89°20'—91°10' für 100:010 und 89°39'—90°54' für 001:010 bewegten; die Lage der ungleichen Kanten war hierbei eben so oft dem triklinen Systeme entsprechend als nicht, und wurde demnach aus sümmtlichen Beobachtungen das Mittel genommen.

Die Resultate der Messungen sind folgende:

	Poroalmot	Gemessen		
	Defectmet	Mittel	Z	Grenzwerthe
$\begin{array}{c} a(100): \ b(010) \\ s(001): \ a(100) \\ b(010) \\ q(\overline{0}11): \ a(100) \\ b(\overline{0}10) \\ s(001) \\ 'r(\overline{1}01): 'a(\overline{1}00) \\ b(\overline{0}10) \\ s(001) \\ 'p(\overline{1}10) \end{array}$	90° 0' 90 0 75 0 31 24 61 6 90 0 67° 3'41"	$\begin{array}{c} 90^{\circ} \ 3'\\ 72 \ 21\\ 90 \ 1\\ 75 \ 1\\ 58 \ 36\\ 31 \ 13\\ 61 \ 7\\ 90 \ 3\\ 46 \ 33\\ \end{array}$	$   \begin{array}{r}     29 \\     29 \\     24 \\     3 \\     15 \\     18 \\     8 \\     1 \\     13 \\   \end{array} $	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\frac{1}{\pi} \frac{1}{120}$	74 14 36			

v. Zepharovich.

	Paraghuat	Gemessen			
	Derechnet	Mittel	Z	Grenzwerthe	
p(110): a(100)	36°21'24″	36°121/, '	2	36°10'-36"15'	
<b>b</b> (010)	53 <mark>38</mark> 36	53 30	2	53 28 <u>-53</u> 32	
s(001)	75 52	$75 \ 38$	1		
$\pi(120): a(100)$	55 $48$ $47$	$55 \ 52$	25	54 55 -57 8	
b(010)	34 11 13	—			
s(001)	$80 \ 11 \ 27$				
p(110)	$19\ 27\ 23$		-		
$\pi(\overline{1}20)$	$68 \ 22 \ 26$	$68 \ 13$	1		
$o(\tilde{1}11): a(\tilde{1}00)$	65 4 9	$65 \ 7$	4	64 52 - 65 27	
b(010)	$60 \ 43 \ 1$	$60 \ 35$	4	$60\ 12\ -60\ 53$	
s(001)	53 8 30	$53 \ 5$	2	52 29 <mark>—53 1</mark> 2	
q(011)	39 55 46	39 54	1		
$r(\overline{1}01)$	29 16 59	29 22	4	29 0 -29 36	
$p(\overline{1}10)$	50 59 30	51 0	1		
$'o'(\overline{1}11)$	58 $33$ $58$				

Nach (100) sind die Krystalle vollkommen, nach (010) weniger gut spaltbar.

Die Ebene der optischen Axen und die spitze Bissectrix (a) stehen senkrecht auf der Symmetrie Ebene; die zweite Mittellinie fällt in den spitzen Winkel der Krystallaxen *ac.* Doppelbrechung sehwach, negativ.



Die Neigungen der Hauptschwingungsrichtungen zu den Normalen auf 001 und 100 sind:  $(001)b = 35^{\circ}21''$  $(100)c = 53^{\circ}$ , demnach ist das Orientirungsschema:

$$(001)ac = 54°39'.$$

Der Winkel der optischen Axen (in Öl) AB = 85°7 aus 14 Beobachtungen,  $\rho < v$ . Ge-

kreuzte Dispersion undeutlich. Spaltlamellen nach (100) zeigen daher, zum Unterschiede von jenen aus den Krystallen der ersten Form, auf dem Tische des Polarisationsaparates, kein Axenbild.

### Über die Krystallformen einiger Kampferderivate.

Die Ähnlichkeiten und Unterschiede der beiden Gestaltungs-Modificationen der Oxykamphoronsäure ergeben sich aus nachfolgender Vergleichung.

Erste Form	Zweite Form			
$\begin{array}{c} \text{monoklin} \\ a \cdot b \cdot c = -0.7471 \cdot 1 \cdot 0.4904 1 \end{array}$	$monoklin$ $a:h:c = 0.7725 \cdot 1 \cdot 0.6406$			
$ac = 86^{\circ}50'$	$ac = 72^{\circ}21'$			
$s(205): a(100) = 72^{\circ}21'$ ' $r(\bar{1}01): a(\bar{1}00) = 58\ 57$	$s(001): a(100) = 72^{\circ}21^{\circ}$ $r(\bar{1}01): ra(\bar{1}00) = 61^{\circ}6$			
$s(205) = 48 \ 42$ $\pi(120): a(100) = 56 \ 10$	$s(001) = 46 \ 33$ $\pi(120): a(100) = 55 \ 49$			
$s(205) = 80 \ 17$ ' $\pi(\bar{1}20): r(\bar{1}01) = 73 \ 10$	$\begin{array}{rcl} s(001) \ = \ 80 \ 11 \frac{1}{2} \\ {}^{\prime}\pi(\vec{1}20): {}^{\prime}r(\vec{1}01) \ = \ 74 \ 14 \frac{1}{2} \end{array}$			
Spaltbarkeit: $a(100), c(001)$	Spaltbarkeit: $a(100), b(010)$			
Opt. Schema: $(001)\mathfrak{b}\mathfrak{g} = 24°50'$	Opt. Schema: (001)gc = 54°39'			

### Indifferente Verbindung.<sup>2</sup> $C_{a}H_{12}O_{2}$ .

Krystallsystem mon oklin : a:b = 0.6835:1.

Die in Wasser unlöslichen, gut messbaren Kryställchen dieser Verbindung bieten nur die Flächen:

$$a(100)$$
,  $b(010)$ ,  $r(\overline{1}01)$ ,  $\pi(120)$   
 $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ ,  $P\infty$ ,  $\infty P_2$ 

<sup>1</sup> Nimmt man s = (001), so wären die Elemente der ersten Form,  $a:b:c = 0.7828:1:0.6864, ac = 72^{\circ}21$ 

sehr genähert jenen, welche für die zweite Form gelten; es würde aber dann die Spaltfläche c(001), der ersten Form die Indices (207) erhalten. — Unter den heteromorphen Körpern liefert das mellithsaure Ammon einen analogen Fall im rhomb. Systeme (s. Rammelsberg, Min. Ch. 2. Aufl. S. 48).

<sup>2</sup> Aun. d. Chem. u. Pharm., 169. Bd., S. 183.

Sitzb, d. mathem.-naturw. Cl. LXXIII. Ed. I. Abth.

 $\overline{2}$ 

v. Zepharovich.

daher die Bestimmung der Elemente unvollständig bleiben musste.

Die Indices der beobachteten Flächen wurden mit Bezug auf die Flächen ähnlicher Neigungen an der Oxykamphoronsäure erster und zweiter Form gegeben. Das Orthopinakoid erscheint



18

nur selten an den entweder Rhomboederähnlichen oder nach der Hauptaxe oder einer Kante  $\pi'r$  gestreckten, im letzteren Falle durch Vorwalten des 'r tafeligen Krystallen. Häufig sind Berührungs- oder Durchwachsungs-Zwillinge, bei welchen die Normale von (100) Zwillingsaxe ist. Manche Krystalle zeigen nur an dem einen Ende der Hauptaxe Zwillingsbildung und haben, wenn die 'r der beiden Individuen sich mit ausspringender Kante

berühren, das Aussehen einfacher Krystalle.

Die Combination correlater Messungen der Kanten  $\pi b$ ,  $'\pi\pi$ ,  $\pi\pi'$  und  $'r\pi$ ,  $'r'\pi$  an 28 Krystallen ergibt aus je 42 Messungen als Grundwerthe der Rechnung:

$$'\pi(\bar{1}20): b(010) = 40^{\circ}37'10''$$
  
 $'\pi(\bar{1}20): 'r(\bar{1}01) = 70 - 7 - 30.$ 

	Borochnot	(	Эе m	iessen
	Derechnet	Mittel	Z	Gren zwerthe
$r(\bar{1}01)$ : $a(\bar{1}00)$	58°31'10″	_		
b(010)	90 0 0	80°591/2	3	89°57'— 90° 1'
$\pi(\bar{1}20)$	70 - 7 - 30	70 - 7	20	$70  0 \ - \ 70 \ 18$
$\pi(120): a(100)$	$49 \ 22 \ 50$	49 20	1	
<b>b</b> (010)	40 37 10	40 351/2	12	40 29 - 40 40
$r(\bar{1}01)$	109 52 30	109 52	22	$109 \ 41 \ -110 \ 2$
$\pi'(1\overline{2}0)$	$98 \ 45 \ 40$	98 43³/4	14	98 33 <u>98 55</u>
$\pi(\bar{1}20)$	81 14 20	81 151/2	16	81 4 - 81 26
$r(\bar{1}01): r(\bar{1}01)^{-1}$	62 57 36	63 1	5	62 58 - 63 5

<sup>1</sup> Zwillingskante.

Die Krystalle sind ziemlich gut spaltbar nach  $(\overline{101})$ ; eine optische Untersuchung war durch ihre zu geringen Dimensionen verhindert. Spaltlamellen nach  $(\overline{101})$  zeigen im Polarisations-Apparate kein Axenbild.

Hydro-Oxykamphoronsäure<sup>1</sup>.

$$C_{9}H_{14}O_{6}$$
.

Krystallsystem triklin (Taf. II, Fig. 8-11).

a:b:c = 0.6619:1:0.6975.

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts)

$$cb(\xi) = 85^{\circ}9'23''; \ ca(\eta) = 107^{\circ}52'17''; \ ab(\zeta) = 90^{\circ}53'58''.$$

Normalenwinkel der Axen-Ebenen:

 $001:010 = 94^{\circ}48;001:100 = 72^{\circ}8^{1/2};100:010 = 90^{\circ}37'.$ 

Beobachtete Flächen:

Spaltbarkeit findet nach 4 Richtungen mit ungleicher Güte statt, und zwar nach:

 $q'(0\bar{1}1), l'(1\bar{4}0), e(\bar{1}22), a(100).$ 

Durch die gewählte Aufstellung erseheinen im Vergleiche mit der zweiten Form der Oxykamphoronsäure an beiden Körpern die Flächen ähnlicher Neigung (*abcqo*) mit gleichen Indices und lassen sich demnach auch die Elemente unmittelbar vergleichen.

Vorwaltend werden die Krystalle von den beiden Brachyhemidomen  $q'(0\overline{1}1)$ , q(011) und dem Makropinakoide u(100) begrenzt und sind gewöhnlich nach der Kante qa prismatisch ausgedehnt. Zwei Kanten dieser Combination werden oft von den Flächenpaaren  $e'(\overline{12}2)$  und  $e'(\overline{12}2)$  abgestumpft; seltener

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, 1874, S. 1728.



2\*

v. Zepharovich.

erscheint ' $o(\overline{111})$ , sowie die Abstumpfung einer Ecke durch i(148). In den Fig. 9 und 10 sind die Flächen  $l'(1\overline{4}0)$ , welche nur durch Spaltung zu erhalten waren, angedeutet; Fig. 11 stellt eine Spaltform dar.

Durch die Neigungen der drei vorwaltenden Flächenpaare:

$$g'(0\bar{1}1): a(100) = 75^{\circ}24'40''$$
  
$$g(011): a(100) = 74^{\circ}56'40''$$

nähern sich die Krystalle monosymmetrischen Formen<sup>1</sup>; die constante Differenz jener beiden Winkel, sowie das einseitige Auftreten von Spaltrichtungen erwiesen jedoch den asymmetrischen Charakter der Substanz.

Es wurden 29 Krystalle gemessen, deren Flächen im Allgemeinen gut spiegelten, nur die seltene *i*, in der Zone l'q'l liegend, zeigten sich wenig glänzend und gewölbt; ihre Indices (148) wurden aus sehr ungenauen Beobachtungen berechnet. Die oben angegebenen Flächen der Spaltbarkeit sind nach ihrer Güte geordnet; die vollkommsten Spaltflächen  $q'(0\bar{1}1)$  sind stets mit Rissen parallel den Tracen der Spaltbarkeit nach  $l'(1\bar{4}0)$  und  $'e(\bar{1}22)$  versehen; die e' sind stufig bis faserig.

Die Berechnung der Kantenwinkel gründet sich auf die folgenden Messungs-Mittelwerthe:

$0\bar{1}1:100$	-	75°	24	'40''	<b>(Z)</b> 40
011:100	_	74	56	40	22
$0\bar{1}1:011$	_	67	6	20	29
011:140		49	34	20	23
$0\bar{1}1:\bar{1}22$	-	73	50		13

' An der Oxykamphoronsäure  $q'a=qa=75^{\circ}0'$ .

-)	1
-	ж.

	Developed	Gemessen			
	Berechnet	Mittel	Z	Grenzwerthe	
(001): a(100)	72° 8'25″		_		
(010)	$94 \ 47 \ 58$				
a(100): (010)	$90 \ 37 \ 1$		-		
q(011): a(100)	74 56 40	74°551/3	10	75°34' - 75°10'	
'a(100)	105 3 20	105 2	12	$104 \ 50 \ -105 \ 32$	
(010)	$59 \ 47 \ 11$	-			
(001)	35 0 47				
$q'(0\overline{1}1): a(100)$	75 24 40	75 23 <sup>3</sup> 4	21	$75\ 18\ -\ 75\ 37$	
'a(100)	104 35 20	$104 \ 341_2$	19	$104 \ 20 \ -104 \ 50$	
(010)	53 6 29	-	-		
(001)	32 5 33	_	-		
q(011)	67 6 20	67 - 61/4	29	$66 \ 40 \ - \ 67 \ 52$	
l'(140): a(100)	67 53 51	67 33	3	$67 \ 30 = 67 \ 38$	
(010)	21 29 8	-	-		
'(q011)	49 34 20	49 341 3	23	$49 \ 19 \ -49 \ 51$	
$'l(\bar{1}40): q(011)$	$68 \ 12 \ 54$	68 301/2	2	$68 \ 30 \ - \ 68 \ 31$	
$o(\bar{1}11): o(100)$	56 0 7	55 48	1		
(010)	63 51 41				
q(011)	49 3 13		-		
q'(011)	82 7 37	82 712	4	$82 \ 3 = 82 \ 13$	
·/(140)	52 11 55	51 59	1		
e(122): a(100)	$78 \ 33 \ -$	78 14	6	$78 \ 2 - 78 \ 40$	
(010)	58 57 16				
q(011)	26 30 20	26 38	ī	$26\ 24\ -\ 27\ 8$	
q'(011)	73 50 -	73 50	13	$73 \ 25 \ - \ 74 \ 4$	
'l(140)	56 35 40	56 311/2	4	$56\ 33\ -\ 56\ 38$	
'o(111)	22 32 53	22 27	2	$22 \ 15 \ - \ 22 \ 38$	
'e'(122): 'a(100)	80 2 53	79 521/2	7	79 41 - 80 10	
(010)	52 40 24				
q'(011)	24 32 22	$24 \ 441_2$	7	24 39 - 24 54	
l'(140)	60 5 48		-		
'o(111)	67 42 17	67 29	3	67 25 - 67 32	
'e(122)	68 22 20	68 8	2	68 7 - 68 9	
i(148): a(100)	66 7 9	66 44	1 a		
q(011)	18 3 53	17 4	1 "		
l'(140)	93 $43$ $13$	94 57	1 "		

Die optische Untersuchung gab folgende Resultate. Doppelbrechung schwach, negativ. Die Hauptschwingungsrichtungen sind in allen Flächen geneigt gegen die Kanten. Die Ebene der

#### v. Zepharovich.

optischen Axen schliesst mit der stumpfen Kante q'a einen Winkel von 63° ein und liegt nahezu parallel zur Kante q't'. Diespitze Bissectrix fällt in den linken, oberen Octanten und ist zur Normale auf q' unter eirca 24° nach vorne geneigt. Der Winkel der optischen Axen in Öl ist 75° im Mittel von 16 Messungen. Die Dispersion der Axen ist eine gekreuzte, verbunden mit der geneigten.

# $\begin{array}{l} \mathbf{Pimelins \ddot{a} ure^{1}} \\ \mathbf{C_{7}H_{12}O_{4}}. \end{array}$

Krystallsystem triklin (Taf. II, Fig. 12–13, Taf. III, Fig. 14). a:b:c = 0.4971:1:05992.

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts):  $cb(\xi) = 81^{\circ}50'10''; \quad ca(\tau) = 100^{\circ}1'34''; \quad ab(\zeta) = 85^{\circ}6'16''.$ 

Normalen-Winkel der Axen-Ebenen:

001:010 = 99°12'; 001:100 = 79°7'; 100:010 = 96°29'.

Beobachtete Formen:

$$\begin{array}{ccc} a(100) & b(010) & c(001) & q(011) & q'(0\overline{1}1) & y'(021) & r(\overline{1}01), \\ \infty P\tilde{\infty} & \infty P\tilde{\infty} & 0P & P'\tilde{\infty} & 'P\tilde{\infty} & 2'P\tilde{\omega} & P_{\prime}\tilde{\omega} \end{array}$$

Die wasserhellen Kryställehen, welche sich aus dieken Pimelyl-Phenolehlorid-Lösungen nach langem Stehen gebildet hatten, sind nach der brachydiagonalen, seltener nach der makrodiagonalen Nebenaxe prismatisch entwiekelt; im letzteren Falle erscheinen sie als feine Nadeln oder dünne langgestreekte Täfelehen. Das Hemidoma (IO1) ist stets untergeordnet, (O21) wurde nur einmal beobachtet. Nicht selten treten zwischen (OI1) und (100), oder zwischen (O11) und (100), oder gleichzeitig an beiden Stellen, sehr stark gewölbte Flächen auf, welche unbestimmbaren Pyramiden angehören und eine unsymmetrische Zuspitzung an den Enden der brachydiagonalen Säulehen bewirken. Auch die Hemidomen (O11) und (OI1) sind oft convex

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., 169. Bd., S. 168.

 $\overline{23}$ 

### Die Krystallformen einiger Kampferderivate.

gekrümmt und überhaupt im Vergleiche mit den übrigen Flächen, welche zuweilen das Fadenkreuz reflectirten, am wenigsten zu genauen Messungen geeignet. Das basische Pinakoid gab häufig doppelte Reflexe. Ausnahmsweise wurden Zwillinge beobachtet mit (001) als Zwillingsebene; ich fand bei zwei Messungen übereinstimmend, die Zwillingskante  $a(a) = 21^{\circ}31'$  (ber.  $21^{\circ}46'$ ).

Die in der Tabelle verzeichneten Bestimmungen beziehen sich auf 24 Krystalle; durch Combination corellater Winkel wurden für die Berechnung die folgenden Grundwerthe erhalten:

001:	010	=	99°	°12′	(Z)34
001:	100	—	79	7	50
100 :	010	—	96	29	24
001:	011	—	32	51	24
<b>ī</b> 00 :	<u>1</u> 01	-	44	14	36

	Romehnet	Gemessen			
	Dercennet		Ζ	Grenzwerthe	
c(001): a(100)	79°7' —″	79° 4'	18	78°39'— 79°36'	
$\frac{a(100)}{b(010)}$	100 53 - 99 12 - 12	100 56 99 12 $\frac{1}{2}$	14 8	$100 \ 18 \ -101 \ 45$ $98 \ 56 \ -99 \ 14$	
b'(010)	80 48 -	80 43	13	$80 \ 11 = 81 \ 9$	
a(100): b(010) $b'(0\overline{1}0)$	96 29 -	96-28 83-301/	12 19	$96 \ 1 = 97 \ 15$ 82 58 82 15	
q(011): a(100)	$83 \ 30 \ 9$				
<i>b</i> (010)	66 21 -	66 18	11	66  0 = 66  39	
$a'(0\overline{1}1): a(100)$	32 51 - 78 - 6 38	32 48	15	$32 \ 30 \ - \ 32 \ 58$	
<i>b</i> '(010)	$52 \ 41 \ 52$	$52 \ 38$	4	$52 \ 33 \ - \ 52 \ 45$	
e(001)	$28 \ 6 \ 8$ 60 57 8	$\begin{array}{ccc} 28 & 14 \\ 61 & 3 \end{array}$	8	$28 \ 2 \ - \ 28 \ 37$	
$y'(0\bar{2}1):b'(0\bar{1}0)$	36 17 30				
c(001)	44 30 30	44 13	1	42.47 44.90	
b(010)	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 14 & 9\\ 91 & 14 \end{array}$	21	40 41 - 44 20	
6'(010)	88 59 45	88-48	1		
c(001) = a(011)	$56 \ 39 = 59 \ 57 \ 58$	$     56 \ 37\frac{1}{3}     60 \ 10 $	$\frac{16}{1}$	$56 \ 0 \ - \ 57 \ 31$	
$q'(0\overline{1}1)$	63 10 8	63 4	2	62 50 — 63 18	

### v. Zepharovich.

Die Pimelinsäure wurde bereits von Ditscheiner gemessen und beziehen sich nach Kachler's Mittheilung seine Angaben<sup>1</sup> auf das von derselben Darstellung stammende Materiale, welches mir vorgelegen. Unsere Bestimmungen weichen aber nicht unbedeutend von einander ab; die grösste Differenz zeigt sich bei der Kante 100:010, die Ditscheiner 98°54′ (98°20′ gem.) angibt, während ich im Mittel aus je 12 Messungen der Kanten 100:010 und 100:010 die Werthe 96°28′ und 96°29<sup>1</sup>/<sub>2</sub>′ erhielt; die Grenzwerthe der sämmtlichen Beobachtungen sind 96°1′ bis 97°15′; — die Bestimmungen Ditscheiner's, bei welchen man überhaupt Daten vermisst, aus denen sich die Verlässlichkeit der Beobachtungen beurtheilen liesse, wurden demnach für die bezeichnete Kante bei keiner meiner Messungen annähernd erreicht<sup>2</sup>.

Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parailel dem Makropinakoide *a* und dem Makrohemidoma '*r*.

Die optische Untersuchung, soweit dieselbe an den kleinen Krystallen möglich war, ergab, dass die Hauptschwingungsrichtungen auf allen Flächen schief gegen die Kanten liegen; die Trace der optischen Axenebene bildet auf dem Makropinakoide mit der stumpfen Kante *ca* einen Winkel von  $59^{1/2}^{\circ}$  und ist der Winkel der optischen Axen in Öl eirea 70°, die positive, spitze Bissectrix fällt in den rechten, oberen Octanten. Ein Axenbild zeigt sich (in Luft) unter circa  $17^{1/2}^{\circ}$  zur Normale auf (100).

### Sulphokamphylsäure.

 $C_9H_{16}SO_6 + 2H_9O_6$ 

Krystallsystem triklin (Taf. III, Fig. 15, 16).

a:b:c = 0.8515:1:0.7590.

Winkel der Axen im ersten Octanten (vorne, oben, rechts):

 $cb(\xi) = 82^{\circ}38^{1/2}; \quad ca(\eta) = 121^{\circ}10'; \quad ab(\zeta) = 111^{\circ}36'.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. a. O.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Auch die von Ditscheiner angegebenen Elemente der Pimelinsäure a:b:c = 1: 0.6459: 0.6144, xy = 73°22, xz = 82°46, yz = 98°5'stimmen nicht mit meinen Resultaten; von Ditscheiner's berechneten Winkeln ausgehend. erhielt ich  $a \cdot b = c = 1: 0.4966: 0.5968$ .

Normalen-Winkel der Axen-Ebenen:

 $001:010 = 85^{\circ}30'; 001:100 = 59^{\circ}20'; 100:010 = 69^{\circ}10'.$ 

Beobachtete Flächen:

$$\begin{array}{c} a(100) \ . \ b(010) \ . \ c(001) \ . \ g'(031) \ . \ '\omega(331). \\ \\ \infty P\bar{\infty} \quad \infty P\tilde{\infty} \quad 0P \quad 3'P\tilde{\infty} \quad 3_{\prime}P \end{array}$$

Die angegebenen Elemente wurden aus grösstentheils ungenauen Messungen abgeleitet und haben daher nur aproximativen Werth. Fig. 16 gibt die Form der sechs- oder vierseitig rhomboïdischen Täfelchen, deren Seitenflächen sehr selten eine hinreichende Ebenheit oder Ausdehnung besitzen, um eine sichere Einstellung zu gestatten; die  $\omega$ -Flächen zeigten sich aber stets convex und liessen in keinem Falle eine genügende Beobachtung zu. Durch wiederholte Umkrystallisirung der sehr leicht in Wasser löslichen Säure erhielt ich  $\omega$  stets mit der erwähnten ungünstigen Beschaffenheit, auch fehlten diese Flächen zuweilen gänzlich, während die mit g und b bezeichneten meist gleichzeitig, aber mit wechselnder Breite ausgebildet waren. Nach Ph. Walter krystallisirt die Sulphokamphylsäure in "farblosen, sechsseitigen Prismen".<sup>1</sup>

Die Ergebnisse der unsicheren Bestimmungen an 25 Krystallen sind die folgenden:

	Paradurat	Gemessen			
	Derechniet	Mittel	Z	Grenzwerthe	
$\begin{array}{c} c(001): \ 'a(100)\\ a(100)\\ b(010)\\ b'(0\overline{1}0)\\ a(107)\\ b'(0\overline{1}0)\\ a'(107)\\ b'(0\overline{1}0)\\ g'(0\overline{3}1): \ a'(100)\\ b'(0\overline{1}0)\\ c(001)\\ c(001)\\ c(00\overline{1})\\ c(00\overline{1})\\ c(00\overline{1})\\ \end{array}$	$ \begin{array}{r} 120^{\circ}40'\\ 94 30\\ 110 50\\ 83 59\\ 26 18\\ 51 53\\ 64 10\\ - \end{array} $	$59^{\circ}20$ 85 30 69 10 83 31 26 36 68 12 49 46 65 59 78 50	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$58^{\circ} 5' - 60^{\circ}27'$ $84 15 - 86 31$ $ $	

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 1843, 48. Bd., S. 248.

v. Zepharovich.

Die gelblichbraun gefärbten, pelluciden Täfelehen sind unvollkommen spaltbar nach dem Makropinakoide. Im Stauroskop zeigen sich die beiden Hauptschwingungsrichtungen keiner der die Basisfläche begrenzenden Kanten parallel; im Mittel mehrerer Messungen ergaben sich die Winkel derselben mit 001:100 annäherungsweise 15° und 75°. Durch (001) sieht man kein Axenbild.

> Saures sulphokamphylsaures Blei. <sup>1</sup>  $C_{18}H_{30}PbS_2O_{12}+4H_2O$ .

Krystallsystem rhombisch (Fig. 17-19):

a:b:c = 0.7228:1:0.8080.

Beobachtete Formen:

Wasserhelle demantartig glänzende, brachydiagonal gestreckte Täfelehen mit vorwaltendem b(010), q(011), u(234) und o(111), Fig. 19<sup>2</sup>; die übrigen Formen sind sehr untergeordnet c(001) und g(031) erscheinen nur ausnahmsweise; an einem Kryställehen fand sich ober  $\rho$  in der Zone  $\rho c$  eine sehr kleine Fläche, wahrscheinlich (103). Fig. 19 stellt eine Combination aller beobachteten Formen dar. Durch ungleiche Entwicklung der o und u, welche stets zusammen, und die letzteren in grösserer Ausdehnung auftreten, nehmen die Krystalle nicht selten einen monosymmetrischen Habitus an.

Für die Aufstellung war die Richtung der spitzen Bissectrix der optischen Axen, welche als Verticalaxe angenommen wurde, bestimmend; die Wahl von o als (111) gibt einfachere Flächen-Indices im Vergleich mit u als (111), auch entsprechen im ersten Falle die Axenlängen besser jenen der vorangehenden Verbindungen; um den Vergleich mit derselben zu erleichtern, wurde

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., 169. Bd. S. 180

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fig. 18 und 19 sind mit vertical gestellter Brachydiagonale (*a*) gezeichnet, da bei dieser Stellung der Habitus der Formen in den Bildern erhalten bleibt.

27

hier gleichfalls die Brachydiagonale als erste (a) und die Makrodiagonale als zweite (b) Nebenaxe bezeichnet.

Ungeachtet der scheinbar vorzüglichen Flächenbeschaffenheit und des hochgradigen Glanzes der Kryställchen, erwiesen sich doch nur die *u*-Flächen, zu genaueren Messungen geeignet; auf q und b zeigten sich stets mehrfache Reflexe und ergaben sich daher ansehnliche Differenzen in den bezüglichen Bestimmungen. Es wurde demnach die Berechnung gegründet auf die Messungen der Kanten uu' (234:234) und  $u\underline{u}$  (234:234), welche in der Zahl von 15 und 11 an 18 Krystallen erhalten wurden.

	Baraahuat	Gemessen		
	Dereennet	Mittel	Z	Grenzwerthe
$\begin{array}{c} q(011): \ b(010) \\ c(001) \\ q'(011) \\ g(031): \ b(010) \\ g'(031) \\ g'(031) \\ q'(011) \\ \rho(102): \ c(001) \\ \varphi(102) \\ o(111): \ (100) \\ b(010) \\ c(001) \\ q'(011) \\ o'(111) \\ o'(111) \\ o'(111) \\ o'(111) \\ o'(111) \\ o'(112): \ (100) \\ b(010) \\ c(001) \\ \rho(102) \\ o''(112) \\ u(234): \ (100) \\ b(010) \\ c(001) \\ q(011) \\ \rho(102) \\ o''(112) \\ u(234): \ (100) \\ b(010) \\ c(001) \\ q(011) \\ \rho(102) \\ u'(234) \\ u'(234) \\ u'(234) \\ u'(234) \\ o(112) \\ o(111) \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 51^{\circ} 3'42''\\ 3856 18\\ 7752 36\\ 2225 5\\ 135 950\\ 28 38 37\\ 29 12 9\\ 121 35 42\\ 48 59 33\\ 61 41 18\\ 54 330\\ 41 0 27\\ 56 37 24\\ 71 53 0\\ 97 59 6\\ 62 36 18\\ 70 34 29\\ 34 35 33\\ 19 25 31\\ 38 51 2\\ 110 48 54\\ 64 27 4\\ 62 7 20\\ 39 30 10\\ 26 36 55\\ 27 52 40\\ 55 45 20\\ 100 59 40\\ 128 54 8\\ 8 27 9\\ 16 44 3\end{array}$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

### v. Zepharovich.

Nur an zwei Krystallen (Nr. 6 und 11) waren sämmtliche *u*-Flächen bei genügender Ausdehnung gut spiegelnd. Die Messungen ergaben:

	Nr. 6	Nr. 11	Berechnet
$u \ u'(234:2\overline{3}4) = 0$	55°44	55°50)	559451/
$\underline{u}  \underline{u}'(23\overline{4}:2\overline{3}\overline{4}) =$	$55 \ 49$	$55 53^{1/2}$	00 40 <sup>-</sup> / <sub>3</sub>
$u \underline{u} (234:234) = 1$	00 52	101 31/2 )	100 592/
$u'\underline{u}'(2\overline{3}4:2\overline{3}\overline{4}) = 1$	01 11	100 58	100 00/3
$u \underline{u}'(234:2\overline{3}\overline{4}) = 12$	$28 \ 41$	)	198 54
$u u'(23\overline{4}; 2\overline{3}4) = 1$	29 10		120 04

An einem dieser Krystalle (Nr. 6) waren noch mit grösserer Genauigkeit bestimmbar:

Berechnet

$u \ \rho \ (234:102)$	_	$27^{\circ}$	<b>°</b> 59	}	27°8	$52^2/_3$
<i>u b</i> (234 : 010)	_	61	54	)	69	71/
$u'b'(2\bar{3}4:0\bar{1}0)$		62	12	Ś	0_	• / 3
$u'o'(2\overline{3}4:1\overline{1}1)$	_	16	55	1	16	A.4
$\underline{u}' \underline{o}' (2\overline{3}\overline{4}:1\overline{1}\overline{1})$	=	16	28	Ś	10	44

Vergleicht man die Krystalle dieses Salzes mit den monoklinen der Oxykamphoronsäure zweiter Form und der Kampfersäure, so lässt sich ungeachtet der Differenz im chemischen und Krystallisations-Typus einige morphologische Ähnlichkeit erkennen. Es entsprechen sich folgende Flächenneigungen:

Saures sulpho- kamphyls. Blei	Oxykamphoronsäure	Kampfersäure
$011:010 = 51^{\circ} 4'$	011:010 = 58°36'	$011:010 = 62^{\circ}54^{3}/_{4}$
$\overline{102}:\overline{1}00=6048$	$\overline{1}01:\overline{1}00=61$ 6	$\overline{1}01:\overline{1}00 = 62$ 42
$\bar{2}34:\bar{1}00=64\ 27$	$\overline{1}11:\overline{1}00 = 65$ 4	$\overline{1}11:\overline{1}00 = 65 \ 38^{1/2}$
$\overline{2}34:010 = 62$ 7	$\bar{1}11:010 = 60 43$	$\bar{1}11:010 = 64  3^{1/2}$
$234:\overline{1}02 = 2753$	$\overline{1}11:\overline{1}01=29$ 17	$\overline{1}11:\overline{1}01 = 25 56^{1/2}$
$\bar{2}34:\bar{2}\bar{3}4=55$ 45	$\bar{1}11; \bar{1}\bar{1}1 = 58 \ 34$	$\overline{1}11:\overline{1}\overline{1}1=51$ 53

 $\mathbf{28}$ 

Den Werthen 011: 010 in der obigen Übersicht sind ferner genähert die Neigungen  $0\overline{1}1: 0\overline{1}0$  der triklinen Hydro-Oxykamphoronsäure =  $53^{\circ}6'$  und der Pimelinsäure =  $52^{\circ}42'$ .—

Die optische Untersuchung war der geringen Dimensionen der Kryställehen wegen, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Brachypinakoide und die Verticalaxe spitze, negative Bisseetrix; der Winkel der optischen Axe für weisses Licht =  $78^{\circ}17'$ . Die Dispersion der Axen ist gering und die Doppelbreehung sehr sehwaeh.

Die im Vorangehenden mehrfach erwähnten Ähnlichkeiten und Unterschiede in den Kantenwinkeln einiger Kampferderivate sind in der folgenden Tabelle zur Übersicht gebracht. Für die erste Form der Oxykamphoronsäure wurden die Seite 17 Anmerkung<sup>1</sup> angegebenen Elemente angenommen.



30

v. Zepharovich, Die Krystallformen einiger Kampferderivate.

Pimelinsäure C <sub>7</sub> 11 <sub>12</sub> 04	triklin 0-497:1:0599	<mark>79° 7</mark> ′ 99 12 96 29	$\begin{array}{c} 83 & 30 \\ 78 & 61/_2 \\ 66 & 21 \\ 52 & 42 \end{array}$	<u>+</u> 4 14 	4 1 1	44 52 
IIydro-Oxykam- phoronsäure C <sub>9</sub> H, O <sub>6</sub>	triklin 0-662 : 1 : 0-698	72 <sup>°</sup> 8′ 94 48 90 37	74 57 75 25 59 47 53 6	[52 1/2 		$\begin{array}{c} 56 & 0 \\ - \\ 0\bar{1}1 \cdot 1\bar{4}0 \cdot \bar{1}22 \cdot 100 \end{array}$
Indifferente Verb. C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	monoklin 0-684 : 1 : ?	90°0' 90°0'		58 31  	$\frac{49 23}{70 7 t_2}$	
horonsäure <sub>6</sub> +11 <sub>2</sub> 0	(II) monoklin 0-773 : 1 : 0-641	$ \begin{array}{ccc} 0 & 06 \\ 0 & 06 \\ 0 & 06 \end{array} $	75 0 75 0 58 36 58 36 58 36	$\begin{array}{c} 61 & 6\\ 46 & 33\\ 36 & 21 \frac{1}{2} \\ 75 & 52 \end{array}$	$\begin{array}{c} 67 & 5^{3/4} \\ 55 & 49 \\ 80 & 11^{1/2} \\ 74 & 14^{1/2} \end{array}$	65 4 53 81/2 50 591/2 100 . 010
Oxykampl C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	(1) monoklin 0·783 : 1 : 0·686	72°21' 90 0 90 0		58 57 48 42 	56 10 80 17 73 10	
Kampfersä <mark>ure</mark> C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	monoklin 0-653:1:0-548	69°7′ 90°0 90°0		<ul> <li>62 42</li> <li>48 11</li> <li>31 22</li> <li>72 16<sup>1/2</sup></li> </ul>	66 563/4	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	a: b: c	$\begin{array}{c} 001 & : & 100 \\ 001 & : & 010 \\ 100 & : & 010 \end{array}$	$\begin{array}{c} 011 : 100 \\ 011 : 100 \\ 011 : 010 \\ 011 : 010 \\ 011 : 010 \end{array}$	$\begin{array}{c} \overline{1}01 & : \ \overline{1}00 \\ \overline{1}01 & : \ 001 \\ 110 & : \ 110 \\ 110 & : \ 001 \end{array}$	$\begin{array}{c} \tilde{1}10 : \ \tilde{1}01\\ 120 : \ 100\\ 120 : \ 001\\ 120 : \ 101\\ \end{array}$	111         100           111         001           111         110           Spaltbarkeit

v Zepharovich , Kampfer-Derivate. Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum Taf.I

Fig. 1.

Fig. 2.



c p

Fig. 3.



Fig. '1.



Fig.6.



K.Vrba constr

Sitzungsb.d.k Akad.d.W. math. naturw. CL LXXIII Bd.I. Abth. 1876 .

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Downlozd from The Riontiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



Sitzungsb.d.k, Akad.d.W. math.naturw.Cl. LXXIII. Bd.I. Abth. 1876.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

v.Zepharovich, Kampfer-Derivate. Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



Sitzungsb.d.k.Akad.d.W.math.naturw. C1. LXXIII Bd. L.Abth 1876.

## **ZOBODAT - www.zobodat.at**

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der</u> Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1876

Band/Volume: 73

Autor(en)/Author(s): Zepharovich [Zepharovic] Viktor Leopold von

Artikel/Article: Die Krystallformen einiger Kampferderivate. 7-30